



HAL
open science

Etudes expérimentale et numérique de la pyrolyse oxydante de la biomasse en lit fixe

Elias Daouk

► **To cite this version:**

Elias Daouk. Etudes expérimentale et numérique de la pyrolyse oxydante de la biomasse en lit fixe. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, 2015. Français. NNT : 2015EMNA0241 . tel-01278968

HAL Id: tel-01278968

<https://theses.hal.science/tel-01278968>

Submitted on 25 Feb 2016

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.

Thèse de Doctorat

Elias DAOUK

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : *SPIGA*

Discipline : *Génie des procédés*

Spécialité : *Energétique et transferts*

Unités de recherche : *GEPEA, UMR 6144 CNRS (Nantes)
CIRAD UR114 BioWooEB (Montpellier)*

Soutenu le *20 novembre 2015*

Thèse N° : *2015 EMNA 0241*

Études Expérimentale et Numérique de la Pyrolyse Oxydante de la Biomasse en Lit Fixe

JURY

Rapporteurs : **Willibrordus Petrus Maria van SWAAIJ**, Professeur, University of Twente – Enschede, Pays-Bas
Gérald DEBENEST, Professeur d'Université, IMFT Toulouse

Examineurs : **Capucine DUPONT**, HDR, CEA Grenoble
Mathieu PETRISSANS, Professeur d'Université, Université de Lorraine

Invité : **Frédéric BOURGOIS**, Ingénieur de recherche, Université Catholique de Louvain - Belgique

Directeur de Thèse : **Camille SOLLIEC**, Professeur, Maître de recherche HDR, Mines-Nantes

Co-directeur de Thèse : **Sylvain SALVADOR**, Professeur, Mines-Albi

Co-encadrants de Thèse : **Frédéric PAVIET**, Maître-assistant, Mines-Nantes
Laurent VAN DE STEENE, HDR, CIRAD Montpellier

À mes parents



Résumé

Les procédés de gazéification de bois à lits fixes étagés sont adaptés à la production d'électricité de petites puissances. Dans ces procédés, la pyrolyse est opérée dans un réacteur continu à lit fixe descendant. La particularité de ce type de réacteur est son fonctionnement autothermique. L'énergie nécessaire au chauffage, au séchage et à la pyrolyse est apportée par la combustion partielle du bois : on parle de "pyrolyse oxydante". L'injection d'air par le haut du réacteur provoque la propagation d'une zone d'oxydation dans le milieu poreux à contre-courant des écoulements des solides et des gaz.

Les travaux présentés dans ce manuscrit visent une meilleure description de cette étape du procédé. Le problème posé est de type multi-échelles. Ainsi, nous avons préalablement mené une étude à l'échelle de la particule isolée avant de s'intéresser au comportement global du lit fixe.

A l'échelle de la particule, nous avons quantifié l'effet de l'oxygène et de la taille des particules sur la cinétique de la pyrolyse oxydante. Cette étude nous a guidés pour la mise en place d'un modèle cinétique de cette transformation.

A l'échelle du lit fixe, la propagation de la zone d'oxydation a été caractérisée par des approches expérimentale et numérique, offrant ainsi une meilleure connaissance de cette étape du procédé étagé.

Mots-clés : Gazéification étagée, pyrolyse oxydante, multi-échelle, solides divisés, analyse thermogravimétrique, lit fixe, biomasse, modélisation multi-physique, milieu continu, modèle cinétique.

Abstract

Wood Multi-staged gasification in a fixed bed reactor is suitable for small-scale electricity generation. In these processes, the pyrolysis is performed in a continuous downward fixed bed reactor. The main feature of this reactor is the autothermal operation. Energy for heating, drying and pyrolysis is supplied by partial combustion of wood, known as “oxidative pyrolysis”. The air introduced from the top of the reactor induces a combustion front that propagates countercurrent with the solids and gases flows.

The work presented in this document aimed to achieve a better description of this process. A multi-scale approach was considered. Therefore, we have firstly studied the behavior of an isolated particle before focusing on the overall fixed bed.

At the particle scale, we have quantified the effect of oxygen and of particle size on the oxidative pyrolysis kinetics. This led us to the setup of a kinetic model for this transformation.

At the fixed bed scale, the propagation of the combustion front was studied considering the experimental and numerical approaches, which provides a better understanding of this step of the wood staged gasifiers.

Keywords : Multi-stage gasification, oxidative pyrolysis, multi-scale, particulate solids, thermo-gravimetric analysis, fixed bed, biomass, multi-physics modelling, continuous medium, kinetic model.

Table des matières

Résumé	v
Abstract	vi
Table des matières	vii
Liste des tableaux	xi
Table des figures	xiii
Liste des symboles	xix
Introduction générale	1
1 Contexte et enjeux	5
1 La conversion de la biomasse	5
2 La pyrolyse oxydante en lit fixe	8
3 Le smouldering	11
4 L'approche multi-échelle	12
4.1 Échelle moléculaire	12
4.2 Échelle de la particule	13
4.3 Échelle du lit fixe	14
5 Positionnement et objectifs de la thèse	20
2 Étude expérimentale de la pyrolyse oxydante d'une particule de bois	23
1 Bibliographie	23
1.1 Réactions chimiques et cinétique intrinsèque	23
1.2 Échelle de la particule	26
1.2.1 Analyses des régimes thermiques	26
1.2.2 Réactions hétérogènes gaz-particule	27
2 Dispositifs expérimentaux	30
2.1 ATG régime thermique isotherme	30
2.2 ATG régime thermique non-isotherme	33
2.3 Mesure de températures au cœur d'une particule	36
3 Mise en place des essais	36
3.1 Description des particules de bois	36
3.2 Effet du panier	37
3.3 Effet du débit de gaz introduit	39
3.4 Essais de répétabilité	40
4 Résultats	41
4.1 Effet de l'oxygène sur la dégradation	41

4.2	Effet de la taille de la particule sur la dégradation	43
4.3	Comportement thermique de la particule	45
4.4	Comparaison Expériences/Modèles cinétiques de la littérature	48
5	Conclusion	53
3	Étude expérimentale de la pyrolyse oxydante de bois en lit fixe	55
1	Bibliographie	55
2	Dispositifs expérimentaux	57
2.1	Le réacteur CFiB	57
2.1.1	Tube réacteur	57
2.1.2	Système d'alimentation	60
2.1.3	Système d'extraction	60
2.2	Ligne d'échantillonnage	61
2.3	Biomasse : Bois	62
3	Description d'un essai	64
3.1	Étape de démarrage	64
3.2	Fonctionnement en mode batch	65
3.3	Fonctionnement en mode continu	65
3.3.1	Contrôle de la hauteur du lit	65
3.3.2	Contrôle de la position de la ZO	66
3.3.3	Bilan matière	67
3.4	Bouclage et répétabilité des bilans matière	69
4	Résultats	70
4.1	Essais en batch	70
4.2	Essais en continu	72
4.2.1	Effet du débit d'air	76
4.2.2	Effet de la densité du bois	80
4.3	Effet des pertes de chaleur à la paroi	82
5	Conclusion	85
4	Modélisation de la pyrolyse oxydante du bois à l'échelle du lit fixe	87
1	Introduction	87
2	Les transferts thermiques à l'échelle du lit	88
2.1	Conductivité thermique	89
2.2	Transferts de chaleur gaz-particules solides en lit fixe	91
2.3	Échange thermique avec la paroi	92
3	Modèle réactionnel et cinétiques de réaction	93
4	Modèle numérique	100
4.1	Les hypothèses principales du modèle	102
4.2	Bilans de matière pour la phase solide	103
4.3	Bilans de matière pour la phase gazeuse	103
4.4	Bilan d'énergie pour la phase solide	105
4.5	Bilan d'énergie pour la phase gazeuse	106
4.6	Modélisation de l'écoulement des gaz	106
4.7	Conditions initiales et aux limites	106
4.8	Autres paramètres	107

4.9	Prise en compte de la température de la paroi T_p	109
4.9.1	En mode batch	110
4.9.2	En mode continu	110
4.10	Résolution numérique	112
5	Résultats	112
5.1	En mode Batch	112
5.1.1	Étude de sensibilité	113
5.1.2	Détermination des valeurs de ξ , Ω et h_{ps}	116
5.1.3	Caractéristiques de la pyrolyse oxydante en lit fixe	118
5.1.4	Étude numérique de l'influence des paramètres principaux	126
5.2	En mode Continu	131
5.2.1	Comparaison modèle/expérience	131
5.2.2	Comparaison batch/continu	133
6	Conclusion	137
	Conclusion générale	139
	Bibliographie	143

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des modèles à l'échelle du lit.	19
2.1	Caractéristiques du bois utilisés dans les essais à l'échelle de la particule.	37
2.2	Paramètres globaux des cinétiques des réactions selon Anca-Couce [1].	48
2.3	Paramètres du modèle SCM correspondant aux essais CIRAD.	51
3.1	Analyses immédiates et ultimes des plaquettes forestières et des granulés de bois de pin	62
3.2	Répétabilité du bilan de matières pour un essai CFiB en continu avec 34 Nl/min d'air. L'écart est calculé par rapport aux entrants.	70
3.3	Analyses immédiates et ultimes du char produit par l'essai PF-34. . .	74
3.4	Ratio air/bois	77
3.5	Productions massiques en pourcentage par rapport au débit de bois sec pour l'ensemble des essais.	79
4.1	Relations utilisées pour le calcul de la conductivité thermique effective dans un lit fixe.	90
4.2	Coefficients stœchiométriques massiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois selon Lautenberger et Fernandez-Pello [2].	94
4.3	Coefficients stœchiométriques massiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois.	95
4.4	Les paramètres globaux de la cinétique des réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois selon Anca-Couce [3].	95
4.5	Coefficients stœchiométriques massiques du craquage des goudrons. .	96
4.6	Les corrélations du ratio CO/CO_2 avec les conditions opératoires, d'après [4].	99
4.7	Autres paramètres du modèle.	109
4.8	Paramètres variants selon le type de bois.	109

Table des figures

1.1	Mix énergétique et production d'énergie renouvelable en France en 2011 (en énergie primaire). <i>Source : service statistique du ministère du développement durable SOeS</i>	6
1.2	Les réacteurs de gazéification à lit fixe continu : contre-courant (à gauche) et co-courant (à droite).	8
1.3	Réacteur NOTAR [®] de gazéification à lit fixe étagé développé par Xylowatt.	9
1.4	Les deux configurations par rapport au sens de propagation de la Z.O dans un lit de pyrolyse oxydante : contre-courant (à gauche) et co-courant (à droite).	11
1.5	Schéma global à une étape de pyrolyse.	13
1.6	Représentation schématique du processus de pyrolyse d'une particule de biomasse.	14
1.7	Les courbes de température typiques pendant un smouldering à co-courant [5].	15
1.8	Représentation schématique de l'équipement de Fatehi [6] et les courbes de température typiques pendant un essai de smouldering à contre-courant.	16
1.9	Représentation schématique des trois approches de modélisation : Euler/Euler, Euler/Lagrange et RPM.	18
2.1	Étapes de réaction de la pyrolyse oxydante selon Su et al. [7]	25
2.2	Représentation schématique d'une particule de biomasse en cours de dégradation thermo-chimique : interaction entre les différents phénomènes physiques et chimiques.	27
2.3	Représentation graphique du modèle SCM (Shrinking-Core Model) pour une particule sphérique.	28
2.4	Représentation schématique du dispositif ATG CIRAD.	31
2.5	Évolution de la température du four et celle environnante pendant un essai ATG CIRAD.	32
2.6	Résultat de perte de masse brut lors d'un essai ATG CIRAD.	32
2.7	Exemple des courbes TG et DTG (sans et avec lissage) pour un essai ATG CIRAD.	33
2.8	Représentation schématique du dispositif ATG Mines-Albi.	34
2.9	Exemple de courbes TG et DTG pour un essai ATG Mines-Albi, sans et avec lissage.	35

2.10	Position des thermocouples à l'intérieur de la particule de 12 mm de diamètre.	36
2.11	Les particules cylindriques de bois de pins.	37
2.12	Effet du panier sur les essais ATG CIRAD	38
2.13	Effet du panier sur les essais ATG Mines-Albi.	38
2.14	Effet du débit de gaz sur les essais ATG CIRAD.	39
2.15	Effet du débit de gaz sur les essais ATG Mines-Albi.	39
2.16	Essais de répétabilité ATG CIRAD.	40
2.17	Essais de répétabilité ATG Mines-Albi.	40
2.18	Influence de la concentration d'oxygène sur la dégradation pour une particule de 4 mm, ATG CIRAD.	42
2.19	Influence de la taille de particules sur la dégradation pour deux atmosphères : 0% et 20% d'O ₂ , ATG CIRAD.	43
2.20	Influence de la taille des particules pour les essais ATG Mines-Albi : à gauche les courbes TG et DTG pour 400°C et à droite pour 600°C.	44
2.21	Profils de températures à l'intérieur d'une particule de diamètre 12 mm ainsi que la courbe TG pour une atmosphère avec 10% d'O ₂ , ATG CIRAD à 20°C/min.	46
2.22	Profils de températures au centre d'une particule de diamètre 12 mm pour les trois différentes atmosphères (0, 10 et 20% d'O ₂), ATG CIRAD à 20°C/min.	46
2.23	Profils de températures à l'intérieur d'une particule de diamètre 12 mm et la courbe TG pour une atmosphère avec 10% d'O ₂ , ATG Albi à 600°C.	47
2.24	Profils de températures au centre d'une particule de diamètre 12 mm pour les trois différentes atmosphères (0, 10 et 20% d'O ₂), ATG Mines-Albi à 600°C.	47
2.25	Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle cinétique avec les constantes d'Anca-Couce [1] pour 0% d'O ₂	49
2.26	Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle cinétique avec les constantes d'Anca-Couce [1] pour 10% d'O ₂	49
2.27	Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle cinétique avec les constantes d'Anca-Couce [1] pour 20% d'O ₂	50
2.28	Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle SCM pour la combustion d'une particule de char pour 10% d'O ₂	52
2.29	Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle SCM pour la combustion d'une particule de char pour 20% d'O ₂	52
3.1	Flux massique de bois consommé en fonction du flux d'air, selon Porteiro [8] : représentation des différentes phases de combustion et de la ligne de stœchiométrie.	56
3.2	Schéma du réacteur CFiB.	58
3.3	Schéma du tube réacteur CFiB avec les différents thermocouples.	59

3.4	Schéma de la ligne d'échantillonnage. (1) Ligne de prélèvement chauffée, (2) Bulleurs vides, (3) Bulleurs avec isopropanol, (4) Bulleur vide avec fritté, (5) Bulleur avec sillicagel, (6) Bain cryostaté, (7) Pompe, (8) Débitmètre, (9) Compteur volumétrique, (10) Analyseur micro-GC	61
3.5	Les plaquettes forestières et les granulés de bois de pin.	62
3.6	Distribution de la taille des plaquettes forestières.	63
3.7	Distribution de l'épaisseur des plaquettes forestières.	63
3.8	Phase de démarrage d'un essai CFiB.	64
3.9	Évolution de la hauteur du lit au cours d'un essai CFiB en continu. .	66
3.10	Évolution des températures T_6 et T_7 lors d'un essai de pyrolyse oxydante de plaquettes de bois (débit d'air : 34 Nl/min)	67
3.11	Schéma des entrants et des sortants pendant un essai CFiB en continu.	67
3.12	Évolution des températures T_6 et T_7 lors d'un essai de pyrolyse oxydante de plaquettes de bois (débit d'air : 34 Nl/min)	71
3.13	Composition ($\%vol$) des gaz permanents au passage de la ZO vers T_7 pendant un essai batch avec un débit d'air de 34 Nl/min	72
3.14	Productions massiques, en pourcentage par rapport au débit de bois sec, de la pyrolyse oxydante pour l'essai de référence en continu. . . .	73
3.15	Composition des goudrons par analyse GC-MS de l'essai PF-34. . . .	75
3.16	Débit de bois en fonction du débit d'air lors des essais en continu. . .	76
3.17	Flux de bois en fonction du flux d'air en $kg/(m^2s)$ lors des essais en continu.	76
3.18	Productions massiques, en pourcentage par rapport au débit de bois sec, de la pyrolyse oxydante et pour les plaquettes forestières pour les trois débits d'air : 21, 34 et 45 Nl/min	78
3.19	Productions massiques, en pourcentage par rapport au débit de bois sec, de la pyrolyse oxydante pour les granulés et pour les trois débits d'air : 21, 34 et 45 Nl/min	78
3.20	Évolution des températures de la couronne au cours d'un essai en continu avec les plaquettes forestières	80
3.21	Évolution des températures de la couronne au cours d'un essai en continu avec les granulés	80
3.22	Températures de la couronne.	81
3.23	Évolution des températures le long de la paroi extérieure du réacteur en fonction du temps au cours d'un essai 'batch'.	83
3.24	Évolution des températures le long de la paroi extérieure du réacteur et à l'intérieur au niveau de T_6 en fonction du temps au cours d'un essai en continu.	84
3.25	Température de la paroi extérieure du réacteur au cours d'un essai en continu.	84
4.1	Modes de transferts thermiques en lit fixe [9].	88
4.2	$\beta = CO/CO_2$ en fonction de $1/T$ selon les auteurs cités dans le tableau 4.6.	98
4.3	Représentation schématique du domaine de calcul.	103
4.4	Représentation des 4 zones à températures constantes pour la paroi. .	110

4.5	Températures expérimentales de la paroi du réacteur au cours de l'essai en continu avec un débit d'air de 34 Nl/min et l'équivalent pour le modèle.	111
4.6	Représentation schématique des échanges thermiques entre le lit et la paroi du réacteur en régime permanent pour le mode de fonctionnement en continu.	111
4.7	Profils modélisés de températures des phases solide et gazeuse le long du lit et pour différents instants.	113
4.8	Vitesse simulée de la zone d'oxydation en fonction du facteur ξ	114
4.9	Vitesse simulée de la zone d'oxydation en fonction du coefficient Ω	115
4.10	Vitesse simulée de la zone d'oxydation en fonction du coefficient h_{ps}	115
4.11	Comparaison expérience/modèle des courbes de température en fonction du temps.	117
4.12	Comparaison expérience/modèle des fractions molaires des gaz permanents en fonction du temps.	118
4.13	Profils des masses volumiques vrac et de température pour la phase solide.	119
4.14	Vitesse de réaction du bois.	120
4.15	Vitesse de réaction du char.	120
4.16	(A) Profils des concentrations molaires des différents constituants et vitesse de la phase gazeuse. (B) Changement d'échelle pour mieux présenter les concentrations.	122
4.17	Vitesse de consommation d'oxygène.	123
4.18	Bilan de masse en pourcentage par rapport au débit de bois sec à un instant t pour le modèle en batch.	124
4.19	Taux de dégagement de chaleur des réactions d'oxydation du bois et du char et la température de la phase solide en fonction de x , à un instant t	125
4.20	Répartition en pourcentage de l'énergie consommée par chacun des termes par rapport à l'énergie produite par les réactions d'oxydation du bois et du char en batch.	126
4.21	Évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction du débit d'air. * : Débit d'air pour lequel le modèle est validé.	127
4.22	Évolution du flux de bois sec et du rendement en char η_c en fonction du débit d'air.	127
4.23	Évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction de la masse volumique vrac de bois. * : Masse volumique du lit pour laquelle le modèle est validé.	129
4.24	Évolution du flux de bois sec et du rendement en char η_c en fonction de la masse volumique vrac de bois.	129
4.25	Évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction du taux d'humidité. * : Taux d'humidité de bois pour lequel le modèle est validé	130
4.26	Évolution du flux de bois sec et du rendement en char η_c en fonction du taux d'humidité.	131

4.27	Comparaison modèle/expérience du débit de plaquettes forestières en fonction du débit d'air pour le mode de fonctionnement continu.	132
4.28	Comparaison modèle/expérience du débit de granulés en fonction du débit d'air pour le mode de fonctionnement continu.	132
4.29	Bilan de masse en pourcentage par rapport au débit de bois sec pour la modélisation du mode de fonctionnement en continu avec un débit d'air de 34 <i>Nl/min</i>	134
4.30	Bilan de masse en pourcentage par rapport au débit de bois sec pour l'essai expérimental en mode de fonctionnement continu avec un débit d'air de 34 <i>Nl/min</i>	134
4.31	Répartition en pourcentage de l'énergie apportée par chacun des termes par rapport à l'énergie total produite en continu.	135
4.32	Répartition en pourcentage de l'énergie consommée par chacun des termes par rapport à l'énergie total produite en continu.	136
4.33	Représentation schématique des échanges thermiques entre le lit et la paroi du réacteur en régime permanent pour le mode de fonctionnement en continu.	136

Liste des symboles

Lettres latines

$\%H$	humidité [%]
\dot{m}	débit massique [$kg\ s^{-1}$]
\mathcal{D}	coefficient de diffusion massique [$m^2\ s^{-1}$]
\mathcal{L}	longueur caractéristique [m]
\mathcal{N}	Nombre de points [-]
\mathcal{R}	constante de gaz parfait [$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$]
A	facteur pré-exponentiel [s^{-1}]
A_{sg}	surface spécifique [m^{-1}]
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
Bi	nombre de Biot [-]
C	concentration molaire [$mol\ m^{-3}$]
C_p	chaleur spécifique [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$]
D	diamètre du réacteur [m]
d	diamètre [m]
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	dérivée de TG [s^{-1}]
E	énergie d'activation [$J\ mol^{-1}$]
h	coefficient de convection [$W\ m^{-2}\ K^{-1}$]
j	flux de chaleur [$W\ m^{-2}$]
k_a	coefficient de transfert de masse dans la couche de cendre [$m\ s^{-1}$]
k_f	coefficient de transfert de masse dans le film [$m\ s^{-1}$]
k_r	vitesse de réaction [$m\ s^{-1}$]
L	distance [m]
l	longueur [m]

M	Masse molaire [$kg\ mol^{-1}$]
m	masse [kg]
N	nombre de mol [mol]
n	ordre de réaction [-]
p	pression [Pa]
PCI	pouvoir calorifique inférieur [$J\ kg^{-1}$]
Pr	nombre de Prandtl [-]
Q	débit volumique [$m^3\ s^{-1}$]
q	puissance volumique [$W\ m^{-3}$]
R	vitesse de réaction [s^{-1}]
r	vitesse de réaction [$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$]
r'	vitesse de réaction [$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$]
Re	nombre de Reynold [-]
S	surface ou section [m^2]
Sc	nombre de Schmidt [-]
Sh	nombre de Sherwood [-]
T	température [K]
t	temps [s]
T_p	température de la paroi [K]
TG	perte de masse m/m_0 [-]
u	vitesse [$m\ s^{-1}$]
X	fraction volumique ou molaire [%]
Y	fraction massique [%]
ZO	zone d'oxydation [-]

Lettres grecques

α	taux de conversion [-]
β	ratio CO/CO_2 [-]
ΔH	chaleur de réaction [$J\ kg^{-1}$]
ΔH^0	enthalpie de formation [$J\ mol^{-1}$]
κ	perméabilité [m^2]
λ	conductivité thermique [$W\ m^{-1}\ K^{-1}$]

λ_e	conductivité effective [$W m^{-1} K^{-1}$]
μ	viscosité dynamique [$Pa s^{-1}$]
ν	coefficient stœchiométrique massique [-]
Ω	coefficient stœchiométrique [-]
ϕ	flux molaire [$mol m^{-2} s^{-1}$]
ρ	masse volumique [$kg m^{-3}$]
σ	constante de Stefan-Boltzmann [$W m^{-2} K^{-4}$]
τ	durée [s]
ε	porosité [-]
ξ	facteur d'ajustement [-]

Indices

-0	initiale
-a	air
-a	cendre
-b	bois
-c	char
-c	condensables
-cr	craquage
-e	entrée
-eq	équivalent
-ex	externe
-f	finale
-g	gaz
-gp	gaz permanents
-gran	granulés
-hum	humidité
-i	composé ou espèce i
-int	interstitielle
-ob	oxydation de bois
-oc	oxydation de char
-p	particule

$-PF$	plaquettes forestières
$-pg$	paroi-gaz
$-po$	pyrolyse oxydante
$-ps$	paroi-solide
$-py$	pyrolyse
$-r$	réacteur
$-rad$	radiatif
$-s$	solide
$-sam$	échantillon
$-sg$	solide-gaz
$-t$	goudrons

Opérateurs

∇	gradient
$\nabla \cdot$	divergence
\otimes	produit tensoriel

Introduction générale

L'histoire de l'humanité et celle de la conquête de l'énergie sont inséparables. Le milieu du *XIX*^{ème} siècle voit l'avènement et le développement de la civilisation industrielle grâce à l'utilisation de machines et à l'exploitation de nouvelles énergies. Au cours du *XX*^{ème} siècle et jusqu'à notre époque, la consommation d'énergie, sous des formes multiples, augmente inexorablement, de manière exponentielle, pour répondre à nos besoins. Cette consommation est possible grâce à l'utilisation massive des combustibles dits fossiles, essentiellement le charbon, le pétrole et le gaz naturel.

Nous savons maintenant que l'activité humaine à travers la consommation des combustibles fossiles et le rejet des Gaz à Effet de Serre (GES) dans l'atmosphère, serait le premier responsable du réchauffement climatique. Les températures pourraient être de $0.3^{\circ}C$ à $4.8^{\circ}C$ supérieures entre 2081 et 2100 (par rapport à la période 1986 – 2005). Depuis des décennies, les scientifiques mettent en garde contre les conséquences dramatiques sur le climat. En septembre 2013, le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Évolution du Climat (**GIEC**¹) a rendu son rapport sur les changements climatiques, à Stockholm en Suède. Il prévoit, comme dans les anciens rapports, une augmentation des températures et du niveau des eaux, et une multiplication des événements météorologiques extrêmes. Ainsi, selon les experts, les épisodes de fortes chaleurs devraient être plus intenses et plus fréquents. Le réchauffement climatique global entraîne de nombreuses conséquences qu'il est difficile de maîtriser ; on parle aussi de "l'immigration climatique".

La conscience humaine doit être à la hauteur pour faire face au réchauffement climatique. Depuis la seconde moitié du *XX*^{ème} siècle, la problématique du changement climatique oriente de façon de plus en plus forte les choix politiques et stratégiques. L'objectif de réduction des GES se trouve donc décliné à plusieurs niveaux afin de permettre la mise en place de plans d'action. Parmi eux, à l'échelle internationale on cite **la conférence de Stockholm** (1972), **la conférence de Rio** (1992) et **le protocole de Kyoto** (1997). À l'échelle de l'union européenne on cite **le paquet climat-énergie** (2008, révisé en 2014).

Cette année (2015) la France s'engage pour le climat, elle reçoit la 21^{ème} conférence des parties (*COP* – 21) ou **Paris 2015**. Elle doit aboutir à un nouvel accord

1. Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) est un organisme intergouvernemental. Il a pour mission d'évaluer les risques liés au réchauffement climatique d'origine humaine, de cerner plus précisément les conséquences possibles de ce changement et d'envisager d'éventuelles stratégies d'adaptation et d'atténuation. cite web : *www.ipcc.ch*

international sur le climat, applicable à tous les pays, dans l'objectif de maintenir le réchauffement mondial en deçà de $2^{\circ}C$ à l'horizon 2100, en impulsant et en accélérant la transition vers des sociétés et des économies sobres en carbone.

L'énergie est la cible de la majorité des actions et le développement des énergies renouvelables devient de plus en plus un enjeu primordial. Parmi eux, la **biomasse** constitue une source d'énergie prometteuse. Elle est le socle principal pour atteindre les objectifs liés à l'augmentation de la part des énergies renouvelables. Elle représente 70% de l'énergie renouvelable de l'Union Européenne, et elle restera la plus importante source d'énergie renouvelable dans les prochaines années selon les études de la Commission Européenne. La biomasse peut être convertie sous différentes formes :

- électricité/chaleur ;
- carburant pour le transport ;
- bio-produits.

En ce qui concerne les biomasses lignocellulosiques, leur valorisation à travers les procédés de **gazéification** est l'une des plus prometteuse à l'heure actuelle.

Les réacteurs à lit fixe sont appropriés pour des installations décentralisées de petite puissance, inférieure à 5 MWth . Ils constituent par ailleurs une véritable opportunité pour répondre à un enjeu majeur de développement pour les pays du Sud. Le travail réalisé dans cette thèse concerne une technologie de gazéification particulière, dite à **lits fixes étagés**. Dans ce type de procédés, les étapes de **pyrolyse** de la biomasse, oxydation/craquage des matières volatiles et gazéification du char ont lieu dans trois zones et deux réacteurs distincts.

La pyrolyse joue un rôle essentiel dans la maîtrise et l'optimisation du procédé car elle produit le char et les matière volatiles qui réagissent par la suite pour produire le gaz de synthèse. L'énergie nécessaire à l'étape de pyrolyse est produite par une **zone d'oxydation** créée au sein du lit par introduction d'une faible quantité d'air. Cela permet une autonomie du processus en terme d'énergie. On parle de "**pyrolyse oxydante**".

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont porté sur l'étude de la pyrolyse oxydante du **bois** en lit fixe.

L'enjeu industriel de ces travaux est l'amélioration des performances et du fonctionnement/pilotage de ce réacteur afin d'optimiser le procédé de gazéification étagée au regard de la qualité du gaz de synthèse et de la souplesse vis-à-vis des propriétés de la biomasse entrante. Il s'agit de bien appréhender l'influence des paramètres sur le fonctionnement du procédé et la qualité des produits qui en sont issus, susceptibles d'avoir un impact direct sur l'ensemble du procédé de gazéification étagée.

L'enjeu scientifique principal de notre étude est la compréhension et la description de l'étape de pyrolyse oxydante en lit fixe avec une attention particulière sur le comportement de la zone d'oxydation au sein du lit fixe et sa propagation dans le milieu poreux réactif.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont présentés en quatre chapitres :

- **Le chapitre 1** présente le contexte et les enjeux de l'étude de la pyrolyse oxydante en lit fixe. L'intérêt des biomasses lignocellulosiques est d'abord présenté. Les différentes voies de conversion thermo-chimique de la biomasse sont ensuite abordées, en particulier la pyrolyse oxydante. Puis, l'approche d'étude multi-échelle est présentée : elle consiste à combiner les différents phénomènes

qui interviennent à l'échelle moléculaire, à l'échelle de la particule et à l'échelle du lit pour décrire le processus global. Et enfin le positionnement et les objectifs de la thèse sont détaillés.

- **Le chapitre 2** présente l'étude expérimentale de la pyrolyse oxydante d'une particule de bois. Tout d'abord, une étude bibliographique des modèles cinétique 'intrinsèque' de la pyrolyse oxydante est présentée. Puis, à l'échelle de la particule, les différents régimes thermiques, les phénomènes physiques et chimiques qui peuvent interagir et les réactions hétérogènes gaz-particule solide sont décrits. Ensuite, les deux dispositifs expérimentaux qui ont permis l'étude à l'échelle de la particule sont présentés (CIRAD et Mines-Albi). Finalement, les résultats expérimentaux décrits permettent de mettre en évidence l'effet de l'oxygène et de la granulométrie sur le comportement thermochimique d'une particule en pyrolyse oxydante. Une confrontation des résultats expérimentaux avec les modèles cinétiques de la littérature est également présentée et discutée en fin de chapitre.
- **Le chapitre 3** est consacré à l'étude expérimentale de la pyrolyse oxydante du bois en lit fixe. Dans un premier temps, nous présentons une synthèse bibliographique sur le smouldering et la combustion à contre-courant qui, nous le verrons, présentent plusieurs similitudes avec notre étude. Le réacteur et l'adaptation du dispositif mis au point pour nos essais sont ensuite décrits. Finalement, les résultats en mode 'batch' et 'continu' sont présentés et notamment l'influence des conditions opératoires. L'influence des pertes de chaleur à la paroi a également été étudiée.
- **Le chapitre 4** est dédié au développement d'un modèle numérique 1D instationnaire pour la modélisation de la pyrolyse oxydante en lit fixe. Dans un premier temps, une partie bibliographique sera présentée sur les différents modes de transferts thermiques qui interviennent. Puis le modèle cinétique est défini, à partir des résultats du chapitre 2; les gradients à l'intérieur des particules sont négligés. Ensuite, les hypothèses du modèle et la mise en équation sont présentées. Enfin, les résultats du modèle pour les deux modes de fonctionnement 'batch' et 'continu', sont comparés aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3, puis discutés.

Chapitre 1

Contexte et enjeux

1 La conversion de la biomasse

Pourquoi choisit-on la biomasse et comment peut-on la convertir en biocarburants ?

Au cours de ces dernières années, l'intérêt mondial vis à vis de la biomasse en tant que source d'énergie n'a cessé de croître. Tout d'abord, les développements technologiques ont permis une conversion de la biomasse à moindre coût et avec une efficacité plus élevée qu'auparavant. De plus, la production des gaz à effet de serre, en particulier le dioxyde de carbone CO_2 , est devenue une préoccupation et un enjeu majeur dans beaucoup de pays. La production de l'énergie à partir de la biomasse peut être considérée comme neutre en terme d'émission de carbone car la quantité de CO_2 émis correspond environ à celle de CO_2 absorbé par les plantes au cours de leur croissance. A noter que ce bilan carbone est neutre sous réserve que la biomasse soit gérée durablement, en particulier pour la biomasse forestière. Pour des raisons environnementales et économiques, il convient d'optimiser les processus de préparation et rechercher des sources de biomasse aussi proche que possible des installations de conversion. La biomasse est l'une des rares sources d'énergies renouvelables qui peut être stockée, et par conséquent ne souffre pas d'intermittence, contrairement aux énergies éolienne et solaire.

Selon le ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie français, la biomasse (hors biocarburants) constitue de loin la première source d'énergie renouvelable produite en France. Elle constitue environ 46% de la part des énergies renouvelables, devant l'énergie hydraulique, les biocarburants et l'éolien comme le montre la figure 1.1. Si on y ajoute les biocarburants (11 %), les déchets, les biogaz ou les résidus agricoles, la biomasse est à l'origine de plus de 66 % de l'énergie produite à partir de sources renouvelables. La valorisation énergétique de la biomasse doit permettre à la France de contribuer de manière significative à l'objectif qu'elle s'est fixé en matière de développement des énergies renouvelables, à savoir une augmentation de la production d'énergie renouvelable de 20 millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep) à l'horizon 2020 pour atteindre une part d'au moins 20 % d'énergies renouvelables de la consommation finale d'énergie.

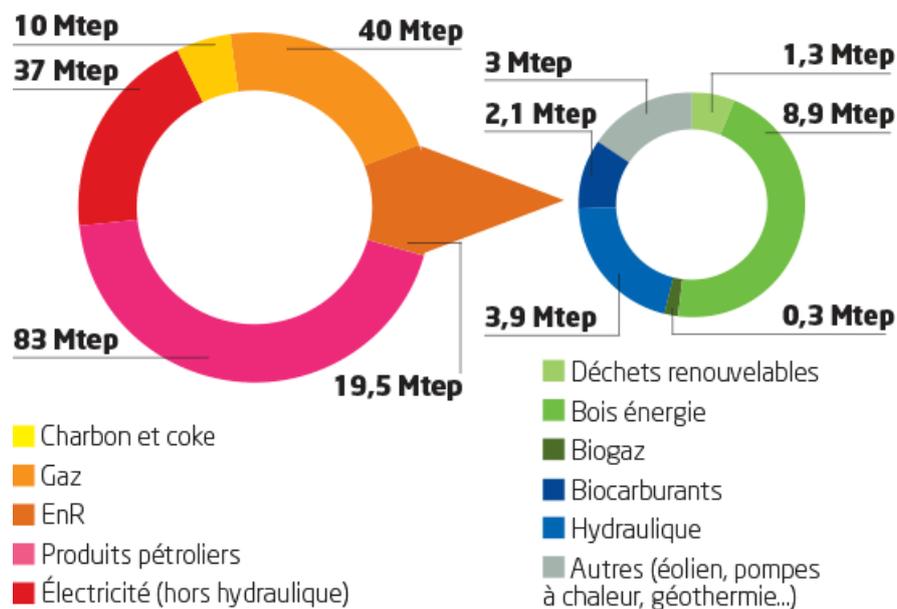


Figure 1.1 : *Mix énergétique et production d'énergie renouvelable en France en 2011 (en énergie primaire). Source : service statistique du ministère du développement durable SOeS*

Les biocarburants de première génération, produits à partir de cultures destinées traditionnellement à l'alimentation, peuvent offrir un meilleur bilan carbone et une certaine indépendance énergétique par rapport aux combustibles fossiles traditionnels. Mais des inquiétudes subsistent quant à l'approvisionnement en matières premières, et notamment l'impact qu'il peut avoir sur la biodiversité, l'utilisation des terres, la concurrence avec les cultures vivrières et les prix des produits alimentaires provenant de l'agriculture, ainsi que les questions socio-économiques. La production des biocarburants de première génération est commerciale aujourd'hui, avec près de 50 millions de litres produits annuellement [10]. En revanche, Les biocarburants de seconde génération issus des matières premières lignocellulosiques surmontent les problèmes liés à la disponibilité des matières premières en permettant l'utilisation d'une variété beaucoup plus large de sources de biomasse, comme la paille et les résidus agricoles. À l'heure actuelle, la production de biocarburants de seconde génération n'est pas commerciale en raison d'obstacles technologiques qui nécessitent des investigations en R et D.

Les biocarburants de seconde génération sont essentiellement produits par le biais de deux voies de conversion, dites biochimique et thermochimique, ayant chacune ses propres technologies, ses avantages et ses inconvénients. La voie biochimique permet la transformation enzymatique de la cellulose et l'hémicellulose en sucres qui produisent essentiellement de l'éthanol par fermentation. La voie thermochimique permet la transformation de la biomasse solide en combustibles gazeux ou liquides, qui sont soit utilisés directement pour la production de chaleur et d'élec-

tricité, soit convertis en biocarburants liquides. Au-delà des voies biochimique et thermochimique, d'autres pistes, plus exploratoires, de production de biocarburants de seconde génération sont étudiées.

Les principaux types de procédés de la voie thermochimique sont :

- La pyrolyse : c'est la dégradation thermique de la biomasse sous atmosphère inerte, dans une plage de température comprise entre 300 et 600°C. Des matières volatiles et un résidu poreux (le charbon) sont ainsi produits. Le charbon est composé majoritairement de carbone fixe, tandis que les matières volatiles regroupent des gaz incondensables et des gaz condensables (vapeur d'eau et goudrons). Les conditions opératoires, telles que la vitesse de chauffe, la température finale, la pression, la taille des particules et le temps de séjour, jouent un rôle important sur la composition des produits de la pyrolyse. La vitesse de chauffe est le paramètre le plus influent en ce qui concerne la composition des produits de pyrolyse. La pyrolyse lente produit principalement du charbon, en revanche la pyrolyse rapide produit majoritairement des goudrons.
- La gazéification : c'est une réaction qui permet de transformer la biomasse en un gaz combustible essentiellement formé d'hydrogène H_2 , de monoxyde de carbone CO et d'une faible quantité d'hydrocarbures légers. Le procédé de gazéification met en jeu un ensemble de transformations thermochimiques : le séchage et la pyrolyse de la biomasse, l'oxydation des matières volatiles, le craquage des goudrons, et la gazéification proprement dite du charbon. À noter que la gazéification ne constitue qu'une étape du procédé. Les matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse sont oxydées grâce à un apport d'oxygène générant ainsi la majeure partie de l'énergie nécessaire au procédé de gazéification, une autre partie de l'énergie est apportée par l'oxydation du charbon. Cette combustion crée une zone de hautes températures, supérieures à 1000°C, dans laquelle les goudrons tirés de la pyrolyse sont convertis en gaz permanents par craquage thermique. La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone CO_2 issus de la combustion réagissent avec le carbone du charbon pour produire le H_2 et le CO . Ce mélange gazeux a un faible pouvoir calorifique car il est dilué par l'azote de l'air introduit, en plus il contient des quantités de goudrons non désirables. Afin de permettre sa valorisation dans un moteur à combustion interne, ce gaz brut doit être épuré et purifié. Le gaz produit est appelé, alors, gaz de synthèse ou syngaz.
- La combustion : c'est l'oxydation complète de la biomasse. La chaleur produite peut être valorisée par le chauffage domestique et collectif ou bien par la production d'électricité dans un cycle de Rankine.
- La liquéfaction : c'est la conversion directe de la biomasse en phase liquide à des basses températures autour de 300°C, sous hautes pressions de l'ordre de 200 bars et en présence de catalyseurs. Cette méthode permet d'atteindre une meilleure efficacité du processus et une bonne qualité du liquide produit. L'objectif principal de ces procédés est d'obtenir un liquide à haute valeur énergétique (jusqu'à 35 MJ/kg) et peu oxygéné, donc plus stable.

2 La pyrolyse oxydante en lit fixe

Configuration co- et contre-courant

On distingue trois principaux types de réacteurs pour la voie thermo-chimique : les réacteurs à lit fixe, à lit fluidisé et à lit entraîné. Le choix d'un type de réacteur est guidé par différents paramètres tels que la taille de l'installation, le combustible utilisé, l'usage des produits ou la maturité des technologies. Les réacteurs à lit fixe sont appropriés pour des installations décentralisées de petite puissance -moins de 5 MWth- situées à côté des sites de production de la biomasse qui alimente le réacteur, comme les déchets des industries de fabrication de bois ou encore les déchets agricoles. En outre, les réacteurs à lit fixe utilisent des tailles de particule relativement élevées (0.5 – 5 cm) par rapport aux réacteurs à lit fluidisés (0.1 – 0.6 mm) ou à lit entraîné (0.01 – 0.03 mm) [9], ce qui permet de réduire les coûts de broyage et de préparation de la biomasse.

Les procédés à lit fixe sont en général de construction simple et robuste. Dans ces procédés, un lit dense au sein du réacteur se déplace verticalement. On distingue deux configurations, à contre-courant et à co-courant, selon le sens de circulation du gaz réactif (l'air) par rapport au sens d'alimentation en biomasse, comme le montre

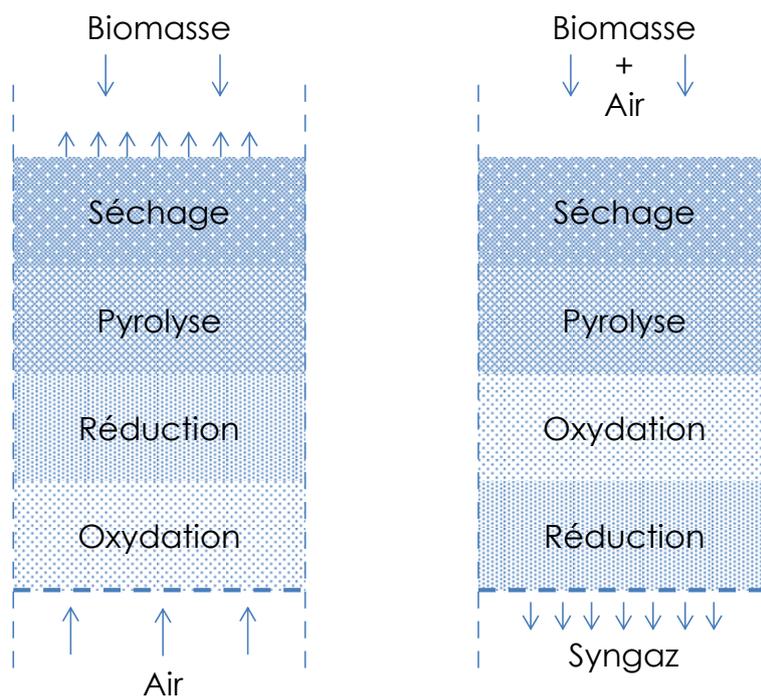


Figure 1.2 : Les réacteurs de gazéification à lit fixe continu : contre-courant (à gauche) et co-courant (à droite).

Les réacteurs à contre-courant se caractérisent par des rendements thermiques élevés et acceptent des variations de tailles des particules et des teneurs en humidité élevées. Cependant, une grande quantité de goudrons est produite, entre 10 000 et

$150\,000\text{ mg.Nm}^{-3}$ [11], ce qui implique un post-traitement du gaz de synthèse avant valorisation.

Dans les réacteurs à co-courant, les mêmes zones peuvent être distinguées, mais dans un ordre différent. L'avantage principal de cette technologie reste la production d'un gaz à faible teneur en goudrons, entre 10 et $6\,000\text{ mg.Nm}^{-3}$ [11]. Des biomasses avec des particules uniformes et des faibles teneurs en humidité sont toutefois nécessaires pour ce type de réacteurs.

Un autre principe de procédés, dérivé de la configuration à co-courant, est conçu pour permettre une conduite optimale des étapes principales et permettre la production d'un gaz de synthèse très peu chargé en goudrons : c'est la gazéification étagée. Dans les procédés étagés, les deux étapes principales de pyrolyse et de gazéification sont réalisées dans deux réacteurs physiquement séparés. Le réacteur NOTAR[®] (300 kW_e et 600 kW_{th}) développé par XyloWatt (figure 1.3) constitue un exemple de réacteur étagé.



Figure 1.3 : Réacteur NOTAR[®] de gazéification à lit fixe étagé développé par XyloWatt.

Dans l'étape de pyrolyse, une température de 400 à 500°C est atteinte soit par chauffage externe (indirect) à travers les parois du réacteur, soit par chauffage interne (direct, par convection).

De nombreuses études de pyrolyse en lit fixe par chauffage externe ont été réalisées. Le chauffage est assuré par la paroi du réacteur et se propage par conduction

dans le lit. Lorsque le chauffage s'effectue radialement, les transferts thermiques (conduction) limitent les performances de cette technique en particulier lorsque la puissance de l'installation est importante. À l'échelle du laboratoire, des coquilles chauffantes électriques sont souvent utilisées pour l'apport d'énergie [12–15]. Dans la plupart de ces études, la biomasse a été broyée et tamisée à moins de 1 mm et la masse de l'échantillon ne dépassait pas les 200 g [14]. Lamarche [16] a étudié la faisabilité du développement d'une installation pilote de gazéification étagée en lit fixe de moyenne puissance (310 kW_e) dont l'étape de pyrolyse était réalisée dans un réacteur à lit fixe vertical à chauffage externe. La biomasse utilisée était des plaquettes de bois de 10 mm de taille de particule. L'étude montre que le chauffage externe ne permet pas d'accéder à des puissance unitaires élevées et plusieurs réacteurs unitaires en parallèle sont nécessaires. En outre, La température de paroi doit atteindre un minimum de 650°C, ce qui pose des problèmes du coût de la technologie liée au chauffage de l'ensemble des modules. À l'échelle industrielle, ce sont les gaz chauds, telle que le gaz de synthèse en sortie du réacteur ou les gaz d'échappement du moteur, qui échangent avec la paroi. Le procédé étagé Viking (20 kW_e et 75 kW_{th}) développé par DUT [17] représente un exemple de ce type de réacteur. Afin d'optimiser les transferts thermiques, avec la paroi, un convoyeur à vis horizontal est utilisé. Le système est capable d'utiliser des plaquettes de bois présentant jusqu'à 45% d'humidité.

La pyrolyse avec chauffage interne a été très peu étudiée dans la littérature. Dans son réacteur à lit fixe de 25 cm de diamètre, Schröder [18] a introduit de l'azote préchauffé afin d'atteindre une température maximale du lit de 525°C. Le lit est constitué de particules de hêtre de taille 1 cm. La vitesse de chauffe du lit fixe de biomasse dépend de la température du gaz, du débit de gaz, de la hauteur du lit ainsi que des propriétés physiques du lit et des particules, telles que la porosité du lit, le diamètre des particules, la conductivité thermique des particules et la chaleur spécifique. A l'échelle pilote, Di-Blasi [19] a développé un réacteur avec chauffage interne par convection. Le réacteur cylindrique horizontal est alimenté en continu par de la biomasse à une extrémité. Les gaz chauds (mélange d'azote et d'air) sont introduits à travers des orifices répartis le long de la surface latérale pour chauffer la biomasse et amener l'énergie nécessaire à la pyrolyse. Une combustion partielle contribue également à l'apport thermique.

L'un des enjeux importants à l'échelle industrielle est donc l'apport d'énergie. La solution la plus courante est l'introduction d'une faible quantité d'oxygène au réacteur de pyrolyse. Milhé [20] a introduit de l'air dans un réacteur à lit fixe continu. Le lit est constitué de plaquettes forestières de pin. L'énergie nécessaire au processus est produite par une zone d'oxydation, ou front de combustion, créée au sein du lit. La pyrolyse avec l'introduction d'une faible quantité d'oxygène (facteur d'air¹ de l'ordre de 0.2) est appelé 'pyrolyse oxydante'. La pyrolyse oxydante en lit fixe est une forme de smouldering (combustion lente et sans flamme [21]) pour le cas particulier d'une atmosphère réductrice ; il est décrit plus en détails ci-dessous.

1. Rapport entre la quantité d'air réelle introduite et la quantité d'air stœchiométrique nécessaire pour la combustion complète de la biomasse.

3 Le smouldering

Le smouldering se caractérise par la propagation d'une zone d'oxydation, ZO, dans un milieu poreux. La propagation de cette zone d'oxydation, ou front de combustion, transforme la biomasse en gaz et en résidu solide. Les réactions d'oxydation constituent la source d'énergie nécessaire pour maintenir le smouldering [22]. Le processus est considéré rentable en énergie à cause de son autonomie. En d'autres termes, une fois la zone d'oxydation initiée par un apport local d'énergie, le processus ne nécessite aucune autre source d'énergie externe supplémentaire pour maintenir sa propagation.

Smouldering à contre-courant et à co-courant

Le smouldering a été étudié dans des disciplines scientifiques diverses. C'est le phénomène que l'on observe par exemple dans un incendie de forêt [23] ou lors de la combustion d'une cigarette [24, 25]. De nombreux solides poreux peuvent maintenir un processus de smouldering, comme la mousse de polyuréthane, le charbon, le tabac et le bois. Le smouldering de la mousse de polyuréthane a été particulièrement étudié dans le domaine de la science de la sécurité incendie [26–29]. Le smouldering a prouvé son efficacité comme une technique d'assainissement des sols contaminés en carburants toxiques, dangereux pour la santé et l'environnement [30–32].

Dans la majorité des études le smouldering est considéré comme étant un pro-
fi-
o-

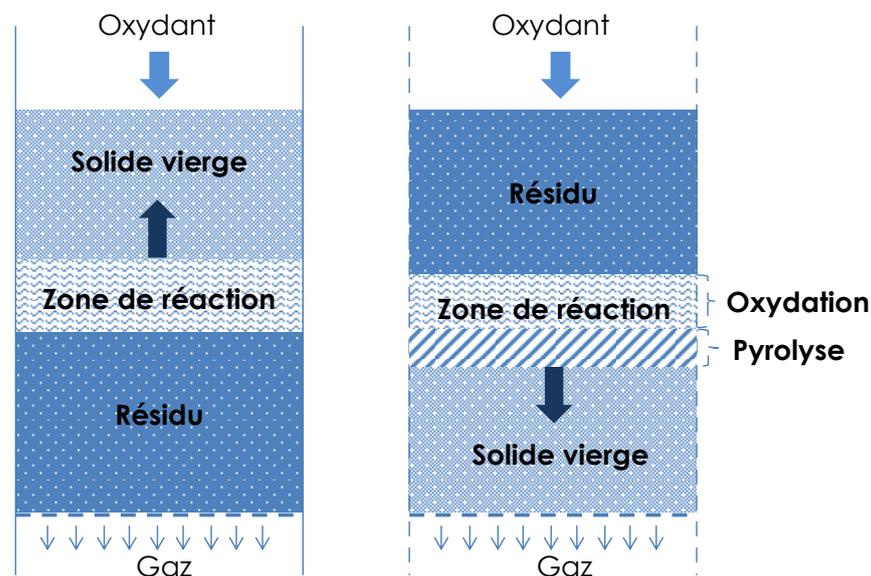


Figure 1.4 : Les deux configurations par rapport au sens de propagation de la Z.O dans un lit de pyrolyse oxydante : contre-courant (à gauche) et co-courant (à droite).

Dans le cas à contre-courant [26, 33, 34], l'oxydant est introduit à travers le solide vierge vers la zone d'oxydation, cette dernière se propageant alors à contre-courant de l'air. Les gaz produits par les réactions traversent ensuite la partie résiduelle du lit. Dans le cas à co-courant [5, 35–38], le gaz réactif est introduit dans le même sens que celui de propagation de la zone d'oxydation².

4 L'approche multi-échelle

La pyrolyse oxydante en lit fixe, comme tous les procédés thermo-chimiques, est un processus multiphysique qui fait intervenir plusieurs phénomènes. Elle implique différentes réactions chimiques (homogènes et hétérogènes) en interaction avec des phénomènes de transferts de masse et de chaleur et des écoulements des phases solides et fluides.

La compréhension et la modélisation de la pyrolyse oxydante, au sein d'un lit de particules, doit être considérée comme un problème multi-échelles : les différents phénomènes qui interviennent à l'échelle moléculaire, à l'échelle de la particule et à l'échelle du lit doivent être combinés pour décrire le processus global.

4.1 Échelle moléculaire

À l'échelle moléculaire, les phénomènes physiques de transferts sont négligeables et les réactions chimiques sont dites 'intrinsèques'.

La pyrolyse de la biomasse produit des gaz permanents légers, des gaz condensables (eau et goudrons) et une matrice fortement carbonée et poreuse (char). D'un point de vue chimique, le processus est très complexe car il met en jeu un très grand nombre de réactions qui peuvent avoir lieu simultanément ou successivement. De nombreux modèles intrinsèques ont été développés [39–42]. Certains sont très complexes et font intervenir des réactions chimiques détaillées. Mais, ces modèles sont souvent simplifiés en quelques réactions, consécutives ou encore compétitives. Le schéma global à une étape est le mécanisme le plus simple ; il consiste à décomposer la matière organique en substances volatiles, char et goudrons [43, 44] (figure 1.5). Les conditions opératoires, comme la vitesse de chauffe et la température finale, influencent directement la vitesse de conversion, le rendement ainsi que la composition des produits de pyrolyse. En augmentant la température, le temps nécessaire pour atteindre une certaine conversion et la masse du produit résiduel final (char) diminuent, tandis que la masse des gaz et des goudrons augmente [45–48]. L'influence de la vitesse de chauffe peut être interprétée par le biais de l'effet de la température et du temps de séjour de l'échantillon [48, 49]. En diminuant la vitesse de chauffe de l'échantillon, le temps nécessaire pour atteindre une certaine température augmente et la conversion obtenue à cette température augmente également.

2. Les termes *co-courant* et *contre-courant* n'ont pas les mêmes significations pour un réacteur à lit fixe continu et pour un processus de *smouldering*. Par exemple, pour le *smouldering* dans un réacteur à lit fixe continu, quand le solide et l'oxydant sont introduits dans le même sens, le réacteur est à *co-courant*, mais le processus de *smouldering* est lui-même à *contre-courant* car la zone d'oxydation se propage dans le sens opposé à l'oxydant.

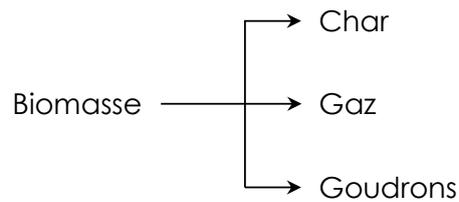


Figure 1.5 : Schéma global à une étape de pyrolyse.

Plusieurs études [48,49] ont montré que la vitesse de chauffe, entre 3 et 80 °C/min, n'a pas d'influence sur la masse de char produite. Mais dans le cas de la pyrolyse flash [50,51] avec des vitesses de chauffe de l'ordre de 10 000 °C/min, la masse de char diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffe et dans ce cas la production des huiles est favorisée.

En ce qui concerne l'effet de l'oxygène sur le processus de pyrolyse, de nombreuses études récentes se sont intéressées à la question et notamment à l'échelle intrinsèque [1, 2, 7, 52–55]. Les résultats en présence d'oxygène ont été comparés avec ceux de la pyrolyse en milieu inerte. En présence d'oxygène, la dégradation de l'échantillon de biomasse est accélérée. La plupart des études considèrent que la pyrolyse oxydante de la biomasse représente la somme des réactions de pyrolyse et des réactions hétérogènes d'oxydation directe de la biomasse, plus l'oxydation du char résiduel à des températures plus élevées.

4.2 Échelle de la particule

À l'échelle de la particule, des phénomènes physiques de transfert de chaleur et de matière et d'écoulement des gaz interviennent et influencent les cinétiques de dégradation de la biomasse. De nombreuses études dans la littérature ont exploré l'influence de la taille des particules sur la pyrolyse : les pertes de masse et les températures au sein d'une particule sphérique [56–58] ou cylindrique [59–61] ont été mesurées en fonction du temps. Pour des particules de quelques millimètres (de 10 à 50 mm), le temps de pyrolyse nécessaire augmente avec la taille des particules [60]. L'augmentation de la taille des particules conduit à des gradients de température plus importants à l'intérieur de la particule, qui provoque une augmentation du rendement en char et une diminution du rendement en gaz [15, 62, 63]. Certaines études ont montré que l'influence de la taille des particules sur la composition des produits de pyrolyse n'est pas prépondérante pour de petites particules < 5 mm, une vitesse chauffe de 40–50 °C/min et une température finale de 500 °C [15, 64]. Du point de vue thermique, de nombreux auteurs ont mesuré des gradients importants entre la température à la surface et celle au cœur de la particule [59, 60, 65, 66] ; ces gradients étaient liés aux transferts thermiques internes.

Au delà des études expérimentales, de nombreux modèles numériques ont été développés afin de prédire le comportement d'une particule pendant la pyrolyse [48, 65–74]. Les phénomènes chimiques et physiques sont décrits sous forme d'un système d'équations basé sur les principes fondamentaux. Un tel modèle est néces-

saire pour décrire le comportement d'une particule non isotherme au cours de sa transformation. L'inconvénient principal de ce type de modèle détaillé et complexe est le temps de calcul important.

Dans certaines études, des efforts ont été consentis afin de réduire le temps de calcul du modèle détaillé à l'échelle de la particule en utilisant le modèle de front à cœur rétrécissant SCM (Shrinking Core Model) [75, 76]. Le modèle de front suppose que pendant la pyrolyse de la particule, un front de réaction mince se propage de la surface vers le centre de la particule en transformant la biomasse initiale en char.

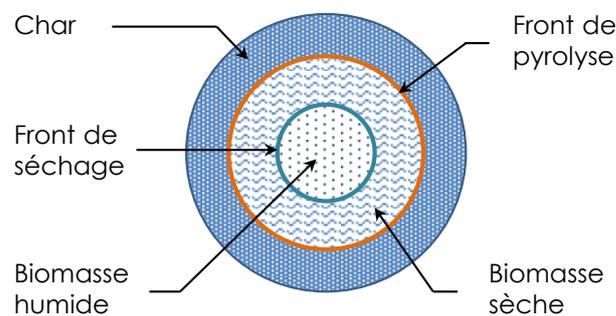


Figure 1.6 : Représentation schématique du processus de pyrolyse d'une particule de biomasse.

Une autre approche plus simple et globale, appelée 'cinétique apparente', prend en compte les phénomènes complexes mis en jeu à partir de relations empiriques -sous forme de polynômes ou de lois d'Arrhenius- sans résoudre les équations de bilan à l'échelle de la particule [77, 78].

En ce qui concerne l'oxydation d'une particule de char, dans beaucoup d'études [79–81] les réactions hétérogènes entre le char et l'oxygène sont supposées avoir lieu à la surface de la particule et un modèle de front SCM est utilisé pour décrire la dégradation d'une particule de char.

4.3 Échelle du lit fixe

Le lit global composé de très nombreuses particules de biomasse doit être considéré avec la phase gazeuse interstitielle. Plusieurs paramètres peuvent influencer directement la composition des produits et le comportement de la pyrolyse à l'échelle du lit. Ces paramètres peuvent être classés en quatre catégories :

- les conditions opératoires : configuration (co-courant ou contre-courant), le débit d'air introduit, la fraction d'oxygène, le préchauffage d'air,
- la composition du combustible : le taux de matières volatiles, le taux de cendre, l'humidité, le pouvoir calorifique, la capacité thermique, la conductivité thermique,

- la morphologie du combustible : la taille et la forme des particules, la densité, la porosité,
- les transferts avec la paroi du réacteur.

Conditions opératoires

En général, le smouldering est réalisé dans une atmosphère pauvre en oxygène (combustion réductrice), par conséquent, le dégagement de chaleur du front de réaction est directement proportionnel à l'approvisionnement en oxydant. Pour un même milieu poreux, le smouldering est contrôlé par le débit et par le sens d'introduction de l'oxydant (configuration co-courant ou contre-courant). En général, la vitesse du front de réaction augmente avec le débit d'oxydant introduit [8, 82]. Torero [5] a étudié le smouldering de type 'co-courant' dans la mousse de polyuréthane. En défaut d'oxygène, au début des essais, le résidu solide formé est le charbon. Mais sous certaines conditions, la réaction d'oxydation du char résiduel peut déclencher une flamme. Une autre particularité du smouldering à co-courant est la formation d'un front de réaction endothermique de pyrolyse qui précède la zone d'oxydation. Les gaz produits par les réactions cèdent une partie de leur énergie pour chauffer le solide à l'entrée de la zone d'oxydation. Ce mécanisme est parfois caractérisé par la présence d'un plateau à 300°C dans les courbes de température [5]. Un autre plateau existe vers $80 - 100^{\circ}\text{C}$, il correspond à la phase de séchage du combustible solide [35, 38]. La figure 1.7 montre des courbes de température typiques pendant le smouldering à co-courant d'après Bar-Ilan [5].

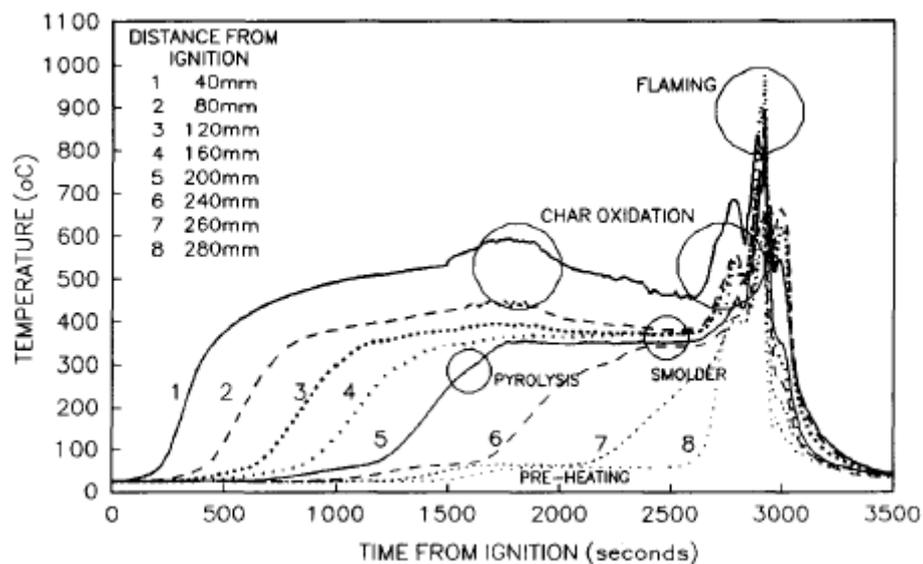


Figure 1.7 : Les courbes de température typiques pendant un smouldering à co-courant [5].

Pour le smouldering à contre-courant, Torero [26] a montré que le processus est contrôlé à la fois par le débit d'oxydant introduit et les transferts thermiques

avec la zone d'oxydation. Comme dans le cas à co-courant, en augmentant le débit d'oxydant, la vitesse de la zone d'oxydation ainsi que les températures augmentent. Mais, dans le cas à contre-courant, à partir d'un certain débit de comburant, les échanges thermiques par convection entre le comburant froid et la zone d'oxydation sont tels qu'ils éteignent le processus de smouldering. Fatehi [6] a étudié le front de combustion à contre-courant dans un lit fixe de particules de bois de 6.4 mm de diamètre. La zone d'oxydation se déplace du haut vers le bas tandis que l'air est introduit par le bas du réacteur en position verticale. La figure 1.8 présente le schéma du réacteur et l'évolution des températures typiques lors d'un essai à contre-courant.

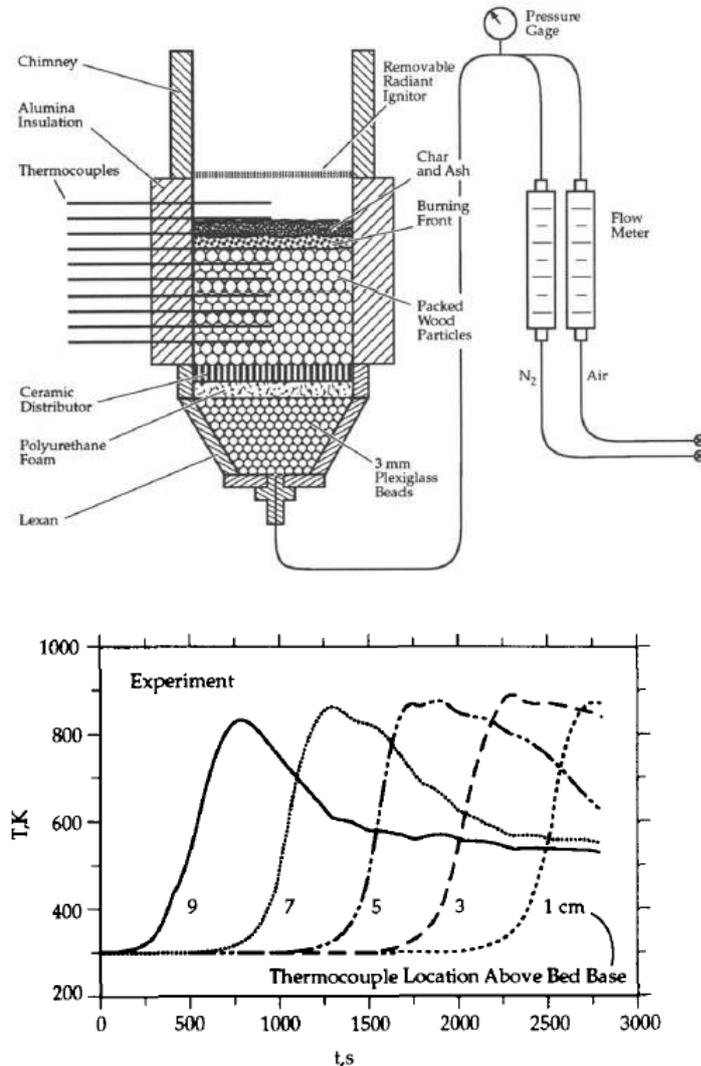


Figure 1.8 : Représentation schématique de l'équipement de Fatehi [6] et les courbes de température typiques pendant un essai de smouldering à contre-courant.

On remarque la présence d'une zone d'oxydation qui se propage dans le lit à une vitesse constante et un régime permanent s'établit, c'est-à-dire que le même profil de température décalé est observé le long du réacteur. Les chutes de température observées sur la figure 1.8 indiquent que le thermocouple n'est plus recouvert de solides et qu'il est exposé au gaz à la sortie du lit, à cause du rétrécissement des

particules. Fatehi [6] a observé aussi que la composition des gaz en sortie du réacteur est indépendante du temps qui correspond au régime permanent établi.

Ohlemiller [83] a comparé deux configurations de smouldering à co-courant et à contre-courant pour la cellulose. Les résultats montrent que la zone de réaction se propage dans le lit avec une vitesse 10 fois plus élevée dans la configuration à contre-courant que dans celle à co-courant. À contre-courant, la source d'énergie provient des réactions de pyrolyse oxydante de la biomasse; en d'autres termes, c'est la biomasse qui consomme l'oxygène et amène de l'énergie au processus. Le résidu formé en aval de la zone d'oxydation est le charbon. D'autre part, à co-courant, la vitesse de la zone d'oxydation est limitée par le fait que l'oxygène est introduit à travers le charbon chaud, et qu'il est consommé avant d'atteindre la zone de pyrolyse; l'énergie provient des réactions d'oxydation du char.

Le smouldering à co-courant est un processus plus proche de la combustion stœchiométrique que le smouldering à contre-courant car le char est plus consommé dans le premier cas.

Porteiro [84] a étudié l'épaisseur du front de réaction dans un lit fixe à contre-courant pour la combustion de granulés de bois. Les résultats montrent que l'épaisseur des zones de séchage et de pyrolyse sont indépendantes du débit d'air introduit. Le comportement de la zone de combustion du char est différent et son épaisseur diminue avec l'augmentation du débit d'air jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle l'épaisseur reste constante.

Le préchauffage du comburant à l'entrée du réacteur peut également avoir un impact sur le front de combustion. Zhao [85] a montré expérimentalement que la vitesse de la zone de réaction est multipliée par 1.75 en préchauffant l'air introduit de 20°C à 130°C .

Morphologie du combustible

D'autres paramètres peuvent avoir des impacts directs sur le comportement du front de combustion : la porosité, la densité du lit ou encore la taille des particules.

Rostami [36] a étudié le smouldering à travers une dalle en bois. Les résultats montrent que la porosité du matériau est l'un des principaux paramètres qui influence le processus. La vitesse de la zone de réaction et la température maximale augmentent d'abord avec la porosité et se stabilisent à partir d'une certaine valeur. L'augmentation de la porosité entraîne l'augmentation de la quantité d'oxydant se déplaçant vers la zone d'oxydation et en même temps la diminution de la masse de combustible par unité de volume.

Récemment, l'influence de la taille des particules et de la densité sur l'épaisseur et la vitesse de propagation du front de réaction ont été beaucoup étudiées [82, 85–88]. Ces études montrent qu'avec l'augmentation de la taille des particules, l'épaisseur du front de réaction s'accroît. Cela peut être expliqué par le fait que pour des tailles de particules plus grandes, la porosité apparente du lit augmente et par conséquent les transferts thermiques radiatifs sont plus importants. Par contre, pour des particules plus denses, la capacité calorifique du lit est plus élevée et entraîne un rétrécissement de l'épaisseur du front de combustion. Ryu [82] a montré que la vitesse du front est inversement proportionnelle à la densité du lit. Cette vitesse diminue et le rendement

en char augmente avec l'augmentation de la taille des particules dans le lit [82, 86].

Yang [88] a observé que la taille des particules influence la répartition en produits à la sortie : un rapport $CO/CO_2 > 1$ est obtenu pour des particules de 10 mm et $CO/CO_2 < 1$ pour des particule de 35 mm.

Échanges thermiques avec la paroi

Shröder [18] a observé que la capacité thermique du réacteur ralentit le chauffage du lit de particules au début des essais car le matériau du réacteur doit être chauffé par le gaz chaud introduit. En smouldering, une partie de l'énergie produite par la zone d'oxydation est cédée pour le chauffage de la paroi du réacteur qui est

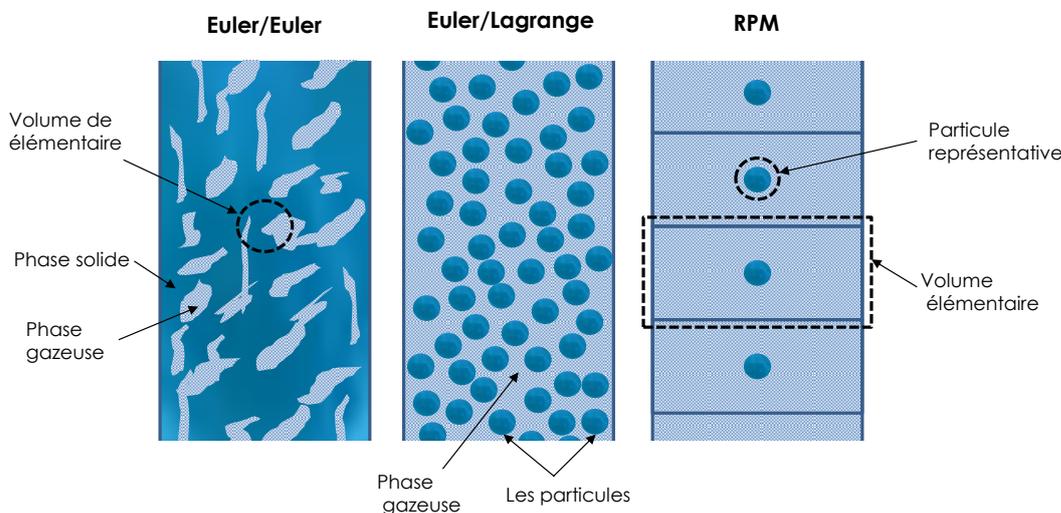


Figure 1.9 : Représentation schématique des trois approches de modélisation : Euler/Euler, Euler/Lagrange et RPM.

On peut définir deux grandes visions de modélisation des réacteurs à lit fixe (figure 1.9) :

- la vision macroscopique, dite Euler/Euler, où les deux phases, solide et gazeuse, sont considérées comme continues : les deux phases sont supposées coexister en tout point de l'espace et à chaque instant,
- la vision microscopique, dite Euler/Lagrange. Dans cette approche la phase gazeuse est toujours considérée comme continue mais chacune des particules solides est suivie avec une approche Lagrangienne, c'est-à-dire un modèle pour chaque particule du lit est résolu simultanément avec les bilans de la phase gazeuse dans le domaine du réacteur. La taille et la position de chaque particule dans le lit sont déterminées à chaque pas de temps. Au lieu de résoudre les équations détaillées, dans un modèle de type Euler/Lagrange, pour chacune des particules, une nouvelle approche de modélisation a été définie : c'est l'approche RPM (Representative Particle Model) [89,90]. Dans ce type de modèle,

seulement quelques particules sont décrites pour chaque volume élémentaire du réacteur. Toutes les particules qui se trouvent dans le même volume élémentaire sont supposées obéir aux mêmes transformations que la particule pour laquelle le modèle à l'échelle de la particule est résolu. Cette approche est considérée comme un compromis entre les deux approches Euler/Euler et Euler/Lagrange.

L'approche Euler/Euler reste la plus simple avec un temps de calcul relativement court. Mais l'inconvénient majeur de cette approche est que les gradients à l'intérieur des particules sont mal pris en compte dans le modèle. L'approche Euler/Lagrange est donc intéressante dans les processus où les particules ont une certaine épaisseur. L'inconvénient de cette approche est qu'elle demande des efforts numériques et le temps de calcul est très élevé. Johansson [57] a comparé les résultats des deux approches Euler/Euler et Euler/Lagrange pour différentes tailles de particules sphériques dans un procédé de combustion du bois à lit fixe. Les résultats montrent que la différence entre les deux approches est négligeable pour des particules de diamètre $d < 0.5 \text{ cm}$. Des différences remarquables entre les deux approches apparaissent pour des particules $d > 2 \text{ cm}$. Le tableau 1.1 représente la comparaison de différents modèles à l'échelle du lit par rapport au temps de calcul et à la précision.

Approche	Temps de calcul	Précision	
		particules minces	particules épaisses
Euler/Euler	court	+	-
Euler/Lagrange	très élevée	++	++
RPM	élevée	+	+

Tableau 1.1 : *Comparaison des modèles à l'échelle du lit.*

Pour les processus avec des particules minces, l'approche Euler/Euler reste la plus intéressante car elle présente une précision généralement suffisante avec un temps de calcul beaucoup moins long que les autres approches. Cependant, la précision diminue lorsque la taille de particule augmente.

5 Positionnement et objectifs de la thèse

Cette étude concerne la pyrolyse oxydante du bois en lit fixe continu, dans le but de produire du char et des gaz.

L'enjeu industriel est essentiellement d'élargir la gamme de combustibles valorisables, puis de connaître les produits en sortie. Ainsi, il est essentiel d'étudier l'influence des paramètres sur le fonctionnement du procédé, et en particulier :

- la nature de la biomasse,
- la taille des particules,
- la porosité du lit,
- la densité du lit,
- l'humidité de la biomasse,
- le débit d'oxydant,
- la fraction d'oxygène,
- les échanges thermiques avec la paroi,

Il est aussi important, d'acquérir une bonne connaissance sur les produits qui en sont issus et qui peuvent avoir un impact direct sur l'ensemble du procédé de gazéification étagée.

L'enjeu scientifique principal de notre étude est la compréhension du processus de pyrolyse oxydante. Dans cette étape, les particules de biomasse constituent un milieu poreux traversé par des gaz. Cela crée de forts couplages entre les différents phénomènes : réactions chimiques, transferts thermiques et transferts de matières. D'autre part, la zone d'oxydation est identifiée comme une zone mal connue et qui nécessite des investigations pour mieux connaître son aspect et son comportement :

- identifier les sources d'énergie et quantifier leurs contributions,
- être capable de prévoir la vitesse de la ZO ainsi que son épaisseur,
- être capable de prévoir le flux de bois consommé,
- être capable de prédire la répartition en solide, en gaz et en goudrons des produits,
- être capable de détailler la composition chimique de chaque phase.

Plusieurs outils expérimentaux et numériques ont été développés et exploités.

Sur le plan expérimental, des études à l'échelle de la particule d'une part et à l'échelle du lit d'autre part ont été réalisées :

- Échelle de la particule : cette étude permet d'observer l'influence de la taille des particules, de la concentration en oxygène, de la vitesse de chauffe et de la température sur une particule isolée. Un autre objectif de cette étude est la vérification des cinétiques de réaction issues de la littérature et utilisées ensuite dans le modèle numérique à l'échelle du lit.
- Échelle du lit : cette étude permet de comprendre le comportement du lit pendant la conversion en fonction des conditions opératoires. Le débit d'air introduit est modifié pour caractériser son impact sur le processus. L'influence de la densité apparente du lit a été étudiée en comparant des plaquettes forestières avec une masse volumique vrac de 220 kg/m^3 et des granulés denses de bois d'une masse volumique environ trois fois plus importante (690 kg/m^3). Finalement, l'effet des transferts thermiques avec la paroi est caractérisé. Des

mesures des champs de température et des bilans massiques sont établis.

Sur le plan numérique, un modèle 1D instationnaire à l'échelle du lit qui prend en compte les différents mécanismes physiques et chimiques est développé afin de modéliser les deux modes de fonctionnement expérimentaux 'en batch' et 'en continu'. L'approche Euler/Euler a été utilisée et les cinétiques des réactions vérifiées dans l'étude à l'échelle de la particule sont implémentées dans le modèle. Préalablement, une étude de sensibilité est réalisée afin de déterminer et caler certains paramètres pour reproduire les résultats expérimentaux. L'interprétation du modèle nous permet de répondre aux questions posées dans la partie enjeu scientifique. Enfin, une étude paramétrique est effectuée.

Chapitre 2

Étude expérimentale de la pyrolyse oxydante d'une particule de bois

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de la pyrolyse oxydante à l'échelle d'une particule isolée. Dans un premier temps, une étude bibliographique des modèles de cinétique intrinsèque de la pyrolyse oxydante est présentée. Puis, à l'échelle de la particule, les différents régimes thermiques, les phénomènes physiques et chimiques qui peuvent interagir et les réactions hétérogènes gaz-particule solide sont décrits. Ensuite, les dispositifs expérimentaux (CIRAD et Mines-Albi) et la mise en place des essais sont présentés. Finalement, les résultats expérimentaux permettent de mettre en évidence l'effet de l'oxygène et de la taille des particules sur le comportement thermochimique en pyrolyse oxydante. Une confrontation des résultats expérimentaux avec les modèles cinétiques de la littérature est également réalisée en fin de chapitre.

1 Bibliographie

1.1 Réactions chimiques et cinétique intrinsèque

La méthode usuelle pour étudier la cinétique ou la vitesse d'une réaction consiste à mesurer au cours du temps la perte de masse d'un échantillon par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG). Les modèles proposés dans la littérature décrivent l'évolution du taux de conversion α , défini comme suit :

$$\alpha = 1 - \frac{m(t) - m_f}{m_0 - m_f} \quad (2.1)$$

$m(t)$, m_0 et m_f sont, respectivement, la masse de l'échantillon (bois et char) à l'instant t , la masse initiale de l'échantillon et la masse finale après réaction.

On peut aussi exprimer α en fonction de la variation de la masse du bois $m_b(t)$, par exemple pour les réactions de pyrolyse, selon l'expression :

$$\alpha = 1 - \frac{m_b(t)}{m_0} \quad (2.2)$$

Ainsi la vitesse de réaction, R en s^{-1} , peut également s'exprimer :

$$R = \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.3)$$

La loi d'Arrhénus est généralement utilisée pour décrire la dépendance de la vitesse de réaction vis à vis de la température :

$$R = \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{\mathcal{R}T}\right) (1 - \alpha)^n \quad (2.4)$$

A en s^{-1} , E en J/mol et \mathcal{R} en $J/(mol K)$ sont, respectivement, le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation et la constante des gaz parfaits. La réaction est du premier ordre si l'ordre de la réaction n est égal à l'unité.

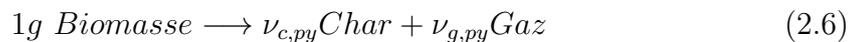
Dans le cas d'une réaction d'oxydation, la vitesse de la réaction dépend également de la fraction d'oxygène. Selon Anca-Couce [1], R en présence d'oxygène s'écrit :

$$R = \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{\mathcal{R}T}\right) (1 - \alpha)^n \left(\frac{X_{O_2}}{0.205}\right)^{n_{O_2}} \quad (2.5)$$

X_{O_2} et n_{O_2} sont, respectivement, le titre molaire d'oxygène et l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène. A , E , n et n_{O_2} sont déterminés expérimentalement. La valeur 0.205 de cette expression représente la fraction molaire d'oxygène dans l'air.

Dans les premières études de pyrolyse en présence d'oxygène [25], la dégradation de la biomasse a été scindée en deux réactions : une endothermique de pyrolyse et une exothermique d'oxydation de char. Mais, des études ultérieures ont montré que le concept d'une première réaction de pyrolyse purement endothermique était probablement erroné, et que des réactions compétitives de pyrolyse et d'oxydation directe de la biomasse coexistaient [1,21,91,92] : on parle de la pyrolyse oxydante. La figure 2.1 présente les résultats expérimentaux des courbes de perte de masse et de sa dérivée rapportées à la masse initiale de l'échantillon pendant la pyrolyse oxydante du bois de pin selon Su et al. [7]. D'après la figure 2.1, en présence d'oxygène, les courbes de perte de masse et sa dérivée peuvent être divisées en trois étapes : séchage, pyrolyse oxydante et oxydation du char. Dans la majorité des cas, la séparation entre les phases de pyrolyse oxydante et d'oxydation de char se caractérise par un point d'inflexion dans la courbe de perte de masse et par la présence de deux pics pour la dérivée. Le premier pic est attribué à la pyrolyse oxydante et le second pic, à des températures plus élevées, représente l'oxydation du char résiduel.

Pour la modélisation et la détermination des constantes cinétiques du formalisme d'Arrhénus en pyrolyse oxydante, la plupart des études ont utilisé le modèle cinétique proposé par Ohlemiller [1,7,21,52]. Ce modèle inclut une réaction de pyrolyse, une réaction d'oxydation de la biomasse et une réaction d'oxydation du char :



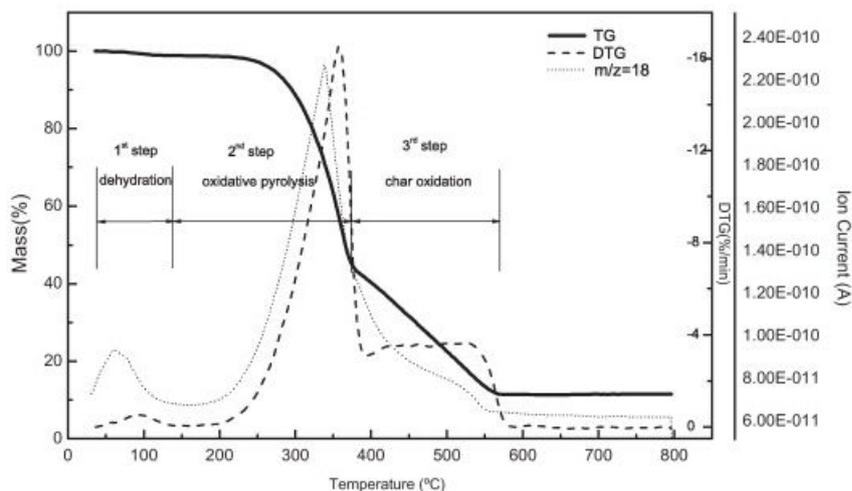


Figure 2.1 : Étapes de réaction de la pyrolyse oxydante selon Su et al. [7]

ν_i représente le coefficient stœchiométrique massique du composant i .

Ce mécanisme a été utilisé pour décrire la pyrolyse oxydante de différentes biomasses telles que le bois [1, 2, 52], la cellulose [93], le charbon [94] et d'autres matières [35, 91]. Afin d'améliorer les résultats du schéma d'Ohlemiller, certaines études ont ajouté davantage d'espèces solides, ou bien des étapes supplémentaires. Un mécanisme à cinq étapes a été développé par Rein [27] pour décrire la pyrolyse oxydante du polyuréthane : deux réactions de pyrolyse de combustibles, deux réactions de combustion de combustibles et une réaction de combustion du char résiduel. En ce qui concerne la biomasse lignocellulosique, Anca-Couce [1] a comparé son modèle à une étape avec un modèle où le bois est divisé en trois pseudo-composants : cellulose, hémicelluloses et lignine. Le mécanisme est ainsi composé de sept étapes : la pyrolyse et l'oxydation de chacun des trois pseudo-composants et l'oxydation du char résiduel. Les résultats montrent que la précision du modèle, en comparaison avec l'expérimentation, est nettement améliorée en divisant le bois en trois pseudo-composants.

En outre, les biomasses solides contiennent une fraction d'eau qui peut constituer jusqu'à 50% de la masse du bois. Le séchage joue alors un rôle prépondérant dans le processus de transformation de la biomasse.

Selon Bryden [68], le séchage peut être modélisé selon différentes approches, mais la méthode la plus simple reste l'utilisation d'une loi d'Arrhénius. Le principal inconvénient de l'utilisation d'une telle loi pour décrire le séchage est que de nombreux phénomènes physiques sont regroupés dans une seule expression.

Les gaz produits par les réactions de pyrolyse sont constitués de gaz permanents et de goudrons. Certaines études [58, 68] proposent des modèles de pyrolyse avec des réactions secondaires de craquage des goudrons en gaz plus légers.

1.2 Échelle de la particule

1.2.1 Analyses des régimes thermiques

Les cinétiques décrites dans la partie précédente relèvent de la chimie ; elles ne prennent pas en compte les différents phénomènes de transferts thermiques ou massiques qui peuvent intervenir lorsque la taille de la particule devient limitante. Différents nombres adimensionnels ont été définis pour déterminer l'importance des phénomènes physiques par rapport aux réactions chimiques. Parmi eux, le nombre de Biot (Bi) est un indicateur pertinent pour juger de l'isothermicité d'une particule, ou de l'importance des gradients de températures intraparticulaires. Ce nombre est défini comme le rapport entre la résistance thermique de conduction à l'intérieur de la particule et la résistance thermique de convection/rayonnement à l'extérieur de celle-ci :

$$Bi = \frac{h_p \mathcal{L}_p}{\lambda_p} \quad (2.9)$$

\mathcal{L}_p , h_p et λ_p sont, respectivement, la longueur caractéristique de la particule, le coefficient de convection à la surface de la particule et la conductivité thermique de la particule.

Pour des valeurs élevées de Bi , le transfert de chaleur par conduction à l'intérieur est limitant comparé au transfert de chaleur par convection à l'extérieur de la particule ; dans ce cas les gradients de température interne sont importants. Au contraire, pour des valeurs faibles de Bi , l'isothermicité de la particule est justifiée. En général, pour une particule, trois régimes thermiques ont été définis selon le nombre Bi [68] :

- $Bi < 0,2$, régime thermique isotherme : la particule est considérée homogène en température,
- $0,2 < Bi < 10$, régime thermique non-isotherme : des gradients en température apparaissent dans la particule, induisant à des gradients de composition,
- $Bi > 10$, régime d'onde thermique : ce régime concerne les grosses particules au sein desquelles le gradient de température est tel que plusieurs fronts de séchage, de pyrolyse, d'oxydation coexistent ; la particule n'est homogène ni en température, ni en composition.

Donc, pour un $Bi < 0,2$, les paramètres cinétiques intrinsèques sont applicables directement. Au delà, un modèle à l'échelle de la particule doit être développé pour décrire la cinétique globale de dégradation de la particule.

Une particule de biomasse est considérée comme un milieu poreux constitué d'une phase solide et d'une phase gazeuse ; l'ensemble baigne dans une phase gazeuse environnante comme le montre la figure 2.2. Pour un nombre de Biot suffisamment élevé, différents mécanismes vont piloter la dégradation de cette particule et interagir. Ces mécanismes, représentés sur la figure 2.2, sont cités ci-dessous :

- les transferts thermiques externes entre la phase gazeuse environnante et la surface de la particule,
- les transferts thermiques internes entre la phase gazeuse à l'intérieur de la particule et la phase solide,

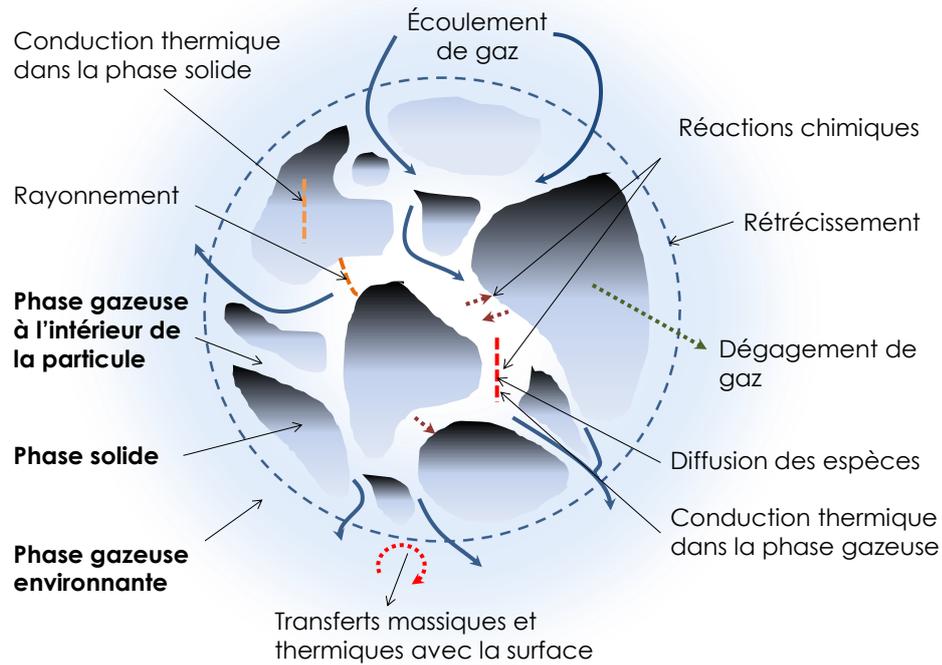


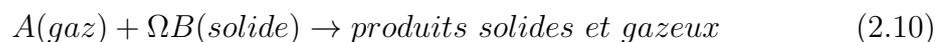
Figure 2.2 : Représentation schématique d'une particule de biomasse en cours de dégradation thermo-chimique : interaction entre les différents phénomènes physiques et chimiques.

- les transferts thermiques dans la phase solide et dans la phase gazeuse,
- les réactions chimiques à l'intérieur de la particule,
- les réactions chimiques à la surface de la particule,
- les transferts de matières à l'intérieur de la particule,
- les transferts de matières à la surface de la particule,
- le retrait mécanique de la particule,
- L'écoulement du gaz.

L'ensemble de ces mécanismes conditionne la cinétique globale de dégradation de la particule, dont la détermination passe par la résolution des équations de bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement. Ces équations forment un système d'équation aux dérivées partielles (EDP).

1.2.2 Réactions hétérogènes gaz-particule

Lorsqu'une phase gazeuse (A) entre en contact avec une particule solide réactive (B), des réactions chimiques dites hétérogènes se produisent :



Ω représente le nombre de moles de solide 'B' qui réagit avec une mole de gaz 'A'. D'après l'équation 2.10, les consommations du gaz 'A' et du solide 'B' sont liés à

travers le coefficient Ω selon :

$$\frac{dN_B}{dt} = \Omega \frac{dN_A}{dt} \quad (2.11)$$

N_B et N_A représentent, respectivement, les nombres de moles du solide 'B' et du gaz 'A'.

Il existe notamment deux types de modèle macroscopique pour décrire la réaction gaz-solide :

- le modèle PCM : Progressive-Conversion Model. La réaction a lieu dans l'ensemble de la particule.
- le modèle SCM : Shrinking-Core Model. La réaction se produit à la surface externe de la particule ; un front de réaction se propage vers le centre laissant derrière lui une couche de cendres (figure 2.3).

Pour l'oxydation des grosses particules de char, le modèle SCM est le plus adapté [95, 96]. Le modèle SCM est souvent utilisé pour la modélisation de l'oxydation de char dans les lits fluidisés [97].

Yagi et Kunii [98] sont les premiers à avoir décrit la dégradation d'une particule par des réactions hétérogènes en utilisant le modèle SCM. Selon Laurendeau [95] c'est la meilleure représentation simple pour la modélisation des réactions gaz-solide. On définit classiquement trois étapes principales qui contrôlent la dégradation d'une

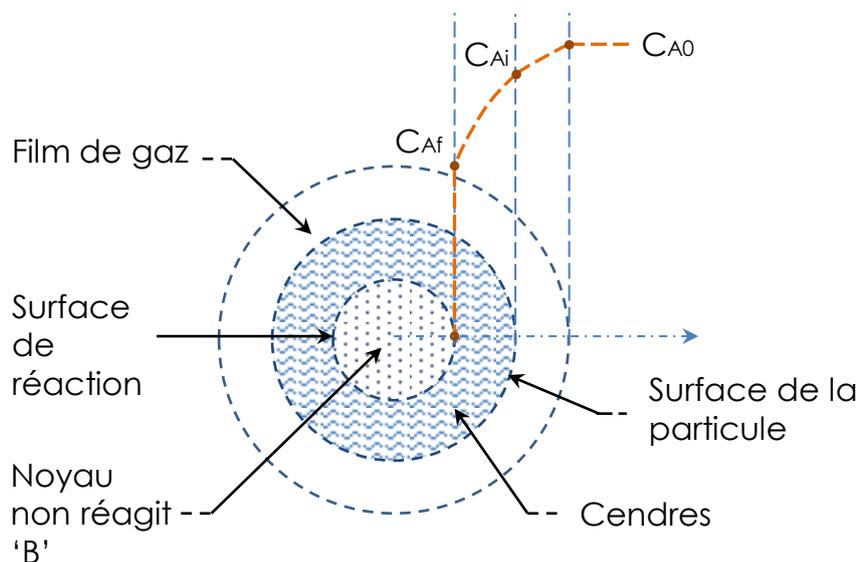


Figure 2.3 : Représentation graphique du modèle SCM (Shrinking-Core Model) pour une particule sphérique.

- la diffusion du gaz environnant 'A' dans le film entourant la surface de la particule. La concentration du gaz passe de sa valeur initiale C_{A0} à une valeur intermédiaire C_{Ai} ,

- la diffusion du gaz vers la surface vierge à travers la couche de cendres. La concentration du gaz passe de sa valeur intermédiaire C_{Ai} à une valeur finale C_{Af} ,
- la réaction du gaz avec le solide. Le gaz est consommée par le solide 'B' à la surface de réaction.

Ces trois étapes sont représentées par trois coefficients en parallèle qui contrôlent la dégradation de la particule, et peuvent s'écrire comme suit :

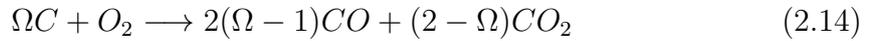
$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \Omega \frac{C_A}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_r}} \quad (2.12)$$

S_{ex} , k_f , k_a , k_r et C_A représentent, respectivement, la surface externe de la particule en m^2 , la résistance du film de gaz en m/s , la résistance de la couche de cendres en m/s , la consommation par la réaction chimique m/s et la concentration en gaz réactif en mol/m^3 .

Pour les particules produisant un taux de cendres négligeable, seulement deux coefficients peuvent être considérés :

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \Omega \frac{C_A}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_r}} \quad (2.13)$$

Si on considère une particule de char comme constituée à 100% de molécules de carbone C , la réaction d'oxydation de char peut être représentée ainsi :



Ω est le nombre de moles de char qui réagissent avec une mole d'oxygène.

De nombreux modèles [43, 99, 100] ont utilisé le modèle SCM pour décrire la combustion du char et la vitesse de réaction, en négligeant la résistance liée à la couche de cendres. La vitesse d'oxydation du char r_{char} en $kg/(m^3s)$ s'écrit alors :

$$r_{char} = \frac{\Omega M_C}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_r}} A_{sg} C_{O_2} \quad (2.15)$$

M_c , A_{sg} et C_{O_2} représentent, respectivement, la masse molaire du carbone, la surface par unité de volume et la concentration molaire d'oxygène. k_r représente la vitesse de réaction intrinsèque d'oxydation du char et k_f représente le coefficient de transfert de masse d'oxygène dans le film autour de la particule obtenu à partir du nombre de Sherwood Sh ¹. Ce nombre est l'équivalent pour le transfert de masse du nombre de Nusselt utilisé pour le transfert thermique. k_r et k_f pour une particule de char s'écrivent :

$$k_r = A \exp(-E/RT) \quad (2.16)$$

1. Le nombre de Sherwood (Sh) représente le rapport entre le transfert total de masse et le transfert par diffusion

$$k_f = \frac{D_{O_2}}{d_p} Sh \quad (2.17)$$

Avec D_{O_2} et d_p respectivement le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans le film et le diamètre extérieur de la particule.

2 Dispositifs expérimentaux

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon durant sa dégradation par chauffage. Deux types d'essais utilisant deux dispositifs différents d'ATG sont utilisés pour mener cette étude à l'échelle de la particule. Le premier dispositif, celui du CIRAD, a permis d'obtenir un régime thermique isotherme avec une faible vitesse de chauffe, constante, de $20^\circ C/min$. Pour atteindre des vitesses de chauffe plus importantes et obtenir un régime thermique non-isotherme ($0.2 < Bi < 10$), un second dispositif a été utilisé à l'École des Mines d'Albi.

2.1 ATG régime thermique isotherme

La figure 2.4 présente l'équipement ATG du CIRAD ; il est composé principalement d'une microbalance, d'un réacteur et d'un four électrique. Une balance à suspension magnétique 'Rubotherm' est utilisée. Un système de refroidissement à circulation d'eau à l'aide d'un cryostat permet de maintenir la température de la balance à une température constante de $24^\circ C$. Le réacteur est constitué d'un tube en acier inoxydable (inox 310) de 750 mm de longueur et 25 mm de diamètre intérieur. Le four est constitué de deux demi coquilles composées de fibres céramiques avec éléments chauffants intégrés. La hauteur de la zone chauffée du réacteur est d'environ 380 mm . De la fibre d'alumine placée autour du four assure l'isolation thermique du système. Un thermocouple de quelques millimètres placé en-dessous du panier supportant l'échantillon permet de mesurer en continu la température environnante.

Une bouteille d'azote comprimé de 4.5^2 et une bouteille de mélange comprimé 20/80 constitué de 20% d'oxygène et 80% d'azote en volume sont reliées chacune à un débitmètre ($0 - 400\text{ NL/min}$) afin de contrôler le débit et la composition du gaz réactif à l'entrée du réacteur. La composition de la bouteille de mélange 20/80 a été choisie pour reproduire la composition de l'air atmosphérique.

L'ensemble des mesures de perte de masse, de température et de débit est collecté par un système d'acquisition cadencé à une fréquence de 0.2 Hz . Les thermocouples et les débitmètres sont reliés à une carte d'acquisition de type 'ISK 200' en amont du PC et la balance envoie directement le signal au PC. Le contrôle des paramètres de fonctionnement, tel que la vitesse de chauffe et les débits de gaz, ainsi que l'acquisition, sont réalisés à l'aide d'un logiciel développé sous 'LabView'. Toutes les données sont enregistrées dans un seul fichier.

2. la qualité 4.5 correspond à une pureté supérieur à 99.995% en volume

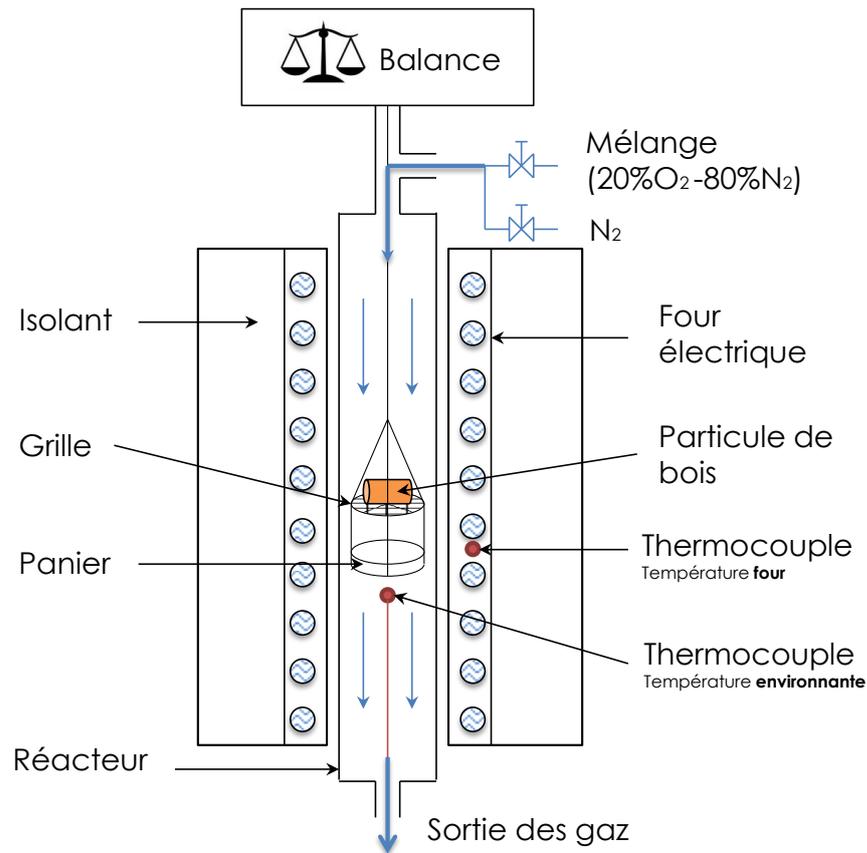


Figure 2.4 : Représentation schématique du dispositif ATG CIRAD.

Lors d'une expérience, la température du four est programmée (figure 2.5). Tout d'abord un palier de 30 *min* est réalisé à 120°C afin d'assurer un séchage complet de l'échantillon. Ensuite, la température augmente avec une vitesse de chauffe de 20°C/*min* jusqu'à une température de 800°C. Un second palier de 30 *min* est réalisé à 800°C. Après l'expérience, on laisse refroidir le réacteur. On remarque que la température ambiante, en dessous de quelques millimètres du panier (figure 2.4), est relativement proche de celle du four (figure 2.5).

Au début de chaque essai, l'échantillon est tout d'abord pesé et ensuite suspendu à la balance. Puis, les débits des gaz et le programme de température sont lancés. Le signal brut envoyé par la balance indique la perte de masse en continu. Cette perte de masse représente la différence entre la masse instantanée et la masse initiale de l'échantillon. La figure 2.6 présente un résultat brut de perte de masse lors d'un essai. On peut distinguer la phase de séchage et la phase de dégradation de l'échantillon.

Pour comparer les résultats des différents essais sous différentes conditions opératoires, la perte de masse est représentée en utilisant le rapport entre la masse instantanée $m(t)$ et la masse initiale après séchage m_0 de l'échantillon :

$$TG = \frac{m(t)}{m_0} \quad (2.18)$$

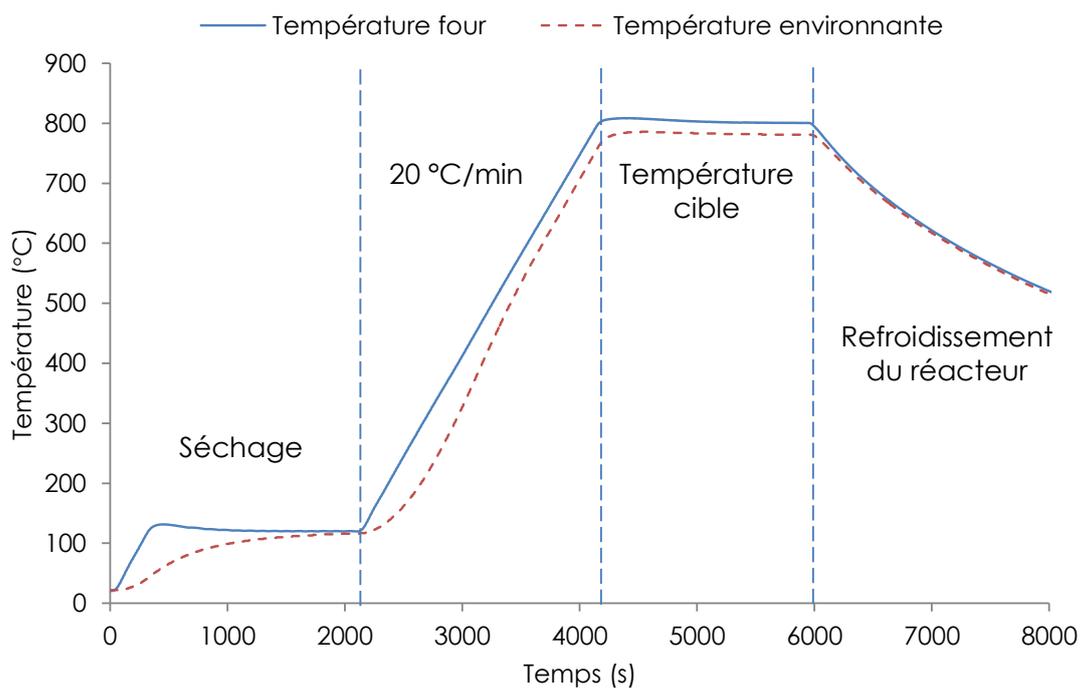


Figure 2.5 : Évolution de la température du four et celle environnante pendant un essai ATG CIRAD.

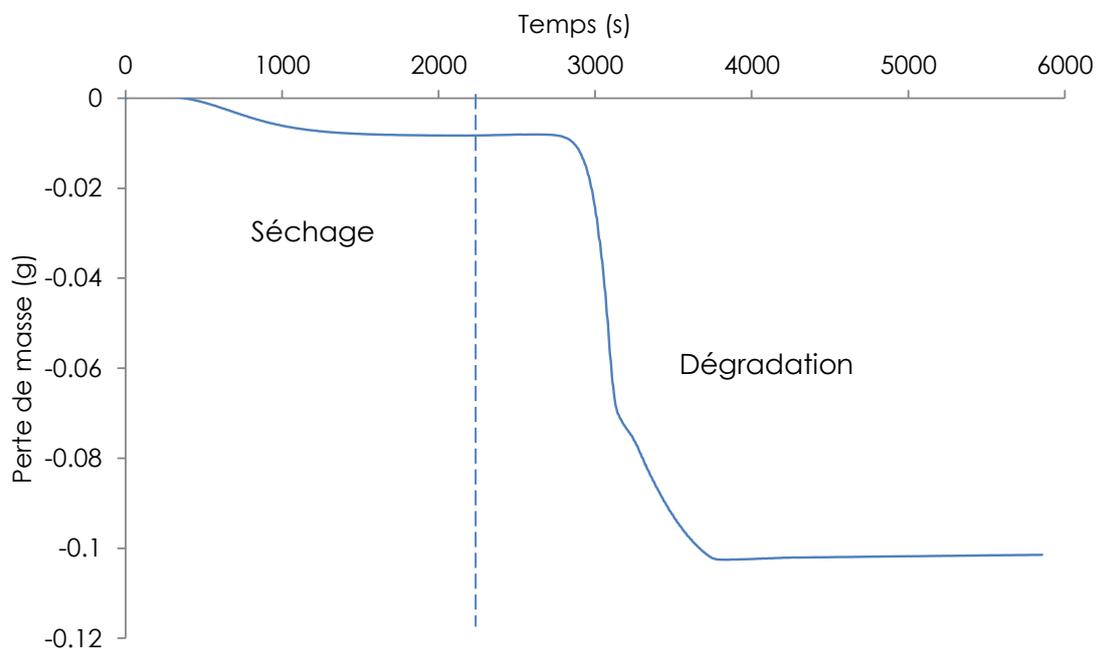


Figure 2.6 : Résultat de perte de masse brut lors d'un essai ATG CIRAD.

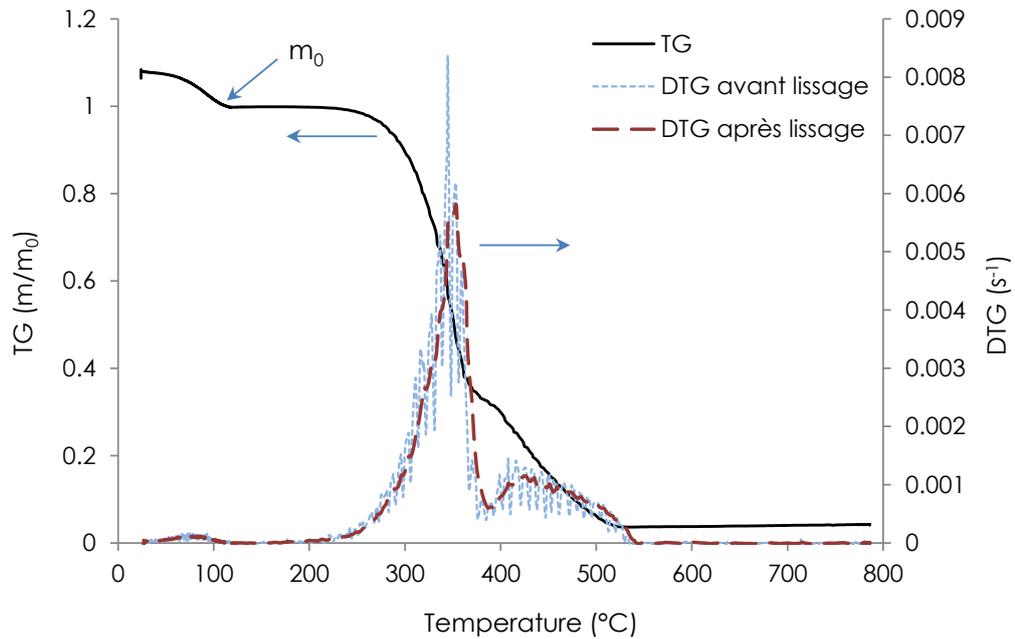


Figure 2.7 : Exemple des courbes TG et DTG (sans et avec lissage) pour un essai ATG CIRAD.

Les courbes de perte de masse TG sont ensuite tracées en fonction de la température environnante (figure 2.7). En outre des courbes de perte de masse (TG), les courbes $\frac{dm}{dt}$ (DTG) sont tracées pour chacun des essais. On remarque un bruit important dans les courbes DTG (figure 2.7). La moyenne glissante est la technique utilisée pour le lissage de ces courbes. La figure 2.7 présente la différence entre des courbes DTG avant et après lissage. La moyenne glissante, ou moyenne mobile, permet de lisser une série de valeurs exprimées en fonction du temps. Elle permet d'éliminer les fluctuations parasites. Elle est dite 'mobile' parce qu'elle est recalculée d'une façon continue en utilisant à chaque calcul un sous-ensemble de \mathcal{N} valeurs. \mathcal{N} représente la taille de la fenêtre et son choix est un compromis : elle doit être suffisamment large pour éliminer le bruit mais pas trop pour éviter la perte des informations significatives. Pour représenter des courbes DTG on a choisi deux lissages successifs avec des tailles de fenêtre de 2 puis de 5 valeurs.

2.2 ATG régime thermique non-isotherme

L'inconvénient principal de l'équipement CIRAD est que la vitesse de chauffe ne peut pas dépasser $20^{\circ}C/min$. Dans certaines conditions, les vitesses de chauffe peuvent atteindre des valeurs plus importantes dans les réacteurs industriels. Afin de pouvoir tester l'effet de la taille des particules à des vitesses de chauffe élevées et dans des conditions de régimes thermiques non-isothermes, un dispositif ATG à l'École des Mines d'Albi permettant d'atteindre de telles conditions a été utilisé.

L'équipement ATG Mines-Albi, représenté dans la figure 2.8, est formé de trois parties principales :

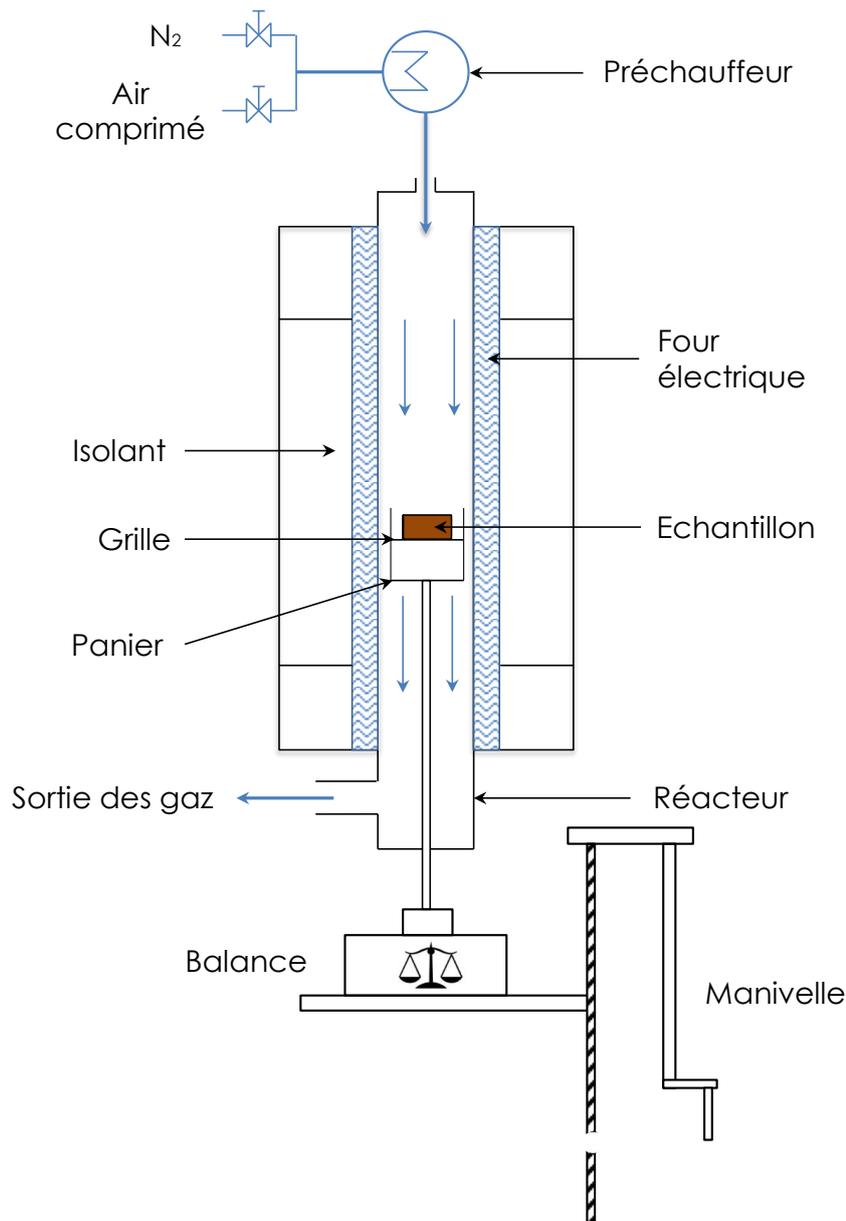


Figure 2.8 : Représentation schématique du dispositif ATG Mines-Albi.

- le système de chauffe constitué d'un préchauffeur de gaz à l'entrée du réacteur et d'un four électrique le long du réacteur,
- le système de contrôle des débits de gaz, à l'entrée du réacteur, constitué de deux débitmètres de contrôle. Un débitmètre relié à l'azote et un autre relié à l'air comprimé,
- le système de pesée constitué d'une balance électronique de précision $\pm 0.1 \text{ mg}$. Trois tubes en céramique, de 1 m de longueur et 2.4 mm de diamètre, sont fixés sur un support métallique posé sur la balance. Ces trois tubes soutiennent un panier en platine de 50 mm de diamètre. Une paroi latérale constituée d'une grille (mailles de 500 μm) entoure le panier. L'échantillon de biomasse est posé

sur une grille fixé en-dessus du panier.

La longueur du réacteur, en alumine, est de 2 m avec un diamètre de 75 mm. Le contrôle de température s'effectue indépendamment sur trois zones pour assurer l'homogénéité de la température le long du réacteur.

Dans ce type d'essais, le réacteur et les gaz introduits sont chauffés jusqu'à atteindre la température de consigne. Ensuite à l'aide d'un système manivelle, la grille contenant l'échantillon est introduite au centre du réacteur (à environ 1 m du bas) en moins de 15 s. La mesure de la perte de masse est réalisée avec une fréquence de 10 Hz (une mesure chaque 0.1 s). Les courbes TG et DTG, sans et avec lissage, sont tracées en fonction du temps, comme le montre la figures 2.9.

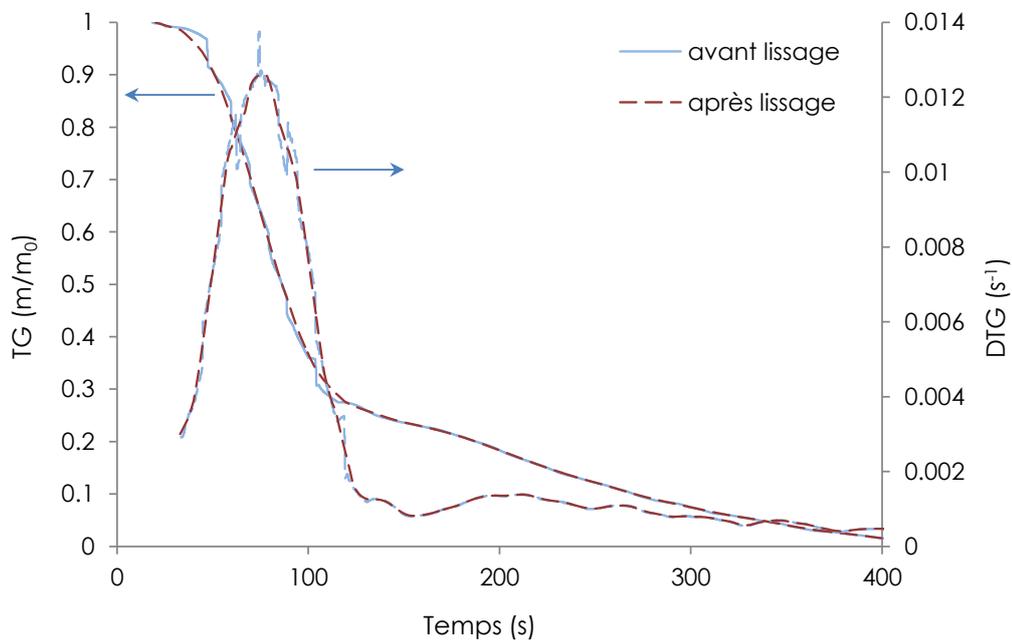


Figure 2.9 : Exemple de courbes TG et DTG pour un essai ATG Mines-Albi, sans et avec lissage.

Les premiers secondes qui correspondent à l'introduction de l'échantillon dans le réacteur sont exclues des courbes TG et DTG. Sur la figure 2.9, on remarque que la courbe de perte de masse (TG) présente des discontinuités. La technique de lissage polynomiale par la méthode des moindres carrés est utilisée ici pour le lissage de la courbe. Cette méthode consiste à rechercher une fonction polynomiale, pour chaque \mathcal{N} éléments, qui minimise l'écart entre le polynôme et les points de mesure par la technique des moindres carrés. Les courbes TG sont lissées avec un $\mathcal{N} = 120$ pour une température du four de 400°C et un $\mathcal{N} = 30$ pour 600°C. Les courbes DTG sont calculées en utilisant les courbes lissées de TG et ensuite un lissage est appliqué avec $\mathcal{N} = 70$ pour 400°C et $\mathcal{N} = 30$ pour 600°C.

2.3 Mesure de températures au cœur d'une particule

Des essais complémentaires ont été réalisés dans les deux dispositifs afin de mesurer les températures à l'intérieur d'une particule au cours de sa dégradation. Deux thermocouples de diamètre 0.5 mm ont été insérés dans une particule cylindrique de bois de 12 mm de diamètre, comme l'illustre la figure 2.10. Le premier thermocouple est situé à l'axe et le second à 2 mm de la surface latérale de la particule.

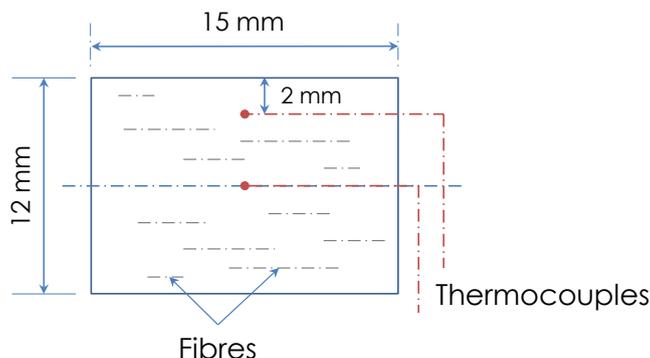


Figure 2.10 : Position des thermocouples à l'intérieur de la particule de 12 mm de diamètre.

Les températures au cœur de la particule sont mesurées dans les mêmes conditions opératoires que lors des essais de mesure de perte de masse. La mesure de la perte de masse et celle des températures au cœur de la particule sont réalisées séparément pour éviter les perturbations qui peuvent être causées par les thermocouples sur la mesure de la perte de masse.

3 Mise en place des essais

3.1 Description des particules de bois

Les échantillons sont constitués de particules cylindriques de bois de pin. Ce choix nous permet d'obtenir des échantillons plus homogènes en taille et en composition que les plaquettes forestières. Toutes les particules ont une longueur de 15 mm et elle sont dénommées par leur diamètre. Trois particules de diamètre différent ont été testées : 4, 8 et 12 mm, qui correspondent à des masses, respectivement, de 105 – 115 mg, 370 – 390 mg et 850 – 870 mg (figure 2.11). L'orientation des fibres est parallèle à l'axe du cylindre des échantillons. Les analyses immédiate et ultime du bois des échantillons utilisés dans nos essais sont détaillées dans le tableau 3.1.



Figure 2.11 : Les particules cylindriques de bois de pins.

humidité (%)	10.5 ± 0.20
Analyse immédiate (%m sec)	
Matières volatiles	83.3 ± 0.50
Carbone fixe	15.4 ± 0.70
Cendres	1.3 ± 0.20
Analyse ultime (%m sec)	
C	52.2 ± 0.50
H	6 ± 0.25
N	0.1 ± 0.05
O (par différence)	41.7 ± 0.75
PCI (MJ/kg sur sec)	19.6 ± 0.12

Tableau 2.1 : Caractéristiques du bois utilisés dans les essais à l'échelle de la particule.

3.2 Effet du panier

Lorsque l'échantillon est posé directement sur un panier, ce dernier peut avoir une influence sur la dégradation de la particule du fait d'une limitation par les transferts de matière. Ainsi, une grille tressée en platine a été conçue pour suspendre l'échantillon au-dessus du panier (figures 2.4 et 2.8). Le panier en céramique pour les essais au CIRAD joue le rôle de lest.

Deux essais ATG-CIRAD (régime thermique isotherme) ont été effectués pour une particule de 4 mm de diamètre et dans une atmosphère présentant 10% d' O_2 . Dans le premier essai, la particule a été posée directement sur le panier en céramique et dans le second essai, la particule a été posée sur la grille en platine. Les courbes *TG* et *DTG* de ces essais sont représentées sur la figure 2.12. On remarque que lorsque la particule est suspendue sur la grille, sa perte de masse est plus rapide : il y a donc limitation par les transferts externes lorsque la particule est posée directement sur le panier. Les mêmes types d'essais ont été réalisés pour un régime thermique non-isotherme à Mines-Albi et pour une température du four de $600^\circ C$. D'après la figure 2.13, qualitativement, les mêmes effets du panier sont observés pour ces essais.

Dans tous les essais qui suivent, l'échantillon est toujours suspendu par une grille pour les deux types d'essais ATG.

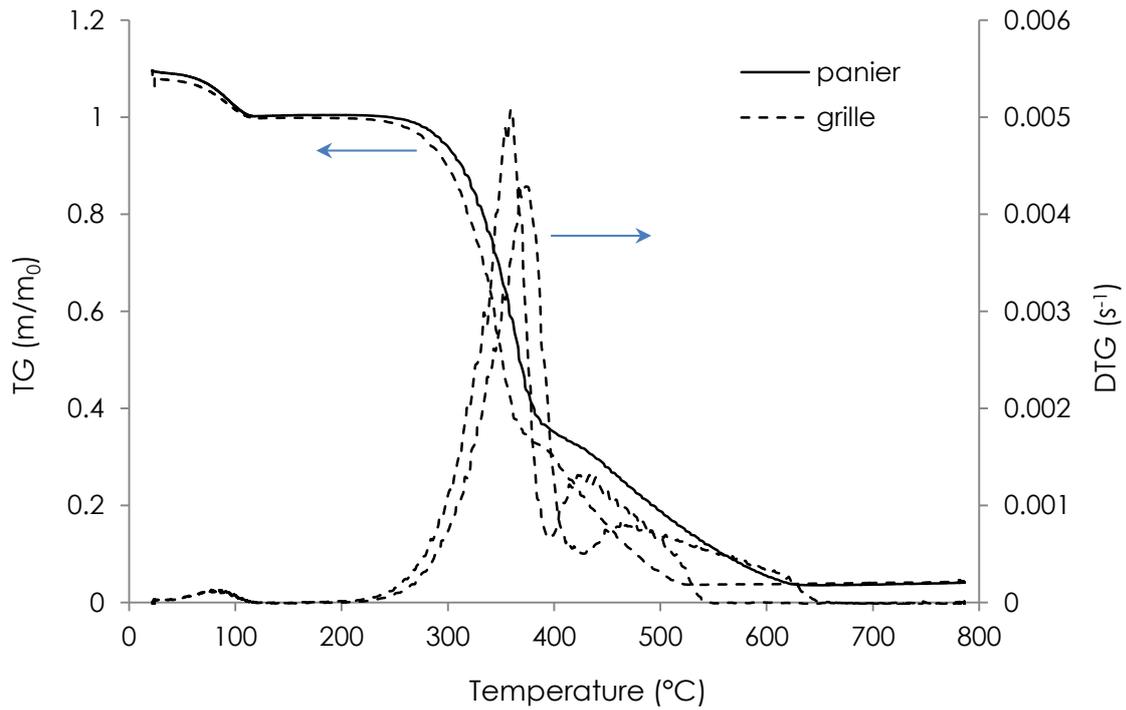


Figure 2.12 : Effet du panier sur les essais ATG CIRAD

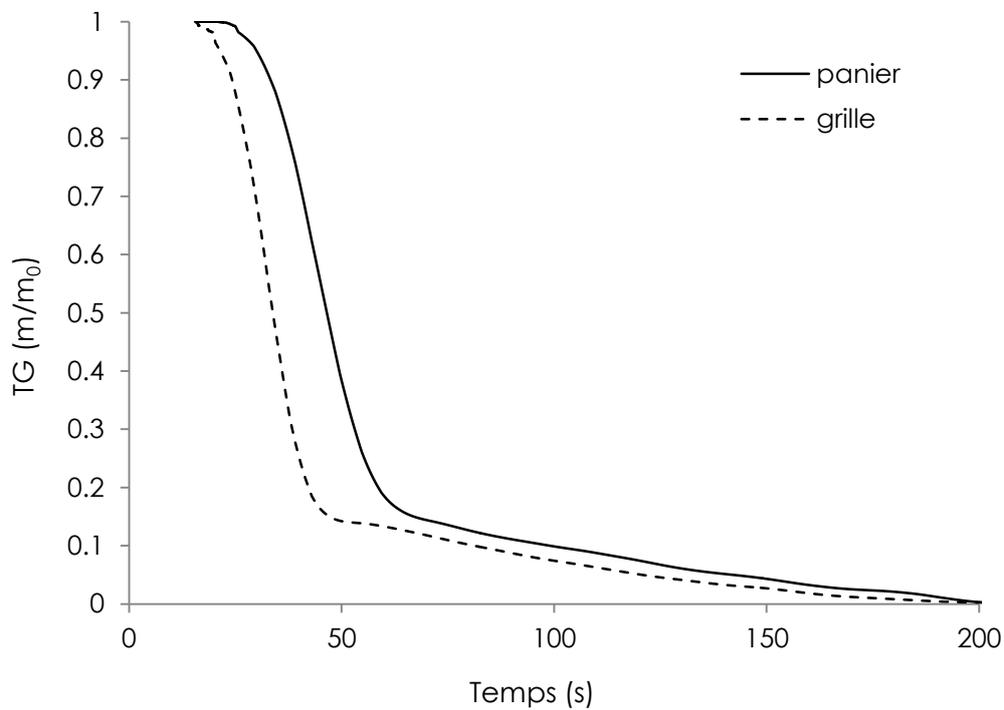


Figure 2.13 : Effet du panier sur les essais ATG Mines-Albi.

3.3 Effet du débit de gaz introduit

Des essais avec des concentrations molaires en O_2 de 0%, 10% et 20% ont été réalisés. Les concentrations sont ajustées à partir des deux débitmètres massiques reliés aux bouteilles de N_2 et O_2/N_2 (20/80).

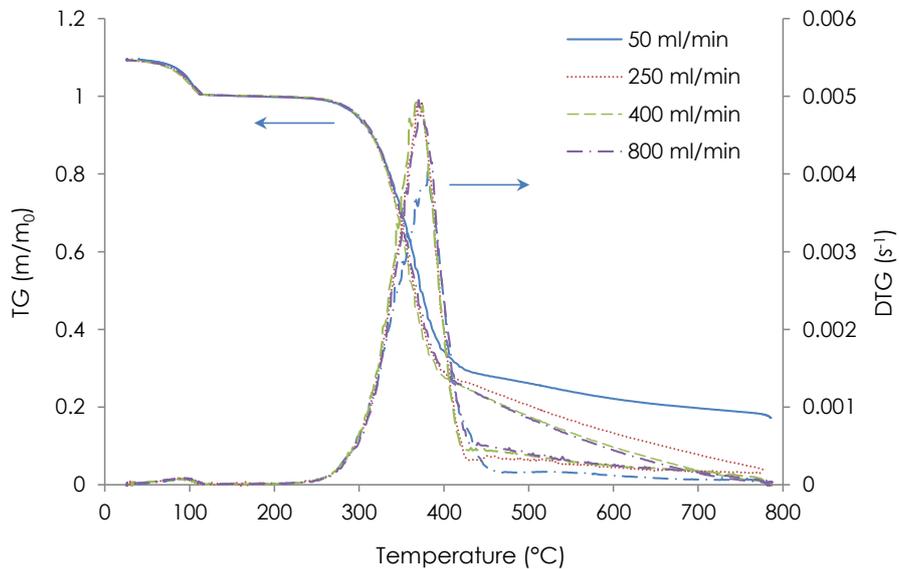


Figure 2.14 : *Effet du débit de gaz sur les essais ATG CIRAD.*

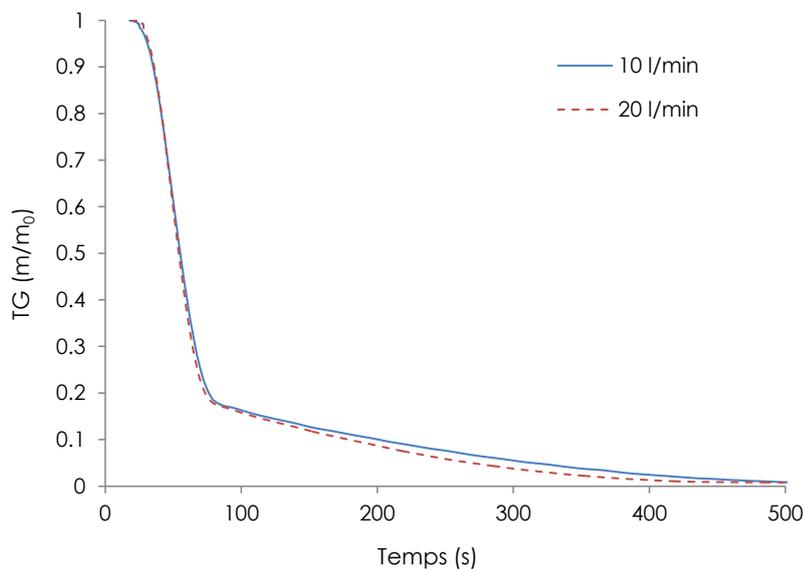


Figure 2.15 : *Effet du débit de gaz sur les essais ATG Mines-Albi.*

Si le débit de gaz oxydant est trop faible, il y a un risque de limitation par la stœchiométrie de l'oxydation et par les transferts externes de matière. Ainsi, différents essais ATG-CIRAD ont été effectués, pour une particule de 12 mm et

10% d' O_2 , en faisant varier le débit de gaz total (50, 250, 400 et 800 Nml/min). Les résultats sont présentés dans la figure 2.14.

On remarque qu'à partir de 400 Nml/min il n'y a plus d'influence sur les courbes TG et DTG et les limitations par la stœchiométrie et potentiellement les transferts thermiques externes de matière sont négligeables. Ces essais justifient le choix d'un débit de gaz de 400 Nml/min pour tous les essais ATG CIRAD qui suivent. En ce qui concerne les essais ATG Mines-Albi, un débit de 10 Nl/min a été choisi. D'après la figure 2.15, on remarque que pour un débit de 20 Nl/min la courbe de perte de masse est presque la même.

3.4 Essais de répétabilité

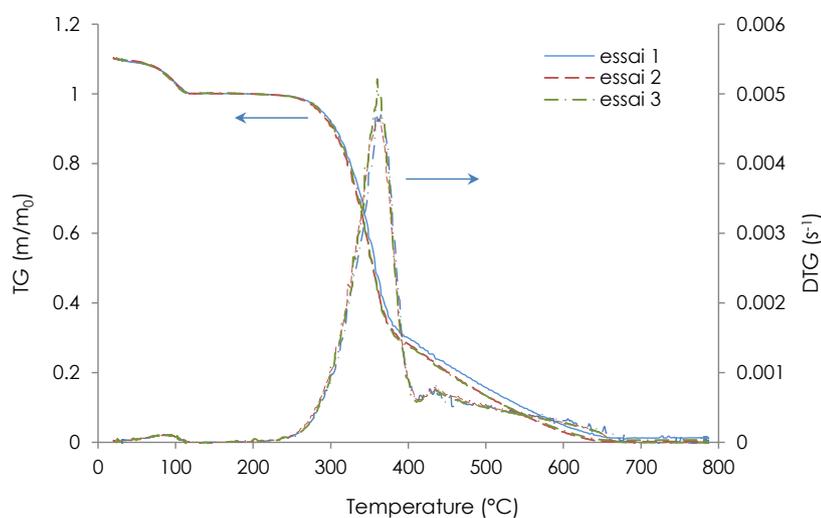


Figure 2.16 : Essais de répétabilité ATG CIRAD.

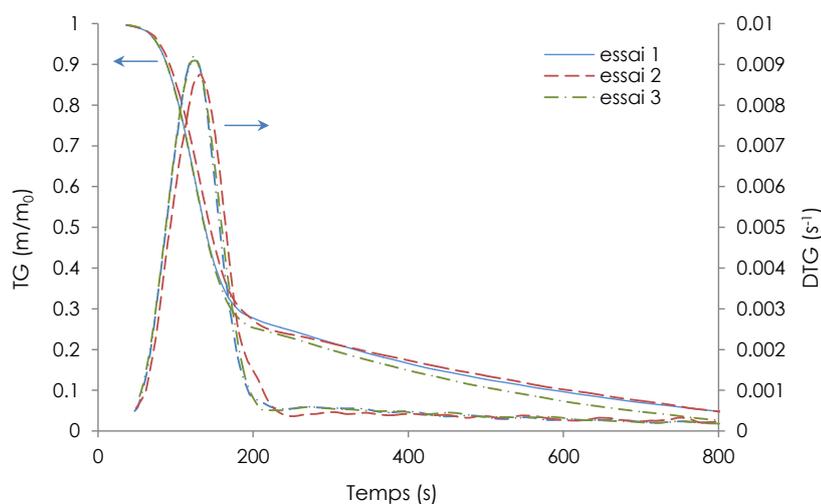


Figure 2.17 : Essais de répétabilité ATG Mines-Albi.

Afin de vérifier la fiabilité de nos résultats, un test de répétabilité consistant à mener une série de trois essais identiques a été réalisé pour les deux types d'essais (CIRAD et Mines-Albi) pour une particule de 8 mm et 10% d'O₂. La vitesse de chauffe est de 20°C/min pour les essais CIRAD et une température de four de 400°C pour les essais Mines-Albi. Les résultats représentés sur les figures 2.16 et 2.17 montrent que les courbes *TG* et *DTG* sont très proches pour les trois essais des deux dispositifs : les écarts restent inférieurs à 20% pour l'ensemble des essais.

4 Résultats

4.1 Effet de l'oxygène sur la dégradation

Récemment, la pyrolyse en présence d'oxygène a été beaucoup étudiée par analyse thermogravimétrique. Les résultats ont montré la présence de deux pics dans les courbes *DTG* en présence d'oxygène, contre un seul pic en milieu inerte [52–55, 101, 102]. Le premier pic a été lié à la phase de pyrolyse et d'oxydation du combustible et le second pic, à des températures plus élevées, à l'oxydation du char produit par la première phase.

En général, en présence d'oxygène la pyrolyse démarre plus tôt et sa vitesse est plus importante [7, 52, 53]. À noter que tous ces essais ont été effectués en régime thermique isotherme sur des échantillons finement broyés afin de réduire les limitations par les transferts. La figure 2.18 présente les courbes *TG* et *DTG* des essais en régime thermique isotherme (ATG CIRAD), pour une particule de 4 mm et sous différentes atmosphères : 0%, 10% et 20% d'O₂. On remarque que la phase de pyrolyse oxydante est produite dans une gamme de températures inférieure quand la concentration d'O₂ augmente. En outre, les pics de la phase de pyrolyse oxydante des courbes *DTG*, qui représentent la vitesse de réaction maximale, augmentent lorsque la concentration d'O₂ augmente. Dans une atmosphère avec 20% d'O₂, la vitesse de réaction maximale est environ 1.8 fois plus élevée que dans une atmosphère inerte (0% d'O₂), et cela est vrai pour les trois tailles de particules testées. Ohlemiller, cité dans [103], a expliqué que la phase de pyrolyse oxydante comprend une réaction endothermique de pyrolyse et une autre réaction exothermique d'oxydation. Cette dernière est responsable de l'accélération de la dégradation. En ce qui concerne le second pic dans les courbes *DTG*, lié à l'oxydation du char, d'après nos essais ATG-CIRAD, on remarque que ce pic n'apparaît que pour la particule de 4 mm.

Le bois est constitué essentiellement de trois composants : des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine, en plus de faibles quantités d'extractifs et de cendres [39, 53, 104–107]. Branca et Di Blasi [53] ont associé le plateau qui apparaît au début des courbes *DTG* à la dégradation des hémicelluloses, et le pic à la dégradation de la cellulose. D'après la courbe *DTG* de la figure 2.18, dans une atmosphère inerte, on remarque que la pyrolyse des hémicelluloses se produit entre 220°C et 340°C et la pyrolyse de la cellulose entre 340°C et 410°C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Yang et al. [108].

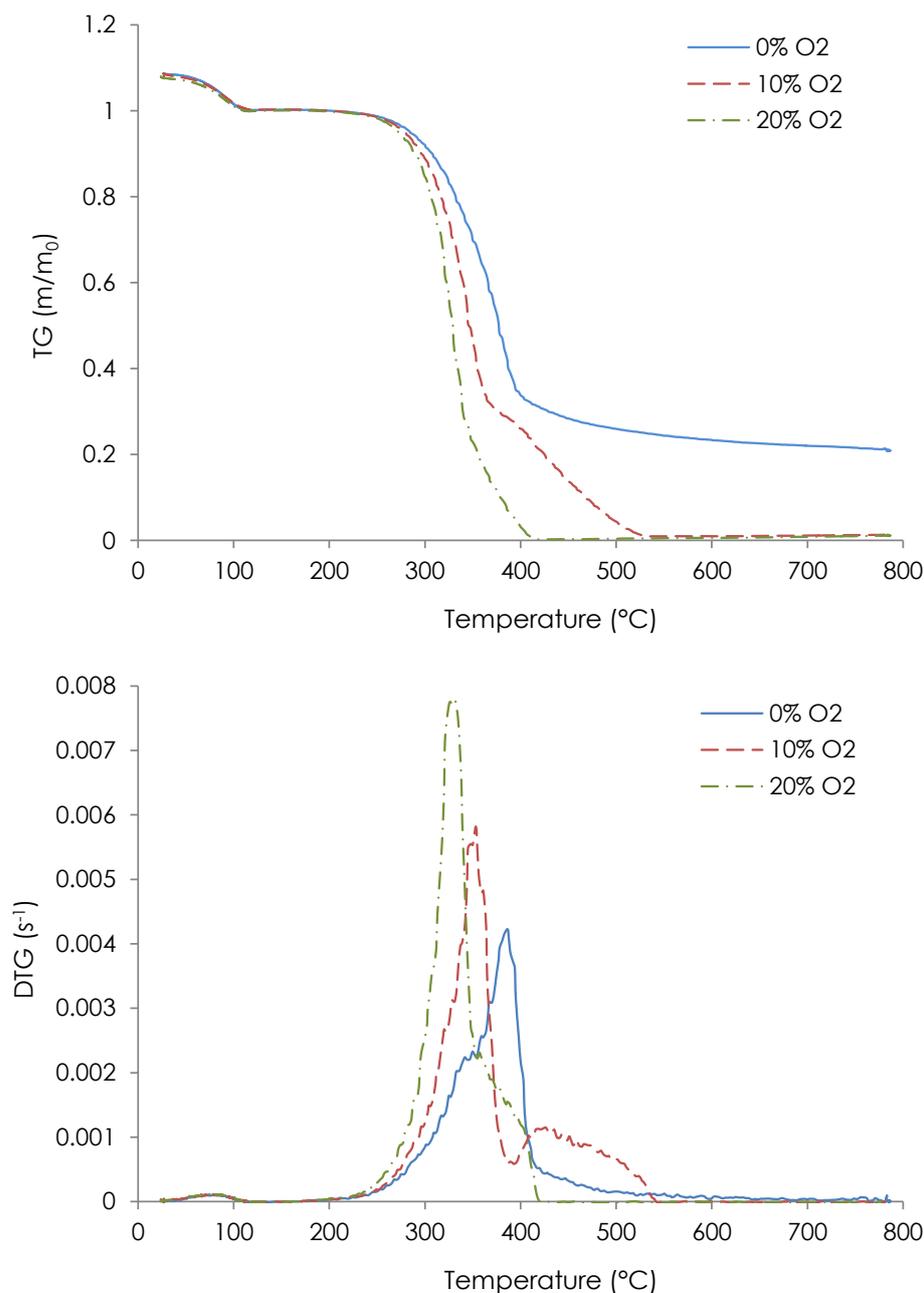


Figure 2.18 : Influence de la concentration d'oxygène sur la dégradation pour une particule de 4 mm, ATG CIRAD.

En présence d'oxygène, nos résultats montrent que le plateau lié à la dégradation des hémicelluloses disparaît avec l'augmentation de la concentration en O_2 . Anca-Couce et al. [3] ont attribué ce phénomène à une superposition des pics de dégradation des hémicelluloses et de la cellulose, provoquant une vitesse de réaction plus importante pour les concentrations en oxygène les plus élevées.

4.2 Effet de la taille de la particule sur la dégradation

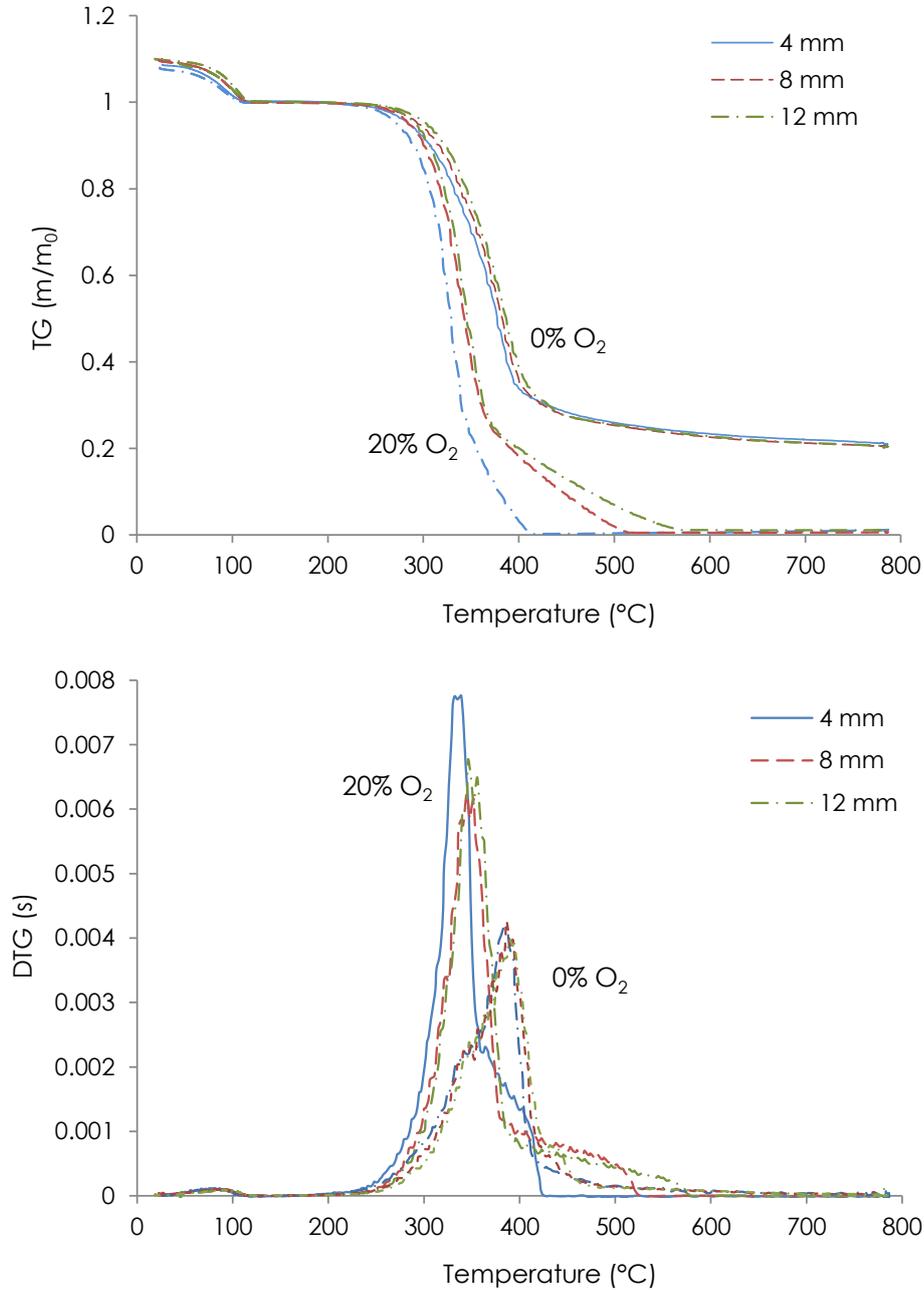


Figure 2.19 : Influence de la taille de particules sur la dégradation pour deux atmosphères : 0% et 20% d'O₂, ATG CIRAD.

La figure 2.19 présente les courbes TG et DTG des essais ATG CIRAD, pour les trois tailles de particules et dans deux atmosphères : 0% et 20% d'O₂. En milieu inerte, on remarque que la taille n'a pas d'influence sur la dégradation pour une vitesse de chauffe de 20°C/min et dans cette gamme de diamètre de particules. Cela peut s'expliquer par une vitesse de chauffe lente et des particules uniformes en température et en composition. En présence d'oxygène, on observe un démarrage

plus précoce de la phase de pyrolyse oxydante pour des tailles de particules plus petites, mais ces différences restent non significatives. Dans une même atmosphère, la vitesse de réaction maximale est identique pour les trois tailles de particules. Les différences les plus importantes sur les courbes apparaissent durant la phase de combustion du char : on observe que cette vitesse d'oxydation est limitée par la taille des particules.

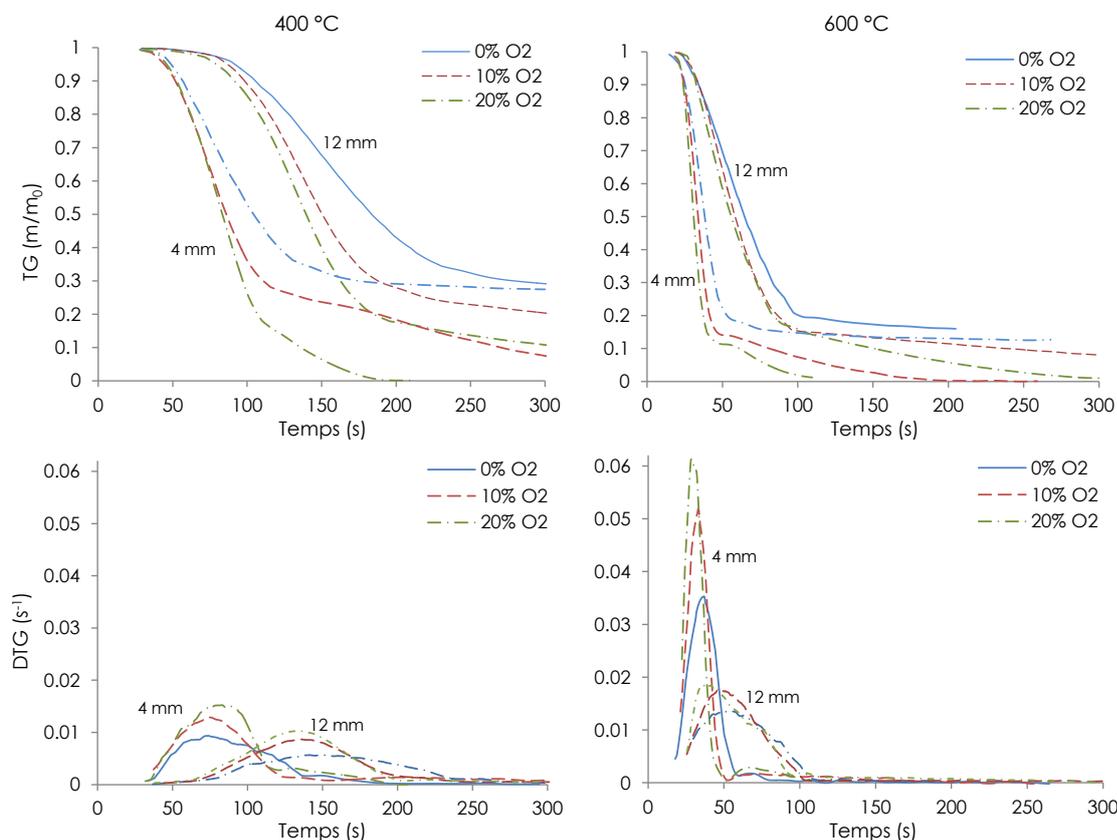


Figure 2.20 : Influence de la taille des particules pour les essais ATG Mines-Albi : à gauche les courbes TG et DTG pour 400°C et à droite pour 600°C.

L'influence de la taille des particules sur la phase de pyrolyse est plus importante pour des vitesses de chauffe élevées [40], lorsque le nombre de Biot est important (> 0.2). Dans le but de montrer l'effet de la taille de la particule sur la pyrolyse oxydante, des essais avec un régime thermique non-isotherme ($0.2 < Bi < 10$) ont été réalisés en utilisant l'ATG Mines-Albi. La figure 2.20 présente les résultats des essais obtenus sous différentes concentrations d'oxygène, pour deux températures de four (400 et 600°C) et deux diamètres de particules (4 et 12 mm). Contrairement au régime thermique isotherme, on remarque que la taille de particule a une influence importante sur les phases de pyrolyse oxydante et d'oxydation du char. La conversion ralentit lorsque la taille de la particule augmente pour les deux températures de four. À 600°C (figure 2.20) et pour les trois concentrations en oxygène, on constate que le temps nécessaire à la conversion d'une particule de 12 mm est environ le double du temps nécessaire à la conversion d'une particule de 4 mm. En outre, les pics des

courbes *DTG* diminuent avec l'augmentation de la taille de particules. Les mêmes résultats qualitatifs ont été obtenus par Haydary et al. [56].

Pour les essais réalisés en régime thermique non-isotherme aux Mines-Albi, le nombre de Biot ainsi que les vitesses de chauffe sont plus élevés lorsque la température de consigne augmente. En passant de 400 à 600°C les transferts thermiques externes par convection et par rayonnement sont plus importants. Les résultats de la figure 2.20 montrent que le temps nécessaire à la conversion est divisé par deux et les pics *DTG* augmentent de 2 à 3 fois en passant de 400 à 600°C. Ceci s'explique par l'augmentation de la vitesse de chauffe à haute température. Quand à l'effet du nombre de Biot, il peut être observé par l'influence de la taille de particules qui est plus importante en augmentant la température du four. En effet, à 400°C, les pics *DTG* obtenus pour des diamètres de 12 mm sont environ 1.5 fois plus faibles que pour ceux de 4 mm ; et à 600°C, les pics sont environ 3 fois plus faibles. Dans le cas d'un régime thermique non-isotherme, les limitations par les transferts sont significatifs et influencent directement la conversion des particules. Logiquement, ces limitations sont plus importantes en augmentant la taille de la particule et le nombre de Biot, ou encore la vitesse de chauffe.

4.3 Comportement thermique de la particule

La figure 2.21 présente les profils de températures à l'axe et à 2 mm de la surface latérale d'une particule de 12 mm et la courbe *TG* pour une atmosphère avec 10% d'O₂ pendant un essai ATG CIRAD à 20°C/min. On remarque que les températures à l'intérieur de la particule augmentent au début de l'essai, jusqu'à atteindre un point d'inflexion vers la fin de phase de pyrolyse oxydante, puis elles augmentent considérablement jusqu'à atteindre un plateau. Ensuite, les températures augmentent de façon linéaire durant la phase d'oxydation du char. Durant la phase de pyrolyse oxydante, on remarque que les deux profils de température à l'intérieur de la particule sont identiques : la particule est donc isotherme. Pendant la phase d'oxydation du char, une surchauffe de 30 – 40°C est observée au centre de la particule.

Sur la figure 2.21, on remarque que dès la fin de la phase de pyrolyse oxydante, la température à l'intérieur de la particule dépasse la température environnante. Cela peut être expliqué par l'existence de réactions exothermiques pendant la pyrolyse du bois [109, 110] ou aussi dans notre cas par des réactions d'oxydation du bois.

L'influence de la concentration en oxygène sur les profils de température au centre de la particule est présentée sur la figure 2.22. On remarque que l'influence de l'oxygène est prépondérante sur cette phase exothermique vers la fin de la phase de pyrolyse oxydante. La température maximale à la fin de la phase de pyrolyse oxydante augmente lorsque la concentration en oxygène augmente : 480°C pour 0% d'O₂, 520°C pour 10% d'O₂ et 530°C pour 20% d'O₂. De plus, le temps nécessaire pour atteindre cette température diminue lorsque la concentration en oxygène augmente : environ 130 s de différence entre 0% et 20% d'O₂.

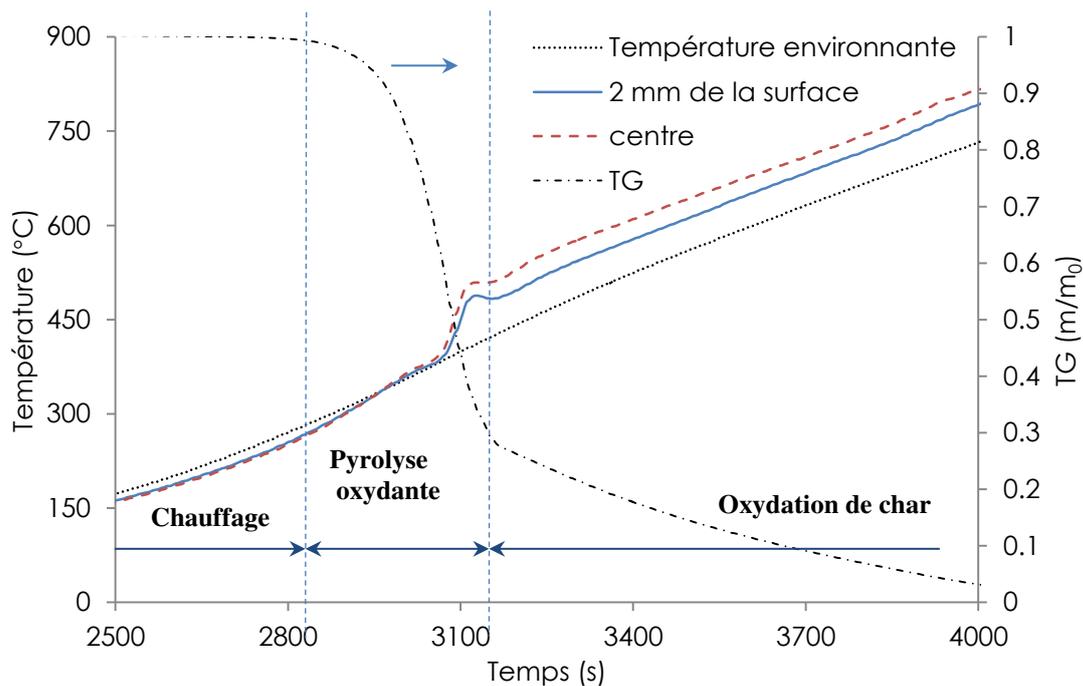


Figure 2.21 : Profils de températures à l'intérieur d'une particule de diamètre 12 mm ainsi que la courbe TG pour une atmosphère avec 10% d'O₂, ATG CIRAD à 20°C/min.

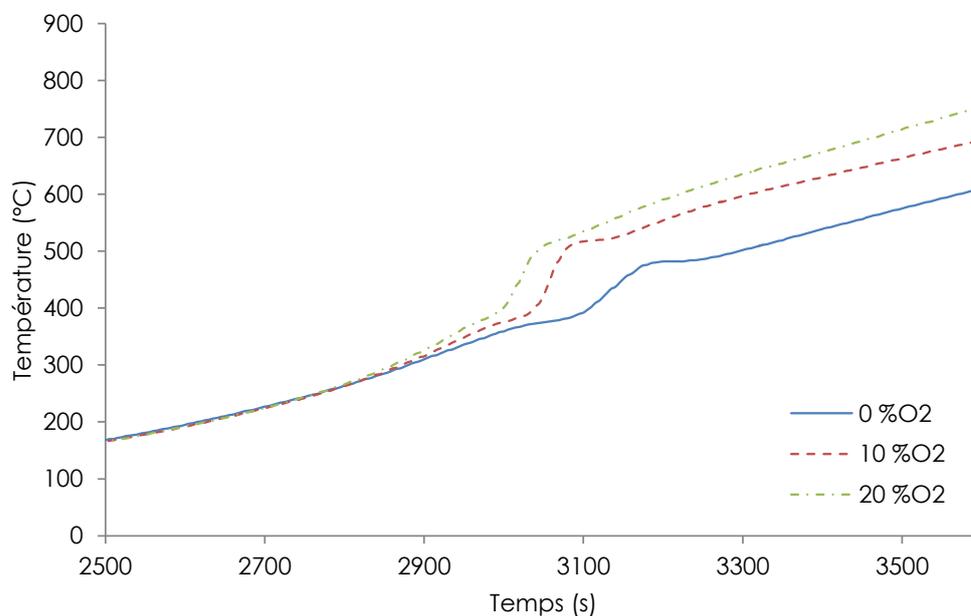


Figure 2.22 : Profils de températures au centre d'une particule de diamètre 12 mm pour les trois différentes atmosphères (0, 10 et 20% d'O₂), ATG CIRAD à 20°C/min.

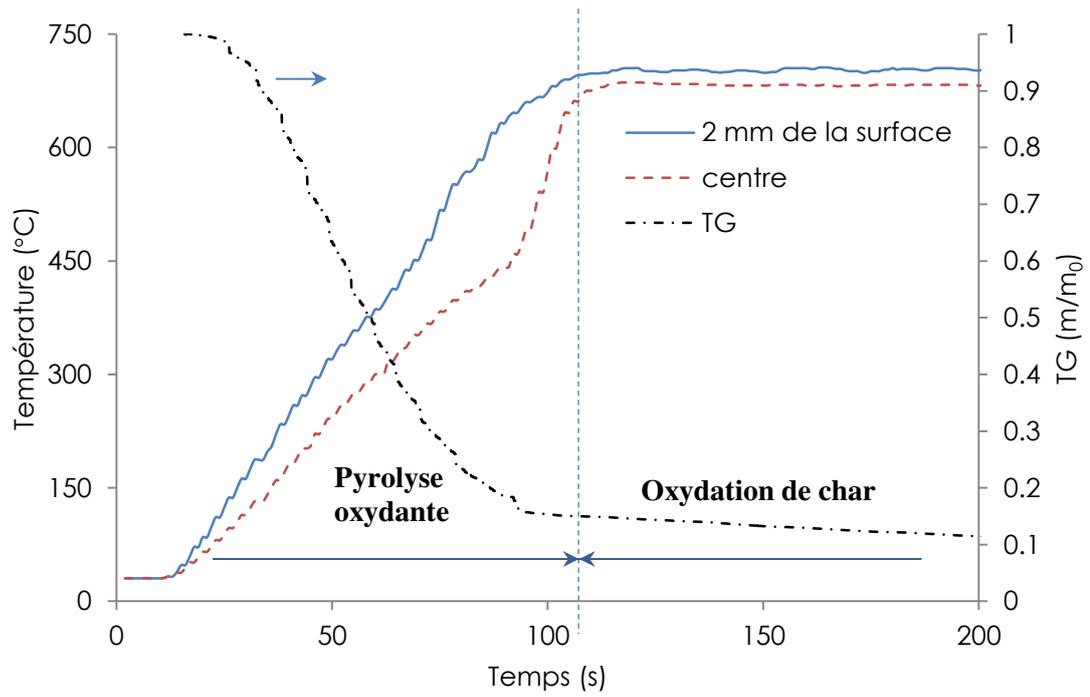


Figure 2.23 : Profils de températures à l'intérieur d'une particule de diamètre 12 mm et la courbe TG pour une atmosphère avec 10% d'O₂, ATG Albi à 600°C.

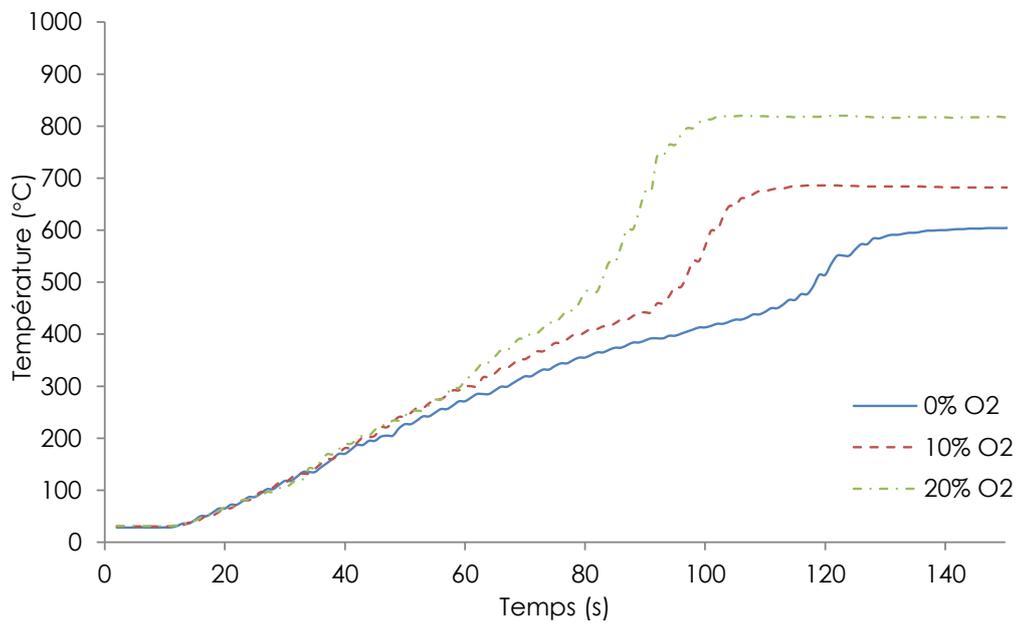


Figure 2.24 : Profils de températures au centre d'une particule de diamètre 12 mm pour les trois différentes atmosphères (0, 10 et 20% d'O₂), ATG Mines-Albi à 600°C.

En ce qui concerne les essais ATG Mines-Albi (régime thermique non-isotherme), la figure 2.23 (10% d' O_2 et une température du four de $600^\circ C$) montre que la température à l'intérieur de la particule augmente jusqu'à atteindre un point d'inflexion vers la fin de la phase de pyrolyse oxydante, puis elle augmente considérablement en dépassant la température du four jusqu'à atteindre une valeur qui reste constante durant la phase d'oxydation du char. Dès le début de la dégradation, une différence importante est observée entre les deux profils à l'axe et à 2 mm de la surface latérale pendant la phase de pyrolyse oxydante. Cette différence confirme que la dégradation de la particule est limitée par les phénomènes de transferts de matière et de chaleur dans le cas d'un régime thermique non-isotherme ($Bi > 0.2$). Mais, pendant la phase d'oxydation de char, la différence entre les deux températures est moins importante. La vitesse de chauffe de la particule peut être estimée à environ $430^\circ C/min$ pour cet essai. Pour ce type d'essai, l'oxygène joue aussi un rôle prépondérant sur les températures de réaction : d'après la figure 2.24, la température maximale est de l'ordre de $600^\circ C$, $685^\circ C$ et $820^\circ C$, respectivement, pour une atmosphère avec 0%, 10% et 20% d' O_2 . En outre le temps nécessaire pour atteindre cette température, comme dans le cas d'un régime thermique isotherme, diminue lorsque la concentration en oxygène augmente : 130 s, 110 s et 100 s, respectivement, pour une atmosphère avec 0%, 10% et 20% d' O_2 .

4.4 Comparaison Expériences/Modèles cinétiques de la littérature

Dans cette partie, nous proposons de comparer les résultats ATG CIRAD, pour un régime thermique isotherme, avec des modèles issus de la littérature.

Anca-Couce [1] a déterminé les constantes cinétiques en régime intrinsèque pour le bois de pin avec un schéma cinétique d'Ohlemiller. Les résultats de ce modèle sont présentés dans les figures 2.25, 2.26 et 2.27, respectivement, pour 0%, 10% et 20% d' O_2 et comparés avec les essais ATG CIRAD pour les trois tailles de particules. Les courbes du modèle d'Anca-Couce [1] sont établies à partir de l'équation suivante :

$$\frac{m(t)}{m_0} = \frac{m_b(t) + m_c(t)}{m_0} \quad (2.19)$$

Les masse m_b et m_c sont calculées à partir des données cinétiques du tableau 2.2 pour les trois réactions : pyrolyse du bois, oxydation du bois et oxydation du char.

Réaction	E ($kJ\ mol^{-1}$)	A (s^{-1})	n	n_{O_2}	ν_c	ν_a
Pyrolyse du bois	105	$10^{6.34}$	0.87	-	0.3	-
Oxydation du bois	127	$10^{8.72}$	0.63	0.72	0.3	-
Oxydation du char	124	$10^{6.55}$	0.56	0.68	-	0.03

Tableau 2.2 : Paramètres globaux des cinétiques des réactions selon Anca-Couce [1].

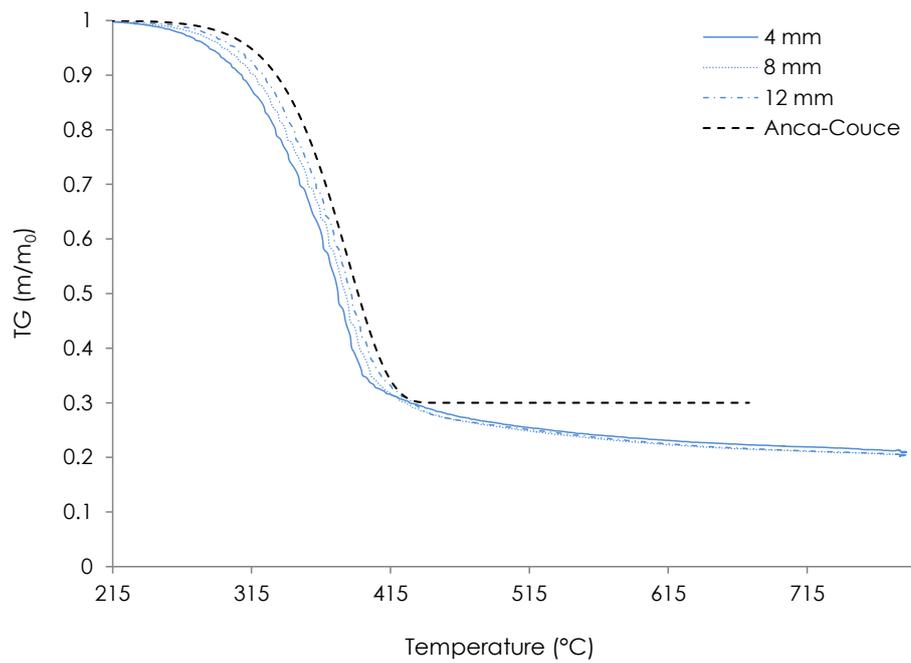


Figure 2.25 : Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle cinétique avec les constantes d'Anca-Couce [1] pour 0% d'O₂.

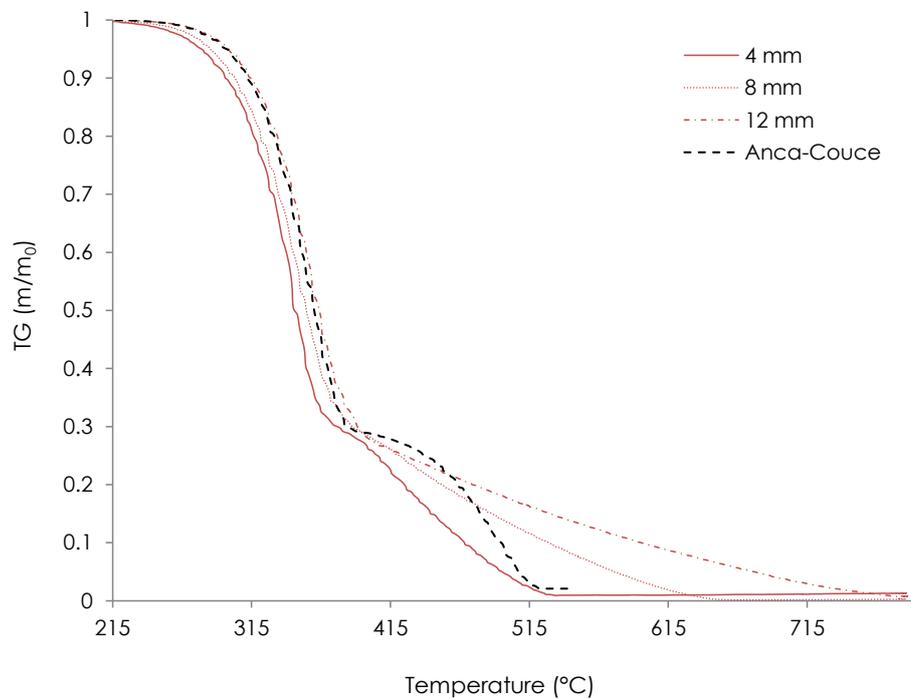


Figure 2.26 : Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle cinétique avec les constantes d'Anca-Couce [1] pour 10% d'O₂.

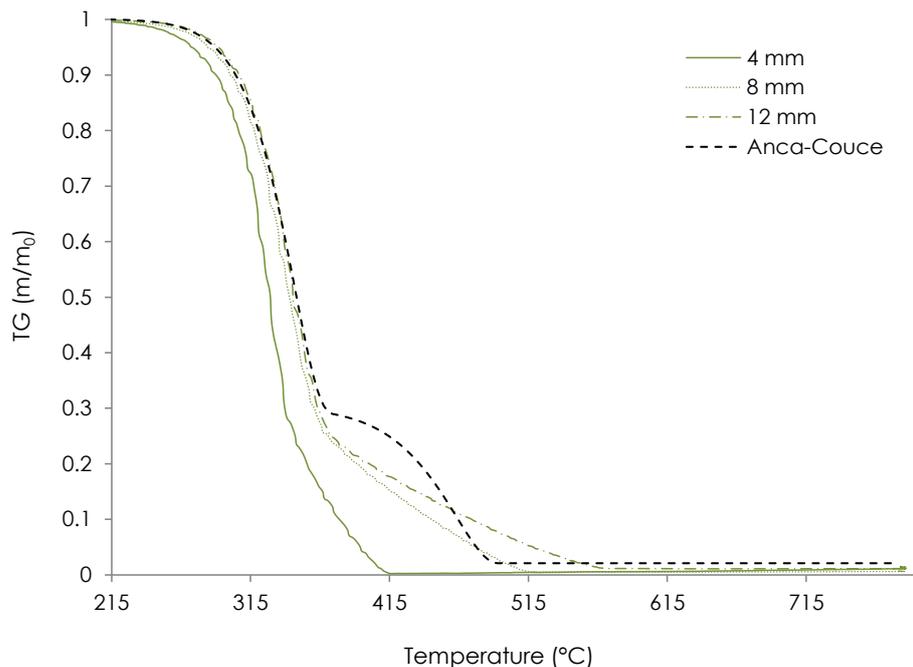


Figure 2.27 : Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle cinétique avec les constantes d'Anca-Couce [1] pour 20% d'O₂.

En milieu inerte (figure 2.25), le modèle reproduit correctement les résultats expérimentaux jusqu'à environ 440°C et moins bien pour des températures plus élevées. Anca-couce [1] a observé que l'utilisation d'un seul composant pour le bois ne permet pas de décrire la pyrolyse avec précision. Afin d'améliorer le modèle il est plus approprié d'appliquer un mécanisme de pyrolyse multi-composant, c'est-à-dire une réaction de pyrolyse pour chacun des pseudo-composants du bois, soit, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

En présence d'oxygène (figure 2.26 et 2.27), la superposition des courbes expérimentales et du modèle montre que ce dernier est valide uniquement pour la première phase de pyrolyse oxydante. Les cinétiques intrinsèques s'appliquent bien à la pyrolyse oxydante pour une faible vitesse de chauffe de 20°C/min et pour les trois tailles de particules (4, 8 et 12 mm en diamètre).

D'autre part, on remarque que le modèle ne reproduit pas les courbes expérimentales pour la phase d'oxydation de char. Cette phase dépend clairement de la taille des particules. Afin de modéliser l'oxydation de char, un modèle SCM a été appliqué en considérant la vitesse de réaction suivante :

$$r_{char} = \frac{\Omega M_C}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_r}} A_{sg} C_{O_2} \quad (2.20)$$

Les résultats du modèle SCM, comparés avec les courbes expérimentales pour les essais ATG CIRAD, sont présentés sur la figure 2.28 la figure 2.29, respectivement pour 10% et 20% d'O₂.

Paramètre	Valeur ou expression	réf.
diamètre des particules	$d_p = 4, 8 \text{ et } 12 \text{ mm}$	
diamètre du réacteur	$d_r = 20 \text{ mm}$	
débit gaz	$Q_g = 400 \text{ ml/min}$	
vitesse des gaz	$u_g = 0.0212 \text{ m/s}$	
Coefficient de diffusion	$\mathcal{D}_{O_2} = 2 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273}\right)^{1.81}$	[111]
viscosité dynamique du gaz	$\mu_g = 1.98 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{300}\right)^{2/3}$	[43]
masse volumique du gaz	$\rho_g = 1.23 \left(\frac{300}{T}\right)$	
nombre de Reynold	$Re = \frac{\rho_g u_g d_p}{\mu_g}$	
nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g \mathcal{D}_{O_2}}$	
vitesse de réaction intrinsèque de char	$k_r = 1.74 T_s \exp(-9 \times 10^3 / T_s)$	[57]
coefficient de transfert de masse	$k_f = \frac{\mathcal{D}_{O_2}}{d_p} (2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3})$	[57]
surface par unité de volume	$A_{sg} = 4/d_p$	
fraction volumique de l' O_2	$X_{O_2} = 0.1 \text{ et } 0.2$	
Concentration d' O_2	$C_{O_2} = \frac{\rho_g}{M_g} X_{O_2}$	
Ω	1.15	
$\rho_{c,0}$	120 kg/m ³	

Tableau 2.3 : Paramètres du modèle SCM correspondant aux essais CIRAD.

Les courbes du modèle SCM sont établies à partir de l'équation ci-dessous et des paramètres présentés dans le tableau 2.3 :

$$\frac{m_c(t)}{m_{c,0}} = 1 - \frac{1}{\rho_{c,0}} \int_0^t r_{char} dt \quad (2.21)$$

Dans ce modèle la température mesurée expérimentalement au cours du temps, est un paramètre d'entrée. Comme la température à l'intérieur de la particule est supérieure à la température environnante, une valeur constante de 150°C a été ajoutée à la température d'entrée du modèle. Les résultats de simulation montrent que les courbes de perte de masse dépendent du diamètre de la particule et les résultats sont proches des résultats expérimentaux dans les deux atmosphères à 10% et 20% d' O_2 .

En général, on peut déduire que pour les essais ATG CIRAD, la phase de pyrolyse oxydante est proche du régime intrinsèque, mais une fois que la phase de combustion du char démarre, un modèle de type SCM qui prend en compte l'effet de la taille de la particule est nécessaire pour pouvoir décrire cette étape.

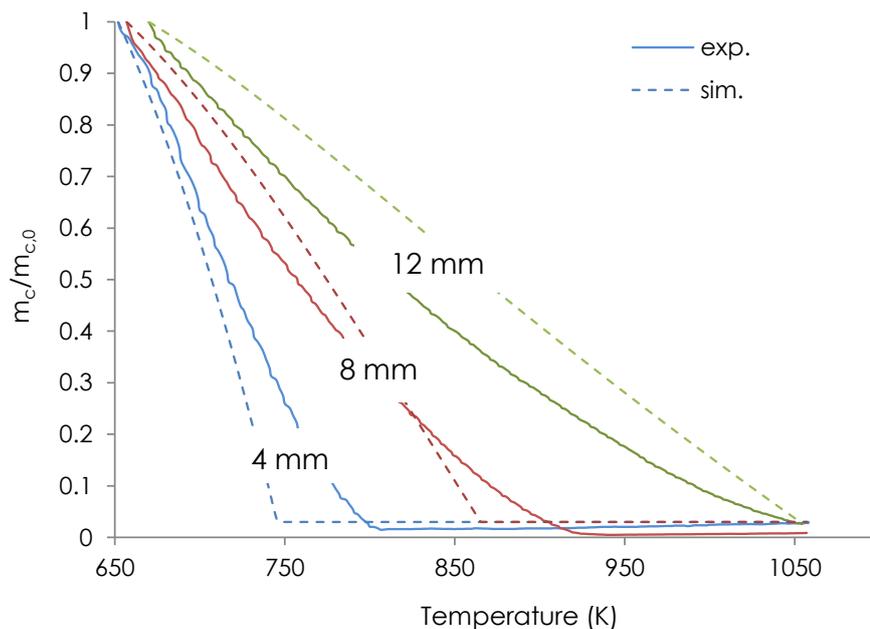


Figure 2.28 : Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle SCM pour la combustion d'une particule de char pour 10% d'O₂.

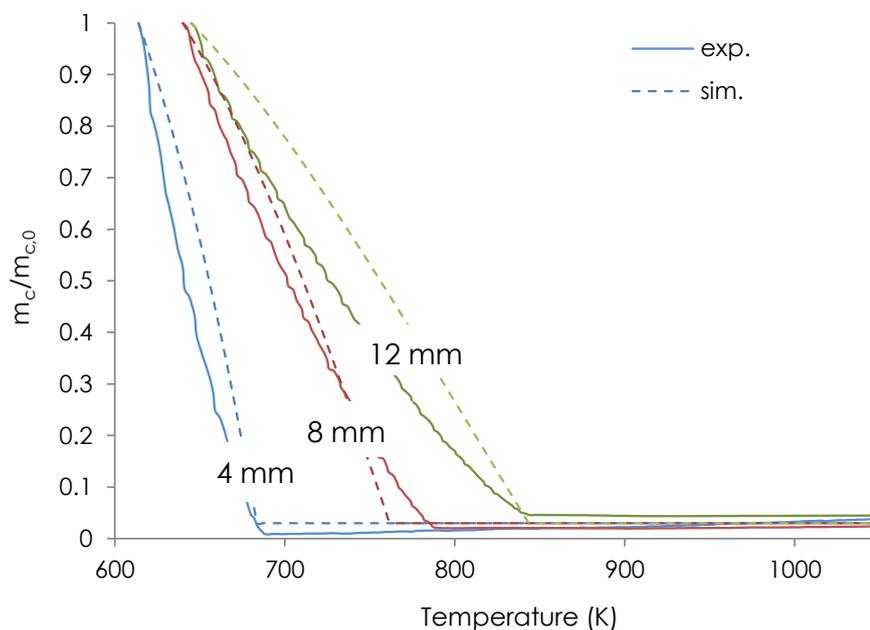


Figure 2.29 : Comparaison des essais ATG CIRAD avec le modèle SCM pour la combustion d'une particule de char pour 20% d'O₂.

Le modèle de la littérature pour le régime thermique isotherme a été validé par comparaison avec les résultats des essais ATG CIRAD. Cela nous permet de l'utiliser dans un modèle numérique Euler/Euler à l'échelle du lit où les cinétiques seront considérés en régime thermique isotherme.

La comparaison des essais expérimentaux obtenus en régime thermique non-isotherme aux Mines-Albi avec un modèle cinétique nécessite un travail supplémentaire. Cela nous permet de valider un modèle de particule, dans une approche Euler/Lagrange ou RPM, ou de valider des 'cinétiques apparentes' dans une approche Euler/Euler à l'échelle du lit, pour d'autres conditions opératoires où l'effet de la particule devient prépondérant dès le début de la dégradation de la biomasse.

5 Conclusion

Ce chapitre a décrit l'étude de la pyrolyse oxydante d'une particule de bois cylindrique isolée dans différentes conditions opératoires. L'objectif était de présenter l'influence de l'oxygène, de la taille de la particule, de la vitesse de chauffe et de la température sur la pyrolyse oxydante, au moyen de deux dispositifs expérimentaux capables de fonctionner dans deux régimes thermiques différents : particules isothermes et non-isothermes, correspondant à des chauffes lentes et rapides respectivement. Dans un réacteur industriel, la vitesse de chauffe est située entre ces deux cas.

Des essais préliminaires ont montré que si on place directement la particule sur le panier, sa dégradation est limitée par les phénomènes de transferts. Afin d'éviter l'effet du panier, les échantillons sont placés sur une grille qui réduit le contact de la particule avec son support lors des essais. D'autres types d'essais ont été effectués pour déterminer un débit minimum de gaz permettant de s'affranchir de la limitation par la stœchiométrie en présence d'oxygène. Enfin la fiabilité des résultats a été vérifiée par un test de répétabilité sur trois essais dans les mêmes conditions.

Pour les essais ATG CIRAD avec une faible vitesse de chauffe de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la particule est isotherme même pour un diamètre de 12 mm . Dans ce type d'essais, l'oxygène a une influence prépondérante sur la pyrolyse oxydante. Les pics des courbes *DTG* sont plus importants et apparaissent à des températures plus faibles lorsque la concentration en oxygène augmente. Le plateau de dégradation des hémicelluloses, bien marqué en atmosphère inerte (0% d' O_2), a disparu en présence d'oxygène à cause d'une superposition des réactions de chaque composé.

Les essais ATG Mines-Albi représentent les essais avec un régime thermique non-isotherme ($0.2 < Bi < 10$). Ces essais ont mis en évidence l'effet de la taille des particules sur la pyrolyse oxydante. La dégradation de la particule est plus lente pour les grandes tailles. À titre d'exemple, pour une température de four de 600°C , la durée de pyrolyse oxydante d'une particule de 12 mm est deux fois plus élevée que celle d'une particule de 4 mm . En augmentant la température du four, l'effet de la taille est plus important sur la dégradation car les transferts thermiques externes sont plus intenses.

Les mesures de températures au cœur d'une particule de 12 mm ont montré que la dégradation est limitée par les transferts thermiques uniquement en régime thermique non-isotherme ($Bi > 0.2$). En outre, nous avons observé que la phase de pyrolyse oxydante du bois était exothermique dans les deux cas de régime thermique isotherme et non-isotherme. Cette exothermicité est plus élevée lorsque la concentration d'oxygène dans l'atmosphère augmente.

Enfin, la comparaison des essais ATG CIRAD avec un modèle intrinsèque de la littérature a montré que dans nos conditions, la pyrolyse oxydante se produit en régime intrinsèque, et est indépendante de la taille de la particule. Par contre, l'oxydation de char, même à une faible vitesse de chauffe, nécessite d'être décrite à l'aide d'un modèle à cœur rétrécissant qui prend en compte l'effet de la taille de la particule et des résistances externes.

Chapitre 3

Étude expérimentale de la pyrolyse oxydante de bois en lit fixe

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de la pyrolyse oxydante de bois effectuée à l'échelle du lit. Dans un premier temps, nous présentons une synthèse bibliographique sur le smouldering contre-courant qui, nous le verrons, présente plusieurs similitudes avec notre étude. Puis les dispositifs expérimentaux (réacteur et ligne d'échantillonnage) et les méthodologies développées pour la réalisation des essais sont décrits. Finalement, les résultats en mode batch et en continu sont représentés, selon que l'alimentation en bois se fait en continu ou non. Le mode dit 'batch' nous permet de caractériser la zone d'oxydation en terme de vitesse de propagation et de composition des gaz produits. Les essais dits 'en continu' permettent de reproduire le fonctionnement d'un réacteur industriel. Ces essais ont pour objectif l'étude de l'impact du débit d'air et de la densité du bois (plaquettes/granulés) sur la pyrolyse oxydante.

1 Bibliographie

Le smouldering a été étudié, dans la plupart des cas, dans un lit fixe en mode de fonctionnement 'batch' : le front de réaction se propage dans le lit jusqu'à la consommation de la totalité du lit. Dans cette étude nous nous intéressons au smouldering à contre-courant où l'on retrouve une phénoménologie proche de celle rencontrée lors de la pyrolyse oxydante en lit fixe en mode batch.

Le débit d'oxydant introduit, souvent l'air joue un rôle prépondérant sur le smouldering. Selon Porteiro [8] le paramètre qui influence le plus n'est pas le combustible lui même, mais le débit massique d'air fourni. En général, la vitesse du front de combustion est exprimée à travers un débit de combustible consommé par unité de surface du réacteur, ou flux massique en $kg/(m^2s)$, afin de pouvoir comparer les vitesses de réaction de différents combustibles indépendamment de leurs masses volumiques en vrac. La figure 3.1 présente le flux massique de bois consommé en fonction du flux d'air selon Porteiro [8].

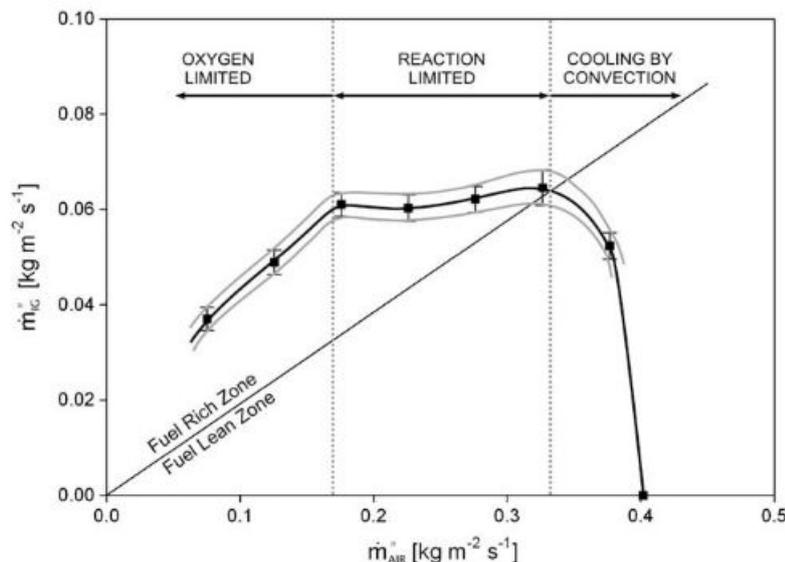


Figure 3.1 : Flux massique de bois consommé en fonction du flux d'air, selon Porteiro [8] : représentation des différentes phases de combustion et de la ligne de stœchiométrie.

On observe une première étape d'augmentation presque linéaire du flux massique de combustible avec l'augmentation du flux d'air, puis un plateau qui témoigne d'une vitesse de propagation constante. Finalement, une baisse importante du flux de combustible est observée pour des flux d'air importants jusqu'à une extinction à cause du refroidissement du front de réaction par convection. À noter que de nombreuses études [6, 8, 82, 112–116] font référence également à ces trois phases. Mais, les valeurs des flux d'air et de bois varient selon l'étude ; plusieurs paramètres peuvent influencer ces valeurs, d'une part, le combustible (type, humidité, taille des particules...), d'autre part, le réacteur (isolation, épaisseur de la paroi...).

Théoriquement, la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion stœchiométrique de bois est $1.25 \text{ kg } O_2/\text{kg bois}$ [6], soit $5.4 \text{ kg d'air}/\text{kg bois}$. La droite sur la figure 3.1 représente la condition stœchiométrique théorique ; au-dessus de cette ligne le mélange air-combustible est riche en combustible, c'est-à-dire pauvre en air et inversement au-dessous. En régime pauvre en air (riche en combustible), l'air injecté est entièrement consommé dans la zone réactionnelle [87]. La partie en aval de cette zone réactionnelle est constituée d'un résidu solide carboné appelé le char. Le char est donc inerte dans ces conditions en défaut d'oxygène et seules des réactions de craquage des goudrons peuvent avoir lieu. Ryu et al. [82] et Yang et al. [87] ont observé que l'augmentation du débit d'air provoquait une diminution de la production de char ; ils mettent en évidence la présence des réactions hétérogènes entre le char et l'oxygène qui amènent l'énergie nécessaire au processus.

Par ailleurs, la prédiction de la production de char pour des conditions opératoires données reste complexe et dépend de nombreux paramètres. Nos essais expérimentaux, par la suite, apporteront des informations sur la production de char par la pyrolyse oxydante (en défaut d'air).

Ryu et al. [82] ont observé que la vitesse de propagation du front de réaction est inversement proportionnelle à la masse volumique du combustible en vrac. Elle est, pour un bois de densité en vrac de 181 kg/m^3 , environ quatre fois plus élevée que pour un bois de densité 715 kg/m^3 . Les mêmes tendances ont été également observées par Horttanainen et al. [114].

Un autre paramètre qui peut influencer la vitesse de propagation du front de combustion est le préchauffage de l'air à l'entrée du réacteur. Van der Lans et al. [117] ont remarqué une augmentation de la vitesse de propagation du front de réaction en préchauffant l'air de 20 à 140°C . À noter, que le préchauffage de l'air peut, dans certaines conditions, provoquer une inflammation instantanée; les essais ne peuvent plus dans ce cas être interprétés en terme de vitesse de propagation d'un front de réaction. Zhou et al [113] ont observé également une augmentation de la vitesse de propagation du front de réaction et des températures en augmentant la température de l'air introduit dans le réacteur. L'introduction de l'air préchauffé favorise le séchage du combustible avant son oxydation.

La pyrolyse oxydante en lit fixe met en jeu de nombreux phénomènes et beaucoup de paramètres peuvent influencer le processus. Les objectifs principaux de la présente étude sont cités ci-dessous :

- Accéder à une compréhension fine du comportement de la ZO dans le lit par la mesure des températures et l'établissement des bilans massiques expérimentaux.
- Étudier l'impact des conditions opératoires - débit d'air injecté et densité du bois - sur la pyrolyse oxydante en lit fixe continu,
- Fournir des données expérimentales afin de valider par la suite un modèle à l'échelle du réacteur. Nous avons étudié en particulier l'effet thermique de la paroi du réacteur sur le comportement de la zone d'oxydation.

Nous avons utilisé le réacteur CFiB (**C**ontinuous **F**ixed **B**ed) qui a été développé au CIRAD à partir de 2003 afin d'étudier la gazéification de particules de char en lit fixe continu dans le cadre de plusieurs thèses [118–120]. Ensuite, le réacteur CFiB a été modifié et adapté dans le cadre de la thèse de Milhé [20] pour permettre l'étude la pyrolyse oxydante de plaquettes forestières en lit fixe continu.

2 Dispositifs expérimentaux

2.1 Le réacteur CFiB

Le dispositif expérimental CFiB est présenté dans la figure 3.2. Il est composé de plusieurs systèmes : le tube réacteur, le système d'alimentation et le système d'extraction.

2.1.1 Tube réacteur

Le réacteur est un tube en acier inoxydable réfractaire de 20 cm de diamètre et de 160 cm de hauteur. Il comporte des piquages disposés suivant une forme hélicoïdale le long du réacteur.

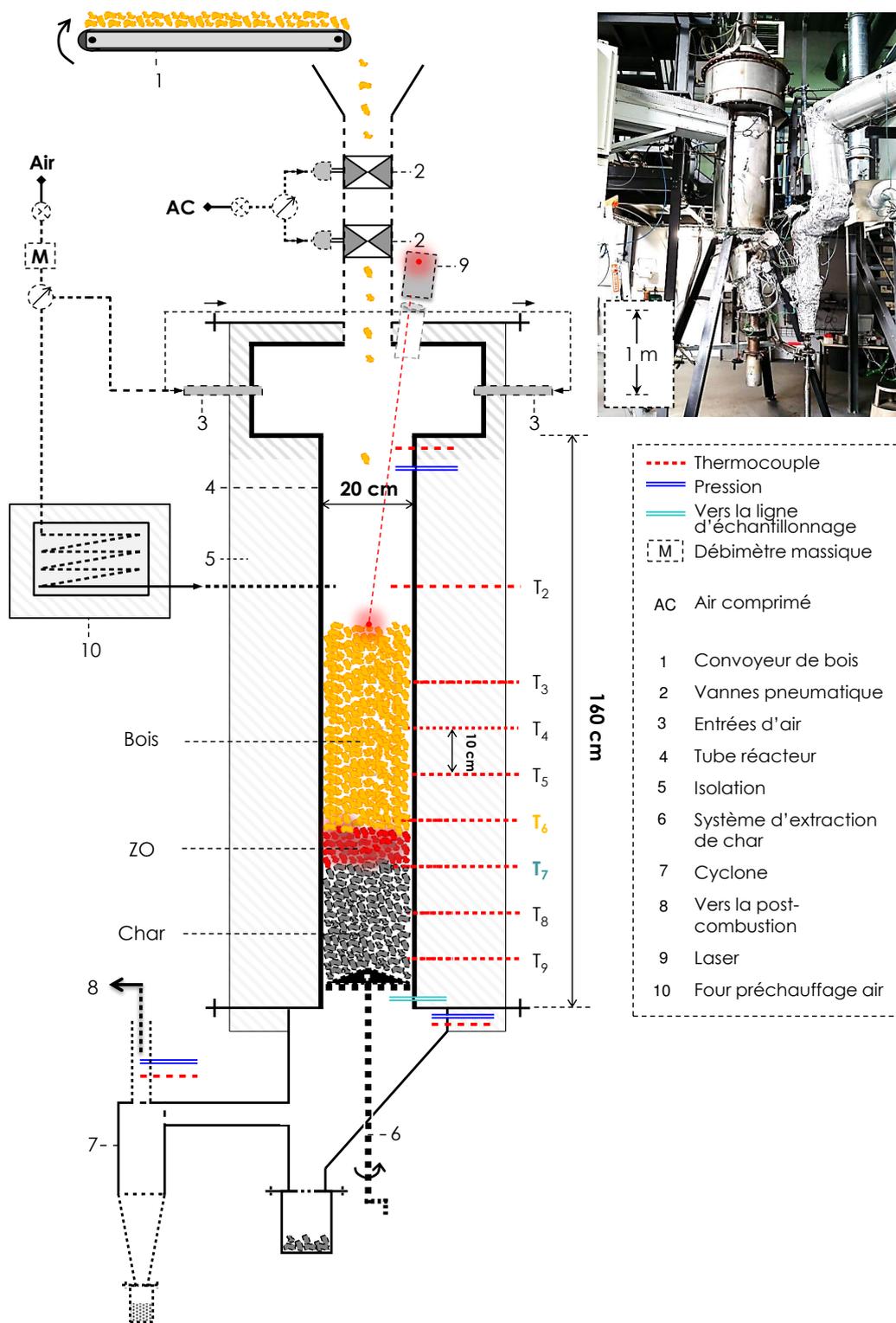


Figure 3.2 : Schéma du réacteur CFiB.

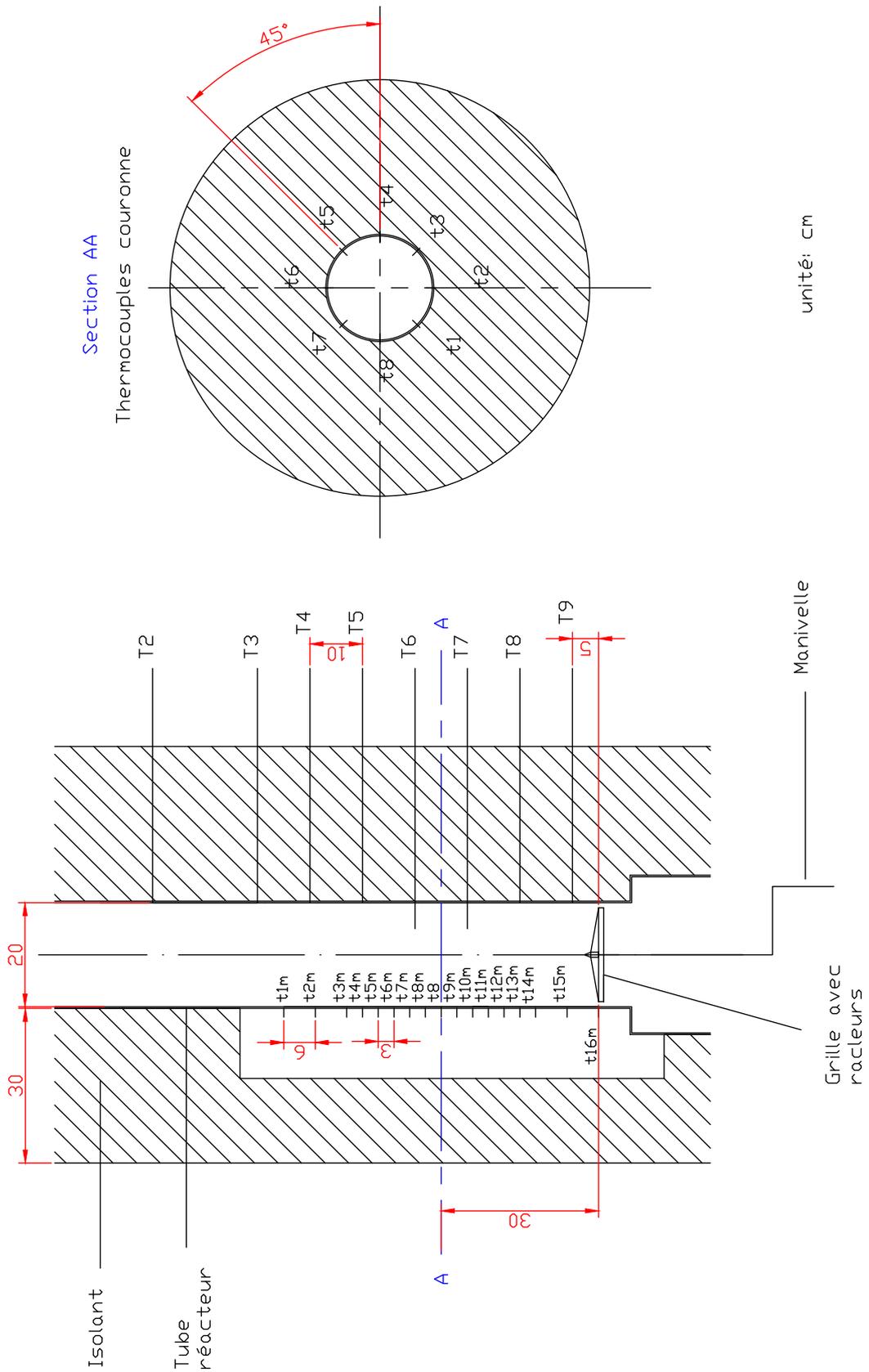


Figure 3.3 : Schéma du tube réacteur CFiB avec les différents thermocouples.

L'espace entre deux piquages successifs est de 10 *cm*. Ces piquages abritent des thermocouples de types K permettant la mesure des températures à l'intérieur du réacteur. Afin de pouvoir mesurer les températures de la paroi extérieure du tube réacteur, 40 thermocouples ont été soudés sur le réacteur, comme le montre la figure 3.3. On peut y distinguer trois séries de thermocouples :

- T_2 à T_9 : introduits dans le lit à travers les piquages du réacteur.
- t_{1m} à t_{16m} et t_{1p} à t_{16p} : fixés le long de la paroi externe du réacteur. t_{im} sont diamétralement opposés à t_{ip} . La distance entre deux thermocouples successifs est de 3 *mm* entre t_{3m} à t_{14m} et de 6 *mm* pour les autres.
- t_1 à t_8 : fixés à la même hauteur, 30 *cm* de la grille, ils forment une couronne sur la surface externe du réacteur. L'angle entre deux thermocouples successifs est de 45°.

L'isolation thermique du réacteur est réalisée à l'aide d'une couche de 30 *cm* d'épaisseur de laine céramique qui recouvre entièrement sa surface latérale.

Des capteurs de pressions sont situés en amont et en aval du réacteur ainsi que dans la ligne d'évacuation des produits gazeux pour vérifier la présence éventuelle de bouchages dans le réacteur ou en aval.

2.1.2 Système d'alimentation

L'alimentation en bois s'effectue par le haut du réacteur. Les plaquettes forestières ou les granulés de bois sont disposés sur un convoyeur à bande de 2 *m* de longueur et 15 *cm* de largeur. La vitesse de convoyeur est constante et le débit d'alimentation dépend de la quantité de bois déposée.

Pendant l'alimentation, l'étanchéité du réacteur est assurée par la présence de deux vannes pneumatiques. Le convoyeur tourne lorsque la vanne du haut est ouverte et s'arrête au bout d'un temps défini. La vanne du haut se referme, puis celle du bas s'ouvre pour permettre l'introduction du bois dans le réacteur. L'alimentation est donc semi-continue. Les plaquettes ou les granulés de bois s'accumulent sur une grille, située à 15 *cm* au-dessus de l'extrémité basse du réacteur, pour former le lit.

La hauteur du lit est mesurée en continu à l'aide d'un laser. Le signal du laser relié au système d'alimentation permet de contrôler la hauteur du lit.

2.1.3 Système d'extraction

Au bas du réacteur, le dispositif d'extraction de char s'effectue manuellement à l'aide d'un bras racleur relié à la grille. En tournant la manivelle, le char raclé tombe dans l'espace entre la grille et la paroi interne du réacteur et il est récupéré en bas de l'installation dans un conteneur métallique. Une vanne pneumatique qui sépare le réacteur du conteneur assure l'étanchéité du système lorsque le conteneur est retiré pour pesage ou vidange.

À la sortie du réacteur, les gaz passent par un cyclone où ils sont débarrassés des particules solides avant d'être envoyés dans un réacteur de postcombustion. L'échantillonnage des produits gazeux est effectué au niveau d'un piquage disposé en dessous de la grille. Les tuyauteries jusqu'à la post-combustion sont chauffées à 350°C par des résistances électriques afin d'éviter la condensation des vapeurs de pyrolyse et un éventuel bouchage.

3.3.1. Schéma de l'échantillonnage

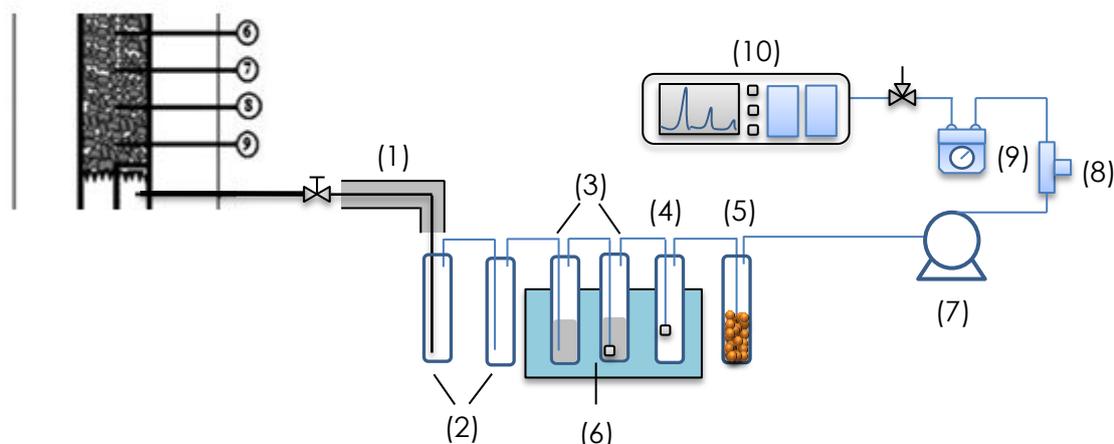


Figure 3.4 : Schéma de la ligne d'échantillonnage. (1) Ligne de prélèvement chauffée, (2) Bulleurs vides, (3) Bulleurs avec isopropanol, (4) Bulleur vide avec fritté, (5) Bulleur avec silicagel, (6) Bain cryostaté, (7) Pompe, (8) Débitmètre, (9) Compteur volumétrique, (10) Analyseur micro-GC

Une ligne d'échantillonnage (figure 3.4) a été développée pour quantifier la composition des gaz condensables (eau + goudrons) et permanents à la sortie du réacteur. Cette ligne d'échantillonnage est connectée au réacteur via le piquage situé en dessous de la grille supportant le lit fixe.

Cette ligne permet de prélever une partie des produits gazeux en sortie du réacteur, de condenser la plupart des composés organiques (goudrons) et l'eau, et d'analyser les gaz permanents en continu. Les gaz sont prélevés par une ligne de prélèvement qui est chauffée à 300 °C pour éviter la condensation des composés organiques et de l'eau. Ensuite, les gaz traversent six flacons bulleurs en série afin de piéger les condensables. Les deux premiers sont vides et à température ambiante : l'eau constitue la majeure partie des condensables dans ces deux flacons. Les trois bulleurs suivants sont plongés dans un bain refroidi à environ -20 °C : le premier contient de l'isopropanol, le second, contenant aussi de l'isopropanol, est muni d'un fritté en quartz et le troisième est équipé seulement d'un fritté. Ce dernier permet de recondenser l'isopropanol ou les composés organiques les plus volatils entraînés par le flux gazeux. L'isopropanol est utilisé ici afin de piéger les composés ayant une faible tension en vapeur, comme le benzène. Le dernier bulleur est rempli de silicagel afin de piéger les dernières traces d'eau et de protéger l'analyseur de gaz en aval.

Les gaz secs sont ensuite aspirés par une pompe, ils passent à travers un débitmètre, puis un compteur à gaz pour être finalement analysés en continu par chromatographie en phase gazeuse (micro-GC). La micro-GC, équipée de deux colonnes capillaires, permet de déterminer les concentrations en H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 toute les 1 min 40 s environ.

L'azote, inerte, est utilisé comme traceur pour déterminer le débit total des gaz permanents. Le débit des condensables (des goudrons et de l'eau) en sortie de réacteur est déterminé par pesée des quantités condensées sur la durée d'échantillonnage

dans les bulleux. La méthode Karl-Fisher permet de mesurer la teneur en eau dans l'échantillon.

2.3 Biomasse : Bois



Figure 3.5 : Les plaquettes forestières et les granulés de bois de pin.

	Plaquettes forestières	Granulés
Humidité (%)	9.8 ± 0.2	8 ± 0.2
Analyses immédiates (%m sec)		
Cendres	0.4 ± 0.2	0.4 ± 0.2
Matières volatiles	83.7 ± 0.5	83.3 ± 0.5
Carbone fixe (par différence)	15.9 ± 0.7	16.3 ± 0.7
Analyses ultimes (%m sec)		
C	49 ± 0.5	51.7 ± 0.5
H	7.2 ± 0.25	7.1 ± 0.25
N	0.1 ± 0.05	0.1 ± 0.05
O (par différence)	43.7 ± 0.75	41.1 ± 0.75
PCI (MJ/kg sur sec)	18.3 ± 0.12	19.1 ± 0.12

Tableau 3.1 : Analyses immédiates et ultimes des plaquettes forestières et des granulés de bois de pin

Deux types de bois ont été utilisés pendant les essais : les plaquettes forestières PF (résineux) et les granulés de bois de pin (figure 3.5) dont les analyses immédiates et ultimes sont représentées dans le tableau 3.1.

La masse volumique vrac des plaquettes est d'environ 220 kg/m^3 et celle des granulés 690 kg/m^3 , soit environ trois fois plus élevée que celle des plaquettes.

Sur la figure 3.5, on observe que les plaquettes forestières sont hétérogènes, en taille et en épaisseur, et que les granulés sont homogènes en taille : des cylindres de 6 mm de diamètre et 20 mm de longueur. Pour les plaquettes une distribution granulométrique a été établie selon la taille (plus grande dimension) et l'épaisseur (plus petite dimension). La distribution de taille a été réalisée à l'aide d'un tamiseur électrique selon la norme européenne "NFEN15149-1 : 2010" applicable pour des particules de taille égale ou supérieure à 1 mm . La taille des particules correspond dans ce cas à la taille des fentes de passage des tamis. Un échantillon de plaquettes de bois de 8 l a été utilisé pour déterminer cette répartition ; les résultats sont présentés dans la figure 3.6.

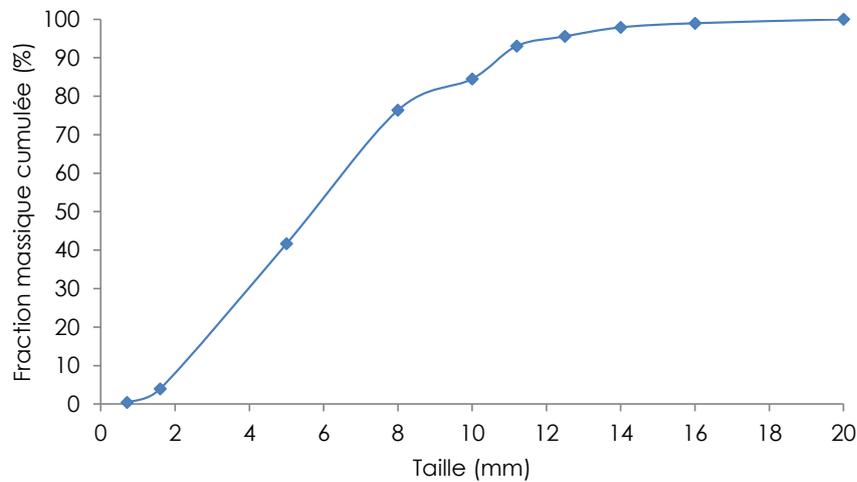


Figure 3.6 : Distribution de la taille des plaquettes forestières.

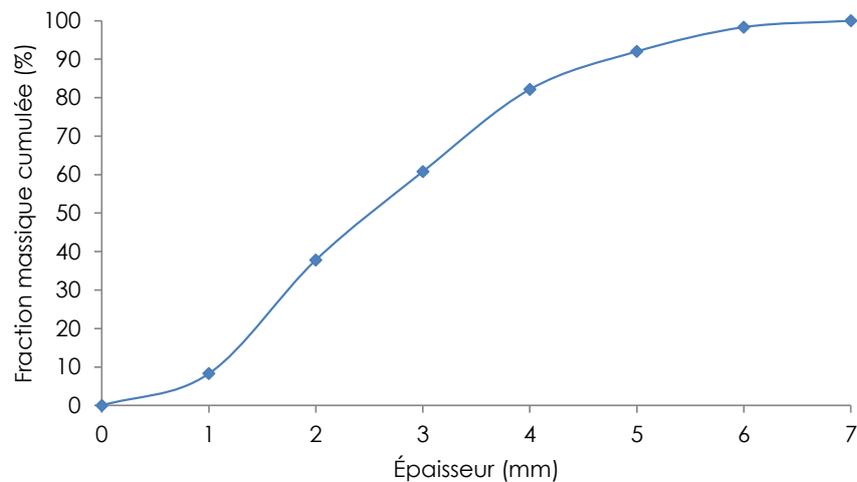


Figure 3.7 : Distribution de l'épaisseur des plaquettes forestières.

La distribution de l'épaisseur des plaquettes a été réalisée pour trois échantillons d'environ 12 g. Cette distribution a été réalisée manuellement, en mesurant l'épaisseur de chaque particule à l'aide d'un comparateur. Les résultats moyennés sont représentés dans la figure 3.7.

On remarque que 80% de la masse des particules ont une taille inférieure à 8 mm et environ 80% ont une épaisseur inférieure à 4 mm. Les particules ont une taille moyenne de 5.8 mm et une épaisseur moyenne de 2.6 mm.

3 Description d'un essai

3.1 Étape de démarrage

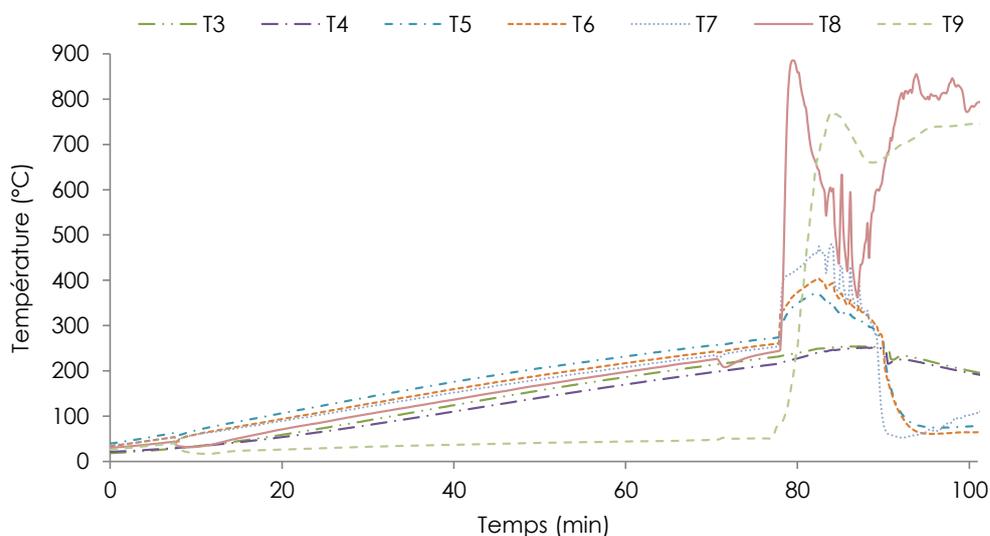


Figure 3.8 : Phase de démarrage d'un essai CFiB.

L'étape de démarrage d'un essai est nécessaire à la création de la zone d'oxydation. Un lit de char de hauteur environ 15 – 20 cm est introduit dans le réacteur. La surface du lit de char est à un niveau entre T_7 et T_8 (figure 3.2). Ce lit de char est balayé et chauffé par un débit d'air (90 Nl/min) à environ $1000^\circ C$, introduit au niveau de T_2 . Un préchauffeur électrique d'air a été utilisé dans ce but. La figure 3.8 présente les températures le long du réacteur au cours de la phase de démarrage des essais. Jusqu'à environ 77 min, On observe qu'elles augmentent lentement jusqu'à environ $250^\circ C$ à l'exception de T_9 . La combustion du char en surface du lit s'initie alors, et provoque l'augmentation brusque de la température T_8 (entre 77 et 79 min). Après observation de cette augmentation de température jusqu'à environ $900^\circ C$, l'air est alors injecté à température ambiante en haut du réacteur (figure 3.2).

Parallèlement, l'alimentation en bois est démarrée. Lorsque le bois frais recouvre T_7 , T_6 et T_5 , les températures baissent pour se stabiliser en dessous de $100^\circ C$. Simultanément, la température en T_9 augmente et se stabilise en rejoignant celle en T_8 à environ $750^\circ C$, indiquant que les gaz chauds issus des réactions dans le lit

réchauffent la partie basse du lit de char. On obtient alors un lit fixe constitué en haut de bois à basse température ($< 100^{\circ}\text{C}$) et en bas de char à haute température (à environ 750°C). En réalité, comme nous le montrerons plus loin, ce gradient de température est localisé dans une zone de faible épaisseur ($< 10\text{ cm}$) qui sépare les deux parties, bois et char, et qui est appelée zone d'oxydation ZO.

3.2 Fonctionnement en mode batch

Après l'étape de démarrage, le réacteur est rapidement rempli de bois jusqu'à une hauteur de 80 cm . La ZO va alors se propager dans le lit vers l'arrivée d'air, c'est-à-dire vers la surface du lit fixe : nous sommes en configuration de smouldering à contre-courant. Au passage de la zone d'oxydation sur un thermocouple, la température va augmenter brusquement. Les essais en batch permettent de mesurer l'évolution des températures le long du lit fixe statique pendant la remontée de la zone d'oxydation. Ainsi il est possible de déterminer la vitesse de la ZO. Connaissant la distance entre deux thermocouples successifs ($L = 10\text{ cm}$) et le temps τ en *min* entre les deux montées brusques en température de ces deux thermocouples, la vitesse de la ZO (u_{ZO} en *cm/min*) peut être déterminée comme suit :

$$u_{ZO} = \frac{L}{\tau} \quad (3.1)$$

L'évolution de la composition volumique des gaz permanents, pendant le passage de la ZO, peut également être mesurée au niveau d'un piquage du réacteur.

3.3 Fonctionnement en mode continu

Après l'étape de démarrage, le réacteur est rempli de bois jusqu'à la hauteur de 80 cm , comme dans le mode 'en batch'. On laisse la ZO se propager jusqu'à atteindre T_6 à une distance d'environ 35 cm de la grille. On extrait le char en bas et on continue à alimenter en bois par le haut de manière à conserver la position de la ZO.

En mode de fonctionnement continu, la hauteur totale du lit évolue en raison de l'alimentation en bois, du décendrage et des réactions. Par ailleurs, la position de la zone d'oxydation n'est à priori pas fixe en raison du décendrage et de la propagation du front de combustion vers le bois entrant. Ainsi pour maîtriser la hauteur du lit et la position de la ZO, nous avons mis en place des techniques de détection et de contrôle de ces deux données.

3.3.1 Contrôle de la hauteur du lit

La hauteur du lit fixe en mode continu diminue en raison de l'extraction de char et donc du déplacement global du lit vers le bas. Le tassement du lit à cause de la conversion du bois en char cause aussi une diminution permanente de la hauteur totale.

Dans l'ancienne configuration, pour permettre l'observation du niveau du lit, l'air introduit dans le réacteur était préchauffé à environ 150°C . Ainsi une différence de température était mesurée selon que le thermocouple de contrôle (placé à la hauteur moyenne du lit) était recouvert de bois (70°C) ou ne l'était pas (100°C). Le problème

est que selon plusieurs études [113,117], l'air préchauffé peut influencer le processus et plus précisément la vitesse de propagation du front de réaction.

Afin d'éviter cette perturbation, un détecteur laser dirigé vers la surface du lit a été installé au-dessus du réacteur. La valeur mesurée à chaque instant par le laser est envoyée au système d'alimentation en bois afin de permettre un réglage automatique du niveau du lit. Nous avons fixé une hauteur maximale et une autre minimale pour le lit. Lorsque la valeur mesurée est inférieure à la consigne minimale fixée pour le lit, l'alimentation est relancée et lorsque cette valeur est supérieure à la consigne maximale fixée, l'alimentation est arrêtée.

La figure 3.9 présente l'évolution de la hauteur du lit au cours d'un essai en continu. On remarque que lorsque la hauteur du lit est inférieure à 65 cm, l'alimentation est relancée jusqu'à une valeur maximale de 72 cm. Ici, la hauteur du lit est donc fixée entre 65 et 72 cm, c'est-à-dire que la surface du lit est située entre T_3 et T_2 .

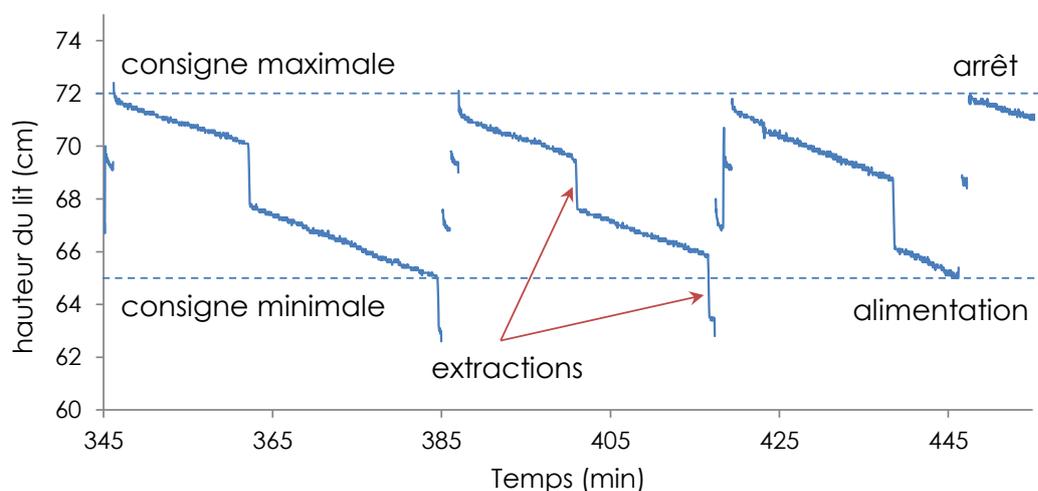


Figure 3.9 : Évolution de la hauteur du lit au cours d'un essai CFiB en continu.

3.3.2 Contrôle de la position de la ZO

Au cours de nos essais en continu, nous avons fixé la position de la ZO à environ 35 cm de la grille (soit en T_6). Après la phase de démarrage et le remplissage en bois du réacteur, la ZO se propage vers la surface du lit. Lorsque la température en T_6 augmente brusquement, on considère que la ZO est au niveau de ce thermocouple, la position désirée de la ZO. À cet instant une extraction manuelle de char est effectuée en donnant 8 tours de manivelle pour les essais avec des plaquettes forestières et 3 tours pour les essais avec des granulés : la ZO descend de quelques cm dans le réacteur en raison du mouvement du lit fixe et une chute brutale de température est observée en T_6 . La ZO va remonter lentement. Lorsque la température en T_6 dépasse celle en T_7 , une nouvelle extraction de char est effectuée. La figure 3.10 présente les courbes de température de T_7 et T_6 lors d'un essai en continu. On observe que T_6 augmente périodiquement lorsque la ZO se rapproche de ce thermocouple. Puis à chaque extraction, T_6 chute brutalement en raison du déplacement de la ZO

vers le bas ; T_7 augmente légèrement à cause du rapprochement de la ZO de ce thermocouple.

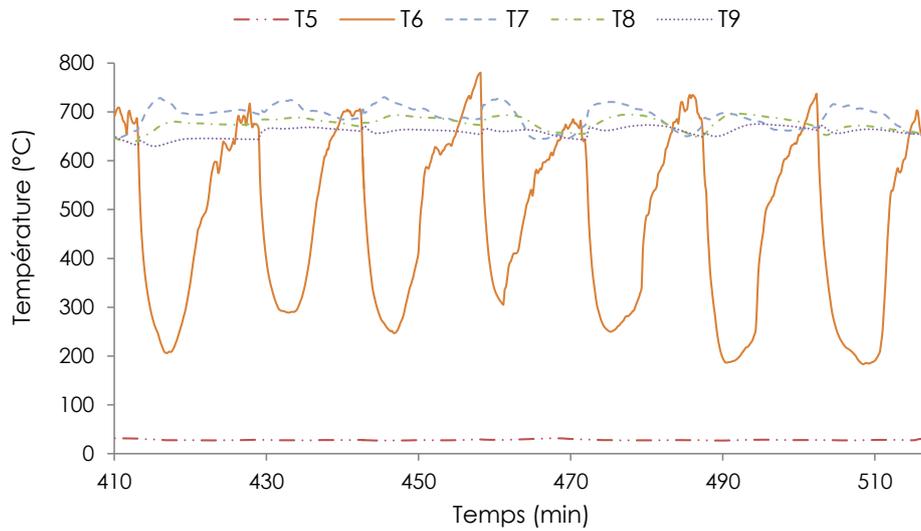


Figure 3.10 : Evolution des températures T_6 et T_7 lors d'un essai de pyrolyse oxydante de plaquettes de bois (débit d'air : 34 Nl/min)

3.3.3 Bilan matière

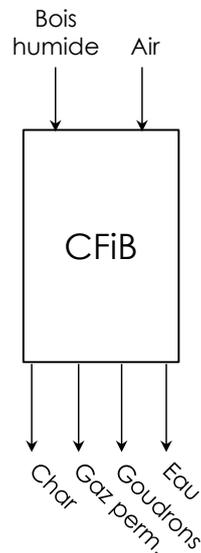


Figure 3.11 : Schéma des entrants et des sortants pendant un essai CFiB en continu.

Pendant un essai en continu, les flux entrants sont ceux du bois et de l'air ; les flux sortants sont ceux du char, des gaz permanents, des gaz condensables (goudrons) et

de l'eau (figure 3.11). Les flux entrants et sortants ont été quantifiés pour effectuer un bilan massique.

- **Flux entrants**

- **Air**

À l'aide d'un débitmètre, le débit volumique d'air à l'entrée du réacteur Q_a en Nl/min est fixé. Le débit massique \dot{m}_a en g/min est déduit de la formule suivante :

$$\dot{m}_a = Q_a \rho_a \quad (3.2)$$

Avec ρ_a la masse volumique de l'air dans les conditions normales ($\rho_a = 1.289 \text{ g/Nl}$). L'air est supposé sec et constitué de 78.1% d'azote et 21.9% d'oxygène en masse.

- **Bois**

Le convoyeur à bande est alimenté systématiquement en étalant 2.44 kg de bois sur 80 cm de longueur. Connaissant la masse de bois introduite dans le réacteur pendant la durée d'un essai en continu, le débit de bois moyenné (\dot{m}_b) peut être déterminé.

- **Flux sortants**

- **Char**

À chaque extraction, la masse de char est pesée. Le débit de char est déterminé en divisant la masse totale extraite par la durée de l'essai.

- **Gaz permanents**

Pour déterminer les débits des gaz permanents et des condensables, la ligne d'échantillonnage décrite dans le paragraphe 2.2 est connectée à la sortie du réacteur pendant l'essai en continu. Les débits des gaz permanents dans le réacteur sont calculés à l'aide de la micro-GC. Le débit total des gaz permanents est calculé à partir de l'équation de conservation de l'azote (inerte) :

$$\dot{m}_{N_2,e} = \dot{m}_{N_2,s} \quad (3.3)$$

$\dot{m}_{N_2,e}$ et $\dot{m}_{N_2,s}$ sont, respectivement, les débits massiques d'azote à l'entrée et la sortie du réacteur.

En connaissant la fraction massique de l'azote dans l'air à l'entrée, $Y_{N_2,e}$, et la fraction massique de l'azote dans les gaz échantillonnés à la sortie, $Y_{N_2,s}$, on peut écrire :

$$\dot{m}_a \cdot Y_{N_2,e} = \dot{m}_{gp} \cdot Y_{N_2,s} \quad (3.4)$$

$$\dot{m}_{gp} = \dot{m}_a \frac{Y_{N_2,e}}{Y_{N_2,s}} \quad (3.5)$$

Les concentrations des autres composés dans les gaz échantillonnés sont calculées selon la formule suivante :

$$Y_{i,s} = \frac{X_{i,s} M_i}{\sum_i (X_{i,s} M_i)} \quad (3.6)$$

Le débit de chacun des composés i constituant les gaz permanents peut être calculé comme suit :

$$\dot{m}_i = Y_{i,s} \dot{m}_{gp} \quad (3.7)$$

$i = N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4$ et C_2H_6 .

– Condensables

En estimant que le solvant (l'isopropanol) introduit dans les bulleurs de la ligne d'échantillonnage ne s'évapore pas, nous pouvons évaluer par pesée sur la durée de prélèvement le débit moyen des condensables échantillonnés (goudrons et eau) $\dot{m}_{c,sam}$. Considérant que le ratio entre le débit des condensables et le débit des gaz permanents en sortie de réacteur, \dot{m}_c , se conserve pendant l'échantillonnage, $\dot{m}_{c,sam}$, nous pouvons écrire :

$$\dot{m}_c = \dot{m}_{gp} \frac{\dot{m}_{c,sam}}{\dot{m}_{gp,sam}} \quad (3.8)$$

Les condensables contiennent les goudrons, l'eau de pyrolyse oxydante et l'eau issue de l'humidité du bois (%H) à l'entrée du réacteur. La teneur en eau est mesurée par la méthode Karl-Fisher sur un échantillon des condensables, $Y_{H_2O,c}$. On considère que l'eau contenue dans le bois, sous forme d'humidité, se retrouve en sortie en totalité dans les condensables :

$$\dot{m}_{H_2O,hum} = \dot{m}_{b,hum} \frac{\%H}{100} \quad (3.9)$$

$\dot{m}_{H_2O,hum}$ et $\dot{m}_{b,hum}$ sont, respectivement, le débit d'eau issus de l'humidité et le débit de bois humide à l'entrée du réacteur.

Les débits d'eau de pyrolyse oxydante ($\dot{m}_{H_2O,po}$) et de goudrons (\dot{m}_t) peuvent être déduits, selon :

$$\dot{m}_{H_2O,po} = \dot{m}_c Y_{H_2O,c} - \dot{m}_{H_2O,hum} \quad (3.10)$$

et,

$$\dot{m}_t = \dot{m}_c - \dot{m}_{H_2O,po} - \dot{m}_{H_2O,hum} \quad (3.11)$$

3.4 Bouclage et répétabilité des bilans matière

Des essais de répétabilité avec un débit d'air de 34 Nl/min ont été effectués. Les bilans matière sont représentés dans le tableau 3.2. Pour chaque essai, on peut donc constater que le bilan matière est satisfaisant : la quantité des réactifs en entrée est quasiment égale à celle des produits en sortie du réacteur, avec un faible écart de valeur maximale de 7% pour ces trois essais. De plus, en comparant les débits des trois essais pour chacun des composants, on observe une bonne répétabilité d'un essai à un autre. Nous pouvons donc considérer que les méthodes mises en place pour déterminer les débits entrants et sortants sont fiables.

	Débit (kg/h)	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Entrants	Bois	3.720	3.780	3.618
	Air	2.630	2.630	2.630
	Total	6.350	6.410	6.248
Sortants	Char	0.570	0.582	0.572
	Gaz perm.	4.122	4.048	4.033
	Goudrons	0.297	0.247	0.304
	Eau	1.263	1.111	1.250
	Total	6.252	5.988	6.159
	Écart	1.54%	6.58%	1.42%

Tableau 3.2 : Répétabilité du bilan de matières pour un essai CFiB en continu avec 34 Nl/min d'air. L'écart est calculé par rapport aux entrants.

4 Résultats

4.1 Essais en batch

Températures

La figure 3.12 montre les courbes de température des deux thermocouples T_6 et T_7 , espacés de 10 cm , lors d'un essai 'en batch' avec des plaquettes forestières et un débit d'air de 34 Nl/min . On remarque, que quand la température en T_7 atteint sa valeur finale d'environ $650^\circ C$, le thermocouple T_6 situé à 10 cm au-dessus reste à une température basse. Cela peut être expliqué par le fait que le lit a une faible conductivité thermique et l'alimentation du réacteur en air frais refroidit en continu le lit en amont du front de réaction. Avec la propagation du front de réaction vers le haut du lit, la température en T_6 augmente. Les courbes de températures le long du lit permettent de déterminer la vitesse du front de réaction ; la durée nécessaire pour que deux thermocouples adjacents atteignent la même température permet de calculer la vitesse du front de réaction [8]. Dans la plupart des cas, à contre-courant, le front de réaction se propage à une vitesse constante [91, 121]. D'après la figure 3.12, la vitesse de la ZO est d'environ 0.39 cm/min .

La figure 3.12 montre qu'au niveau d'un thermocouple, avant le passage du front de combustion, la température est stable, à environ $50^\circ C$. Cette température est basse car le thermocouple est recouvert en bois qui est alimenté à la température ambiante. Après un certain temps, la ZO atteint le thermocouple et une augmentation très rapide de la température, jusqu'à environ $400^\circ C$, est observée. Puis, un point d'inflexion apparaît dans la courbe de température et l'augmentation est moins rapide jusqu'à atteindre une valeur relativement stable d'environ $600-650^\circ C$.

Des fluctuations sont observées dans les courbes de température entre 400°C et $600 - 650^{\circ}\text{C}$. Au niveau de la ZO, des échanges thermiques peuvent avoir lieu entre les deux phases solide et gazeuse. Les thermocouples sont tantôt exposés à la phase solide et tantôt à la phase gazeuse, toutes deux en écoulement, ce qui peut expliquer les fluctuations observées sur les courbes de température.

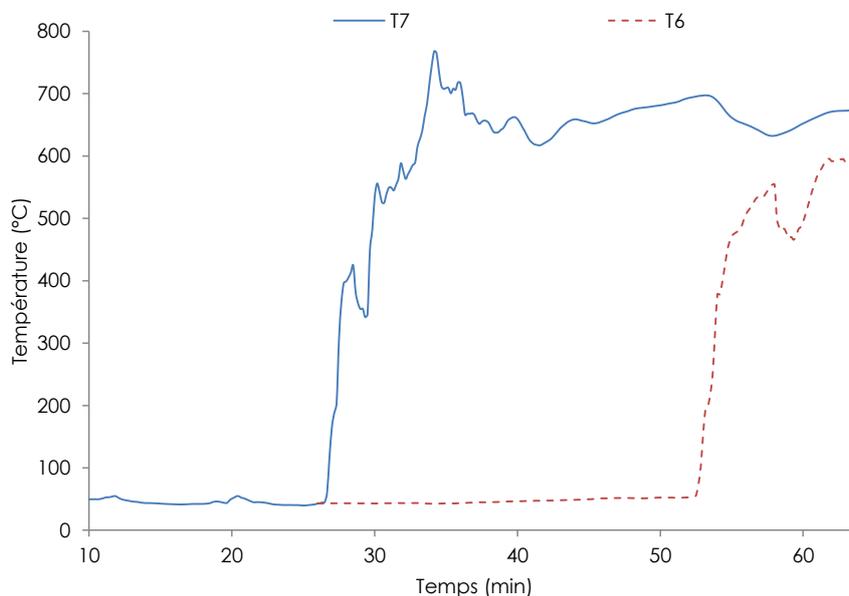


Figure 3.12 : Evolution des températures T_6 et T_7 lors d'un essai de pyrolyse oxydante de plaquettes de bois (débit d'air : 34 Nl/min)

Gaz permanents

La composition des gaz permanents au passage de la ZO a été mesurée à l'aide de la micro-GC de la ligne d'échantillonnage. La figure 3.13 présente l'évolution de la composition des gaz permanents (en %vol) en fonction du temps au passage de la ZO, au niveau du piquage T_7 . On remarque qu'au début la composition des gaz correspond à celle de l'air avec environ $21\%vol$ d' O_2 et $79\%vol$ de N_2 . Quand la ZO arrive au niveau de T_7 (10 min), les concentrations en O_2 et en N_2 diminuent rapidement alors que les concentrations des autres gaz - notamment le CO et le CO_2 - augmentent en moins de 10 min . Dans cette première zone de front, on peut penser que se déroulent les réactions de séchage, de pyrolyse et de combustion. Puis, à partir de 20 min , la diminution de N_2 et de O_2 et l'augmentation des autres gaz devient plus lente jusqu'à des valeurs relativement stables : 0% pour O_2 et 54% pour N_2 . Dans cette deuxième zone, on observe que les augmentations les plus remarquables concernent le H_2 et le CO : le pourcentage volumique passe de 3.5% à environ 8.8% pour le H_2 et de 14.6% à environ 19.6% pour le CO .

Les augmentations de CO et de H_2 après la consommation complète de l'oxygène peuvent être la conséquence des réactions de craquage thermiques des goudrons et des réactions de gazéification du char à la vapeur d'eau ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$). Mais les réactions de gazéification -qui sont endothermiques- ne peuvent se produire

qu'à des niveaux de température supérieurs à 800°C . Or, dans l'essai expérimental en batch, on a remarqué que la température finale est inférieure à 700°C . On suppose alors que ces augmentations de CO et de H_2 après la consommation de l'oxygène sont dues uniquement aux réactions de craquage thermique des goudrons.

En résumé, avant le passage de la ZO, la composition des gaz permanents correspond à celle de l'air à l'entrée du réacteur, et après son passage, la composition change et est constituée d'un mélange de N_2 , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 avec des traces de C_2H_4 et C_2H_6 .

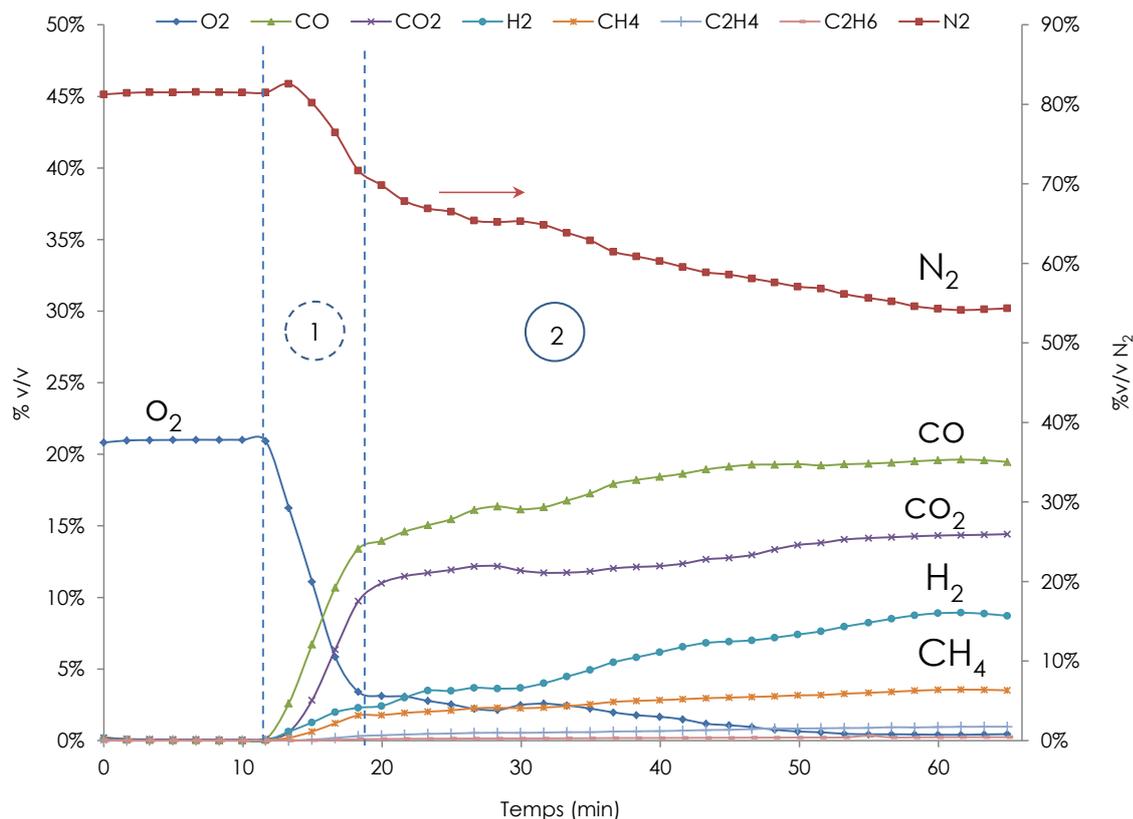


Figure 3.13 : Composition (%vol) des gaz permanents au passage de la ZO vers T_7 pendant un essai batch avec un débit d'air de 34 Nl/min .

4.2 Essais en continu

Dans notre étude un débit d'air de référence de 34 Nl/min est fixé. Ce débit correspond à une vitesse d'entrée d'air (0.018 m/s) proche de celle rencontrée dans les réacteurs industriels. L'essai de référence correspond à celui avec des plaquettes forestières comme combustible et un débit d'air de 34 Nl/min à l'entrée du réacteur.

Températures

La figure 3.10 présente l'évolution des températures (T_5 à T_9) au sein du lit au cours de l'essai de référence en continu. On remarque que seule la température

en T_6 évolue entre une valeur minimale et une valeur maximale due à l'extraction du char et à la propagation de la ZO dans le bois au cours de chaque cycle. Les températures en dessous de T_6 sont relativement stable à des valeurs élevées ($650 - 700^\circ C$) et les températures en dessous de T_6 sont aussi relativement stable mais à des valeurs basses ($20 - 50^\circ C$). Cela nous permet de déduire que l'épaisseur de la ZO est inférieure à 10 cm .

Bilan massique

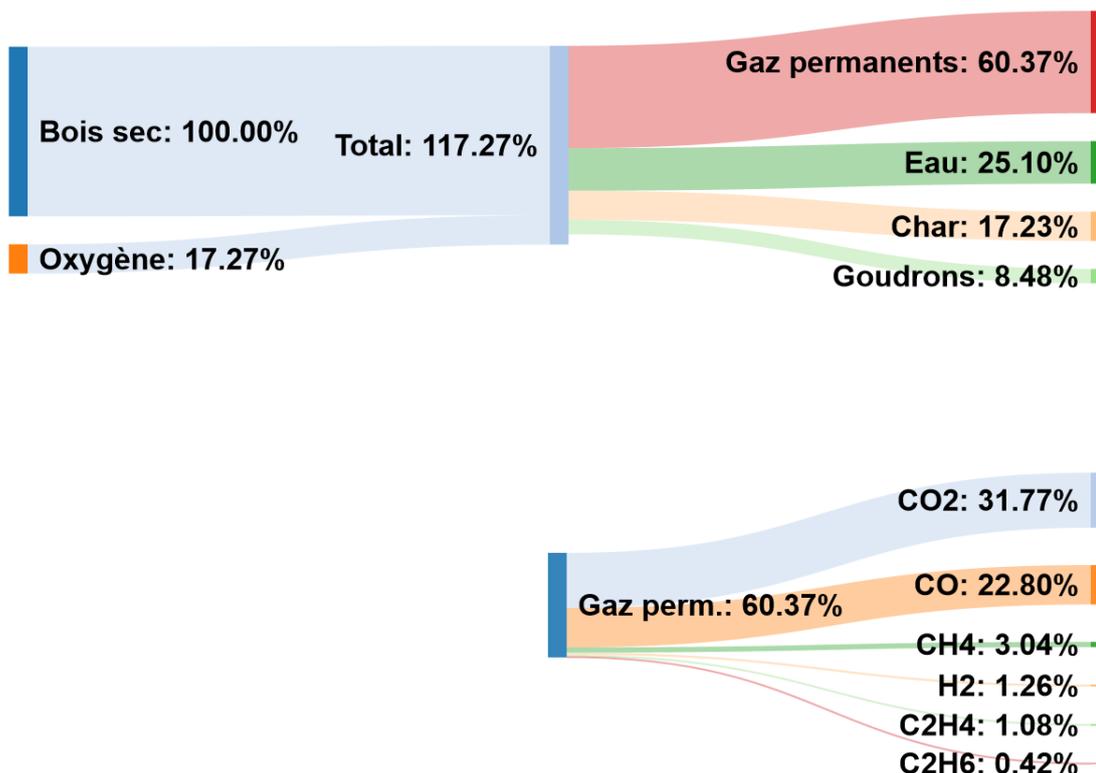


Figure 3.14 : Productions massiques, en pourcentage par rapport au débit de bois sec, de la pyrolyse oxydante pour l'essai de référence en continu.

La figure 3.14 présente les productions massiques de l'essai de référence en continu. Ces productions sont exprimées en pourcentage massique du débit de bois sec à l'entrée du réacteur. Le pourcentage total en entrée ou en sortie dépasse donc les 100% de manière à prendre en compte la quantité d'oxygène apportée. À noter que l'eau issue de l'humidité et l'azote sont éliminés des bilans massiques dans les entrants et les sortants, car, par hypothèse, on considère que leurs débits massiques sont conservés. On remarque qu'on sous-estime le débit total des sortants par rapports aux entrants; l'écart entre les réactifs et les produits est dû aux erreurs de mesures des différents débits de solides, de gaz permanents et de condensables.

Pour l'essai de référence, avec des plaquettes forestières et 34 Nl/min d'air, la production massique de char est environ de 17.23%, en eau de 25.1%, en goudrons

de 8.48% et en gaz permanent environ de 60.37%. L'écart entre les entrants et les sortants est ici de 6.09%. Toujours à base de bois sec, les gaz permanents sont constitués essentiellement de CO_2 (31.77%), de CO (22.8%) et de petites quantités de H_2 (1.26%), CH_4 (3.04%), C_2H_4 (1.08%) et C_2H_6 (0.42%).

Analyses du char

Les analyses immédiates et ultimes du char produit à partir de l'essai PF-34 sont détaillées dans le tableau 3.3. Le char produit est constitué essentiellement de carbone fixe, pour environ 95%.

Analyses immédiates (%m sec)	
Cendres	1.2 ± 0.2
Matières volatiles	4.2 ± 0.5
Carbone fixe (par diff.)	94.6 ± 0.7
Analyses ultimes (%m sec)	
C	94.9 ± 0.5
H	1.9 ± 0.25
N	0.55 ± 0.05
O (par diff.)	2.65 ± 0.75
PCI (MJ/kg sur sec)	34 ± 0.12

Tableau 3.3 : *Analyses immédiates et ultimes du char produit par l'essai PF-34.*

Analyses des goudrons

Les goudrons sont constitués de centaines de composés organiques condensables et il n'est pas possible d'identifier et de quantifier toutes les molécules. En effet beaucoup d'entre elles se trouvent à l'état de traces. Jusqu'à présent, plusieurs définitions des goudrons ont été rapportées [122]. Devi et al. [123] ont défini les goudrons comme étant un mélange complexe d'hydrocarbures condensables, contenant de un à plusieurs noyaux aromatiques ainsi que d'autres composés oxygénés et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). On classe souvent les goudrons sous trois groupes [124–128] :

- les goudrons primaires, formés à basse température (400 – 500°C) et court temps de séjour, dérivés de la cellulose (Lévoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furfurals), de l'hémicellulose et de la lignine (méthoxyphénols),
- les goudrons secondaires, formés à température modérée (600 – 700°C) et à moyen temps de séjour, constitués des hydrocarbures légers, aromatiques (benzène), des composés phénoliques et oléfines (ou alcène),

- les goudrons tertiaires, formés à haute température (800 – 900°C) avec un temps de séjour suffisamment long, constitués des dérivés méthyliques d’aromatiques (méthyl-acénaphthylène, méthylnaphtalène), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) (pyrène, naphtalène, acénaphthylène, anthracène, phénanthrène).

Les analyses par GC-MS, au CIRAD, permettent de quantifier les concentrations de 71 composés organiques. La figure 3.15 présente la composition des goudrons en %*mass. bois sec*. En général, nos analyses par GC-MS nous permettent de quantifier jusqu’à 40% des composés organiques présents dans les goudrons.

Milhé [20] a observé la production de 31%*mass. bois sec* de goudrons au cours de la pyrolyse inerte en absence d’oxygène. Donc on remarque une diminution drastique de la quantité de goudrons produits au cours de la pyrolyse oxydante (8 – 10%*mass. bois sec*). Cela peut venir du craquage thermique et de l’oxydation des goudrons qui peuvent avoir lieu dans la ZO et dans le lit de char. Sur la figure 3.15 on observe la présence significative de goudrons secondaires (des phénols et des aromatiques de types benzène, toluène, styrène, indène...), signe de l’existence de réactions de craquage des composés primaires. Sur les produits détectés, on trouve 23% de goudrons primaires et 16% de goudrons secondaires. Selon Milhé [20], en pyrolyse inerte, les 50% des goudrons détectés appartiennent à la classe des goudrons primaires. Dans nos essais, on trouve également à la sortie du réacteur des quantités non négligeables d’hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), environ 0.12%*mass. bois sec* ce qui représente 1.3% des goudrons.

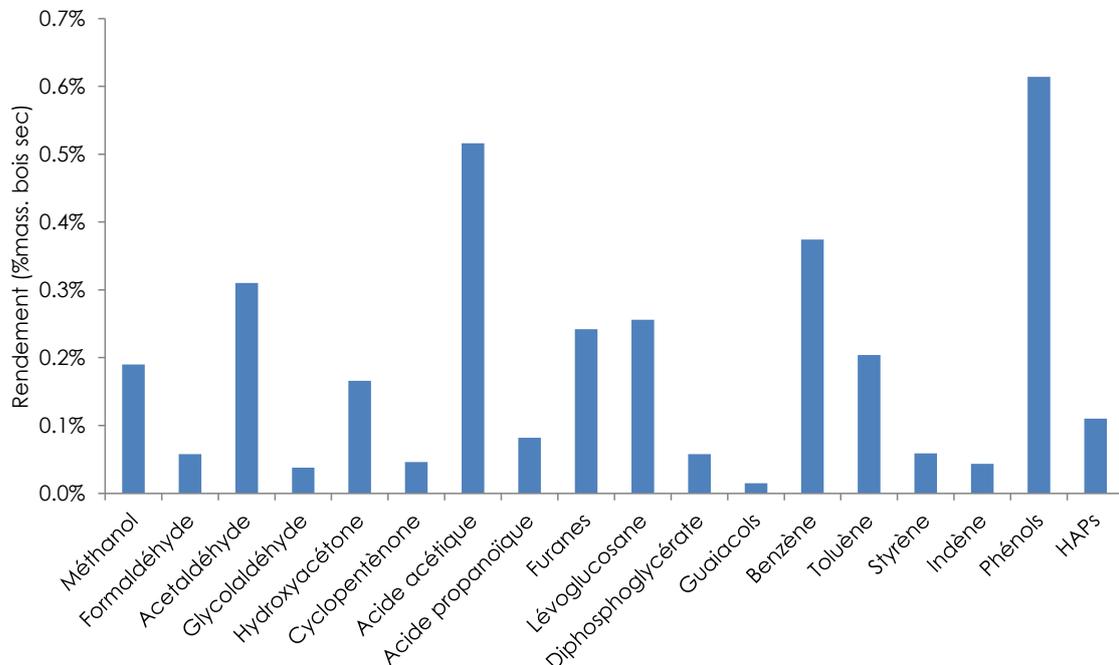


Figure 3.15 : Composition des goudrons par analyse GC-MS de l’essai PF-34.

4.2.1 Effet du débit d'air

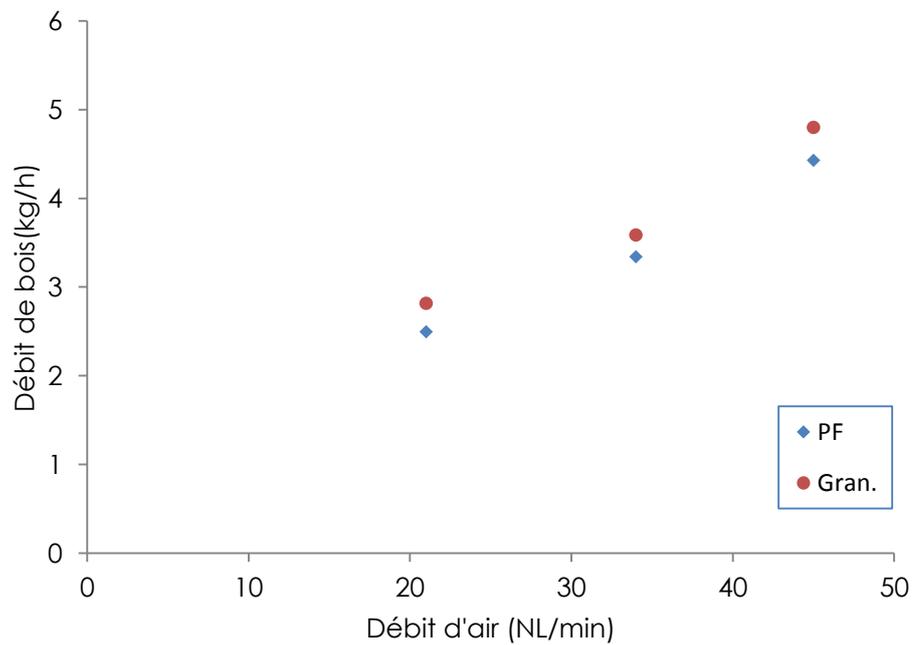


Figure 3.16 : Débit de bois en fonction du débit d'air lors des essais en continu.

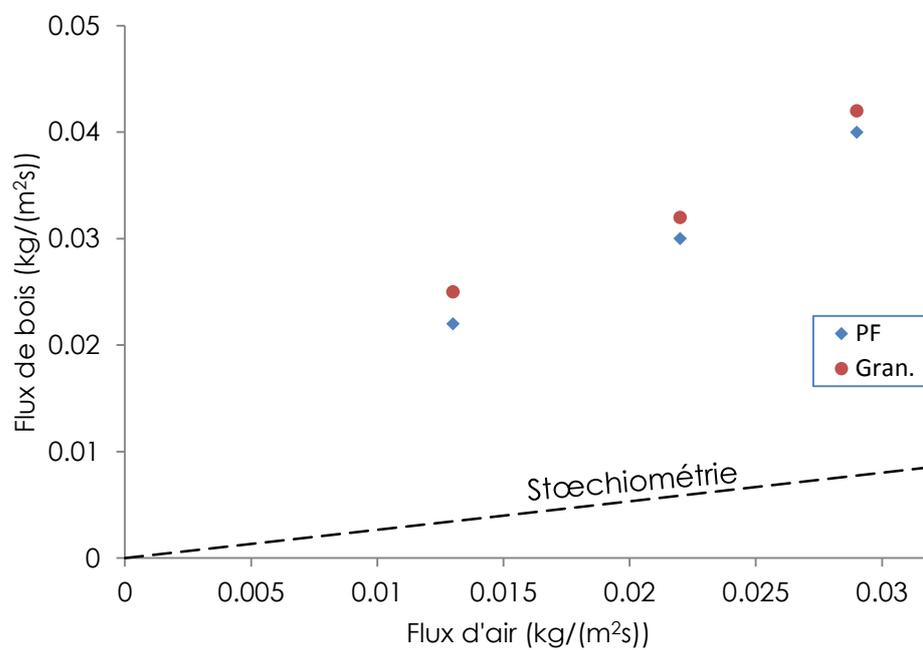


Figure 3.17 : Flux de bois en fonction du flux d'air en kg/(m²s) lors des essais en continu.

Afin d'étudier l'influence de l'oxygène, trois débits d'air ont été testés : 21, 34 et 45 Nl/min pour les plaquettes forestières et les granulés de bois. La figure 3.16 montre que le débit de bois consommé, pour les plaquettes forestières et les granulés, augmente avec le débit d'air. L'augmentation n'est pas totalement linéaire. On observe que le débit de bois consommé est légèrement plus élevé pour les granulés que pour les plaquettes forestières. Cela peut s'expliquer par le fait que les granulés ont un taux d'humidité légèrement inférieur à ceux des plaquettes forestières (tableau 3.1).

Le tableau 3.4 présente les rapports air/bois sur base sèche (kg d'air/ kg de bois sec) pour l'ensemble des essais. Le rapport air/bois dans les conditions stœchiométriques est d'environ 5.4 : l'apport d'oxygène dans nos essais représente environ 12% de la quantité d'air stœchiométrique. Autrement dit, la conversion du bois humide en char requiert ici 12% de l'air nécessaire à une combustion complète.

Flux d'air (Nl/min)	Ratio air/bois (kg d'air/ kg de bois sec)	
	PF	Gran.
21	0.61	0.54
34	0.73	0.68
45	0.73	0.67

Tableau 3.4 : *Ratio air/bois*

La figure 3.17 présente le flux de bois en fonction de celui d'air pour les deux types de bois (plaquettes forestières et granulés). En comparaison avec la littérature, on remarque que nos essais se situent dans la phase limitée par la quantité d'oxygène ; la relation entre les flux de bois et d'air est quasi-linéaire.

Porteiro [8] a défini une limite minimale pour le flux d'air permettant la propagation d'un front. Il a obtenu un flux minimal de $0.07 kg/(m^2s)$ pour les granulés. Selon Yang [87], le flux d'air peut varier entre 0.03 et $0.6 kg/(m^2s)$. Au cours de nos essais en continu, pour les plaquettes forestières et les granulés, le flux d'air se situe entre 0.013 et $0.029 kg/(m^2s)$, donc des valeurs inférieures à celles observées dans la littérature [8, 82]. En réalité, la gamme du flux d'air dépend de plusieurs facteurs dont l'humidité du bois, mais notamment des pertes de chaleur aux parois du réacteur. Ainsi, l'équipement lui-même a un impact [84], en raison de l'épaisseur de paroi, du diamètre et de l'isolation du réacteur.

En ce qui concerne la composition des produits, les figures 3.18 et 3.19 présentent les productions massiques en produits pour les essais en continu de la pyrolyse oxydante, respectivement, pour les plaquettes forestières et les granulés. Les valeurs des productions sont présentées dans le tableau 3.5 .

Globalement, d'après les figure 3.18 et 3.19, on déduit que la répartition des produits en sortie du réacteur est presque la même pour l'ensemble des essais.

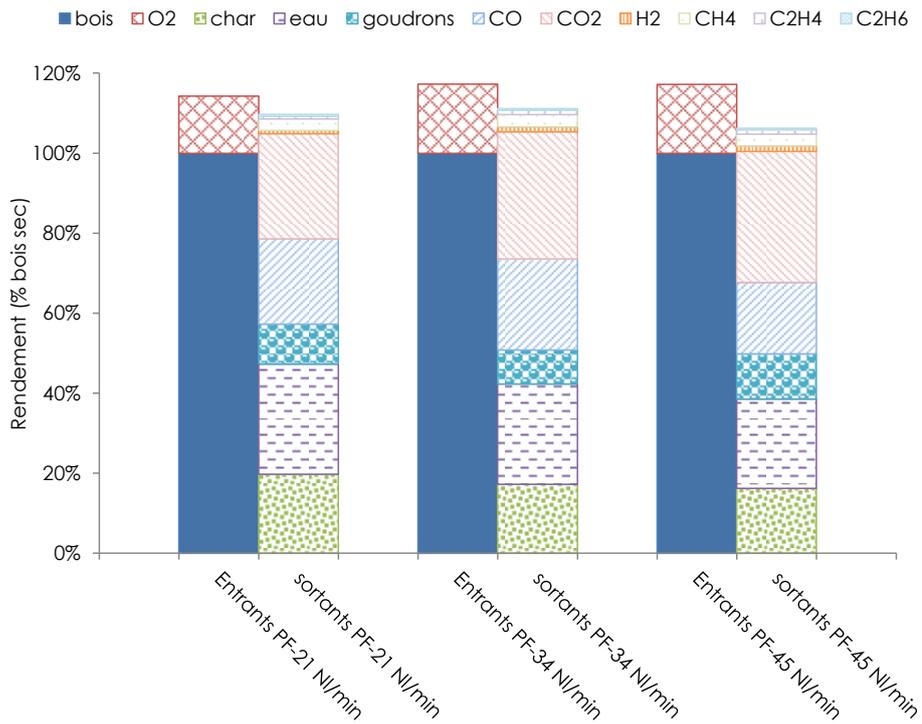


Figure 3.18 : Productions massiques, en pourcentage par rapport au débit de bois sec, de la pyrolyse oxydante et pour les plaquettes forestières pour les trois débits d'air : 21, 34 et 45 Nl/min.

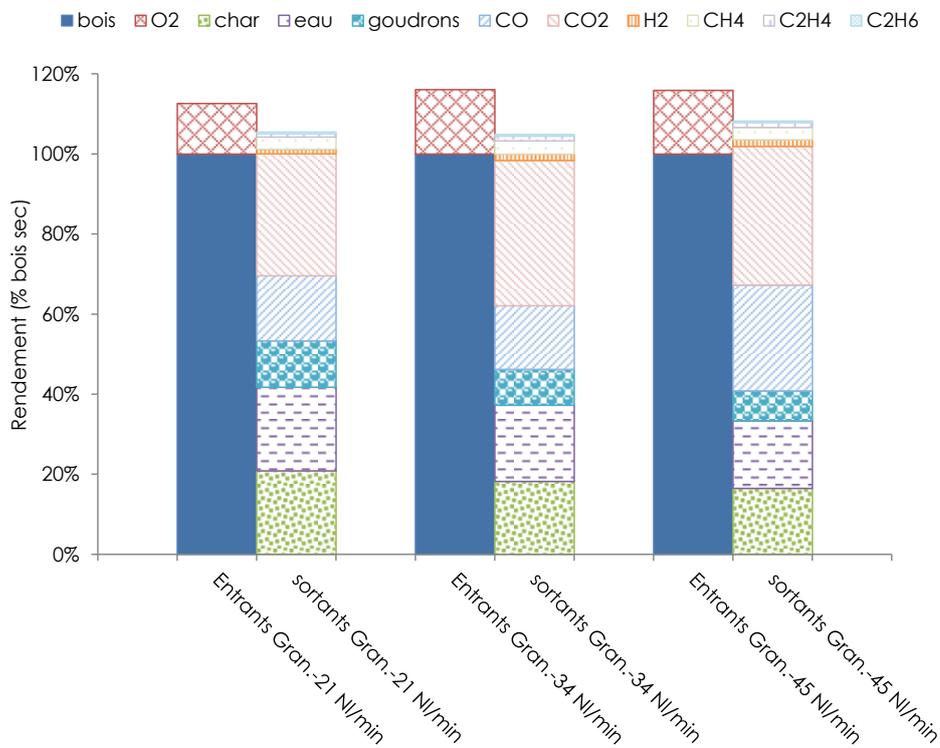


Figure 3.19 : Productions massiques, en pourcentage par rapport au débit de bois sec, de la pyrolyse oxydante pour les granulés et pour les trois débits d'air : 21, 34 et 45 Nl/min.

Essai	$\dot{m}_{b,sec}$ (kg/h)	Total entrants (bois+O ₂)(%)	Char (%)	Goudrons (%)	Eau (%)	Gaz perm. (%)	Total sor- tants (%)	Écart (%)
PF-21	2.495	114.26	19.77	10.02	27.51	52.54	109.84	4.42
PF-34	3.34	117.27	17.23	8.48	25.1	60.37	111.18	6.09
PF-45	4.428	117.21	16.26	11.33	22.32	56.35	106.26	10.96
Gran.-21	2.815	112.67	20.89	11.62	20.84	52.12	105.47	7.2
Gran.-34	3.588	116.05	18.23	9.01	19	58.65	104.89	11.16
Gran.-45	4.8	115.87	16.49	7.43	16.9	67.43	108.25	7.62

Tableau 3.5 : Productions massiques en pourcentage par rapport au débit de bois sec pour l'ensemble des essais.

4.2.2 Effet de la densité du bois

L'effet de la densité du bois est observé ici en comparant les essais avec des plaquettes forestières de masse volumique vrac $\rho_{PF} = 220 \text{ kg/m}^3$ et des granulés de masse volumique vrac $\rho_{gran} = 690 \text{ kg/m}^3$.

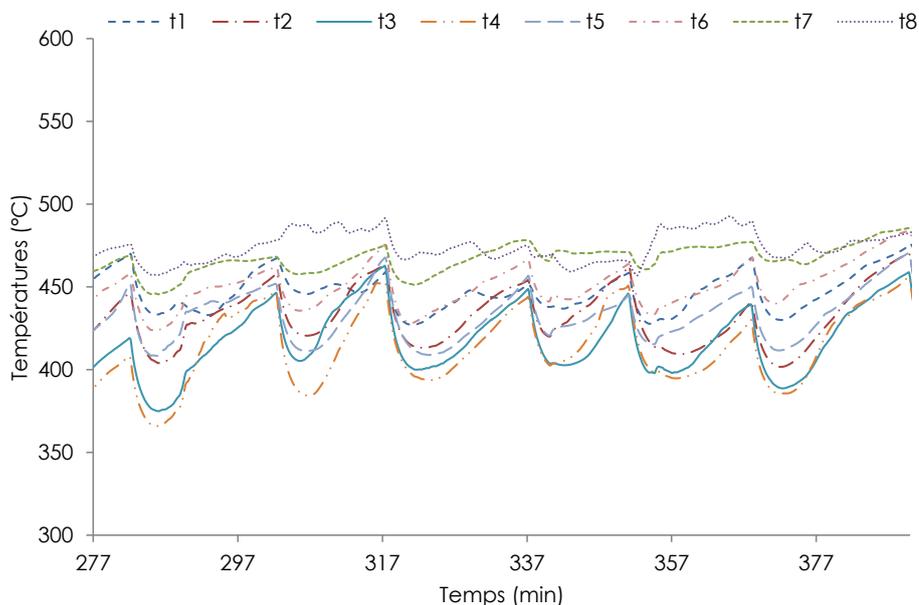


Figure 3.20 : *Évolution des températures de la couronne au cours d'un essai en continu avec les **plaquettes forestières**.*

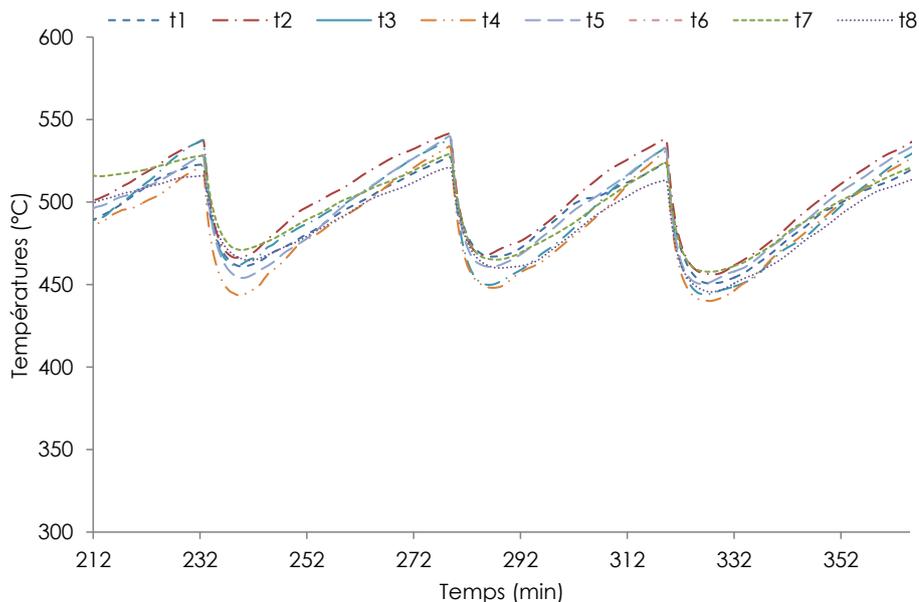


Figure 3.21 : *Évolution des températures de la couronne au cours d'un essai en continu avec les **granulés**.*

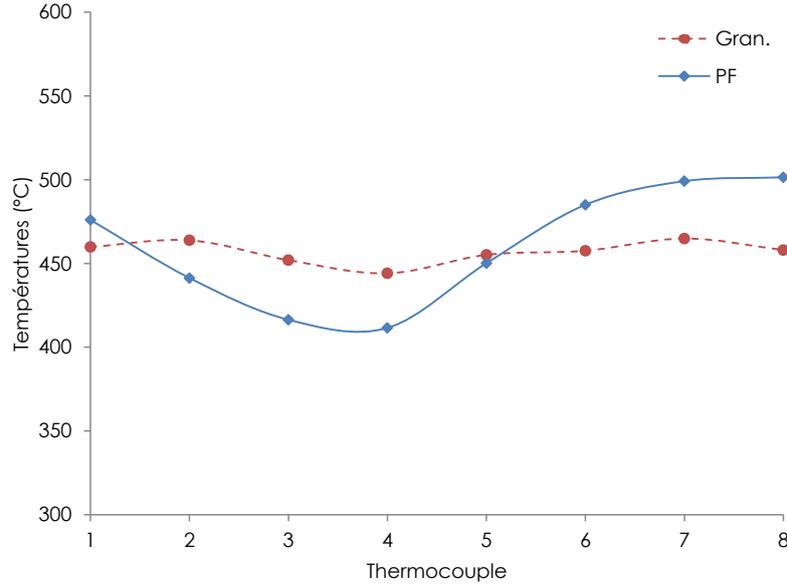


Figure 3.22 : *Températures de la couronne.*

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que des rapports air/bois similaires sont obtenus pour les plaquettes forestières et les granulés (table 3.4). En outre, l'influence de la densité sur les productions est négligeable (figures 3.18 et 3.19). Par contre, la densité peut avoir une influence importante sur la vitesse de propagation de la zone d'oxydation.

Puisque le débit de bois ($\dot{m}_b = \rho_b u_{ZO} S_r$) est conservé pour un débit d'air donné quelle que soit la masse volumique du combustible, le rapport des vitesses de propagation de la ZO est inversement proportionnel au rapport des masses volumiques :

$$\frac{u_{ZO,PF}}{u_{ZO,gran}} = \frac{\rho_{gran}}{\rho_{PF}} \simeq 3 \quad (3.12)$$

Donc on peut dire que la vitesse de propagation de la ZO diminue quand on augmente la masse volumique en vrac du bois ; pour les granulés elle est 3 fois moins élevée que pour les plaquettes forestières. Les mêmes résultats ont été relevés dans la littérature [82, 114].

Les figures 3.20 et 3.21 présentent l'évolution des températures t_1 à t_8 , sur la paroi du réacteur, constituant la couronne à 30 cm de la grille (voir figure 3.3) au cours d'un essai en continu, respectivement, pour les plaquettes forestières et les granulés. La figure 3.22 montre la température de la couronne pour les plaquettes forestières et les granulés en fonction des thermocouples t_1 à t_8 à l'instant où les températures atteignent leurs minima. Pour les plaquettes forestières, on remarque que les différences sont significatives entre les températures t_1 à t_8 ; cette différence peut atteindre les $100^\circ C$ entre le thermocouple t_8 le plus chaud et t_4 le plus froid. En ce qui concerne les granulés, des différences moins importantes sont remarquées entre les thermocouples t_1 à t_8 : les courbes de température se superposent. Ce résultat nous permet de déduire que la ZO se situe dans un plan horizontal pour les granulés, contrairement au cas des plaquettes forestières. L'obtention d'une ZO

plus plate pour les granulés est due, selon nous, à un écoulement homogène et piston lors de l'extraction de char à la sortie du réacteur. Un écoulement plus complexe est probable dans le cas des plaquettes forestières, qui peut causer des variations radiales de la température à une hauteur donnée.

4.3 Effet des pertes de chaleur à la paroi

Afin de pouvoir comparer les deux types d'essai 'batch' et 'continu', nous avons défini un débit de bois équivalent $\dot{m}_{b,eq}$, pour les essais 'batch', calculé à partir de la vitesse de la ZO :

$$\dot{m}_{b,eq} = \rho_b u_{ZO} S_r \quad (3.13)$$

ρ_b et S_r sont, respectivement, la masse volumique du bois en vrac et la section du réacteur.

Les résultats pour l'essai de référence, avec des plaquettes forestières et un débit d'air de 34 Nl/min , montrent que le débit de bois consommé dans l'essai en continu est d'environ 3.73 kg/h , alors que le débit de bois équivalent de l'essai en batch est de 1.66 kg/h . On remarque qu'il y a un rapport d'environ 2 entre les débits de bois consommés 'en continu' et 'en batch'. En outre, on remarque que la température maximale de la paroi en 'continu' (580°C) est plus élevée que celle en 'batch' (510°C). Cela peut s'expliquer par le fait qu'en mode 'batch', le réacteur est initialement froid et qu'il doit être préchauffé lors de la propagation de la ZO vers le haut du lit ; la ZO cède une partie de son énergie à la paroi. En continu, dans la zone du réacteur où varie le niveau de la ZO, la paroi est toujours maintenue à une température élevée : le front lui cède moins d'énergie. En plus, le bois en amont de la ZO peut être préchauffé par la paroi relativement chaude. De ceci résulte une vitesse plus importante de propagation de la ZO.

Ce résultat important montre que la propagation du front de réaction est limitée par la thermique. Nous avons vu auparavant qu'elle l'est aussi par la quantité d'oxygène amenée. Il y a donc des couplages complexes et seule une modélisation physique peut appréhender ce type de problème.

Expérimentalement, à l'aide des thermocouples installés sur la paroi extérieure du réacteur (voir figure 3.3) l'évolution de la température de la paroi a été examinée, en batch et en continu.

Au cours d'un essai 'batch' avec des plaquettes forestières et un débit d'air de 34 Nl/min , la figure 3.23 présente l'évolution des températures en fonction du temps le long de la paroi extérieure du réacteur. Le thermocouple T_6 à l'intérieur du lit se situe presque au même niveau de t_{7m} fixé à la paroi extérieur du réacteur. Au début t_{7m} est d'environ 70°C . Cette température augmente jusqu'à atteindre 150°C au moment où la ZO atteint T_6 . On déduit que le bois au-dessus de la ZO est soumis à de faibles températures de paroi qui ne dépassent pas les 150°C . Ensuite une augmentation plus rapide de t_{7m} est observée, au cours du passage de la ZO vers T_6 , jusqu'à atteindre sa valeur maximale d'environ 510°C en 25 min . L'augmentation de la température de la paroi correspond à l'échange thermique entre la ZO et la paroi. On rappelle que la paroi du réacteur est constituée d'une couche de 3 mm d'acier inoxydable.

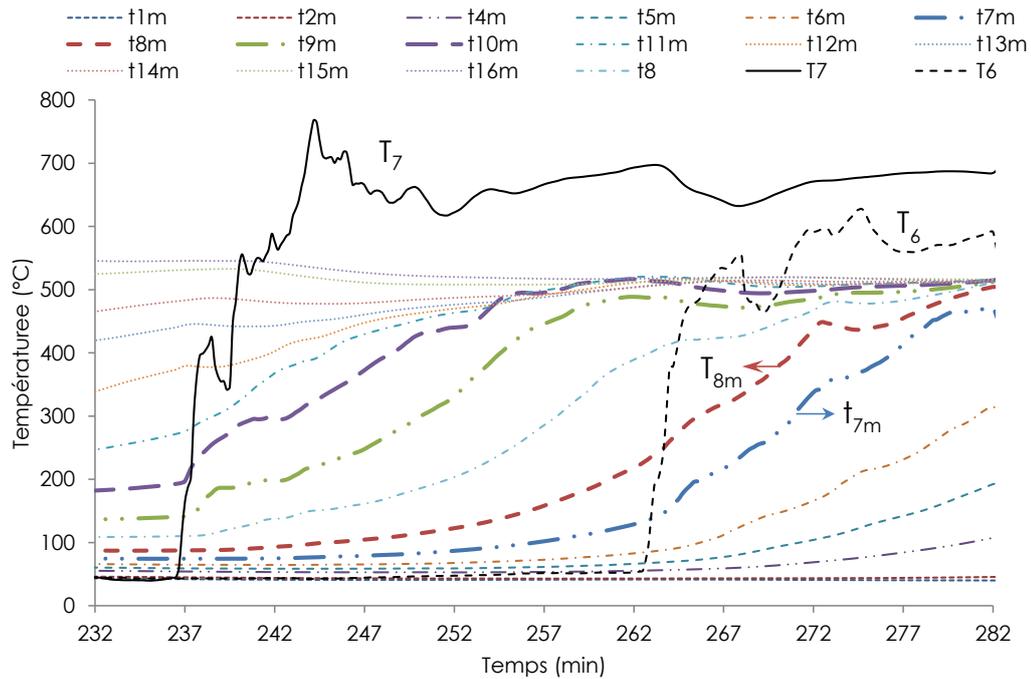


Figure 3.23 : Évolution des températures le long de la paroi extérieure du réacteur en fonction du temps au cours d'un essai 'batch'.

Au cours d'un essai 'continu' avec des plaquettes forestières, la température maximale de la ZO à l'intérieur du lit varie entre la position de T_6 et 8 cm en dessous. La figure 3.24 présente l'évolution des températures de la paroi en fonction du temps au cours d'un essai en continu avec des plaquettes forestières et un débit d'air de 34 Nl/min . En général, on remarque que la température de la paroi extérieure du réacteur reste pratiquement constante durant un essai en continu. La figure 3.25 présente l'évolution de la température de la paroi extérieure le long du réacteur au cours de l'essai : 0 cm correspond à la hauteur au niveau de la grille et 60 cm à une distance de 60 cm au-dessus de la grille. On remarque que de 0 à 30 cm de la grille, la température de la paroi varie entre 510 et 570°C. Cette zone correspond au lit de char en dessous de la ZO. Puis, entre 30 et 36 cm au-dessus de la grille, la température de la paroi varie entre 400 et 500°C. C'est dans cette zone qu'est maintenu la ZO. Entre 36 et 48 cm, le lit est exposée à une température de paroi qui augmente presque linéairement de 100 et 400°C. Enfin, au-dessus de 48 cm le bois tombe dans une zone relativement froide, où la température de la paroi du réacteur est environ 50°C. En résumé, en mode continue, le bois en amont de la ZO est soumis à des températures de paroi relativement élevées qui varient entre 100 et 500°C sur une distance d'environ 20 cm. Cela peut avoir un impact direct sur la vitesse de la ZO.

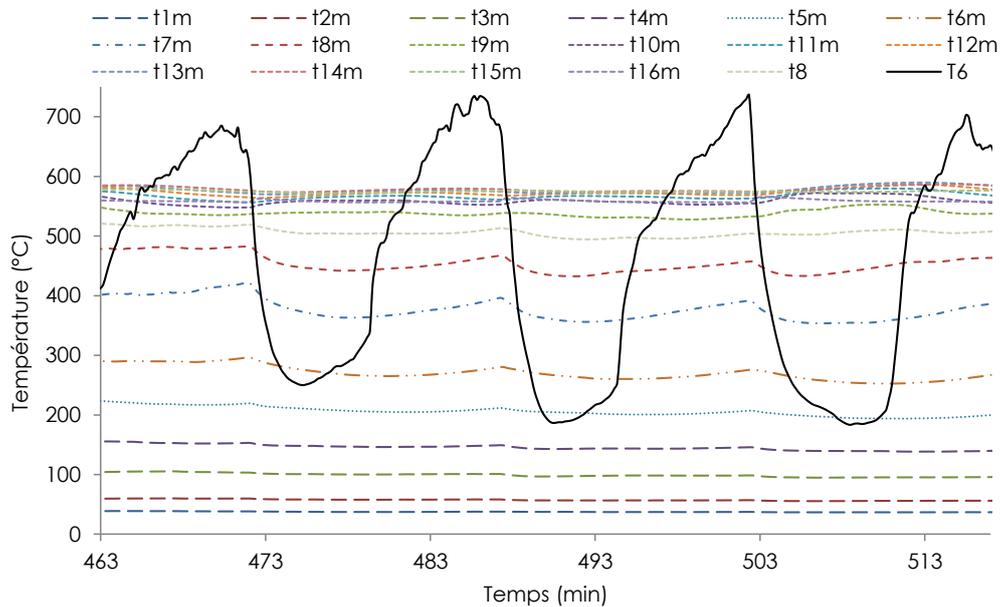


Figure 3.24 : Évolution des températures le long de la paroi extérieure du réacteur et à l'intérieur au niveau de T_6 en fonction du temps au cours d'un essai en continu.

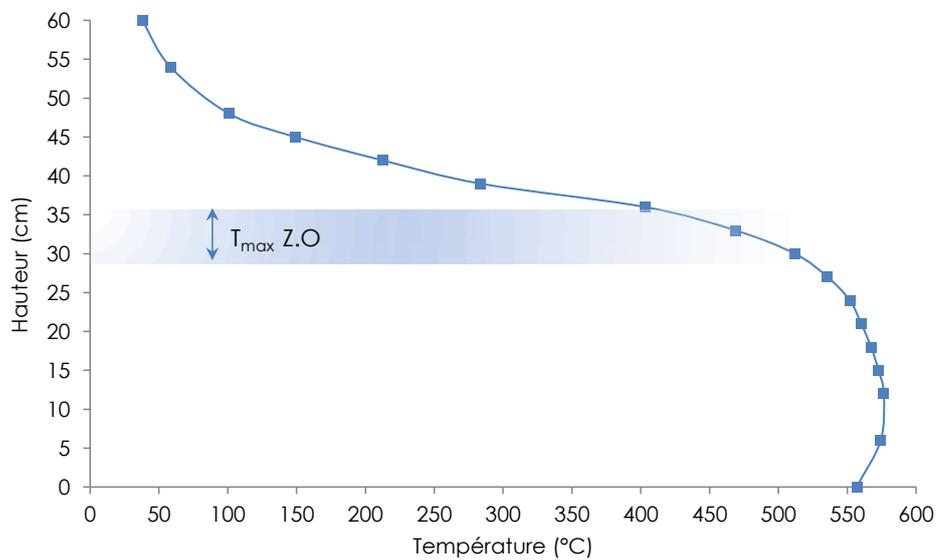


Figure 3.25 : Température de la paroi extérieure du réacteur au cours d'un essai en continu.

5 Conclusion

La pyrolyse oxydante a été étudiée à l'échelle du réacteur par l'intermédiaire du réacteur CFiB au CIRAD. Deux modes de fonctionnement, 'batch' et 'continu', ont été testés. Une méthodologie spécifique a été développée afin de se rapprocher du mode de pilotage 'continu' des installations industrielles.

Une ligne d'échantillonnage a été développée pour déterminer les débits des condensables et des gaz permanents à la sortie du réacteur. Cette ligne d'échantillonnage a été également utilisée afin de déterminer la composition des gaz permanents au passage de la ZO lors d'un essai en batch.

Deux types de conditionnement de bois ont été testés, des plaquettes forestières et des granulés ; cela nous a permis d'étudier l'effet de la densité de la biomasse sur le comportement de la pyrolyse oxydante.

En mode 'batch', les courbes de températures mettent en évidence la présence d'une zone d'oxydation qui se propage vers la surface du lit dans le sens opposé à celui de l'air. Une fois que la ZO atteint un thermocouple, la température augmente rapidement de 50°C initialement jusqu'à environ 400°C , puis un point d'inflexion est observé dans la courbe de température et son augmentation devient plus lente. Ensuite, des perturbations sont observées jusqu'à atteindre une température maximale stable d'environ $600 - 650^{\circ}\text{C}$. En terme de composition des gaz permanents, au passage de la ZO, les concentrations en oxygène et en azote chutent ; simultanément une augmentation des autres gaz est observée, et notamment et notamment le CO et CO_2 . Enfin les concentrations en CO et H_2 continuent de croître plus faiblement témoignant de l'existence de réactions de craquage thermique des goudrons. Ces résultats nous permettront valider un modèle de la pyrolyse oxydante à l'échelle du lit.

En mode 'continu', nous avons vérifié que, dans notre gamme de débit d'air, nos essais se situent dans un régime limité par la quantité d'oxygène introduite : le débit de bois consommé est presque proportionnel au débit d'air introduit. Nous avons calculé un rapport massique air/bois de 0.66 moyenné sur l'ensemble des essais avec les plaquettes forestières et les granulés. Ce rapport était légèrement plus faible pour les granulés que pour les plaquettes forestière en raison d'un taux d'humidité plus faible pour les granulés.

De manière générale, on observe que la répartition des produits en sortie du réacteur ne dépend ni du débit d'air, ni de la densité du bois. Les productions (massique sur bois sec) sont les suivantes : 17 – 20% de char, 16 – 25% d'eau, 8 – 11% de goudrons et 52 – 65% de gaz permanents. L'erreur due aux mesures à été évaluée entre 4 et 11%. Les analyses immédiates montrent que le char produit est constitué jusqu'à environ 95% de carbone fixe. En ce qui concerne les goudrons, nous avons identifié jusqu'à 40% des composés organiques qui les constituent. La présence des goudrons secondaires témoigne du rôle important des réactions de craquage thermique des goudrons primaires dans nos conditions opératoires.

La masse volumique vrac du bois influence la vitesse de la zone d'oxydation. En effet, cette vitesse de propagation est inversement proportionnelle à la masse volumique vrac du bois. La comparaison des essais, montre que la ZO est plus plate pour les granulés que pour les plaquettes forestières. La forme plate de la ZO est

probablement liée à l'écoulement plus homogène des granulés.

Enfin, l'effet de pertes à la paroi a été étudié en comparant un essai en batch et un essai en continu. Au cours d'un essai en batch, le bois présent en amont de la ZO se situe dans une zone où la paroi du réacteur est relativement froide. Au passage de la ZO, une partie de son énergie est cédée pour préchauffer la paroi. En revanche, au cours d'un essai en continu, le régime permanent est établi ; la ZO reste dans une zone où la paroi du réacteur est chaude. Le débit de bois équivalent consommé au cours de l'essai 'batch' est environ 1.66 kg/h , contre 3.7 kg/h lors de l'essai en 'continu' pour les plaquettes forestières (34 Nl/min d'air). Cette différence entre les deux débits de bois peut être expliquée par l'influence des pertes à la paroi, différentes dans les deux types de fonctionnement. Ces résultats montrent que la propagation du front de réaction est limitée à la fois par la quantité d'oxygène et par les pertes thermiques que subit le front à la paroi du réacteur. Ces résultats sont également importants pour définir les conditions aux limites du modèle numérique à l'échelle du réacteur de la pyrolyse oxydante.

Chapitre 4

Modélisation de la pyrolyse oxydante du bois à l'échelle du lit fixe

1 Introduction

Dans les procédés thermo-chimiques en lit fixe, aux phénomènes qui ont lieu à l'échelle de la particule, s'ajoutent des phénomènes de transferts entre les particules constituant le lit fixe, la phase gazeuse interstitielle et la paroi du réacteur. Les phénomènes de transferts thermiques et massiques se produisent simultanément avec les réactions chimiques. Nous proposons ici une description de la pyrolyse oxydante à l'échelle du lit basée sur l'écriture de l'ensemble des équations régissant le système -c'est-à-dire des relations mathématiques qui expriment les principes de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie- en assimilant le lit à un milieu continu.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le processus de pyrolyse oxydante en lit fixe pouvait être assimilé au processus de smouldering. Un front de réaction se propage le long du lit, créant un fort gradient de température entre une zone froide constituée de bois presque intact en amont du front et une zone en aval du front de réaction constituée de char chaud. Le lit de char est balayé par les gaz produits à la sortie du front. Dans la littérature, le smouldering est souvent décrit comme un processus unidimensionnel 1D [6, 34, 91, 129, 130].

Nous présentons dans ce chapitre la mise en œuvre d'un modèle 1D instationnaire pour la description de la pyrolyse oxydante du bois à l'échelle du lit fixe. Dans un premier temps, une partie bibliographique est présentée sur les différents modes de transferts thermiques qui peuvent intervenir. Puis le modèle cinétique est défini. Ensuite, les hypothèses du modèle et les équations décrivant les principes fondamentaux de conservations de masse et d'énergie pour les deux phases solide et gazeuse sont présentées. Enfin les résultats sont discutés pour la modélisation des deux modes de fonctionnement expérimentaux : 'batch' et 'continu'.

2 Les transferts thermiques à l'échelle du lit

Selon Hobbs et al. [9] différents phénomènes de transferts thermiques sont mis en jeu dans un lit fixe (figure 4.1). Il s'agit de :

1. Conduction à travers une particule solide,
2. Conduction solides en contact,
3. Rayonnement solide-solide,
4. Convection solide-fluide,
5. Rayonnement solide-fluide,
6. Conduction fluide,
7. Rayonnement fluide,
8. Conduction solide-paroi du réacteur,
9. Rayonnement solide-paroi du réacteur,
10. Convection fluide-paroi du réacteur,
11. Rayonnement fluide-paroi du réacteur.

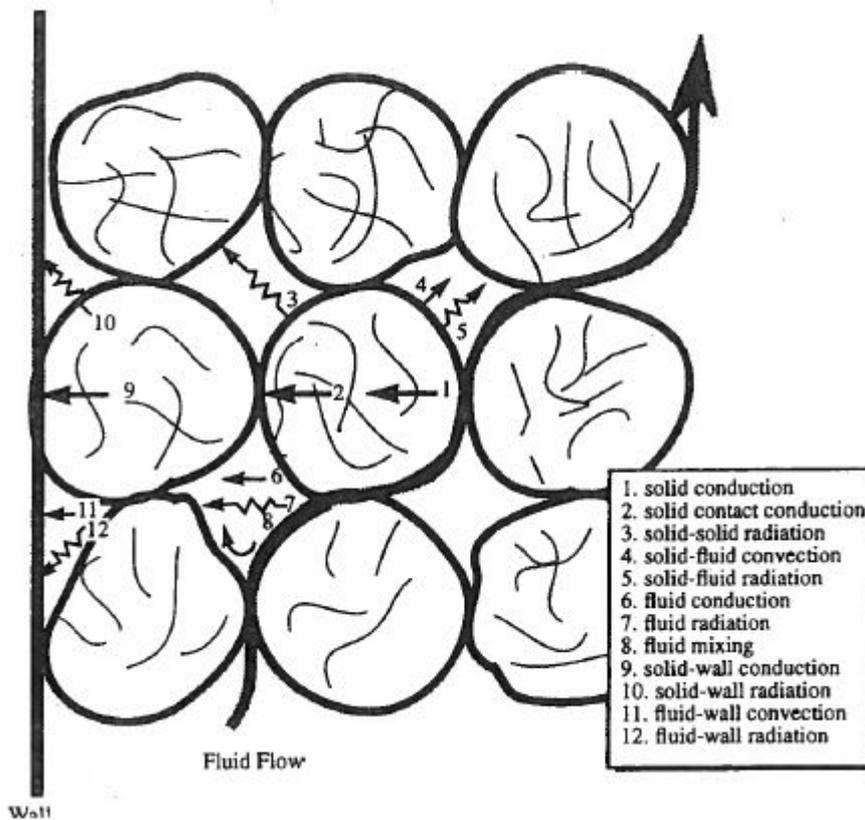


Figure 4.1 : Modes de transferts thermiques en lit fixe [9].

Nous proposons dans la suite de discuter les trois modes de transfert introduits dans le modèle :

- les transferts thermiques par conduction et par rayonnement dans le lit (les phénomènes (2), (3) et (6)) ;
- l'échange thermique entre les phases solide et gazeuse (le phénomène (4)) ;
- l'échange thermique avec la paroi du réacteur (les phénomènes (8), (9), (10) et (11)).

Les gradients thermiques à travers les particules (phénomène (1)) ne sont pas pris en compte dans le modèle ; cette hypothèse est détaillée ensuite dans le paragraphe 3 sur le modèle cinétique. Enfin, en ce qui concerne les phénomènes (5) et (7), le rayonnement de la phase gazeuse est négligé car les températures ne sont pas assez élevées pour introduire ce type d'échange thermique.

2.1 Conductivité thermique

Au sein d'un milieu homogène de conduction thermique λ ($W/(mK)$), la chaleur est transférée des zones les plus chaudes vers les plus froides. Le flux de chaleur par conduction (\vec{j} en W/m^2) répond à la loi de Fourier :

$$\vec{j} = -\lambda \nabla T \quad (4.1)$$

Au cours des procédés thermochimiques dans un lit fixe avec un combustible poreux comme le bois, la conductivité thermique dépend de plusieurs paramètres tels que la température, la teneur en humidité, la composition chimique du milieu, la porosité et la masse volumique [16, 131]. De plus, ces paramètres évoluent au cours des réactions ; l'estimation théorique de la conductivité thermique devient très complexe. Une approche à partir de corrélations expérimentales est alors souvent employée [132]. Par ailleurs, dans les lits fixes fonctionnant à hautes températures, les transferts thermiques radiatifs pour la phase solide (phénomène (3)) jouent un rôle important. Yagi et Kunii [133] ont montré qu'à partir de $400^\circ C$ les transferts thermiques radiatifs influencent significativement la valeur de la conductivité thermique d'un lit de particules. Le terme conductivité thermique effective (λ_e) est souvent employé afin d'associer les transferts thermiques radiatifs (phénomène (3)) à ceux conductifs (phénomène (2)) pour la phase solide. La loi de Fourier qui régit ce phénomène de transferts thermiques par conduction et rayonnement s'écrit :

$$\vec{j}_s = -\lambda_e \nabla T_s \quad (4.2)$$

Le tableau 4.1 présente des corrélations de la conductivité thermique effective λ_e de la littérature. De nombreuses études [113, 133, 134] ont utilisé la relation entre la distance intra-particulaire et la porosité du lit. Il existe une autre approche pour calculer la conductivité thermique effective ; elle consiste à calculer la somme de chaque contribution. Dans les modèles de Fatehi et Kaviany [6] et Rostami et al. [36] le terme de rayonnement de la phase gazeuse n'est pas pris en compte. Le modèle le plus approprié pour le bois est celui défini par Di-Blasi [135] ; il est utilisé aussi par Lamarche [16] dans son modèle de pyrolyse des plaquettes de bois à lit fixe. C'est ce dernier modèle que nous allons utiliser par la suite dans le modèle numérique.

Équation	Réf.
$\lambda_e = \lambda_{e,0} + 0.35\lambda_g Re/\varepsilon$	(4.3)
$\lambda_{e,0} = \varepsilon(\lambda_g + \lambda_{rad}\Delta l) + \frac{(1 - \varepsilon)\Delta l}{(1/(\lambda_g/l_g + \lambda_{rad}) + 20l_s)}$	(4.4)
$\lambda_g = 4.8 \times 10^4 T_g^{0.717}$	(4.5)
$\lambda_{rad} = 0.18 \left(\frac{T_s}{100} \right)^3$	(4.6)
$\Delta l = 0.96795 d_p (1 - \varepsilon)^{-1/3}$	(4.7) [113, 133, 134]
$l_g = 0.15912 \Delta l \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_{air}} \right)^{0.3716} \varepsilon^{1.7304}$	(4.8)
$l_s = 2d_p/3$	(4.9)
$\lambda_{air} = 5.66 \times 10^{-5} T_g + 1.1 \times 10^{-2}$	(4.10)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
$\lambda_e = \lambda_s + \lambda_{rad}$	(4.11)
$\lambda_{rad} = 4\sigma d_p F T^3$	(4.12)
$F = 0.5756 \varepsilon \tan^{-1} \left(1.535 \frac{\lambda_s^{*0.8011}}{\varepsilon} \right) + 0.1843$	(4.13) [6, 36]
$\lambda_s^* = \frac{\lambda_s}{4d_p \sigma T^3}$	(4.14)
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
$\lambda_e = \lambda_s + \varepsilon \frac{\lambda_s}{\frac{\lambda_s}{d_p \lambda_{s,rad}} + 1.43(1 - 1.2\varepsilon)}$	(4.15)
$\lambda_s = 0.0013 + 0.005 \frac{T_s}{1000} + 0.63 \left(\frac{T_s}{1000} \right)^2$	(4.16) [16, 135]
$\lambda_{s,rad} = 4\sigma 0.85 T_s^3$	(4.17)
$\lambda_g = 5.66 \times 10^{-5} T_g + 1.1 \times 10^{-2}$	(4.18)

Tableau 4.1 : Relations utilisées pour le calcul de la conductivité thermique effective dans un lit fixe.

Pour la phase gazeuse, une corrélation de conductivité thermique (phénomène (6), équation 4.18) est prise en compte, en négligeant le rayonnement à cause des faibles températures comme mentionné précédemment. La loi de Fourier pour la phase gazeuse s'écrit :

$$\vec{j}_g = -\lambda_g \nabla T_g \quad (4.19)$$

2.2 Transferts de chaleur gaz-particules solides en lit fixe

On trouve souvent une analogie entre transferts de masse et transferts de chaleur. Des corrélations pour les transferts de chaleur sont souvent déduites de celles relatives aux transferts de matière. En effet, d'un point de vue expérimental les mesures de transfert thermique sont beaucoup plus délicates [136].

Plusieurs modèles de transformation thermochimique à l'échelle du lit fixe considèrent l'hypothèse de l'équilibre thermique local [6], c'est-à-dire que la température de la phase solide est la même que celle de la phase gazeuse en tout point de l'espace et du temps. Mais Fatehi et Kaviany [130] ont montré l'impact de prendre ou de ne pas prendre en compte cette hypothèse dans la zone de réaction. Dans la plupart des cas, la phase solide est décrite comme un milieu continu, qui échange de la chaleur et de la matière avec la phase gazeuse (phénomène (4)), et subit des transformations qui conduisent à la variation de ses propriétés [19]. Donc, l'hypothèse de l'équilibre thermique n'est plus considérée ($T_s \neq T_g$) et les échanges thermiques entre les deux phases, solide et gazeuse, doivent être pris en compte. Le terme de transfert de chaleur entre la phase solide et gazeuse q_{sg} en W/m^3 peut être exprimé d'après l'équation suivante :

$$q_{sg} = h_{sg} A_{sg} (T_s - T_g) \quad (4.20)$$

Le coefficient h_{sg} est en $W/(m^2K)$ et la surface spécifique A_{sg} est en m^2/m^3 soit $/m$.

Le coefficient de transfert thermique h_{sg} entre la phase gazeuse interstitielle et les particules solides du lit pendant une transformation thermochimique (pyrolyse, gazéification, combustion) est donné en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl.

Dans certains modèles [36, 91, 130, 137], h_{sg} s'exprime :

$$h_{sg} = \frac{\lambda_g}{d_p} (2 + 1.1 Re^{0.6} Pr^{1/3}) \quad (4.21)$$

$$Re = \frac{\rho_g u_g d_p}{\mu_g} \quad (4.22)$$

$$Pr = \frac{\mu_g C_{pg}}{\lambda_g} \quad (4.23)$$

De nombreuses études [9, 19, 43, 135, 138] utilisent une corrélation de transfert gaz-particules solides en lit fixe tirée de l'étude de Gupta et Thodos [139] sur un lit de particules sphériques balayé par un fluide :

$$h_{sg} = \xi \frac{2.06 C_{pg} \rho_g u_g}{\varepsilon} Re^{-0.575} Pr^{-2/3} \quad (4.24)$$

Le nombre de Reynolds est calculé à partir du diamètre équivalent des particules, de la vitesse et de la viscosité de la phase gazeuse. La viscosité dynamique μ_g en *Pa.s* du gaz est issue du modèle de Di-Blasi et Branca [43] :

$$\mu_g = 1.98 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T_g}{300} \right)^{2/3} \quad (4.25)$$

Dans certaines études, la corrélation expérimentale est multipliée par un facteur d'ajustement ξ qui peut varier dans la gamme 0.02 – 1 [140, 141]. Le terme ξ peut être considéré comme un facteur de correction pour tenir compte des incertitudes concernant les caractéristiques physiques de la biomasse et les effets des transferts thermiques [138] ; Di-Blasi [135] a pris $\xi = 1$ et Mandl et al. [138] ont pris $\xi = 0.5$.

La surface spécifique en */m* dépend du diamètre des particules et de la porosité du lit et peut être évaluée selon l'équation 4.26 [36, 135, 138] :

$$A_{sg} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (4.26)$$

Dans notre modèle c'est la corrélation de l'équation 4.24 qui est utilisée pour déterminer le coefficient d'échange thermique entre les phases solide et gazeuse. Le diamètre des particules d_p dans l'équation 4.26 dépend de la forme et de la taille de ces particules : plaquettes forestières ou granulés. D'après le paragraphe 3.1 du chapitre précédent, environ 80% de la masse des plaquettes forestières utilisées ont une épaisseur inférieure à 4 *mm*. De plus, l'épaisseur moyenne est de 2.6 *mm*. Dans notre modèle, on considère que les particules sont homogènes en taille, et une épaisseur équivalente de 3 *mm* pour les plaquettes forestières. En ce qui concerne les granulés qui ont une forme cylindrique presque homogène en taille (diamètre et longueur), un diamètre équivalent de 6.9 *mm* peut être considéré selon Di-Blasi et Branca [43] pour pouvoir utiliser les corrélations dédiées à un lit de particules sphériques.

2.3 Échange thermique avec la paroi

Les prédictions du profil de température et de la vitesse de la ZO dépendent significativement de la quantité de chaleur échangée entre le lit et la paroi du réacteur [135]. Les transferts thermiques entre la paroi et le lit à l'intérieur du réacteur peuvent s'effectuer soit avec la phase solide (phénomènes (8) et (9)) soit avec la phase gazeuse (phénomènes (10) et (11)). Dans un modèle 1D les échanges avec la paroi sont décrits au travers les termes q_{ps} et q_{pg} en *W/m³* qui peuvent s'écrire [9, 135, 138, 142] :

$$q_{ps} = \frac{4h_{ps}}{D} (T_p - T_s) \quad (4.27)$$

$$q_{pg} = \frac{4h_{pg}}{D} (T_p - T_g) \quad (4.28)$$

Les termes h_{ps} et h_{pg} sont les coefficients d'échange thermique avec la paroi, respectivement, pour la phase solide et la phase gazeuse. Les termes T_p et D sont, respectivement, la température de la paroi et le diamètre du réacteur. Les corrélations de ces types d'échange avec la paroi sont souvent très complexes et font appels à un très grand nombre de paramètres. Selon Hobbs et al. [9] les valeurs typiques du coefficient de transfert thermique global avec la paroi varient entre 15 et 35 $W/(m^2K)$.

3 Modèle réactionnel et cinétiques de réaction

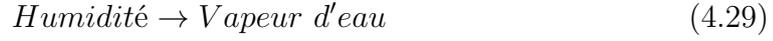
À l'échelle du réacteur, Yang et al. [143] ont montré que les gradients à l'intérieur des particules sont négligés pour des nombres de Biot < 2 , ce qui correspond à des tailles de particules inférieures à 20 mm . Le même type de résultat a été obtenu par Johansson et al. [57]. Dans notre cas, la taille équivalente des particules est de l'ordre de 3 mm pour les plaquettes forestières et 6.9 mm pour les granulés et on peut calculer un nombre de Biot $0.2 < Bi < 1$. Donc, les gradients à l'intérieur des particules peuvent être négligés dans notre modèle à l'échelle du réacteur.

Le modèle cinétique le plus souvent utilisé pour décrire les réactions chimiques de smouldering est celui d'Ohlemiller présenté dans le chapitre 2. Dans ce même chapitre, nous avons montré que l'oxydation du char nécessitait d'être décrite à l'aide d'un modèle à cœur rétrécissant. En plus, à l'échelle du réacteur, le bois introduit contient une certaine humidité, donc le séchage doit être pris en compte. Les gaz produits lors de la dévolatilisation contiennent une quantité de goudrons qui traverse le lit de char à la sortie de la zone d'oxydation, donc une réaction de craquage des goudrons doit également être introduite dans le modèle. Dans certains modèles de combustion d'un lit de biomasse [57, 99], des réactions d'oxydation des produits volatils (CO , H_2 , CH_4) s'ajoutent au schéma cinétique, dans le cas où les températures dépassent $1000^\circ C$. Dans nos conditions, le rôle de telles réactions peut être négligé car les températures à l'intérieur du lit ne sont pas assez élevées pour déclencher des réactions d'oxydation de produits volatils. Fatehi [130] a étudié le rôle des réactions homogènes (en phase gazeuse) et hétérogènes (gaz-solide) au cours du smouldering du bois à contre-courant. Il a constaté que pour de faibles débits d'air, les réactions hétérogènes dominent les réactions d'oxydation en phase gazeuse. À basse température, les réactions exothermiques d'oxydation en phase gazeuse ne génèrent pas assez de chaleur pour entretenir le processus de smouldering. Le front de réaction se propage grâce aux réactions hétérogènes d'oxydation du char et/ou du bois. D'autres études [8, 84, 144] montrent l'importance de la phase d'oxydation du char à de faibles débits d'air. Ces études ont montré que les gaz produits s'échappent rapidement loin de la ZO sans subir de réactions d'oxydation, et que presque la totalité de l'oxygène introduit était consommée par le char.

Nous présentons ici les cinétiques des différentes réactions chimiques prises en compte dans le modèle, c'est-à-dire le séchage, la pyrolyse du bois, l'oxydation du bois, l'oxydation du char et le craquage de goudrons.

Séchage

Le séchage est modélisé par une simple loi d'Arrhénius et la vitesse de réaction r_{hum} s'exprime en $kg/(m^3s)$:

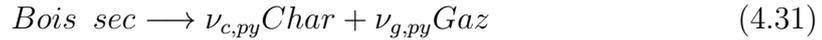


$$r_{hum} = A_{hum} \exp\left(\frac{-E_{hum}}{\mathcal{R}T_s}\right) \rho_{hum} \quad (4.30)$$

Avec les constantes suivantes : $A_{hum} = 5.13 \times 10^{10} s^{-1}$ et $E_{hum} = 88 kJ/mol$ [68, 142]. Le séchage est une réaction endothermique et la chaleur de réaction est prise en compte $\Delta H_{hum} = 2.258 kJ/g$ d'eau.

Pyrolyse et oxydation du bois

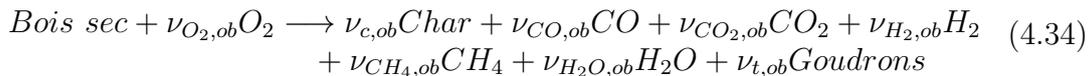
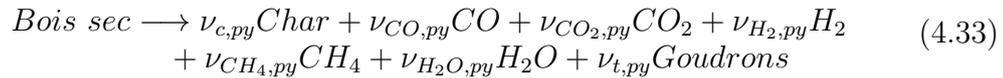
Le bois sec subit des réactions de pyrolyse et d'oxydation. Une réaction à une étape pour chaque phénomène est prise en compte dont les coefficients stœchiométriques massiques, déterminés par Lautenberger et Fernandez-Pello [2] pour le bois, sont présentés dans le tableau 4.2 :



	ν_{O_2}	ν_c	ν_g	réf.
Pyrolyse bois	-	0.32	0.68	[2]
Oxydation bois	0.08	0.35	0.73	[2]

Tableau 4.2 : Coefficients stœchiométriques massiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois selon Lautenberger et Fernandez-Pello [2].

Afin de détailler la composition de la phase gazeuse globale, celle-ci sera décomposée en différents gaz permanents, eau et goudrons. On considère que les gaz permanents se résument aux espèces suivantes : CO , CO_2 , H_2 et CH_4 . Les faibles traces de C_2H_4 et de C_2H_6 détectées expérimentalement sont considérées négligeables dans le modèle. Les réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois s'écrivent alors :



Les coefficients stœchiométriques massiques pour la réaction de pyrolyse de bois présentés dans le tableau 4.3 ont été utilisés par Di-Blasi [43] ; ceux-ci sont obtenus à partir de la pyrolyse d'un lit de particules de bois chauffé à $850 K$ [145]. À notre

connaissance, il n'y a pas d'étude sur la détermination détaillée des rendements en produits de la réaction d'oxydation du bois. Kashiwagi et Nambu [55] ont détaillé les rendements en produits des deux réactions de pyrolyse et d'oxydation pour la cellulose. La composition détaillée de la phase gazeuse de la réaction d'oxydation du bois est estimée à partir des rendements de la réaction de pyrolyse de bois selon la relation suivante :

$$\nu_{i,ob} = \nu_{i,py}(1 + \nu_{O_2,ob}) \quad (4.35)$$

Avec $\nu_{O_2,ob} = 0.08$ déterminé par Lautenberger et Fernandez-Pello [2]. Les rendements massiques estimés en produits détaillés de la réaction d'oxydation du bois sont présentés dans le tableau 4.3.

	ν_c	ν_{CO}	ν_{CO_2}	ν_{H_2}	ν_{CH_4}	ν_{H_2O}	ν_t	réf.
Pyrolyse bois	0.3198	0.041	0.112	0.0002	0.002	0.11	0.415	[43]
Oxydation bois	0.3453	0.0443	0.121	0.0002	0.0022	0.1188	0.4482	estimé

Tableau 4.3 : Coefficients stœchiométriques massiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois.

Les cinétiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois utilisées dans le modèle à l'échelle du lit sont celles déterminées par Anca-Couce [3]. Ces cinétiques sont intrinsèques et ne prennent pas en compte les gradients à l'intérieur des particules ; cette hypothèse a été justifiée auparavant. Pour de faibles nombres de Biot, les cinétique d'Anca-Couce [3] ont été validées, dans le chapitre 2, pour des particules de bois de pin et jusqu'à un diamètre de 12 mm. Les vitesses des deux réactions de pyrolyse (r_{py}) et d'oxydation du bois (r_{ob}) en $kg/(m^3s)$ sont données ci-dessous :

$$r_{py} = A_{py} \exp\left(\frac{-E_{py}}{\mathcal{R}T_s}\right) \rho_b^{n_{py}} \quad (4.36)$$

$$r_{ob} = A_{ob} \exp\left(\frac{-E_{ob}}{\mathcal{R}T_s}\right) \left(\frac{x_{O_2}}{0.205}\right)^{n_{O_2}} \rho_b^{n_{ob}} \quad (4.37)$$

Les constantes cinétiques de ces deux réactions sont présentées dans le tableau 4.4.

	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	n	n_{O_2}	ΔH (kJ/g)	réf.
Pyrolyse bois	105	$10^{6.34}$	0.87	-	0.2	[3]
Oxydation bois	127	$10^{8.72}$	0.63	0.72	-1	[3]

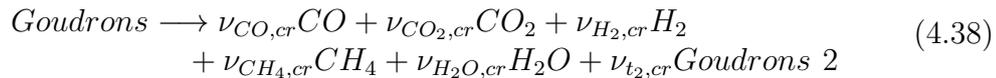
Tableau 4.4 : Les paramètres globaux de la cinétique des réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois selon Anca-Couce [3].

La réaction de pyrolyse est considérée endothermique dans la plupart des études avec une chaleur de réaction qui varie de 0.2 kJ/g [3] jusqu'à 0.53 kJ/g [2]. Ici, la valeur de 0.2 kJ/g est retenue pour le modèle. La chaleur de réaction exothermique

de l'oxydation du bois $\Delta H_{ob} = -1 \text{ kJ/g}$ est donnée par Lautenberger et Fernandez-Pello [2]. À noter que la chaleur de réaction pour la combustion complète du bois est de 18 kJ/g .

Craquage des goudrons

Les goudrons produits au passage du front de combustion subissent des réactions de craquage thermique dans les espaces interstitiels du lit à haute température pour produire des gaz et des goudrons secondaires. Morf et al. [146] ont mis en évidence l'importance des réactions de craquage des goudrons à partir de 650°C , détectées par une augmentation des concentrations de CO , H_2 et CH_4 dans le gaz. L'hydrogène est un indicateur de l'apparition de réactions secondaires de craquage de goudrons. Puisque ces réactions ont été mises en évidence dans l'étude expérimentale (chapitre 3), une réaction pour le craquage a été incluse dans le modèle. Rath et Staudinger [147] ont déterminé la composition des produits de craquage de goudrons issus de la pyrolyse de bois sous trois températures : 600 , 700 et 800°C . Ils ont pu détecter la formation du CO , CO_2 , H_2O et des hydrocarbures. Ces derniers sont constitués de C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 et H_2 . Dans notre modèle, la réaction globale à une étape suivante est prise en compte [43] pour décrire la réaction de craquage thermique des goudrons :



Les coefficients stœchiométriques massiques des produits de craquage déterminés par Di-Blasi [43] et utilisés ici sont présentés dans le tableau 4.5. En raison de

	ν_{CO}	ν_{CO_2}	ν_{H_2}	ν_{CH_4}	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	ν_{t_2}	réf.
Craquage	0.5	0.12	0.035	0.12	0.17	0.058	[43]

Tableau 4.5 : Coefficients stœchiométriques massiques du craquage des goudrons.

la grande variété des produits chimiques constituant les goudrons, la description des réactions de craquage reste complexe. La plupart des auteurs considèrent une réaction globale de craquage à une étape. La vitesse de craquage des goudrons r'_{cr} en $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$ s'écrit :

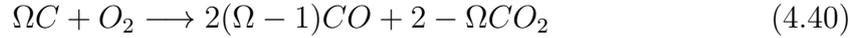
$$r'_{cr} = \varepsilon A_{cr} \exp\left(\frac{-E_{cr}}{\mathcal{R}T_g}\right) C_t \quad (4.39)$$

C_t est la concentration molaire en goudrons. Les valeurs des paramètres cinétiques (A_{cr} et E_{cr}) sont très différentes selon les conditions opératoires propres aux études [146, 148–150]. Dans le cadre de notre étude, les constantes cinétiques de craquage des goudrons sont celles déterminées par Boroson et al. [149], à partir des goudrons issus de la pyrolyse du bois : $A_{cr} = 10^{4.98} \text{ s}^{-1}$ et $E_{cr} = 93.3 \text{ kJ/mol}$. Dans certains modèles, la réaction de craquage thermique des goudrons est considérée légèrement exothermique avec une chaleur de réaction $\Delta H_{cr} = 0.042 \text{ kJ/g}$ selon Di-Blasi [135].

D'après le même auteur cette chaleur de réaction peut être considérée négligeable [43]; ceci constitue une hypothèse de notre étude.

Oxydation du char

D'après les résultats du chapitre 3, le char produit pendant les essais à l'échelle du réacteur est constitué d'environ 95% de carbone fixe. Ici, nous considérons que le char est constitué à 100% de carbone. Son oxydation est alors écrite comme suit :



Ω représente le nombre de moles de C consommées par une mole de O_2 . Un modèle à cœur rétrécissant a été adopté [43, 57, 99, 100]. Compte tenu de la faible teneur en cendres du bois, la vitesse de la réaction d'oxydation du char r_{char} en $kg/(m^3s)$ s'écrit :

$$r_{char} = \varepsilon \frac{\Omega M_C}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_r}} A_{sg} C_{O_2} \quad (4.41)$$

C_{O_2} représente la concentration molaire d'oxygène présente dans la phase gazeuse. k_r et k_f en m/s sont, respectivement, la vitesse de réaction intrinsèque d'oxydation du char et le coefficient de transfert de masse d'oxygène obtenu à partir du nombre de Sherwood :

$$k_r = 1.74 T_s \exp\left(\frac{-9 \times 10^3}{T_s}\right) \quad (4.42)$$

$$k_f = \mathcal{D}_{O_2} (2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3}) \varepsilon / d \quad (4.43)$$

Avec le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g \mathcal{D}_{O_2}} \quad (4.44)$$

Le CO et le CO_2 sont les produits primaires d'oxydation du char sans prendre en compte la réaction d'oxydation en phase homogène, dans la phase gazeuse environnante, entre le CO et l' O_2 . Tognotti et al. [151] ont chauffé le char par irradiation laser afin de maintenir le gaz environnant à la température ambiante et éviter une oxydation du CO produit par la combustion du char pour déterminer le ratio $\beta = CO/CO_2$. Ce ratio entre les quantités de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone produites, a constitué l'objet de nombreuses études expérimentales et numériques [151–157] en raison de son impact important sur la vitesse de réaction d'oxydation du char et sur la température. Souvent les corrélations du ratio β sont données sous forme d'une loi d'Arrhénius en fonction de la température. Elles sont résumées dans le tableau 4.6 avec les conditions opératoires correspondantes, d'après Mehrabian et al. [4]. La figure 4.2 présente l'évolution du ratio molaire $\beta = CO/CO_2$ en fonction de $1/T$ selon les différents auteurs cités dans le tableau 4.6.

D'après la figure 4.2, qualitativement, on remarque que le ratio β augmente avec l'augmentation de la température, c'est-à-dire que l'oxydation de carbone produit plus de CO primaire avec l'augmentation de la température. D'un point de vue quantitatif, les ratios β varient d'une étude à une autre. Cela est dû aux différents types de char utilisés, mais également aux différences dans les procédures expérimentales et les conditions opératoires.

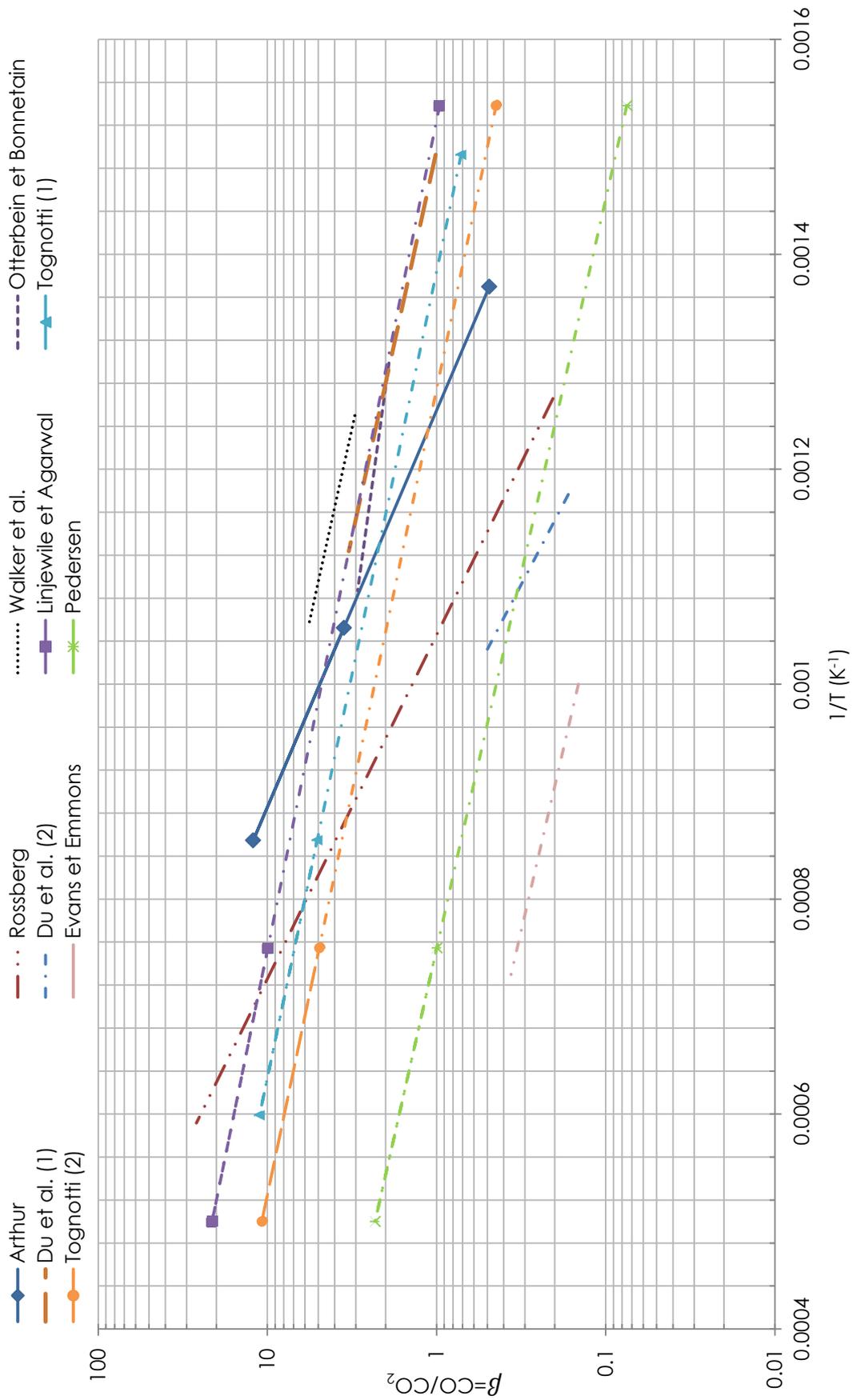


Figure 4.2 : $\beta = CO/CO_2$ en fonction de $1/T$ selon les auteurs cités dans le tableau 4.6.

Référence	CO/CO_2	Temp. (K)	O_2 (%vol.)	taille (mm)
Arthur [152]	$10^{3.4}exp(-6240/T)$	730 – 1170	5 – 25	0.85 – 2.41
Rossberg [158]	$1860exp(-7200/T)$	790 – 1690	3 – 21	cyl. 12.1 d.e., 8.3 d.i., 10 long.
Walker et al. [153]	$170exp(-3220/T)$	800 – 950	1 – 26	particules fines
Otterbein et Bonnetain [154]	$25.7exp(-2000/T)$	770 – 920	3 – 15	-
Du et al. (1) [159]	$120exp(-3200/T)$	670 – 890	5 – 100	-
Du et al. (2) [159]	$133exp(-7643/T)$	950 – 970	-	-
Linjewile et Agarwal [156]	$94exp(-2980/T)$	-	5	-
Tognotti (1) [151]	$70exp(-3070/T)$	670 – 1670	20	0.18 – 0.24
Tognotti (2) [151]	$50exp(-3070/T)$	-	100	-
Evans et Emmons [157]	$4.3exp(-3390/T)$	1000–1370	21	cyl. 27 d.e., 114 long.
Pedersen [160]	$12exp(-3300/T)$	-	-	-

Tableau 4.6 : Les corrélations du ratio CO/CO_2 avec les conditions opératoires, d'après [4].

D'après nos essais expérimentaux, l'oxydation du char se produit entre 500 et 700°C, ce qui nous permet d'encadrer le ratio β entre 0.4 et 3.5 d'après les courbes de la figure 4.2.

Le coefficient stœchiométrique Ω peut être directement déduit à partir de β selon l'équation suivante :

$$\Omega = \frac{2(1 + \beta)}{2 + \beta} \quad (4.45)$$

Et, dans nos conditions on peut écrire :

$$1.2 < \Omega < 1.6 \quad (4.46)$$

La loi de Hess¹ est utilisée pour déterminer l'enthalpie de la réaction d'oxydation de carbone (éq. 4.40), ΔH_c^o en J/kg . Cette enthalpie est calculée en fonction

1. L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpie de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (états initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

du coefficient stœchiométrique Ω , des enthalpies de formation de CO et de CO_2 , respectivement, ΔH_{CO}^o et $\Delta H_{CO_2}^o$ en J/mol et de la masse molaire du carbone M_C , selon l'équation suivante :

$$\Delta H_c^o = \frac{1}{M_C} \left(\frac{2(\Omega - 1)}{\Omega} \Delta H_{CO}^o + \frac{2 - \Omega}{\Omega} \Delta H_{CO_2}^o \right) \quad (4.47)$$

À $25^\circ C$, les valeurs des enthalpies de réaction de CO et de CO_2 sont :

$$\Delta H_{CO}^o(298 K) = -110.5 \text{ kJ/mol} \quad (4.48)$$

$$\Delta H_{CO_2}^o(298 K) = -393.5 \text{ kJ/mol} \quad (4.49)$$

Ainsi, ΔH_c^o varie entre -25 et -15 MJ/kg , dans nos conditions, selon le coefficient stœchiométrique Ω . Si on considère que $\Omega = 1.4$ (valeur moyenne du domaine déterminé), l'enthalpie de réaction de l'oxydation de carbone sera $\Delta H_c^o = -19.3 \text{ MJ/kg}$. L'enthalpie de réaction peut être déterminée expérimentalement par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC). Pour l'oxydation du char, Anca-Couce [3] a trouvé une enthalpie de réaction de -18.5 MJ/kg . Une valeur proche de -17.4 MJ/ a été déterminée par He et al. [161] pour le bois de pin.

4 Modèle numérique

Les principes de conservation vont être appliqués sur un volume élémentaire dV .

Conservation de la masse - Équation de continuité

La masse ou le nombre de moles d'une espèce particulière dans un mélange ne se conserve pas puisque chaque constituant du mélange peut être produit ou consommé par des réactions chimiques. Le bilan massique d'un constituant A dans le volume élémentaire s'écrit alors :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Accumulation} \\ \text{de } A \text{ par unité} \\ \text{de temps} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Débit} \\ \text{d'entrée} \\ \text{de } A \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Débit} \\ \text{de sortie} \\ \text{de } A \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Consommation} \\ \text{ou production de } A \\ \text{par les réactions} \\ \text{chimiques} \end{array} \right]$$

r_A (en $kg/(m^3s)$) étant la vitesse de réaction responsable de la consommation ou la production de A par les réactions chimiques, à partir de la loi de Fick, l'équation de bilan de masse de A s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_A \vec{u}) = \nabla \cdot \left(\rho \mathcal{D}_{AB} \nabla \left(\frac{\rho_A}{\rho} \right) \right) + r_A \quad (4.50)$$

\mathcal{D}_{AB} est la diffusivité de matière en m^2/s de A dans B , et \vec{u} en m/s est la vitesse moyenne.

Conservation de l'énergie - Équation de bilan des énergies

L'énergie se présente sous deux formes fondamentalement différentes : l'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) et l'énergie interne (chaleur). Chaque forme d'énergie possède ses modes de transmission propres. Dans le bilan énergétique sur un volume élémentaire d'un réacteur chimique, les termes d'énergies cinétique et potentielle peuvent généralement être négligées par rapport à la chaleur de réaction et aux autres termes de transfert de chaleur [162]. Le bilan d'énergie dans un volume élémentaire s'écrit à pression constante :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Variation de la} \\ \text{quantité de} \\ \text{chaleur} \\ \text{par unité de} \\ \text{temps} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Quantité} \\ \text{de chaleur} \\ \text{gagnée} \\ \text{par unité} \\ \text{de temps} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Quantité} \\ \text{de chaleur} \\ \text{perdue} \\ \text{par unité} \\ \text{de temps} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Apport ou} \\ \text{restitution de chaleur} \\ \text{par les réactions} \\ \text{chimiques} \\ \text{par unité de temps} \end{array} \right]$$

L'équation du bilan d'énergie peut être établie sous la forme ci-dessous :

$$\sum_i \rho_i C_{pi} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\lambda_e \nabla T) - \sum_j (r \Delta H)_j + \sum_k q_k \quad (4.51)$$

C_{pi} en $J/(kg K)$ est la chaleur spécifique du composé i et ΔH_j en J/kg est la chaleur de la réaction j (de signe positif si la réaction est endothermique et négatif si la réaction est exothermique). Les différents termes sont, respectivement, (1) l'accumulation, (2) la convection, (3) le transfert thermique par conduction et par rayonnement, (4) l'effet thermique des réactions chimiques et (5) les autres termes sources comme par exemple l'échange entre la phase solide et la phase gazeuse, l'échange avec la paroi ou encore les pertes thermiques.

Conservation de la quantité de mouvement - Équation de mouvement

Ce bilan est obtenu en appliquant la deuxième loi de Newton sur un élément fluide en mouvement. L'énoncé de conservation de la quantité de mouvement à l'intérieur d'un volume élémentaire s'écrit :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Variation de la} \\ \text{quantité de} \\ \text{mouvement} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Débit d'entrée} \\ \text{de quantité de} \\ \text{mouvement} \\ \text{par convection} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Débit de sortie} \\ \text{de quantité de} \\ \text{mouvement} \\ \text{par convection} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Somme des} \\ \text{forces extérieures} \\ \text{appliquées à} \\ \text{l'élément} \end{array} \right]$$

Anca-Couce et al. [3] ont utilisé une forme générale de l'équation de quantité de mouvement pour un milieu poreux issue de l'équation Brinkman-Forchheimer. Elle s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho_g \vec{u}_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g \otimes \vec{u}_g) = -\nabla p - (f_1 \vec{u}_g + f_2 |u_g| \vec{u}_g) \quad (4.52)$$

f_1 et f_2 sont déduits par Ergum.

Dans la plupart des modèles, l'écoulement des gaz est décrit à partir des corrélations reliant le gradient de pression et la vitesse d'écoulement du gaz. Souvent, c'est la loi de Darcy qui est utilisée pour traiter l'écoulement de fluides à travers des milieux poreux. Elle exprime la conservation de la quantité de mouvement et prédit le profil de vitesse de gaz à chaque instant le long du réacteur [3, 16, 19, 43, 89]. Darcy a étudié les écoulements de fluides à travers un milieu poreux cylindrique pour établir la loi qui porte son nom et qui s'écrit :

$$\vec{u}_g = -\frac{\kappa}{\mu_g} \nabla p \quad (4.53)$$

La variable κ , exprimée en m^2 , est la perméabilité. C'est une propriété caractéristique du milieu poreux étudié ; elle reste constante tant que le débit d'écoulement reste faible.

Mehrabian et al. [100] ont utilisé l'équation d'Ergun [163] pour exprimer la perte de charge. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$\nabla p = -150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_g}{d_p^2} \vec{u}_g - 3.5 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g}{d_p} |u_g| \vec{u}_g \quad (4.54)$$

Pour ces corrélations, la relation entre la masse volumique du gaz ρ_g et la pression est écrite en considérant le gaz comme un gaz parfait :

$$\rho_g = \frac{pM_g}{\mathcal{R}T_g} \quad (4.55)$$

M_g est la masse molaire du gaz calculé à partir des fractions molaires X_i et des masses volumiques M_i des différents composés, selon :

$$M_g = \sum_i (X_i M_i) \quad (4.56)$$

4.1 Les hypothèses principales du modèle

Le lit est considéré comme un milieu poreux continu ; l'approche Euler/Euler est retenue. Les équations de conservation de la phase solide et la phase gazeuse ainsi que les conditions initiales et aux limites sont écrites dans le domaine représenté dans la figure 4.3.

Les hypothèses citées ci-dessous sont retenues :

- modèle unidimensionnel 1D suivant la longueur du réacteur ;
- loi de Darcy utilisée pour décrire l'écoulement de la phase gazeuse ;
- pas de gradients à l'intérieur des particule ;
- particules homogènes en taille et en forme (sphérique) ;
- équation d'énergie pour la phase gazeuse considérée à pression constante ;
- dissipation d'énergie dû aux forces visqueuses négligée ;
- pas de tassement ;
- phase gazeuse considérée comme étant un gaz parfait ;
- les enthalpies de réaction sont indépendantes de la température.

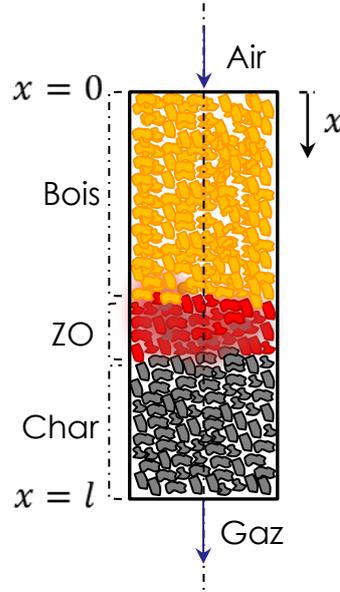


Figure 4.3 : Représentation schématique du domaine de calcul.

4.2 Bilans de matière pour la phase solide

Trois espèces sont considérées dans la phase solide : l'eau issu de l'humidité, le bois sec et le char. L'eau présente dans le bois sous forme d'humidité suit les mêmes lois qu'une espèce solide.

$$\frac{\partial \rho_{hum}}{\partial t} = -r_{hum} \quad (4.57)$$

$$\frac{\partial \rho_b}{\partial t} = -r_{py} - r_{ob} \quad (4.58)$$

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = \nu_{c,py} r_{py} + \nu_{c,ob} r_{ob} - r_{char} \quad (4.59)$$

4.3 Bilans de matière pour la phase gazeuse

Bilan de matière pour la phase gazeuse globale

Les coefficients stœchiométriques des réactions de séchage, de pyrolyse et d'oxydation du bois sont déterminés dans la littérature sur une base massique et les vitesses des réactions sont déterminées en $kg/(m^3s)$. Dans notre modèle, pour la phase gazeuse, on écrit la loi de conservation de la concentration molaire. Donc, les termes sources massiques sont divisés par la masse molaire de chaque composés afin d'obtenir la production ou la consommation en $mol/(m^3s)$. En ce qui concerne la réaction de craquage des goudrons, la vitesse de réaction est donnée en $mol/(m^3s)$ et les coefficients stœchiométriques qui sont massiques sont transformés en molaires en les multipliant par la masse molaire totale des goudrons divisée par la masse molaire de chaque gaz. Enfin pour la réaction d'oxydation du char, la vitesse de réaction

en $kg/(m^3s)$ est transformée en $mol/(m^3s)$ en la divisant par la masse molaire du carbone.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon C_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (C_g \vec{u}_g) &= \sum_i \frac{r_{py} \nu_{i,py}}{M_i} + \sum_i \frac{r_{ob} \nu_{i,ob}}{M_i} - \frac{r_{ob} \nu_{O_2,ob}}{M_{O_2}} \\ &+ \frac{r_{char}}{M_C} \left(\frac{\Omega - 1}{\Omega} \right) + \frac{r_{hum}}{M_{H_2O}} - r'_{cr} + \sum_i r'_{cr} \left(\nu_{i,cr} \frac{M_t}{M_i} \right) \end{aligned} \quad (4.60)$$

$i = CO, CO_2, H_2, CH_4, H_2O, t \text{ et } t_2$

Pour le quatrième terme à droite de l'équation (4.60), $\left(\frac{\Omega-1}{\Omega}\right)$ représente la somme des coefficients stœchiométriques molaires des gaz produits par la combustion du char, c'est-à-dire le CO et le CO_2 , diminué du coefficient stœchiométrique de l'oxygène consommé par cette réaction.

Bilan de matière pour l'oxygène

L'oxygène est consommé par les deux réactions d'oxydation du bois et du char.

$$\frac{\partial(\varepsilon C_{O_2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_{O_2}) = \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_{O_2} C_g \nabla X_{O_2}) - \frac{r_{ob} \nu_{O_2,ob}}{M_{O_2}} - \frac{r_{char}}{M_C} \frac{1}{\Omega} \quad (4.61)$$

Bilans de matière pour les espèces gazeuses permanentes

Les gaz permanents pris en compte dans le modèle sont les suivants : CO , CO_2 , H_2 et CH_4 . Ces gaz sont produits par les réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois, de craquage des goudrons et d'oxydation du char (pour le CO et le CO_2). Aucune réaction en phase homogène ou en phase hétérogène avec les gaz permanents n'est prise en compte dans le modèle. Les termes sources représentent les productions de ces gaz, sans aucune consommation.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon C_{CO})}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_{CO}) &= \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_{CO} C_g \nabla X_{CO}) + \frac{r_{py} \nu_{CO,py}}{M_{CO}} + \frac{r_{ob} \nu_{CO,ob}}{M_{CO}} \\ &+ \frac{r_{char}}{M_C} \frac{2(\Omega - 1)}{\Omega} + r'_{cr} \left(\nu_{CO,cr} \frac{M_t}{M_{CO}} \right) \end{aligned} \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon C_{CO_2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_{CO_2}) &= \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_{CO_2} C_g \nabla X_{CO_2}) + \frac{r_{py} \nu_{CO_2,py}}{M_{CO_2}} + \frac{r_{ob} \nu_{CO_2,ob}}{M_{CO_2}} \\ &+ \frac{r_{char}}{M_C} \frac{(2 - \Omega)}{\Omega} + r'_{cr} \left(\nu_{CO_2,cr} \frac{M_t}{M_{CO_2}} \right) \end{aligned} \quad (4.63)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon C_{H_2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_{H_2}) = \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_{H_2} C_g \nabla X_{H_2}) + \frac{r_{py} \nu_{H_2,py}}{M_{H_2}} + \frac{r_{ob} \nu_{H_2,ob}}{M_{H_2}} + r'_{cr} \left(\nu_{H_2,cr} \frac{M_t}{M_{H_2}} \right) \quad (4.64)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon C_{CH_4})}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_{CH_4}) &= \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_{CH_4} C_g \nabla X_{CH_4}) + \frac{r_{py} \nu_{CH_4,py}}{M_{CH_4}} \\ &+ \frac{r_{ob} \nu_{CH_4,ob}}{M_{CH_4}} + r'_{cr} \left(\nu_{CH_4,cr} \frac{M_t}{M_{CH_4}} \right) \end{aligned} \quad (4.65)$$

Bilan de matière pour la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est produite par les réactions de séchage, de pyrolyse, d'oxydation du bois et de craquage des goudrons.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon C_{H_2O})}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_{H_2O}) = \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_{H_2O} C_g \nabla X_{H_2O}) + \frac{r_{py} \nu_{H_2O,py}}{M_{H_2O}} \\ + \frac{r_{ob} \nu_{H_2O,ob}}{M_{H_2O}} + \frac{r_{hum}}{M_{H_2O}} + r'_{cr} \left(\nu_{H_2O,cr} \frac{M_t}{M_{H_2O}} \right) \end{aligned} \quad (4.66)$$

Bilan de matière pour les goudrons

Les goudrons primaires sont produits par les réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois, et consommés par la réaction de craquage thermique.

$$\frac{\partial(\varepsilon C_t)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_t) = \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_t C_g \nabla X_t) + \frac{r_{py} \nu_{t,py}}{M_t} + \frac{r_{ob} \nu_{t,ob}}{M_t} - r'_{cr} \quad (4.67)$$

Les goudrons secondaires sont produits par la réaction de craquage des goudrons primaires et on considère qu'ils ne subissent aucune réaction dans nos cas.

$$\frac{\partial(\varepsilon C_{t_2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}_g C_{t_2}) = \nabla \cdot (\varepsilon \mathcal{D}_{t_2} C_g \nabla X_{t_2}) + \nu_{t_2,cr} r'_{cr} \quad (4.68)$$

Bilan de matière pour l'azote

La concentration molaire d'azote peut être déduite en soustrayant de la phase gazeuse globale les différents gaz permanents, la vapeur d'eau et les goudrons :

$$C_{N_2} = C_g - \sum_i C_i \quad (4.69)$$

$$i = O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, H_2O, t \text{ et } t_2$$

4.4 Bilan d'énergie pour la phase solide

Dans la phase solide, les réactions endothermiques sont celles de séchage et de pyrolyse du bois. Les réactions d'oxydation du bois et du char sont exothermiques. Ces dernières réactions apportent l'énergie nécessaire au processus. Une partie de l'énergie libérée par la phase solide sert à chauffer la phase gazeuse et la paroi du réacteur.

$$\begin{aligned} (\rho_{hum} C_{p_{H_2O}} + \rho_b C_{p_b} + \rho_c C_{p_c}) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_e \nabla T_s) - r_{hum} \Delta H_{hum}^o - r_{py} \Delta H_{py}^o - r_{ob} \Delta H_{ob}^o \\ - r_{char} \Delta H_c^o + h_{sg} A_{sg} (T_g - T_s) + \frac{4h_{ps}}{D} (T_p - T_s) \end{aligned} \quad (4.70)$$

4.5 Bilan d'énergie pour la phase gazeuse

L'énergie apportée par la phase solide sert à chauffer la phase gazeuse.

$$(\varepsilon C_g M_g C_{p_g}) \frac{\partial T_g}{\partial t} + C_g M_g C_{p_g} \vec{u}_g \nabla T_g = \nabla \cdot (\varepsilon \lambda_g \nabla T_g) + h_{sg} A_{sg} (T_s - T_g) \quad (4.71)$$

$$M_g = \sum_i X_i M_i \quad (4.72)$$

$$i = N_2, O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, H_2O, t \text{ et } t_2$$

X_i et M_i sont, respectivement, la fraction molaire ($X_i = C_i/C_g$) et la masse molaire de l'espèce i .

4.6 Modélisation de l'écoulement des gaz

La loi de Darcy est utilisée pour relier la vitesse des gaz à la pression :

$$\vec{u}_g = -\frac{\kappa}{\mu_g} \nabla p \quad (4.73)$$

À noter que \vec{u} est la vitesse moyenne de la phase gazeuse. Cette vitesse moyenne n'est que la vitesse interstitielle (\vec{u}_{int}) multipliée par la porosité du milieu :

$$\vec{u}_g = \varepsilon \vec{u}_{int} \quad (4.74)$$

La phase gazeuse globale est considérée comme un gaz parfait :

$$C_g = \frac{p}{\mathcal{R}T_g} \quad (4.75)$$

4.7 Conditions initiales et aux limites

Conditions initiales

À l'instant $t = 0$, la phase solide du lit est constituée entièrement de bois avec une certaine humidité :

$$\rho_b = \rho_{b,hum} \left(1 - \frac{\%H}{100} \right) \quad (4.76)$$

$$\rho_{hum} = \rho_{b,hum} \left(\frac{\%H}{100} \right) \quad (4.77)$$

$$\rho_c = 0 \quad (4.78)$$

Le gaz a la même composition que celle de l'air, donc la concentration des autres gaz est nulle :

$$C_{O_2} = C_{air} X_{O_2,air} \quad (4.79)$$

C_{air} et $X_{O_2,air}$ sont, respectivement, la concentration molaire de l'air et la fraction molaire de l'oxygène dans l'air dans les conditions normales.

$$C_i = 0 \quad (4.80)$$

$$i = CO, CO_2, H_2, CH_4, H_2O, t \text{ et } t_2$$

La température de la phase solide est considérée égale à celle de la phase gazeuse ($50^\circ C$) :

$$T_s = T_g = 323 \text{ K} \quad (4.81)$$

Conditions aux limites

En $x = 0$, seul l'air est introduit dans le domaine sous une vitesse constante u_e . La vitesse u_e est déterminée expérimentalement à l'aide du débit normal d'air injecté et du diamètre du réacteur.

$$C_{O_2} = C_{air} X_{O_2,air} \quad (4.82)$$

$$\phi_e = C_{air} u_e \quad (4.83)$$

ϕ_e en ($mol/(m^2.s)$) est le flux molaire de gaz à l'entrée du réacteur.

Les gradients de température de la phase solide et la phase gazeuse sont supposés nuls.

$$\nabla T_s = \nabla T_g = 0 \quad (4.84)$$

En $x = l$ (l est la longueur du domaine de calcul), le gradient de concentration de tous les gaz est considéré nul. La température est maintenue constante à T_f .

$$\nabla C_i = 0 \quad (4.85)$$

$$i = O_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, H_2O, t \text{ et } t_2$$

Les gradients de température de la phase solide et la phase gazeuse sont supposés nuls.

$$\nabla T_s = \nabla T_g = 0 \quad (4.86)$$

Allumage du front

Le front de combustion, qui se propage, en mode batch, dans le lit à partir $x = l$ (sortie) vers $x = 0$ (entrée) (figure 4.3), est initié en portant et maintenant la phase solide à la sortie à une température élevée (1050 K) jusqu'à l'obtention d'un front de combustion qui se propage dans le lit à une vitesse constante [36, 91]. Cette propagation est constatée à partir de l'évolution des courbes de températures.

4.8 Autres paramètres

Porosité

La porosité ε est un paramètre géométrique qui caractérise un milieu poreux. Elle représente l'ensemble des pores dans les particules et des interstices entre les particules constituant le lit. La porosité varie en fonction du temps et de l'espace ; son équation algébrique s'écrit :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_c + \rho_b}{\rho_{b,0}} - \frac{\rho_{hum}}{\rho_{hum,0}} \quad (4.87)$$

$\rho_{b,0} = 1200 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_{hum,0} = 1000 \text{ kg/m}^3$ sont, respectivement, les masses volumiques du bois et de l'eau, sans prendre en compte les vides inter- et intraparticulaires.

Perméabilité

La perméabilité κ en m^2 indique l'aptitude du milieu à être traversé par un écoulement. Cette grandeur ne dépend que de la structure et de la connectivité des particules (ou des pores), donc de la taille des particules d_p (ou des pores) et de la porosité du milieu. La corrélation proposée par Carman-Kozeny [164] pour un lit de particule sphérique est la suivante :

$$\kappa = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2} \quad (4.88)$$

Comme le débit d'écoulement reste relativement faible, une perméabilité constante $\kappa = 1.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ est retenue dans le modèle.

Coefficient de diffusion massique

La diffusion massique est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration d'espèces chimiques dans un milieu. Ce phénomène est régi par la loi de Fick, qui est une analogie de la loi de Fourier pour la conduction thermique. Dans la littérature, les corrélations du coefficient de diffusion massique, \mathcal{D}_i en m^2/s , sont complexes et font intervenir beaucoup de paramètres comme le diamètre de collision et l'énergie d'attraction entre les molécules. Il existe aussi des corrélations plus simple pour calculer le coefficient de diffusion massique [165]. Selon Massman [111] le coefficient de diffusion massique à une température T et une pression p , s'écrit :

$$\mathcal{D}_i(T, p) = \mathcal{D}_i(0, 1) \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (4.89)$$

$\mathcal{D}_i(0, 1)$ représente le coefficient de diffusion massique dans les conditions standard de température et de pression ($T_0 = 0^\circ\text{C}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$). La valeur de α est comprise entre 1.5 et 2. Cette expression est valide pour une pression p inférieure à 25 atm . Dans notre cas la pression est proche de celle atmosphérique et $p = p_0 = 1 \text{ atm}$. Les coefficients de diffusion de plusieurs éléments ont été déterminés par Massman [111] dans l'air, l'azote et l'oxygène. Ces coefficients ont été déterminés dans les conditions standard. À une température T , l'expression ci-dessous est utilisée pour calculer le coefficient de diffusion massique :

$$\mathcal{D}_i(T) = \mathcal{D}_i(0, 1) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.81} \quad (4.90)$$

Ici, on considère un seul coefficient de diffusion massique, pour toutes les espèces gazeuses, dans les conditions standard $\mathcal{D}_i(0, 1) = \mathcal{D}(0, 1) = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/s$. Dans notre modèle un coefficient de diffusion massique constant est considéré à 800 K , $\mathcal{D} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/s$.

Les autres paramètres utilisés dans le modèle sont récapitulés dans le tableau 4.7. Tous les paramètres présentés jusqu'ici ont été considérés identiques pour les plaquettes forestières et les granulés. Seulement la masse volumique vrac, le taux d'humidité et le diamètre équivalent des particules sont différents selon le type de bois (voir tableau 4.8).

Paramètre	valeur / expression	réf.
$C_{p_{H_2O}}$ ($J/(Kg K)$)	4180	[166]
C_{p_b} ($J/(Kg K)$)	$-91.2 + 4.4T$ ($J/(Kg K)$)	Koch (1969) [131]
C_{p_c} ($J/(Kg K)$)	$420 + 2.09T - 6.85 \times 10^{-4}T^2$	Raznjevic (1976) [131]
C_{p_g} ($J/(Kg K)$)	$990 + 0.122T - 5.68 \times 10^6T^{-2}$	[113]
\mathcal{R} ($J/(K mol)$)	8.3144621	
M_t (g/mol)	94	[43, 135, 167, 168]
M_{air} (g/mol)	28.84	
σ ($W/(m^2 K^4)$)	5.67×10^{-8}	
u_e (m/s)	0.018	$Q_a = 34 \text{ Nl/min}$

Tableau 4.7 : *Autres paramètres du modèle.*

Paramètre	plaquettes forestières	granulés
$\rho_{b,hum}$ (Kg/m^3)	220	690
$\%H$ (%)	10	8
d_p (m)	0.003	0.0069

Tableau 4.8 : *Paramètres variants selon le type de bois.*

4.9 Prise en compte de la température de la paroi T_p

La modélisation de la température de la paroi nécessite en toute rigueur l'écriture d'un modèle 2D. Dans notre cas, la température de la paroi a été mesurée expérimentalement. Cette température nous permet de prendre en compte les échanges thermiques entre le lit et la paroi dans le modèle 1D décrit précédemment.

En ce qui concerne les échanges thermiques entre la paroi et la phase solide, dans la plupart des cas, les modèles 1D de smouldering de la littérature ne prennent pas en compte ces échanges. Lorsque ces échanges sont considérés, alors ils sont mal décrits. Ainsi, il y a nécessité de trouver une méthode pour calculer ces échanges dans notre étude.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la méthode de prise en compte de la température de la paroi pour les deux modes de fonctionnement batch et continu. Nous allons définir 4 zones à température constante pour la paroi, l_1 à l_4 , comme le montre la figure 4.4.

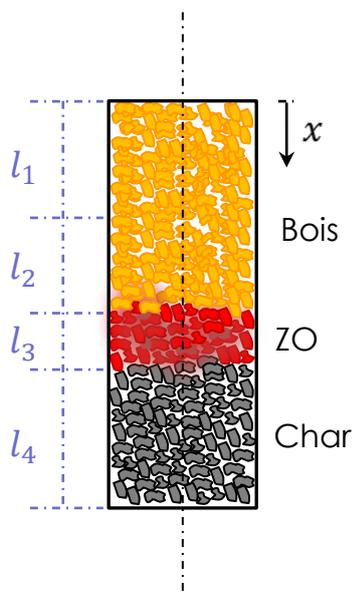


Figure 4.4 : Représentation des 4 zones à températures constantes pour la paroi.

4.9.1 En mode batch

En mode batch, les résultats expérimentaux (figure 3.23, page 83) ont montré que la température de la paroi est une fonction de l'espace et du temps $T_p = f(x, t)$. Il est difficile d'introduire une telle fonction dans un modèle 1D. Donc, dans notre modèle en batch, on considère que les échanges se font uniquement au niveau de la ZO, dans une zone qui se déplace avec la ZO le long du réacteur. Nous imposons donc la température à une valeur constante pour la zone l_3 uniquement, qui est en contact avec la ZO. Aucun échange thermique avec la paroi n'est considéré dans le modèle dans les zones l_1 , l_2 et l_4 .

Sur l'épaisseur de la ZO (le calcul de l'épaisseur de la ZO sera détaillé dans la suite) la température de la paroi T_p est alors considérée égale à 350 K . Cette dernière température est déduite des courbes expérimentales de température de la paroi en amont de la ZO.

4.9.2 En mode continu

Rappelons que, au cours des essais expérimentaux, le mode de fonctionnement continu consiste à stabiliser la ZO à une hauteur x donnée (ici $30 - 35\text{ cm}$ au-dessus de la grille), en alimentant le bois et en extrayant le char en continu.

Dans ce mode, les résultats expérimentaux ont montré que la température de la paroi le long du réacteur reste constante car le régime permanent est établi. Donc la température de la paroi n'est qu'une fonction de l'espace $T_p = f(x)$. La figure 4.5 présente les deux températures T_{p1} et T_{p2} , diamétralement opposées, mesurées expérimentalement le long de la paroi du réacteur au cours de l'essai continu. D'après ces deux courbes nous avons défini les températures des 4 zones de la figure 4.4 : 50°C , 200°C , 500°C et 600°C respectivement pour l_1 , l_2 , l_3 et l_4 .

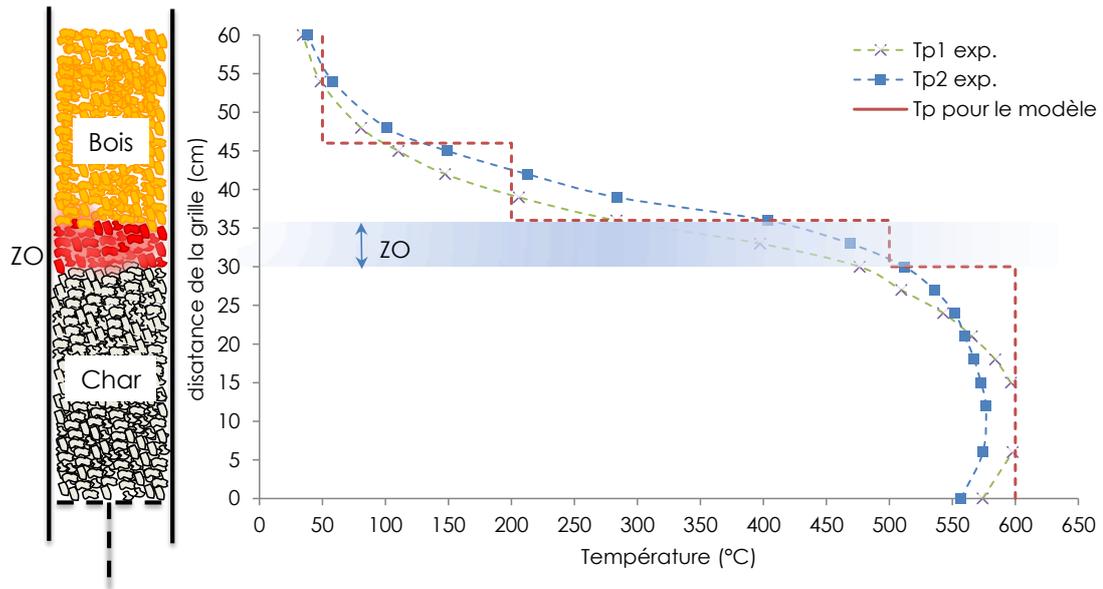


Figure 4.5 : Températures expérimentales de la paroi du réacteur au cours de l'essai en continu avec un débit d'air de 34 Nl/min et l'équivalent pour le modèle.

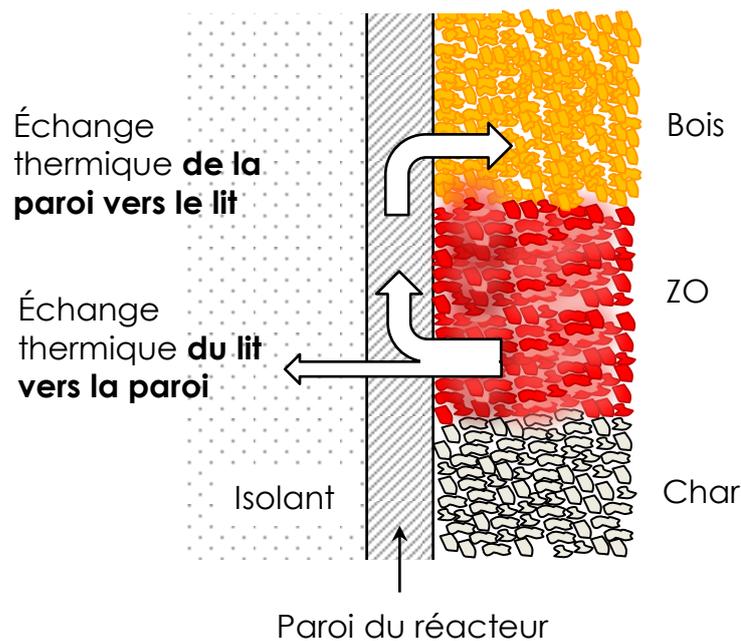


Figure 4.6 : Représentation schématique des échanges thermiques entre le lit et la paroi du réacteur en régime permanent pour le mode de fonctionnement en continu.

En amont de la ZO, dans le lit du bois froid ($\sim 50^\circ\text{C}$) on observe que la température de la paroi est relativement élevée : entre 50 et 400°C . En aval de la ZO, dans le lit de char chaud ($\sim 700^\circ\text{C}$), la température de la paroi est moins élevée, entre

550 et 600°C. Donc, il y a échange thermique d'une part entre le lit froid (bois) et la paroi plus chaude, et d'autre part entre le lit chaud (ZO et char) et la paroi plus froide (voir figure 4.6). C'est-à-dire, en régime permanent (en continu) une partie de l'énergie de la partie chaude du lit est restituée pour préchauffer la partie du lit plus froide (bois) à travers la paroi.

4.10 Résolution numérique

La résolution du système d'équations est réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Ce logiciel de simulation numérique est basé sur la méthode des éléments finis et permet de simuler des phénomènes couplés dans le domaine de la thermique, de la mécanique des fluides, du génie chimique, de l'électrostatique, de l'électromagnétisme, de la mécanique du solide ou encore de l'acoustique.

Ce modèle est décrit par un ensemble d'équations différentielles non linéaires et couplées. En régime transitoire (instationnaire) le solveur utilise un schéma implicite et est proposé par défaut par COMSOL®. Le domaine de calcul ($l = 600 \text{ mm}$) a été maillé avec un pas d'espace de 0.5 mm ; ce domaine comprend alors environ 1200 cellules. Le pas d'espace a été choisi pour garantir que les résultats ne dépendent pas de la discrétisation spatiale et la solution n'évolue plus pour des maillages plus denses. Le pas de temps est automatiquement défini par le solveur.

5 Résultats

Nous présentons dans cette partie les résultats de simulation de la pyrolyse oxydante en lit fixe pour les deux modes de fonctionnement batch et continu.

En mode batch, nous avons pu mesurer expérimentalement l'évolution des températures, la composition des gaz permanents au passage de la ZO à un endroit du réacteur et la vitesse de la ZO d'une manière fiable. Donc, nous avons décidé de caler certains paramètres du modèle avec les résultats expérimentaux du mode batch. Après le choix des paramètres, le modèle numérique est considéré comme validé. Le modèle est ensuite utilisé pour la compréhension de la pyrolyse oxydante en lit fixe et puis pour réaliser une étude numérique de l'influence des paramètres principaux sur le processus (débit d'air, masse volumique et humidité initiale du bois).

En mode continu, une confrontation modèle/expérience avec variation des paramètres (débit d'air et type de bois) est effectuée. Enfin, une comparaison entre les deux modes de fonctionnement est réalisée.

5.1 En mode Batch

La figure 4.7 présente un exemple des profils de températures des phases solide et gazeuse obtenus par le modèle. Ces courbes sont présentées à différents instants avec un pas de temps de 2000 s. La figure 4.7 montre la présence d'un front de réaction qui se propage de la grille ($x = 0.6 \text{ m}$) vers la surface du lit ($x = 0$), avec une vitesse sensiblement constante. La vitesse de la zone d'oxydation simulée est calculée en divisant la distance entre deux points du domaine par la durée nécessaire pour que la température au deux points atteigne une certaine valeur (ex. 800 K).

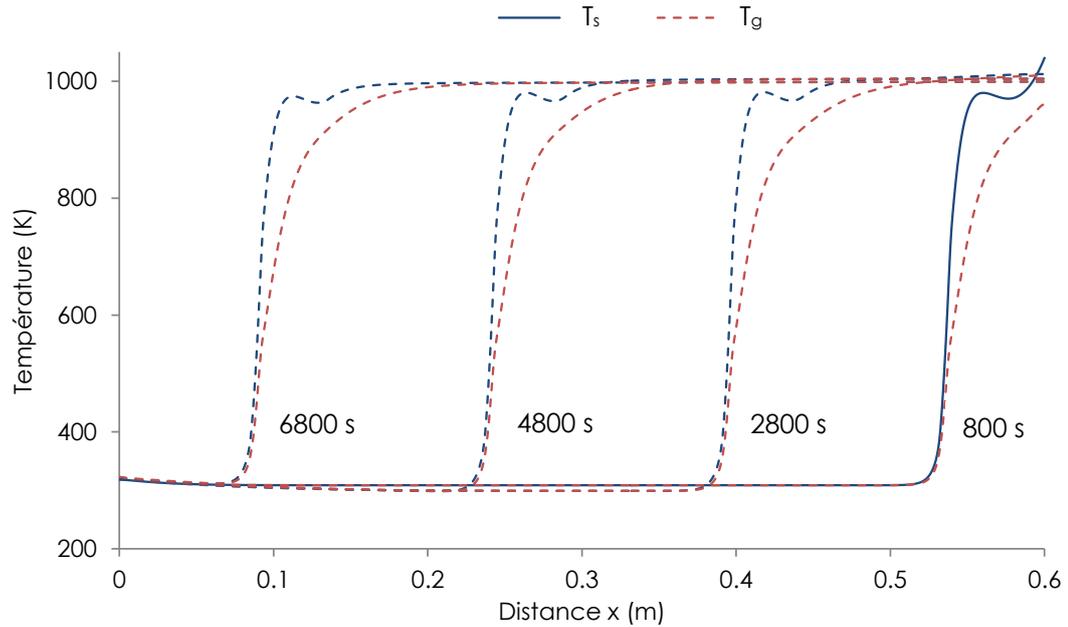


Figure 4.7 : Profils modélisés de températures des phases solide et gazeuse le long du lit et pour différents instants.

5.1.1 Étude de sensibilité

Nous proposons ici de caractériser -à l'aide du modèle- l'influence de certains paramètres présentés précédemment sur le processus de pyrolyse oxydante.

Les paramètres du modèle peuvent être classés en cinq catégories, les paramètres :

- déterminés et validés dans la thèse. On parle ici des cinétiques de pyrolyse et d'oxydation du bois, que nous avons validées dans le chapitre 2 avec les résultats expérimentaux de particules isolées ;
- qui n'ont pas une influence significative sur le modèle, comme les coefficients de diffusion massique ;
- qui font consensus dans la littérature. On peut citer les chaleurs spécifiques, la conductivité thermique effective et la viscosité dynamique des gaz, qui ne varient pas beaucoup selon les études ;
- qui font sujets à débat dans la littérature et avec une influence significative sur le modèle. Nous avons constaté que les coefficients ξ , Ω et h_{ps} varient fortement selon les études : leurs influences seront étudiées par la suite ;
- autres, par exemple la cinétique et les coefficients stœchiométriques de la réaction de craquage des goudrons, qui ont été retenus dans une seule étude de la littérature.

À partir de ce travail préliminaire, l'étude de sensibilité présente l'effet des trois paramètres suivant sur la vitesse de la ZO :

- le coefficient de correction ξ du coefficient de transfert thermique h_{sg} entre la phase solide et la phase gazeuse. La valeur de ξ varie entre 0.2 et 1, selon les auteurs ;
- le coefficient stœchiométrique Ω qui décrit le partage entre CO et CO_2 lors de

l'oxydation de carbone. Dans nos conditions d'étude, et selon les auteurs, Ω varie entre 1.2 et 1.6 ;

- le coefficient d'échange thermique entre la paroi et la phase solide h_{ps} . Selon les auteurs, ce coefficient varie entre 15 et 35 $W/(m^2K)$.

Coefficient de correction ξ

La figure 4.8 présente la vitesse simulée de la zone d'oxydation en fonction du coefficient de correction ξ . On remarque que la vitesse de la zone d'oxydation diminue avec l'augmentation du coefficient ξ dans la gamme de 0.2 à 1. En effet, en augmentant ξ on améliore les échanges thermiques gaz/solide. Donc, la phase solide -qui est toujours à une température plus élevée que la phase gazeuse- cède plus d'énergie à la phase gazeuse. La chaleur est alors convectée vers le bas (en aval de la ZO, dans le sens du débit de gaz) ce qui limite la quantité de chaleur diffusée vers le haut (en amont de la ZO) : la vitesse de la ZO diminue.

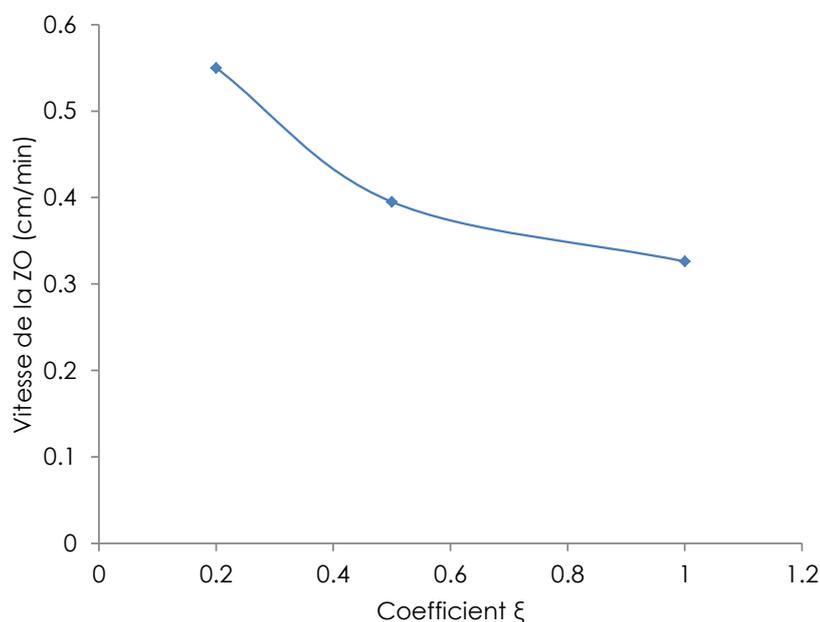


Figure 4.8 : Vitesse simulée de la zone d'oxydation en fonction du facteur ξ .

Coefficient stœchiométrique Ω

La figure 4.9 présente la vitesse de la zone d'oxydation en fonction du coefficient Ω . On remarque que la vitesse de la zone d'oxydation est inversement proportionnelle à Ω . En augmentant Ω , la quantité de chaleur dégagée par la réaction d'oxydation du char diminue. Par conséquent, la vitesse de la zone d'oxydation diminue.

Sur la figure 4.9, on remarque que Ω est tracé jusqu'à 1.5, car pour $\Omega = 1.6$, le modèle montre que le processus s'éteint ; il n'est pas possible d'obtenir une zone d'oxydation qui se propage dans le lit. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de chaleur dégagée par les réactions exothermiques en phase solide, essentiellement par l'oxydation du char, n'est pas suffisante pour compenser les pertes dues aux autres réactions endothermiques et aux échanges thermiques avec la phase gazeuse et avec la paroi.

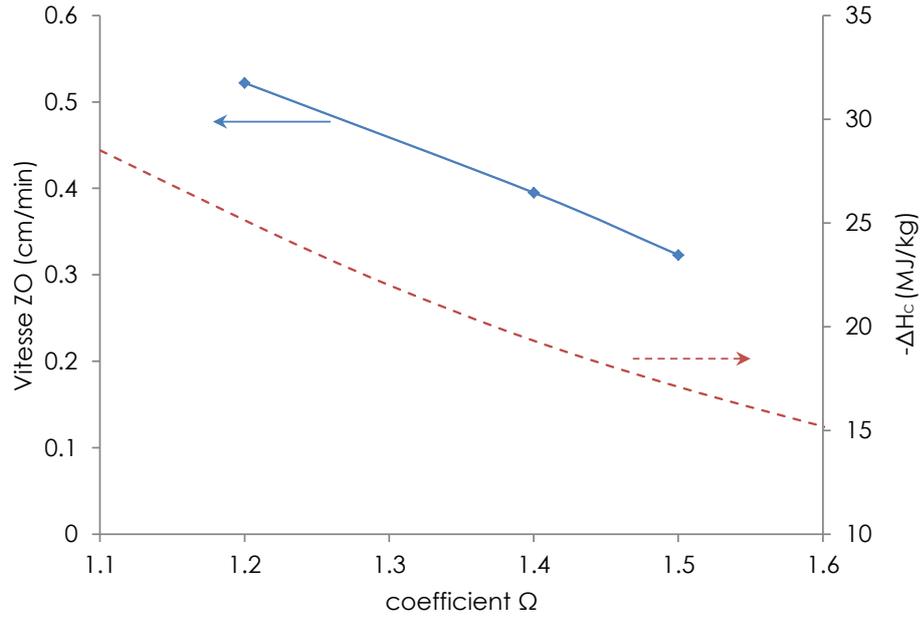


Figure 4.9 : Vitesse simulée de la zone d'oxydation en fonction du coefficient Ω .

coefficient d'échange thermique h_{ps}

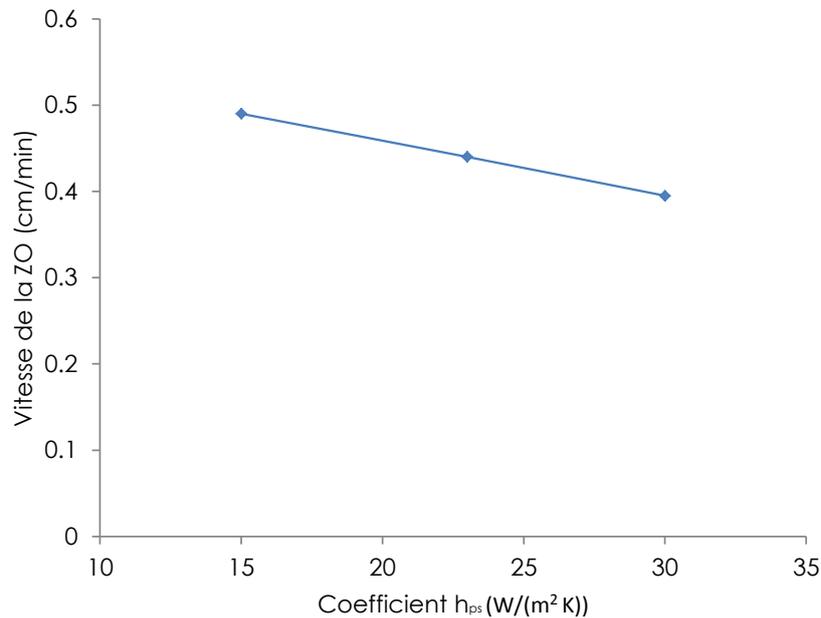


Figure 4.10 : Vitesse simulée de la zone d'oxydation en fonction du coefficient h_{ps} .

La figure 4.10 présente la vitesse de la zone d'oxydation en fonction du coefficient h_{ps} (échange thermique solide/paroi) : elle est inversement proportionnelle à h_{ps} . L'augmentation du coefficient d'échange h_{ps} implique plus de perte de la zone d'oxydation vers la paroi du réacteur, ce qui se traduit par une diminution de la

vitesse de la zone d'oxydation.

Les trois paramètres ξ , Ω et h_{ps} ont donc une influence significative sur les résultats de la modélisation. Ces paramètres ont été déterminés par calage afin de se rapprocher au mieux de la vitesse de la ZO, du profil de température et de la composition des gaz permanents en fonction du temps obtenus expérimentalement, comme décrit ci-dessous.

5.1.2 Détermination des valeurs de ξ , Ω et h_{ps}

Les trois paramètres ξ , Ω et h_{ps} sont ajustés par un calage manuel. Trois valeurs de chaque paramètre sont choisies dans les plages définies dans l'étude de sensibilité. Pour ξ nous avons choisi 0.2, 0.5 et 1, pour Ω nous avons choisi 1.2, 1.4 et 1.5 et finalement pour h_{ps} nous avons choisi 15, 23 et 30 $W/(m^2 K)$. Ensuite, les 3³ combinaisons sont testées.

Dans un premier temps, on compare uniquement la vitesse de la ZO du modèle avec la vitesse expérimentale. Nous avons obtenu 5 jeux de paramètres de qualité comparables. Ensuite, les évolutions de températures modèle/expérience en fonction du temps sont comparés. Le nombre de jeux de paramètres satisfaisants est réduit à 3. Enfin, on obtient le jeu de paramètres final suivant $\xi = 0.5$, $\Omega = 1.4$ et $h_{ps} = 30 W/(m^2 K)$ lorsqu'on compare les évolutions modèle/expérience de composition des gaz permanent en fonction du temps.

Avec ces paramètres, les résultats expérimentaux et numériques sont comparés en présentant (ci-dessous) les courbes de températures et de compositions des gaz permanents en fonction du temps.

Températures

La figure 4.11 présente l'évolution des températures à deux positions espacées de 10 cm en fonction du temps. D'une manière générale, les résultats de simulations sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

On observe une première phase de température constante avant le passage de la ZO jusqu'à 1500 s. Ensuite, lorsque la ZO arrive au niveau de T_7 , on observe une augmentation brusque de la température jusqu'à atteindre une asymptote. Pendant la phase de montée en température, la température expérimentale est comprise entre les températures T_s (solide) et T_g (gaz) simulées. En revanche, la température finale² est surestimée de 60 K par le modèle. Les observations pour le thermocouples T_6 sont presque identiques mais décalées dans le temps. Une légère surestimation de 3% de la vitesse de la ZO par le modèle est constatée.

Au cours du temps, les températures des deux phases solide et gazeuse, sont au début superposées ($T_s \simeq T_g$). Ensuite, l'écart entre T_s et T_g augmente au fur et à mesure que les réactions chimiques progressent et les gaz sont produits. Enfin, cet écart diminue après la fin des réactions de pyrolyse et d'oxydation jusqu'à atteindre la température finale. La température de la phase gazeuse est toujours inférieure à celle de la phase solide, car dans le modèle on considère que l'énergie est apportée uniquement par les réactions d'oxydations exothermiques en phase solide.

2. La température de la phase gazeuse est égale à celle de la phase solide, $T_g = T_s$.

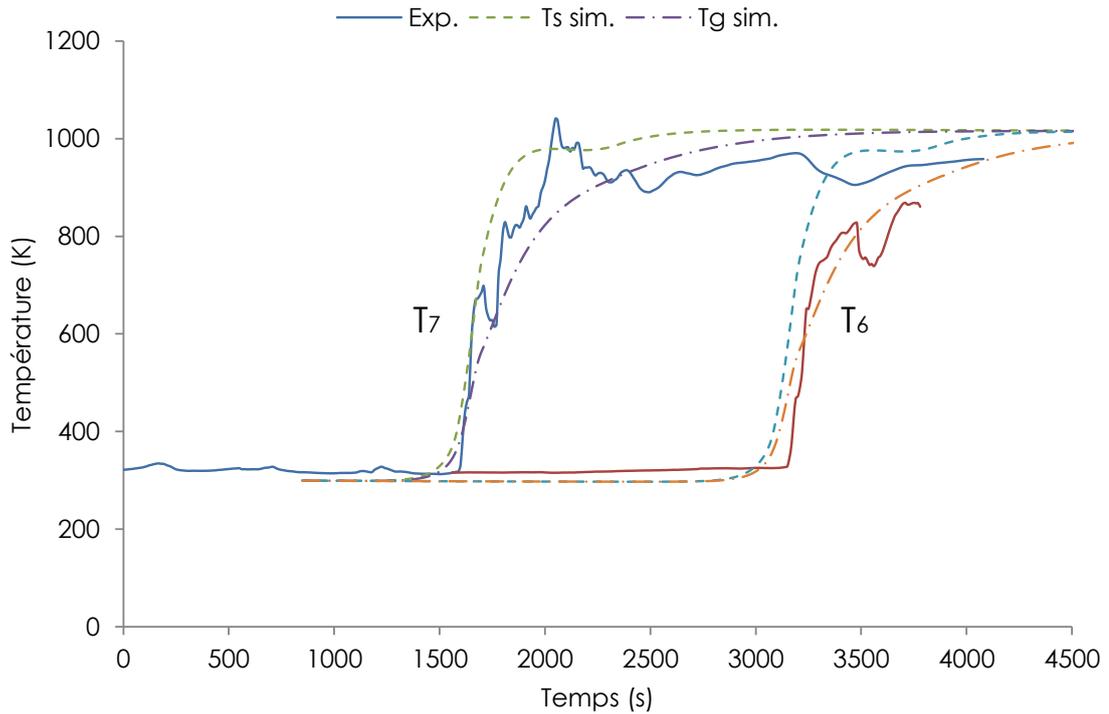


Figure 4.11 : Comparaison expérience/modèle des courbes de température en fonction du temps.

Gaz permanents

La fraction molaire de chacun des gaz permanents est calculée de la manière suivante :

$$X_i = \frac{C_i}{\sum_i C_i} \quad (4.91)$$

$$i = O_2, N_2, CO, CO_2, H_2 \text{ et } CH_4$$

Les résultats expérimentaux et numériques sont comparés au cours du temps à un x fixé dans la figure 4.12.

D'une manière générale, les résultats du modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. À partir d'un certain temps, lorsque la composition des gaz permanents est indépendante du temps, le modèle sous-estime les fractions de CO_2 et de H_2 .

Dans le modèle on remarque que la réaction de séchage se produit légèrement plus tôt que les autres réactions et provoque une chute de la fraction d'oxygène simulée de 21% à 16.7%. Ensuite, un léger plateau à 16.7% est calculé avant que la fraction d'oxygène ne diminue jusqu'à zéro.

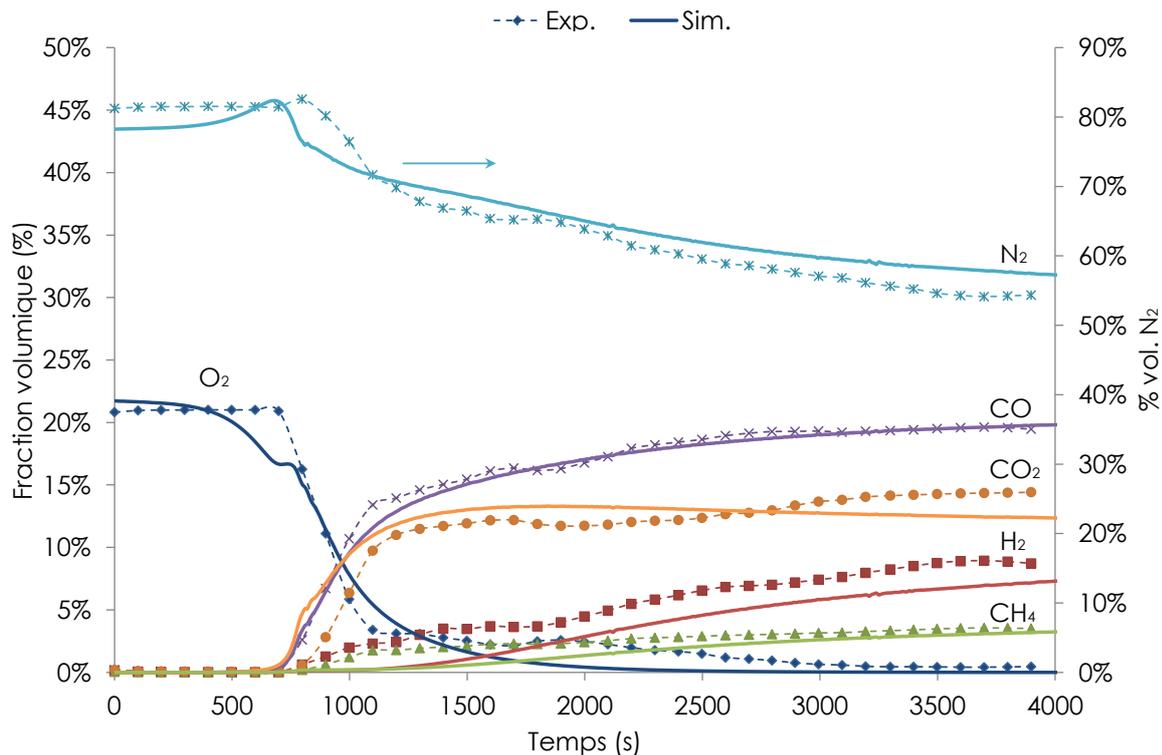


Figure 4.12 : Comparaison expérience/modèle des fractions molaires des gaz permanents en fonction du temps.

Vers 4%, un point d'inflexion apparaît dans la courbe de la fraction d'oxygène et sa diminution est ralentie. L'oxygène disparaît complètement à environ 1000 s.

Des différences sont constatées entre le modèle et l'expérience au niveau des concentrations des gaz à l'approche du front de propagation ($t \sim 500 - 800$ s) et notamment pour la fraction d'oxygène. Lorsque celle-ci descend jusqu'à la valeur de 16.7%, la courbe expérimentale reste constante à environ 21%. Et vers la fin, la consommation complète d'oxygène se produit plus tôt selon le calcul que selon les mesures expérimentales.

Le modèle reproduit très bien la fraction de CO expérimentale. Une augmentation en avance est observée pour la fraction de CO_2 simulée par rapport à celle expérimentale. Pour le H_2 et le CH_4 , au début, on observe une légère augmentation de leurs fractions expérimentales tandis que le modèle indique des fractions presque nulles; il faut attendre environ 1000s pour commencer à apercevoir des augmentations de ces fractions simulées.

5.1.3 Caractéristiques de la pyrolyse oxydante en lit fixe

À ce stade, nous considérons que le modèle numérique est validé. Dans ce paragraphe nous proposons d'utiliser le modèle construit précédemment pour la compréhension de la pyrolyse oxydante en lit fixe. Tout d'abord on observe les évolutions spatiales de la masse volumique vrac des constituants de la phase solide et de la

concentration molaire des constituants de la phase gazeuse. Puis des bilans massique et énergétique sont établis. Ces résultats -issus de l'interprétation du modèle- apportent des informations originales.

Masse volumique des constituants de la phase solide

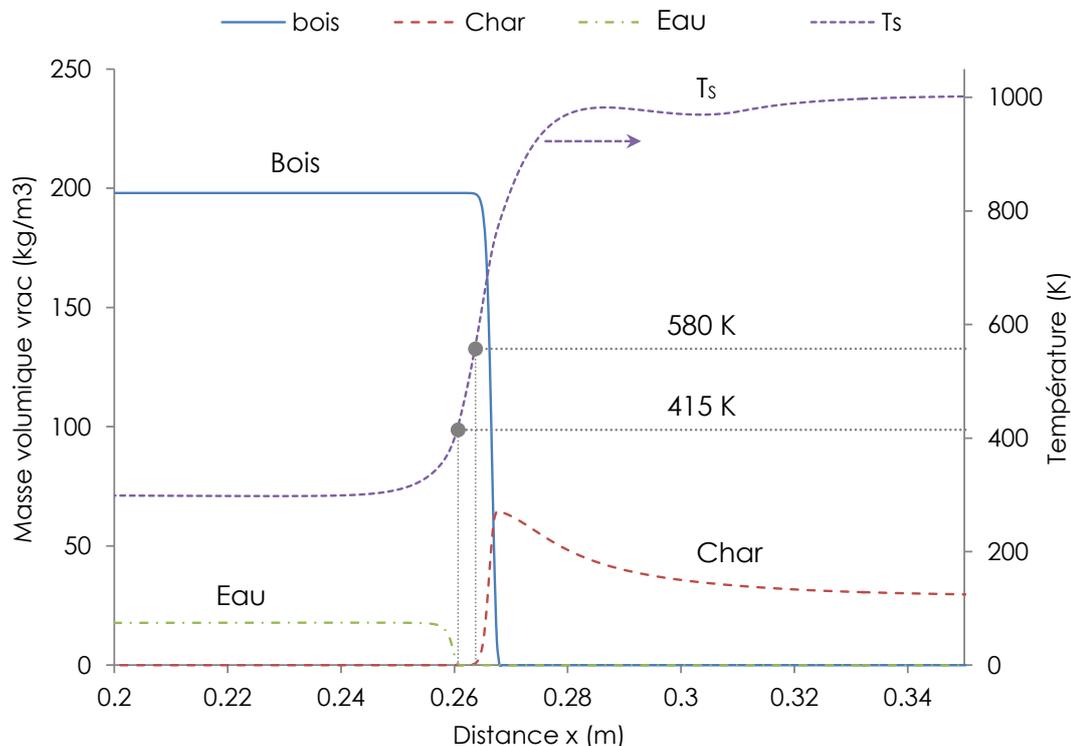


Figure 4.13 : *Profils des masses volumiques vrac et de température pour la phase solide.*

La figure 4.13 présente l'évolution des masses volumiques en vrac de l'eau, du bois sec et du char en fonction de la distance x . La température de la phase solide est également présentée sur la figure. Selon le modèle, on observe que l'eau disparaît avant le début de la consommation du bois. Autrement dit, le séchage précède les autres réactions. Puis le bois est consommée en produisant du char; environ 33% du bois consommé est converti en char. Enfin, environ 57% du char produit est consommé. Le reste du char, conservé, correspond à environ 15% de la masse initiale du bois sec. Les gammes de températures qui correspondent aux consommations de l'eau, du bois et du char sont, respectivement, 323 – 415 K, 580 – 780 K et 780 – 980 K. Entre 415 et 580 K (figure 4.13) et au dessous de 323 K rien n'est consommé ou produit.

Le terme source total de consommation de bois, avec les termes de chacune des deux réactions impliquées, sont présentés sur la figure 4.14. On remarque que les deux réactions sont presque superposées; elles sont compétitives.

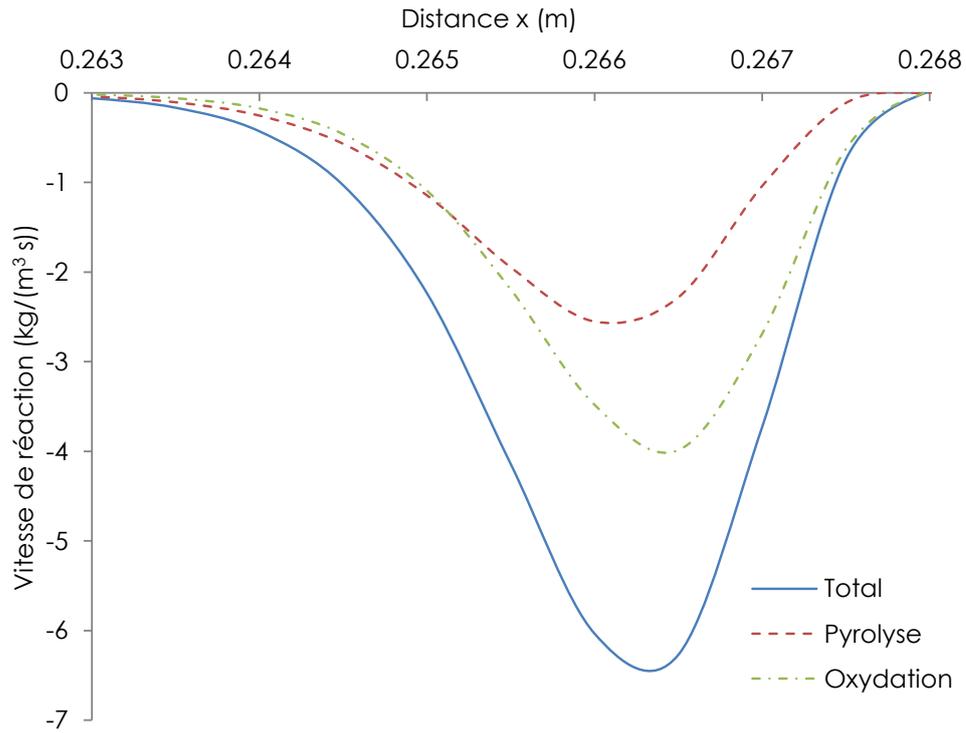


Figure 4.14 : Vitesse de réaction du bois.

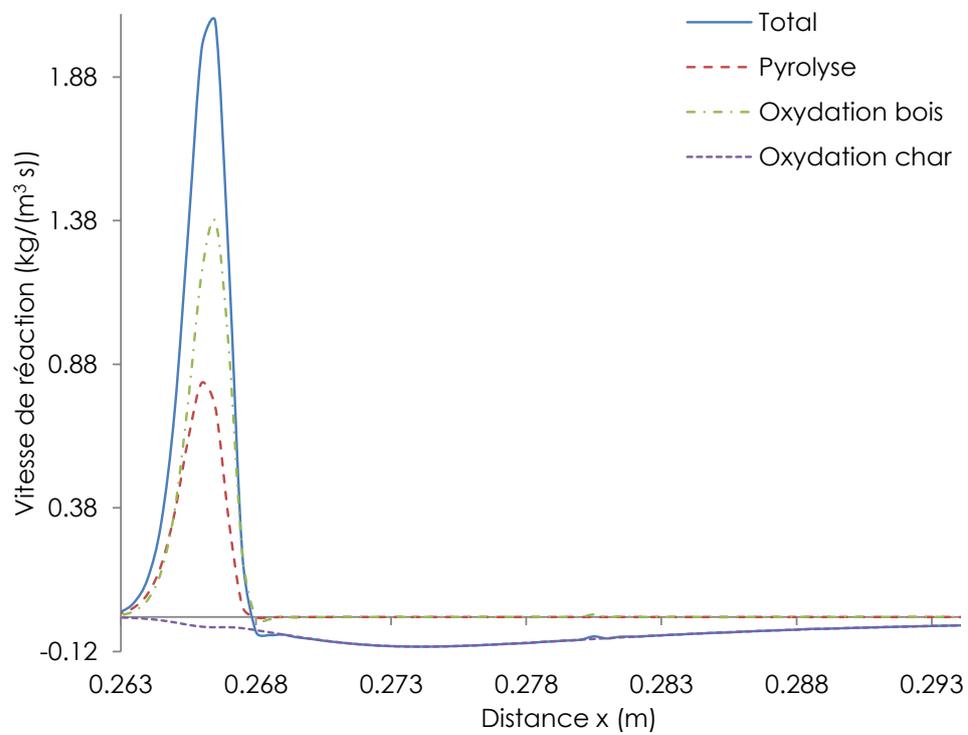


Figure 4.15 : Vitesse de réaction du char.

En intégrant la vitesse de réaction sur le volume du lit, on obtient un débit de consommation de bois de 1.46 kg/h . Les résultats de simulation montrent aussi que 40% (0.58 kg/h) du bois est consommé par la réaction de pyrolyse et 60% (0.88 kg/h) par la réaction d'oxydation.

Le char est produit par les réactions de pyrolyse et d'oxydation du bois, et il est consommé par la réaction d'oxydation du char. Les termes source pour le char sont présentés sur la figure 4.15. On remarque que la vitesse de formation du char (zone positive) est beaucoup plus élevée que celle de sa consommation (zone négative). La quantité de char consommée pendant sa formation est considérée négligeable par rapport à la quantité totale consommée. En intégrant sur le volume du lit la vitesse de réaction globale (char produit et consommé), on obtient un débit de char de 0.21 kg/h .

Concentration molaire des constituants de la phase gazeuse

La figure 4.16 présente l'évolution, en fonction de la hauteur, de la vitesse des gaz et de la concentration molaire des huit constituants de la phase gazeuse : vapeur d'eau, goudrons, N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2 et CH_4 . La vitesse et les concentrations sont présentées à un moment $t > 4500 \text{ s}$ où leurs valeurs ne varient presque plus à la sortie du domaine ($x = 0.6 \text{ m}$).

La figure 4.16 montre que, près de l'entrée ($x = 0$), la composition des gaz correspond à celle de l'air alimenté à l'entrée ($x = 0$). Ensuite, on observe une augmentation rapide de la concentration de vapeur d'eau, résultat de la réaction de séchage. Durant la phase de séchage, la vitesse des gaz augmente et les concentrations d'oxygène et d'azote diminuent.

Après la phase de séchage, ce sont les phases de pyrolyse et d'oxydation du bois qui se produisent. Pendant ces deux réactions, on remarque une augmentation des concentrations de vapeur d'eau, de goudrons, de CO_2 , CO et de légères augmentations de H_2 et de CH_4 qui peuvent être considérées négligeables. En même temps, on remarque que les concentrations de O_2 et de N_2 diminuent et que la vitesse des gaz augmente.

Puis, pendant la phase d'oxydation du char, la concentration d' O_2 continue à diminuer, accompagnée d'une augmentation des concentrations de CO et de CO_2 . Pendant cette étape, la vitesse des gaz augmente et les concentrations de vapeur d'eau, de goudrons et d'azote diminuent en raison de l'augmentation de la température de la phase gazeuse et de leur dilution par le CO et le CO_2 produits.

Enfin, la concentration des goudrons continue à diminuer après la phase d'oxydation du char à cause du craquage thermique, entraînant une augmentation des concentrations de H_2 , de CO et de CH_4 .

D'après la figure 4.16, le modèle montre que 90% des goudrons sont convertis dans un espace d'environ 30 cm après leur production. Dans une application industrielle, selon ce résultat, la zone d'oxydation devrait être maintenue à 30 cm au-dessus de la grille pour convertir 90% des goudrons produits. En moyenne, la vitesse des gaz peut être considérée environ 0.1 m/s ; le temps de séjour des goudrons dans les 30 cm est d'environ 3 s sous une température de gaz de $900 - 950 \text{ K}$.

Afin de calculer la part de la quantité d'oxygène consommée par chacune des réactions d'oxydation du bois et de char, la figure 4.17 présente la vitesse de consommation d'oxygène en $\text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$ en fonction de x .

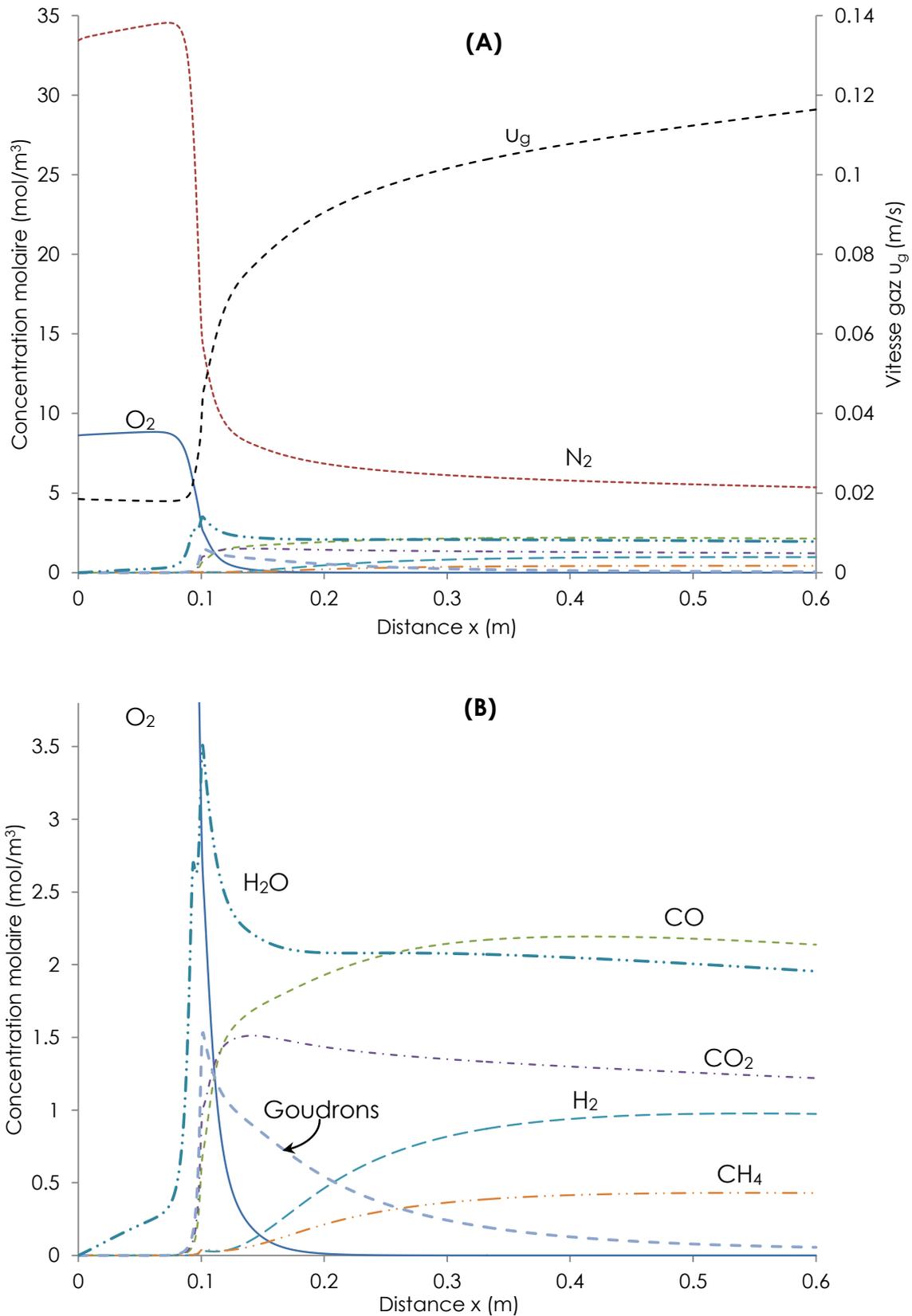


Figure 4.16 : (A) Profils des concentrations molaires des différents constituants et vitesse de la phase gazeuse. (B) Changement d'échelle pour mieux présenter les concentrations.

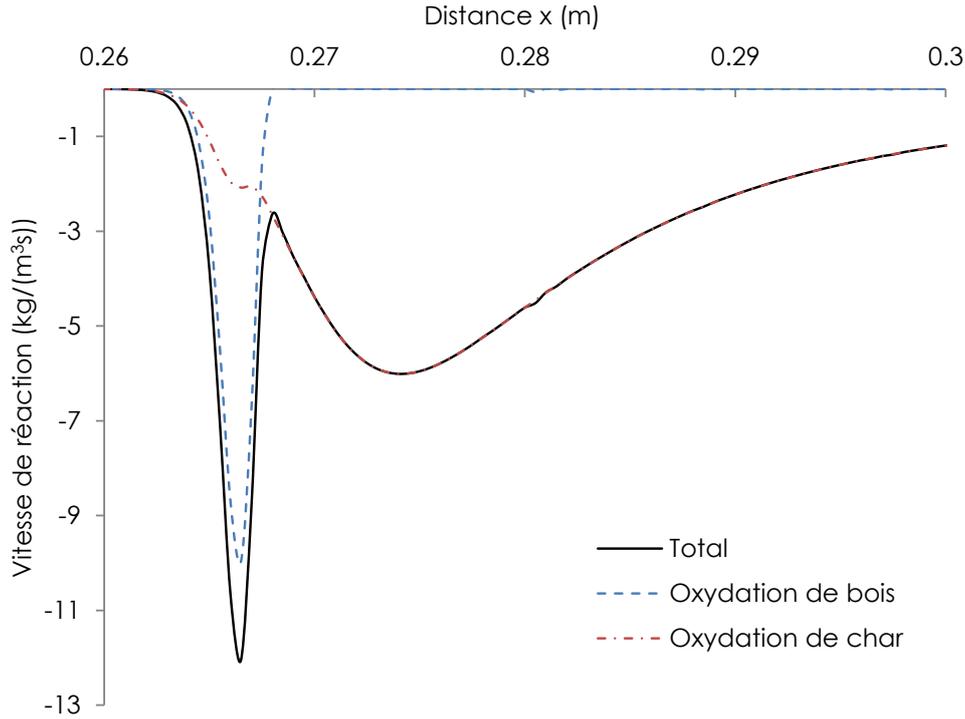


Figure 4.17 : *Vitesse de consommation d'oxygène.*

On remarque la présence de deux pics ; le plus important correspond à la réaction d'oxydation du bois et l'autre à la réaction d'oxydation du char. L'intégration selon le volume de chacun des deux termes montre qu'environ 12% de l'oxygène est consommé par le bois et 88% par le char.

Conservation de la masse

Comme présenté précédemment, à partir d'un certain temps, les concentrations en espèce gazeuse à la sortie du domaine sont indépendantes du temps. On peut donc établir le bilan des entrées et sorties du domaine indépendamment du temps. Le bilan de masse en pourcentage par rapport au débit de bois sec (1.46 kg/h) est représenté sur la figure 4.18. Les débits massiques des différents constituants de la phase gazeuse sont calculés selon la formule suivante :

$$\int_{S_r} M_i C_i \vec{u}_g \cdot \vec{n} \, dS_r \quad (4.92)$$

L'intégration se fait soit sur la section en entrée pour les constituants de l'air entrant, soit sur la section en sortie pour les constituants des gaz sortants.

À noter que l'eau de séchage et l'azote, conservés à la sortie du domaine, ne sont pas représentés dans le bilan de la figure 4.18. D'une manière générale, on remarque que le bilan boucle parfaitement, ce qui permet de valider notre modèle en terme de conservation de la masse.

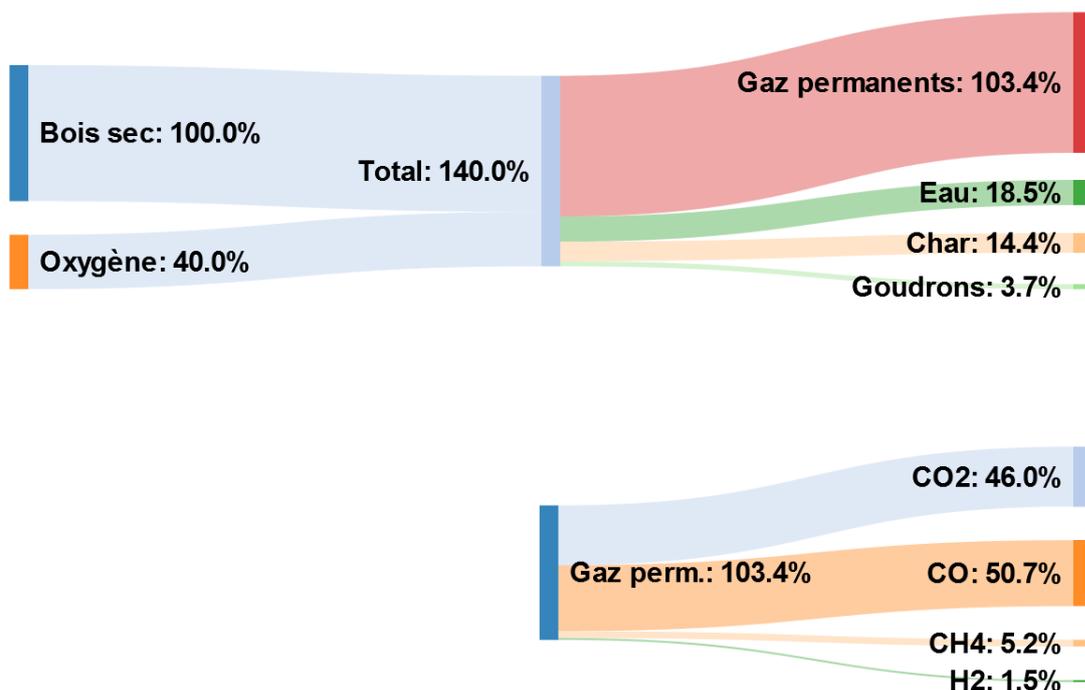


Figure 4.18 : Bilan de masse en pourcentage par rapport au débit de bois sec à un instant t pour le modèle en batch.

Conservation de l'énergie

L'énergie apportée au système provient des deux réactions d'oxydation du bois et du char. La figure 4.19 présente le dégagement de chaleur de ces deux réactions et la température de la phase solide en fonction de x , à un instant t . On remarque que jusqu'à 480 K aucune réaction exothermique d'oxydation n'a lieu. Donc, l'augmentation de la température de la phase solide jusqu'à 480 K est due à la diffusion de la chaleur dans le lit de bois en amont de la ZO. Puis l'augmentation de la température jusqu'à 780 K est provoquée par le pic rapide de dégagement de chaleur de la réaction d'oxydation du bois. Enfin, L'augmentation plus lente de la température jusqu'à sa valeur finale (1018 K) est provoquée par le pic plus étendu de dégagement de chaleur de la réaction d'oxydation du char.

L'épaisseur de la zone d'oxydation peut être déterminée en considérant la distance entre le début de dégagement de chaleur pour la réaction d'oxydation du bois jusqu'à une valeur qui correspond à 90% du dégagement de chaleur maximal de la réaction d'oxydation du char. Dans le cas de la figure 4.19, l'épaisseur de zone d'oxydation est d'environ 5.4 cm .

En calculant la puissance produite par les réactions d'oxydation -du bois et du char- par intégration du dégagement de chaleur sur le volume, on obtient une puissance de $1\,718\text{ W}$. Si on multiplie le débit de consommation de bois (1.46 kg/h) par son PCI (18.3 MJ/kg), on obtient $7\,420\text{ W}$. Donc, 23% de l'énergie contenue par le bois est libérée, et apportent l'énergie nécessaire au système.

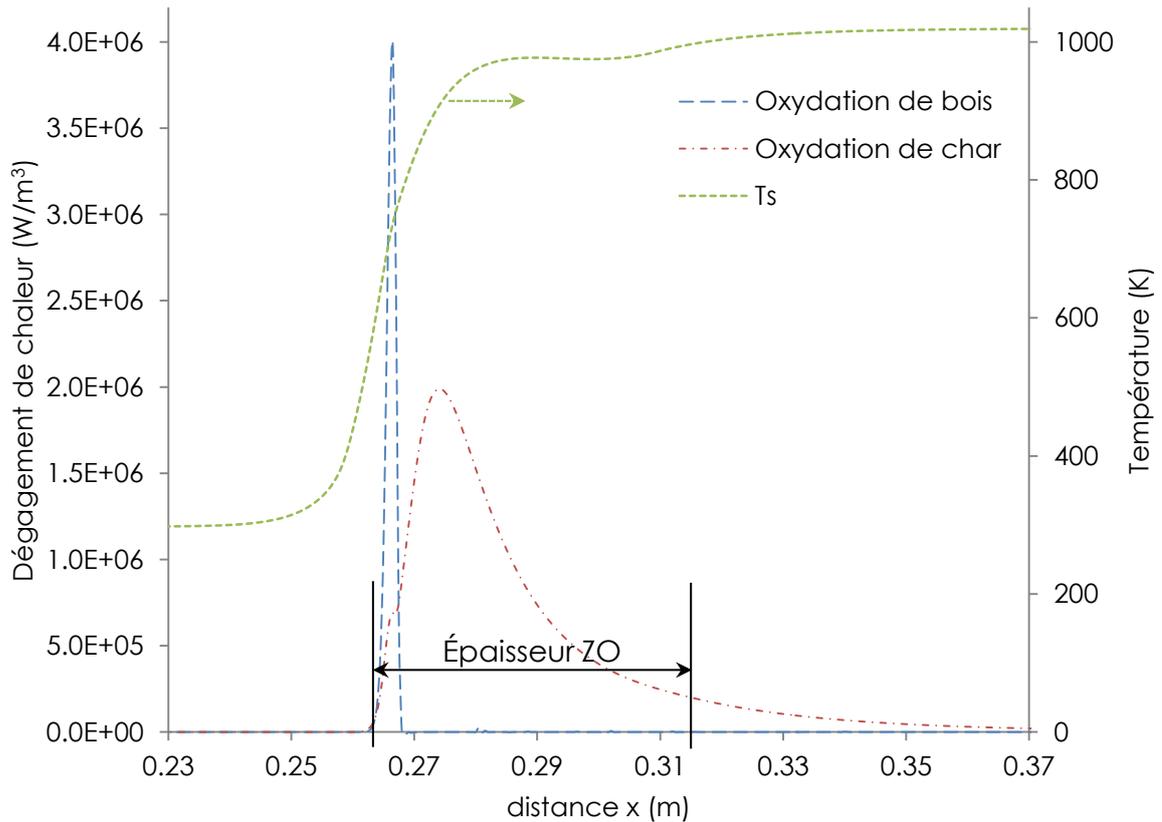


Figure 4.19 : Taux de dégagement de chaleur des réactions d'oxydation du bois et du char et la température de la phase solide en fonction de x , à un instant t .

Les résultats montrent aussi que la part d'énergie apportée par l'oxydation du bois est d'environ 14% et la part de celle apportée par l'oxydation du char est d'environ 86%.

L'énergie produite par la phase solide est consommée pour apporter l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques de séchage et de pyrolyse, pour préchauffer la paroi du réacteur en contact avec la ZO ; le reste correspondant aux chaleurs sensibles³ de l'eau, du bois, du char et de la phase gazeuse. La figure 4.20 présente la répartition en pourcentage de l'énergie consommée par chacun des termes par rapport à l'énergie produite, par intégration de chacun des termes sources sur le volume et en les rapportant à la puissance des réactions d'oxydation du bois et du char (1 718 W). Le reste, qui correspond aux chaleurs sensibles, est obtenu par différence. On observe que 2% seulement de l'énergie produite sont consommés par la réaction de pyrolyse ; celle-ci a donc un impact très faible sur le processus, 5% par la réaction de séchage ; pas très importante pour ce bois à 10% d'humidité, 28% pour réchauffer la paroi du réacteur (qui est initialement à basse température

3. La chaleur sensible, dans notre cas, correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour amener l'eau, le bois, le char et la phase gazeuse à une certaine température sans changement d'état physique de la matière.

avant l'arrivée de la ZO) ; cette valeur confirme le fort impact des échanges avec la paroi observé expérimentalement pour le mode batch, et le reste (chaleurs sensibles) représente environ 65% de l'énergie produite.

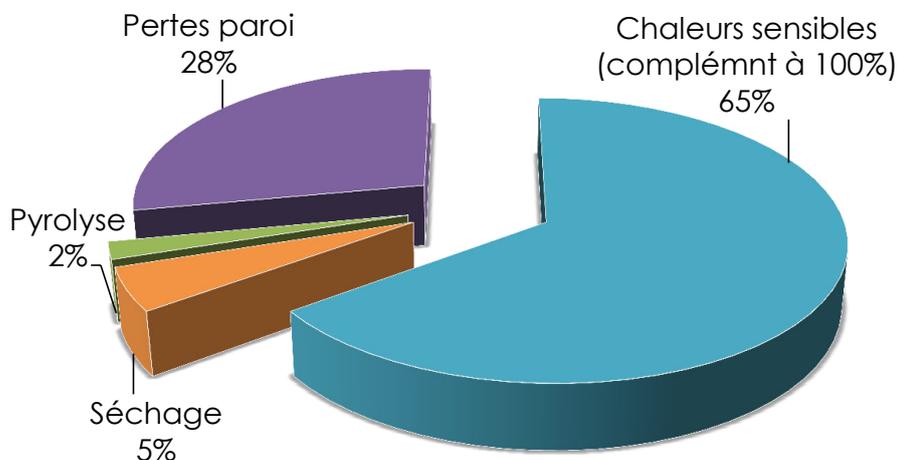


Figure 4.20 : Répartition en pourcentage de l'énergie consommée par chacun des termes par rapport à l'énergie produite par les réactions d'oxydation du bois et du char en batch.

5.1.4 Étude numérique de l'influence des paramètres principaux

Une étude numérique a été réalisée pour explorer les effets des paramètres principaux pour le procédé que sont : le débit d'air introduit, la densité du bois et le taux d'humidité du bois, sur les caractéristiques principales de la pyrolyse oxydante en lit fixe. Ces caractéristiques sont représentées par la vitesse et l'épaisseur de la zone d'oxydation, le flux de bois sec converti et le rendement en char (sur base bois sec) η_c . Le flux de bois sec converti, en $kg/(m^2s)$, pour un flux d'air donné est obtenu en multipliant la vitesse de la ZO par la masse volumique vrac du bois sec. Ce flux correspond au débit massique de bois balayé par la ZO par unité de surface.

Influence du débit d'air

Plusieurs études ont montré le rôle prépondérant du débit d'air introduit dans une configuration contre-courant [6, 8, 82, 84, 112–116]. Pour de faibles débits d'air, la vitesse de la ZO augmente linéairement avec le débit d'air ; c'est la "zone limitée par l'oxygène". Pour des débits d'air très élevés, la vitesse de la ZO commence à diminuer et le processus risque de s'éteindre en raison de la convection qui refroidit la ZO ; c'est la "zone d'extinction". Entre la zone limitée par l'oxygène et la zone d'extinction, la vitesse de la ZO augmente mais légèrement jusqu'à atteindre un maximum, c'est la "zone limitée par la réaction".

Dans notre étude numérique, nous avons fait varier le débit d'air entre 21 et 400 Nl/min . Des essais numériques avec des débits plus élevés que 400 Nl/min ont été réalisés mais nous avons eu des problèmes de stabilité durant le calcul.

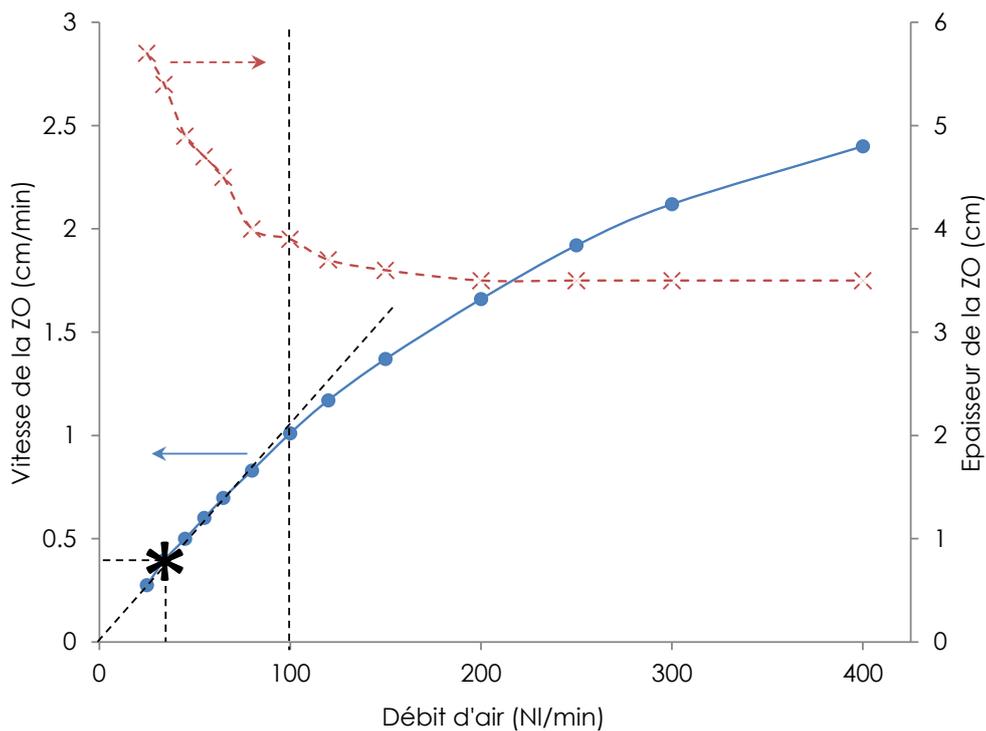


Figure 4.21 : Évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction du débit d'air. * : Débit d'air pour lequel le modèle est validé.

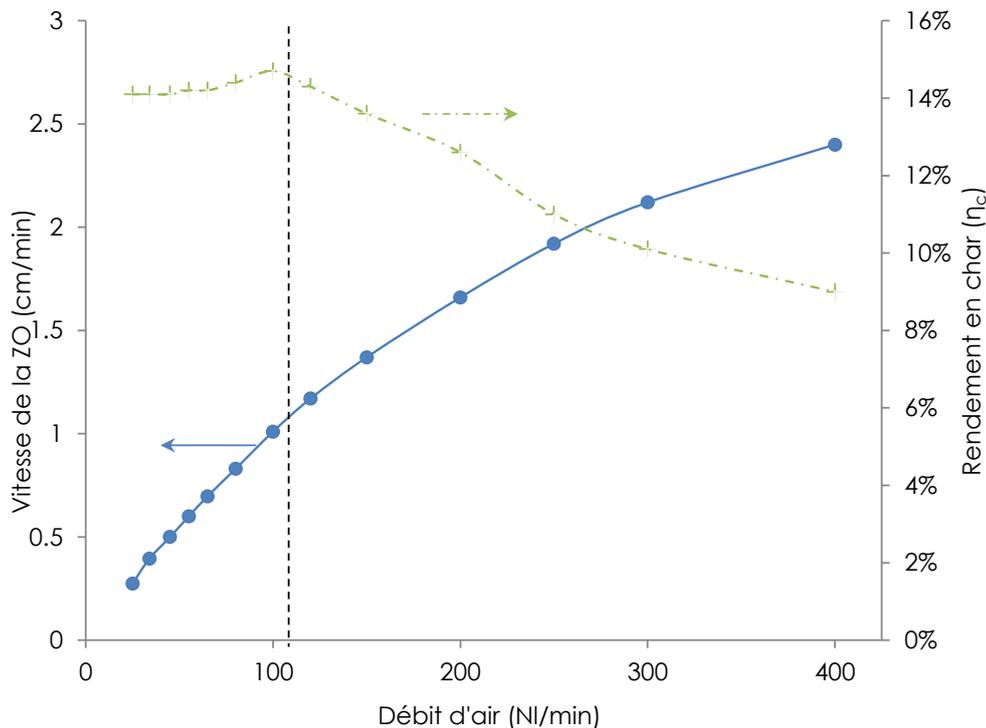


Figure 4.22 : Évolution du flux de bois sec et du rendement en char η_c en fonction du débit d'air.

Des essais avec des débits plus faibles que 21 Nl/min ont été également réalisés sans réussir à obtenir une ZO ; l'apport énergétique est trop faible. La figure 4.21 présente l'évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction du débit d'air. On remarque que jusqu'à environ 100 Nl/min la vitesse de la ZO est quasi proportionnelle au débit d'air ; cette zone correspond à celle limitée par l'oxygène. À partir de 100 Nl/min la tendance de la courbe varie et la vitesse augmente moins rapidement en fonction du débit d'air ; c'est la zone limitée par la réaction.

En ce qui concerne l'épaisseur de la ZO, Porteiro et al. [84] ont observé que l'épaisseur de la ZO diminue en augmentant le débit d'air dans la zone limitée par l'oxygène, puis cette épaisseur demeure constante dans la zone limitée par la réaction. Les mêmes types de résultats ont été obtenus par Rönnbäck et al. [169]. Notre modèle (figure 4.21) montre que l'épaisseur de la ZO diminue dans la première zone, limitée par l'oxygène. L'épaisseur de la ZO est de 5.7 cm pour un débit de 24 Nl/min , elle diminue avec l'augmentation du débit d'air jusqu'à atteindre environ 3.9 cm pour 100 Nl/min . Dans la deuxième zone limitée par la réaction, l'épaisseur de la ZO reste presque constante, à environ 3.5 cm . Ces résultats de modélisation sont, qualitativement, en bon accord avec ceux des essais expérimentaux réalisés par Porteiro [84].

La figure 4.22 présente l'évolution du rendement en char η_c et de la vitesse de la ZO en fonction du débit d'air. On remarque que η_c reste constant, à environ 14.3%, dans la zone limitée par l'oxygène. Autrement dit, le rendement en char est indépendant du débit d'air dans cette zone. À partir de 100 Nl/min , en augmentant le débit d'air, η_c diminue. La diminution de la production de char dans cette zone traduit une augmentation de sa consommation par la réaction d'oxydation.

Influence de la masse volumique du bois

Dans notre étude numérique, nous avons fait varier la masse volumique vrac du bois humide entre 110 et 660 kg/m^3 . Le diamètre équivalent des particules dans le modèle ne varie pas avec la masse volumique et reste égal à 3 mm . Les évolutions de la vitesse de la zone d'oxydation et de son épaisseur en fonction de la masse volumique vrac de bois sont présentées dans la figure 4.23. Le modèle montre que la vitesse de la zone d'oxydation diminue avec l'augmentation de la masse volumique ; elle subit une décroissance d'allure exponentielle. La même tendance de variation de la vitesse de la ZO en fonction de la masse volumique a été observée par plusieurs auteurs dans la littérature [8, 82].

Une tendance de décroissance exponentielle comparable est calculée pour l'épaisseur de la ZO en fonction de la densité. L'augmentation de la masse volumique vrac suscite une augmentation de la capacité calorifique du lit, ce qui explique la diminution de l'épaisseur de la ZO [84].

La figure 4.24 présente l'évolution du flux de bois sec et du rendement en char η_c en fonction de la masse volumique vrac du bois. Le modèle montre que le flux de bois, ainsi que le rendement en char η_c , augmentent quand on augmente la masse volumique vrac du bois.

En revanche, dans la littérature, en augmentant la masse volumique dans la gamme de 100 à 800 kg/m^3 , un flux de combustible presque constant est obtenu [86] ou une légère diminution de ce flux est observée [82].

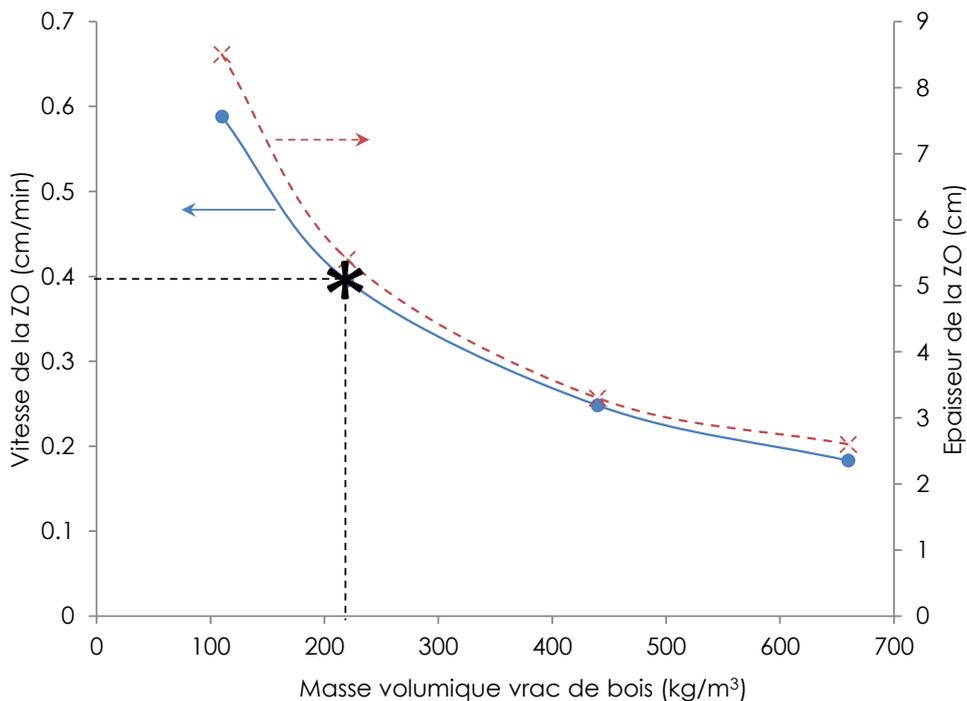


Figure 4.23 : Évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction de la masse volumique vrac de bois. * : Masse volumique du lit pour laquelle le modèle est validé.

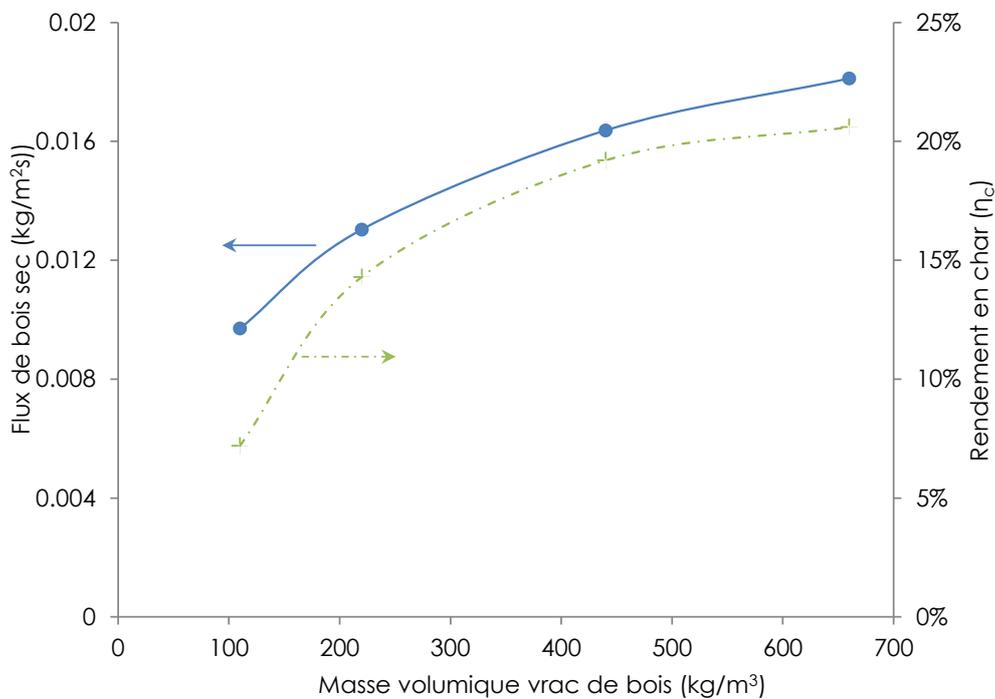


Figure 4.24 : Évolution du flux de bois sec et du rendement en char η_c en fonction de la masse volumique vrac de bois.

À noter que, dans la littérature, les différentes masses volumiques sont obtenues par l'utilisation de combustibles différents : les caractéristiques physiques et chimiques des combustibles -comme le PCI et la taille des particules- varient donc également. À titre d'exemple, Yang et al. [86] ont utilisé la paille pour la faible masse volumique (20 kg/m^3) et les granulés de bois pour la masse volumique la élevée (700 kg/m^3). Ceci peut expliquer la différence entre les résultats expérimentaux de la littérature et ceux obtenus par notre modèle.

Influence de l'humidité initiale du bois

Le rôle de l'humidité initiale de la biomasse sur le processus de combustion en lit fixe a fait l'objet de plusieurs études [86, 170–172]. Elles ont montré que l'humidité a un effet significatif sur le processus, notamment sur la vitesse du front de réaction et sur le flux de combustible consommé. L'augmentation de l'humidité affaiblit l'ensemble du processus en augmentant le temps et la quantité d'énergie nécessaires pour le séchage [8].

Dans notre étude, nous avons fait varier le taux d'humidité initial du bois entre 0 et 20%. Des essais numériques avec des taux d'humidité supérieurs à 20% ont été réalisés sans aboutir à l'obtention d'une ZO qui se propage dans le lit : le modèle montre que le processus s'éteint. Pour un débit d'air de 34 Nl/min , l'énergie produite n'est donc pas suffisante pour surmonter la consommation d'énergie liée au séchage quand le taux d'humidité est supérieur à 20%. La figure 4.25 présente l'évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction du taux d'humidité. On remarque que la vitesse de la ZO est inversement proportionnelle à l'humidité. Son épaisseur reste presque indépendante de l'humidité.

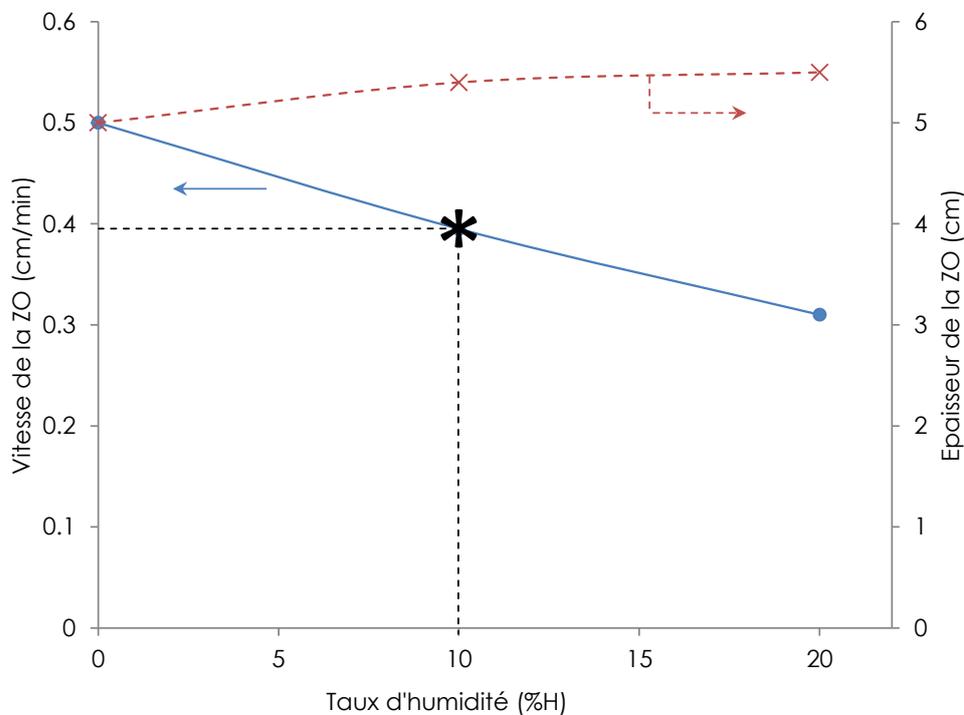


Figure 4.25 : Évolution de la vitesse de la ZO et de son épaisseur en fonction du taux d'humidité. * : Taux d'humidité de bois pour lequel le modèle est validé

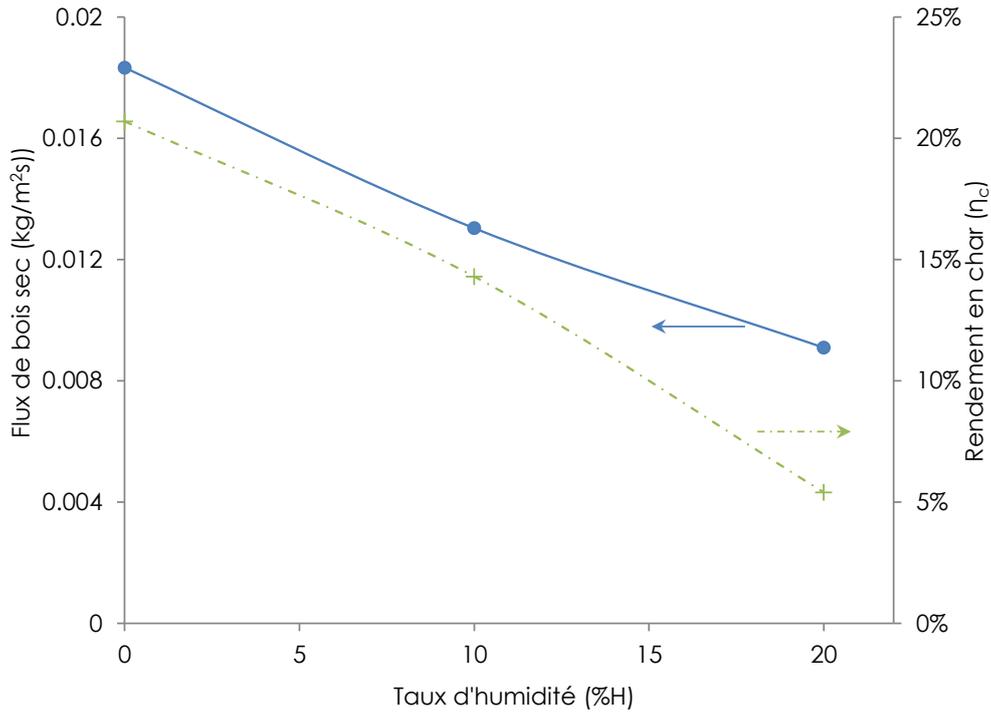


Figure 4.26 : Évolution du flux de bois sec et du rendement en char η_c en fonction du taux d'humidité.

Selon Yang et al. [170], le flux de bois consommé est environ quatre fois plus élevé pour un combustible sec comparé à un bois dont l'humidité est de 40 – 50%. Plusieurs études [87, 172] ont montré que la consommation du char augmente avec l'augmentation de l'humidité. La figure 4.26 montre l'évolution du flux de bois sec et du rendement η_c en fonction du taux d'humidité. Les résultats montrent que les deux valeurs diminuent quand on augmente l'humidité.

Le flux de bois sec est diminué de moitié et η_c est divisé par 4 pour une teneur en humidité de 20% par rapport au bois sec. Ces résultats de modélisation sont en bon accord avec ceux obtenus dans la littérature.

5.2 En mode Continu

La simulation du mode continu est obtenue par un calcul en régime instationnaire, comme en batch. Seules les pertes aux parois sont prises en compte différemment des pertes en mode batch. Elles sont à présent décrites en imposant les températures de paroi présentées précédemment (figure 4.5, page 111). Les conditions initiales correspondent à l'instant où la ZO est au niveau 30 cm du calcul en mode batch.

5.2.1 Comparaison modèle/expérience

Dans la configuration 'en continu', les résultats expérimentaux disponibles sont le débit de bois converti et le bilan de matière.

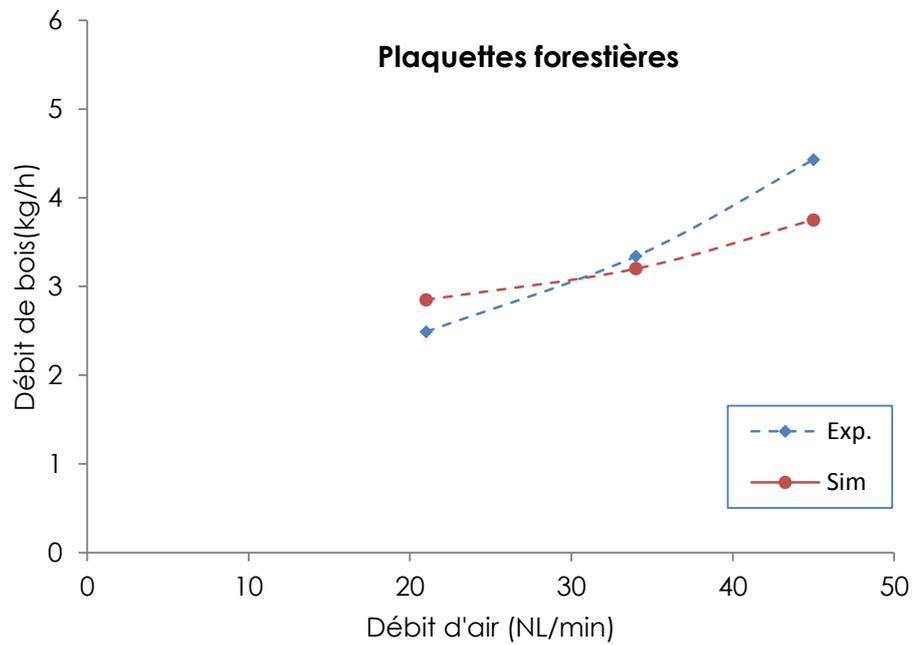


Figure 4.27 : Comparaison modèle/expérience du débit de plaquettes forestières en fonction du débit d'air pour le mode de fonctionnement continu.

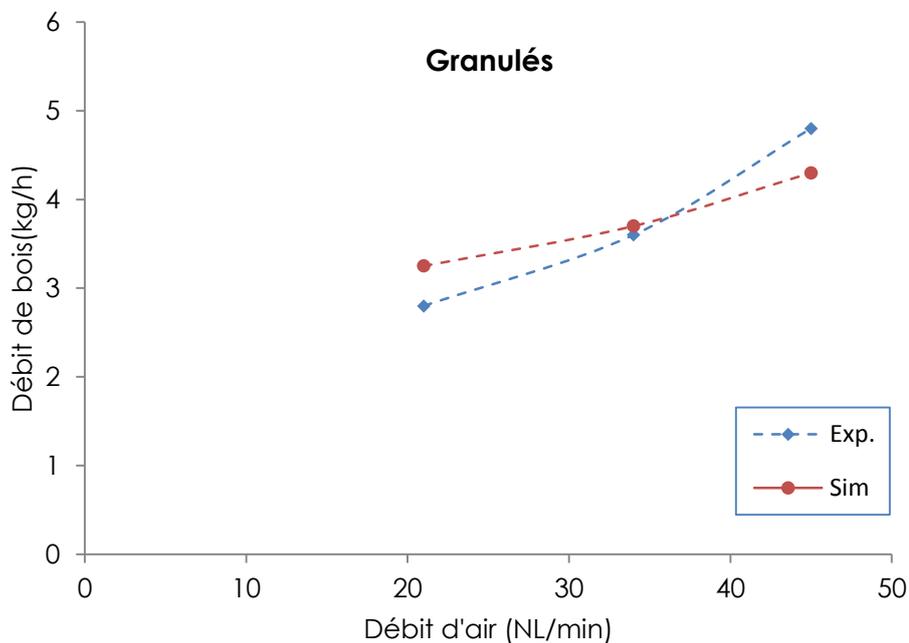


Figure 4.28 : Comparaison modèle/expérience du débit de granulés en fonction du débit d'air pour le mode de fonctionnement continu.

Des essais expérimentaux ont été réalisés avec des débits d'air de 21, 34 et 45 Nl/min , pour les deux types de bois testés : les plaquettes forestières et les granulés. Les figures 4.27 et 4.28 montrent la comparaison modèle/expérience du débit de bois consommé en fonction du débit d'air, respectivement pour les plaquettes forestières et les granulés. D'une manière générale, le modèle en mode continu est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les deux types de bois, mais la pente des courbes est différente. L'erreur maximale par rapport à l'expérimentation de 15% ; il est minimal pour 34 Nl/min , et il est plus important pour les débits de 45 et 21 Nl/min . Cela peut être expliqué par le fait que les paramètres du modèle ont été définis et calés pour obtenir les résultats expérimentaux de l'essai en batch avec un débit de 34 Nl/min .

La figure 4.29 présente le bilan massique -en pourcentage par rapport au bois sec- obtenu par la modélisation en continu avec un débit d'air de 34 Nl/min . Ce bilan peut être comparé à celui déterminé expérimentalement dans le chapitre 3 et présenté dans la figure 4.30. On remarque que les pourcentages des entrants sont presque identiques entre le modèle (119%) et l'essai expérimental (117.27%). Autrement dit, le ratio air/bois simulé correspond très bien à celui obtenu expérimentalement pour le débit d'air de 34 Nl/min . En ce qui concerne les sortants, on remarque que les pourcentages de char simulés sont surestimés d'environ 50% par rapport aux pourcentages expérimentaux. Le pourcentage des goudrons est également surestimé, et celui de l'eau de pyrolyse simulé est sous-estimé par rapport aux résultats expérimentaux. Ces différences pour le mode de fonctionnement continu peuvent être expliquées par le fait que certains paramètres du modèle ont été déterminés pour le mode de fonctionnement batch ou encore par le fait de ne pas être précis sur la description des échanges thermiques aux parois dans le modèle.

5.2.2 Comparaison batch/continu

Dans ce paragraphe les résultats du modèle pour les deux modes de fonctionnement 'batch' et 'continu' sont comparés.

Pour le même débit d'air, le débit de bois consommé en mode continu est d'environ le double de celui en batch. À titre d'exemple, pour un débit d'air de 34 Nl/min , le débit de bois consommé est de 3.2 kg/h en continu contre 1.46 kg/h en batch. Le bilan massique de la figure 4.29 en continu peut être comparé à celui en batch présenté dans la figure 4.18. On remarque que le ratio O_2 /bois est de 0.19 en continu contre 0.4 en batch. Donc, en continu, la pyrolyse oxydante a besoin d'environ la moitié du débit d'air nécessaire pour convertir la même quantité de bois en batch. En ce qui concerne les produits, les différences les plus importantes entre les deux modes de fonctionnement sont dans les quantités de gaz permanents et de char produites. En batch, la quantité de char oxydée est beaucoup plus importante qu'en continu, ce qui diminue le pourcentage en char produit, et augmente le pourcentage en gaz permanents.

Contrairement au mode de fonctionnement batch, où une grande partie de l'énergie produite est utilisée pour chauffer le réacteur au fur et à mesure que la ZO avance, en mode continu l'acier est constamment chaud autour de la ZO et les pertes aux parois de la zone chaude sont moindres.

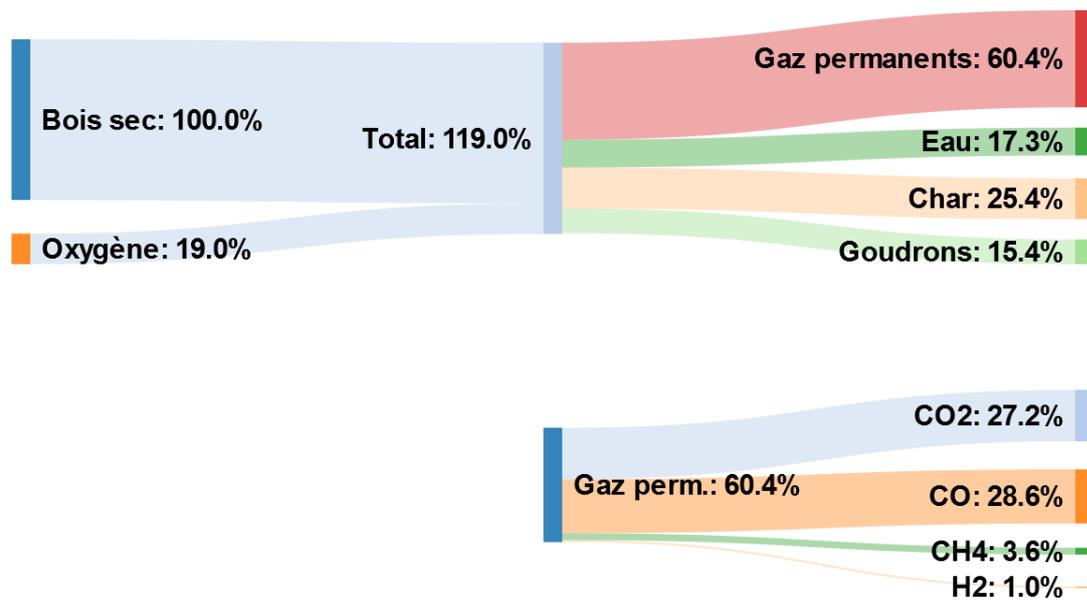


Figure 4.29 : Bilan de masse en pourcentage par rapport au débit de bois sec pour la *modélisation* du mode de fonctionnement en continu avec un débit d'air de 34 Nl/min.

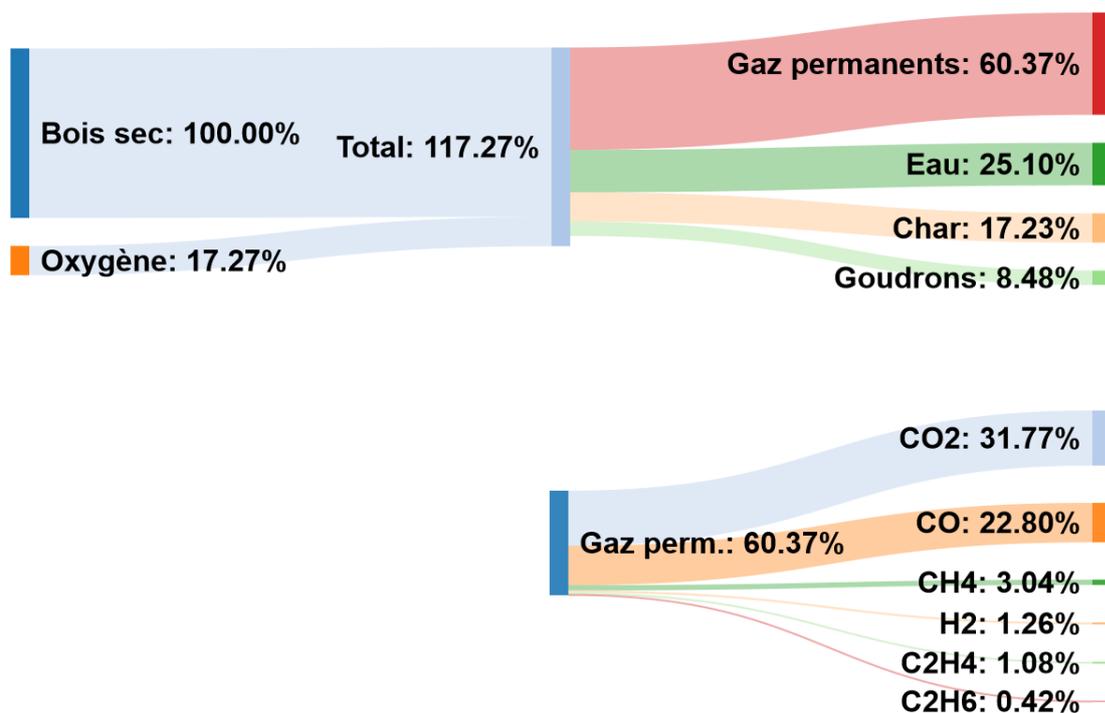


Figure 4.30 : Bilan de masse en pourcentage par rapport au débit de bois sec pour l'essai *expérimental* en mode de fonctionnement continu avec un débit d'air de 34 Nl/min.

En calculant la puissance produite par les réactions d'oxydation du bois et du char -par intégration de dégagement de chaleur sur le volume- on obtient une puissance produite en continu de 1 770 W. Une puissance produite comparable a été obtenue en batch :1 718 W. Si on multiplie le débit de bois converti en continu (3.2 kg/h) par son PCI (18.3 MJ/kg), on obtient 16 267 W. Donc, en continu 11% de l'énergie contenue par le bois apportent l'énergie nécessaire au système, contre 23% calculés en batch.

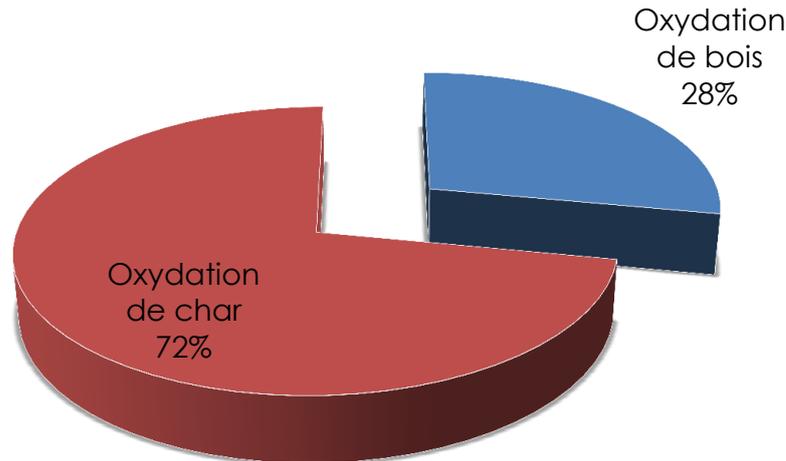


Figure 4.31 : Répartition en pourcentage de l'énergie apportée par chacun des termes par rapport à l'énergie total produite en continu.

La figure 4.31 présente la répartition de l'énergie produite par chacune des deux réactions d'oxydation du bois et du char en continu. On remarque que la partie la plus importante reste pour l'oxydation du char (72%) mais elle est moins importante que celle du mode de fonctionnement batch (86%), car la quantité de char consommée, en pourcentage, est moins élevée en continu. L'augmentation de la part de l'oxydation du bois à 28% en continu contre 14% en batch indique que cette réaction est plus importante en continu qu'en batch.

La figure 4.32 présente la répartition en pourcentage de l'énergie consommée par chacun des termes par rapport à l'énergie totale produite. Les parts de l'énergie consommées par les réactions de pyrolyse et de séchage en continu -respectivement 3% et 12%- sont plus élevées qu'en batch. La différence essentielle entre les deux modes de fonctionnement est la part de l'énergie perdue à la paroi. Cette énergie représente dans le modèle en continu seulement 3%, contre 28% en batch. Donc, la part des chaleurs sensibles (complément à 100%) est plus élevée en continu (82%) qu'en batch (65%). Rappelons à ce stade que les pertes aux parois sont calculées dans le modèle avec une approche très simplifiée ; une forte incertitude pèse sur leurs valeurs.

La différence principale entre les deux modes de fonctionnement est la température de la paroi. La figure 4.33 montre les puissances entrant et sortant sur un volume de contrôle que constitue la paroi en acier le long du réacteur pendant un

essai en continu. Si on considère que la puissance entrant à la paroi de la partie du lit chaud représente 100%, on déduit que 84% de cette puissance sont restitués pour chauffer la partie du lit froid et 16% de cette puissance sont perdus vers l'extérieur. En batch, en régime transitoire, presque toute l'énergie reçue par la paroi du lit chaud est perdue vers l'extérieur.

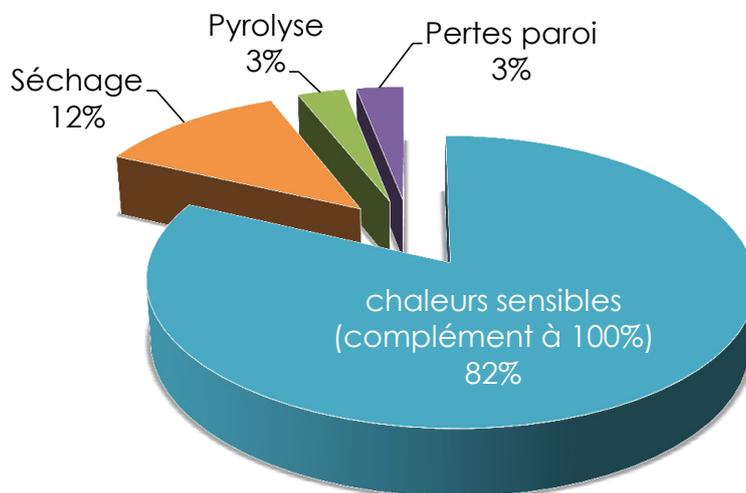


Figure 4.32 : Répartition en pourcentage de l'énergie consommée par chacun des termes par rapport à l'énergie total produite en continu.

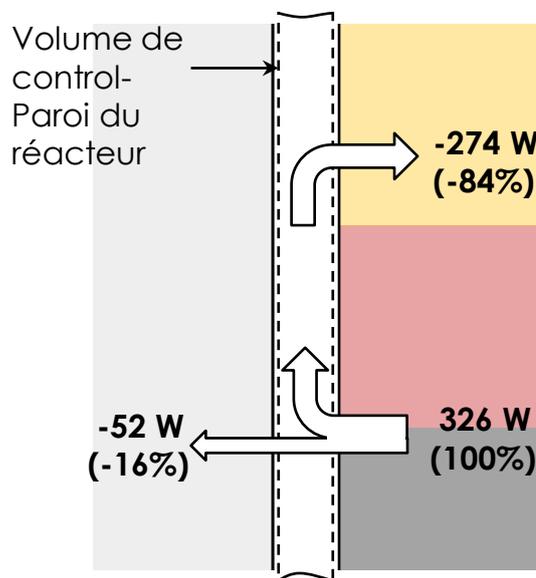


Figure 4.33 : Représentation schématique des échanges thermiques entre le lit et la paroi du réacteur en régime permanent pour le mode de fonctionnement en continu.

6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la mise en œuvre d'un modèle 1D instationnaire pour la description de la pyrolyse oxydante du bois à l'échelle du lit fixe. Les modélisations des deux modes de fonctionnement expérimentaux 'batch' et 'continu' ont été réalisées. D'une manière générale, les résultats de simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les deux modes de fonctionnement.

Pour les modélisations des deux modes de fonctionnement, la seule différence entre les deux modèles est la manière dont les pertes aux parois ont été décrites, au travers d'une température de paroi imposée. La température de la paroi reste donc un paramètre d'entrée dans notre modèle 1D. En batch, ces échanges sont considérés uniquement sur l'épaisseur de la ZO et se déplacent avec celle-ci le long du réacteur. En mode continu les échanges aux parois sont introduits le long du réacteur.

En batch, les paramètres les plus influents ont été identifiés, et ont pu être déterminés par calage manuel sur les résultats expérimentaux de l'essai en batch : la vitesse de la ZO, les évolutions des températures et de la composition des gaz permanents en fonction du temps. Après la détermination des paramètres, la comparaison modèle/expérience des courbes de température en fonction du temps montre que la température finale est surestimée d'environ 60 K par le modèle.

Le modèle est utilisé ensuite pour comprendre et caractériser le processus de pyrolyse oxydante en lit fixe. Les résultats de simulation montrent que 40% du bois consommé subissent une réaction de pyrolyse, et 60% subissent une réaction d'oxydation : ces deux réactions sont compétitives. La réaction d'oxydation du char est découplée des deux premières réactions. Environ 33% du bois consommé sont convertis en char, dont 57% sont ensuite oxydés.

La phase gazeuse est constituée essentiellement de CO et de CO_2 . La majorité des goudrons formés (90%) est convertie dans une zone de 30 cm en aval de l'endroit où ils sont produits, équivalent à un temps de séjour d'environ 3 s sous une température de 900 – 950 K.

L'épaisseur de la ZO a été estimée à 5.4 cm. Environ 23% de la puissance contenue par le bois converti sont utilisés pour apporter l'énergie nécessaire au système : 14% sont apportés par l'oxydation du bois et 86% par l'oxydation du char. La part de l'énergie échangée de la ZO vers la paroi est importante et vaut environ 28% de l'énergie totale produite.

Enfin, le modèle a été utilisé pour réaliser une étude numérique de l'influence du débit d'air, de la masse volumique du bois et de l'humidité initiale du bois sur la vitesse et l'épaisseur de la ZO, le flux de bois sec converti et le rendement en char.

Pour un faible débit d'air, les résultats montrent que la vitesse de la ZO est quasi proportionnelle au débit d'air (zone 1). À partir d'un certain débit d'air, la vitesse de la ZO augmente moins rapidement (zone 2). Dans la première zone, l'épaisseur de la ZO diminue avec le débit d'air et dans la seconde zone cette épaisseur reste constante. En ce qui concerne le rendement en char, dans la première zone, il reste constant et dans la seconde zone, il diminue en fonction du débit d'air.

Des tendances de décroissance exponentielle sont calculées pour la vitesse et l'épaisseur de la ZO en fonction de la masse volumique vrac du bois. Le flux de bois converti et le rendement en char augmentent quand on augmente la masse volumique

vrac du bois.

Les résultats de simulation montrent que la vitesse de la ZO est inversement proportionnelle à l'humidité. Son épaisseur est presque indépendante de l'humidité initiale du bois. Le flux de bois converti et le rendement en char diminuent quand on augmente l'humidité.

En fonctionnement continu, la comparaison des deux bilans massiques, expérimental et simulé pour un même débit d'air, montre que les quantités de char et de goudrons sont surestimées par le modèle. Une description améliorée de certains paramètres du modèle et des échanges thermiques avec la paroi du réacteur pourraient permettre d'améliorer les résultats du modèle.

Les résultats de simulation montrent que -pour un même débit d'air- la consommation de bois est doublée en fonctionnement continu par rapport au fonctionnement batch ; ceci peut être attribué aux pertes aux parois.

En fonctionnement continu, il n'y a qu'une faible puissance perdue vers l'extérieur. Tandis qu'en batch toute la puissance reçue par la paroi du lit chaud est perdue vers l'extérieur.

En fonctionnement batch, la quantité de char oxydée est beaucoup plus importante. La production de char est par conséquent plus faible et celle des gaz plus importante dans cette configuration.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette étude visaient une meilleure description de la pyrolyse oxydante du bois en lit fixe. Les objectifs initiaux de la thèse ont été divisés en deux groupes selon les problématiques liées aux enjeux industriels et aux enjeux scientifiques. Un réacteur à lit fixe descendant et un modèle numérique 1D instationnaire ont été les outils principaux mis au point et utilisés.

Le réacteur CFiB (Continuous Fixed Bed Reactor) utilisé est de 200 *mm* de diamètre et 1600 *mm* de hauteur. Il peut être exploité soit en mode continu, soit en mode batch, selon que l'alimentation en bois se fait en continu ou non. Il est possible d'obtenir des débits de plaquettes forestières jusqu'à environ 10 *kg/h* en mode continu.

Un système de mesure en continu du niveau du lit à l'intérieur du réacteur a été installé. Ce système nous a permis un meilleur contrôle de la hauteur du lit. La mesure de cette hauteur en fonction du temps dans des essais batch pourrait être utilisée dans de futurs travaux pour étudier le phénomène de tassement du lit pendant la pyrolyse ou la gazéification.

Des thermocouples ont été installés le long de la paroi du tube réacteur afin d'étudier les pertes thermiques aux parois dans les deux modes de fonctionnement.

Le modèle numérique instationnaire 1D a été développé *ex nihilo* en utilisant l'approche Euler/Euler, pour modéliser le lit fixe. Ce modèle ne prend pas en compte l'hypothèse de l'équilibre thermique : deux températures -de la phase solide et de la phase gazeuse- ont été considérées. Le phénomène de tassement du lit n'est pas pris en compte et les échanges thermiques entre le lit et la paroi ont été décrits par une approche simplifiée. Les cinétiques des réactions de pyrolyse du bois, d'oxydation du bois et celle du char ont été validées par des essais expérimentaux à l'échelle de la particule, par analyse thermogravimétrique.

Les travaux amènent des réponses quantitatives à la plupart des questions applicatives posées initialement.

Deux types de bois ont été testés : les plaquettes forestières et les granulés. Ces deux combustibles présentent une différence remarquable dans leur masse volumique vrac : le lit de granulés est environ trois fois plus dense que le lit de plaquettes forestières. Les résultats expérimentaux montrent que le flux de bois converti et le rendement en char augmentent tous les deux légèrement quand on augmente la masse volumique vrac du bois. Ces résultats ont été confirmés par le modèle.

L'influence du débit d'air injecté par le haut du réacteur a été étudiée expérimentalement pour les deux types de bois dans la plage : 21-45 *Nl/min*. Les résultats

montrent que le débit de bois converti est proportionnel au débit d'air introduit : 1 kg de bois consomme environ 0.67 kg d'air. En outre, les rendements en char, en gaz permanents, en eau, et en goudrons sont indépendants du débit d'air injecté. Le modèle nous a permis d'étudier l'influence du débit d'air, mais sur une plage plus importante. Pour un faible débit d'air, les résultats montrent que le flux de bois converti est quasi proportionnel au débit d'air et le rendement en char est constant, comme cela a été observé expérimentalement. À partir d'un débit d'air de 100 *Nl/min*, le flux de bois consommé augmente moins rapidement en fonction du débit d'air ; en outre le rendement en char diminue.

Le taux d'humidité initial de bois était l'un des paramètres importants à étudier. Des essais expérimentaux avec du bois sec (0% d'humidité) ont été réalisés mais sans réussir à stabiliser le réacteur. Par contre le modèle numérique nous a permis de tester ce paramètre entre 0 et 20% d'humidité initiale du bois. Au-delà de cette valeur, le modèle nous indique que le réacteur s'éteint. Les résultats montrent que le flux de bois converti et le rendement en char diminuent fortement quand on augmente l'humidité initiale du bois.

Dans cette étude nous avons aussi essayé de répondre à des enjeux scientifiques. Les résultats expérimentaux nous ont permis de mesurer les températures le long du lit et le long de la paroi du tube réacteur, la vitesse de la zone d'oxydation qui se propage dans le lit, et les débits des produits solides et gazeux, à la fois entrants et sortants.

Lorsque le fonctionnement devient autonome, les niveaux bas des températures (< 700°C) mesurées expérimentalement nous ont permis d'exclure les réactions d'oxydation en phase gazeuse et les réactions de gazéification du char par H_2O ou CO_2 . Le modèle numérique montre que la source d'énergie est essentiellement la réaction d'oxydation du char (environ 80%) ; le reste est amenée par la réaction d'oxydation du bois (environ 20%).

Expérimentalement, une seule température au sein du lit est mesurée : la différenciation entre celle du solide et du gaz n'est pas possible. Le modèle par contre prédit un fort déséquilibre thermique entre les deux phases : la température de la phase gazeuse est souvent inférieure de plusieurs dizaines de degrés à celle de la phase solide.

La vitesse de la zone d'oxydation calculée par le modèle est comparable à celle mesurée expérimentalement. En ce qui concerne l'épaisseur de cette zone, les résultats expérimentaux montrent qu'elle est inférieure à 10 *cm*. Le modèle prédit lui, une épaisseur d'environ 5 *cm*. La réaction essentielle qui a lieu sur l'épaisseur de cette zone est l'oxydation du char. L'oxydation du bois ne s'étend que sur une zone d'épaisseur inférieure au centimètre.

La répartition des produits en sortie -char, gaz, eau et goudrons- a pu être établie expérimentalement et retrouvée par le modèle. La technique GC-MS nous a permis d'identifier la composition chimique de 40% en masse des goudrons produits. Cette quantité était suffisante pour détecter la présence des goudrons secondaires, témoignant du rôle important des réactions de craquage thermique des goudrons primaires dans le lit de char, en aval de la ZO. Le modèle numérique décrit correctement ce phénomène.

Cette étude montre que l'échange thermique entre le lit et la paroi du réacteur joue un rôle très important pour ce type de réacteur de pyrolyse oxydante. Une perspective importante de ce travail serait de quantifier expérimentalement les pertes aux parois ; cela nous permettrait de valider les pertes thermiques modélisées. Des thermocouples le long de la paroi externe de l'isolant devraient être installés. Un travail supplémentaire consisterait également à améliorer la prise en compte des pertes aux parois dans notre modèle 1D, voire par le passage à un modèle 2D.

D'autres perspectives intéressantes de ce travail peuvent être citées ici, comme l'utilisation de l'oxygène pur au lieu de l'air à l'entrée du réacteur. Ceci permettrait d'améliorer les performances du processus et de produire un gaz à la sortie du gazéifieur beaucoup plus riche d'un point de vue énergétique, car non dilué dans l'azote.

Et Enfin, l'étude de l'influence de l'humidité initiale du bois et de la taille des particules constitue une perspective essentielle au regard des attentes industrielles.

Bibliographie

- [1] Andrés Anca-Couce, Nico Zobel, Anka Berger, and Frank Behrendt. Smouldering of pine wood : Kinetics and reaction heats. *Combustion and Flame*, 159(4) :1708–1719, 2012. Journal Article.
- [2] Chris Lautenberger and Carlos Fernandez-Pello. A model for the oxidative pyrolysis of wood. *Combustion and Flame*, 156(8) :1503–1513, 2009. Journal Article.
- [3] Andrés Anca-Couce. *Multi-Scale Approach To Describe Fixed-Bed Thermo-Chemical Processes Of Biomass*. PhD thesis, Technischen Universität Berlin, 2012, 2012. Dissertation/Thesis.
- [4] Ramin Mehrabian, Selma Zahirovic, Robert Scharler, Ingwald Obernberger, Stefan Kleditzsch, Siegmund Wirtz, Viktor Scherer, Hong Lu, and Larry L. Baxter. A CFD model for thermal conversion of thermally thick biomass particles. *Fuel Processing Technology*, 95 :96–108, March 2012.
- [5] J. L. Torero and A. C. Fernandez-Pello. Natural convection smolder of polyurethane foam, upward propagation. *Fire Safety Journal*, 24(1) :35–52, 1995.
- [6] M. Fatehi and M. Kaviany. Adiabatic reverse combustion in a packed bed. *Combustion and Flame*, 99(1) :1–17, October 1994.
- [7] Yi Su, Yonghao Luo, Wenguang Wu, Yunliang Zhang, and Shanhui Zhao. Characteristics of pine wood oxidative pyrolysis : Degradation behavior, carbon oxide production and heat properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98 :137–143, 2012. Journal Article.
- [8] J. Porteiro, D. Patiño, J. Collazo, E. Granada, J. Moran, and J. L. Miguez. Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor. *Fuel*, 89(1) :26–35, January 2010.
- [9] M. L. Hobbs, P. T. Radulovic, and L. D. Smoot. Combustion and gasification of coals in fixed-beds. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19(6) :505–586, 1993. Journal Article.
- [10] S. N. Naik, Vaibhav V. Goud, Prasant K. Rout, and Ajay K. Dalai. Production of first and second generation biofuels : A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2) :578–597, February 2010.
- [11] P. Hasler and Th. Nussbaumer. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, 16(6) :385–395, June 1999.

- [12] Zhenya Wang, Jianqin Cao, and Jie Wang. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(2) :179–184, March 2009.
- [13] Ozlem Onay and O. Mete Koçkar. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*, 26(3) :289–299, March 2004.
- [14] M. Asadullah, M. A. Rahman, M. M. Ali, M. S. Rahman, M. A. Motin, M. B. Sultan, and M. R. Alam. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*, 86(16) :2514–2520, November 2007.
- [15] Tevfik Aysu and M. Maşuk Küçük. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor : Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy*, 64 :1002–1025, January 2014.
- [16] Pierre Lamarche, Mohand Tazerout, Franck Gelix, Stefanie Köhler, Karim Mati, and Frédéric Paviet. Modelling of an indirectly heated fixed bed pyrolysis reactor of wood : Transition from batch to continuous staged gasification. *Fuel*, 106 :118–128, April 2013.
- [17] Ulrik Henriksen, Jesper Ahrenfeldt, Torben Kvist Jensen, Benny Gøbel, Jens Dall Bentzen, Claus Hindsgaul, and Lasse Holst Sørensen. The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier. *Energy*, 31(10–11) :1542–1553, August 2006.
- [18] Elisabeth Schröder. Experiments on the pyrolysis of large beechwood particles in fixed beds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2) :669–694, 2004. Journal Article.
- [19] Colomba Di Blasi, Carmen Branca, and Bjorn Teislev. Development of a novel reactor for the oxidative degradation of straw. *Bioresource technology*, 91(3) :263–271, 2004. Journal Article.
- [20] Mathieu Milhé, Laurent van de Steene, Michaël Haube, Jean-Michel Commandré, Wanignon-Ferdinand Fassinou, and Gilles Flamant. Autothermal and allothermal pyrolysis in a continuous fixed bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103 :102–111, September 2013.
- [21] T. J. Ohlemiller. Modeling of smoldering combustion propagation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 11(4) :277–310, 1985.
- [22] P. M. et al DiNemo. Chapter 11, Section 2. volume 2nd Edition, pages 171–179.
- [23] Susan E. Page, Florian Siegert, John O. Rieley, Hans-Dieter V. Boehm, Adi Jaya, and Suwido Limin. The amount of carbon released from peat and forest fires in Indonesia during 1997. *Nature*, 420(6911) :61–65, November 2002.
- [24] Ali Rostami, Jayathi Murthy, and Mohammad Hajaligol. Modeling of a smoldering cigarette. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66(1–2) :281–301, January 2003.
- [25] M. Summerfield, T. J. Ohlemiller, and H. W. Sandusky. A thermophysical mathematical model of steady-draw smoking and predictions of overall cigarette behavior. *Combustion and Flame*, 33 :263–279, 1978.

- [26] J. L. TORERO, A. C. FERNANDEZ-PELLO, and M. KITANO. Opposed Forced Flow Smoldering of Polyurethane Foam. *Combustion Science and Technology*, 91(1-3) :95–117, May 1993.
- [27] Guillermo Rein, Chris Lautenberger, A. Carlos Fernandez-Pello, Jose L. Torero, and David L. Urban. Application of genetic algorithms and thermogravimetry to determine the kinetics of polyurethane foam in smoldering combustion. *Combustion and Flame*, 146(1–2) :95–108, 2006. Journal Article.
- [28] T. J. Ohlemiller, J. Bellan, and F. Rogers. A model of smoldering combustion applied to flexible polyurethane foams. *Combustion and Flame*, 36 :197–215, 1979.
- [29] Mauro Zammarano, Szabolcs Matko, William M. Pitts, Douglas M. Fox, and Rick D. Davis. Towards a reference polyurethane foam and bench scale test for assessing smoldering in upholstered furniture. *Polymer Degradation and Stability*, 106 :97–107, August 2014.
- [30] Madiha Salman, Jason I. Gerhard, David W. Major, Paolo Pironi, and Rory Hadden. Remediation of trichloroethylene-contaminated soils by star technology using vegetable oil smoldering. *Journal of Hazardous Materials*, 285 :346–355, March 2015.
- [31] Tanzeer Hasan, Jason I. Gerhard, Rory Hadden, and Guillermo Rein. Self-sustaining smoldering combustion of coal tar for the remediation of contaminated sand : Two-dimensional experiments and computational simulations. *Fuel*, 150 :288–297, June 2015.
- [32] Christine Switzer, Paolo Pironi, Jason I. Gerhard, Guillermo Rein, and Jose L. Torero. Volumetric scale-up of smoldering remediation of contaminated materials. *Journal of Hazardous Materials*, 268 :51–60, March 2014.
- [33] D. A. Schult, B. J. Matkowsky, V. A. Volpert, and A. C. Fernandez-Pello. Propagation and extinction of forced opposed flow smolder waves. *Combustion and Flame*, 101(4) :471–490, June 1995.
- [34] S. V. LEACH, J. L. ELLZEY, and O. A. EZEKOYE. A Numerical Study of Reverse Smoldering. *Combustion Science and Technology*, 130(1-6) :247–267, December 1997.
- [35] Guillermo Rein, Amnon Bar-Ilan, A. Carlos Fernandez-Pello, Janet L. Ellzey, Jose L. Torero, and David L. Urban. Modeling of one-dimensional smoldering of polyurethane in microgravity conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(2) :2327–2334, 2005. Journal Article.
- [36] Ali Rostami, Jayathi Murthy, and Mohammad Hajaligol. Modeling of smoldering process in a porous biomass fuel rod. *Fundamental Mechanisms of Biomass, Pyrolysis and Oxidation*, 83(11–12) :1527–1536, 2004. Journal Article.
- [37] Fang He and Frank Behrendt. Experimental investigation of natural smoldering of char granules in a packed bed. *Fire Safety Journal*, 46(7) :406–413, 2011. Journal Article.

- [38] A Bar-Ilan, G Rein, A. C Fernandez-Pello, J. L Torero, and D. L Urban. Forced forward smoldering experiments in microgravity. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(7) :743–751, September 2004.
- [39] Eliseo Ranzi, Alberto Cuoci, Tiziano Faravelli, Alessio Frassoldati, Gabriele Migliavacca, Sauro Pierucci, and Samuele Sommariva. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 22(6) :4292–4300, November 2008.
- [40] Colomba Di Blasi. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1) :47–90, 2008. Journal Article.
- [41] Ke-Miao Lu, Wen-Jhy Lee, Wei-Hsin Chen, and Ta-Chang Lin. Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends. *Applied Energy*, 105(0) :57–65, May 2013.
- [42] Xiaoli Gu, Xu Ma, Lixian Li, Cheng Liu, Kanghua Cheng, and Zhongzheng Li. Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102(0) :16–23, July 2013.
- [43] C. Di Blasi and C. Branca. Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry. *Fuel*, 104 :847–860, February 2013.
- [44] Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*, 55(15) :2931–2944, 2000. Journal Article.
- [45] Paul T. Williams and Serpil Besler. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 7(3) :233–250, March 1996.
- [46] M Inguanzo, A Dominguez, J. A Menéndez, C. G Blanco, and J. J Pis. On the pyrolysis of sewage sludge : the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(1) :209–222, March 2002.
- [47] Ozlem Onay. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 88(5) :523–531, May 2007.
- [48] C. A. Koufopoulos, A. Lucchesi, and G. Maschio. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67(1) :75–84, February 1989.
- [49] C. David, S. Salvador, J. L. Dirion, and M. Quintard. Determination of a reaction scheme for cardboard thermal degradation using thermal gravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2) :307–323, May 2003.
- [50] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12) :1479–1493, December 1999.
- [51] C Ekstrom and E Rensfelt. Flash pyrolysis of biomass in sweden. In *Proceedings of Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass*. Solar Energy Research Institute Golden, CO, USA, 1980.
- [52] Maider Amutio, Gartzten Lopez, Roberto Aguado, Maite Artetxe, Javier Bilbao, and Martin Olazar. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. *Fuel*, 95 :305–311, 2012. Journal Article.

- [53] Carmen Branca and Colomba Di Blasi. Global intrinsic kinetics of wood oxidation. *Fuel*, 83(1) :81–87, January 2004.
- [54] D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, and M.X. Fang. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88(6) :1024–1030, June 2009.
- [55] Takashi Kashiwagi and Hidesaburo Nambu. Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper. *Combustion and Flame*, 88(3–4) :345–368, March 1992.
- [56] J. Haydary, L. Jelemenský, L. Gašparovič, and J. Markoš. Influence of particle size and kinetic parameters on tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97 :73–79, September 2012.
- [57] R. Johansson, H. Thunman, and B. Leckner. Influence of intraparticle gradients in modeling of fixed bed combustion. *Combustion and Flame*, 149(1–2) :49–62, 2007. Journal Article.
- [58] Bernhard Peters and Christian Bruch. Drying and pyrolysis of wood particles : experiments and simulation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2) :233–250, 2003. Journal Article.
- [59] J. Larfeldt, B. Leckner, and M. C. Melaaen. Modelling and measurements of the pyrolysis of large wood particles. *Fuel*, 79(13) :1637–1643, 2000. Journal Article.
- [60] Anup Kumar Sadhukhan, Parthapratim Gupta, and Ranajit Kumar Saha. Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(2) :183–192, March 2008.
- [61] Veronika Seebauer, Josef Petek, and Gernot Staudinger. Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 76(13) :1277–1282, October 1997.
- [62] Ayhan Demirbas. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2) :243–248, November 2004.
- [63] Jun Shen, Xiao-Shan Wang, Manuel Garcia-Perez, Daniel Mourant, Martin J Rhodes, and Chun-Zhu Li. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88(10) :1810–1817, October 2009.
- [64] S Şensöz, D Angin, and S Yorgun. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.) : fuel properties of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*, 19(4) :271–279, October 2000.
- [65] Mathew J. Hagge and Kenneth M. Bryden. Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass. *Chemical Engineering Science*, 57(14) :2811–2823, 2002. Journal Article.
- [66] Wai-Chun R. Chan, Marcia Kelbon, and Barbara B. Krieger. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel*, 64(11) :1505–1513, November 1985.
- [67] Colomba Di Blasi. Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation. *Chemical Engineering Science*, 51(7) :1121–1132, April 1996.

- [68] Kenneth M. Bryden and Mathew J. Hagge. Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle. *Fuel*, 82(13) :1633–1644, 2003. Journal Article.
- [69] B. V. Babu and A. S. Chaurasia. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. *Chemical Engineering Science*, 59(10) :1999–2012, May 2004.
- [70] Y. Haseli, J. A. van Oijen, and L. P. H. de Goey. Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(2) :140–154, March 2011.
- [71] Hong Lu, Elvin Ip, Justin Scott, Paul Foster, Mark Vickers, and Larry L. Baxter. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel*, 89(5) :1156–1168, May 2010.
- [72] C. A. Koufopoulos, N. Papayannakos, G. Maschio, and A. Lucchesi. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(4) :907–915, August 1991.
- [73] Anshu Bharadwaj, Larry L. Baxter, and Allen L. Robinson. Effects of intraparticle heat and mass transfer on biomass devolatilization : Experimental results and model predictions. *Energy & Fuels*, 18(4) :1021–1031, July 2004.
- [74] A. S. Chaurasia and B. D. Kulkarni. Most sensitive parameters in pyrolysis of shrinking biomass particle. *Energy Conversion and Management*, 48(3) :836–849, March 2007.
- [75] Amit Kumar Biswas and Kentaro Umeki. Simplification of devolatilization models for thermally-thick particles : Differences between wood logs and pellets. *Chemical Engineering Journal*, 274 :181–191, August 2015.
- [76] Henrik Ström and Henrik Thunman. A computationally efficient particle sub-model for CFD-simulations of fixed-bed conversion. *Applied Energy*, 112 :808–817, December 2013.
- [77] G. Teixeira, L. Van de steene, A. Ponthieux, and S. Salvador. Prediction of the gasification kinetics of a single wood char particle from a limited set of parameters. *Fuel*, 123 :194–204, May 2014.
- [78] Julien Blondeau and Hervé Jeanmart. Biomass pyrolysis in pulverized-fuel boilers : Derivation of apparent kinetic parameters for inclusion in CFD codes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2) :1787–1794, 2011. Journal Article.
- [79] C. Chen and T. Kojima. Single char particle combustion at moderate temperature : effects of ash. *Fuel Processing Technology*, 47(3) :215–232, June 1996.
- [80] B Remiarova, J Markos, R Zajdlik, and L Jelemensky. Identification of the mechanism of coal char particle combustion by porous structure characterization. *Fuel Processing Technology*, 85(4) :303–321, March 2004.
- [81] M. A. Andrei, A. F. Sarofim, and J. M. Beér. Time-resolved burnout of coal particles in a fluidized bed. *Combustion and Flame*, 61(1) :17–IN1, July 1985.

- [82] Changkook Ryu, Yao Bin Yang, Adela Khor, Nicola E Yates, Vida N Sharifi, and Jim Swithenbank. Effect of fuel properties on biomass combustion : Part I. Experiments—fuel type, equivalence ratio and particle size. *Fuel*, 85(7–8) :1039–1046, May 2006.
- [83] T. J. Ohlemiller and D. A. Lucca. An experimental comparison of forward and reverse smolder propagation in permeable fuel beds. *Combustion and Flame*, 54(1–3) :131–147, December 1983.
- [84] Jacobo Porteiro, David Patiño, Jose L. Miguez, Enrique Granada, Jorge Moran, and Joaquin Collazo. Study of the reaction front thickness in a counter-current fixed-bed combustor of a pelletised biomass. *Combustion and Flame*, 159(3) :1296–1302, March 2012.
- [85] Wei Zhao, Zhengqi Li, Guangbo Zhao, Fangshi Zhang, and Qunyi Zhu. Effect of air preheating and fuel moisture on combustion characteristics of corn straw in a fixed bed. *Energy Conversion and Management*, 49(12) :3560–3565, December 2008.
- [86] Yao Bin Yang, Changkook Ryu, Adela Khor, Nicola E. Yates, Vida N. Sharifi, and Jim Swithenbank. Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach—identification of the controlling factors. *Fuel*, 84(16) :2116–2130, November 2005.
- [87] Y. B Yang, V. N Sharifi, and J Swithenbank. Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds. *Fuel*, 83(11–12) :1553–1562, August 2004.
- [88] Yao Bin Yang, Changkook Ryu, Adela Khor, Vida N. Sharifi, and Jim Swithenbank. Fuel size effect on pinewood combustion in a packed bed. *Fuel*, 84(16) :2026–2038, November 2005.
- [89] Johann C. Wurzenberger, Susanne Wallner, Harald Raupenstrauch, and Johannes G. Khinast. Thermal conversion of biomass : Comprehensive reactor and particle modeling. *AIChE Journal*, 48(10) :2398–2411, 2002. Journal Article.
- [90] Andrés Anca-Couce, Nico Zobel, and Hugo Atle Jakobsen. Multi-scale modeling of fixed-bed thermo-chemical processes of biomass with the representative particle model : Application to pyrolysis. *Fuel*, 103 :773–782, January 2013.
- [91] S. V. Leach, G. Rein, J. L. Ellzey, O. A. Ezekoye, and J. L. Torero. Kinetic and fuel property effects on forward smoldering combustion. *Combustion and Flame*, 120(3) :346–358, 2000. Journal Article.
- [92] COLOMBA DI BLASI. Mechanisms of Two-Dimensional Smoldering Propagation Through Packed Fuel Beds. *Combustion Science and Technology*, 106(1-3) :103–124, January 1995.
- [93] TAKASHI KASHIWAGI and HIDESABURO NAMBU. Global Kinetic Constants for Thermal Oxidative Degradation of a Cellulosic Paper. *COMBUSTION AND FLAME*, 88 :345–368, 1992. Journal Article.
- [94] Ulrich Krause, Martin Schmidt, and Christian Lohrer. A numerical model to simulate smouldering fires in bulk materials and dust deposits. *Selected Papers Presented at the Fifth International Symposium on Hazards, Prevention,*

- and Mitigation of Industrial Explosions Fifth International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions*, 19(2–3) :218–226, 2006. Journal Article.
- [95] Normand M. Laurendeau. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 4(4) :221–270, 1978.
- [96] A. H. Abdel-Hafez. Simplified overall rate expression for shrinking-core bituminous char combustion. *Chemical Engineering Science*, 43(4) :839–845, 1988.
- [97] A. Rehmat and S. C. Saxena. Multiple Nonisothermal Noncatalytic Gas-Solid Reactions. Effect of Changing Particle Size. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(4) :502–510, October 1977.
- [98] Sakae Yagi and Daizo Kunii. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. *Symposium (International) on Combustion*, 5(1) :231–244, 1955.
- [99] Kenneth M. Bryden and Kenneth W. Ragland. Numerical Modeling of a Deep, Fixed Bed Combustor. *Energy & Fuels*, 10(2) :269–275, 1996.
- [100] Ramin Mehrabian, Ali Shiehnejadhesar, Robert Scharler, and Ingwald Obernberger. Multi-physics modelling of packed bed biomass combustion. *Fuel*, 122 :164–178, April 2014.
- [101] Haixiang Chen, Weitao Zhao, and Naian Liu. Thermal Analysis and Decomposition Kinetics of Chinese Forest Peat under Nitrogen and Air Atmospheres. *Energy & Fuels*, 25(2) :797–803, February 2011.
- [102] Osvalda Senneca, Riccardo Chirone, and Piero Salatino. Oxidative pyrolysis of solid fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2) :959–970, June 2004.
- [103] Elaine R. Carvalho, Carlos A. Gurgel Veras, and João A. Carvalho Jr. Experimental investigation of smouldering in biomass. *Biomass and Bioenergy*, 22(4) :283–294, 2002. Journal Article.
- [104] Luisa Burhenne, Jonas Messmer, Thomas Aicher, and Marie-Pierre Laborie. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- [105] Marion Carrier, Anne Loppinet-Serani, Dominique Denux, Jean-Michel Lasnier, Frédérique Ham-Pichavant, François Cansell, and Cyril Aymonier. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35(1) :298–307, January 2011.
- [106] Ningbo Gao, Aimin Li, Cui Quan, Lin Du, and Yue Duan. TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100 :26–32, March 2013.
- [107] M. G. Grønli. - A Theoretical and Experimental Study of Thermal Degradation of Biomass. Generic.
- [108] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, and Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13) :1781–1788, August 2007.

- [109] Morten Boberg Larsen, Lars Schultz, Peter Glarborg, Lars Skaarup-Jensen, Kim Dam-Johansen, Flemming Frandsen, and Ulrik Henriksen. Devolatilization characteristics of large particles of tyre rubber under combustion conditions. *Fuel*, 85(10–11) :1335–1345, July 2006.
- [110] Won Chan Park, Arvind Atreya, and Howard R. Baum. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combustion and Flame*, 157(3) :481–494, March 2010.
- [111] W. J. Massman. A review of the molecular diffusivities of H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , O_3 , SO_2 , NH_3 , N_2O , NO , and NO_2 in air, O_2 and N_2 near STP. *Atmospheric Environment*, 32(6) :1111–1127, March 1998.
- [112] Wei Zhao, Zhengqi Li, Dawei Wang, Qunyi Zhu, Rui Sun, Baihong Meng, and Guangbo Zhao. Combustion characteristics of different parts of corn straw and NO formation in a fixed bed. *Bioresource Technology*, 99(8) :2956–2963, May 2008.
- [113] H. Zhou, A. D. Jensen, P. Glarborg, P. A. Jensen, and A. Kavaliauskas. Numerical modeling of straw combustion in a fixed bed. *Fuel*, 84(4) :389–403, 2005. Journal Article.
- [114] M. Horttanainen, J. Saastamoinen, and P. Sarkomaa. Operational Limits of Ignition Front Propagation against Airflow in Packed Beds of Different Wood Fuels. *Energy & Fuels*, 16(3) :676–686, May 2002.
- [115] J. J Saastamoinen, R Taipale, M Horttanainen, and P Sarkomaa. Propagation of the ignition front in beds of wood particles. *Combustion and Flame*, 123(1–2) :214–226, October 2000.
- [116] Donghoon Shin and Sangmin Choi. The combustion of simulated waste particles in a fixed bed. *Combustion and Flame*, 121(1–2) :167–180, April 2000.
- [117] R. P van der Lans, L. T Pedersen, A Jensen, P Glarborg, and K Dam-Johansen. Modelling and experiments of straw combustion in a grate furnace. *Biomass and Bioenergy*, 19(3) :199–208, September 2000.
- [118] Gabriel Teixeira. *Gazéification de charbon de granules de bois : comportement thermochimique et mécanique d'un lit fixe continu*. PhD thesis, 2012. Thèse de doctorat dirigée par Salvador, Sylvain et Van de Steene, Laurent Énergétique et Transferts Toulouse, INPT 2012.
- [119] Floriane Mermoud. *Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu*. PhD thesis, 2006. Thèse de doctorat dirigée par Salvador, Sylvain Énergétique et transferts Toulouse, INPT 2006.
- [120] Jean-Philippe Tagutchou. *Gazéification du charbon de plaquettes forestières : particule isolée et lit fixe continu*. PhD thesis, 2008. Thèse de doctorat dirigée par Salvador, Sylvain Environnement, Énergétique et Génie des Procédés Perpignan 2008.
- [121] LEI Yi and LIANG Dong. Experimental study of upward forward smoldering combustion. *Procedia Engineering*, 11(0) :196 – 204, 2011.
- [122] Samsudin Anis and Z.A. Zainal. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5) :2355 – 2377, 2011.

- [123] Lopamudra Devi, Krzysztof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Janssen, Sander V.B. van Paasen, Patrick C.A. Bergman, and Jacob H.A. Kiel. Catalytic decomposition of biomass tars : use of dolomite and untreated olivine. *Renewable Energy*, 30(4) :565 – 587, 2005.
- [124] Lopamudra Devi, Krzysztof J Ptasinski, and Frans J.J.G Janssen. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, 24(2) :125 – 140, 2003.
- [125] Jun Han and Heejoon Kim. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis : An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2) :397 – 416, 2008.
- [126] Chunshan Li and Kenzi Suzuki. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3) :594 – 604, 2009.
- [127] Elliott Douglas C. *Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils*, chapter 7, pages 55–65.
- [128] A. Dufour, P. Girods, E. Masson, S. Normand, Y. Rogaume, and A. Zoulalian. Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. *Journal of Chromatography A*, 1164(1–2) :240 – 247, 2007.
- [129] Fang He, Nico Zobel, Wenjian Zha, and Frank Behrendt. Effects of physical properties on one-dimensional downward smoldering of char : Numerical analysis. *Biomass and Bioenergy*, 33(8) :1019–1029, August 2009.
- [130] M. Fatehi and M. Kaviany. Role of gas-phase reaction and gas-solid thermal nonequilibrium in reverse combustion. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(11) :2607–2620, July 1997.
- [131] Morten Gunnar Grønli. *A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass*. dissertation, Norwegian University of Science and Technology, 1996. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass.
- [132] PING CHENG and CHIN-TSAU HSU. HEAT CONDUCTION. In DEREK B. INGHAMIAON POP, editor, *Transport Phenomena in Porous Media*, pages 57–76. Pergamon, Oxford, 1998.
- [133] Sakae Yagi and Daizo Kunii. Studies on effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE Journal*, 3(3) :373–381, September 1957.
- [134] Jan Fjellerup, Ulrik Henriksen, Anker Degn Jensen, Peter Arendt Jensen, and Peter Glarborg. Heat Transfer in a Fixed Bed of Straw Char. *Energy & Fuels*, 17(5) :1251–1258, September 2003.
- [135] Colomba Di Blasi. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*, 55(15) :2931–2944, August 2000.
- [136] COUDERC Jean-Pierre, GOURDON Christophe, and LINÉ Alain. *Phénomènes de transfert en génie des procédés*. Lavoisier, February 2008.
- [137] Yao Bin Yang, Anh N Phan, Changkook Ryu, Vida Sharifi, and Jim Swithenbank. Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser. *Fuel*, 86(1–2) :169–180, January 2007.

- [138] C. Mandl, I. Obernberger, and F. Biedermann. Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets. *Fuel*, 89(12) :3795–3806, 2010. Journal Article.
- [139] Ashis Sen Gupta and George Thodos. Direct analogy between mass and heat transfer to beds of spheres. *AIChE Journal*, 9(6) :751–754, November 1963.
- [140] Predrag T. Radulovic, M. Usman Ghani, and L. Douglas Smoot. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel*, 74(4) :582–594, April 1995.
- [141] M. Usman Ghani, Predrag T. Radulovic, and L. Douglas Smoot. An improved model for fixed-bed coal combustion and gasification : sensitivity analysis and applications. *Fuel*, 75(10) :1213–1226, August 1996.
- [142] Francisco V. Tinaut, Andrés Melgar, Juan F. Pérez, and Alfonso Horrillo. Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study. *Fuel Processing Technology*, 89(11) :1076–1089, 2008. Journal Article.
- [143] Y. B. Yang, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank. Numerical Simulation of the Burning Characteristics of Thermally-Thick Biomass Fuels in Packed-Beds. *Process Safety and Environmental Protection*, 83(6) :549–558, November 2005.
- [144] J. Porteiro, D. Patiño, J. Moran, and E. Granada. Study of a Fixed-Bed Biomass Combustor : Influential Parameters on Ignition Front Propagation Using Parametric Analysis. *Energy & Fuels*, 24(7) :3890–3897, July 2010.
- [145] Colomba Di Blasi, Gabriella Signorelli, and Giuseppe Portoricco. Counter-current Fixed-Bed Gasification of Biomass at Laboratory Scale. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(7) :2571–2581, July 1999.
- [146] Philipp Morf, Philipp Hasler, and Thomas Nussbaumer. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81(7) :843–853, May 2002.
- [147] Johannes Rath and Gernot Staudinger. Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood. *Fuel*, 80(10) :1379–1389, August 2001.
- [148] L Fagbemi, L Khezami, and R Capart. Pyrolysis products from different biomasses : application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy*, 69(4) :293–306, August 2001.
- [149] Michael L. Boroson, Jack B. Howard, John P. Longwell, and William A. Peters. Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. *AIChE Journal*, 35(1) :120–128, January 1989.
- [150] Sébastien Baumlin, François Broust, Monique Ferrer, Nicolas Meunier, Eric Marty, and Jacques Lédé. The continuous self stirred tank reactor : measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours. *Chemical Engineering Science*, 60(1) :41–55, January 2005.
- [151] L. Tognotti, J.P. Longwell, and A.F. Sarofim. Twenty-third symposium (international) on combustion the products of the high temperature oxidation of a single char particle in an electrodynamic balance. *Symposium (International) on Combustion*, 23(1) :1207 – 1213, 1991.

- [152] J. R. Arthur. Reactions between carbon and oxygen. *Transactions of the Faraday Society*, 47(0) :164–178, January 1951.
- [153] P. L. Jr Walker, F. Jr Rusinko, and L. G. Austin. Gas Reactions of Carbon. *Advances in Catalysis*, Vol : 11, January 1959.
- [154] Michel Otterbein and Lucien Bonnetain. Combustion d'un carbone vitreux sous basses pressions d'oxygene. *Carbon*, 6(6) :877–885, December 1968.
- [155] Zhiyou Du, Adel F. Sarofim, John P. Longwell, and Charles A. Mims. Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation. *Energy & Fuels*, 5(1) :214–221, January 1991.
- [156] Temi M. Linjewile and Pradeep K. Agarwal. The product CO/CO₂ ratio from petroleum coke spheres in fluidized bed combustion. *Fuel*, 74(1) :5–11, January 1995.
- [157] D.D. Evans and H.W. Emmons. Combustion of wood charcoal. *Fire Safety Journal*, 1(1) :57 – 66, 1977.
- [158] M. Rossberg. Experimentelle Ergebnisse über die Primärreaktionen bei der Kohlenstoffverbrennung. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 60 :952–956, 1956.
- [159] Zhiyou Du, Adel F. Sarofim, John P. Longwell, and Charles A. Mims. Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation. *Energy & Fuels*, 5(1) :214–221, 1991.
- [160] K. Pedersen. *The product ratio of CO/CO₂ in the oxidation of biomass char*. PhD thesis, Technical University of Denmark, 2003.
- [161] Fang He, Weiming Yi, and Jianwen Zha. Measurement of the heat of smoldering combustion in straws and stalks by means of simultaneous thermal analysis. *Biomass and Bioenergy*, 33(1) :130 – 136, 2009.
- [162] Gilbert F. Froment and Kenneth B. Bischoff. *Chemical reactor analysis and design*. Wiley, 1990.
- [163] Ergun M. Fluid Flow through Packed Columns. *Journal of Chemical Engineering Progress*, 48(2) :89–94, 1952.
- [164] I. Pop and Derek B. Ingham. *Transport Phenomena in Porous Media II*. Elsevier, June 2002.
- [165] Fang He and Frank Behrendt. Comparison of Natural Upward and Downward Smoldering Using the Volume Reaction Method. *Energy & Fuels*, 23(12) :5813–5820, December 2009.
- [166] J. Collazo, J. Porteiro, D. Patiño, and E. Granada. Numerical modeling of the combustion of densified wood under fixed-bed conditions. *Fuel*, 93 :149–159, March 2012.
- [167] Colomba Di Blasi. Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor. *AIChE Journal*, 50(9) :2306–2319, 2004.
- [168] Jose Corella, Maria P. Aznar, Jesus Delgado, and Elena Aldea. Steam gasification of cellulosic wastes in a fluidized bed with downstream vessels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(10) :2252–2262, 1991.

- [169] Marie Rönnbäck, Monica Axell, Lennart Gustavsson, Henrik Thunman, and Bo Lecher. *Combustion Processes in a Biomass Fuel Bed-Experimental Results*, pages 743–757. Blackwell Science Ltd, 2008.
- [170] Y. B. Yang, H. Yamauchi, V. Nasserzadeh, and J. Swithenbank. Effects of fuel devolatilisation on the combustion of wood chips and incineration of simulated municipal solid wastes in a packed bed. *Fuel*, 82(18) :2205–2221, December 2003.
- [171] Y. B. Yang, H. Yamauchi, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank. Effect of moisture content of fuel on the combustion behaviour of biomass and municipal solid waste in a packed bed. *Journal of the Institute of Energy*, 76(509) :105–115, 2003.
- [172] Ligang Liang, Rui Sun, Jun Fei, Shaohua Wu, Xiang Liu, Kui Dai, and Na Yao. Experimental study on effects of moisture content on combustion characteristics of simulated municipal solid wastes in a fixed bed. *Bioresource Technology*, 99(15) :7238–7246, October 2008.

Thèse de Doctorat

Elias DAOUK

Études Expérimentale et Numérique de la Pyrolyse Oxydante de la Biomasse en Lit Fixe - Experimental and Numerical Studies of Biomass Oxidative Pyrolysis in a Fixed Bed Reactor

Résumé

Les procédés de gazéification de bois à lits fixes étagés sont adaptés à la production d'électricité de petites puissances. Dans ces procédés, la pyrolyse est opérée dans un réacteur continu à lit fixe descendant. La particularité de ce type de réacteur est son fonctionnement autothermique. L'énergie nécessaire au chauffage, au séchage et à la pyrolyse est apportée par la combustion partielle du bois: on parle de "pyrolyse oxydante". L'injection d'air par le haut du réacteur provoque la propagation d'une zone d'oxydation dans le milieu poreux à contre-courant des écoulements des solides et des gaz.

Les travaux présentés dans ce manuscrit visent une meilleure description de cette étape du procédé. Le problème posé est de type multi-échelles. Ainsi, nous avons préalablement mené une étude à l'échelle de la particule isolée avant de s'intéresser au comportement global du lit fixe.

A l'échelle de la particule, nous avons quantifié l'effet de l'oxygène et de la taille des particules sur la cinétique de la pyrolyse oxydante. Cette étude nous a guidés pour la mise en place d'un modèle cinétique de cette transformation.

A l'échelle du lit fixe, la propagation de la zone d'oxydation a été caractérisée par des approches expérimentale et numérique, offrant ainsi une meilleure connaissance de cette étape du procédé étagé.

Mots clés :

Gazéification étagée, pyrolyse oxydante, multi-échelle, solides divisés, analyse thermogravimétrique, lit fixe, biomasse, modélisation multi-physique, milieu continu, modèle cinétique.

Abstract

Wood Multi-staged gasification in a fixed bed reactor is suitable for small-scale electricity generation. In these processes, the pyrolysis is performed in a continuous downward fixed bed reactor. The main feature of this reactor is the autothermal operation. Energy for heating, drying and pyrolysis is supplied by partial combustion of wood, known as "oxidative pyrolysis". The air introduced from the top of the reactor induces a combustion front that propagates countercurrent with the solids and gases flows.

The work presented in this document aimed to achieve a better description of this process. A multi-scale approach was considered. Therefore, we have firstly studied the behavior of an isolated particle before focusing on the overall fixed bed.

At the particle scale, we have quantified the effect of oxygen and of particle size on the oxidative pyrolysis kinetics. This led us to the setup of a kinetic model for this transformation.

At the fixed bed scale, the propagation of the combustion front was studied considering the experimental and numerical approaches, which provides a better understanding of this step of the wood staged gasifiers.

Key Words:

Multi-stage gasification, oxidative pyrolysis, multi-scale, particulate solids, thermo-gravimetric analysis, fixed bed, biomass, multi-physics modelling, continuous medium, kinetic model.