



HAL
open science

Production d'un syngaz par pyrogazéification de biomasse en vue d'une biométhanation

Tchini Séverin Tanoh

► **To cite this version:**

Tchini Séverin Tanoh. Production d'un syngaz par pyrogazéification de biomasse en vue d'une biométhanation. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2021. Français. NNT : 2021EMAC0002 . tel-03326017

HAL Id: tel-03326017

<https://theses.hal.science/tel-03326017v1>

Submitted on 25 Aug 2021

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Tchini Séverin TANO

le 26 mars 2021

Titre :

**Production d'un syngaz par pyrogazéification de
biomasse en vue d'une biométhanation**

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Énergétique et transferts

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeurs de thèse :

Sylvain SALVADOR, Professeur, IMT Mines Albi

F. Javier ESCUDERO-SANZ, Maître assistant, IMT Mines Albi

Autres membres du jury :

Yann ROGAUME, Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

Guillain MAUVIEL, Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

Fabrice PATISSON, Professeur, Mines Nancy, Président

Sylvie VALIN, Ingénieur-Chercheur, CEA de Grenoble, Examinatrice

Yann MERCIER, Directeur général de TerraWatt, Invité

Jérôme LEMONON, Ingénieur de Recherche, IMT Mines Albi, Invité

Dédicace

Je dédie ce manuscrit de thèse

A Dieu, mon Père Céleste et mon ami,

A mon défunt père et ma défunte mère,

A mon épouse Axelle KOSSONOU pour son soutien permanent et ses sacrifices,

A ma fille Tryphène, née le 19 septembre 2020,

A mon oncle Thomas KOUAME.

Remerciements

Le travail décrit dans ce manuscrit a été réalisé au centre RAPSODEE de l'IMT-Mines Albi. Il s'inscrit dans le cadre du projet « Biosyp » porté par l'entreprise TerraWatt et Co-financé par l'ADEME et la région OCCITANIE. Je voudrais remercier les dirigeants de ces structures.

J'exprime ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse Pr. Sylvain SALVADOR et Dr. F. Javier ESCUDERO-SANZ, pour m'avoir accueilli dans leur équipe, la confiance qu'ils m'ont accordée et la grande qualité de leur encadrement scientifique et humain. Leurs conseils avisés, leurs encouragements, leur rigueur scientifique et leur perfectionnisme m'ont été d'une aide précieuse dans la conduite de mes travaux. Je veux les remercier très vivement pour cela. Ce fut un grand plaisir de travailler ensemble.

Je veux remercier Dr. Jérôme LEMONON pour ses précieux conseils d'expert dans la conduite de mes travaux, pour son soutien et sa gentillesse. Je remercie également Dr. Sylvie VALIN pour sa gentillesse et son implication dans l'avant dernier chapitre de ma thèse. En plein confinement, elle a accepté de m'accompagner dans la réalisation des simulations.

Pour avoir jugé ce travail avec beaucoup d'intérêt et m'avoir fait l'honneur et le plaisir d'être rapporteurs, je veux remercier Pr. Yann ROGAUME et Pr. Guillain MAUVIEL. Je remercie également, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse avec intérêt, le président Pr. Fabrice PATISSON, l'examinatrice Dr. Sylvie VALIN et les invités Dr. Jérôme LÉMONON et M. Yann MERCIER.

J'adresse mes sincères remerciements aux enseignants–chercheurs, aux ingénieurs/post-doc, aux techniciens et aux secrétaires du centre RAPSODEE qui ont contribué à la réussite de cette thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement Mme Louise ROQUES pour son aide dans les analyses GC/MS, M. Mickaël RIBEIRO, M. Pierre BERTORELLE et M. Denis MARTY pour leur contribution dans la mise au point du dispositif expérimental de pyrogazéification. Je remercie chaleureusement M. Maxime ROJAS et Dr. Amina OUMEZIANE pour leur aide dans les expériences de pyrogazéification.

Je remercie l'ensemble des doctorants du centre RAPSODEE pour les discussions scientifiques très enrichissantes et les moments de convivialité que j'ai partagés avec eux, pour leur soutien amical et leur aide précieuse. Je remercie particulièrement mes collègues de bureau Dr. Lina ROMERO, Dr. Amel GHOGIA et M. Jean MARTINENT pour leur accueil, leurs conseils et leurs encouragements. Je voudrais remercier ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé dans mes projets. Ce travail est le fruit de votre soutien indéfectible.

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	ii
Introduction générale.....	2
Bibliographie	6
Chapitre 1 : Revue bibliographique	8
1.1 Biomasse lignocellulosique	8
1.1.1 Disponibilité de la ressource	8
1.1.2 Composition de la biomasse lignocellulosique	8
1.1.3 Déchets verts	11
1.1.4 Caractérisation de la biomasse lignocellulosique.....	11
1.1.5 Valorisation de la biomasse lignocellulosique	12
1.2 Production et applications du syngaz	13
1.2.1 Méthanation catalytique	14
1.2.2 Méthanation biologique.....	15
1.3 État de l'art de la pyrogazéification de la biomasse	20
1.3.1 Phénomènes physiques et chimiques de la pyrogazéification.....	20
1.3.2 Procédés de pyrogazéification.....	36
Bibliographie	49
Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....	61
2.1 Biomasses sélectionnées.....	61
2.2 Propriétés physico-chimiques.....	62
2.2.1 Analyse immédiate	62
2.2.2 Analyse ultime.....	64
2.2.3 Détermination du pouvoir calorifique inférieur	65
2.2.4 Analyse macromoléculaire	65
2.2.5 Analyse des éléments minéraux	66
2.3 Procédé de pyrogazéification.....	68
2.3.1 Four tournant	68
2.3.2 Réacteur tubulaire	72

2.3.3	Nouveau procédé de pyrogazéification	73
2.4	Protocoles expérimentaux.....	76
2.4.1	Pyrolyse en four tournant	76
2.4.2	Craquage/reformage dans le réacteur tubulaire.....	77
2.5	Quantification et analyse des produits de la pyrolyse et du craquage/reformage.....	78
2.5.1	Échantillonnage et analyse des gaz	78
2.5.2	Bilan massique sur les procédés de pyrolyse et pyrogazéification	80
2.5.3	Analyse des gaz permanents	83
2.5.4	Analyse des condensables	84
2.5.5	Analyse des résidus solides	86
	Bibliographie.....	87
Chapitre 3 : Étude de la pyrolyse des biomasses en four tournant.....		89
3.1	Introduction	89
3.2	Résultats et discussion	89
3.2.1	Effet de la température sur la distribution des produits	90
3.2.2	Effet de la température sur la composition des gaz incondensables	92
3.2.3	Effet de la température sur la composition des goudrons	95
3.2.4	Effet de la température sur les caractéristiques des chars	99
3.3	Conclusion	100
	Bibliographie.....	102
	Annexes.....	105
Chapitre 4 : Pyrogazéification des biomasses : couplage four tournant et réacteur tubulaire		110
4.1	Introduction	110
4.2	Résultats et discussion	112
4.2.1	Effet de la température	112
4.2.2	Effet du temps de séjour.....	119
4.2.3	Effet du rapport S/B	120
4.3	Rendements en suies - caractérisation	123
4.3.1	Récupération des suies	123
4.3.2	Composition des suies.....	124
4.3.3	Morphologie et surface spécifique des suies.....	124
4.4	Conclusion.....	125
	Bibliographie.....	128

Annexes : Chromatogrammes des analyses GC/MS.....	131
Chapitre 5 : Conversion des matières volatiles de pyrolyse : expériences et modélisation ..	135
5.1 Introduction	135
5.2 Matériels et méthodes.....	136
5.2.1 Reconstitution des matières volatiles	136
5.2.2 Différentes situations testées.....	137
5.2.3 Dispositif expérimental	138
5.2.4 Facteurs théoriques.....	140
5.2.5 Présentation de GASPAR.....	140
5.3 Résultats et discussion	141
5.3.1 Craquage.....	142
5.3.2 Vaporeformage.....	146
5.3.3 Oxyvaporeformage.....	151
5.4 Conclusion.....	153
Bibliographie.....	155
Annexe 1 : Résultats de l'analyse GC/MS du mélange toluène-naphtalène	156
Annexe 2 : Résultats des analyses GC/MS des goudrons	157
Annexe 3 : Images MEB des suies.....	159
Chapitre 6 : Intégration énergétique du procédé de pyrogazéification couplé à la biométhanation	161
6.1 Introduction	161
6.2 Logiciel Aspen Plus.....	161
6.3 Méthodologie.....	161
6.3.1 Principaux équipements utilisés pour la modélisation.	162
6.3.2 Modélisation des propriétés de la biomasse et du char	164
6.3.3 Modélisation du séchage de la biomasse.....	165
6.3.4 Modélisation de la pyrolyse	166
6.3.5 Modélisation du craquage/reformage des matières volatiles	167
6.3.6 Modélisation de l'épuration du syngaz	169
6.3.7 Modélisation de la biométhanation	170
6.3.8 Modélisation de la combustion du char.....	173
6.3.9 Intégration énergétique du procédé	173
6.4 Résultats.....	174

6.4.1	Intégration énergétique.....	174
6.4.2	Bilan matière du procédé de pyrogazéification.....	176
6.4.3	Bilan de matière du procédé global.....	177
6.4.4	Performance du procédé global.....	178
6.5	Conclusion.....	179
	Bibliographie.....	180
	Annexe 1 : compléments de la simulation.....	181
	Annexe 2 : composition des fumées.....	182
	Annexe 3 : schéma global du modèle.....	183
	Conclusion générale et perspectives.....	185
	Liste des figures.....	187
	Liste des tableaux.....	190
	Abstract.....	192
	Résumé.....	193

Introduction générale

Introduction générale

La consommation mondiale d'énergie primaire était en hausse de 1,3% en 2019[1]. Même si cette hausse, selon le BP Statistical Review 2020, a concerné pour les trois quarts les énergies renouvelables et le gaz naturel, le pétrole et le charbon restent toujours les principales sources d'énergie consommées dans le monde. Le service des données et études statistiques du ministère de la transition écologique de France indique dans son rapport intitulé « Chiffres clés de l'énergie » (Edition 2020) que la consommation d'énergie primaire en France en 2019 était de 249 Mtep (millions de tonnes équivalent pétrole). Cette consommation est dominée à 47% par les ressources fossiles que sont le pétrole (62%), le gaz naturel (32,3%) et le charbon (5,7%). Or, il n'est plus à démontrer que la consommation des ressources fossiles est responsable des émissions des gaz à effet de serre (GES). Les émissions desdits gaz sont à l'origine des bouleversements climatiques brusques (inondations, pics de chaleur, etc.) sur notre planète. Les scientifiques prévoient une accentuation des catastrophes climatiques si rien n'est fait pour réduire significativement les émissions de GES.

Face à cela, la France a décidé de réagir par la mise place d'un cadre institutionnel dénommé « Loi relative à la Transition Énergétique pour la Croissance Verte » (LTECV). Cette loi vise la réduction des émissions de GES à travers d'une part la réduction de la consommation d'énergie primaire, et d'autre part l'introduction des énergies renouvelables à 23% et 32% de la consommation finale brute d'énergie aux horizons 2020 et 2030 respectivement. Il est important de signaler que selon les données du ministère de la transition écologique, la part des énergies renouvelables a atteint 17,2% de la consommation finale brute d'énergie en 2019.

La LTECV fixe en particulier un objectif de 10% de gaz renouvelables dans la consommation de gaz naturel en 2030. Les gaz renouvelables peuvent être produits à partir des ressources primaires telles que l'électricité, la récupération de CO₂ dans l'industrie et la biomasse. En raison de sa neutralité en carbone et de la disponibilité de la ressource, la valorisation énergétique de la biomasse est l'une des alternatives les plus prometteuses pour la production de gaz renouvelables tels que le biométhane, l'hydrogène et le syngaz. Le biométhane est un sérieux candidat qui pourrait remplacer avantageusement le gaz naturel. En effet, le biométhane est un vecteur énergétique qui peut être transporté, stocké et utilisé dans le réseau existant, et qui peut être mélangé au gaz naturel[2].

Le biométhane peut être produit essentiellement grâce à trois procédés : le Power-to-Gas (méthanation de l'hydrogène renouvelable et du dioxyde de carbone), la méthanisation et la pyrogazéification couplée à la méthanation (catalytique ou biologique). Parmi les trois procédés, la méthanisation est déjà en fort développement en France. Elle consiste à convertir la biomasse humide par digestion anaérobie en biogaz, constitué de 50 à 70% de biométhane, et de dioxyde de carbone. Ce procédé est limité par son faible potentiel de dégradation de la biomasse lignocellulosique. Or en France 60% de la biomasse produite est lignocellulosique[3]. La pyrogazéification est un procédé thermochimique qui permet de convertir la biomasse lignocellulosique en gaz de synthèse, ou syngaz. Ce dernier peut être à son tour transformé en biométhane grâce au procédé de méthanation (Figure 1).

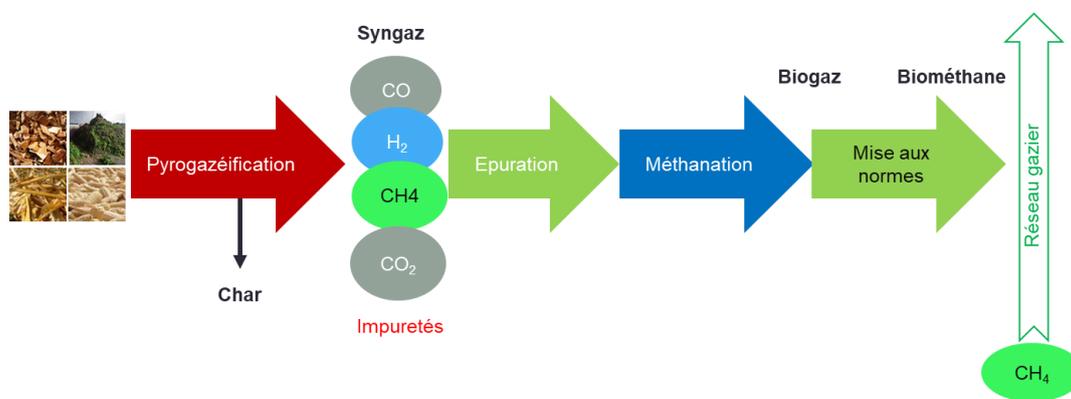


Figure 1 : Processus de conversion de la biomasse lignocellulosique en biométhane

La méthanation est un procédé de conversion de syngaz, produit lors de la gazéification, en un gaz riche en méthane. Elle peut se faire par deux voies : catalytique et biologique. La voie catalytique opère à des températures élevées et utilise souvent le nickel pour la réaction. La voie biologique, ou encore biométhanation, se sert des microorganismes pour convertir le syngaz en méthane et en dioxyde de carbone. Les projets de pyrogazéification de biomasse couplée à la méthanation catalytique mettent en évidence la complexité de ce procédé, qui requiert des spécifications très strictes concernant la qualité du syngaz (composition, faibles teneurs en goudrons, en soufre, etc.)[4]. Le niveau d'exigence rend difficile et peu rentable son développement à petite ou moyenne échelle (5 à 30 MW_{th}).

Face à ces difficultés, la biométhanation du syngaz apparaît comme une solution alternative pour produire du méthane renouvelable. En effet, cette voie est plus tolérante aux polluants contenus dans le syngaz, moins chère (ne nécessite pas de catalyseur) et moins sensible à la composition du syngaz. Elle peut être plus rentable à petite ou moyenne échelle car nécessitant

des coûts d'investissement et d'exploitation assurément plus faibles. En France, le projet Biosyp (BIOMéthanation de SYngaz de Pyrogazéification) a été initié par une entreprise, une association et trois centres de recherche pour évaluer la faisabilité technique et économique du couplage d'un procédé de pyrogazéification de la biomasse et d'un procédé de biométhanation. Cette thèse est liée à ce projet ; elle s'inscrit dans le volet de production du syngaz par pyrogazéification de la biomasse.

Les procédés de pyrogazéification de la biomasse à grande échelle (>30 MW_{th}) requièrent généralement le transport d'une grande quantité de biomasse des points de collecte au point de valorisation. Sachant que la biomasse est très dispersée, sa collecte peut entraîner des coûts élevés et d'importantes émissions de CO₂, ce qui n'est pas sans conséquence pour l'environnement. La production de syngaz à partir des procédés à petite ou moyenne échelle serait un moyen de minimiser l'impact environnemental lié à la collecte de la biomasse. Cependant, un verrou majeur identifié avec la plupart des procédés à cette échelle est qu'ils fonctionnent à l'air[5]. L'utilisation de l'air entraîne la dilution du syngaz par l'azote, occasionnant des difficultés et des coûts pour la séparation. La pyrogazéification à l'oxygène serait une alternative. Elle n'est cependant pas économiquement viable pour les installations à petite ou moyenne échelle, à cause du coût de l'oxygène pur ou de la mise en place d'une unité de séparation de l'air. Ainsi, pour les petites et moyennes échelles, seuls les procédés de pyrogazéification à chauffe indirecte semblent permettre de produire à un coût abordable un syngaz dépourvu d'azote[6].

L'objectif de ce travail est de développer un procédé afin de produire un syngaz sans azote destiné à la biométhanation. Pour atteindre cet objectif, nous avons mis en place un procédé à l'échelle pilote constitué d'un four tournant, et d'un réacteur tubulaire, tous deux chauffés indirectement et connectés en série. La stratégie adoptée consiste à réaliser la pyrolyse de la biomasse dans le four tournant et à transférer les matières volatiles dans le réacteur tubulaire pour subir les réactions de craquage/reformage non catalysées. L'objectif est d'aboutir à un ensemble autotherme, comme détaillé plus loin, en utilisant la chaleur générée par la combustion du char de pyrolyse pour fournir l'énergie nécessaire aux différents réacteurs.

Ce manuscrit de thèse est organisé en 6 chapitres :

- Le chapitre 1 fournit une revue de la littérature permettant de mieux comprendre ce travail de recherche. Ce chapitre intègre une description de la biomasse

lignocellulosique, les procédés de production de syngaz, les différentes destinations du syngaz et un état de l'art sur les procédés de pyrogazéification de la biomasse.

- Le chapitre 2 décrit la caractérisation des deux biomasses sélectionnées pour les essais réalisés, les procédés adoptés pour la production de syngaz sans azote et les méthodes expérimentales développées pour quantifier et caractériser les produits de la pyrolyse d'une part et d'autre part ceux du craquage/reformage. Ce chapitre présente aussi les critères d'évaluation des performances de notre procédé (bilan massique, rendement sur gaz froid, etc.).
- Le chapitre 3 détaille les résultats de l'étude de la pyrolyse des deux biomasses dans le four tournant entre 700°C et 900°C. Le bilan massique est établi et les produits sont caractérisés, permettant de retenir 800°C comme température de pyrolyse pour la suite de l'étude.
- Le chapitre 4 est consacré à la validation du procédé de pyrogazéification, c'est-à-dire lorsque la pyrolyse en four tournant est couplée au craquage/reformage dans le réacteur tubulaire. La validation repose sur l'étude de l'influence des conditions opératoires (température, temps de séjour et ajout de vapeur d'eau) sur les performances du procédé. Les produits des deux étapes ont été quantifiés pour établir les bilans massiques.
- Le chapitre 5 présente une étude approfondie de la formation et la réduction des suies lors du craquage/reformage. Celle-ci est menée dans des conditions bien maîtrisées : les matières volatiles de la pyrolyse de biomasse à 800°C ont été reconstituées par mélange de gaz permanents en bouteilles et de goudrons liquides vaporisés. Ceci permet d'étudier alternativement des situations de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage dans le réacteur tubulaire.
- Le chapitre 6 présente une évaluation globale tout en réalisant l'intégration énergétique du procédé de pyrogazéification couplé à la biométhanation. Les performances énergétiques prévisibles de l'ensemble de la chaîne sont établies. Le logiciel Aspen Plus V8.6[®] a été utilisé à cette fin pour simuler la pyrolyse, le craquage/reformage, l'épuration et la biométhanation du syngaz. De plus, la combustion du char de pyrolyse a été simulée pour s'assurer que le rendement de char de 20% obtenu à 800°C est suffisant pour fournir la chaleur nécessaire au séchage, à la pyrolyse et au craquage/reformage.

Bibliographie

- [1] BP, Statistical Review of World Energy, 2020. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- [2] D. Thrän, E. Billig, T. Persson, M. Svensson, J. Daniel-Gromke, J. Ponitka, et al., Biomethane Status and Factors Affecting Market Development and Trade., 2014.
- [3] E&E Consultant et SOLAGRO, Valorisation des déchets verts en France, FranceAgriMer. (2015) 1–16. doi:N° ISSN 2259-0161.
- [4] M. Diender, P.S. Uhl, J.H. Bitter, A.J.M. Stams, D.Z. Sousa, High Rate Biomethanation of Carbon Monoxide-Rich Gases via a Thermophilic Synthetic Coculture, ACS Sustain. Chem. Eng. 6 (2018) 2169–2176. doi:10.1021/acssuschemeng.7b03601.
- [5] I. Kiendl, M. Klemm, A. Clemens, A. Herrman, Dilute gas methanation of synthesis gas from biomass gasification, Fuel. 123 (2014) 211–217. doi:10.1016/j.fuel.2014.01.036.
- [6] J. Held, Small and medium scale bioSNG production technology, 2013. doi:ISSN 2001-6255.

Chapitre 1 : Revue bibliographique

1.1	Biomasse lignocellulosique	8
1.1.1	Disponibilité de la ressource	8
1.1.2	Composition de la biomasse lignocellulosique	8
1.1.3	Déchets verts	11
1.1.4	Caractérisation de la biomasse lignocellulosique.....	11
1.1.5	Valorisation de la biomasse lignocellulosique	12
1.2	Production et applications du syngaz	13
1.2.1	Méthanation catalytique	14
1.2.2	Méthanation biologique.....	15
1.3	État de l'art de la pyrogazéification de la biomasse	20
1.3.1	Phénomènes physiques et chimiques de la pyrogazéification.....	20
1.3.2	Procédés de pyrogazéification.....	36
	Bibliographie	49

Chapitre 1 : Revue bibliographique

1.1 Biomasse lignocellulosique

1.1.1 Disponibilité de la ressource

La biomasse est l'ensemble des matières organiques d'origines végétales et animales. Elle est généralement considérée comme une source d'énergie durable et renouvelable car elle est constamment formée par les interactions de CO₂, de l'air, de l'eau, du sol et le soleil avec les animaux et les plantes [1].

Parmi les biomasses d'origine végétale, la biomasse lignocellulosique est la ressource la plus abondante. On distingue différentes sources de biomasses lignocellulosiques qui peuvent être classées en quatre catégories :

- (i) le bois (plaquettes forestières, granulés, sciures, copeaux...),
- (ii) les sous-produits agricoles (la paille de blé, la paille de colza, la paille de tournesol, la canne de maïs...),
- (iii) les déchets urbains (déchets verts),
- (iv) les cultures énergétiques (Peuplier, Miscanthus, Eucalyptus, Triticale, Saule...).

Le rapport final de l'étude « Le biométhane de gazéification en France » a fait des projections sur la disponibilité de la ressource aux horizons 2020 et 2050 [2]. Il ressort que les résidus agricoles disponibles pour de nouveaux usages sont estimés à 36 TWh/an, soit 7,3 millions de tonnes sèches. La disponibilité en cultures énergétiques est estimée à 62 TWh/an. Selon les estimations de l'ADEME en 2020, 18 Mtep de biomasses lignocellulosiques pourraient être utilisées à des fins énergétiques.

1.1.2 Composition de la biomasse lignocellulosique

Les principaux éléments chimiques de la biomasse lignocellulosique sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et de petites quantités d'azote et de soufre. Cette composition élémentaire varie selon les essences. La référence est souvent le bois (50% massique de carbone, 6% d'hydrogène, 44% d'oxygène). Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former les composants macromoléculaires organiques de la biomasse que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine (Figure 2) [3]. Une brève description de ces trois constituants est présentée ci-dessous :

La cellulose

La cellulose est le principal constituant structurel dans les parois cellulaires des plantes. Elle se trouve dans une structure fibreuse organisée. C'est un polymère linéaire de glucose (polysaccharide) de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué d'unités de cellobiose. Les feuillus (bois durs) contiennent une grande quantité de cellulose [3]. La décomposition de la cellulose lors de la pyrolyse se produit entre 325 et 400°C [4].

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont aussi des polysaccharides de structure plus complexe que la cellulose. Les polymères sont formés de différents types de monomère et leur composition est variable en fonction des espèces. Les sucres dominants dans les hémicelluloses sont le mannose dans les résineux et le xylose dans les feuillus et les résidus agricoles [5]. Lors de la pyrolyse, les hémicelluloses représentées par le xylane se dégradent entre 250-350°C [4]. Elles présentent une très forte instabilité thermique.

La lignine

La lignine est une grosse molécule très complexe, résultante de la polymérisation de trois alcools phénoliques (coumarylique, coniférylique et sinapylique). En général, les plantes herbacées ont les plus faibles teneurs en lignine, alors que les bois résineux ont la teneur la plus élevée. La lignine est le composé le plus stable thermiquement et se décompose entre 350-900°C.

Les constituants sont interconnectés par des liaisons covalentes et non covalentes donnant lieu à une structure très complexe. Les proportions de ces polymères varient d'une espèce de plante à une autre, basée sur le type et l'origine, comme on peut l'observer dans le Tableau 1. Les autres constituants présents, minoritaires, sont les extractibles (lipides, cires, résines, tanins) et les matières minérales. Ces dernières, aussi appelées cendres, font partie de la composition de la biomasse lignocellulosique, avec un pourcentage variant de moins de 1% dans le bois à plus de 15% dans certains résidus agricoles [6]. Les cendres sont principalement composées de potassium, de calcium, de sodium, de silicium, de phosphore et de magnésium. On y trouve aussi du chlore.

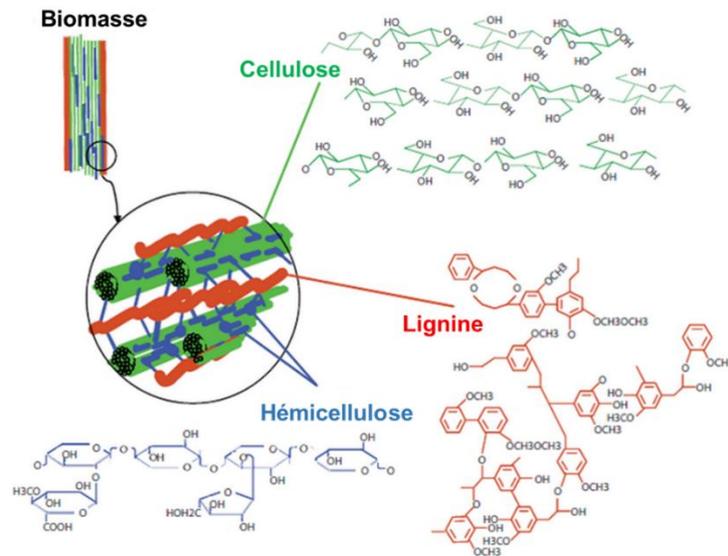


Figure 2 : Les composantes macromoléculaires de biomasse lignocellulosique [3]

Tableau 1 : Compositions macromoléculaire et élémentaire de biomasses [7,8]

	Bois de chêne	Bois de hêtre	Paille de blé
Composition macromoléculaire (en % masse sur base sèche)			
Cellulose	43,2	42,6	32,6
Hémicellulose	21,9	25,7	22,6
Lignine	35,4	21,0	16,8
Composition élémentaire (en % masse)			
C	49,58	48,37	48,5
H	5,6	6,44	5,5
O	43,97	45,11	39,0
S	0,08	0	0,1
N	0,82	0,08	0,3

Dans ce travail, une attention particulière est accordée aux biomasses lignocellulosiques car elles ont un potentiel de valorisation intéressant dans les applications énergétiques ou pour la production de produits à haute valeur ajoutée. En particulier, les déchets verts sont disponibles et leur valorisation peut impliquer non seulement un gain économique mais aussi un bénéfice environnemental [9].

1.1.3 Déchets verts

Les déchets verts font partie de la catégorie des déchets urbains. Ils proviennent des ménages (entretiens des jardins), des collectivités (entretiens des espaces verts ou parcs) et des entreprises (paysagistes). Ils sont constitués de feuilles, de branches et de tontes d’herbe ou de gazon. Selon Viretto et al [10], il y a aussi une fraction de matière minérale (sol et pierres) et des objets étrangers tels que les sacs plastiques, les verres ou les papiers. Nous ne considérons pas ces fractions de matière minérale ou objets plastiques comme déchets verts. La masse totale produite annuellement en France est estimée entre 60 et 65 millions de tonnes [11]. La composition des déchets verts est variable et dépend de la fraction de feuilles, des branches, des tontes d’herbes ou gazon, du lieu et de la saison. Le Tableau 2 présente la composition de déchets verts échantillonnés dans trois déchetteries (01, 02 et 03) à Brisbane, en Australie, sur une période de trois semaines en février.

Tableau 2 : composition des déchets verts échantillonnés sur trois semaines [12]

Analyses	Paramètres	DV-01	DV-02	DV-03
Immédiate	Humidité (%bh)	28,7	35,5	46,0
	Matières volatiles (%bs)	65,5	71,1	68,1
	Carbone fixe (%bs)	20,3	21	20,4
	Cendres (%bs)	14,2	7,9	11,5
Ultime	C(%bs)	43,9	47,5	46
	H(%bs)	5,4	5,2	5,4
	O(%bs)	35,31	38,0	35,5
	S(%bs)	0,12	0,14	0,14
	N(%bs)	0,74	0,81	1,02
PCI	PCI _{bs} (MJ/kg)	17,2	18,4	17,7

DV : déchets verts, bh : base humide et bs : base sèche

1.1.4 Caractérisation de la biomasse lignocellulosique

Les paramètres donnés dans les Tableau 1 et Tableau 2 sont déterminés suivant quatre analyses que sont : l’analyse macromoléculaire, l’analyse ultime, l’analyse immédiate et l’analyse du pouvoir calorifique inférieur (PCI). À celles-ci se rajoute aussi l’analyse de la composition élémentaire des cendres. Une description de ces analyses est donnée dans le chapitre matériels et méthodes.

1.1.5 Valorisation de la biomasse lignocellulosique

1.1.5.1 Les prétraitements

La biomasse n'a pas toujours la forme ou les dimensions adaptées au procédé de valorisation envisagé. Pour un objectif spécifique, on peut être amené à modifier ses propriétés initiales pour améliorer les produits de sa valorisation. Ces actions sont bien connues sous l'appellation de prétraitements. Ils consistent en des processus qui modifient les propriétés de la biomasse. Ils sont de trois ordres : physique, chimique et biologique [13]. Ils ne seront pas détaillés dans ce manuscrit. Les prétraitements les plus connus sont le séchage, le broyage, la densification, la torréfaction et l'insertion de précurseurs catalytiques. La dernière vise en général la conversion des goudrons en gaz ou la production de syngaz riche en H₂ [14,15]. Les autres ont pour objet d'homogénéiser, de faciliter l'écoulement ou d'améliorer les propriétés physico-chimiques de la biomasse.

1.1.5.2 Les voies et les procédés de valorisation énergétique

Il y a deux grandes voies de valorisation énergétique de la biomasse : la voie biochimique et la voie thermochimique. La biomasse lignocellulosique, à cause de la lignine, est plus appropriée à la voie thermochimique. Cette voie repose sur la conversion de la biomasse par l'effet de la chaleur et présente l'intérêt de pouvoir convertir l'intégralité de la matière organique de la ressource.

Comme illustré sur la Figure 3, les principaux procédés de la voie thermochimique sont la combustion, la pyrolyse et la gazéification. Ces procédés sont généralement précédés par les étapes de mobilisation ou collecte, de transport et de prétraitement de la biomasse. Les travaux de cette thèse porteront sur la gazéification. Cependant, il est bien connu que ce procédé fait intervenir aussi la pyrolyse. Par conséquent, nous utiliserons le terme « *pyrogazéification* » dans ce manuscrit. Les détails de ce procédé sont donnés dans la suite.

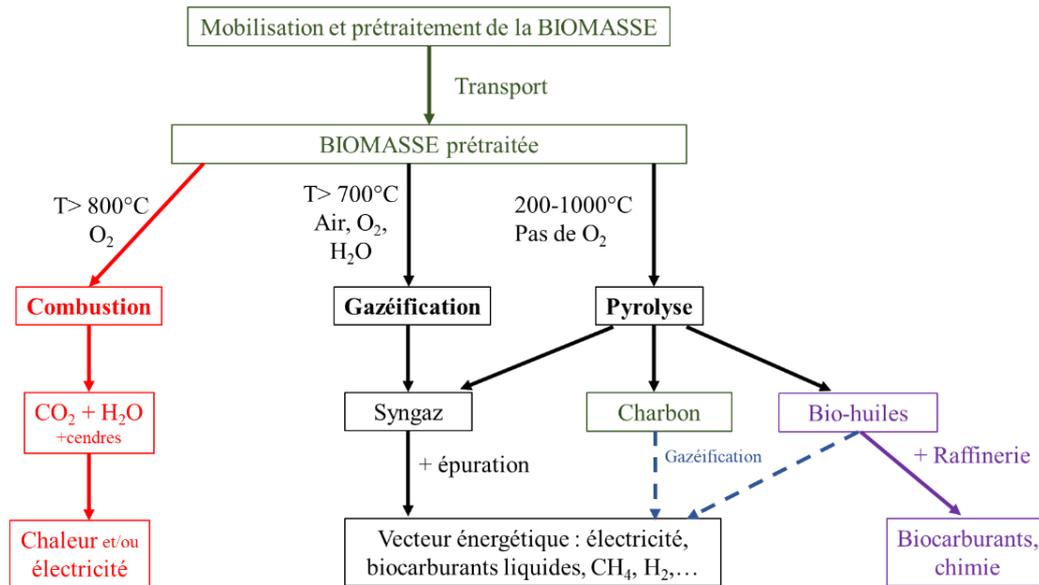


Figure 3 : Procédés de conversion thermochimiques de la biomasse

1.2 Production et applications du syngaz

Le syngaz, ou gaz de synthèse, est un gaz combustible dont les principaux composants sont l'hydrogène (H_2) et le monoxyde de carbone (CO). On y retrouve aussi très peu de dioxyde de carbone (CO_2) et de méthane (CH_4). Les ressources fossiles (gaz naturel et charbon) et la biomasse peuvent être utilisées pour produire du syngaz. Cependant, la biomasse est une ressource intéressante du point de vue économique et environnemental pour la production de syngaz. En effet, elle est disponible en abondance dans le monde entier, son coût est relativement faible et elle est considérée comme ayant un bilan carbone neutre [16,17]. Nous nous focaliserons dans la suite sur la production de syngaz par pyrogazéification de la biomasse. Le syngaz peut être utilisé pour la production d'électricité via un moteur thermique. Les composants H_2 , CO et CO_2 peuvent servir de substrat pour la synthèse des produits chimiques tels que l'hydrogène, l'ammoniaque, le méthanol, le diesel, le méthane, etc. comme illustré sur la Figure 4. La conversion de syngaz produit par pyrogazéification en méthane pour remplacer le gaz naturel fait l'objet d'une grande attention ces dernières années. Cette conversion se fait par un procédé de la méthanation catalytique ou biologique [18,19]. Dans ce travail de thèse, le syngaz produit par pyrogazéification de la biomasse est destiné à une application originale qui n'est étudiée que depuis quelques années : la méthanation biologique ou biométhanation.

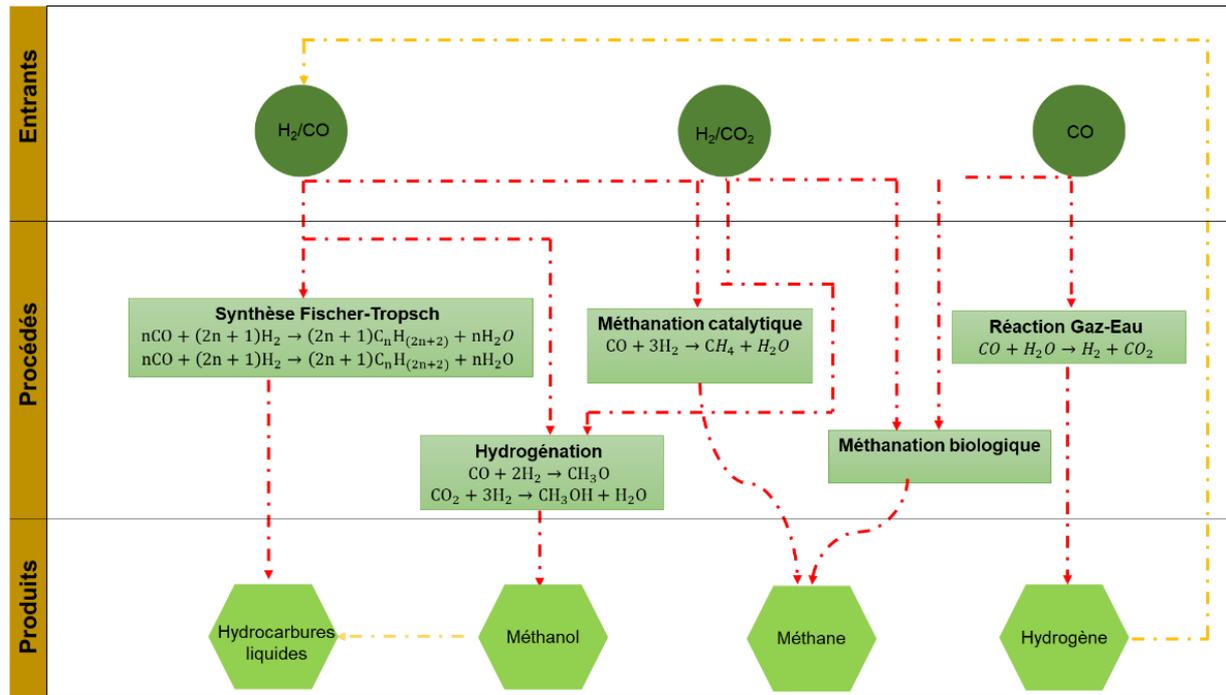
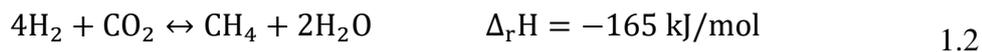


Figure 4 : Les applications chimiques du syngaz [20,21]

1.2.1 Méthanation catalytique

La Description du procédé

Le procédé de méthanation catalytique consiste à faire réagir l'hydrogène avec du monoxyde de carbone ou du dioxyde carbone pour former du méthane et de l'eau [18,22,23]. Celui-ci peut être décrit par les réactions 1.1 et 1.2. La méthanation catalytique s'opère dans les conditions de pressions et températures élevées. Les catalyseurs comme le Nickel, le Cobalt, le Ruthénium associés à des supports Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 sont requis pour réduire l'énergie d'activation de ces réactions [18].



Les avantages et inconvénients

La méthanation catalytique est rapide grâce à l'utilisation de catalyseurs. Elle permet d'obtenir une concentration en méthane élevée en une seule étape. Le rendement chimique de conversion du bois en méthane via la méthanation catalytique est compris entre 50 et 70% [23,24]. La

méthanation catalytique est très sensible à la composition du syngaz. Des rapports molaires H_2/CO et H_2/CO_2 de 3 et 4 minimum respectivement sont requis pour une meilleure sélectivité au CH_4 . Par exemple, les travaux de Hussain et al [25] montrent que l'augmentation du rapport molaire H_2/CO au-delà de 3 permet de résister au dépôt de carbone. Pour améliorer le rapport H_2/CO , on a très souvent recours à la réaction de gaz à l'eau (WGS). Ceci rajoute une étape et donc un coût au procédé.

Le procédé est aussi exigeant quant à la pureté du syngaz. En effet, il est montré dans la littérature que les catalyseurs généralement utilisés dans le procédé sont sensibles à la présence d'impuretés comme les goudrons, les composés chlorés et soufrés, l'ammoniaque (NH_3) et les particules [18]. Le syngaz doit donc être débarrassé ses impuretés avant utilisation dans ce procédé. Ceci pourrait aussi impacter le coût de production du syngaz et donc du méthane.

La méthanation catalytique requiert des températures élevées ($>300^\circ C$) donc un apport d'énergie non négligeable. Ces températures élevées entraînent également la formation de carbone qui se dépose sur les catalyseurs et conduisant à leur désactivation [23].

Les projets existants

Il existe quatre projets de méthanation catalytique du syngaz issu de la pyrogazéification de la biomasse qui sont présentés dans le Tableau 3. Il s'agit soit de projets en phase pilote ou à l'échelle commerciale.

Tableau 3 : Projets de méthanation catalytique du syngaz (adapté de [23])

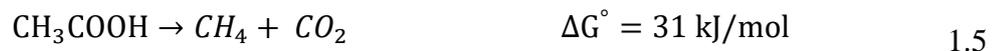
Nom du projet	Lieu	Capacité	Procédé de méthanation
GAYA	France	400 kW _{SNG}	Engie
GOBIGAS	Suède	20 MW _{SNG}	Topsøe Recycle Energy Efficient Methanation Process (TREMPE)
BioSNG	Australie	1 MW _{SNG}	Institut Paul-Scherrer (PSI, Suisse)
DemoSNG	Suède	50 kW _{SNG}	KIT (honeycomb)

1.2.2 Méthanation biologique

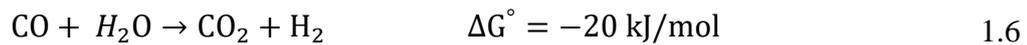
Description du procédé

La biométhanation ou méthanation biologique du syngaz est la voie envisagée dans les présents travaux. Elle est une action synergique de micro-organismes méthanogènes pour la production

de méthane. Le procédé est strictement anaérobie et peut être réalisé soit en condition mésophile (30-35°C) ou thermophile (50-55°C). Selon Kimmel et al [26], la conversion du syngaz (CO, CO₂ et H₂) peut se faire par deux voies : indirecte ou directe. Dans la voie indirecte, le CO et le CO₂ du syngaz sont convertis en acétate suivant les réactions 1.3 et 1.4. L'acétate est ensuite converti en méthane suivant la réaction 1.5.



Dans la voie directe, le CO est converti en CO₂ à travers la réaction (1.6). Puis le CO₂ et le H₂ réagissent pour donner le méthane suivant réaction 1.7.



Il a été démontré que la voie directe est plus efficace que la voie indirecte pour la conversion du syngaz en méthane. En effet, selon la littérature, l'acétate a tendance à s'accumuler dans le milieu liquide, inhibant l'action des bactéries acétogènes et méthanogènes [26].

Suivant la voie retenue, une large gamme de microorganismes ou consortium mixtes peut être utilisée pour transformer le syngaz en méthane [27–32]. Les microorganismes méthanogènes appartenant à la famille des archées sont largement répandus dans la nature mais restent cependant confinés aux milieux strictement anaérobies. On les trouve dans des stations de traitement des eaux usées des sites industriels ou ménagers, des digesteurs méthanogènes, les dépôts d'ordures, des sédiments aquatiques (mares, rizières, lacs, mers et océans), etc. ou ils sont aussi cultivés. Le Tableau 4 donne les microorganismes utilisés couramment et les réactions spécifiques favorisées. Les composants du syngaz CO, CO₂ et H₂ peuvent être convertis en méthane en associant deux ou trois types de microorganismes. On parle de co-culture ou tri-culture.

Tableau 4 : Les microorganismes et les réactions favorisées (adapté de [21])

Microorganismes	Réactions
Acetobacterium woodii	$4CO + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2CO_2$
Eubacterium limosum	
Peptostreptococcus productus	
Rhodospseudomonas gelatinosa	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Rhodospirillum Rubrum	
Rubrivivax	
Methanosarcina barkeri	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
Methanothermobacter	
Thermoautotrophicus	
Methanosarcina Formicicum	
Methanothermobacter marburgensis	
Clostridium thermoaceticum	
Methanothermobacter marburgensis	
Rodospirillum Rubrum.	

Les types de bioréacteurs

La conversion biologique du syngaz en méthane met en contact un gaz et des micro-organismes dans une culture liquide. Le gaz doit ensuite être absorbé dans l'interface gaz/liquide et diffusé à travers la culture jusqu'à la surface des cellules pour être consommé par les microbes. Les études expérimentales ont montré que l'étape limitante dans la conversion biologique du syngaz est typiquement le transfert de matière du syngaz à la culture liquide [33]. Pour maximiser le contact gaz/liquide, différents types de réacteurs sont utilisés dans la littérature [34–36]. Il s'agit :

- du réacteur à cuve agité continu (CSTR) : Il permet d'améliorer le transfert de matière gaz-liquide par agitation mécanique. Toutefois, cette approche n'est pas économiquement viable à grande échelle en raison des coûts d'énergie.
- du réacteur à lit ruisselant « Trickle-bed reactor » : contrairement au précédent, l'agitation mécanique n'est pas requise. Il peut être un réacteur soit de type monolithe, soit à lit tassé, dans lequel la phase liquide ruisselle vers le bas. Le gaz peut se déplacer vers le bas ou vers le haut. Pour avoir des chutes de pression relativement faibles, de petits débits de gaz et de liquide sont généralement utilisés. Un inconvénient majeur de

ce type de réacteur est le coût d'investissement et de nettoyage du monolithe ou du lit de particules.

- du réacteur à membrane qui offre une grande surface spécifique pour le transfert gaz/liquide et qui peut être utilisé pour la croissance microbienne. D'autres configurations de réacteurs à membrane ont été testées pour améliorer la conversion du syngaz [34].
- du réacteur à bulles qui est une cuve cylindrique remplie de la culture liquide et le gaz est introduit par le bas. Il requiert de l'énergie pour le mélange gaz/liquide. Il est adapté aux procédés à petite échelle. Le réacteur à microbulles est prometteur mais il est encore à l'étape recherche. Cependant l'utilisation de microbulles signifie que le syngaz doit être extrêmement propre [21].

Les facteurs pouvant influencer la biométhanation du syngaz

Ces dernières années, les études ont porté sur le type de microorganismes, les paramètres (température, pression, pH), le transfert de matière gaz/liquide, la pureté du syngaz et leurs effets sur la biométhanation du syngaz [19,29,37].

Il ressort que certains composés (les nitrates ou les sulfates) et les goudrons peuvent inhiber l'activité des bactéries acétogènes et méthanogènes [19,38]. Pour ces derniers, les travaux de recherche menés par une équipe allemande ont montré que les goudrons comme le toluène, le méthy-naphtalène et l'acénaphène réduisent la conversion du syngaz en méthane [39]. Toutefois, compte tenu de la diversité des microorganismes méthanogènes, les auteurs ont conclu qu'il est possible de préparer des cultures de bactéries qui pourront s'adapter aux goudrons et autres impuretés. Par exemple le « *Rodospirillum Rubrum* » est capable de dégrader le toluène et le xylène [21]. Les microorganismes restent moins sensibles aux impuretés du syngaz que les catalyseurs utilisés pour la méthanation catalytique [36]. Diender et al [40] rapportent qu'en fonction des conditions de fonctionnement du réacteur (pH, temps de séjour...), les contaminants du syngaz peuvent être éliminés via la phase liquide du réacteur. Comme nous allons le voir dans la suite du manuscrit, la composition du syngaz peut varier considérablement en fonction du procédé de pyrogazéification et de la biomasse. Mais, contrairement à la méthanation catalytique, la biométhanation est moins sensible aux rapports molaires H_2/CO ou H_2/CO_2 . Par exemple, le rapport molaire H_2/CO_2 utilisé dans les essais en laboratoire trouvés dans la littérature varie de 0,75 à 7,1 [41]. Gang et al [37] ont montré que la concentration de N_2 dans le syngaz influence doublement la qualité du biométhane. En effet, la

concentration élevée de N_2 dans le syngaz entraîne une dilution du biométhane mais rend aussi sa purification difficile et coûteuse.

Le rendement énergétique de conversion de la biomasse en méthane dépend du procédé de pyrogazéification, de la façon d'apporter la chaleur (allothermique ou autothermique), de l'ajout de vapeur ou d'oxygène. Hoogendoorn et al [21] ont obtenu des rendements théoriques de conversion du bois en méthane de 66% et 53% pour les procédés de vapogazéification et d'oxygazéification respectivement en considérant la méthanation biologique directe.

Il ressort que la biométhanation est moins sensible aux impuretés et à la composition du syngaz. De plus le choix du procédé de pyrogazéification détermine la qualité du biométhane et impacte le rendement de conversion de la biomasse en méthane. Contrairement à la méthanation catalytique, la biométhanation du syngaz pourrait être viable pour de petites unités de pyrogazéification en raison de ses coûts d'exploitation moins élevés [19].

En guise de synthèse, le Tableau 5 montre des points de comparaison entre les deux procédés précédemment détaillés.

Tableau 5 : Comparaison des deux procédés [21,40]

Paramètres	Méthanation catalytique	Méthanation biologique
Température	300-400°C	35-60°C
Mode conversion	Méthanation chimique	Méthanogénèse
Catalyseur	Catalyseur métallique	Microorganismes
Tolérance aux impuretés et composition du syngaz	Faible	Élevée
Gaz produit	$CH_4 + CO, H_2, CO_2$	$CH_4 + CO_2$
% CH_4	92	98-99%
Rendement (Biomasse $\rightarrow CH_4$)	50-70%	70-90%
Complexité du procédé	Élevée	Faible
Coût	Élevé	Faible
Échelle	Grande	Petite-Moyenne
Cinétique	Rapide	Lente

Projets existants

Un aperçu des groupes de recherche et des entreprises qui travaillent sur la méthanation biologique a été présenté par Götz et al [42]. L'entreprise Electrochaea a développé le projet BioCat qui couple la biométhanation au procédé Power to gas à Copenhague (Danemark) [41,43]. Le CO₂ provient de la méthanisation. Un électrolyseur alcalin d'une puissance électrique de 1 MW fournit l'hydrogène. La biométhanation du syngaz est encore à l'état d'essais en laboratoire. À notre connaissance, le couplage pyrogazéification de la biomasse/biométhanation n'a pour l'instant pas été envisagé à l'échelle industrielle.

1.3 État de l'art de la pyrogazéification de la biomasse

1.3.1 Phénomènes physiques et chimiques de la pyrogazéification

La pyrogazéification est un procédé de conversion thermochimique qui permet de transformer la biomasse en mélange gazeux riche en H₂ et CO, appelé gaz de synthèse ou syngaz [1]. C'est un procédé qui peut se résumer en deux étapes :

- La première étape regroupe la pyrolyse ou la dévolatilisation de la biomasse. Elle produit des matières volatiles et du char. Les matières volatiles sont composées de gaz dit incondensables, de goudrons et de la vapeur d'eau. La pyrolyse est une étape déterminante qui conditionne (i) le rendement en char et sa réactivité et (ii) les rendements et la réactivité des goudrons vis-à-vis des réactions secondaires de conversion [44,45].
- La seconde étape est la conversion des produits de la pyrolyse. Cette étape implique une série de réactions. Les goudrons issus de la pyrolyse peuvent être convertis en syngaz grâce aux réactions de craquage et de reformage. Le char peut réagir avec la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'hydrogène.

Les principales réactions se produisant lors de la pyrogazéification sont résumées dans le Tableau 6. Les réactions de pyrogazéification sont globalement endothermiques, ce qui signifie qu'il faut apporter de la chaleur pour qu'elles se déroulent. La stratégie utilisée pour fournir de la chaleur impacte la conversion de la biomasse ainsi que la composition du syngaz. Cet apport de chaleur peut se faire de façon soit directe (autothermique) soit indirecte (allothermique) [46]. Dans le procédé autothermique, une partie de la biomasse ou des produits de la pyrolyse est oxydée afin d'apporter de la chaleur au procédé. C'est le cas des procédés de pyrogazéification conventionnelle, pour lesquels on peut distinguer les quatre étapes suivantes: le séchage et la pyrolyse de la biomasse, l'oxydation partielle des gaz de pyrolyse et/ou du char, et la réduction

du char [47]. L'apport de cette énergie se fait par l'injection d'une quantité d'air ou d'oxygène dans la zone de combustion. Lorsque l'air est utilisé comme agent oxydant, la concentration de l'azote (N₂) pourrait atteindre 50 à 60%, ce qui dilue le syngaz (PCI < 5 MJ/Nm³) [48,49]. Une alternative pour éviter la dilution du syngaz serait d'utiliser de l'oxygène comme agent oxydant, mais la production de l'oxygène est coûteuse [46].

Dans le procédé allothermique, la chaleur nécessaire est fournie par une source extérieure, ceci permet d'éviter la dilution du syngaz et d'obtenir un meilleur taux de conversion de la biomasse [50].

Tableau 6 : Les principales réactions de la pyrogazéification de biomasse [51]

Type de réactions	Réactions	$\Delta_r H$ (kJ/mol)
Pyrolyse		
1.8 (dévolatilisation)	Biomasse \rightarrow Char + goudrons + H ₂ O + gaz incondensables	>0
Combustion du char		
1.9 (Oxydation partielle)	$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$	-111
1.10 (Oxydation totale)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394
Gazéification du char		
1.11 (Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+173
1.12 (Gazéification à la vapeur d'eau)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+131
1.13 (Gazéification à l'hydrogène)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-75
Réactions en phase homogène		
1.14 (Oxydation du CO)	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$	-283
1.15 (Oxydation de H ₂)	$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$	-242
1.16 (Oxydation de CH ₄)	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-283
1.6 (Gaz à eau)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41
1.1 (Méthanation)	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206
Réactions de conversion de goudrons		
1.17 (Oxydation partielle)	$C_n H_m + (n/2) O_2 \rightarrow nCO + (m/2) H_2$	
1.18 (Reformage à la vapeur d'eau)	$C_n H_m + 2nH_2O \rightarrow (m/2+n)H_2 + nCO_2$	>0
1.19 (Reformage à sec)	$C_n H_m + nCO_2 \rightarrow (m/2)H_2 + 2nCO$	>0
1.20 (craquage thermique)	$C_n H_m \rightarrow (m/2)H_2 + nC$	>0
1.21 (craquage thermique)	$C_x H_y O_z \rightarrow CO + CH_4 + H_2 + C_m H_n + C$	>0

1.3.1.1 La pyrolyse de la biomasse

La pyrolyse est un procédé de décomposition thermique de la biomasse en absence d'agent oxydant dans le but de rompre les macromolécules lignocellulosiques en molécules plus petites. Elle débute généralement entre 250 et 400°C et décompose la biomasse en trois produits en fonction des conditions opératoires :

- les gaz incondensables appelés aussi gaz permanents (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 et C_xH_y) ;
- la phase condensables comprenant les goudrons et l'eau (15-30% d'eau [52]), l'ensemble désigné très souvent par biohuiles ;
- le char, constitué de carbone et d'une fraction de matières minérales.

D'un point de vue cinétique, la pyrolyse de la biomasse est généralement caractérisée par deux phases : la phase primaire et la phase secondaire [53,54]. La phase primaire comprend une série de réactions comme le séchage, la déshydratation, la dégradation thermique et la dévolatilisation de la biomasse. La phase secondaire implique principalement les réactions en phase gaz et gaz-solide telles que : le reformage à la vapeur d'eau et à sec, la réaction du gaz à l'eau (directe ou inverse), des polymérisations et des condensations [55].

La cinétique de la pyrolyse, la distribution des produits (gaz, biohuiles et char) ainsi que leur composition chimique sont fonction des conditions de pyrolyse et de la composition de la biomasse. La température, la vitesse de chauffe, le temps de séjour (du solide et de la vapeur) et la nature de la biomasse sont les paramètres les plus influents [7,56]. Nous décrivons brièvement dans la suite, l'influence de la composition de la biomasse, de la température et de la vitesse de chauffe sur les produits de la pyrolyse.

L'influence de la composition de la biomasse

La composition de la biomasse et particulièrement ses constituants macromoléculaires (cellulose, hémicellulose, lignine) ont un impact significatif sur les rendements des produits de pyrolyse. À partir des analyses thermogravimétriques, plusieurs auteurs ont identifié les principaux produits de chaque constituant de la biomasse lignocellulosique. Par exemple, Yang et al [57] ont trouvé que les hémicelluloses produisaient plus de CO_2 , que la cellulose générait plus de CO et que les concentrations de H_2 et de CH_4 étaient élevées avec la lignine. De plus ils ont trouvé que 40% du char provenait de la lignine. Jouhara et al [58] rapportent qu'en termes de biohuiles, la pyrolyse de cellulose conduit à la formation de saccharides, de furannes et de cétones. Par ailleurs, la pyrolyse des hémicelluloses forme des acides et des cétones. Enfin, la pyrolyse de la lignine forme principalement des phénols. Toutefois, les composés formés vont évoluer en fonctions des conditions opératoires. Couhert et al [59] ont montré que les

macromolécules interagissent au cours de la pyrolyse. Ces interactions pourraient influencer la distribution des produits de la pyrolyse [60–62]. Les éléments minéraux, en particulier, les alcalins et les alcalino-terreux, peuvent également influencer les conditions de la pyrolyse, la distribution et la composition des produits [63–67].

L'effet de la température

La fonction de la température dans le procédé de pyrolyse est de fournir la chaleur nécessaire à la décomposition des liaisons de la biomasse. Elle est donc l'un des paramètres clé le plus étudié [68–70]. Une évolution caractéristique des rendements des produits de pyrolyse en fonction de la température est présentée sur la Figure 5. Lorsque la température augmente, le rendement en char diminue et celui en gaz augmente. Le rendement en biohuiles augmente pour atteindre un pic entre 500 et 600°C, avant de diminuer. Cette évolution du rendement en biohuiles est courant dans la littérature [69,71]. L'augmentation de la température favorise les réactions secondaires de craquage thermique, de déshydrogénation des hydrocarbures légers, de décarboxylation, de dépolymérisation et de reformage des goudrons [72].

En général, les températures supérieures à 700°C augmentent la teneur en carbone dans les goudrons en forme d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), tels que le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène, à cause des réactions de décarboxylation et de déshydratation [70,73,74].

La composition des gaz incondensables varie également avec l'augmentation de la température. Uddin et al [69] rapportent une tendance commune à de nombreuses études à savoir que la concentration en H₂ augmente avec la hausse de la température ce qui constituerait un indicateur du déroulement des réactions secondaires de craquage des goudrons lourds.

La structure et la composition du char changent en fonction de la température. Il est principalement composé de carbone mais il contient également de l'hydrogène, de l'oxygène et des matières inorganiques. Le char présente une structure plus organisée et un taux carbone fixe plus élevé lorsque la température augmente. Demirbas [75] a établi une relation linéaire entre le taux de carbone fixe du carbone dans le char et la température. Ces propriétés permettent d'utiliser le char pour des applications telles que l'amendement des sols [76], la mise en forme de catalyseurs dans le traitement des eaux usées et la production de gaz de synthèse [77–80]

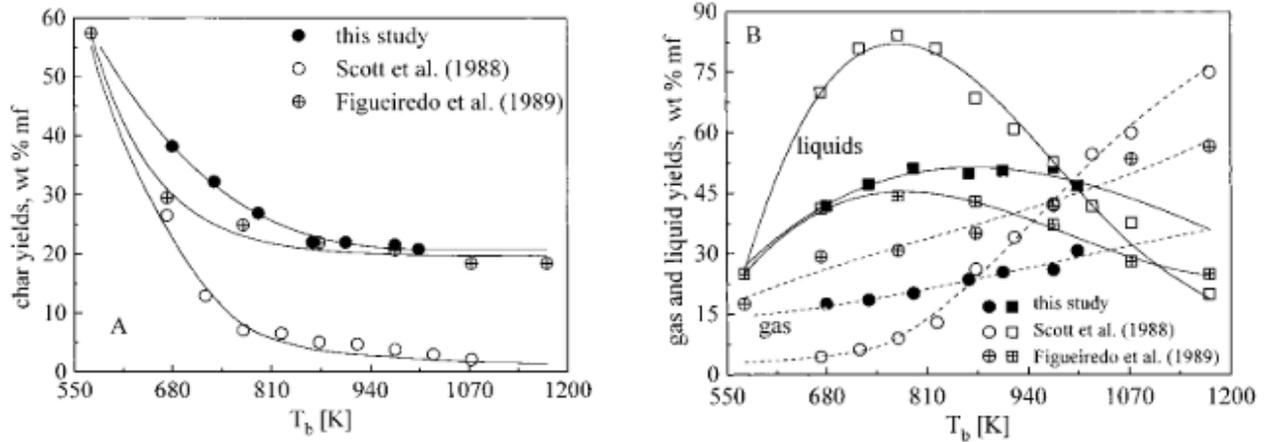


Figure 5 : Distribution des produits de la pyrolyse en fonction de la température de réaction [6]

L'effet de la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe impacte drastiquement les rendements en produits de pyrolyse. C'est un paramètre fondamental qui définit le type de pyrolyse : flash, rapide ou lente [71]. Les vitesses de chauffe rapide favorisent une décomposition très rapide de la biomasse, produisant plus de gaz et moins de char [56]. D'autres auteurs montrent aussi que les vitesses de chauffe rapides augmentent la production de biohuiles en raison de la réduction des limites de transfert de matière et de chaleur, et du peu de temps disponible pour les réactions secondaires [81]. L'effet de la vitesse de chauffe sur les produits de la pyrolyse dépend aussi des autres paramètres comme la température finale ou le temps de séjour des gaz [82]. Ceci a été confirmé par Neves et al [83] qui ont trouvé que lorsque la biomasse est chauffée rapidement et la température est inférieure à 550°C, le rendement en biohuiles avoisine les 75% ; tandis que dans le cas où la température est supérieure à 800°C, il se forme essentiellement des gaz car les réactions secondaires deviennent prépondérantes.

L'effet du temps de séjour

Dans la littérature, l'effet du temps de séjour de la biomasse sur les produits de la pyrolyse est lié à la température [84,85]. Toutefois, l'interaction entre la température et le temps de séjour n'est pas toujours bien comprise [69]. Boroson et al [86] ont observé que lorsque la température et le temps de séjour augmentent, les réactions secondaires augmentent et la masse molaire des goudrons diminue. Un temps de séjour long favorise le craquage et le reformage des goudrons [87]. Par contre un temps de séjour court entraîne une dépolymérisation incomplète de la lignine et il favorise la production de biohuiles [88]. Fassinou et al [85] ont trouvé que

lorsque le temps de séjour des vapeurs est long, la concentrations en H₂, CH₄, et CO₂ augmente, et la concentration en CO diminue. Cependant la concentration en C₂H₄ et en C₂H₆ reste faiblement influencée. Uddin et al [69] rapportent qu'un temps de séjour long et une température élevée favorisent la production de H₂.

1.3.1.2 La conversion des matières volatiles de la pyrolyse

Comme nous l'avons déjà vu, les matières volatiles issues de la pyrolyse sont composées de gaz incondensables, de goudrons et de vapeur d'eau. Leur conversion dans la seconde étape est un processus complexe qui met en jeu plusieurs réactions en fonction des conditions opératoires. Les principales réactions susceptibles de se produire sont décrites ci-dessous :

Les réactions de craquage thermique

Les goudrons lourds ou les hydrocarbures légers produits lors de la pyrolyse peuvent subir des réactions de craquage sous l'effet de la température qui conduisent à la production de molécules plus légères selon les réactions 1.20 et 1.21. Elles nécessitent des températures et des temps séjours élevés pour éliminer les goudrons. Le craquage des goudrons lourds de la pyrolyse commence de 500°C [68,89], alors que les hydrocarbures légers sont craqués généralement à plus haute température par exemple au-delà de 700°C pour le propane et de 1200°C pour le méthane.

Les réactions de reformage

En présence de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, les goudrons lourds ou les hydrocarbures légers sont reformés en molécules plus petites suivant les réactions 1.18 et 1.19. On notera que le reformage à la vapeur d'eau est aussi désigné par le terme de «vaporeformage». Les réactions de reformage sont généralement favorisées par la présence catalyseurs [90].

Le rapport vapeur d'eau/biomasse désigné en anglais par « S/B » est utilisé pour évaluer l'effet de l'ajout de vapeur d'eau sur les produits. On notera qu'il y a différentes façons de le calculer dans la littérature mais nous retiendrons, dans ces travaux de recherche, l'équation 1.22.

$$S / B = \frac{\dot{m}_{va} + \dot{m}_{hb}}{\dot{m}_{biomasse_daf}} \quad 1.22$$

Où \dot{m}_{va} est le débit massique de vapeur d'eau ajoutée, \dot{m}_{hb} est débit massique correspondant à l'humidité dans la biomasse et $\dot{m}_{biomasse_daf}$ est le débit massique de la biomasse sur base sèche et sans cendre.

Les réactions d'oxydation partielle

Dans un procédé de pyrogazéification, l'oxygène ou l'air peut être utilisé pour réduire les goudrons [91–93]. Mais pour les raisons énoncées précédemment, les travaux impliquant les réactions d'oxydation partielle des matières volatiles ne seront pas présentés. On notera que l'oxygène ou l'air est plus réactif que la vapeur d'eau [92].

Nous nous focaliserons sur les travaux qui portent sur la conversion catalytique ou non des matières volatiles par craquage/vaporeformage.

La classification des goudrons

Les goudrons sont constitués d'un mélange complexe de composés organiques. Ils sont classés de différentes manières dans la littérature. Evans et Milne [94] ont classé les goudrons issus de la pyrolyse du bois en quatre groupes :

- les goudrons primaires sont des fragments provenant directement des dérivées de la cellulose (levoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furfural, furane), de l'hémicellulose et de la lignine (méthoxy-phénols). Ces goudrons sont formés au cours des réactions primaires de pyrolyse.
- les goudrons secondaires sont constitués principalement de composés phénoliques et des oléfines qui sont issus de la conversion des goudrons primaires.
- les goudrons tertiaires sont caractérisés par les dérivés alkylés (méthyls aromatiques, méthyl acénaphthylène, méthyl naphtalène).
- Les goudrons tertiaires condensés sont les hydrocarbures polyaromatiques (naphtalène, acénaphthylène, anthracène, phénanthrène, pyrène). Ces hydrocarbures polyaromatiques sont des précurseurs de la formation de suies.

La Figure 6 montre un exemple de l'évolution de la formation des 4 groupes de goudrons en fonction de la température. Les goudrons primaires et tertiaires ne sont pas présents simultanément : les goudrons tertiaires apparaissent lorsqu'il n'y a presque plus de goudrons primaires.

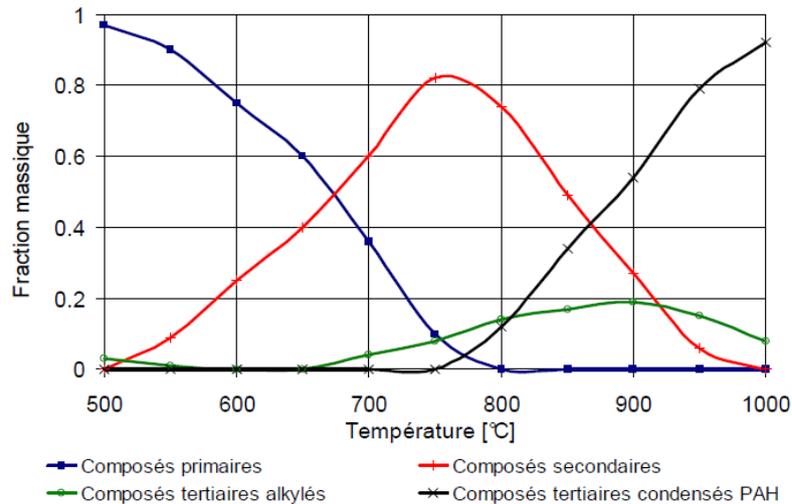


Figure 6 : Les classes de goudrons en fonction de la température (adapté de [95])

Une autre classification est proposée par l'Energy research Center of The Netherlands (ECN [96]). Celle-ci est basée sur la solubilité d'une part et la condensation d'autre part des goudrons issus de la gazéification à l'air dans un lit fluidisé entre 700°C et 900°C. Selon les auteurs, ces deux propriétés permettent d'adapter le traitement des goudrons en aval du procédé de gazéification. Les goudrons sont regroupés en cinq classes (Tableau 7).

En comparant ces deux classifications, on trouve que la classe 2 s'apparente aux goudrons secondaires, la classe 3 aux goudrons tertiaires alkylés et les classes 1,4,5 aux tertiaires condensés.

La conversion catalytique des matières volatiles

La conversion catalytique des matières volatiles a été largement étudiée [54,78,97,98]. L'utilisation de catalyseur permet de réduire la température (entre 600 et 800°C) tout en convertissant les goudrons en syngaz [99]. Globalement, les catalyseurs à base de nickel, les catalyseurs métalliques autres que le nickel tels que (Co, Fe, Pt), les catalyseurs alcalins (Na, K, Li), les zéolites, catalyseurs naturels tels que (olivine, dolomite) et le char issu de la pyrolyse de biomasse sont utilisés pour la conversion des goudrons [97,100]. Ils sont utilisés sous forme de lits dans un réacteur à travers lequel on fait passer les matières volatiles de pyrolyse. Un problème majeur de l'utilisation des catalyseurs est leur désactivation. De plus, les catalyseurs sont généralement chers, ils ne se régénèrent pas facilement et nécessitent beaucoup de préparation. Il y a aussi la difficulté de trouver des catalyseurs qui remplissent toutes les conditions requises pour favoriser la conversion des goudrons en syngaz. C'est ce qui explique

le nombre élevé de travaux sur les catalyseurs dans la littérature. Étant donné que le présent travail ne porte pas sur la conversion catalytique des matières volatiles, ce point ne sera pas discuté.

Tableau 7 : Classification des goudrons selon ECN

Classe	Nom	Propriétés	Composés représentatifs
1	Non détectables par GC/MS	Les goudrons lourds (masse molaire > 200 g/mol), non détectables avec la GC/MS	Oligomères résultant d'une dépolymérisation incomplète des hémicelluloses et de la lignine
2	Hétérocycliques et molécules oxygénées	Les composés hétérocycliques ayant un hétéro-atome et très solubles dans l'eau	Pyridine, Phénol, Crésol, Quinoléine, Isoquinoléine
3	Molécules aromatiques légers (1 seul cycle)	Les hydrocarbures légers avec un seul cycle. Ils ne posent pas de problème de solubilité et condensation	Toluène, Styrène, Xylène, ethylBenzène
4	HAP légers	Les composés à deux ou trois cycles condensent à fortes concentrations et à des températures intermédiaires	Indène, Naphtalène, méthyl-Naphtalène, Biphényle, acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène
5	HAP lourds	Les HAP avec plus de trois cycles, ils condensent à basse température et à de très faibles concentrations	Pyrène, Fluoranthène, benzo(k)Fluoranthène, Chrysène, Pérylène, Coronène

La conversion non catalytique des matières volatiles

La conversion non catalytique des matières issues de la pyrolyse est très souvent étudiée selon : la température et le temps de séjour, et le rapport S/B. Ce dernier paramètre est souvent présenté différemment de la définition que nous avons donnée précédemment. Si tel est le cas, nous précisons la différence. Il a été montré que la conversion non catalytique des matières volatiles permet de convertir les goudrons lourds en composés légers (CO, CO₂, H₂, CH₄) et

d'augmenter le rendement en gaz [68,97,101]. Les chercheurs ont trouvé que la conversion non catalytique des goudrons nécessite des températures élevées et des temps de séjour raisonnables pour transformer les goudrons lourds en gaz légers. Milne et al. [102] ont réalisé une revue de différentes études sur le sujet et ils ont conclu que l'élimination complète des goudrons ne peut pas se faire en deçà de 1100°C sans catalyseur. Materazzi et al [103] rapportent que la réduction des hydrocarbures aromatiques polycycliques lourds sans catalyseur nécessite des températures supérieures à 1000°C et un temps de séjour supérieur à 10 s.

D'autres travaux ont aussi montré que l'ajout de vapeur d'eau permet la conversion des goudrons en augmentant le rendement en gaz et la production de H₂ [104].

Morf et al. [105] ont étudié la conversion non catalytique des matières volatiles issues de la pyrolyse de bois produite à 380°C. La conversion des matières volatiles a été effectuée dans un réacteur tubulaire à des températures de 500°C à 1000°C avec un temps de séjour de 0,12s. À 990°C, la conversion des goudrons a atteint 88% et le rendement massique en H₂ était 7,4 fois plus élevé que dans le gaz de pyrolyse. Ils ont observé la formation de suies mais elles n'ont pas été quantifiées. Les données expérimentales ont été utilisées pour étudier les cinétiques de conversion des goudrons et la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques comme le naphthalène.

S. Baumlin [106] a étudié la conversion non catalytique des matières volatiles, qu'il a désigné par vapeurs de pyrolyse, issues de la pyrolyse de différentes biomasses dans un réacteur parfaitement auto-agité. Les vapeurs ont été produites avec un réacteur tubulaire à 540°C. Le craquage/vaporeformage a été effectué entre 550°C et 1030°C, et avec des temps de séjour compris entre 0,1 s et 1 s. Le taux de conversion des goudrons a atteint 80% à 1000°C pour un temps de séjour de 0,3 s pour la cellulose, contre 70% pour le bois. Le rendement massique en gaz augmentait pour atteindre 60% pour le bois et 75% pour la cellulose.

Wongchang et al. [101] ont étudié la conversion des matières volatiles issues de la pyrolyse du bois d'hévéa dans un réacteur tubulaire. La pyrolyse a été réalisée dans un four à chute à 600°C et le craquage/ vaporeformage des matières volatiles entre 600 et 1200°C. Ils n'ont pas donné de précision concernant le temps de séjour. Ils ont trouvé un taux de conversion des goudrons de 90% à 1200°C. De plus, les analyses de goudrons ont montré que pour les températures inférieures à 800°C, les composés aromatiques (benzène, toluène, xylène et indène) étaient

dominants. En revanche pour les températures supérieures à 800°C, les HAP (naphtalène, phénanthrène, anthracène, pyrène) étaient majoritaires.

Houben et al [107] ont étudié le craquage thermique des goudrons contenus dans les gaz émis par un gazéifieur à lit fluidisé. Ils ont utilisé un réacteur tubulaire et ont fait varier la température entre 900°C et 1150°C et le temps de séjour entre 1 et 12s. À 1150°C et pour un temps de séjour de 10 s, ils ont obtenu 100% de conversion des goudrons mais il s'est formé une quantité considérable de suies. Ils ont conclu que la formation de suies résulte de la polymérisation des composés aromatiques à un cycle et des HAP. La concentration en H₂ dans le gaz augmente très légèrement avec la variation du temps de séjour à 1150°C. Cependant les concentrations en CO₂ et CH₄ dans le gaz diminuent.

Wu et al [91] ont étudié la conversion non catalytique des matières volatiles issues de la pyrolyse lente (20-32 min) des pellets de balle de riz (4kg/h) à 500°C. Le craquage/reformage des matières volatiles a été effectué dans un réacteur tubulaire en faisant varier la température de 700°C à 1100°C. Ils ont trouvé une conversion de goudrons de 92% à 1100°C. Le rendement massique en H₂ est passé de 2% à 500°C à 14% à 1100°C. Ils ont également trouvé que le rendement massique en suie augmentait avec la température.

Wang et al [108] ont étudié l'effet de l'ajout de vapeur d'eau sur le craquage/vaporeformage des matières volatiles issues de la pyrolyse du bois à 700°C. Ils ont fait varier le rapport S/B entre 0 et 1. Le rapport S/B dans ce travail est le rapport molaire entre la quantité de vapeur d'eau ajoutée et de carbone dans la biomasse. La quantité de vapeur d'eau présente dans les matières volatiles de pyrolyse n'a pas été prise en compte. Le craquage/vaporeformage a été effectué à 950°C dans un réacteur tubulaire. L'effet du rapport S/B sur la conversion des goudrons a été analysé en échantillonnant les gaz à différentes positions dans le réacteur (ce qui représente le temps de séjour). Ils ont constaté la formation de suies. Ils ont observé qu'il n'y avait pas de conversion des goudrons pour les temps de séjour de 1 s et 2 s lorsque le rapport S/B est nul. Leurs résultats montrent que la conversion des goudrons débute à partir de 2 s. De plus, Ils ont trouvé que pour un rapport S/B de 0,5, le rendement en goudrons diminue de 73.75%, la concentration de suie dans le gaz diminue de 67% et la concentration en H₂ augmente de 64.79%. En revanche, l'effet du rapport S/B de 1 sur la conversion de goudrons et de suies n'était pas significatif.

Waheed et al [109] ont étudié la conversion non catalytique des matières volatiles issues de la pyrolyse à 950°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min, de paille de blé, de bagasse de canne à sucre et de balle de riz. Le craquage/reformage a été effectué dans un réacteur tubulaire à 950°C, et avec un rapport S/B de 1,37. Le rapport S/B défini dans leur travail est le rapport entre la masse de vapeur d'eau ajoutée et la masse de biomasse. Ils ont trouvé par exemple avec la paille de blé que le rapport molaire H₂/CO est passé de 0,96 en pyrolyse à 2,40 après le craquage/vaporeformage.

Y.Chhiti [99] a étudié la conversion non catalytique des biohuiles issues de la pyrolyse rapide du bois dur dans un lit fluidisé. Le craquage/vaporeformage a été effectué entre 1000°C et 1400°C dans un réacteur tubulaire, qui sera utilisé dans cette thèse. Il a trouvé qu'entre 1000°C et 1400°C, les biohuiles sont décomposées principalement en CO, H₂, CO₂, CH₄ et C₂H₂. Le taux de conversion des biohuiles a atteint 99% à 1400°C, et la concentration volumique de H₂ était de 64% dans le gaz. Il a constaté l'apparition de suies à 1000°C; leur quantité a augmenté pour atteindre un pic à 1200°C. Au-delà de 1200°C, il a observé la diminution des quantités de suies.

Les composés tels que le phénol, le toluène, le benzène et naphtalène ont été utilisés comme goudrons modèles pour quantifier les produits du craquage/vaporeformage non catalytique [89,103].

C'est le cas par exemple des travaux réalisés par Jess [110]. Il a étudié le craquage/vaporeformage du toluène, du benzène et du naphtalène individuellement dans un mélange de vapeur d'eau (H₂O) et d'hydrogène (H₂) dans un réacteur tubulaire entre 1100 et 1400°C. Il a observé que la vapeur d'eau n'avait pas ou très peu d'effet sur les vitesses de réaction. L'hydrogène inhibe la conversion du benzène et du naphtalène. Il a trouvé que les produits de la conversion du naphtalène sont le benzène, l'éthylène et les suies. Les résultats expérimentaux ont révélé l'ordre de réactivité suivant :

Toluène >> Naphtalène > Benzène

Kiel et al. [111] ont résumé quelques études qui ont porté sur l'influence de la température pour un temps de séjour de 2s, sur la conversion de certains goudrons comme le phénol, le toluène, le benzène et le naphtalène (Figure 7). Le benzène et le naphtalène sont très stables et sont seulement convertis entre 1000°C et 1300°C. Les phénols, stables à 700°C, sont décomposés au-dessus de 900°C.

En résumé, la conversion non catalytique des matières volatiles issues de la pyrolyse requiert des températures élevées et des temps de séjour modérés. La pyrolyse de la biomasse est généralement effectuée à des températures inférieures à 600°C et avec des vitesses de chauffe relativement élevées. Les matières volatiles sont composées de goudrons primaires ou secondaires. Des goudrons secondaires et tertiaires modèles ont été utilisés dans certaines études. Ces dernières ont permis d'appréhender les phénomènes de maturation et le craquage/vaporeformage des goudrons. Le réacteur tubulaire est souvent utilisé pour la conversion non catalytique des matières volatiles. On notera que ce type de réacteur est très simple de conception mais pas suffisamment caractérisé en termes de température et de temps de séjour des gaz. Ceci pourrait expliquer les différences observées en termes de rendement de conversion des goudrons. De façon générale, Il ressort que la conversion non catalytique des matières volatiles favorise la conversion de goudrons lourds et des hydrocarbures légers (c'est-à-dire CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆...) en syngaz riche en H₂ et CO, grâce aux réactions de craquage et de vaporeformage. Le rapport S/B est aussi un paramètre à prendre en compte dans la conversion des goudrons. Ce rapport permet de produire un syngaz riche en H₂ et CO, et favorise la conversion des goudrons. La conversion non catalytique des matières volatiles forme des suies. Cette formation de suies pourrait résulter des réactions de recombinaison et de croissance des HAP. Certains composés comme le benzène et le naphthalène, qui sont thermiquement très stables, ont été identifiés comme précurseurs de suies. La formation de suies est souvent soulignée par certains auteurs mais dans bon nombre de cas, elles n'ont pas été quantifiées. L'effet de la vapeur d'eau sur la formation de suies a été mis en évidence dans la littérature. Cependant, il n'est pas évident de dire si la vapeur d'eau réagit directement avec les suies formées ou avec ses précurseurs.

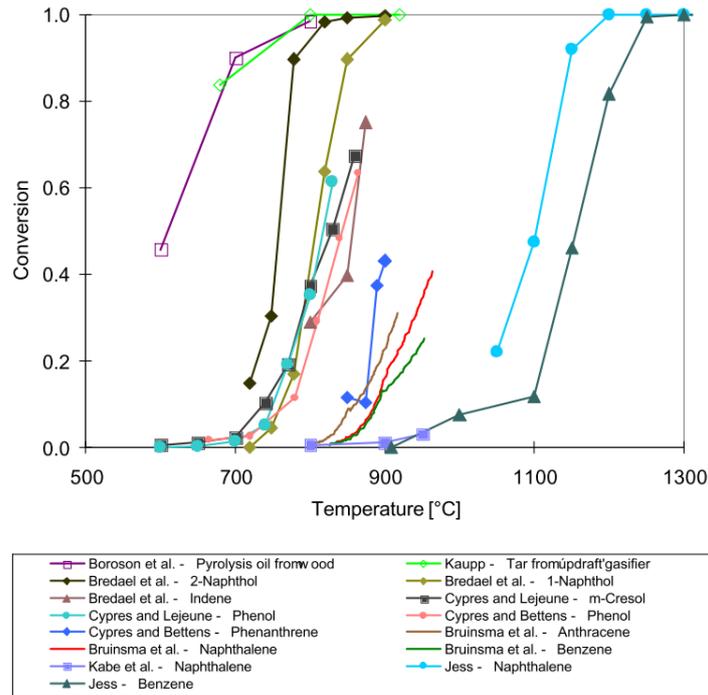


Figure 7 : Évolution du taux de conversion des composés (t=2 s) [111]

Les caractéristiques des suies

Les suies sont des particules sphériques de très petites tailles de l'ordre de 1 nm de diamètre et très riches en carbone qui peuvent s'agglomérer pour former des chaînes visibles à l'œil nu. Les suies sont produites à haute température lors de la pyrolyse, la gazéification, ou lors de la combustion de la matière carbonée. Wang et al [112] rapportent quelques caractéristiques des suies :

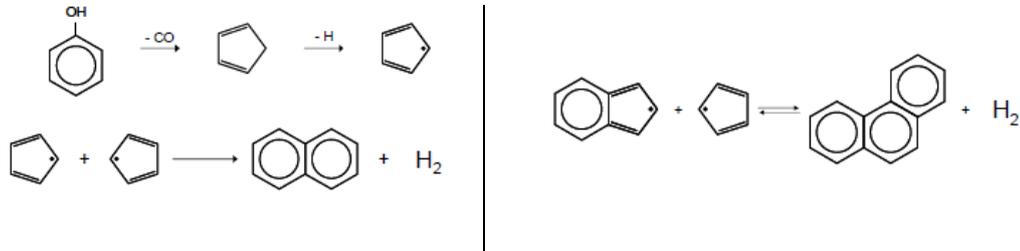
- elles sont fines et donc facilement inhalées ;
- elles sont toxiques en raison de leur grande capacité de d'absorption des HAP et des métaux lourds
- elles possèdent une grande capacité d'absorption des radiations ; elles sont donc capables d'augmenter les transferts de chaleur par radiation dans la chambre de combustion.

Plusieurs études ont été réalisées visant à expliquer la formation des suies. La majorité de ces études a été menée lors de la combustion du méthane, de l'éthylène, du propane, du naphthalène et du benzène [113,114]. Il est admis que les particules de suies surviennent à des températures élevées, typiquement supérieur à 1000°C [115].

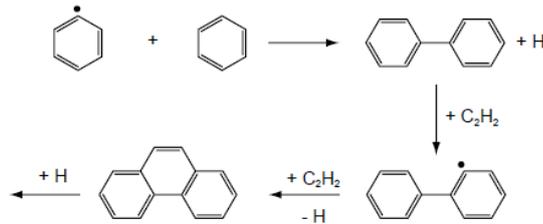
La formation des HAP

La formation des HAP est décrite par trois principaux mécanismes [116,117]. Il s'agit :

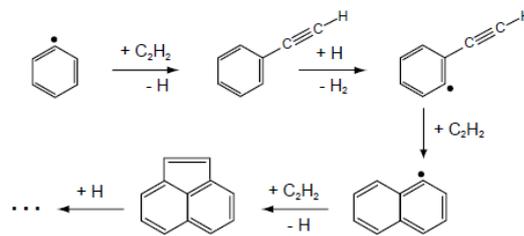
- du mécanisme en C_5H_5 dans lequel deux espèces cyclopentadiényle peuvent produire du naphthalène, ou alors un radical cyclopentadiényle peut réagir avec un radical indényle pour former du phénanthrène.



- du mécanisme d'addition de deux cycles par une combinaison directe de cycles aromatiques. Par exemple la combinaison de deux cycles de benzène conduit au biphényle, qui réagit ensuite pour former les HAP.



- Et enfin du mécanisme HACA (abstraction d'hydrogène et addition d'acétylène). Les cycles aromatiques se développent par abstraction d'une mole d'hydrogène, qui active les molécules aromatiques, et un acétylène est ajouté sur les radicaux. Ces étapes sont répétées plusieurs fois pour propager la croissance des HAP.



Le benzène et le naphthalène sont très souvent utilisés comme des précurseurs de suies [110].

La formation des suies

Elle commence par la formation des HAP décrite précédemment. Lorsque les HAP atteignent 4 cycles ou plus, survient l'apparition de particules de suies due à la condensation de ces

derniers. Cette étape est le passage de l'état gazeux à l'état solide. Les particules grossissent par ajout de molécules en phase gaz et s'agglomèrent. Finalement elles fusionnent chimiquement sous forme de chaînes et de clusters.

La Figure 8 montre le schéma de formation des suies au cours de la pyrolyse de la biomasse à haute température proposé par Wang et al [112].

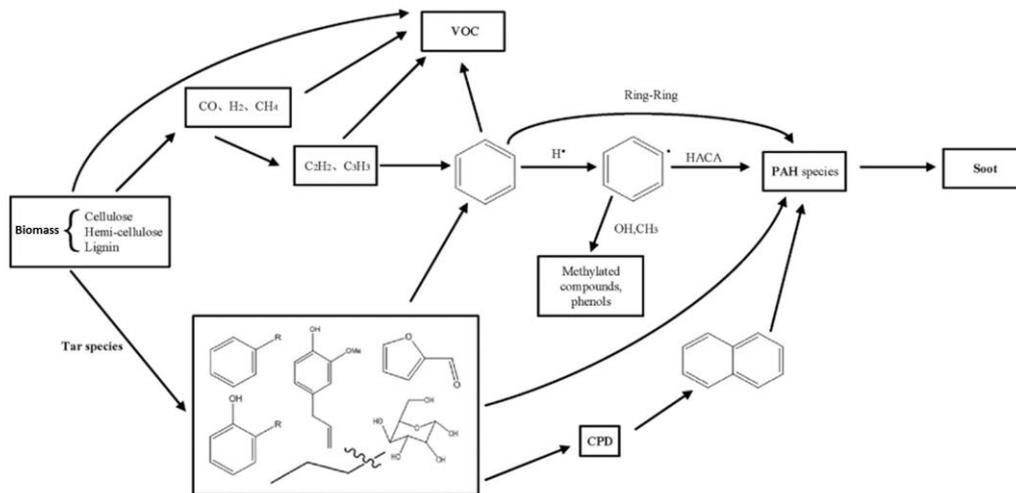


Figure 8 : Schéma de formation des suies proposé par Wang et al. [112]

La réduction des suies

La formation des suies est problématique dans un procédé de pyrogazéification. D'abord, elle réduit son rendement énergétique. Ensuite, les émissions de suies ont un impact sur l'environnement : pollution de l'air, des eaux et des sols. Enfin, des effets négatifs sur la santé de l'homme sont connus : les suies sont cancérigènes [118,119]. Il faudrait trouver des voies et moyens, soit pour les empêcher de se former ou soit pour les réduire.

Qin et al [120] ont réalisé des travaux de recherche en pyrogazéification sur l'effet de l'oxygène, de la vapeur d'eau, du temps de séjour et de la température sur la réduction de suies dans un réacteur à flux entraîné. Ils ont aussi conclu que ces paramètres contribueraient à la réduction des suies. Ils ont également observé que le rendement en suies est fonction de la nature de la biomasse. En effet, en comparant le rendement en suies de la gazéification du bois à celui de la paille de blé dans les mêmes conditions, ils ont observé que le rendement en suies de la paille de blé était inférieur à celui du bois. L'analyse ICP de deux biomasses a révélé que la paille de blé a une teneur élevée en potassium. Ils ont conclu que le potassium limiterait la formation de suies. Leur conclusion a été confirmée plus tard par les études réalisées par Trubetskaya et al [121] et Umeki et al [122].

La morphologie des particules de suies (taille et forme, structure interne, fonction de surface) dépend de la température, du temps de séjour et du type de biomasse. Elle influence considérablement leur réactivité pendant la pyrogazéification [123]. Par exemple, Septien [115] a observé que les suies produites à 1000°C sont moins réactives que celles produites à 1400°C.

1.3.1.3 Conversion du char

Le char est principalement composé de carbone. Sa composition élémentaire est fonction de la biomasse initiale et des conditions de la pyrolyse. Sa composition chimique comprend une partie organique (C, H, O, N, S) et une partie minérale (Na, K, Ca, Mg, les métaux lourds...). La conversion ou gazéification du char est une réaction hétérogène entre le carbone du char et la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone ou l'hydrogène à travers les réactions 1.12, 1.11 et 1.13. Ces réactions sont endothermiques.

Le char peut aussi être oxydé partiellement ou de façon complète pour apporter de la chaleur au procédé à travers les réactions 1.9 et 1.10 du Tableau 6.

Les réactions de gazéification du char avec la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone sont lentes (il faudrait des temps de séjour long pour avoir une conversion complète du char) et constituent donc l'étape cinétiquement limitante du procédé de pyrogazéification [7,124]. La réactivité du char dépend de plusieurs facteurs, tels que sa structure morphologique, sa teneur en oxygène ou la présence d'éléments inorganiques [125]. Aussi, cette stratégie permettrait d'éviter la fusion des cendres.

1.3.2 Procédés de pyrogazéification

Les procédés de pyrogazéification peuvent se classer de différentes façons. Nous avons fait le choix de les regrouper en deux familles :

- Les procédés mono-étagés : lit fixe, lit fluidisé, flux entraîné et four tournant
- Les procédés bi-étagés : les réacteurs de Xylowatt et de TAPRO, les réacteurs séparés physiquement.

1.3.2.1 Les procédés à lit fixe

Il s'agit d'un réacteur vertical. La biomasse est introduite dans la partie supérieure du réacteur. Elle descend par l'effet de la gravité au fur et à mesure que la réaction avec l'agent oxydant (principalement l'air) se produit. Les cendres ou le char formé sont récupérés dans la partie inférieure du réacteur. Il existe deux configurations : contre-courant et co-courant (Figure 9).

Dans le lit fixe contre-courant, l'agent oxydant est introduit par le bas du réacteur et le gaz formé quitte le réacteur par sa partie supérieure. Il est simple et accepte tout type de biomasse. Le syngaz produit est cependant chargé en goudrons et en particules solides. Dans le lit co-courant, le gaz formé est évacué par le bas du réacteur, près de la zone la plus chaude. Le syngaz est beaucoup moins chargé en goudrons et fines particules par rapport au réacteur à contre-courant.

Les différentes étapes de la pyrogazéification sont difficiles à localiser avec précision dans les réacteurs à lit fixe. La température de la zone de séchage et de pyrolyse varie entre 150°C et 400°C, celle de la combustion de 900°C à 1150°C et la gazéification du char 700-900°C. Les réacteurs à lit fixe, particulièrement co-courant, sont viables pour la production d'électricité à petite échelle classiquement 100 kW à 3 MW entrants, grâce à leur construction simple et de leur adaptation à diverses biomasses (balles de riz, résidus agricoles, bois...) [126]. Les réacteurs à lit fixe sont généralement autothermiques.

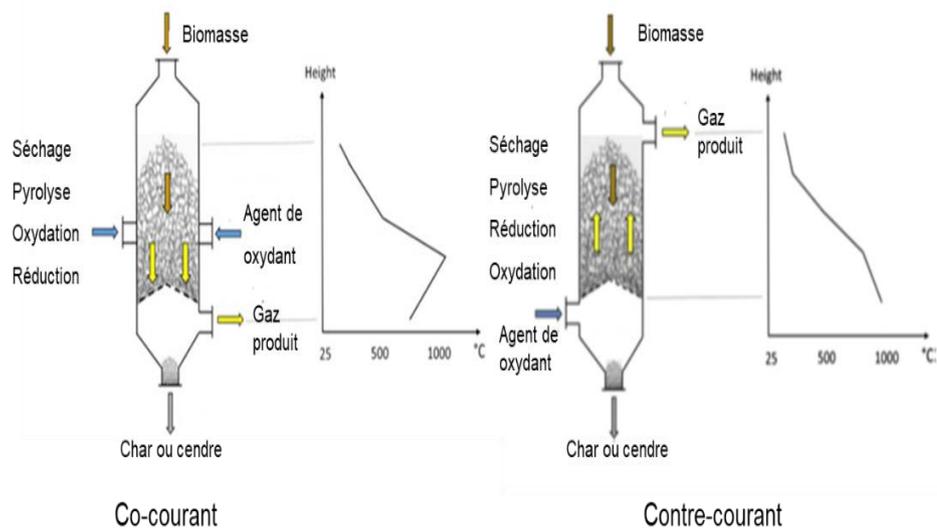


Figure 9 : Les réacteurs à lit fixe (adapté de [127,128])

1.3.2.2 Les procédés à lit fluidisé

Dans les réacteurs à lit fluidisé, les particules sont en suspension, favorisant les transferts thermiques et de matière entre le gaz et le solide. Les vitesses apparentes de réaction sont plus importantes que dans les réacteurs à lit fixe. L'agent oxydant assure à la fois la fluidisation et les réactions chimiques. La fluidisation n'est possible qu'avec des particules de petite taille (2 à 5mm), nécessitant ainsi un prétraitement de la biomasse. Les étapes de la pyrogazéification

ont lieu dans une seule et même zone du réacteur. Les réacteurs à lit fluidisé peuvent être classés en deux catégories en fonction de la vitesse de fluidisation (Figure 10).

Le lit fluidisé dense est caractérisé par sa vitesse de fluidisation relativement faible (1 à 2m/s). Ceci favorise le brassage des particules sans les entraîner hors du lit. Les gaz produits, chargés en fines particules, sortent par le haut du réacteur, et le char est retiré du lit par des systèmes adaptés.

Le lit fluidisé circulant est caractérisé par une vitesse de fluidisation plus élevée (4-6 m/s), ce qui entraîne les particules hors du réacteur. Un cyclone permet de séparer la phase solide, pour la faire ensuite retourner dans la chambre de réaction. La phase solide est donc continuellement en mouvement dans le réacteur.

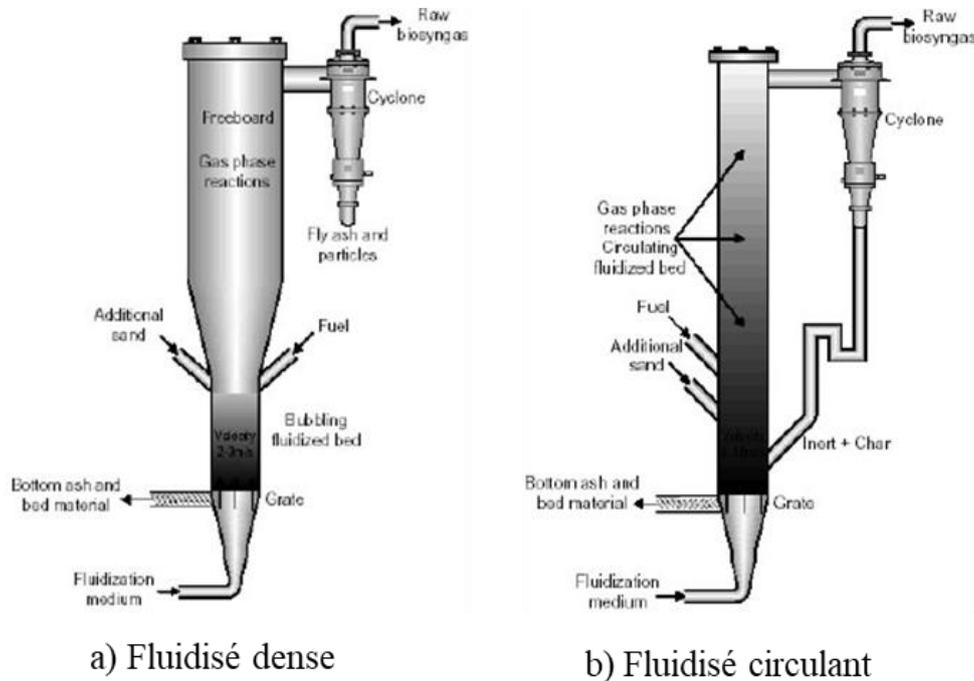


Figure 10 : Les réacteurs à lit fluidisé

1.3.2.3 Le procédé à flux entraîné

Le réacteur à flux entraîné est vertical et co-courant (Figure 11). La vitesse de fluidisation (nettement supérieure à 6 m/s) est telle que la vitesse des particules est proche celle des gaz. Le combustible est introduit sous forme pulvérisée. La réaction se fait à très haute température entre 1200 et 1500°C. Le gaz produit est très propre. Cependant, le temps de séjour du solide dans le réacteur est très faible et ne permet pas la conversion totale du solide. L'un des

inconvénients du réacteur à flux entraîné est l'utilisation d'une poudre de biomasse très fine. L'obtention de cette dernière entraîne des coûts supplémentaires de prétraitement.

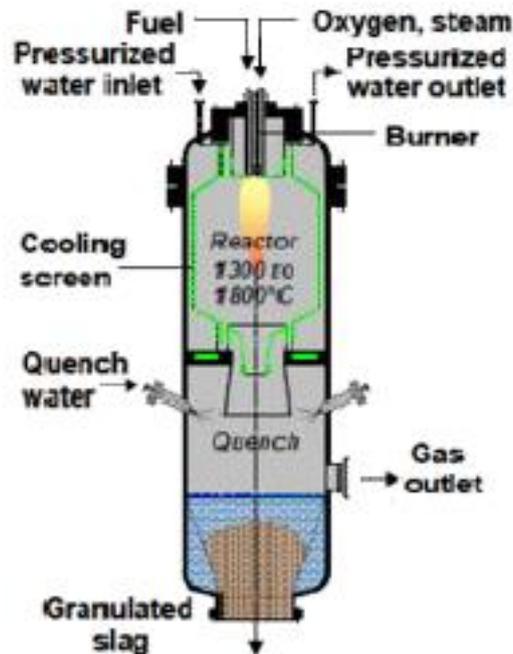


Figure 11 : Le réacteur à flux entraîné

1.3.2.4 Le réacteur à four tournant

Le four tournant est constitué d'un cylindre légèrement incliné de 1 à 3° par rapport à l'horizontal. Le cylindre tourne autour de son axe à une vitesse de rotation qui varie entre 0,5 et 30 tr/min. La charge dans le cylindre se déplace de l'entrée vers la sortie sous l'effet de l'angle d'inclinaison et de la vitesse de rotation. Cette charge subit un mouvement axial et un mouvement transversal en plus des phénomènes de transferts thermiques et de matières. Le four tournant est utilisé couramment dans l'industrie de la métallurgie et dans d'autres applications comme le mélange des poudres, la calcination des calcaires, la réduction du minerai de fer et la transformation de l'aluminium [129]. Son utilisation s'est étendue à l'incinération des déchets urbains solides et à la pyrolyse lente pour la production de char [130]. Dans la littérature, le four tournant a été aussi utilisé pour la gazéification des pneus usés [131] ou de la biomasse [132,133]. Le four tournant a de nombreux avantages :

- bon mélange (uniformité de la température)
- flexibilité d'ajustement du temps de séjour. En effet, la variation de la vitesse de rotation et celle de l'angle d'inclinaison permettent de modifier le temps séjour [129,134].

- acceptabilité de matériaux hétérogènes (un prétraitement important de la matière à traiter n'est pas nécessaire [135]).

Le four tournant sera utilisé dans cette thèse pour la pyrolyse de la biomasse. Les résultats issus de travaux de la pyrolyse de biomasse en four tournant sont résumés dans le Tableau 9.

Les procédés mono-étagés ont des avantages et des inconvénients. Le lecteur pourra se référer à la review de Molino et al [47] et de Sansaniwal et al [136] pour plus d'information sur les forces et les faiblesses de chaque procédé. Le Tableau 8 donne le pouvoir calorifique, la concentration en goudrons et en particules du syngaz pour différents réacteurs : lit fixe, lit fluidisé et flux entrainé.

Tableau 8 : Caractéristiques des procédés mono-étagés de pyrogazéification à l'air
([137,138])

	Lit fixe contre - courant	Lit fixe co- courant	Lit fluidisé dense	Lit fluidisé circulant	Lit flux entrainé
PCI du gaz (MJ/Nm ³)	5-6	4,5-5	3,7-8,4	4,5-13	4-6
Goudron (g/Nm ³)	30-150	0,0015-3	3,7-61,9	4-20	0,01-4
Cendres et Particules dans le gaz produit	Élevé	Faible	Élevé	Élevé	Faible
H ₂	8-12	7,5 - 15		12 - 26	5 - 7
CO	15-22	8,5 - 22		15 - 22	11 - 22
CO ₂	5-8	8 - 27		11 - 25	13 - 18
N ₂	60-70	44,6 - 54		< 50	< 55
CH ₄	1- 3	1,5 - 5		2 - 7	2 - 3

Tableau 9 : Des résultats de la pyrolyse de biomasse en four tournant

Type de bois	ω (tr/min)	α (°)	Temp (°C)	Rendements massiques (%)			Composition volumique (%)					Ref
				Char	Biohuiles	Gaz	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₃	
Granulés de bois mou	3	0,57	650	19	34	47	70,6	8,0	10,9	7,94	2,55	[130]
	4	0,57	700	18	28	54	69,2	9,9	9,8	8,4	2,74	
	4	0,57	750	18	27,5	54,5	57,4	16,3	10,5	11,7	3,9	
Sciure de bois	3	-	800	18,6	37,6	43,8	-	-	-	-	-	[139]
Tissu en coton	3	-	800	15,9	30,3	53,8	-	-	-	-	-	
Carton	3		800	24,8	44	31,2	-	-	-	-	-	
Noyaux d'olive	3	-	700	27,3	38,6	34,1	-	-	-	-	-	[140]
		-	900	26,5	38,1	35,4	-	-	-	-	-	
Herbe à l'éléphant	2	-	700	27,6	44,5	28	28,5	57,2	7,5	15	-	[63]
	4	-	700	27,91	52,9	19,2	29,2	48,9	7,5	12,5	-	

1.3.2.5 Les procédés multi-étagés

Les procédés multi-étagés sont en forte expansion dans le monde. Deux configurations sont courantes [141] :

- un seul réacteur avec les zones de pyrolyse et de gazéification séparées,
- plusieurs réacteurs séparés physiquement et connectés en série.

Il s'agit souvent de l'association de réacteurs mono-étagés. Ils se distinguent par le mode de chauffage : autothermique, semi-autothermique et allothermique. Les procédés multi-étagés paraissent beaucoup plus complexes, mais permettent d'avoir un rendement élevé en gaz, une élimination des goudrons et un taux élevé de conversion de la biomasse [141,142]. Dans les procédés multi-étagés, la biomasse est pyrolysée dans le premier étage, et les gaz incondensables, les biohuiles et/ou le char de la pyrolyse sont gazéifiés/reformés dans le second étage, à des températures élevées (>600°C).

1.3.2.6 Les procédés de TAPRO et de Xylowatt

Les entreprises TAPRO [143] et Xylowatt [144] ont modifié les réacteurs à lit fixe co-courant (Figure 12). Les étapes de la pyrogazéification sont séparées avec deux entrées d'air pour apporter la chaleur aux réactions endothermiques. Ce sont des procédés autothermiques. La température de pyrolyse est comprise entre 450 et 550°C, celle de la zone d'oxydation partielle avoisine 1200°C, ce qui favorise le craquage des goudrons. La température de la zone de gazéification est généralement inférieure à 800°C. La composition et le pouvoir calorifique du gaz ainsi que la concentration en goudrons sont consignés dans le Tableau 10. Le syngaz produit est dilué par l'azote et le pouvoir calorifique inférieur à 6 MJ/Nm³.

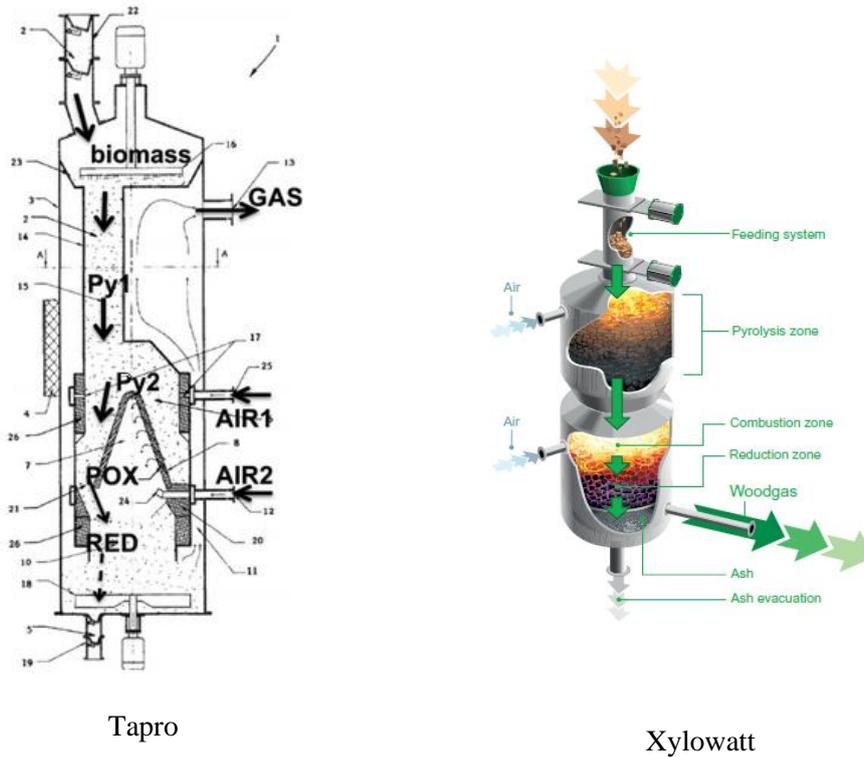


Figure 12 : Procédés multi-étagés : Tapro et Xylowatt

1.3.2.7 Procédés multi-étagés : réacteurs séparés physiquement

Mednikov et al [138] ont dressé un état de l'art détaillé sur les procédés multi-étagés avec les réacteurs physiquement séparés. Nous ne les détaillons pas tous dans le manuscrit. Le plus connu et le plus cité dans la littérature est le procédé « Viking », mis au point par l'Université Technologique du Danemark (DTU) [145]. Ce procédé est constitué d'un réacteur de pyrolyse à vis sans fin connecté en série avec un réacteur de gazéification à lit fixe co-courant. Le séchage et la pyrolyse ont lieu dans le premier réacteur entre 500 et 600°C. C'est un procédé semi-autothermique. Le premier réacteur est chauffé indirectement. Les produits de la pyrolyse sont introduits dans le second réacteur. L'air est injecté au-dessus du second réacteur, ce qui entraîne une combustion partielle des produits de la pyrolyse pour apporter de la chaleur aux réactions du deuxième réacteur, et pour favoriser le craquage des goudrons. La concentration en goudrons du syngaz est inférieure à 15 mg/Nm³. L'entreprise allemande LiPRO a développé un procédé similaire à celui du DTU (Figure 13) qui est prêt pour la production d'électricité. Le syngaz est moins dilué par l'azote que celui du procédé de l'entreprise Xylowatt et le pouvoir calorifique est d'environ 6 MJ/Nm³ (Tableau 10).

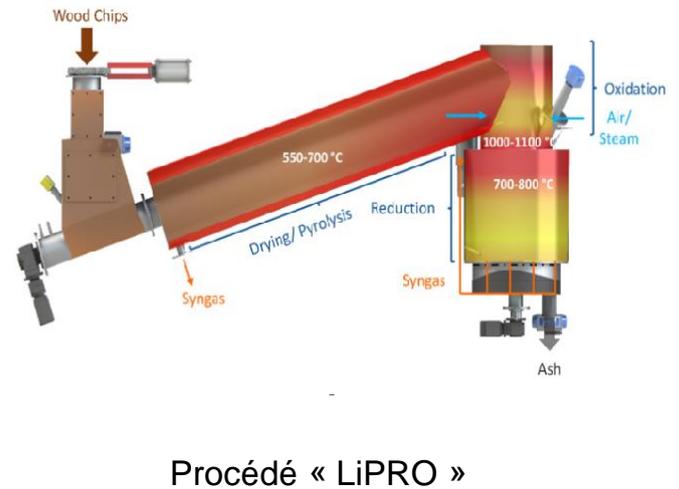
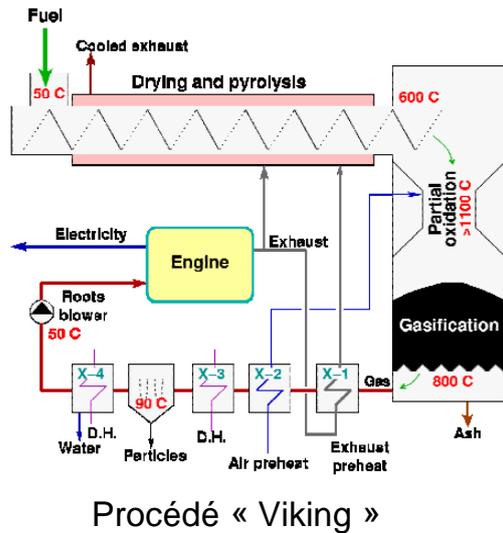


Figure 13 : Procédés multi-étagés : Viking et LiPRO

L'entreprise suédoise Cortus a développé un procédé tri-étagé appelé « Wood Roll » (Figure 14). Le séchage (à 105°C), la pyrolyse (entre 350 et 450°C) et la gazéification du char (à 1100°C) sont réalisés dans trois réacteurs en série [146]. Les matières volatiles de la pyrolyse sont brûlées pour apporter l'énergie à la pyrolyse (procédé allothermique) et à la gazéification du char. Contrairement au procédé Viking, seul le char est gazéifié à la vapeur d'eau. Le syngaz produit est dépourvu d'azote ; la concentration en goudrons est faible et le ratio H₂/CO est supérieur à 2 (Tableau 10).

Un autre procédé qui permet de produire un syngaz sans azote est le FICFB (Fast Internal Circulating Fluidised Bed) installé à Güssing en Autriche, en Suède (GOBIGAS) et en France (GAYA). Il est constitué de deux zones : une zone de gazéification (à gauche) et une zone de combustion (à droite) [147]. Le char est peu gazéifié dans la zone de gazéification ; il transite vers la zone de combustion. Cette dernière fournit la chaleur à la gazéification de la biomasse via une charge circulante de sable. La vapeur d'eau est utilisée comme agent oxydant. Le syngaz est de bonne qualité et apte pour des applications autres que l'utilisation dans un moteur pour la production d'électricité [148].

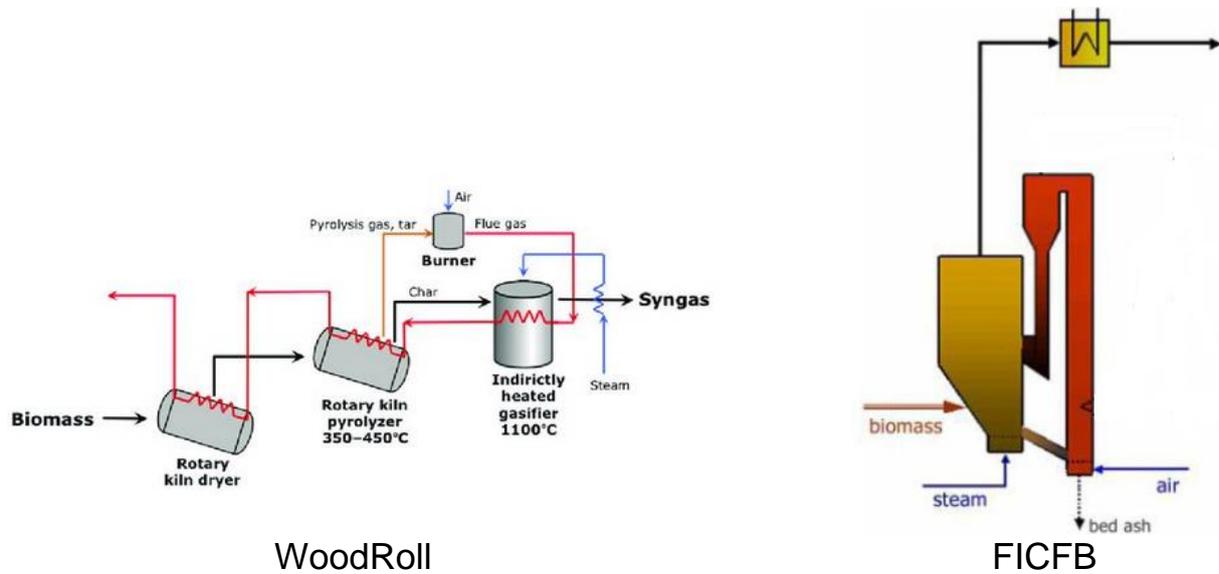


Figure 14 : Procédés multi-étagés : Wood Roll et FICFB

Le Tableau 10 donne les caractéristiques des procédés multi-étagés. On peut noter que les procédés allothermiques permettent d’avoir un syngaz avec très peu d’azote avec un PCI supérieur à 12 MJ/Nm³.

Tableau 10 : Caractéristiques procédés multi-étagés [138,148]

	Viking	Tapro	WoodRooll	Xylowatt	LiPRO	FICFB
PCI du gaz (MJ/Nm ³)	6	5,6 - 5,9	9 - 11	5,25	5,7	12
Goudron (mg/Nm ³)	<15	0,5 - 200	<30	< 100	-	1,5 - 4,5
H ₂	32	22 - 23	55 - 58	19,9	19,6	35 - 45
CO	16	25 - 27	25 - 31	20,1	20,7	20 - 30
CO ₂	20	8 - 9,7	12 - 16	13,1	12,4	15 - 25
N ₂	30	40 - 41	-	44,7	44	3 - 5
CH ₄	2	1 - 2	0 - 2	1,7	2,7	8 - 12

En plus des technologies précédemment décrites, on retrouve quelques pilotes de pyrogazéification multi-étagés. C’est le cas du procédé de pyrogazéification de la société italienne Sea Marconi [149] (Figure 15). La pyrolyse est réalisée dans un four tournant d’une capacité de 50 à 70 kg/h qui est chauffé indirectement. Les matières volatiles de pyrolyse sont

mélangées avec les gaz issus de l'oxydation partielle du char. Un apport d'air permet d'augmenter la température jusqu'à 850°C avant que ce mélange n'entre dans le réacteur de craquage catalytique des goudrons. Nous n'avons pas trouvé d'information sur la composition du syngaz.

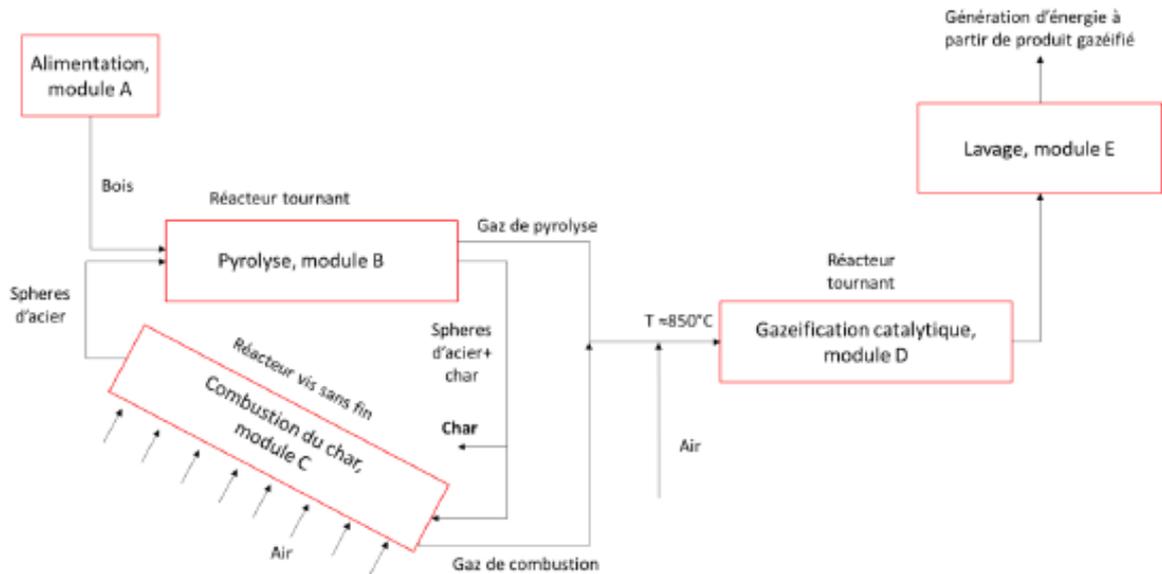


Figure 15 : Schéma général du procédé de SEA Marconi [149]

Leijenhorst et al [150] ont développé un pilote de 1 à 5 kg/h (Figure 16). Il est constitué de deux réacteurs. Le premier est dédié à la pyrolyse flash de la biomasse et dans le second a lieu l'oxydation partielle des gaz de pyrolyse, suivie d'un reformage catalytique. Ils ont obtenu une teneur en goudrons inférieure à 10 mg/Nm^3 et une concentration en azote dans le syngaz supérieure 30%.

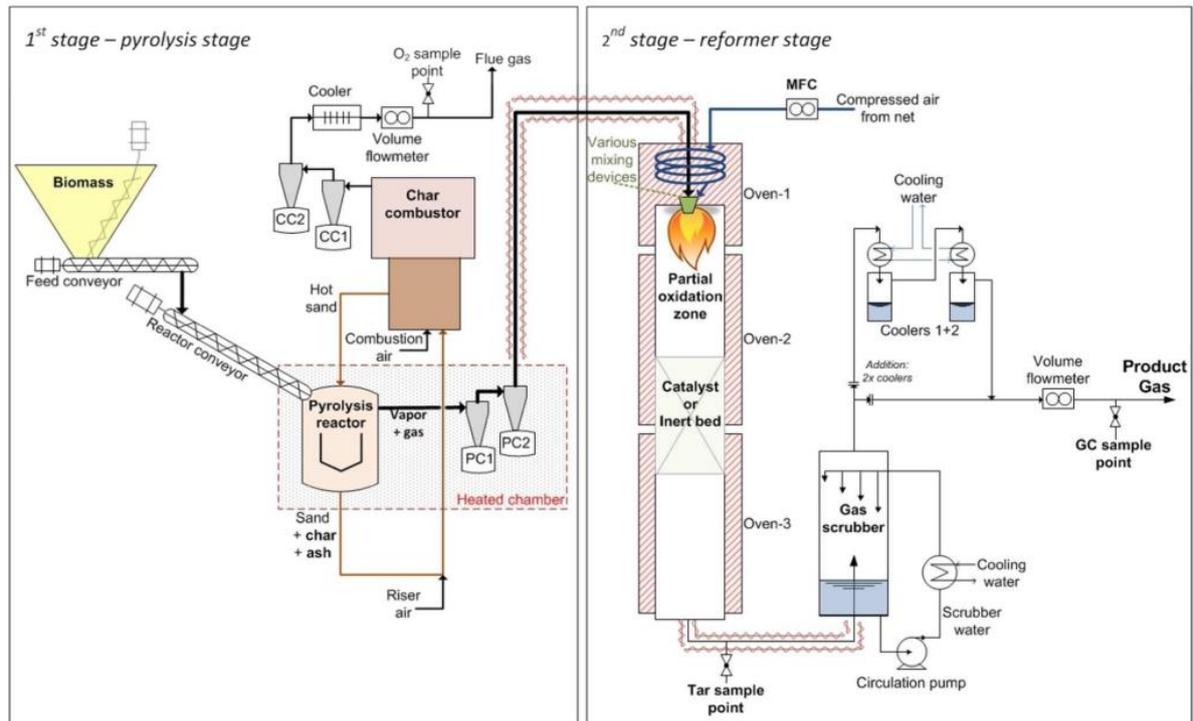


Figure 16 : Représentation schématique du procédé de Leijenhorst et al [150]

Le CEA a développé le pilote dénommé « Biocarb », implanté à Cadarache, et qui a été utilisé dans le cadre de la thèse de Nozahic [151] (Figure 17). La pyrolyse de la biomasse (575 g/h) est réalisée dans un four tournant à 600°C avec un rendement en char de 29%. Les matières volatiles sont transférées dans deux réacteurs distincts. Une partie des matières volatiles subit les réactions de craquage et vaporeformage catalytiques à 980°C dans un réacteur chargé de char issu de la pyrolyse ou un catalyseur, et parallèlement l'autre partie est traitée dans un tube en céramique entre 1300 et 1600°C. Tous les réacteurs sont chauffés indirectement. Le ratio H₂/CO varie entre 1,63 et 2,14. La teneur en goudrons diminue pour atteindre la limite de détection de la méthode d'analyse (<0,1 g/Nm³) à 1400°C.

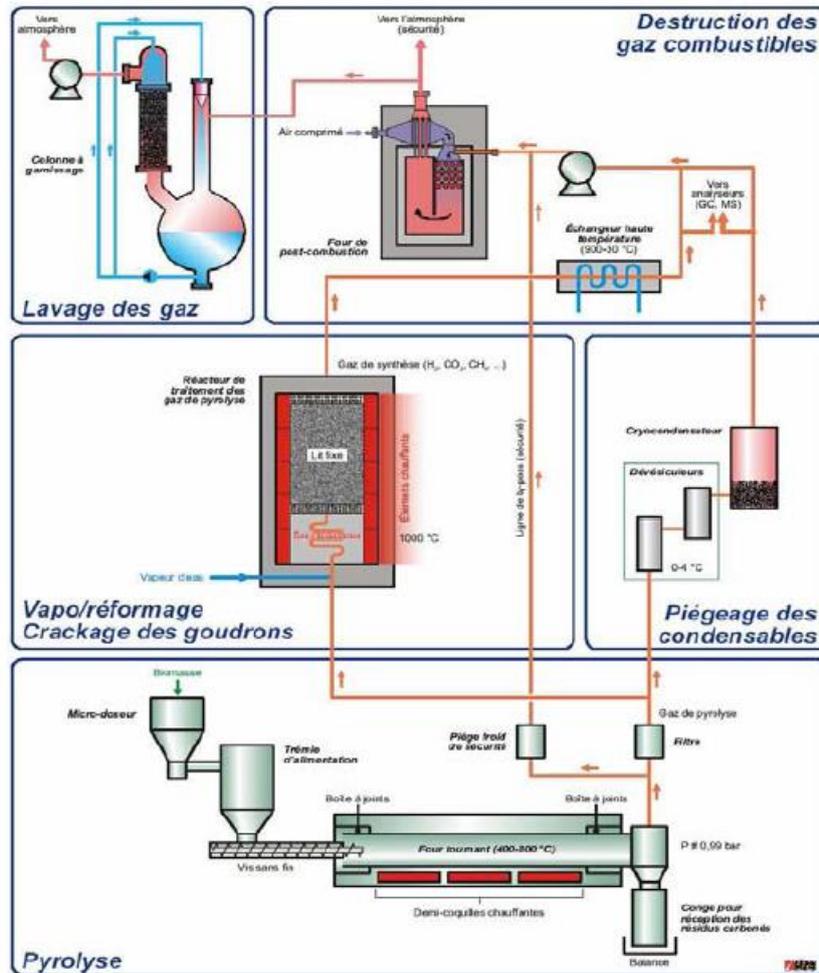


Figure 17 : Représentation schématique du procédé Biocarb [151]

En résumé, l'attention portée aux procédés multi-étagés a augmenté ces dernières années car ils permettent de produire un syngaz avec une faible concentration en goudrons. Ils permettent aussi d'éviter la fusion des cendres, qui a lieu entre 900°C et 1000°C et les étapes cinétiquement lentes comme la gazéification du char car chaque étape est réalisée dans un réacteur différent. Dans ces procédés, il est possible d'optimiser les conditions opératoires de chaque étape de la pyrogazéification afin de maximiser les produits souhaités ou de réduire les goudrons. Nous avons choisi le concept de la pyrogazéification en deux étapes dans le cadre de cette thèse. La suite du manuscrit donnera plus détails sur les composants du procédé et les choix opérés pour les différents essais.

Bibliographie

- [1] B. Prabir, *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design*, First (Elsevier, Oxford, 2010).
- [2] Gaz Réseau Distribution France, Biométhane de Gazéification - Evaluation Du Potentiel de Production En France Aux Horizons 2020 et 2050, 2013.
- [3] R. Chandra, H. Takeuchi, and T. Hasegawa, *Methane Production from Lignocellulosic Agricultural Crop Wastes: A Review in Context to Second Generation of Biofuel Production*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 1462 (2012).
- [4] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, and A. A. Lappas, *A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose and Lignin*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **105**, 143 (2014).
- [5] T. Persson, M. Matusiak, G. Zacchi, and A. S. Jönsson, *Extraction of Hemicelluloses from Process Water from the Production of Masonite*, *Desalination* **199**, 411 (2006).
- [6] C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, and G. Rea, *Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 2216 (1999).
- [7] Y. Richardson, *Nouvelles Stratégies Catalytiques Pour La Gazéification de La Biomasse : Génération in-Situ de Nanoparticules à Base de Nickel Ou de Fer Au Cours de l'étape de Pyrolyse*, (2010).
- [8] F.-X. COLLARD, *Nouvelles Stratégies Catalytiques Pour La Gazéification de La Biomasse : Influence de Métaux Imprégnés Sur Les Mécanismes de Pyrolyse*, (2012).
- [9] D. Inghels, W. Dullaert, E. H. Aghezzaf, and R. Heijungs, *Towards Optimal Trade-Offs between Material and Energy Recovery for Green Waste*, *Waste Manag.* **93**, 100 (2019).
- [10] A. Viretto, N. Gontard, and H. Angellier-Coussy, *Exploring Lignocellulosic Biomass !*, in *Valorization of Lignocellulosic Fibers Derived from Park and Garden Wastes for Biocomposites Applications* (2018), p. 58.
- [11] E&E Consultant et SOLAGRO, *Valorisation Des Dechets Verts En France*, FranceAgriMer 1 (2015).
- [12] S. S. Hla and D. Roberts, *Characterisation of Chemical Composition and Energy Content of Green Waste and Municipal Solid Waste from Greater Brisbane, Australia*, *Waste Manag.* **41**, 12 (2015).
- [13] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, and D. B. Levin, *Biomass Pretreatment: Fundamentals toward Application*, *Biotechnology Advances*.
- [14] Y. Richardson, J. Motuzas, A. Julbe, G. Volle, and J. Blin, *Catalytic Investigation of in Situ Generated Ni Metal Nanoparticles for Tar Conversion during Biomass Pyrolysis*, *J. Phys. Chem. C* (2013).
- [15] Y. Richardson, J. Blin, G. Volle, J. Motuzas, and A. Julbe, *In Situ Generation of Ni Metal Nanoparticles as Catalyst for H₂-Rich Syngas Production from Biomass Gasification*, *Appl. Catal. A Gen.* (2010).

-
- [16] J. Zeng, J. Yuan, J. Hu, S. Zhang, Y. Qiu, N. Tippayawong, D. Zeng, and R. Xiao, *Evaluating Tar Production via the Release of Volatile Matters for H₂-Rich Syngas Production*, *Int. J. Hydrogen Energy* (2020).
- [17] T. Nakyai and D. Saebea, *Exergoeconomic Comparison of Syngas Production from Biomass, Coal, and Natural Gas for Dimethyl Ether Synthesis in Single-Step and Two-Step Processes*, *J. Clean. Prod.* (2019).
- [18] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, and S. Bajohr, *Review on Methanation - From Fundamentals to Current Projects*, *Fuel* **166**, 276 (2016).
- [19] Antonio Grimalt-Alemany; Ioannis V. Skiadas; Hariklia N. Gavala, *Syngas Biomethanation: State-of-the-Art Review and Perspectives*, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* (2017).
- [20] R. Rauch, J. Hrbek, and H. Hofbauer, *Biomass Gasification for Synthesis Gas Production and Applications of the Syngas*, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **3**, 343 (2013).
- [21] H. Alwin and V. K. Han, *Transportation Biofuels Novel Pathways for the Production of Ethanol, Biogas and Biodiesel* (2009).
- [22] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechet, P. Turek, and F. Garin, *Statu Quo on CO₂ Methanation: A Review*, *Comptes Rendus Chim.* **21**, 427 (2018).
- [23] J. Ren, Y. L. Liu, X. Y. Zhao, and J. P. Cao, *Methanation of Syngas from Biomass Gasification: An Overview*, *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 4223 (2020).
- [24] A. Duret, C. Friedli, and F. Maréchal, *Process Design of Synthetic Natural Gas (SNG) Production Using Wood Gasification*, *J. Clean. Prod.* **13**, 1434 (2005).
- [25] I. Hussain, A. A. Jalil, C. R. Mamat, T. J. Siang, A. F. A. Rahman, M. S. Azami, and R. H. Adnan, *New Insights on the Effect of the H₂/CO Ratio for Enhancement of CO Methanation over Metal-Free Fibrous Silica ZSM-5: Thermodynamic and Mechanistic Studies*, *Energy Convers. Manag.* **199**, 112056 (2019).
- [26] D. E. Kimmel, K. T. Klasson, E. C. Clausen, and J. L. Gaddy, *Performance of Trickle-Bed Bioreactors for Converting Synthesis Gas to Methane*, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **28–29**, 457 (1991).
- [27] S. R. Guiot, R. Cimpoaia, and G. Carayon, *Potential of Wastewater-Treating Anaerobic Granules for Biomethanation of Synthesis Gas*, *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2006 (2011).
- [28] S. Schwede, F. Bruchmann, E. Thorin, and M. Gerber, *Biological Syngas Methanation via Immobilized Methanogenic Archaea on Biochar*, *Energy Procedia* **105**, 823 (2017).
- [29] S. S. Navarro, R. Cimpoaia, G. Bruant, and S. R. Guiot, *Biomethanation of Syngas Using Anaerobic Sludge: Shift in the Catabolic Routes with the CO Partial Pressure Increase*, *Front. Microbiol.* **7**, 1 (2016).
- [30] S. Y. Westman, K. Chandolias, and M. J. Taherzadeh, *Syngas Biomethanation in a Semi-*

- Continuous Reverse Membrane Bioreactor (RMBR)*, *Fermentation* **2**, (2016).
- [31] K. T. Klasson, J. P. Cowger, C. Ko, J. Vega, E. Clausen, and J. Gaddy, *Methane Production from Synthesis Gas-Using a Mixed Culture of R-Rubrum, M-Barkeri, and M-Formicicum*, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **24–5**, 317 (1990).
- [32] K. Matthias, H. Robert, B. Raimund, and M. Wolfgang, *Simultaneous CO₂ and CO Methanation Using Microbes*, *BioRxiv* 326561 (2018).
- [33] K. T. Klasson, M. D. Ackerson, E. C. Clausen, and J. L. Gaddy, *Bioconversion of Synthesis Gas into Liquid or Gaseous Fuels*, *Enzyme Microb. Technol.* **14**, 602 (1992).
- [34] S. Youngsukkasem, K. Chandolias, and M. J. Taherzadeh, *Rapid Bio-Methanation of Syngas in a Reverse Membrane Bioreactor: Membrane Encased Microorganisms*, *Bioresour. Technol.* **178**, 334 (2015).
- [35] K. Asimakopoulos, H. N. Gavala, and I. V Skiadas, *Reactor Systems for Syngas Fermentation Processes: A Review*, *Chem. Eng. J.* **348**, 732 (2018).
- [36] M. D. Bredwell, P. Srivastava, and R. M. Worden, *Reactor Design Issues for Synthesis-Gas Fermentations*, *Biotechnol. Prog.* **15**, 834 (1999).
- [37] G. Luo, Y. Jing, Y. Lin, S. Zhang, and D. An, *A Novel Concept for Syngas Biomethanation by Two-Stage Process : Focusing on the Selective Conversion of Syngas to Acetate*, *Sci. Total Environ.* **645**, 1194 (2018).
- [38] S. Shah, W. H. Bergland, and R. Bakke, *Methane from Syngas by Anaerobic Digestion*, 114 (2017).
- [39] T. Trabold, M. Dilling, M. Neubert, and J. Karl, *Direct Biological Methanation of the Synthesis Gas of an Allothermal Wood Gasifier*, in *26th European Biomass Conference and Exhibition, 14-17 May 2018, Copenhagen, Denmark* (2018), pp. 14–17.
- [40] M. Diender, P. S. Uhl, J. H. Bitter, A. J. M. Stams, and D. Z. Sousa, *High Rate Biomethanation of Carbon Monoxide-Rich Gases via a Thermophilic Synthetic Coculture*, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 2169 (2018).
- [41] D. Rusmanis, R. O’Shea, D. M. Wall, and J. D. Murphy, *Biological Hydrogen Methanation Systems—an Overview of Design and Efficiency*, *Bioengineered* **10**, 604 (2019).
- [42] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, and T. Kolb, *Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review*, *Renew. Energy* **85**, 1371 (2016).
- [43] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, and T. Kolb, *Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review*, *Renew. Energy* **85**, 1371 (2016).
- [44] C. Di Blasi, *Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars*, *Progress in Energy and Combustion Science*.

- [45] M. Milhé, L. Van De Steene, M. Haube, J. M. Commandré, W. F. Fassinou, and G. Flamant, *Autothermal and Allothermal Pyrolysis in a Continuous Fixed Bed Reactor*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **103**, 102 (2013).
- [46] K. Myöhänen, J. Palonen, and T. Hyppänen, *Modelling of Indirect Steam Gasification in Circulating Fluidized Bed Reactors*, *Fuel Process. Technol.* **171**, 10 (2018).
- [47] A. Molino, S. Chianese, and D. Musmarra, *Biomass Gasification Technology: The State of the Art Overview*, *J. Energy Chem.* **25**, 10 (2016).
- [48] C. A. V. B. de Sales, D. M. Y. Maya, E. E. S. Lora, R. L. Jaén, A. M. M. Reyes, A. M. González, R. V. Andrade, and J. D. Martínez, *Experimental Study on Biomass (Eucalyptus Spp.) Gasification in a Two-Stage Downdraft Reactor by Using Mixtures of Air, Saturated Steam and Oxygen as Gasifying Agents*, *Energy Convers. Manag.* **145**, 314 (2017).
- [49] D. Neves, A. Matos, L. Tarelho, H. Thunman, A. Larsson, and M. Seemann, *Volatile Gases from Biomass Pyrolysis under Conditions Relevant for Fluidized Bed Gasifiers*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **127**, 57 (2017).
- [50] H. Boerrigter and R. Rauch, *Review of Applications of Gases from Biomass Gasification*, *ECN Biomass, Coal Environ. ...* 33 (2006).
- [51] Y. Richardson, M. Drobek, A. Julbe, J. Blin, and F. Pinta, *Biomass Gasification to Produce Syngas* (2015).
- [52] M. C. Samolada, A. Papafotica, and I. A. Vasalos, *Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis*, *Energy and Fuels* **14**, 1161 (2000).
- [53] M. S. Mettler, D. G. Vlachos, and P. J. Dauenhauer, *Top Ten Fundamental Challenges of Biomass Pyrolysis for Biofuels*, *Energy Environ. Sci.* **5**, 7797 (2012).
- [54] C. E. Efika, C. Wu, and P. T. Williams, *Syngas Production from Pyrolysis-Catalytic Steam Reforming of Waste Biomass in a Continuous Screw Kiln Reactor*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **95**, 87 (2012).
- [55] W. Chan Park, A. Atreya, and H. R. Baum, *Experimental and Theoretical Investigation of Heat and Mass Transfer Processes during Wood Pyrolysis*, **157**, 481 (2010).
- [56] C. E. Efika, J. A. Onwudili, and P. T. Williams, *Influence of Heating Rates on the Products of High-Temperature Pyrolysis of Waste Wood Pellets and Biomass Model Compounds*, *Waste Manag.* **76**, 497 (2018).
- [57] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, *Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis*, *Fuel* **86**, 1781 (2007).
- [58] H. Jouhara, D. Ahmad, I. van den Boogaert, E. Katsou, S. Simons, and N. Spencer, *Pyrolysis of Domestic Based Feedstock at Temperatures up to 300 °C*, *Therm. Sci. Eng. Prog.* **5**, 117 (2018).
- [59] C. Couhert, J. M. Commandre, and S. Salvador, *Is It Possible to Predict Gas Yields of Any Biomass after Rapid Pyrolysis at High Temperature from Its Composition in*

- Cellulose, Hemicellulose and Lignin?*, Fuel **88**, 408 (2009).
- [60] S. Wu, D. Shen, J. Hu, H. Zhang, and R. Xiao, *Cellulose-Hemicellulose Interactions during Fast Pyrolysis with Different Temperatures and Mixing Methods*, Biomass and Bioenergy **95**, 55 (2016).
- [61] Q. Liu, Z. Zhong, S. Wang, and Z. Luo, *Interactions of Biomass Components during Pyrolysis: A TG-FTIR Study*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **90**, 213 (2011).
- [62] J. S. U. Zhang, Y. I. S. U. Choi, B. S. E. Yoo, Chang(University of Wisconsin Madison, D. of E. E.) Kim, Tae Hyun(Kongju National University, B. R. I. S. University), C. & B. E. D. Shanks, Brent(Iowa State University, and ACS, *Cellulose-Hemicellulose and Cellulose-Lignin Interactions during Fast Pyrolysis*, ACS Sustain. Chem. Eng. **3**, 293 (2015).
- [63] D. De Conto, W. P. Silvestre, C. Baldasso, and M. Godinho, *Performance of Rotary Kiln Reactor for the Elephant Grass Pyrolysis*, Bioresour. Technol. **218**, 153 (2016).
- [64] Z. Wang, F. Wang, J. Cao, and J. Wang, *Pyrolysis of Pine Wood in a Slowly Heating Fixed-Bed Reactor: Potassium Carbonate versus Calcium Hydroxide as a Catalyst*, Fuel Process. Technol. **91**, 942 (2010).
- [65] M. M. Barbooti, F. K. Matlub, and H. M. Hadi, *Catalytic Pyrolysis of Phragmites (Reed): Investigation of Its Potential as a Biomass Feedstock*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **98**, 1 (2012).
- [66] R. Fahmi, A. V. Bridgwater, L. I. Darvell, J. M. Jones, N. Yates, S. Thain, and I. S. Donnison, *The Effect of Alkali Metals on Combustion and Pyrolysis of Lolium and Festuca Grasses, Switchgrass and Willow*, Fuel **86**, 1560 (2007).
- [67] S. Hu, L. Jiang, Y. Wang, S. Su, L. Sun, B. Xu, L. He, and J. Xiang, *Effects of Inherent Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biomass Pyrolysis at Different Temperatures*, Bioresour. Technol. **192**, 23 (2015).
- [68] L. Fagbemi, L. Khezami, and R. Capart, *Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar*, Appl. Energy **69**, 293 (2001).
- [69] M. N. Uddin, W. M. A. W. Daud, and H. F. Abbas, *Effects of Pyrolysis Parameters on Hydrogen Formations from Biomass: A Review*, RSC Adv. **4**, 10467 (2014).
- [70] F. Ates and A. Isikdag, *Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS*, Energy and Fuels **22**, 1936 (2008).
- [71] T. Kan, V. Strezov, and T. J. Evans, *Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters*, Renew. Sustain. Energy Rev. **57**, 126 (2016).
- [72] J. Li, R. Yan, B. Xiao, X. Wang, and H. Yang, *Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor*, Energy and Fuels **21**, 2398 (2007).

- [73] Q. Yu, C. Brage, G. Chen, and K. Sjöström, *Temperature Impact on the Formation of Tar from Biomass Pyrolysis in a Free-Fall Reactor*, J. Anal. Appl. Pyrolysis (1997).
- [74] A. Dufour, *Optimisation de La Production d'hydrogène Par Conversion Du Méthane Dans Les Procédés de Pyrolyse / Gazéification de La Biomasse*, (2007).
- [75] A. Demirbas, *Effect of Temperature on Pyrolysis Products from Biomass*, Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff. **29**, 329 (2007).
- [76] C. J. Barrow, *Biochar: Potential for Countering Land Degradation and for Improving Agriculture*, Appl. Geogr. **34**, 21 (2012).
- [77] M. Ahmad, A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, and Y. S. Ok, *Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: A Review*, Chemosphere **99**, 19 (2014).
- [78] N. Wang, D. Chen, U. Arena, and P. He, *Hot Char-Catalytic Reforming of Volatiles from MSW Pyrolysis*, Appl. Energy **191**, 111 (2017).
- [79] J. S. Cha, S. H. Park, S. C. Jung, C. Ryu, J. K. Jeon, M. C. Shin, and Y. K. Park, *Production and Utilization of Biochar: A Review*, J. Ind. Eng. Chem. **40**, 1 (2016).
- [80] M. Gueye, Y. Richardson, F. T. Kafack, and J. Blin, *Journal of Environmental Chemical Engineering High Efficiency Activated Carbons from African Biomass Residues for the Removal of Chromium (VI) from Wastewater*, J. Environ. Chem. Eng. **2**, 273 (2014).
- [81] J. Akhtar and N. Saidina Amin, *A Review on Operating Parameters for Optimum Liquid Oil Yield in Biomass Pyrolysis*, Renew. Sustain. Energy Rev. **16**, 5101 (2012).
- [82] R. E. Guedes, A. S. Luna, and A. R. Torres, *Operating Parameters for Bio-Oil Production in Biomass Pyrolysis: A Review*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **129**, 134 (2018).
- [83] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, and A. Gómez-Barea, *Characterization and Prediction of Biomass Pyrolysis Products*, Prog. Energy Combust. Sci. **37**, 611 (2011).
- [84] W. T. Tsai, M. K. Lee, and Y. M. Chang, *Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions*, Bioresour. Technol. **98**, 22 (2007).
- [85] W. F. Fassinou, L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle, and P. Girard, *Pyrolysis of Pinus Pinaster in a Two-Stage Gasifier: Influence of Processing Parameters and Thermal Cracking of Tar*, Fuel Process. Technol. **90**, 75 (2009).
- [86] M. L. Boroson, J. B. Howard, J. P. Longwell, and W. A. Peters, *Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars*, AIChE J. **35**, 120 (1989).
- [87] S. Sun, H. Tian, Y. Zhao, R. Sun, and H. Zhou, *Experimental and Numerical Study of Biomass Flash Pyrolysis in an Entrained Flow Reactor*, Bioresour. Technol. **101**, 3678 (2010).
- [88] A. Sharma, V. Pareek, and D. Zhang, *Biomass Pyrolysis - A Review of Modelling*,

- Process Parameters and Catalytic Studies*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **50**, 1081 (2015).
- [89] R. Maiti, S. Ghosh, and S. De, *Cracking of Tar by Steam Reforming and Hydrogenation: An Equilibrium Model Development*, *Biomass Convers. Biorefinery* **3**, 103 (2013).
- [90] X. Xu, E. Jiang, M. Wang, and Y. Xu, *Dry and Steam Reforming of Biomass Pyrolysis Gas for Rich Hydrogen Gas*, *Biomass and Bioenergy* **78**, 6 (2015).
- [91] W. G. Wu, Y. H. Luo, Y. Chen, Y. Su, Y. L. Zhang, S. H. Zhao, and Y. Wang, *Experimental Investigation of Tar Conversion under Inert and Partial Oxidation Conditions in a Continuous Reactor*, *Energy and Fuels* **25**, 2721 (2011).
- [92] Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa, and Y. Oki, *Tar Destruction and Coke Formation during Rapid Pyrolysis and Gasification of Biomass in a Drop-Tube Furnace*, *Fuel* **89**, 302 (2010).
- [93] J. Ahrenfeldt, H. Egsgaard, W. Stelte, T. Thomsen, and U. B. Henriksen, *The Influence of Partial Oxidation Mechanisms on Tar Destruction in TwoStage Biomass Gasification*, *Fuel* (2013).
- [94] R. J. Evans and T. A. Milne, *Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 2. Applications*, *Energy & Fuels* **4**, 311 (1987).
- [95] D. C. Elliott, *Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils* (1988).
- [96] L. Devi, K. J. Ptasiński, F. J. J. G. Janssen, S. V. B. Van Paasen, P. C. A. Bergman, and J. H. A. Kiel, *Catalytic Decomposition of Biomass Tars: Use of Dolomite and Untreated Olivine*, *Renew. Energy* **30**, 565 (2005).
- [97] P. Gilbert, C. Ryu, V. Sharifi, and J. Swithenbank, *Tar Reduction in Pyrolysis Vapours from Biomass over a Hot Char Bed*, *Bioresour. Technol.* **100**, 6045 (2009).
- [98] A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, M. Artetxe, J. Alvarez, J. Bilbao, and M. Olazar, *Hydrogen-Rich Gas Production by Continuous Pyrolysis and in-Line Catalytic Reforming of Pine Wood Waste and HDPE Mixtures*, *Energy Convers. Manag.* **136**, 192 (2017).
- [99] Y. Chhiti, *Non Catalytic Steam Gasification of Wood Bio-Oil*, 2011.
- [100] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, and A. Abudula, *Catalytic Steam Reforming of Biomass Tar: Prospects and Challenges*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **58**, 450 (2016).
- [101] T. Wongchang, S. Patumsawad, and B. Fungtammasan, *An Analysis of Wood Pyrolysis Tar from High Temperature Thermal Cracking Process*, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **35**, 926 (2013).
- [102] T. A. Milne, R. J., and A. N., *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion*, *Dev. Thermochem. Biomass Convers.* 803 (1997).
- [103] M. Materazzi, P. Lettieri, L. Mazzei, R. Taylor, and C. Chapman, *Tar Evolution in a Two*

- Stage Fluid Bed-Plasma Gasification Process for Waste Valorization*, Fuel Process. Technol. (2014).
- [104] H. Guoxin and H. Hao, *Hydrogen Rich Fuel Gas Production by Gasification of Wet Biomass Using a CO₂ Sorbent*, Biomass and Bioenergy **33**, 899 (2009).
- [105] P. Morf, P. Hasler, and T. Nussbaumer, *Mechanisms and Kinetics of Homogeneous Secondary Reactions of Tar from Continuous Pyrolysis of Wood Chips*, Fuel **81**, 843 (2002).
- [106] S. Baumlin, *Craquage Thermique Des Vapeurs de Pyrolyse-Gazéification de La Biomasse En Réacteur Parfaitement Auto-Agité Par Jets Gazeux*, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES, 2006.
- [107] M. P. Houben, K. Verschuur, H. C. de Lange, J. Neeft, and C. Daey Ouwens, *An Analysis and Experimental Investigation of the Cracking and Polymerisation of Tar*, Proc. 12th Eur. Conf. Biomass Energy, Ind. Clim. Prot. 581 (2002).
- [108] Y. Wang, T. Namioka, and K. Yoshikawa, *Effects of the Reforming Reagents and Fuel Species on Tar Reforming Reaction*, Bioresour. Technol. **100**, 6610 (2009).
- [109] Q. M. K. Waheed and P. T. Williams, *Hydrogen Production from High Temperature Pyrolysis/Steam Reforming of Waste Biomass: Rice Husk, Sugar Cane Bagasse, and Wheat Straw*, Energy & Fuels **27**, 6695 (2013).
- [110] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons From Pyrolysis of Solid Fuels*, Fuel **75**, 1441 (1996).
- [111] J. Kiel, *Energy Research Centre of the Netherlands*, Milling 1 (2007).
- [112] X. Wang, S. Bai, Q. Jin, S. Li, Y. Li, Y. Li, and H. Tan, *Soot Formation during Biomass Pyrolysis : Effects of Temperature , Water- Leaching , and Gas-Phase Residence Time*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 0 (2018).
- [113] A. J. Josephson, R. R. Linn, and D. O. Lignell, *Modeling Soot Formation from Solid Complex Fuels*, Combust. Flame **196**, 265 (2018).
- [114] A. E. Daca, *Soot Formation at High Pressures in Laminar Liquid and Gaseous Fuel Flames By*, (2015).
- [115] S. Stringel, *High Temperature Gasification of Millimétriques de Bois Entre 800 ° C et 1400 ° C*, Université de Toulouse, 2011.
- [116] R. K. Sharma and M. R. Hajaligol, *Effect of Pyrolysis Conditions on the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Polyphenolic Compounds*, J. Anal. Appl. Pyrolysis **66**, 123 (2003).
- [117] M. Frenklach and H. Wang, *Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation*, Springer Ser. Chem. Phys. 165 (1994).
- [118] Y. Chhiti, M. Peyrot, and S. Salvador, *Soot Formation and Oxidation during Bio-Oil Gasification: Experiments and Modeling*, J. Energy Chem. (2013).

- [119] R. K. Singh, A. Sarkar, and J. P. Chakraborty, *Influence of Alternate Fuels on the Performance and Emission from Internal Combustion Engines and Soot Particle Collection Using Thermophoretic Sampler: A Comprehensive Review*, Waste and Biomass Valorization.
- [120] K. Qin, P. A. Jensen, W. Lin, and A. D. Jensen, *Biomass Gasification Behavior in an Entrained Flow Reactor: Gas Product Distribution and Soot Formation*, Energy and Fuels **26**, 5992 (2012).
- [121] A. Trubetskaya, P. A. Jensen, A. D. Jensen, A. D. Garcia Llamas, K. Umeki, D. Gardini, J. Kling, R. B. Bates, and P. Glarborg, *Effects of Several Types of Biomass Fuels on the Yield, Nanostructure and Reactivity of Soot from Fast Pyrolysis at High Temperatures*, Appl. Energy **171**, 468 (2016).
- [122] K. Umeki, G. Häggström, A. Bach-Oller, K. Kirtania, and E. Furusjö, *Reduction of Tar and Soot Formation from Entrained-Flow Gasification of Woody Biomass by Alkali Impregnation*, Energy and Fuels **31**, 5104 (2017).
- [123] A. Trubetskaya, *Fast Pyrolysis of Biomass at High Temperatures*, Technical University of Denmark, 2016.
- [124] A. Gómez-Barea, P. Ollero, and B. Leckner, *Optimization of Char and Tar Conversion in Fluidized Bed Biomass Gasifiers*, Fuel **103**, 42 (2013).
- [125] L. M. Romero Millán, F. E. Sierra Vargas, and A. Nzihou, *Steam Gasification Behavior of Tropical Agrowaste: A New Modeling Approach Based on the Inorganic Composition*, Fuel (2019).
- [126] P. R. Bhoi, R. L. Huhnke, A. Kumar, S. Thapa, and N. Indrawan, *Scale-up of a Downdraft Gasifier System for Commercial Scale Mobile Power Generation*, Renew. Energy **118**, 25 (2018).
- [127] H. Hofbauer and M. Materazzi, 7 - *Waste Gasification Processes for SNG Production*, in edited by M. Materazzi and P. U. B. T.-S. N. G. from W. Foscolo (Academic Press, 2019), pp. 105–160.
- [128] A. Dutta and B. Acharya, 16 - *Production of Bio-Syngas and Biohydrogen via Gasification*, in *Woodhead Publishing Series in Energy*, edited by R. Luque, J. Campelo, and J. B. T.-H. of B. P. Clark (Woodhead Publishing, 2011), pp. 420–459.
- [129] S. Q. Li, J. H. Yan, R. D. Li, Y. Chi, and K. F. Cen, *Axial Transport and Residence Time of MSW in Rotary Kilns - Part I. Experimental*, Powder Technol. **126**, 217 (2002).
- [130] Audrey Roy-Poirier, *Coproduction of Biofuels and Biochar by Slow Pyrolysis in a Rotary Kiln*, University of Edinburgh, 2014.
- [131] A. Donatelli, P. Iovane, and A. Molino, *High Energy Syngas Production by Waste Tyres Steam Gasification in a Rotary Kiln Pilot Plant. Experimental and Numerical Investigations*, Fuel **89**, 2721 (2010).
- [132] C. Freda, G. Cornacchia, A. Romanelli, V. Valerio, and M. Grieco, *Sewage Sludge Gasification in a Bench Scale Rotary Kiln*, Fuel **212**, 88 (2018).

- [133] A. Bridgwater, *Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass*, Chem. Eng. J. **91**, 87 (2003).
- [134] A. A. Boateng and P. V. Barr, *A Thermal Model for the Rotary Kiln Including Heat Transfer within the Bed*, Int. J. Heat Mass Transf. **39**, 2131 (1996).
- [135] D. Chen, L. Yin, H. Wang, and P. He, *Pyrolysis Technologies for Municipal Solid Waste: A Review*, Waste Manag. **34**, 2466 (2014).
- [136] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, and S. K. Tyagi, *Recent Advances in the Development of Biomass Gasification Technology: A Comprehensive Review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews.
- [137] M. A. Salam, K. Ahmed, N. Akter, T. Hossain, and B. Abdullah, *A Review of Hydrogen Production via Biomass Gasification and Its Prospect in Bangladesh*, Int. J. Hydrogen Energy **43**, 14944 (2018).
- [138] A. S. Mednikov, *A Review of Technologies for Multistage Wood Biomass Gasification*, Therm. Eng. **65**, 531 (2018).
- [139] A. M. Li, X. D. Li, S. Q. Li, Y. Ren, N. Shang, Y. Chi, J. H. Yan, and K. F. Cen, *Experimental Studies on Municipal Solid Waste Pyrolysis in a Laboratory-Scale Rotary Kiln*, Energy **24**, 209 (1999).
- [140] P. Sanginés, M. P. Domínguez, F. Sánchez, and G. San Miguel, *Slow Pyrolysis of Olive Stones in a Rotary Kiln: Chemical and Energy Characterization of Solid, Gas, and Condensable Products*, J. Renew. Sustain. Energy **7**, (2015).
- [141] S. Hamel, H. Hasselbach, S. Weil, and W. Krumm, *Autothermal Two-Stage Gasification of Low-Density Waste-Derived Fuels*, Energy **32**, 95 (2007).
- [142] J. Šulc, J. Štojdl, M. Richter, J. Popelka, K. Svoboda, J. Smetana, J. Vacek, S. Skoblja, and P. Buryan, *Biomass Waste Gasification - Can Be the Two Stage Process Suitable for Tar Reduction and Power Generation?*, Waste Manag. (2012).
- [143] J. Brynda, S. Skoblja, Z. Beňo, M. Pohořelý, and J. Moško, *Application of Staged Biomass Gasification for Combined Heat and Power Production Principle of Biomass Gasification Basic Concepts of Multi-Stage Gasifiers*, in (2016), pp. 1–8.
- [144] A. Bacq, T. André, M. Haube, and V. T. Bach, *Novel Two Stage Downdraft Gasifier for Production of Clean Syngas for Industrial Applications*, 2013 (2013).
- [145] P. Brandt, E. Larsen, and U. Henriksen, *High Tar Reduction in a Two-Stage Gasifier*, Energy & Fuels **14**, 816 (2000).
- [146] D. Pawel, A. Marko, M. Baldesca, A. Ram, N. F. Magnus, R. Ljunggren, and E. Klas, *Flexibility and Robustness of WoodRoll System – Tests Results from a 500kW Plant Stockholm, Sweden 2014 WoodRoll® - a Flexible and Robust Gasification Technology with Extraordinary Performance Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engin*, (2014).
- [147] M. Bolhàr-Nordenkampf, R. Rauch, K. Bosch, C. Aichernig, and H. Hofbauer, *Biomass CHP Plant Güssing – Using Gasification for Power Generation*, Proceeding 2nd Reg. Conf. Energy Technol. Towar. a Clean Environ. **3**, 566 (2003).

- [148] J. Ahrenfeldt, T. P. Thomsen, U. Henriksen, and L. R. Clausen, *Biomass Gasification Cogeneration - A Review of State of the Art Technology and near Future Perspectives*, *Appl. Therm. Eng.* **50**, 1407 (2013).
- [149] G. Mauviel, *Modélisation de La Conversion Thermochimique de La Biomasse*, Université de Lorraine, 2017.
- [150] E. J. Leijenhorst, W. Wolters, B. Van De Beld, and W. Prins, *Staged Biomass Gasification by Autothermal Catalytic Reforming of Fast Pyrolysis Vapors*, *Energy and Fuels* **29**, 7395 (2015).
- [151] F. NOZAHIC, *Production de Gaz de Synthèse Par Interactions à Haute Température Du Gaz, Des Goudrons et Du Résidu Carboné Issus de La Pyrolyse de Biomasses*, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2008.
- [152] A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, and M. Olazar, *Evaluation of Thermochemical Routes for Hydrogen Production from Biomass: A Review*, *Energy Convers. Manag.* **165**, 696 (2018).

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1	Biomasses sélectionnées.....	61
2.2	Propriétés physico-chimiques.....	62
2.2.1	Analyse immédiate.....	62
2.2.2	Analyse ultime.....	64
2.2.3	Détermination du pouvoir calorifique inférieur.....	65
2.2.4	Analyse macromoléculaire.....	65
2.2.5	Analyse des éléments minéraux.....	66
2.3	Procédé de pyrogazéification.....	68
2.3.1	Four tournant.....	68
2.3.2	Réacteur tubulaire.....	72
2.3.3	Nouveau procédé de pyrogazéification.....	73
2.4	Protocoles expérimentaux.....	76
2.4.1	Pyrolyse en four tournant.....	76
2.4.2	Craquage/reformage dans le réacteur tubulaire.....	77
2.5	Quantification et analyse des produits de la pyrolyse et du craquage/reformage.....	78
2.5.1	Échantillonnage et analyse des gaz.....	78
2.5.2	Bilan massique sur les procédés de pyrolyse et pyrogazéification.....	80
2.5.3	Analyse des gaz permanents.....	83
2.5.4	Analyse des condensables.....	84
2.5.5	Analyse des résidus solides.....	86
	Bibliographie.....	87

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Ce chapitre vise à décrire les matériels et les procédures expérimentales utilisés dans ce travail. Dans une première section, les biomasses sélectionnées et les procédures de la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques sont présentées. La seconde section est scindée en deux parties. La première partie décrit le procédé de pyrogazéification et la seconde est dédiée aux procédures expérimentales suivies par les tests de pyrolyse et de pyrogazéification, et par l'échantillonnage des produits. Et enfin, les techniques de caractérisation des différents produits seront présentées dans la dernière section.

2.1 Biomasses sélectionnées

Dans le cadre du projet *Biosyp*, L'entreprise Agri2000 a fourni 10 big-bags de broyat de déchets verts au centre RAPSODEE. Ce broyat ne contenait pas de tonte ni de feuille, mais était issu principalement de petites branches. Afin de faciliter l'écoulement, ce broyat a été transformé en granulés à la RAGT Energie (Albi) par Maxime ROJAS. La quantité produite de granulés a été de 1,5 t. Par ailleurs, des granulés de bois ont été choisis pour servir de matériau de référence. Les granulés de bois ont été achetés sur le marché local (S.C.A de Déshydratation de la Haute-Seine). Ils résultent de la granulation d'un mélange de sciures de bois de hêtre et de chêne. Les deux biomasses sont présentées sur la Figure 18.



Figure 18 : Biomasses sélectionnées

Leurs dimensions ont été déterminées par mesure au pied à coulisse sur 400 granulés de bois et de déchets verts. Le diamètre moyen est de 6 mm et la répartition des longueurs est présentée

sur la Figure 19. Il apparaît que plus 80 % des granulés ont une longueur comprise entre 6 et 15 mm.

La masse volumique apparente des granulés de déchets verts est de 624 kg/m^3 et celle des granulés de bois est de 688 kg/m^3 .

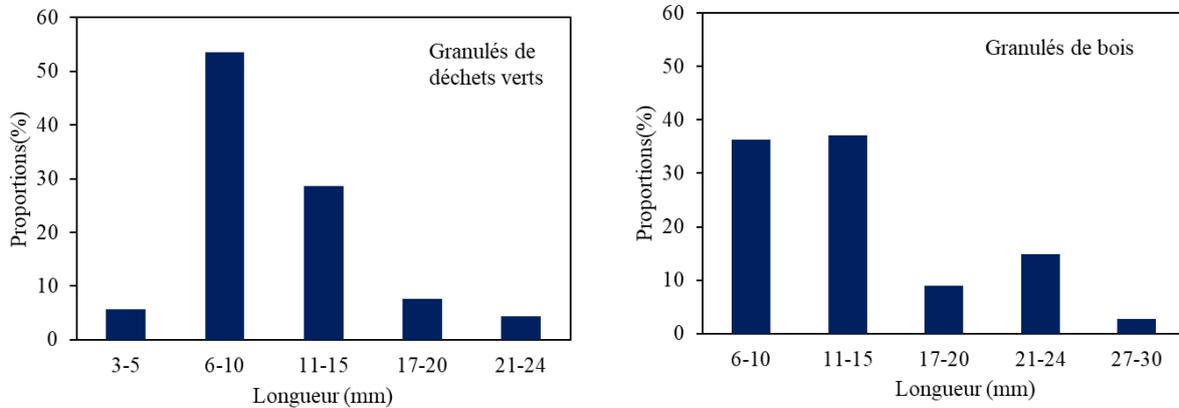


Figure 19 : Distribution des longueurs de granulés

2.2 Propriétés physico-chimiques

Les biomasses ont été caractérisées par diverses analyses :

- Analyse immédiate
- Analyse ultime
- Analyse macromoléculaire
- Analyse des éléments minéraux
- Détermination du pouvoir calorifique inférieur

2.2.1 Analyse immédiate

L'analyse immédiate concerne la teneur en : eau, matières volatiles, cendres et carbone fixe. Les mesures ont été répétées trois fois.

2.2.1.1 La teneur en eau

La teneur en eau représente le taux d'humidité totale d'un échantillon après séchage complet à 105°C . Elle a été déterminée selon la Norme Française NF ISO 18134. 1 à 2 g de l'échantillon

est placé à l'étuve à 105°C pendant au moins 2h. La teneur en eau est exprimée en pourcentage massique sur base humide et est calculée à partir de l'équation 2.1:

$$W(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad 2.1$$

m_1 : masse du creuset vide

m_2 : la masse du creuset avec l'échantillon avant séchage

m_3 : masse du creuset avec l'échantillon après séchage, en grammes

2.2.1.2 Le taux de matières volatiles

Les matières volatiles sont les composés qui échappent de la matrice solide en passant à l'état gazeux lorsqu'une biomasse est soumise à une haute température sous atmosphère inerte. Le taux de matières volatiles est déterminé suivant la norme Française NF ISO 18123. Elle consiste à mettre dans un creuset fermé 1 g de l'échantillon et à le placer dans un four à moufle à 900°C pendant 7 min. Le taux de matières volatiles est le rapport entre la masse des composés perdus et la masse de la biomasse brute ou sèche. Le calcul est fait :

$$MV(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad 2.2$$

m_1 : masse du creuset à vide avec son couvercle

m_2 : la masse du creuset avec son couvercle et avec l'échantillon sec

m_3 : masse du creuset avec son couvercle et le résidu

2.2.1.3 Le taux de cendres

Le taux de cendres est le pourcentage en masse des cendres dans une biomasse. Le taux de cendres a été déterminé en utilisant la norme Française NF ISO 18122. Elle consiste à placer 1 g de l'échantillon dans un creuset et puis dans un four à moufle. Ensuite, la température du four à moufle est portée à 250 °C pendant 60 minutes, puis de 250 °C à 550 °C pendant une 2^{ème} période de 60 minutes puis, on maintient à cette température pendant au moins 60 minutes. Le taux de cendre est calculé avec l'équation 2.3 :

$$MM(\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad 2.3$$

m_1 : masse du creuset à vide

m_2 : la masse du creuset et avec l'échantillon sec

m_3 : masse du creuset avec les cendres

2.2.1.4 Le taux de carbone fixe

Le taux de carbone fixe est la quantité de carbone restante après avoir éliminé l'humidité, les matières volatiles et les cendres. Il diffère du carbone total qui est la somme du carbone fixe et du carbone contenu dans les matières volatiles. Dans notre cas, le taux de carbone fixe est calculé à travers l'équation 2.4 :

$$CF(\%) = 100 - (MV + MM) \quad 2.4$$

2.2.2 Analyse ultime

Elle a été réalisée avec l'analyseur Flash 2000 du centre RAPSODEE. Le but est de quantifier la teneur (% massique) en carbone (C), hydrogène (H), azote (N), oxygène (O) et soufre (S). Elle est réalisée selon la norme ISO 29541. Environ 3 mg de l'échantillon séché sont placés dans un creuset en aluminium. Ce creuset est correctement fermé et placé sur un plateau porte échantillons. La combustion de l'échantillon à 950°C permet de déterminer les taux de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N) et de soufre (S). La pyrolyse de l'échantillon à 1070°C permet de déterminer l'oxygène (O). Cependant, dans cette étude, le taux d'oxygène a été déterminé par différence. Le calcul se fait avec l'équation 2.5 :

$$C + H + O + N + S + MM = 100\% \quad 2.5$$

Le calcul, sur base sèche et sans les cendres (noté couramment *daf* en anglais), s'effectue avec les équations 2.6 à 2.10 :

$$C_{daf} = \frac{100C}{100 - MM} \% \quad 2.6$$

$$H_{daf} = \frac{100H}{100 - MM} \% \quad 2.7$$

$$N_{daf} = \frac{100N}{100 - MM} \% \quad 2.8$$

$$S_{daf} = \frac{100S}{100 - MM} \% \quad 2.9$$

$$C_{daf} + H_{daf} + O_{daf} + N_{daf} + S_{daf} = 100 \quad 2.10$$

2.2.3 Détermination du pouvoir calorifique inférieur

La bombe calorimétrique IKA C5000 a été utilisée pour déterminer le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des différents échantillons. Environ 500 mg de l'échantillon séché est introduit dans la bombe calorimétrique et subit une combustion complète. La quantité de chaleur dégagée entraîne une élévation de la température de l'eau, permettant de déterminer le PCS (kJ/kg). Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est déterminé par calcul avec 2.11 :

$$PCI = PCS - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{W}{100} \right) \quad 2.11$$

h_g : la chaleur latente de l'eau à 25°C et 1 bar, 2260 kJ /kg

H : le taux d'hydrogène dans l'échantillon, % massique

W : la teneur en eau dans l'échantillon, % massique sur base sèche

2.2.4 Analyse macromoléculaire

La détermination des composants macromoléculaires des biomasses a été effectuée à partir du protocole décrit par François Collard [1], avec quelques adaptations réalisées en prenant en compte des éléments spécifiés dans le protocole du Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant de 2iE. Les différentes étapes du protocole adopté sont décrites ci-dessous.

Les biomasses ont été préalablement finement broyées, tamisées à 0,5 mm et séchées pendant 24h à l'étuve à 105°C. Les différentes quantifications ont été répétées deux fois.

2.2.4.1 Quantification de la teneur en extractibles

Les extractibles sont extraits à partir de 3 g de l'échantillon de biomasse en utilisant 200 ml d'acétone et un extracteur soxhlet pendant 6 h. Le résidu séché est mélangé à de l'eau distillée dans un ballon surmonté d'un système de reflux, est porté à ébullition pendant 1h. Après filtration sur Büchner, le résidu final est séché à 105°C dans l'étuve et pesé pour obtenir la masse (m_1). La teneur en extractibles est calculée à partir de la perte de masse de l'échantillon lors de l'extraction suivant 2.12 :

$$E_x = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad 2.12$$

m_0 : la masse initiale

m_1 : la masse finale

Le résidu de l'échantillon de biomasse ainsi obtenu est utilisé pour la détermination des teneurs en hémicelluloses et en lignine.

2.2.4.2 Quantification de la teneur en hémicelluloses

Un volume de 150 ml d'une solution de NaOH concentrée à 20 g/l est ajouté à 1 g (m_2) de résidu de biomasse après extraction des extractibles. Le mélange, placé dans un ballon surmonté d'un système de reflux, est porté à ébullition pendant 3,5 h. le résidu obtenu est filtré sur Büchner, lavé sur filtre 4 fois avec 150 ml d'eau distillée pour éliminer les ions Na^+ , séché à 105°C et pesé (m_3). La teneur en hémicelluloses est calculée avec 2.13 :

$$H_x = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times (100 - E_x) \quad 2.13$$

m_2 : la masse après extraction des extractibles

m_3 : la masse finale

2.2.4.3 Quantification de la teneur en lignine

Un volume de 30 ml d'une solution d'acide sulfurique à 72% est lentement versé sur un 1 g de résidu de biomasse après extraction des extractibles. Le mélange est conservé au réfrigérateur à 7°C pendant 24h. Ensuite, 300 ml d'eau distillée sont ajoutés et le mélange a été porté à ébullition pendant 1h. Enfin, le résidu est filtré sur Büchner, lavé sur filtre trois fois avec 150 ml d'eau distillée pour éliminer les ions sulfate. Pour obtenir la masse (m_5), le résidu est séché à 105°C et pesé. La teneur en lignine est déterminée selon 2.14 :

$$L_x = \frac{m_5}{m_4} (100 - E_x) \quad 2.14$$

m_4 : la masse après extraction des extractibles

m_5 : la masse finale

2.2.4.4 Quantification de la teneur en cellulose

La teneur en cellulose est déduite par différence selon 2.15.

$$C_x = 100 - (H_x + L_x + E_x) \quad 2.15$$

2.2.5 Analyse des éléments minéraux

Pour déterminer la quantité des éléments inorganiques des biomasses, 150 mg d'échantillon finement broyé et séché sont immergés dans 1,5 ml d'eau oxygénée, 4ml d'acide nitrique et 0,5 ml d'acide fluorhydrique. Le mélange est mis dans un flacon en téflon, puis dans un réacteur étanche. L'ensemble est placé dans un bloc de chauffage électrique pendant 24h à 220°C. La solution obtenue est diluée avec l'eau minéralisée pour atteindre un volume de 50 mL. Le

dosage des éléments inorganiques est effectué par spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-OES). L'appareil utilisé au laboratoire est un HORIBA Jobin Yvon Ultima 2. Sur la base des données de la littérature, nous avons dosé : Ca, Cu, Fe, K, Mn, Si, Ti. Des solutions étalons sont analysées en même temps que les solutions des échantillons.

Les résultats des différentes analyses sont présentés dans le Tableau 11. La différence principale est la teneur en cendres. D'une part, les déchets verts ont une teneur en cendres (2,69%) 3 fois supérieure à celle du bois (0,88%). Et d'autre part, les déchets verts contiennent 2 fois plus de calcium, 4 fois plus de fer, 2 fois plus de potassium et 10 fois plus de silicium que le bois.

Tableau 11 : Composition organique des biomasses étudiées

Analyses	Paramètres	Déchets verts	Bois
Analyse immédiate (% massique)	Taux d'humidité	7,32	7,75
	Taux de matières volatiles ^a	79,31	82,5
	Taux de carbone fixe ^a	18,0	16,65
	Taux de cendres ^a	2,69	0,88
Analyse élémentaire (% massique sur base sèche, sans les cendres)	Carbone	50,20	49,76
	Hydrogène	5,76	5,96
	Oxygène ^b	43,86	44,14
	Azote	0,36	0,14
	H/C	1,38	1,44
	O/C	0,65	0,67
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg de biomasse sèche)	PCI	17,94	18,13
Analyses des minéraux (mg/kg de biomasse sèche)	Ca	2070	838
	K	164	94
	Mg	220	46
	Fe	392	89
	Si	1218	128
Composition macromoléculaire (% massique)	Cellulose ^b	39,36	37,64
	Hémicelluloses	24,05	26,26
	Lignine	27,78	26,08
	Extractives	8,81	9,99

^a sur base sèche, ^b obtenue par différence

2.3 Procédé de pyrogazéification

Le centre Rapsodee d'IMT-Mines Albi dispose d'un four tournant d'une capacité de 1 à 10 kg/h et d'un réacteur tubulaire d'une capacité de 0,03 à 0,5 kg/h. Dans cette thèse, on a réalisé leur couplage, avec un artifice sur les débits : on ne craque/reforme pas toutes les matières volatiles de pyrolyse.

2.3.1 Four tournant

Le four tournant à l'échelle pilote est constitué d'un cylindre de longueur 4,2 m et de diamètre interne 0,21 m. L'intérieur du cylindre est équipé d'une grille métallique amovible à la paroi qui évite le glissement de la charge. La partie centrale du cylindre est insérée dans cinq coquilles chauffantes comme présenté sur la Figure 20. Chaque coquille a une longueur de 0,5 m, soit une longueur totale chauffée de 2,5 m. Chaque zone est chauffée électriquement et indépendamment les unes des autres. Deux thermocouples (un de régulation et un de sécurité) sont placés proche de la paroi externe du cylindre en rotation et offrent donc la possibilité d'imposer des températures de consigne différentes dans chacune des zones. La puissance délivrable dans chacune des 2 zones d'extrémité (zone 1 et zone 2) est de 10,8 kW, et celle des zones 2, 3 et 4 est de 5,4 kW (Figure 21). La température maximale est de 1000°C en consigne. La vitesse rotation du tube varie entre 0,5 et 21 tr/min et est assurée par un moteur électrique. L'ensemble du four peut être incliné par rapport à l'horizontal de 0 à 7°. Le four tournant a une trémie d'une capacité de 26 kg. La biomasse introduite dans la trémie, hermétiquement fermée par la suite, est convoyée jusqu'à l'entrée du cylindre par un couloir vibrant dont l'amplitude de vibration est réglable afin d'ajuster le débit. Le couloir vibrant et la trémie sont reliés à l'entrée du four par un manchon souple. La trémie et le couloir vibrant reposent sur une balance qui est connectée à un ordinateur. Cette balance a une précision de 0,2 g pour une portée maximale de 300 kg (à vide, le système pèse plus de 180 kg). À l'autre extrémité du cylindre, il y a deux sorties : l'une pour des résidus solides et l'autre pour les matières volatiles. Le caisson de sortie est tracé thermiquement à 200°C afin d'éviter la condensation des goudrons. Il est important de noter que le cylindre réacteur n'est pas équipé d'un diaphragme en sortie, ni de relevelers.

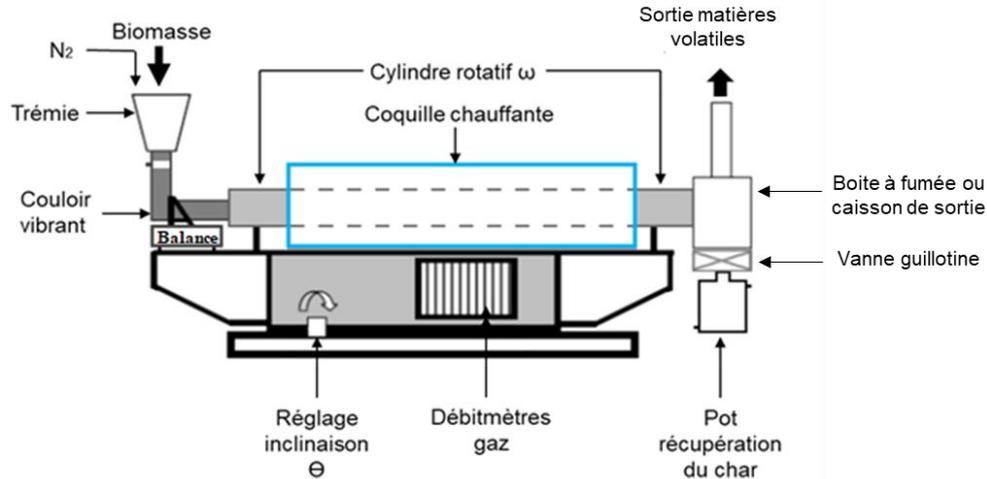


Figure 20 : Représentation schématique du four tournant

La température dans le lit de particules et des gaz est connue grâce à 3 thermocouples (Figure 21). Les trois thermocouples sont amenés via une canne fixe au niveau des zones de chauffe 3, 4 et dans le caisson de sortie et leur position est connue. Les thermocouples T_4 (dans le lit), T_5 et T_6 sont à 2,4 m, 1,12 m, et 0,18 m de la sortie du four.

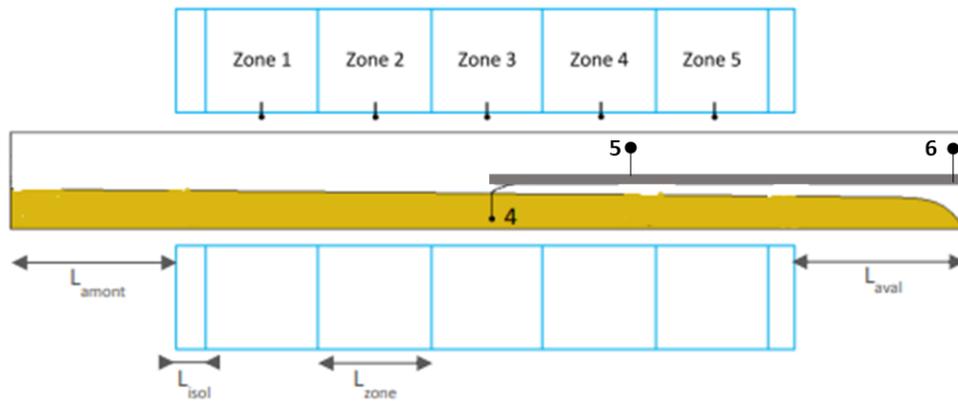


Figure 21 : Position des thermocouples dans le four tournant

La Figure 22 présente l'évolution de la température des thermocouples T_4 , T_5 et T_6 . La température des gaz donnée par le thermocouple T_5 est inférieure d'environ 100°C par rapport à la consigne.

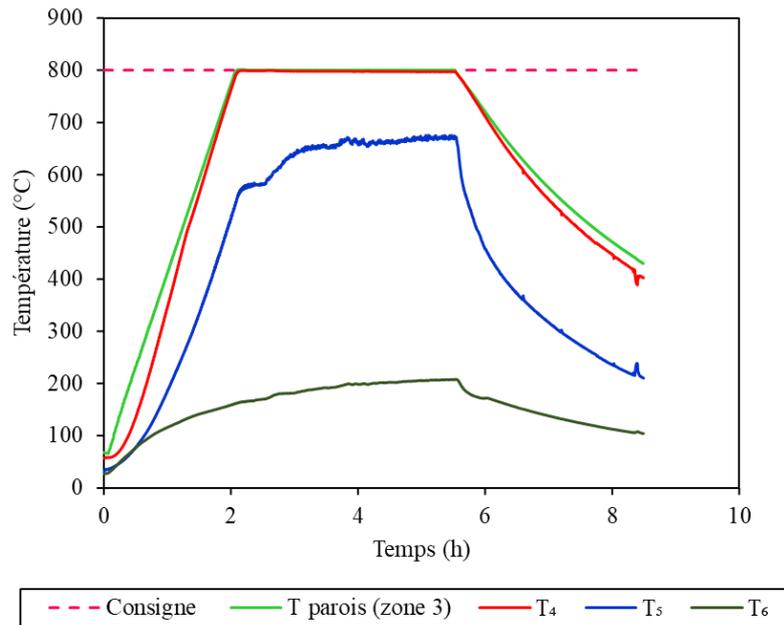


Figure 22 : Évolution de la température au cours d'un essai de pyrolyse à 800°C

2.3.1.1 Alimentation du four tournant

Un débit d'alimentation de granulés de 6 kg/h a été choisi. La régulation est assurée par un doseur pondéral. La masse des granulés dans la trémie est mesurée en continu et une boucle de régulation PID a été implémentée afin de commander l'amplitude de vibration du couloir vibrant. L'amplitude de sortie n'était pas identique pour les deux biomasses : 75% au maximum pour les granulés de déchets verts et 35% pour les granulés de bois. Ainsi la régulation du débit s'est faite avec une précision de ± 10 g/h.

2.3.1.2 Détermination du temps de séjour du solide et du taux de remplissage du four à froid

Les principaux paramètres qui influencent le temps de séjour des particules dans les fours tournants sont la vitesse de rotation ω , l'angle d'inclinaison α , le débit d'alimentation et les propriétés rhéologiques de la charge. Dans cette étude, les influences de la vitesse de rotation et de l'angle d'inclinaison sur le temps de séjour des particules à froid, pour un même débit d'alimentation sont étudiées. Dans la littérature, la vitesse de rotation varie de 1 à 5 tr/min et l'angle d'inclinaison de 1 à 3° et ces gammes sont proches de celles utilisées à l'échelle industrielle [2]. Nous avons travaillé dans une gamme similaire, c'est-à-dire avec une la vitesse de rotation variant entre 2 et 3 tr/min, et des angles d'inclinaison de 1,5, 2 et 3°. Nous avons constaté que lorsque la vitesse de rotation est supérieure à 3 tr/min ou l'angle d'inclinaison

supérieur à 3°, la régulation du débit d'alimentation ne se fait pas correctement. Nous n'avons pas trouvé une explication plausible à cette observation.

Il existe un nombre important de relations et de méthodes permettant d'estimer le temps de séjour moyen du solide dans un four tournant [3–8]. On peut citer les approches basées sur le calcul de débit volumique et du profil de chargement en régime stationnaire, la modélisation des vitesses d'écoulement, statistique ou rhéologique. Dans cette étude, le temps de séjour moyen a été expérimentalement déterminé par la technique des traceurs, en supposant que le temps de séjour est normalement distribué [3,8].

Les expériences de détermination du temps de séjour moyen ont été réalisées avec 50 granulés, colorés en bleu avec une encre de traçage et séchés pendant une semaine à l'air libre et à l'étuve à 105°C (Figure 23). Étant donnée la faible quantité de l'encre, il a été supposé que celle-ci ne modifie pas la masse des granulés. Une fois le régime permanent atteint (quand le débit massique de granulés à la sortie est égal au débit d'entrée, soit 6 kg/h \pm 10 g/h), 50 granulés colorés sont introduits simultanément dans le couloir vibrant et récupérés à la sortie, donnant ainsi une courbe de distribution des temps de séjour. Les mesures ont été effectuées deux fois.



Figure 23 : Traceurs colorés utilisés pour la détermination du temps de séjour

Le taux de remplissage du four a été déterminé suivant la méthode utilisée par Descoins [9]. Elle se présente comme suit :

- Alimentation du four tournant en biomasse (6kg/h).
- Arrêt de l'alimentation lorsque le régime permanent est atteint
- Vidange du four et pesée du contenu

- Le taux de remplissage total (X_T) est calculé selon cette expression :

$$X_T = \frac{m_s}{\rho_s \pi R^2 L} \quad 2.16$$

Où m_s est la masse restant dans le cylindre lorsque le four est arrêté, R est le rayon du cylindre, L sa longueur et ρ_s est la masse volumique des granulés.

Le temps de séjour et le taux de remplissage déterminés dans différentes conditions pour les deux biomasses sont résumés dans le Tableau 12. Nous avons décidé de travailler dans des conditions proches de celles de l'industrie, des temps de séjour inférieurs à 1 h. Pour une vitesse de rotation de 3 tr/min et un angle d'inclinaison de 3°, les granulés de déchets verts et de bois ont des temps de séjour moyen de 41,3 min et 38,5 min respectivement. Donc ce couple de paramètres a été retenu pour la suite des travaux.

Tableau 12 : Résultats des temps de séjour et des taux de remplissage

Paramètres			Granulés de chêne		Granulés de déchets verts	
$\alpha(^{\circ})$	ω (tr/min)	Q (kg/h)	X_T (%)	t_m (min)	X_T (%)	t_m (min)
1,5	2	6	7,0	83,6	8,1	85,7
2	3	6	3,7	57,9	4,2	56,1
3	2	6	3,7	46,2	4,3	59,3
1,5	3	6	4,6	58,4	5,2	55,9
2	2	6	5,5	63,5	5,9	77,4
3	3	6	2,4	38,5	2,5	41,3

2.3.2 Réacteur tubulaire

Le réacteur tubulaire est composé d'un tube en alumine chauffé par des résistances électriques d'une puissance totale de 18 kW réparties en trois zones de chauffage indépendantes. Il est isolé thermiquement et peut fonctionner jusqu'à une température de 1600°C. Le tube a un diamètre interne de 7,5 cm et une longueur totale de 2,3 m. La zone de réaction isotherme a une longueur de 1m [10]. Au-dessus du tube, un préchauffeur électrique constitué de résistances d'un total 2,5 kW permet de préchauffer les gaz réactifs à 850°C (Figure 24). Il est possible d'injecter de la vapeur d'eau dans le réacteur.

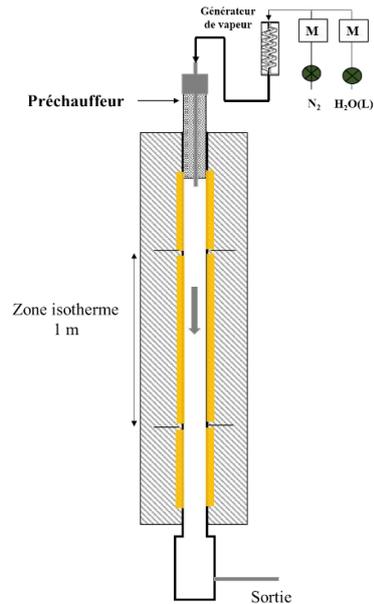


Figure 24 : Représentation schématique du réacteur tubulaire

Le préchauffeur initialement installé était constitué de doigts de gants en céramique. Il était fragile et posait des problèmes d'étanchéité. Il a été remplacé par un autre préchauffeur en acier inox (Figure 25).

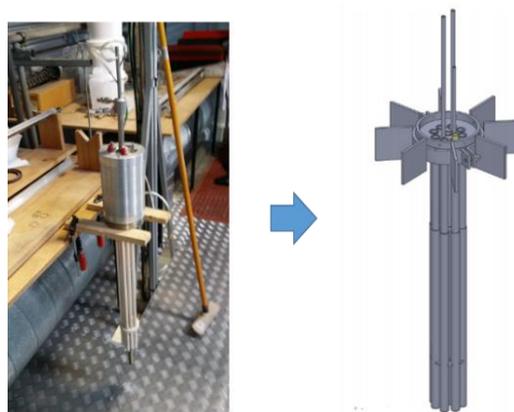


Figure 25 : À gauche : ancien préchauffeur en céramique. À droite : nouveau préchauffeur en l'acier inox

2.3.3 Nouveau procédé de pyrogazéification

Dans le cadre du projet Biosyp et de ce travail, il a été décidé de coupler les deux réacteurs afin d'en faire un procédé de pyrogazéification. Le procédé est constitué de deux étapes :

- Une étape de pyrolyse de biomasse réalisée en four tournant

- Une étape de craquage/ reformage des matières volatiles issues de la pyrolyse. Cette étape est réalisée dans le réacteur tubulaire et avec seulement une partie des matières volatiles

La Figure 27 montre le four tournant interconnecté au réacteur tubulaire par une ligne tracée thermiquement à 400°C (longueur 2x5 mètres et diamètre interne de 10 mm). De plus, nous avons installé une vanne de couplage et un filtre à particules, tous deux tracés à 400°C. D'autres équipements ont été ajoutés en aval du réacteur tubulaire. Il s'agit d'un piège à suies et d'un premier piège à vapeur d'eau, d'un condenseur de vapeur d'eau, d'une pompe de 30 L/min, d'un compteur de gaz à tambour (de la marque Ritter et de type TG 20) et d'une vanne de sortie. Pour prévenir tout risque d'explosion, deux arrête-flammes de classe C ont été placés avant le condenseur et après la vanne de sortie. Les produits des deux réacteurs sont envoyés à la post-combustion pour être brûlés. La ligne qui relie le four tournant à la post-combustion est tracée à 350°C pour éviter la condensation des goudrons.

- Les particules dans les matières volatiles sont piégées dans le filtre à particules constitué de laine de verre. Un piquage (prélèvement 1) est installé sur la sortie de ce filtre de manière à permettre le prélèvement des matières volatiles issues de la pyrolyse.
- La vanne de couplage est une vanne à boisseau sphérique permettant d'isoler de manière étanche chacun des deux réacteurs.
- Le piège à suies était initialement constitué d'un lit de billes d'alumine. Nous avons finalement opté pour une cartouche filtrante de longueur 117,8 mm et diamètre interne de 25,5 pour gagner en efficacité. Celle-ci est placée dans un porte filtre métallique. L'épaisseur du gâteau de suies collecté peut atteindre 3 à 5 mm sans pour autant empêcher le gaz de passer (Figure 26).
- Le piquage (prélèvement 2) placé immédiatement après le piège à suies, permet d'échantillonner les gaz après craquage/reformage.
- Le premier piège à vapeur d'eau est un lit d'alumine. Il a été placé pour éviter la condensation de la vapeur d'eau dans l'arrête flamme.
- La pompe assure le débit de gaz dans le réacteur tubulaire. Le débit assuré peut être régulé soit manuellement à la vanne à boisseau sphérique, soit automatiquement grâce au variateur.

- Le compteur de gaz à tambour donne le débit volumique et le volume cumulé de syngaz à la sortie de réacteur tubulaire. Nous appellerons dans la suite (\dot{V}_{syngaz}) le débit volumique de syngaz.



Figure 26 : À gauche la cartouche avant utilisation. À droite la cartouche après utilisation

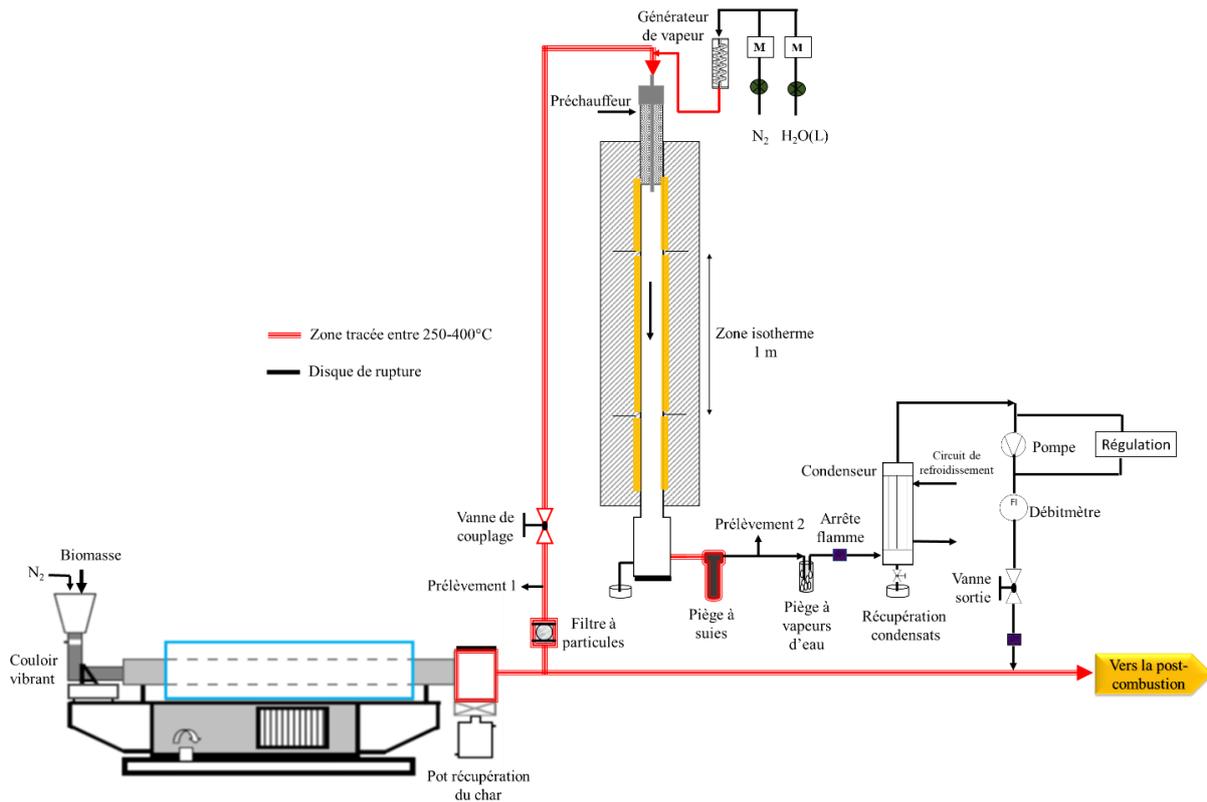


Figure 27 : Représentation schématique du procédé de pyrogazéification

2.4 Protocoles expérimentaux

Le protocole expérimental pour réaliser les essais de pyrogazéification est présenté sur la Figure 28.

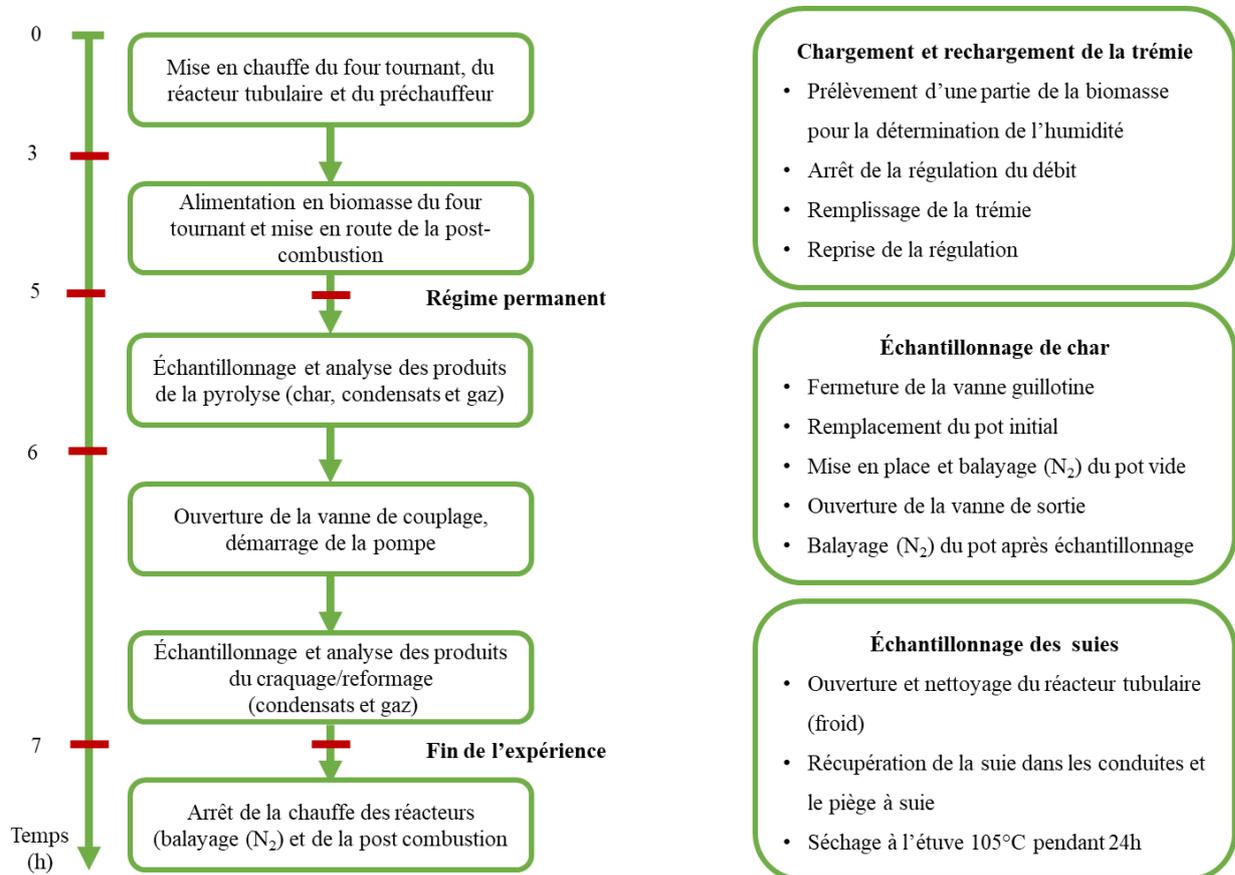


Figure 28 : Les différentes étapes du déroulement des essais de pyrogazéification

2.4.1 Pyrolyse en four tournant

La pyrolyse de biomasse a été effectuée dans le four tournant avec une vitesse de 3 tr/min et une inclinaison par rapport à l'horizontale de 3°. Pour les essais, les températures de 700, 800 et 900°C ont été retenues dans un premier temps. La biomasse est introduite avec un débit de 6 kg/h dans le four préalablement porté à la température désirée. La pyrolyse se déroule sous une atmosphère inerte assurée par un débit d'azote de 4 NL/min. Ce débit est régulé à l'aide d'un débitmètre massique brooks (5850 S). L'azote est utilisé aussi comme gaz traceur afin de déterminer les débits des gaz permanents à la sortie du four. Il faut attendre 2h pour atteindre le régime permanent. Après cela débute d'une part l'échantillonnage du char dans le pot dédié, et d'autre part l'échantillonnage et l'analyse des matières volatiles au point de prélèvement 1.

Les tests de pyrolyse sont répétés deux fois ; l'écart type sur les valeurs de char, de gaz incondensables, de goudrons et d'eau reste globalement inférieur à 5%. Les résultats de la pyrolyse sont présentés au chapitre 3.

2.4.2 Craquage/reformage dans le réacteur tubulaire

Le craquage/reformage d'une partie des matières volatiles de pyrolyse a été effectué dans le réacteur tubulaire. Nous avons évalué l'efficacité de la conversion des matières volatiles en syngaz à différentes températures de craquage/reformage dans le réacteur tubulaire, pour différents temps de séjour des gaz. L'effet de l'ajout de vapeur d'eau a été également étudié. Les conditions des essais sont présentées dans le Tableau 13. On appellera S/B, le rapport entre la quantité de vapeur d'eau et celle de biomasse.

Le prélèvement d'une partie des matières volatiles de la pyrolyse du four tournant envoyé au réacteur tubulaire a été fait à l'aide de la pompe décrite précédemment. Le débit volumique et le volume cumulé de syngaz à la sortie du réacteur tubulaire sont donnés par le compteur de gaz à tambour. Le temps de séjour du syngaz dans le réacteur tubulaire est estimé à partir du débit de syngaz et en prenant en compte une zone isotherme de 1 m. Un échantillonnage et une analyse des produits sont réalisés au point de prélèvement 2 afin de les quantifier et qualifier. Les gaz sont analysés en continu par la micro-GC. Les suies sont piégées par une cartouche filtrante chauffée. Compte tenu de la complexité de l'opération, un seul essai a été répété.

Tableau 13 : conditions des essais de craquage/reformage

Température	1200°C et 1300°C
Temps de séjour des gaz	5 et 10 s
S/B	0,2 et 0,5

2.5 Quantification et analyse des produits de la pyrolyse et du craquage/reformage

2.5.1 Échantillonnage et analyse des gaz

Nous avons conçu et mis au point, dans le cadre cette thèse, une ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz à la sortie des réacteurs (de pyrolyse et du craquage/reformage) (Figure 29). Cette ligne permet de prélever une partie des produits gazeux en sortie de chaque réacteur, de condenser les goudrons et l'eau dans l'isopropanol, et ensuite d'analyser en continu les gaz permanents.



Figure 29 : Ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz

Un schéma de la ligne d'échantillonnage est présenté sur la Figure 30. La ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz est constituée :

- d'un filtre à particules ;
- d'une ligne tracée électriquement ;
- de six flacons laveurs ;
- d'un bain thermostaté à -20°C ;
- d'une pompe ;
- d'un rotamètre ;
- d'un compteur volumétrique à gaz ;

- d'une micro-GC connectée à un ordinateur.

L'échantillonnage des gaz en sortie de chaque réacteur est fait à l'aide de la pompe à débit constant. Le débit prélevé est réglé avec le rotamètre. Selon la norme CEN/TS 15439, le débit d'échantillonnage doit être compris entre 1,6 et 10 NL/min. Nous avons choisi de travailler avec un débit de 2 L/min pour optimiser le piégeage des goudrons et l'eau dans les bulleurs. Les gaz prélevés passent à travers une ligne tracée électriquement pour éviter la condensation des goudrons et de l'eau. Ensuite, ils traversent six flacons laveurs en série afin de piéger les condensables. Deux premiers bulleurs contenant de l'isopropanol sont à température ambiante. Trois autres bulleurs dont un vide sont placés dans un bain refroidi à environ -20°C . Le bulleur vide permet de condenser l'isopropanol ou les condensables entraînés par le flux gazeux. Le dernier bulleur est rempli de silicagel afin de piéger les dernières traces d'eau et de protéger la micro-GC et les autres équipements en aval. Enfin, les gaz secs passent par le compteur à gaz, et ils sont analysés en continu par la micro-GC. Nous avons effectué l'échantillonnage des matières volatiles de pyrolyse sur 45 min et de celles du craquage/reformage sur 30 min.

On notera que l'isopropanol utilisé a une teneur en eau initiale inférieure 0,1%. 350 ml d'isopropanol par bulleur ont été utilisés lors de l'échantillonnage des gaz de pyrolyse. À cause de la faible concentration en goudrons dans les gaz après craquage/reformage, nous avons réduit la quantité d'isopropanol pour n'utiliser que 100 ml par bulleur.

Le volume des gaz permanents échantillonnés est mesuré par le compteur volumétrique. La quantité des condensables (eau et goudrons) échantillonnés est déterminée par pesée des bulleurs au début et à la fin de chaque essai. La teneur en eau dans les condensables est immédiatement déterminée par la méthode Karl Fischer. Les solutions contenant les condensables sont ensuite conservées au réfrigérateur à 4°C pour analyse ultérieure.

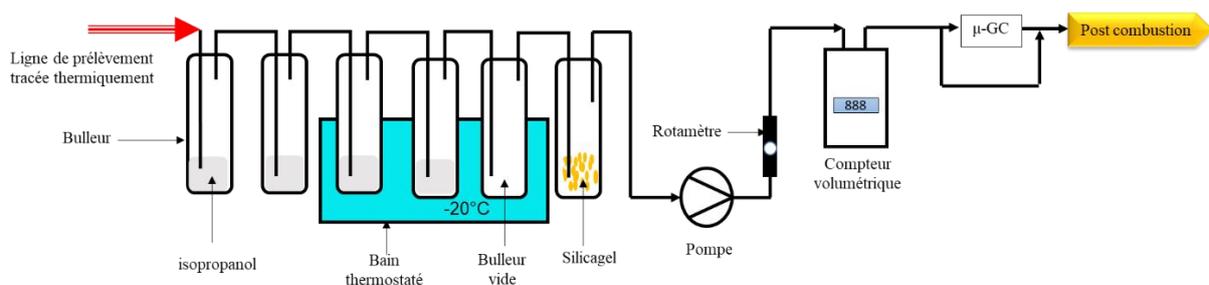


Figure 30 : Représentation schématique de la ligne d'échantillonnage

2.5.2 Bilan massique sur les procédés de pyrolyse et pyrogazéification

Dans cette partie, nous décrivons les calculs qui ont permis d'établir le bilan massique du procédé de la pyrolyse et de la pyrogazéification. D'une part, les débits massiques de gaz permanents, du char, des suies, de goudrons et de l'eau sont déterminés, d'autre part, les rendements massiques en gaz permanents, en char, en suies, en goudrons et en eau sont calculés.

2.5.2.1 Quantification des gaz permanents

- En sortie du four tournant

Le débit massique des gaz permanents en sortie du four tournant est calculé à partir de la composition des gaz et de l'équation de conservation de masse du gaz traceur (2.17). Le rendement en gaz permanents de pyrolyse est calculé suivant l'équation (2.18).

$$\dot{m}_{gp} = \frac{\dot{m}_{N2,e}}{Y_{N2,S}} - \dot{m}_{N2,e} \quad \text{Avec} \quad Y_{N2,S} = \frac{X_{N2}M_{N2}}{\sum_i (X_{i,S}M_i)} \quad 2.17$$

$$R_{gp} = \frac{\dot{m}_{gp}}{\dot{m}_{biomasse_daf}} \quad 2.18$$

$\dot{m}_{N2,e}$ est le débit massique d'azote en entrée, $Y_{N2,S}$ est la fraction massique de l'azote dans les gaz permanents. M_{N2} et M_i sont les masses molaires de l'azote et des autres composés du gaz respectivement. X_{N2} et $X_{i,S}$ sont les fractions molaires de l'azote et des autres gaz respectivement. R_{gp} représente le rendement massique en gaz permanents de la pyrolyse.

$\dot{m}_{biomasse_daf}$ est le débit massique de biomasse sur base sèche et sans les cendres.

- En sortie du réacteur tubulaire
 - Le débit massique du syngaz à la sortie du réacteur tubulaire est déterminé avec la relation 2.19. Le rendement massique en syngaz est donné par l'équation (2.20)

$$\dot{m}_{syngaz} = \dot{V}_{syngaz} \times \rho_{syngaz} \quad 2.19$$

$$R_{\text{syngaz}} = \frac{\dot{m}_{\text{syngaz}}}{\dot{m}_{\text{biomasse_daf}}} \quad 2.20$$

\dot{V}_{syngaz} est le débit volumique de syngaz (Nm³/h)

➤ Le temps de séjour dans le réacteur est déterminé suivant la relation 2.21

$$t_g = \frac{h}{v_g} \quad 2.21$$

Où h (= lm) est la longueur de la zone isotherme. v_g est la vitesse des gaz

➤ Le rapport entre les débits de vapeur d'eau ajoutée et de la biomasse (S/B) est donné par la relation 2.22:

$$S / B = \frac{\dot{m}_{va} + \dot{m}_{hb}}{\dot{m}_{\text{biomasse_daf}}} \quad 2.22$$

\dot{m}_{va} est le débit massique de vapeur d'eau ajoutée, \dot{m}_{hb} est le débit massique correspondant à l'humidité dans la biomasse et $\dot{m}_{\text{biomasse_daf}}$ est le débit massique de la biomasse sur base sèche sans et sans cendres.

2.5.2.2 Quantification des condensables

Les tests préliminaires réalisés avec l'isopropanol ont montré que seulement 0,034% de la quantité utilisée s'évapore lors des essais de la plus grande durée de prélèvement. Nous avons donc supposé que le solvant introduit dans les bulleurs ne s'évapore pas. Le débit moyen des condensables échantillonnés est déterminé par pesées des bulleurs avant et après prélèvement. Le débit de gaz permanents prélevés est donné par le compteur volumique. Le débit massique des condensables à la sortie de chaque réacteur est donné par la relation (2.23) et le rendement massique est calculé par (2.24) :

$$\dot{m}_{\text{cond.}} = \dot{m}_{gp_syngaz} \times \frac{\dot{m}_{\text{cond.,éch}}}{\dot{m}_{gp_syngaz,\text{éch}}} \quad 2.23$$

$$R_{cond.} = \frac{\dot{m}_{cond.} - \dot{m}_{H_2O,hum.}}{\dot{m}_{biomasse_daf}} \text{ avec } \dot{m}_{H_2O,hum.} = \dot{m}_{biomasse,hum.} \times \frac{\%H}{100} \quad 2.24$$

\dot{m}_{gp_syngaz} est le débit massique des gaz permanents de pyrolyse ou du syngaz. $\dot{m}_{gp_syngaz,éch}$ est le débit massique des gaz permanents de pyrolyse ou syngaz échantillonné. $\dot{m}_{biomasse,hum}$ est le débit massique des condensats échantillonnés. $\dot{m}_{H_2O,hum}$ et $\dot{m}_{biomasse,hum}$ sont, respectivement, le débit d'eau issue de l'humidité et le débit de biomasse humide introduite dans le réacteur. H est l'humidité

2.5.2.3 Quantification du char

Le char produit sur les 45 min est récupéré et pesé. Le débit massique de char (kg/min) est calculé suivant (2.25). Le rendement en char est calculé avec (2.26)

$$\dot{m}_{char} = \frac{m_{char}}{45} \quad 2.25$$

$$R_{char} = \frac{\dot{m}_{char} \times (1 - Y_{cendres})}{\dot{m}_{biomasse_daf}} \quad 2.26$$

$Y_{cendres}$ est la teneur en cendres dans le char et $\dot{m}_{biomasse_daf}$ est le débit massique de la biomasse sur base sèche et sans cendres.

2.5.2.4 Quantification des suies

Après chaque essai, les suies sont récupérées dans le réacteur, dans la conduite et dans le piège à suies. On trouve plus de suies dans le piège à suies. Elles sont séchées pendant 12h à 105°C à l'étuve et pesées. Le débit massique des suies (kg/min) est déterminé suivant (2.27). Le rendement massique en suies est calculé avec (2.28)

$$\dot{m}_{suies} = \frac{m_{suies}}{30} \quad 2.27$$

$$R_{suies} = \frac{\dot{m}_{suies}}{\dot{m}_{biomasse_daf}} \quad 2.28$$

2.5.2.5 Débit massique de matières volatiles prélevées au four tournant pour le craquage/reformage

Toutes les matières volatiles issues de la pyrolyse de biomasse ne sont pas envoyées dans le réacteur tubulaire. Le débit de matières volatiles prélevées au four tournant est déterminé en utilisant la loi de la conservation de masse à partir des produits en sortie du réacteur tubulaire (2.29). Le débit massique de biomasse associé au débit massique de matières volatiles prélevées est calculé avec la relation 2.30.

$$\dot{m}_{mv_prélèvéés} = \dot{m}_{syngaz} + \dot{m}_{cond.} + \dot{m}_{suies} \quad 2.29$$

$$\dot{m}_{biomasse} = \frac{\dot{m}_{mv_prélèvéés}}{1 - \frac{R_{char}}{100}} \quad 2.30$$

2.5.2.6 Critères de performance

Le pouvoir calorifique inférieur des gaz de pyrolyse et celui du syngaz sont calculés à partir de la relation :

$$PCI_{gaz} = \sum_i PCI_i \times X_i \quad 2.31$$

PCI_i et X_i sont le pouvoir calorifique inférieur et la fraction volumique de chaque composé du gaz respectivement.

Le rendement sur gaz froid est calculé à partir de l'expression 2.32

$$R_{gaz_froid} = \frac{\dot{m}_{gaz} \times PCI_{gaz}}{\dot{m}_{biomasse_sèche} \times PCI_{biomasse_sèche}} [\%] \quad 2.32$$

2.5.3 Analyse des gaz permanents

Les gaz incondensables à la sortie du four tournant et du réacteur tubulaire sont analysés en continu avec un micro-chromatographe en phase gazeuse (Micro GC), 490c Agilent. Il est équipé de quatre voies avec colonnes indépendantes, et utilise deux gaz vecteurs : l'argon et l'hélium. Il a été étalonné pour déterminer les concentrations en N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂,

C₂H₄, C₂H₆ et C₃H₈, toutes les 180 secondes. La Figure 31 donne un exemple de l'évolution de la composition des gaz en fonction du temps lors de la pyrolyse et du craquage/reformage.

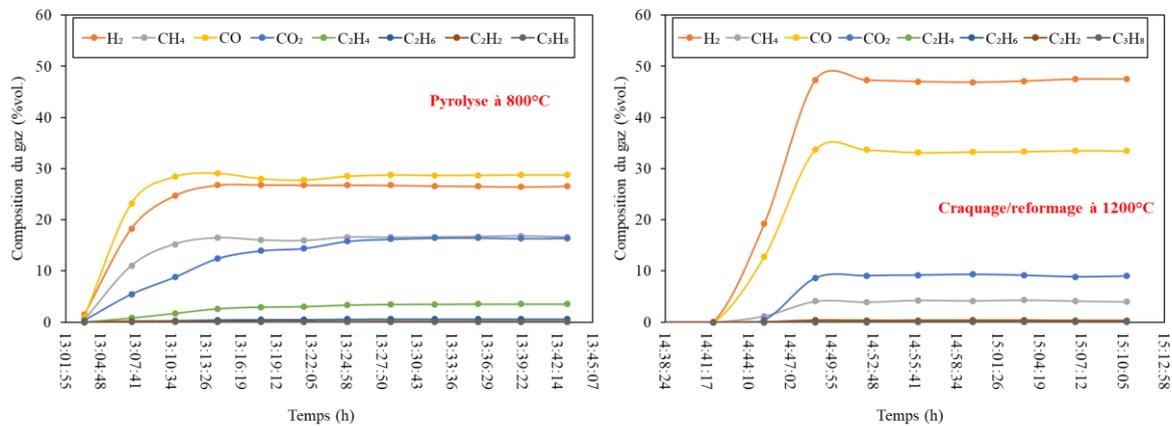


Figure 31 : Évolution de la composition du gaz en fonction du temps. A gauche : pyrolyse à 800°C ; à droite : craquage/reformage à 1200°C)

2.5.4 Analyse des condensables

Les condensables échantillonnés sont analysés d'une part pour mesurer la teneur en eau, et d'autre part pour identifier et quantifier les composés organiques.

2.5.4.1 Analyse de la teneur en eau

La méthode Karl Fischer a été utilisée pour mesurer la teneur en eau dans les condensables. Le titreur volumétrique V30 de METTLER TOLEDO a été utilisé dans ce travail. Il permet de mesurer les teneurs en eau comprises entre 100 ppm et 100%. L'analyse se fait de manière automatique avec comme titrant l'HYDRANAL composite 5 et comme solvant de titration le méthanol sec. Environ 0,5 g du mélange (condensables et isopropanol) est introduit dans la burette contenant le méthanol sec. Le titrant est ajouté automatiquement pour éliminer l'eau. Lorsqu'il n'y a plus d'eau, la teneur en eau (KE) dans le mélange (condensables et isopropanol) est donné par l'appareil. L'étalon HYDRANAL Standard 10 est utilisé avant et après chaque mesure. Le rendement massique des condensables est donc séparé en eau et en goudrons suivant les équations 2.33 et 2.34.

$$R_{eau} = \frac{\dot{m}_{cond} \times \frac{KE}{100} - \dot{m}_{H_2O, hum.}}{\dot{m}_{biomasse_daf}} \quad 2.33$$

$$R_{\text{goudrons}} = \frac{\dot{m}_{\text{cond.}} \times \left(1 - \frac{KE}{100}\right)}{\dot{m}_{\text{biomasse_daf}}} \quad 2.34$$

2.5.4.2 Analyse des goudrons

La composition des goudrons issus de la pyrolyse et du craquage/reformage a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'appareil est de marque Shimadzu GCMS-TQ8030 (Tokyo, Japon). La séparation chromatographique est réalisée dans la colonne Rxi-5Sil MS (30 m x 0,25 mm x 25µm). Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à un débit constant de 3 mL/min. La programmation de la température du four est la suivante : palier de 5 min à 40°C, montée de 40 à 280°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, puis palier à 280°C pendant 2 min. Une injection est faite à 250°C en mode split (volume injecté = 1 µL et rapport split = 1/10). Le spectromètre de masse fonctionne en mode ionisation électronique (énergie d'ionisation de 70 eV). La ligne de transfert et la source d'ions sont chauffées à 260°C et 200°C respectivement.

L'analyse quantitative de la composition des goudrons a été réalisée avec 8 points de gamme avec les concentrations suivantes : 0,5, 2, 4, 8, 10, 15, 20 et 100 µg/ml. Ces points de gamme ont été préparés d'abord avec un mélange de 10 composées (benzène, toluène, m-xylène, p-xylène, styrène, m-crésol, phénol, naphtalène, biphényle et fluorène), puis 4 autres composés ont été ajoutés (phénanthrène, biphénylène, acénaphtylène et fluoranthène). La quantification est obtenue par étalonnage externe, et le mode détection SIM a été effectué avec trois ions de chaque composé.

Les résultats pour les composés quantifiés de la pyrolyse sont ensuite exprimés en g/kg de biomasse sèche sans les cendres (daf), et ceux du craquage/reformage en g/Nm³ de gaz sec, avec les équations 2.35 et 2.36 respectivement.

$$R_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{\text{biomasse_daf}}} \quad 2.35$$

$$C_i = \frac{Cm_i \left[\frac{g}{L} \right] \times V_{\text{Solution}} \left[L \right]}{V_{\text{gaz}} \left[Nm^3 \right]} \left[\frac{g}{Nm^3} \right] \quad 2.36$$

\dot{m}_i est le débit massique de l'espèce. Cm_i est la concentration massique de l'espèce. $V_{solution}$ est le volume de la solution. V_{gaz} est le volume de gaz.

2.5.5 Analyse des résidus solides

Dans cette partie, les différentes analyses ne seront pas détaillées. Le lecteur pourra se référer au Handbook [11].

2.5.5.1 Char de pyrolyse

Le char de pyrolyse a été caractérisé grâce aux analyses immédiate, ultime et élémentaire (CHNS). Le pouvoir calorifique supérieur du char a été déterminé avec la bombe calorimétrique.

2.5.5.2 Suies

Les suies ont été caractérisées avec les analyses MEB (Microscopie Électronique à Balayage), BET et CHNS. On notera que pour l'analyse CHNS, nous avons été amenés à réduire la masse d'échantillon classiquement utilisée (3mg). En effet, avec une masse de 3mg, la combustion est limitée par les transferts de matière et de chaleur. Les valeurs de la teneur en carbone étaient aberrantes. Nous avons donc réalisé ces analyses avec une masse comprise entre 0,5 et 1 mg.

Bibliographie

- [1] F.-X. COLLARD, *Nouvelles Stratégies Catalytiques Pour La Gazéification de La Biomasse : Influence de Métaux Imprégnés Sur Les Mécanismes de Pyrolyse*, (2012).
- [2] A. Boateng and Butterworth-Heinemann, *Rotary Kilns: Transport Phenomena and Transport Processes* (n.d.).
- [3] S. Q. Li, J. H. Yan, R. D. Li, Y. Chi, and K. F. Cen, *Axial Transport and Residence Time of MSW in Rotary Kilns - Part I. Experimental*, Powder Technol. **126**, 217 (2002).
- [4] I. J. Paredes, B. Yohannes, H. N. Emady, F. J. Muzzio, A. Maglio, W. G. Borghard, B. J. Glasser, and A. M. Cuitiño, *Measurement of the Residence Time Distribution of a Cohesive Powder in a Flighted Rotary Kiln*, Chem. Eng. Sci. **191**, 56 (2018).
- [5] A. S. Bongo Njeng, S. Vitu, M. Clause, J. L. Dirion, and M. Debacq, *Effect of Lifter Shape and Operating Parameters on the Flow of Materials in a Pilot Rotary Kiln: Part III. Up-Scaling Considerations and Segregation Analysis*, Powder Technol. **297**, 415 (2016).
- [6] Y. Gao, F. J. Muzzio, and M. G. Ierapetritou, *A Review of the Residence Time Distribution (RTD) Applications in Solid Unit Operations*, Powder Technol. **228**, 416 (2012).
- [7] B. Colin, J. L. Dirion, P. Arlabosse, and S. Salvador, *Wood Chips Flow in a Rotary Kiln: Experiments and Modeling*, Chem. Eng. Res. Des. (2015).
- [8] F. Fantozzi, S. Colantoni, P. Bartocci, and U. Desideri, *Rotary Kiln Slow Pyrolysis for Syngas and Char Production From Biomass and Waste — Part II: Introducing Product Yields in the Energy Balance*, J. Eng. Gas Turbines Power **129**, 908 (2007).
- [9] N. DESCOINS, *Outils de Simulation Des Fours Tournants Dediés à La Pyrolyse de Déchets : Modélisation Dynamique Du Couplage Transport de La Charge-Transferts de Chaleur-Réactions Chimiques*, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003.
- [10] Y. Chhiti, *Non Catalytic Steam Gasification of Wood Bio-Oil*, 2011.
- [11] A. Nzihou, *Handbook on Characterization of Biomass, Biowaste and Related by-Products* (2020).

Chapitre 3 : Étude de la pyrolyse des biomasses en four tournant

3.1	Introduction	89
3.2	Résultats et discussion	89
3.2.1	Effet de la température sur la distribution des produits	90
3.2.2	Effet de la température sur la composition des gaz incondensables	92
3.2.3	Effet de la température sur la composition des goudrons	95
3.2.4	Effet de la température sur les caractéristiques des chars	99
3.3	Conclusion	100
	Bibliographie	102
	Annexes	105

Chapitre 3 : Étude de la pyrolyse des biomasses en four tournant

3.1 Introduction

Le procédé de four tournant a été retenu pour réaliser la pyrolyse dans la chaîne de conversion étudiée dans cette thèse. Ce chapitre vise d'une part à établir les rendements des produits et d'autre part à déterminer leurs caractéristiques. La température a été choisie comme paramètre principal car elle influence à la fois la quantité et la qualité des produits. Nous étudions donc l'effet de la température sur la distribution des produits de la pyrolyse ainsi que sur leur composition. Les températures retenues sont : 700°C, 800°C et 900°C.

Le four tournant a été utilisé dans les conditions suivantes : un angle d'inclinaison de 3° et une vitesse de rotation de 3 tr/min. Ces conditions ont été choisies pour rester dans les gammes couramment observées à l'échelle industrielle (1 à 3° et 1 à 5 tr/min d'après [1]). Le débit d'alimentation de la biomasse était de 6 kg/h. La pyrolyse a été effectuée avec les déchets verts et le bois. Dans ces conditions, les déchets verts et le bois ont des temps de séjour classiques de 41,3 min et 38,5 min respectivement.

Ce chapitre présente donc en détail les résultats des essais réalisés sur la pyrolyse du bois et des déchets verts dans le four tournant pilote à 700°C, 800°C et 900°C.

3.2 Résultats et discussion

Comme vu au chapitre 2, les deux biomasses se différencient par leur teneur en cendres. D'une part, les déchets verts ont une teneur en cendres (2,69%) 3 fois supérieure à celle du bois (0,88%). D'autre part, les déchets verts contiennent 2 fois plus de calcium, 4 fois plus de fer, 2 fois plus de potassium et 10 fois plus de silicium que le bois. Ces éléments inorganiques pourraient avoir un effet catalytique sur les réactions de la pyrolyse. Plusieurs travaux de la littérature ont montré que les métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le potassium, ont un effet catalytique sur les réactions de craquages primaire et secondaire, en augmentant la

production d'hydrogène lors de la pyrolyse [2,3]. En revanche, l'effet inhibiteur du silicium est aussi très souvent souligné dans la littérature [4,5].

Comme illustré sur la Figure 32, on désignera par « biohuiles ou condensables » le mélange eau et goudrons issus de la réaction de pyrolyse. On appellera « matières volatiles » l'ensemble des gaz incondensables ou permanents et des biohuiles.

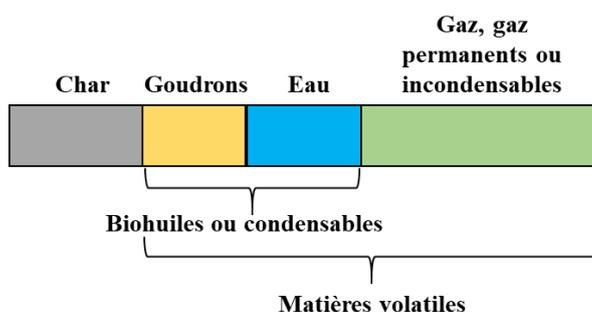


Figure 32 : Terminologie retenue pour désigner les produits de la pyrolyse

Pour tous les tests, les bilans massiques établis selon les méthodes décrites au chapitre 2 bouclent entre 85% et 96%. De tels bilans sont très satisfaisants compte tenu de l'échelle pilote du réacteur. La non-fermeture du bilan peut être attribuée : à la condensation prématurée des goudrons dans les conduites en amont du prélèvement, aux hydrocarbures légers non analysés contenus dans le gaz et à la volatilisation des composés légers contenus dans les solutions (isopropanol, goudrons et eau) lors de la pesée des bulleurs à la température ambiante. Dans ce travail, la condensation prématurée des goudrons a eu lieu essentiellement dans la boîte à fumées (*cf.* Figure 20 du chapitre 2). En effet, celle-ci est tracée électriquement à 200°C seulement à cause du disque de rupture installé à ce niveau. Afin de boucler le bilan massique, nous avons considéré que la quantité manquante est constituée des condensables qui se sont déposés dans la boîte à fumées. Les tests de pyrolyse ont été répétés deux fois pour chaque température.

3.2.1 Effet de la température sur la distribution des produits

La Figure 33 indique la distribution des produits lors de la pyrolyse entre 700°C et 900°C des deux biomasses étudiées. La température indiquée correspond à la température de parois.

Comme attendu, la hausse de la température entraîne l'augmentation du rendement en gaz et une diminution du rendement en goudrons, en eau et en char. Lorsque la température augmente, le rendement en gaz augmente de 44,2 à 60,4% pour les déchets verts, et de 45,3 à 59,4% pour

le bois. Le volume total de gaz est compris entre 0,4 et 0,72 Nm³/kg daf pour les deux biomasses (Tableau 14) . Il est similaire à celui obtenu, dans la même plage de température, par Dufour et al [6].

La pyrolyse des déchets verts génère une quantité de goudrons légèrement supérieure à celle du bois. Le rendement en goudrons diminue avec l'augmentation de la température entre 700 et 900°C de 15,7 à 9,2% lors de la pyrolyse avec les déchets verts, et de 12,1 à 8,1% avec le bois. Les réactions de craquage et reformage des goudrons pourraient expliquer cette diminution. Ceci entraîne une augmentation du rendement en gaz. Une évolution similaire du rendement en gaz et goudrons entre 600 et 900°C a été observée par Ningbo et al [7]. Au-dessus de 800°C, la température n'a plus d'influence sur le craquage et le reformage des goudrons lors de la pyrolyse du bois dans cette étude.

L'eau pyrolytique provient des réactions de pyrolyse (par exemple les réactions de dégradation des goudrons) et de l'humidité de la biomasse. Dans cette étude, le rendement en eau pyrolytique est supérieur à celui des goudrons et diminue avec l'augmentation de la température. Il diminue de 17,6 à 13,5 lors de la pyrolyse des déchets verts et de 22,2 à 15,2% pour le bois entre 700°C et 900°C. Cette diminution peut être attribuée aux réactions de vaporeformage des goudrons et de gazéification du char, qui favorisent la production de gaz. Une tendance similaire a été observée dans la littérature [8].

Le rendement massique en char diminue de 22,4 à 16,9% pour les déchets verts et de 20,4 à 17,1% pour le bois entre 700°C et 900°C. Cette diminution peut être attribuée aux réactions de gazéification à la vapeur d'eau et au CO₂. Les rendements massiques en char dans ce travail sont très similaires à ceux de la littérature [8–10]

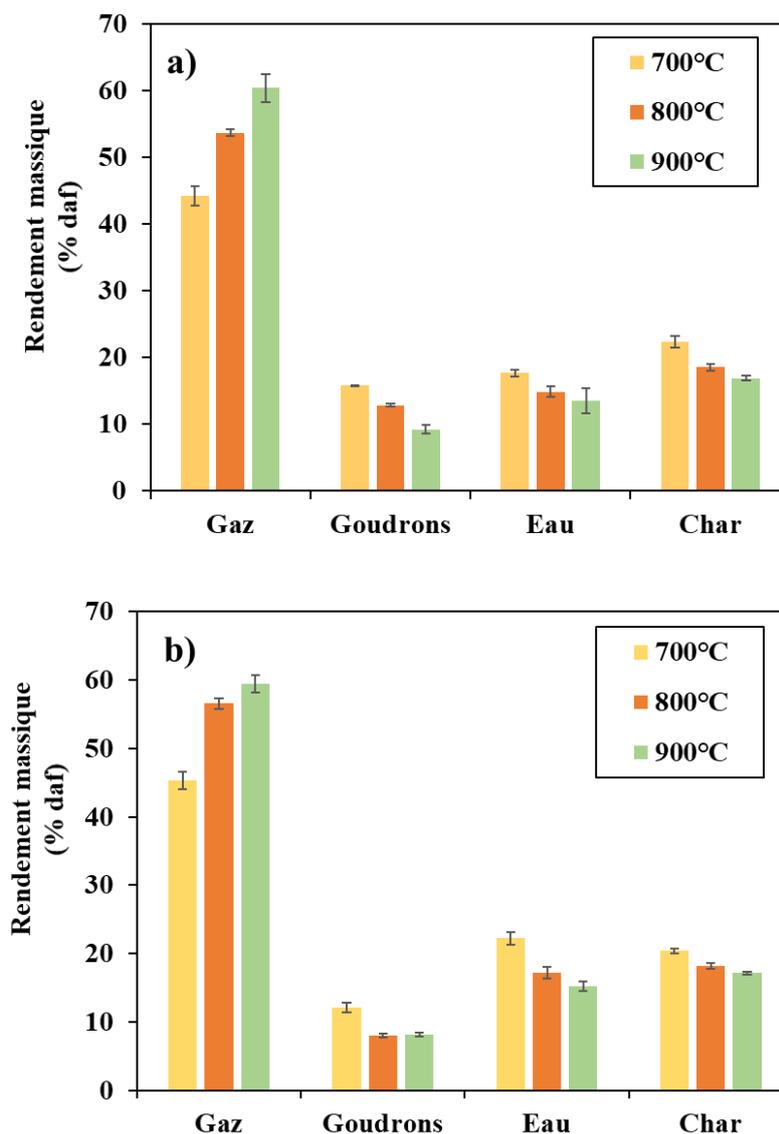


Figure 33 : Rendements massiques en gaz, en goudrons, en eau et en char à 700°C, 800°C et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

3.2.2 Effet de la température sur la composition des gaz incondensables

La Figure 34 montre la composition des gaz incondensables produits à 700, 800 et 900°C. L'évolution est globalement similaire pour les deux biomasses. Elle est très similaire à celle rapportée pour les mêmes températures dans la littérature [6,7,9,11].

La concentration en H_2 dans le gaz augmente avec l'augmentation de la température. Ceci peut être attribué aux réactions : de craquage/vaporeformage des goudrons, de gazéification du char et de déshydrogénation des hydrocarbures (C_2 et C_3). Les concentrations en H_2 dans cette étude sont supérieures à celles obtenues par Li et al [9]. Cette différence peut s'expliquer par le fait

que les conditions et les caractéristiques du four tournant ne sont pas exactement identiques. Par exemple, ils ont travaillé avec un four tournant de longueur de 0,45 m, donc les temps de séjour du solide et du gaz plus sont petits. Or il est aussi bien connu qu'un temps de séjour long, permet aux réactions de gazéification et de vaporeformage de se développer et de favoriser la production de H₂ [12,13].

Lorsque la température augmente, la concentration en CO₂ dans le gaz de pyrolyse diminue, potentiellement à cause de l'équilibre des réactions de Boudouard et de conversion de CO [14]. De même la concentration en CH₄ diminue, ce qui pourrait être dû aux réactions de reformage (reformage à sec ou vaporeformage). La réduction de la concentration en C₂-C₃ est faible entre 700 et 800°C mais très importante à 900°C.

On observe seulement une particularité dans l'évolution de la concentration en CO dans le gaz. En effet, entre 700°C et 800°C, la concentration en CO dans les gaz issus de la pyrolyse du bois diminue légèrement. Elle est stable entre 800 et 900°C à 35%. À contrario elle augmente lors de la pyrolyse des déchets verts. Les deux tendances ont été observées dans la littérature [6,7,9,15]. Les tendances de la concentration en CO au cours de la réaction de pyrolyse sont très souvent attribuées à la réaction de décarbonylation des composants macromoléculaires de la biomasse [16]. Ces dernières dépendent de la température, du temps de séjour, de la composition et de la taille des particules de biomasse. Par exemple, Ningbo et al [7] ont étudié l'effet de la température et du temps de séjour sur la composition des gaz incondensables générés lors de la pyrolyse de la sciure de pin dans un réacteur à vis. Ils ont observé que la concentration en CO était stable entre 600 et 900°C. En revanche, elle augmentait avec l'augmentation du temps de séjour du solide.

Le Tableau 14 donne le pouvoir calorifique inférieur des gaz de pyrolyse. Il reste presque constant à 16 MJ/Nm³ à 700°C et à 800°C, puis il diminue à 14 MJ/Nm³ à 900°C. Les valeurs du pouvoir calorifique inférieur du gaz de pyrolyse dans ce travail sont similaires à celles de la littérature [8]. Elles sont proches de celles des combustibles gazeux utilisés dans les moteurs à gaz, les turbines à gaz ou les chaudières pour la production d'électricité [17].

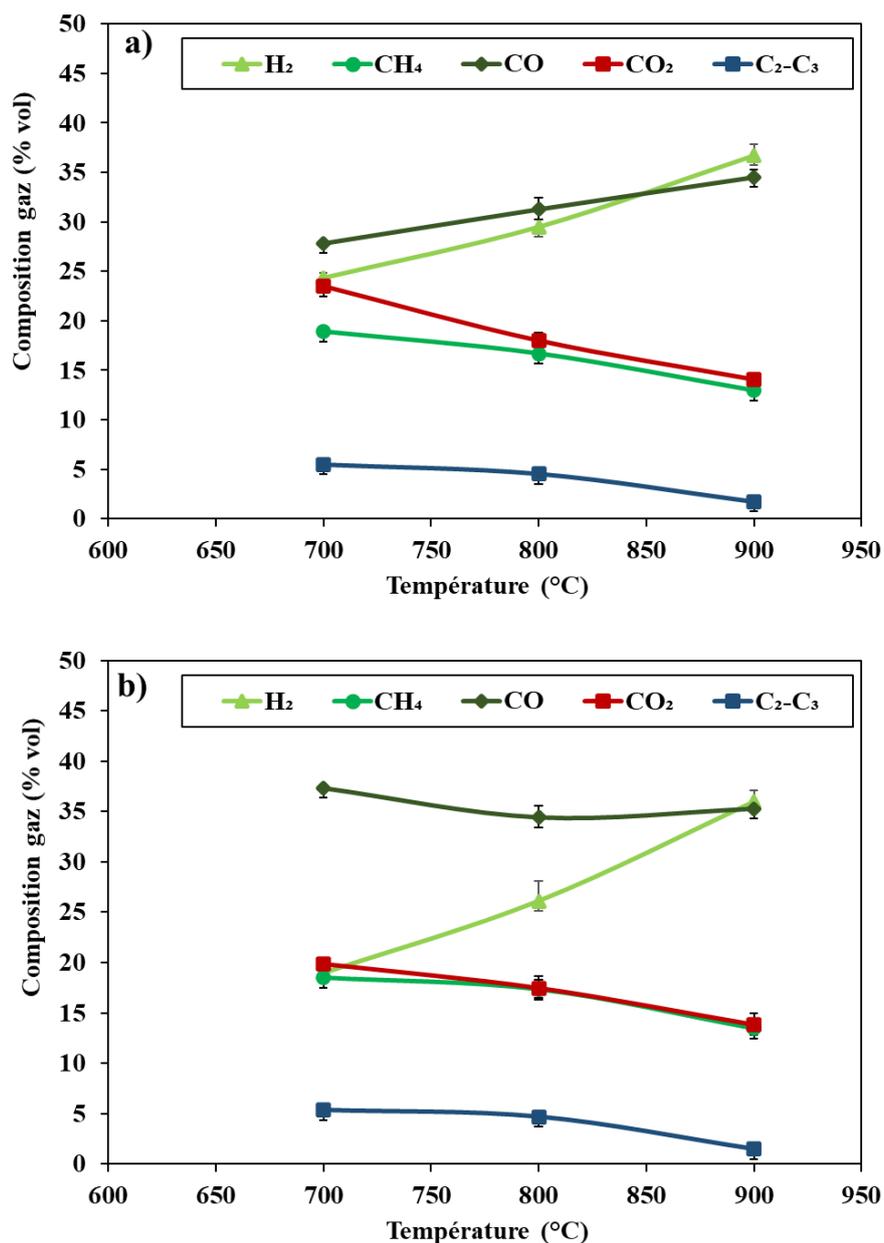


Figure 34 : Composition des gaz à 700°C, 800°C et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

Tableau 14 : Autres caractéristiques des gaz de pyrolyse

	Déchets verts			Bois		
	700	800	900	700	800	900
Température (°C)	700	800	900	700	800	900
Volume du gaz (Nm ³ /kg daf)	0,44	0,57	0,72	0,42	0,57	0,68
PCI (MJ/Nm ³)	16,75	16,38	14,08	16,85	16,74	14,39

3.2.3 Effet de la température sur la composition des goudrons

Les goudrons issus de la pyrolyse des deux biomasses ont été analysés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS) présentée au chapitre 2. À notre connaissance, la composition des goudrons issus de la pyrolyse de biomasse lignocellulosique en four tournant n'a pas été étudiée dans la littérature.

3.2.3.1 Analyse qualitative

L'analyse qualitative permet d'obtenir des surfaces de pics proportionnelles à la quantité mais qu'on ne peut pas quantifier à ce stade. Les chromatogrammes et les tableaux récapitulatifs des aires des pics sont donnés en annexe à la fin de ce chapitre.

La Figure 35 donne la surface des pics des principaux composés détectés dans les goudrons issus de la pyrolyse des deux biomasses pour les essais aux trois températures de 700°C, 800°C et 900°C. On peut voir que les goudrons de la pyrolyse des deux biomasses de 700 à 900°C sont majoritairement des composés aromatiques : benzène et naphthalène. Le nombre d'espèces détectées diminue avec l'augmentation de la température. Les goudrons générés par la pyrolyse du bois contiennent moins de composés détectables que ceux issus des déchets verts à 900°C.

La quantité des composés comme le toluène, les méthyl-benzènes, le phénol, les méthyl-phénols, le méthylphénylacétylène, le styrène, les méthyl-indènes, les méthyl-naphthalènes et le benzofurane est réduite avec l'augmentation de la température, jusqu'à ce qu'ils ne soient plus détectables à 900°C. Les surfaces de pic du benzène et du naphthalène augmentent en même temps. Le schéma réactionnel proposé par Dufour [18] montre qu'entre 700 et 900°C la formation du benzène et du naphthalène résulte de la conversion des xylènes, des crésols, des phénols, des méthyl-naphthalènes, du toluène, de l'indène et du cyclopentadiène. D'autres études ont également montré qu'à partir de 700°C le phénol se décompose d'une part en benzène, en indène et en naphthalène via le cyclopentadiène, et d'autre part en HAP lourds [19,20]. L'augmentation de la quantité de benzène et de naphthalène dans les goudrons des déchets verts et du bois est en accord avec ces mécanismes.

Les quantités du fluorène, du phénanthrène et du fluoranthène diminuent à 800°C et restent stables à 900°C dans les goudrons générés lors la pyrolyse du bois. Cette tendance a été observée par Li et al. [21]. À l'inverse, elles augmentent dans les goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts. Ces deux différences pourraient s'expliquer par l'effet du temps de séjour du solide et de la composition en inorganiques [21–23]. Les déchets verts ont un temps de séjour

légèrement supérieur à celui du bois. On pourrait donc penser que ceci a favorisé les réactions de recombinaison des goudrons. En ce qui concerne l'effet de la composition en inorganiques, Hu et al. [22] ont trouvé que les métaux alcalins et alcalino-terreux ont un effet inhérent plus faible sur la décomposition des goudrons stables comme le phénanthrène, le fluorène et le fluoranthène entre 700 et 900°C. Les déchets verts contiennent davantage de K, Ca, et Fe par rapport au bois. Ceci pourrait expliquer le fait que les surfaces de pics de phénanthrène, de fluorène et de fluoranthène dans les goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts augmentent entre 700°C et 900°C.

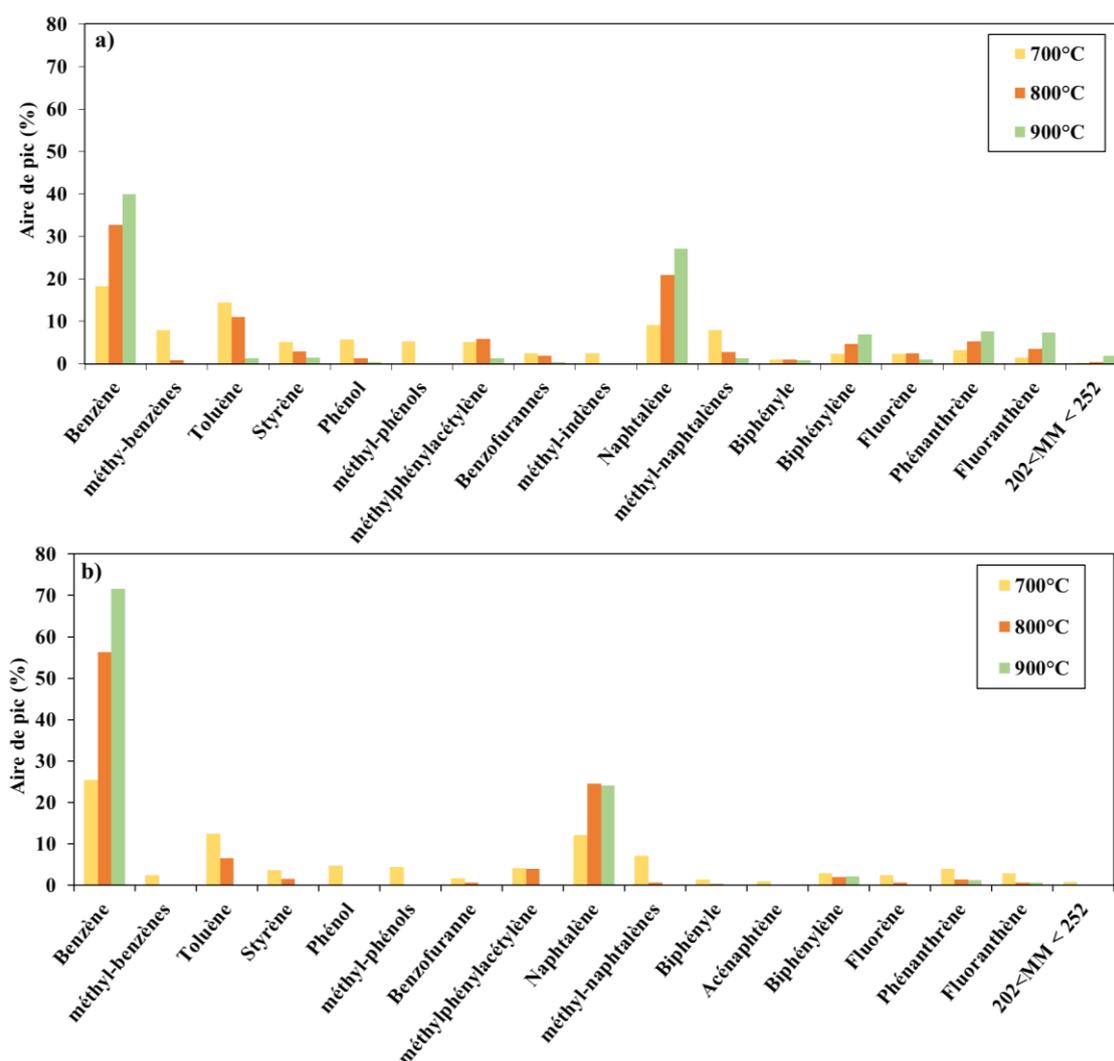


Figure 35 : Aires de pics des composés à 700, 800 et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

3.2.3.2 Analyse quantitative

Nous avons réalisé l'analyse quantitative de 10 composés couramment détectés dans les goudrons de pyrolyse entre 700 et 900°C [18,20]. La méthode d'analyse est présentée dans le

chapitre 2. Avant d'exploiter les résultats de l'analyse quantitative, il convient d'évaluer la représentativité des 10 composés dans la composition globale des biohuiles de pyrolyse. La Figure 36 illustre la pertinence des analyses des biohuiles réalisées dans cette étude, à travers l'exemple de biohuile de la pyrolyse des déchets verts à 800°C. Dans ce cas, la masse des 10 composés quantifiés représente 13,5% de la masse de biohuile échantillonnée et 37,4% de la masse totale des goudrons échantillonnés. La fraction de goudrons non quantifiée est constituée des autres composés présents dans les goudrons mais non quantifiée, des composés de masses moléculaires élevées non quantifiable par GC/MS et aussi les éléments chimiques issus de la biomasse tels que Ca, Si, K et Cl. Nous avons observé que la masse de goudrons quantifiée par GC/MS par rapport à la masse totale de goudrons échantillonnés (par gravimétrie) dépend de la biomasse utilisée et de la température de pyrolyse. Pour les déchets verts, la masse de goudrons quantifiée par GC/MS représente 24%, 37% et 48% de la masse totale des goudrons échantillonnés à 700, 800 et 900°C respectivement. Quant au bois, la masse de goudrons quantifiée par GC/MS représente 27%, 70% et 70% de la masse totale des goudrons échantillonnés à 700, 800 et 900°C respectivement. À partir de 800°C, les 10 composés choisis pour l'analyse GC/MS sont représentatifs à hauteur de 70% pour les goudrons issus du bois alors qu'ils ne le sont qu'entre 37% et 48% dans le cas des déchets verts.

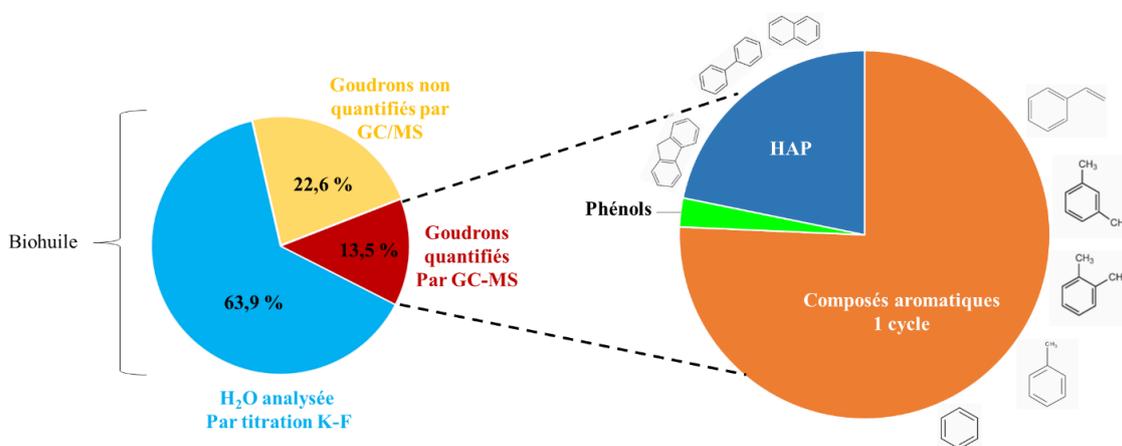


Figure 36 : Composition massique de biohuile générée lors de la pyrolyse des déchets verts à 800°C

La Figure 37 présente les rendements massiques des composés quantifiés à 700, 800 et 900°C. Le rendement massique en benzène varie entre 10 et 27 g/kg daf pour les déchets verts et entre 9 et 37 g/kg daf pour le bois entre 700°C et 900°C. Le rendement massique en naphthalène est inférieur à 10 g/kg daf pour les déchets verts et légèrement supérieur à 10g/kg daf pour le bois entre 700°C et 900°C. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans cette plage

de température par Dufour[18]. Les rendements massiques en styrène, en m-xylène, en phénol et en m-crésol diminuent et s'annulent avec l'augmentation de la température. À 900°C, les rendements massiques en benzène et en naphthalène diminuent pour les deux biomasses. Des tendances similaires ont été rapportées dans la littérature. Par exemple Dufour [18] a observé une réduction des rendements massiques en benzène à 1000°C et en naphthalène à partir de 900°C. Zhang et al. [24] ont observé la diminution des rendements massiques en benzène et en naphthalène à partir de 1000°C. De plus, ils ont observé que tous les composés aromatiques semblaient avoir atteint une formation maximale à 800°C ou 900°C, suivie d'une destruction avec l'augmentation de la température. La diminution de leur rendement pourrait être attribuée d'une part aux réactions de craquage et de reformage pour donner des gaz incondensables (H_2 , CO, H_2 , CH_4), et d'autre part aux réactions de recombinaison pour former des composés plus lourds [25–27].

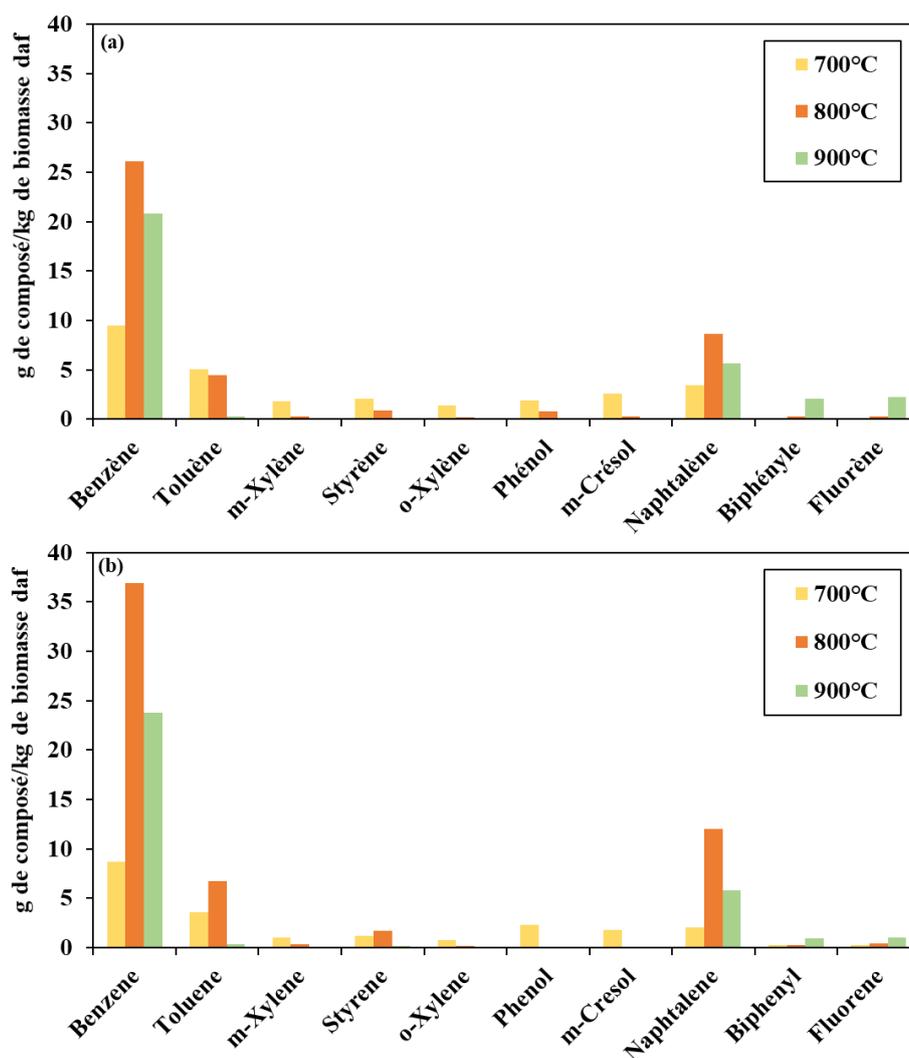


Figure 37 : Rendement massique des composés à 700, 800 et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

3.2.4 Effet de la température sur les caractéristiques des chars

Les analyses des chars obtenus à 700°C, 800°C et 900°C ont été réalisées. Le Tableau 15 rapporte les résultats des analyses immédiate et ultime ainsi de la détermination du pouvoir calorifique supérieur des chars.

On observe une nette différence dans la composition des chars issus de la pyrolyse des deux biomasses. Les chars issus de la pyrolyse des déchets verts ont 2 à 2,6 fois plus de matières volatiles que ceux issus du bois. La présence de matières volatiles dans le char montre une dégradation thermique incomplète lors de la pyrolyse [7]. Leur teneur en carbone est inférieure à 90% pour les températures étudiées. Les chars de déchets verts ont une teneur en cendres plus élevée que celle du bois. Ceci pourrait être la cause de la teneur en matières volatiles élevée dans les chars issus de la pyrolyse des déchets verts. En effet, la littérature rapporte que les matières inorganiques peuvent former des oxydes et des minéraux stables à la surface du char, empêchant ainsi sa dégradation [28,29].

Le pouvoir calorifique supérieur des chars de déchets verts est légèrement inférieur à celui des chars du bois. Ceci s'explique simplement par la teneur en oxygène élevée de ces derniers. Le pouvoir calorifique supérieur reste globalement compris entre 28 et 34 MJ/kg. Les chars obtenus sont donc de bons combustibles ; leur pouvoir calorifique est supérieur à celui des charbons conventionnels (15 à 27 MJ/kg). Nous envisageons d'utiliser le char issu de la pyrolyse pour l'intégration énergétique du procédé de pyrogazéification.

Tableau 15 : Composition des chars de pyrolyse

	Char des déchets verts			Char du bois		
T (°C)	700	800	900	700	800	900
<i>Analyse immédiate (% massique sur base sèche)</i>						
Matières volatiles	10.16	9.03	5.07	5.02	3.37	2.09
Cendres	11.45	12.36	12.82	2.69	3.02	3.21
Carbone fixe ^b	78.38	78.61	82.11	92.29	93.61	94.70
<i>Analyse élémentaire (% massique sur base sèche sans les cendres)</i>						
C	85.51	87.30	89.34	92.65	94.84	96.08
H	1.63	1.04	0.84	1.82	1.07	0.76
N	0.49	0.36	0.38	0.29	0.18	0.20
O ^b	12.37	11.30	9.44	5.24	3.91	2.96
<i>Pouvoir calorifique supérieur</i>						
PCS (MJ/kg)	29.27	28.17	27.81	33.58	32.86	32.53
PCS (MJ/kJ daf)	33.06	32.14	32.09	34.50	33.88	33.61

^b par différence

3.3 Conclusion

La pyrolyse des déchets verts et du bois a été réalisée dans le four tournant pilote à 700°C, 800°C et 900°C. Les résultats des analyses ont montré qu'il n'y a pas de différence significative entre les déchets verts et le bois hormis le fait que les déchets verts ont une teneur en cendres plus élevée. Le bilan massique du procédé a été établi, suivi d'une caractérisation approfondie des produits (gaz, goudrons et char).

La pyrolyse des déchets verts a donné des rendements massiques en matières volatiles de 77,6%, 81,4%, et 83,1% à 700°C, 800°C et 900°C, respectivement. La pyrolyse du bois a donné des rendements massiques en matières volatiles de 79,6%, 81,8% et 82,8% à 700°C, 800°C et 900°C, respectivement. L'impact de la température sur le rendement en matières volatiles n'est donc pas significatif au-delà de 800°C. Le rendement en char est inférieur à 20% au-delà de 700°C pour les deux biomasses. Cependant, il reste deux fois plus de matières volatiles dans le char des déchets verts que dans celui du bois. Le char de déchets verts contient quatre fois plus

de cendres que celui du bois. Le char des deux biomasses est très riche en carbone et a un PCS supérieur à 28 MJ/kg.

Le volume des gaz incondensables produits est de 0,4, 0,6 et 0,7 Nm³/ kg daf à 700, 800 et 900°C pour les deux biomasses. La composition molaire des gaz incondensables est dominée par CO et H₂. Elle reste sensiblement influencée par la température. Le rapport H₂/CO augmente de 0,87 à 1,06 et de 0,51 à 1,02 pour les déchets verts et le bois respectivement, dans la plage de température étudiée.

La température a impacté la quantité et la composition des goudrons. Il a été observé pour les températures étudiés que le rendement en goudrons est passé de 15,8 à 9,2% pour les déchets verts et de 12,1 à 8,2% pour le bois. La composition des goudrons qui ont pu être qualifiés est dominée par les goudrons tertiaires : le benzène, le toluène, le naphtalène et les HAP. La masse des goudrons quantifiés par GC/MS est inférieure à la masse totale des goudrons échantillonnés. Elle dépend de la biomasse utilisée et de la température. À partir de 800°C, la masse des goudrons quantifiée par GC/MS est représentative : à hauteur de 70% de l'ensemble des goudrons issus du bois

La température de 800°C nous paraît être un bon compromis pour la suite des travaux. Elle permet de minimiser les contraintes thermiques que pourrait subir le réacteur. Dans la suite des travaux, nous allons effectuer les essais de pyrogazéification (couplage four tournant et réacteur tubulaire) avec la température de pyrolyse de 800°C. Nous vérifierons également au chapitre 6 que le rendement en char à 800°C est suffisant pour apporter l'énergie au procédé de pyrogazéification. Cette vérification se fera par la simulation du procédé global (pyrogazéification et biométhanation) avec le logiciel ASPEN PLUS, comprenant un schéma d'intégration énergétique.

Bibliographie

- [1] A. Boateng and Butterworth-Heinemann, *Rotary Kilns: Transport Phenomena and Transport Processes* (n.d.).
- [2] M. M. Barbooti, F. K. Matlub, and H. M. Hadi, *Catalytic Pyrolysis of Phragmites (Reed): Investigation of Its Potential as a Biomass Feedstock*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **98**, 1 (2012).
- [3] Z. Wang, F. Wang, J. Cao, and J. Wang, *Pyrolysis of Pine Wood in a Slowly Heating Fixed-Bed Reactor: Potassium Carbonate versus Calcium Hydroxide as a Catalyst*, *Fuel Process. Technol.* **91**, 942 (2010).
- [4] C. Dupont, S. Jacob, K. O. Marrakchy, C. Hognon, M. Grateau, F. Labalette, and D. Da Silva Perez, *How Inorganic Elements of Biomass Influence Char Steam Gasification Kinetics*, *Energy* **109**, 430 (2016).
- [5] C. Dupont, T. Nocquet, J. A. Da Costa, and C. Verne-Tournon, *Kinetic Modelling of Steam Gasification of Various Woody Biomass Chars: Influence of Inorganic Elements*, *Bioresour. Technol.* **102**, 9743 (2011).
- [6] A. Dufour, P. Girods, E. Masson, Y. Rogaume, and A. Zoulalian, *Synthesis Gas Production by Biomass Pyrolysis: Effect of Reactor Temperature on Product Distribution*, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 1726 (2009).
- [7] G. Ningbo, L. Baoling, L. Aimin, and L. Juanjuan, *Continuous Pyrolysis of Pine Sawdust at Different Pyrolysis Temperatures and Solid Residence Times*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **114**, 155 (2015).
- [8] L. Fagbemi, L. Khezami, and R. Capart, *Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar*, *Appl. Energy* **69**, 293 (2001).
- [9] A. M. Li, X. D. Li, S. Q. Li, Y. Ren, N. Shang, Y. Chi, J. H. Yan, and K. F. Cen, *Experimental Studies on Municipal Solid Waste Pyrolysis in a Laboratory-Scale Rotary Kiln*, *Energy* **24**, 209 (1999).
- [10] C. E. Efika, J. A. Onwudili, and P. T. Williams, *Influence of Heating Rates on the Products of High-Temperature Pyrolysis of Waste Wood Pellets and Biomass Model Compounds*, *Waste Manag.* **76**, 497 (2018).
- [11] M. N. Uddin, W. M. A. W. Daud, and H. F. Abbas, *Effects of Pyrolysis Parameters on Hydrogen Formations from Biomass: A Review*, *RSC Adv.* **4**, 10467 (2014).
- [12] W. F. Fassinou, L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle, and P. Girard, *Pyrolysis of Pinus Pinaster in a Two-Stage Gasifier: Influence of Processing Parameters and Thermal*

- Cracking of Tar*, Fuel Process. Technol. **90**, 75 (2009).
- [13] J. Solar, I. de Marco, B. M. Caballero, A. Lopez-Uriónabarrenechea, N. Rodríguez, I. Agirre, and A. Adrados, *Influence of Temperature and Residence Time in the Pyrolysis of Woody Biomass Waste in a Continuous Screw Reactor*, Biomass and Bioenergy **95**, 416 (2016).
- [14] M. Hemati, L. El Ghezal, and C. Laguerie, *Etude Expérimentale de La Pyrolyse de Sciure de Bois Dans Un Lit Fluidisé de Sable Entre 630 et 940 °C*, Chem. Eng. J. **42**, 25 (1989).
- [15] S. Sun, H. Tian, Y. Zhao, R. Sun, and H. Zhou, *Experimental and Numerical Study of Biomass Flash Pyrolysis in an Entrained Flow Reactor*, Bioresour. Technol. **101**, 3678 (2010).
- [16] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, *Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis*, Fuel **86**, 1781 (2007).
- [17] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. Ho, D. Tee, and C. Zheng, *Pyrolysis of Palm Oil Wastes for Enhanced Production of Hydrogen Rich Gases*, Fuel Process. Technol. **87**, 935 (2006).
- [18] A. Dufour, *Optimisation de La Production d'hydrogène Par Conversion Du Méthane Dans Les Procédés de Pyrolyse / Gazéification de La Biomasse*, (2007).
- [19] P. olivier Morf, *Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion*, Swiss Fed. Inst. Technol. Zurich 1 (2001).
- [20] Q. Yu, C. Brage, G. Chen, and K. Sjöström, *Temperature Impact on the Formation of Tar from Biomass Pyrolysis in a Free-Fall Reactor*, J. Anal. Appl. Pyrolysis (1997).
- [21] J. Li, R. Yan, B. Xiao, X. Wang, and H. Yang, *Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor*, Energy and Fuels **21**, 2398 (2007).
- [22] S. Hu, L. Jiang, Y. Wang, S. Su, L. Sun, B. Xu, L. He, and J. Xiang, *Effects of Inherent Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biomass Pyrolysis at Different Temperatures*, Bioresour. Technol. **192**, 23 (2015).
- [23] J. Solar, B. Caballero, I. De Marco, A. López-Uriónabarrenechea, and N. Gastelu, *Optimization of Charcoal Production Process from Woody Biomass Waste: Effect of Ni-Containing Catalysts on Pyrolysis Vapors*, Catalysts **8**, 191 (2018).
- [24] Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa, and Y. Oki, *Tar Destruction and Coke Formation during Rapid Pyrolysis and Gasification of Biomass in a Drop-Tube Furnace*, Fuel **89**, 302 (2010).
- [25] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons*

- From Pyrolysis of Solid Fuels*, Fuel **75**, 1441 (1996).
- [26] T. Namioka, Y. Il Son, M. Sato, and K. Yoshikawa, *Practical Method of Gravimetric Tar Analysis That Takes into Account a Thermal Cracking Reaction Scheme*, Energy and Fuels **23**, 6156 (2009).
- [27] A. Fourcault, F. Marias, and U. Michon, *Modelling of Thermal Removal of Tars in a High Temperature Stage Fed by a Plasma Torch*, Biomass and Bioenergy **34**, 1363 (2010).
- [28] C. Di Blasi, *Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars*, Progress in Energy and Combustion Science.
- [29] A. Hlavsová, A. Corsaro, H. Raclavská, S. Vallová, and D. Juchelková, *The Effect of Feedstock Composition and Taxonomy on the Products Distribution from Pyrolysis of Nine Herbaceous Plants*, Fuel Process. Technol. (2016).

Annexes

Tableau 16 : Les principaux composés des goudrons de la pyrolyse des déchets verts à différentes températures (surface > 2% sauf pour quelques composés spécifiques)

	N° pic			Composés	Déchets verts /surface (%)		
	700	800	900		700	800	900
1	1	1		Benzène	21.7	34.49	41.14
2	2	2		Pyridine	0.31	0.64	0.19
3	3			Pyrrole	0.42	0.13	
4	4	3		Toluène	16.97	11.61	1.27
5				EthylBenzène	0.7		
6	5			p-Xylène or o-Xylène	3.39	0.75	
7	6	4		1,3,5,7-Cyclooctatetraene	6.02	3.10	1.5
8	7	5		Phénol	6.65	1.35	0.35
	8			Benzofurane		1.21	
9				1-ethenyl-4-methyl-Benzène	3.45		
10	9	6		1-propynyl-Benzène	6.04	6.23	1.29
11				2-methyl-Phénol,	2.29		
12				3-methyl-Phénol	3.62		
13				5-Methylbenzimidazole	0.88		
16	10	7		Naphtalène	10.83	22.01	27.94
	11			Quinoléine		0.13	
	12			Indole		0.16	
17	13	8		2-methyl Naphtalène	4.05	1.99	0.61
18	14	9		1-methyl-Naphtalène	2.47	0.95	0.37
19	15	10		Biphényle	0.69	1	0.92
	16	12		Acénaphène		0.45	0.28
21	17	11		Biphénylène	2,67	4.95	7.06
	18	13		Dibenzofurane		0.68	0.46
22	19	14		Fluorène	1.1	2.08	0.97
23	20	15		Phénanthrène	2.08	4.05	7,78
24	21	17		Fluoranthène	0.76	1.80	7,38
	22	19		Triphenylène		0.25	0.46

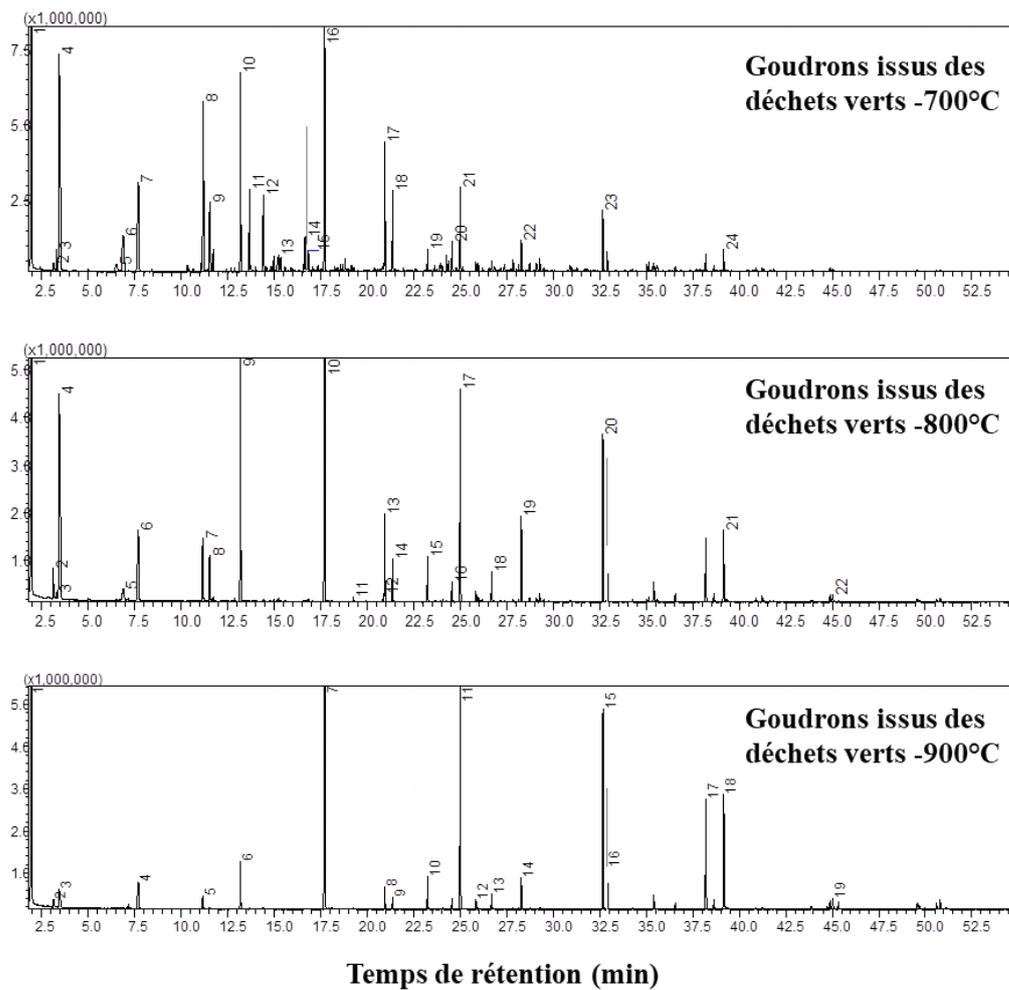


Figure 38 : Chromatogramme GC/MS des goudrons de pyrolyse des déchets verts entre 700°C et 900°C

Tableau 17 : Les principaux composés des goudrons de la pyrolyse de bois à différentes températures (surface > 2% sauf pour quelques composés spécifiques)

N° des pics			Composés	Surface (%)		
700	800	900		700	800	900
1	1	1	Benzène	30.95	58.06	71.95
2	2		Toluène	14.87	6.83	
3			O-Xylène	1.86		
4	3		Styrène	4.46	1.65	
5			Phénol	5.69		
6			3-Hydroxyphénylacétylène	2.75		
7	4	2	3-Methylphénylacétylène	5.00	4.05	0.26
8			2-methyl Phénol,	3		
9	5	3	Naphtalène	14.57	25.26	24.17
10			2-methyl-Naphtalène	4.39		
11			Biphényle	0.84		
12			Acénaphtène	1.13		
13	6	4	Biphenylène	3.54	2.11	2.13
14	7	5	Fluorène	1.62	0.56	0.14
15	8	6	Phénanthrène	3.50	1.09	1
16	9	7	Fluoranthène	1.83	0.39	0.35

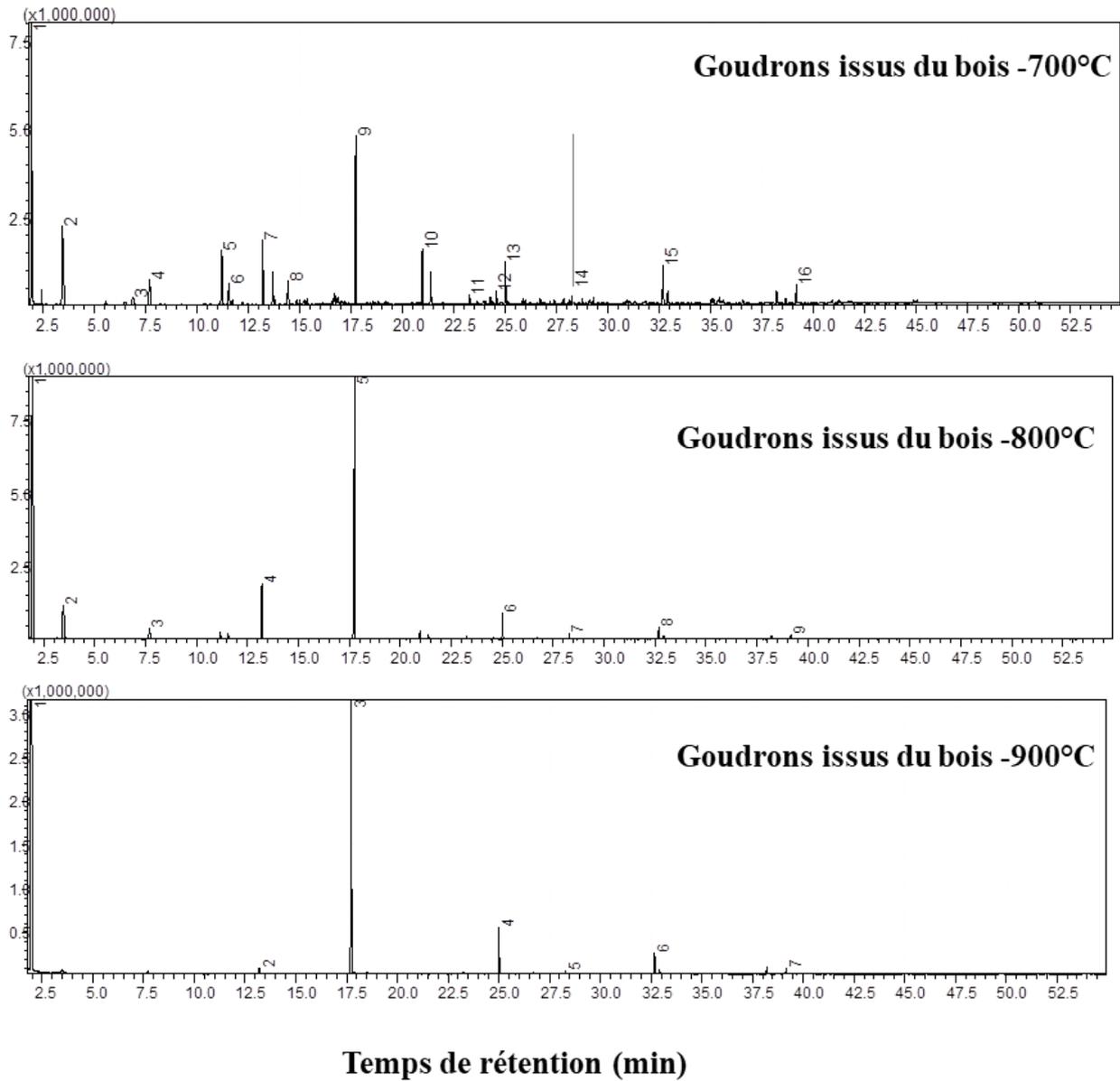


Figure 39 : Chromatogramme GC/MS des goudrons après pyrolyse bois entre 700°C et 900°C

Chapitre 4 : Pyrogazéification des biomasses : couplage four tournant et réacteur tubulaire

4.1	Introduction	110
4.2	Résultats et discussion	112
4.2.1	Effet de la température	112
4.2.2	Effet du temps de séjour	119
4.2.3	Effet du rapport S/B	120
4.3	Rendements en suies - caractérisation	123
4.3.1	Récupération des suies	123
4.3.2	Composition des suies	124
4.3.3	Morphologie et surface spécifique des suies	124
4.4	Conclusion	125
	Bibliographie	128
	Annexes : Chromatogrammes des analyses GC/MS	131

Chapitre 4 :

Pyrogazéification des biomasses : couplage four tournant et réacteur tubulaire

4.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats des essais de pyrogazéification réalisés. Nous rappelons que le pilote de pyrogazéification est composé d'un four tournant et d'un réacteur tubulaire, tous deux connectés en série (Figure 40). La pyrolyse de la biomasse est réalisée dans le four tournant, et une partie des matières volatiles est transférée dans le réacteur tubulaire pour subir les réactions de craquage et de reformage. Par soucis de simplification, nous désignerons par « reformage » l'ensemble des réactions qui ont lieu dans le réacteur tubulaire. Nous rappelons également que les matières volatiles sont composées des gaz incondensables, des goudrons et de la vapeur d'eau (cf Figure 32 du chapitre 3). Dans ce chapitre, nous allons évaluer l'efficacité de la conversion des matières volatiles de pyrolyse en syngaz dans différentes conditions opératoires.

Comme indiqué dans le précédent chapitre, la température de pyrolyse de 800°C semble être un bon compromis dans la suite de l'étude. L'analyse des goudrons de la pyrolyse à 800°C donne essentiellement des composés aromatiques non oxygénés. Il s'agit entre autres du toluène, du benzène et du naphtalène. Or, il est rapporté dans la littérature que la conversion des composés aromatiques ou HAP requiert des conditions sévères, telles des températures de 850 à 1250°C et des temps de séjour longs, typiquement de 0,5 à 50 s [1,2]. D'après la littérature, le toluène est éliminé à des températures inférieures à 1000°C. Par contre le benzène et le naphtalène sont des composés aromatiques stables qui se convertissent à des températures supérieures à 1000°C [3,4]. Cependant, les travaux de recherche ont révélé que ces conditions sévères entraînent la formation de HAP puis de suies [5,6]. Pour supprimer la formation des HAP, il faudrait que les conditions opératoires favorisent la conversion de la vapeur d'eau et de H₂ en radicaux d'hydrogène (H^{*}) qui empêcheraient la combinaison des cycles

aromatiques [2,3,7]. Ces différentes informations ont orienté le choix des paramètres opératoires dans le réacteur tubulaire.

Nous avons étudié l'efficacité de la conversion des matières volatiles à différentes températures et pour différents temps de séjours des matières volatiles dans le réacteur tubulaire. L'effet de l'ajout de vapeur d'eau a été étudié. Les températures de 1200°C et de 1300°C ont été choisies pour favoriser la conversion des goudrons. Nous avons travaillé à des temps de séjour couramment utilisés à l'échelle industrielle : 5 s et 10 s. En ce qui concerne le rapport S/B, on notera que les matières volatiles issues de la pyrolyse contiennent déjà une quantité de vapeur d'eau. Le calcul du rapport S/B est donné au chapitre 2. Ce rapport est de 0,21 et 0,24 pour les matières volatiles issues de la pyrolyse des déchets verts et du bois respectivement. Dans certains essais, nous avons ajouté de la vapeur d'eau supplémentaire pour évaluer son effet sur la conversion des matières volatiles.

Les effets de la température, du temps de séjour et du rapport S/B sur le rendement en syngaz et la conversion des goudrons ont donc été évalués. Les produits (syngaz, goudrons et suies) ont été quantifiés et analysés.

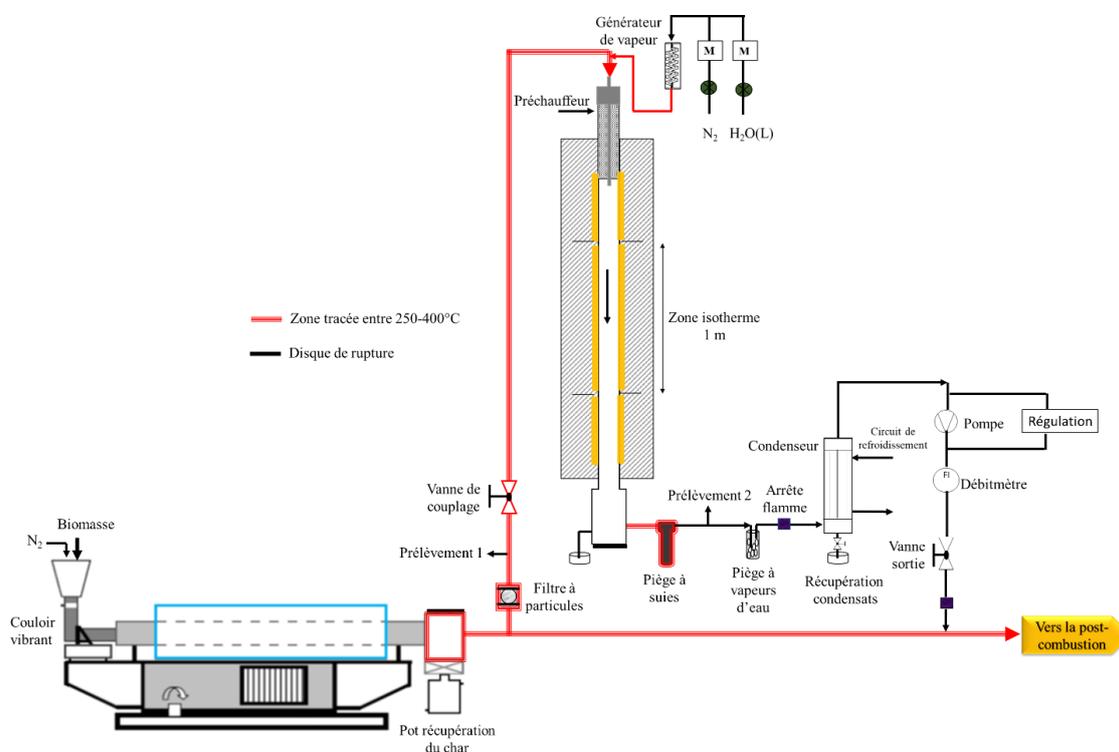


Figure 40 : Schéma du procédé de pyrogazéification développé

4.2 Résultats et discussion

Les rendements massiques sont exprimés en pourcentage massiques sur biomasse sèche et sans cendres afin de comparer les deux biomasses.

4.2.1 Effet de la température

4.2.1.1 Effet de la température sur les rendements en produits

La Figure 41 rappelle les rendements massiques en produits de la pyrolyse à 800°C et rapporte les rendements observés après reformage à 1200 et 1300°C, pour un temps de séjour de 5 s.

Après le reformage, environ 56% des déchets verts sont convertis en syngaz. Il en est de même pour le bois. Le rendement massique en syngaz reste inchangé avec l'augmentation de la température de reformage.

Après le reformage des matières volatiles issues de la pyrolyse, le taux de conversion des goudrons a atteint 55,9% à 1200°C et 79,5% à 1300°C, pour les déchets verts. En revanche, il est de 70,8 et 98,6% à 1200 et à 1300°C respectivement pour le bois. Des différences similaires ont été observés par Chen et al. [8]. Le taux de conversion des goudrons diffère d'une biomasse à une autre. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les goudrons après la pyrolyse n'ont pas exactement la même composition et suivent vraisemblablement des chemins de craquage/reformage différents. Il est bien connu que la quantité et la composition chimique des goudrons dépendent du type de biomasse et des conditions opératoires. Comme vu dans le précédent chapitre, les goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts contenaient plus de HAP que ceux issus du bois. Le taux de conversion des goudrons obtenu à 1200°C pour les deux biomasses est inférieur à celui obtenu par Wongchang et al [9]. Ceci pourrait être dû au fait qu'ils ont réalisé la pyrolyse du bois à 600°C et les goudrons contenaient moins d'espèces moins lourdes.

Contrairement à ce qu'on attendait, la conversion des goudrons produit peu de gaz et beaucoup de suies. Le rendement massique en suies est de l'ordre de 10% pour les déchets verts et 8% pour le bois. La formation de suies a été observée dans les procédés de pyrolyse et de gazéification entre 1000°C et 2500°C, mais elle est très peu souvent quantifiée [5,6,10]. La formation des suies est généralement attribuée aux réactions de dégradation ou de recombinaison des goudrons [3,11]. Elle peut être due aussi aux réactions de craquage du

méthane [12,13]. Il est important de souligner que les suies pourraient être partiellement gazéifiées par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau [10,14]. Ceci pourrait justifier la légère diminution du rendement en suies lors du reformage à 1300°C par rapport à 1200°C.

L'augmentation de la température pour un temps de séjour de 5 s permet d'améliorer la conversion des goudrons mais n'est pas suffisante pour éliminer la totalité des goudrons lors de la pyrogazéification des déchets verts. De plus la réduction des goudrons impacte très peu le rendement en syngaz. Ceci laisse penser que la quasi-totalité des goudrons convertis a donné des suies et de la vapeur d'eau.

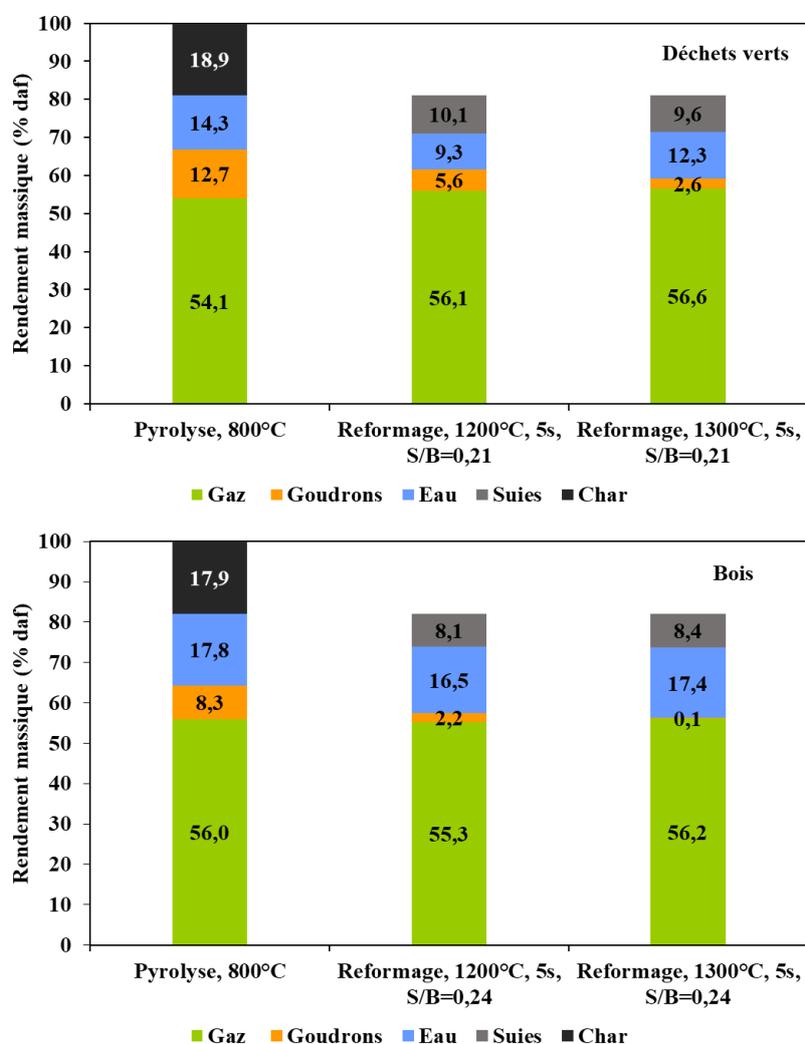


Figure 41 : Rendements massiques en produits de pyrolyse à 800, et de reformage à 1200°C et à 1300°C

4.2.1.2 Effet de la température sur la composition du syngaz

La Figure 42 rappelle la composition du gaz incondensable de pyrolyse à 800°C et rapporte celle du reformage à 1200 et à 1300°C des deux biomasses.

Les fractions volumiques de H₂ et de CO sont très élevées après le reformage à 1200°C et à 1300°C. Pour les déchets verts, la fraction volumique de H₂ est passée de 28,7% après pyrolyse à 50,0% et 53,5% après le reformage à 1200 et à 1300°C respectivement. De même pour le bois, la fraction volumique de H₂ est passée de 24,7% après la pyrolyse à 48,4% et 51,9% après le reformage à 1200 et 1300°C respectivement. En revanche l'augmentation de la fraction volumique de CO est relativement faible pour les déchets verts et pour le bois. La fraction volumique de CO est passée de 31,0% après pyrolyse à 35,4% et 38,1% à 1200°C et à 1300°C respectivement, pour les déchets verts, et de 35,2% après la pyrolyse à 36,9% et 38,8% à 1200°C et à 1300°C respectivement, pour le bois. L'augmentation des concentrations en H₂ et CO pourrait être due à plusieurs réactions : le craquage et le vaporeformage des hydrocarbures légers (CH₄, C₂-C₃) et lourds, la réaction de gaz à l'eau, et la gazéification des suies. Le volume de syngaz augmente fortement. Il est dominé à plus de 85% par H₂ et CO.

Les fractions volumiques de CO₂, de CH₄ et des C₂-C₃ diminuent drastiquement avec l'augmentation de la température de reformage. En effet, la fraction volumique de CH₄ est passée de 18,0% après la pyrolyse à 4,4% et 1,4% après le reformage à 1200°C et à 1300°C pour les déchets verts, soit un taux de conversion de plus 75%. Il en est de même avec le bois. Cette diminution de la fraction volumique de CH₄ peut être attribuée aux réactions de reformage à sec (4.1) [15], de craquage et de vaporeformage (4.2 et 4.3) et à la formation de composés plus lourds comme le benzène (4.4). Nozahic [16] a montré que le craquage du CH₄ en carbone est thermodynamiquement favorisé à partir de 600°C et en benzène à partir de 1100°C. La fraction volumique de CO₂ est passée de 17% après la pyrolyse à 9,6 et à 6,9% après le reformage à 1200°C et à 1300°C pour les déchets verts. Cette réduction peut être attribuée aussi aux réactions de Boudouard (4.5) [17], de gaz à l'eau inversé [16], et de reformage à sec du méthane.

Après le reformage, le rapport molaire H₂/CO est constant entre 1200 et 1300°C. Il est de 1,4 et de 1,3 pour les déchets verts et le bois respectivement. Quant au rapport molaire H₂/CO₂, pour les déchets verts, il est de 5,2 et de 7,8 à 1200 et à 1300°C respectivement. Pour le bois, le rapport molaire H₂/CO₂ est de 4,5 et de 6,7 à 1200 et à 1300°C respectivement. Le syngaz produit peut être utilisé dans plusieurs applications y compris la biométhanation. Pour cette

dernière, il est à noter que certains auteurs recommandent des rapports H_2/CO et H_2/CO_2 de 3 et 4 respectivement afin d'obtenir une conversion complète de tout le H_2 , CO et CO_2 en CH_4 . Cependant, il a été prouvé que des rapports H_2/CO_2 plus élevés pouvaient être utilisés en fonction des conditions de fonctionnement (température, bioréacteurs, etc.) et des microorganismes [18,19].

Pour les déchets verts, le rendement sur gaz froid est de 48,7% et 50,9% après reformage à 1200 et à 1300°C respectivement (Tableau 18). Pour le bois, il est de 46,0% à 1200°C et 48,9% à 1300°C (Tableau 19).

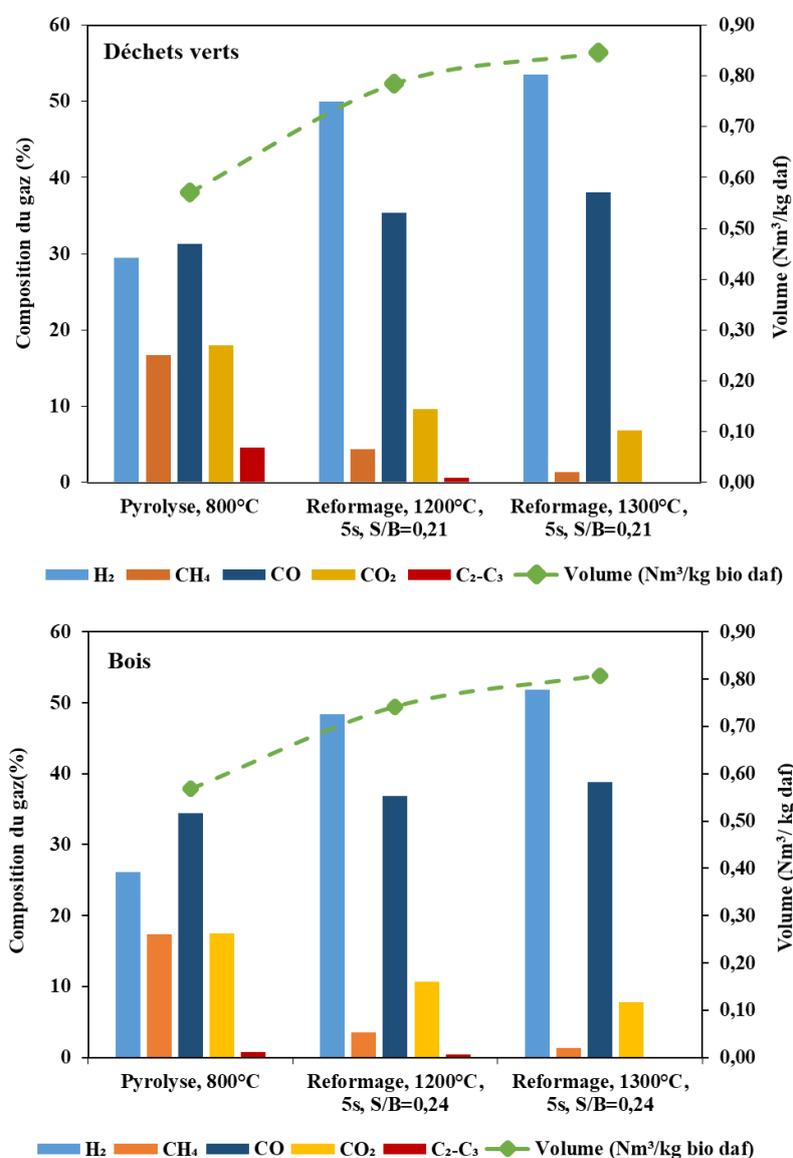


Figure 42 : Composition des gaz de pyrolyse à 800°C et de reformage à 1200°C et à 1300°C.



4.2.1.3 Effet de la température sur la composition des goudrons

Les résultats des analyses qualitatives par GC/MS des échantillons de goudrons prélevés après pyrolyse et après reformage sont donnés sur la Figure 43 pour les déchets verts et la Figure 44 pour le bois.

Après la pyrolyse, les principaux composés détectés sont les aromatiques à 1 cycle et les HAP à 2 et 3 cycles. Il s'agit particulièrement du benzène, du toluène, du méthylphénylacétylène et du naphthalène pour les deux biomasses.

Pour les déchets verts, après le reformage à 1200°C, les composés aromatiques monocycliques détectés sont : le benzène et le p ou o-xylène. Pour les HAP, les espèces détectées sont le naphthalène, le biphénylène, le phénanthrène, le fluoranthène et l'indeno(1,2,3-cd) pyrène. Cependant, pour le bois, après le reformage à 1200°C, les composés aromatiques détectés sont le benzène, le naphthalène et le biphénylène.

Après le reformage à 1300°C, le benzène n'est plus détecté dans les goudrons pour les deux biomasses. Les goudrons issus de déchets verts après reformage sont dominés par le naphthalène, suivi du biphénylène. En revanche, les goudrons issus du bois sont dominés par le p/o-xylène, le naphthalène, le biphénylène, le fluorène, le phénanthrène et le fluoranthène. La disparition des composés aromatiques à 1 cycle et l'apparition des HAP pourraient être attribuées aux réactions de recombinaison et de croissance des HAP. La croissance des HAP est très souvent décrite par trois mécanismes que sont le mécanisme en C₅H₅, le mécanisme d'addition de deux cycles et le mécanisme HACA (abstraction d'hydrogène et addition d'acétylène) [16,20]. Ces trois mécanismes sont présentés dans le chapitre 1.

Les résultats de l'analyse qualitative des goudrons montrent que l'augmentation de la température conduit à la réduction progressive ou à l'élimination complète des composés aromatiques monocycliques (benzène), et à la formation des PAH.

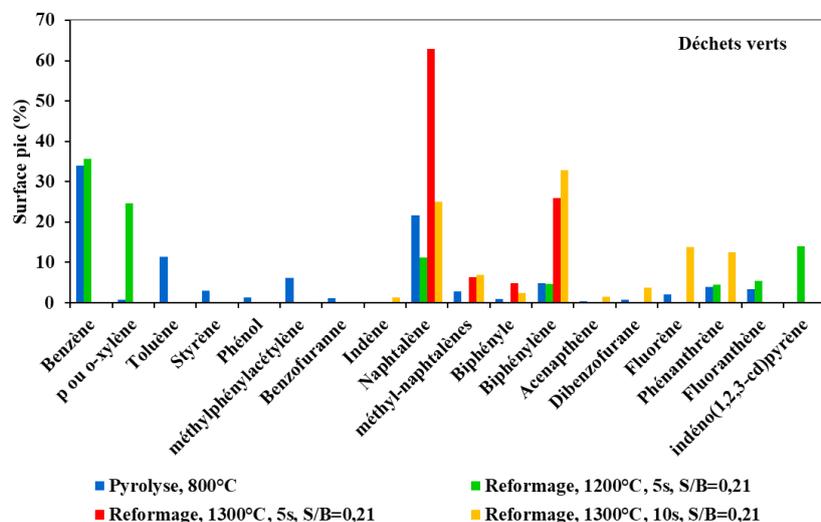


Figure 43 : Composition des goudrons résultant de la pyrolyse et des différents reformages pour les déchets verts

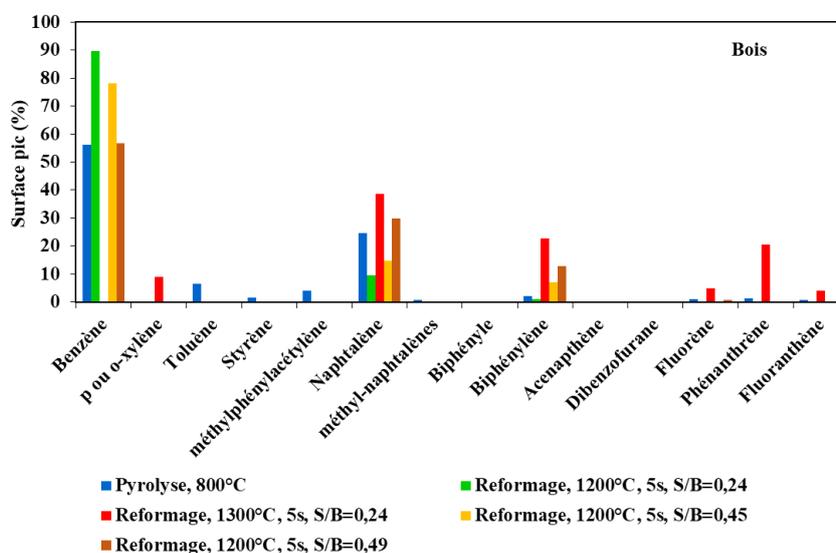


Figure 44 : Composition des goudrons résultant de la pyrolyse et des différents reformages pour le bois

Les résultats de l'analyse quantitative des goudrons résultants de la pyrolyse et des reformages sont donnés dans le Tableau 18 (déchets verts) et Tableau 19 (bois). La concentration en goudrons obtenue par GC/MS est inférieure à celle déterminée gravimétriquement. Les raisons évoquées au chapitre 3 pourraient expliquer cette différence. En plus de cela, les températures

élevées (1200°C à 1300°C) ont sûrement conduit la formation de goudrons lourds et de radicaux non détectables par la GC/MS.

Rappelons que l'analyse quantitative a été réalisée sur 10 composés. Le toluène, le benzène et le naphtalène sont les composés majoritaires quantifiés dans les goudrons de la pyrolyse. Il y a plus de benzène et de naphtalène dans les goudrons issus de la pyrolyse de bois que dans ceux issus de déchets verts. Par exemple, la concentration en benzène est de 64,9 g/Nm³ pour le bois contre 47,7 g/Nm³ pour les déchets verts. De même, on retrouve plus de benzène et de naphtalène dans les goudrons issus du bois après reformage à 1200°C que dans ceux issus de déchets verts. Le benzène et le naphtalène sont les composés majoritaires quantifiés par GC/MS à 1200°C pour les deux biomasses. Par rapport à la pyrolyse, le benzène et le naphtalène sont fortement convertis sous l'effet de la température. Pour les déchets verts, le benzène est passé de 47 g/Nm³ après la pyrolyse à 0,2 g/Nm³ après le reformage à 1200°C. Le naphtalène est passé de 15,2 g/Nm³ après la pyrolyse à 0,04 g/Nm³ après reformage à 1200°C. Les taux de conversion du benzène et du naphtalène à 1200°C pour les deux biomasses sont supérieurs à ceux obtenus par Jess [3]. Cependant les taux de conversion du benzène et du naphtalène à 1300°C sont très similaires à ceux obtenus par Jess. Le naphtalène est le composé majoritaire quantifié par GC/MS, après le reformage à 1300°C.

Tableau 18 : Concentrations des goudrons, rapports de volumique de gaz et rendements sur gaz froid (pour les déchets verts)

	Pyrolyse, 800°C	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,21	Reformage, 1300°C, 5s, S/B=0,21	Reformage, 1300°C, 10s, S/B=0,21
Concentration goudrons gravimétriques (g/Nm ³)	224,4	71,6	30,7	0,15
CGE (%)		48,7	50,9	47,4
H ₂ /CO	0,9	1,41	1,41	1,41
H ₂ /CO ₂	1,6	5,2	7,8	8,3
Concentration goudrons GC/MS (g/Nm ³)				
Phénol	1,36	-	-	-
m-Crésol	0,52	-	-	-
p/o-Xylène	0,88	0,06	-	-
Styrène	1,53	-	-	-
Toluène	7,88	-	-	-
Benzène	45,73	0,177	-	-
Naphtalène	15,16	0,04	0,08	0,08
Biphényle	0,42	-	0,02	0,01
Fluorène	0,54	-	0,02	0,02

- : en dessous de la limite de quantification ou non identifié

4.2.2 Effet du temps de séjour

L'étude de l'effet du temps de séjour sur les produits du reformage a été réalisée avec les déchets verts. La Figure 45 montre les rendements en produits à 1300°C, pour les temps de séjour de 5 s et de 10 s. Le temps de séjour impacte significativement la conversion des goudrons à 1300°C pour un temps de séjour de 10 s. En effet, on peut voir que les goudrons après la pyrolyse sont convertis à 79,5% pour un temps de séjour de 5 s et à 99,9% pour 10 s. Des tendances similaires ont été observées dans la littérature [1,8,21]. Dans le même temps, le rendement massique en syngaz après le reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 10 s est plus faible que celui du reformage de 5 s. Ceci laisse penser que l'augmentation du temps de séjour aurait favorisé la conversion de certains composés contenus dans le syngaz. Le rendement massique en suies augmente de 20% par rapport au reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 5 s. Cette augmentation pourrait être due, d'une part aux réactions de craquage et de recombinaison des goudrons et d'autre part à la conversion des hydrocarbures contenus dans le gaz de pyrolyse (CH₄, C₂-C₃). On observe également une augmentation de la quantité d'eau probablement due aux réactions de dégradation des goudrons.

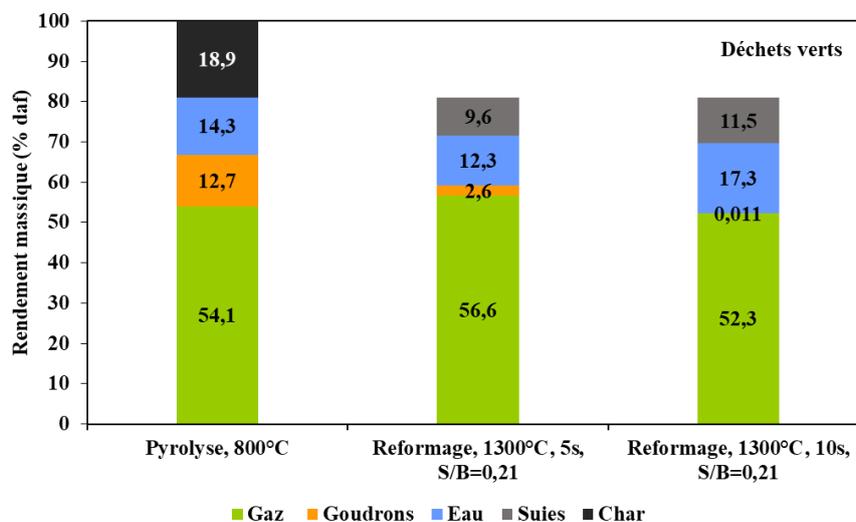


Figure 45 : Rendements massiques en produits de la pyrolyse à 800°C et de reformage à 1300°C de 5 s et de 10 s

La Figure 46 présente les résultats de l'effet du temps de séjour sur la composition du syngaz. L'augmentation du temps de séjour n'a pas d'effet significatif sur la composition du syngaz par rapport au reformage de 5 s. Des tendances similaires ont été observées dans la littérature [22–24]. Le rendement sur gaz froid est de 47,4% et le rapport H₂/CO est de 1,41 après le reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 10 s.

Sur la Figure 43 sont présentés les résultats de l'analyse qualitative de la composition des goudrons. celle-ci a changé avec l'augmentation du temps de séjour. Après le reformage à 1300°C et pour un temps de séjour de 10 s, les goudrons sont composés principalement de HAP (naphthalène, acénaphthylène ou biphénylène, fluorène et phénanthrène) et sûrement d'autres composés plus lourds non quantifiés. Le temps de séjour long aurait favorisé les réactions de recombinaison et de croissance des goudrons légers.

Le Tableau 18 donne la concentration en goudrons dans le syngaz. Après le reformage à 1300°C et pour un temps de séjour de 10 s, la concentration en goudrons déterminée gravimétriquement est de 0,15 g/Nm³ et celle quantifiée par GC/MS est 0,112 g/Nm³. Le composé quantitativement majoritaire est le naphthalène avec une concentration de 0,08 g/Nm³.

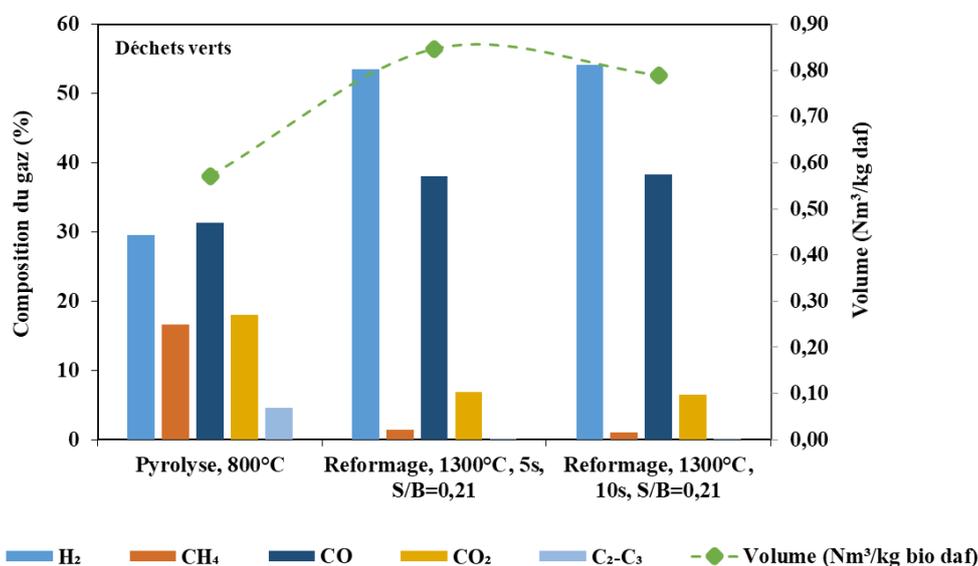


Figure 46 : Composition des gaz de la pyrolyse à 800°C et de reformage à 1300°C, de 5 s et de 10 s

4.2.3 Effet du rapport S/B

Le Tableau 19 présente les résultats des expériences de reformage des matières volatiles issues de la pyrolyse du bois réalisées sans ajout de vapeur d'eau (S/B=0,24) et avec ajout de vapeur d'eau (S/B=0,45 et 0,49). Dans les conditions étudiées, l'effet de l'ajout de vapeur d'eau sur la réduction de suies n'est pas significatif. La concentration en suies dans le syngaz diminue de 109 g/Nm³ à 102 g/Nm³ après le reformage à 1200°C pour S/B=0,24 et S/B=0,49 respectivement. On peut constater que le volume de syngaz augmente légèrement. Il passe de

0,74 Nm³/kg biomasse daf lorsque S/B=0,24 à 0,81 Nm³/kg daf pour S/B=0,49. Cette augmentation du volume de syngaz pourrait être attribuée aux réactions de vaporeformage des goudrons et de gazéification des suies [25]. Comme conséquence de l'augmentation du volume de syngaz, le rendement sur gaz froid augmente de 13% par rapport au cas où S/B=0,24.

Les résultats de l'analyse qualitative des goudrons sont présentés sur Figure 44. On peut voir que le benzène, le naphthalène et le biphénylène sont toujours présents dans les goudrons. Les concentrations en benzène et en naphthalène quantifiées par GC/MS sont données dans le Tableau 19.

La Figure 47 rappelle la composition du gaz de pyrolyse à 800°C et celle du syngaz après le reformage à 1200°C pour S/B=0,24 et rapporte enfin celle du syngaz après reformage à 1200°C pour S/B=0,45 et 0,49. Le rapport H₂/CO est passé de 1,3 pour S/B=0,24 à 1,6 pour S/B=0,49. Lorsqu'on ajoute la vapeur d'eau, la fraction volumique de CO diminue et le syngaz s'enrichit en CO₂ (H₂/CO₂ diminue) et en CH₄. L'augmentation de la fraction volumique de CO₂ pourrait être attribuée aux réactions de gaz à l'eau et de gazéification des suies. Mais comme la fraction volumique H₂ n'augmente pas, on pourrait penser que H₂ est consommé dans d'autres réactions. L'augmentation de la fraction volumique de CH₄ avec l'ajout de vapeur d'eau a été observée dans la littérature [14,26]. Billaud [26] et Dufour [27] ont expliqué cette augmentation avec les réactions (4.6) et (4.7). Selon eux, l'ajout de vapeur d'eau déplace l'équilibre de la réaction vers la production de méthane.



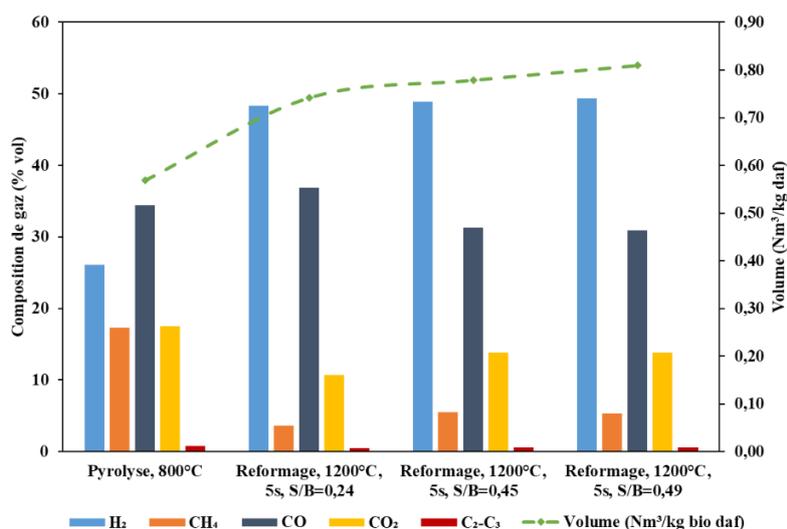


Figure 47 : Composition des gaz après la pyrolyse à 800°C et reformage avec ajout de vapeur d'eau

Tableau 19 : Concentrations des goudrons, rapports volumique de gaz et rendements sur gaz froid (pour le bois)

	Pyrolyse, 800°C	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,24	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,45	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,49	Reformage, 1300°C, 5s, S/B=0,24
Concentration goudrons gravimétriques (g/Nm ³)	147,01	29,66	5,96	4,56	1,36
Concentration Suies (g/Nm ³)	-	109,51	102,57	102,10	104,15
CGE (%)	-	45,99	50,18	51,93	48,95
H ₂ /CO	0,75	1,31	1,56	1,60	1,34
H ₂ /CO ₂	1,49	4,52	3,54	3,57	6,62
Concentration goudrons GC/MS (g/Nm ³)					
Phénol	0,20	-	-	-	-
p/o-xylène	0,97	0,05	-	-	-
Styrène	2,99	-	-	-	-
Toluène	11,80	-	-	-	-
Benzène	64,88	1,16	0,80	1,64	-
Naphtalène	21,10	0,27	0,21	0,45	0,20
Biphényle	0,45	-	-	-	0,02
Fluorène	0,77	-	-	-	0,02

4.3 Rendements en suies - caractérisation

4.3.1 Récupération des suies

Sur le dispositif du reformage, les suies sont collectées en deux points : en bas du réacteur Figure 48- (1) et dans le piège à suie Figure 48-(2).

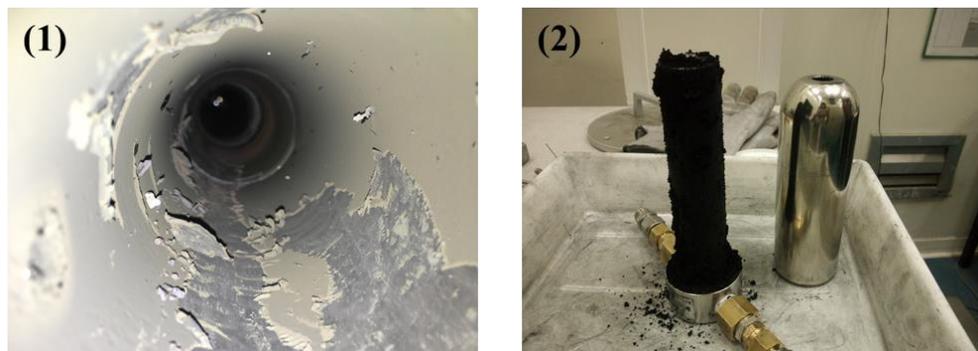


Figure 48 : Points de collecte des suies : (1) bas du réacteur et (2) piège à suies

Les suies collectées dans le piège (Figure 49 (a)) représentent la grande majorité de la masse totale des suies collectées. Elles ont une coloration noire. Les suies collectées dans le bas du réacteur (Figure 49 (b)) présentent une couleur légèrement brunâtre indiquant selon la littérature la présence d'hydrocarbures lourds [28].

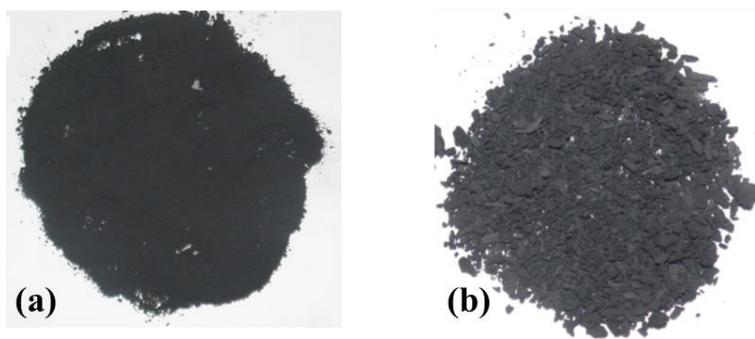


Figure 49 : Exemples d'échantillons provenant du : (a) piège et (b) bas du réacteur

Les échantillons de suies collectés dans le filtre et le bas du réacteur après le reformage à 1200°C et à 1300°C pour un temps de 5 s ont été caractérisés. Au préalable, Ils ont été traités dans du dichlorométhane pour éliminer les goudrons lourds suivant le protocole de Wang et al. [11]. Ces suies ont été premièrement traitées par extraction ultrasonique dans du dichlorométhane pendant 5 min et ensuite centrifugées trois fois pendant 20 min.

4.3.2 Composition des suies

La composition en C et H des suies produites à partir des déchets verts et du bois est présentée dans le Tableau 20. Comme on s’y attendait, les suies formées sont constituées à plus de 97% de carbone. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature [11,14].

Tableau 20 : Composition élémentaire des suies

Échantillon	Suies -déchets verts		Suies -bois	
	1200°C	1300°C	1200°C	1300°C
Carbone	97,85	98,76	97,98	98,01
Hydrogène	0,40	0,23	0,42	0,26

4.3.3 Morphologie et surface spécifique des suies

La morphologie des particules de suies a été observée à l’aide d’un microscope électronique à balayage (MEB). La Figure 50 présente les images MEB des suies obtenues avec les deux biomasses à 1200°C et 1300°C. Les suies apparaissent comme une agglomération de sphères. Qin et al. [10] de même que Septien [14] ont observé une morphologie similaire. D’un point de vue morphologique, il n’y a pas de différence évidente entre les suies produites à partir des déchets verts et celles issues du bois. De même, il n’y a aucune différence significative entre les échantillons de suies obtenus à 1200°C et 1300°C.

Le Tableau 21 présente les surfaces spécifiques des échantillons de suies obtenus à 1200°C et à 1300°C. Les surfaces spécifiques obtenues sont de l’ordre de 15 m²/g. Les valeurs des surfaces spécifiques sont inférieures à celles obtenues par Trubetskaya [29]. Il a obtenu, pour les suies issues de la pyrolyse rapide du bois de hêtre à 1250°C, une surface spécifique de l’ordre de 38 m²/g.

Tableau 21 : Surface spécifique des suies

Échantillon	Suies-déchets verts		Suies-bois	
	1200°C	1300°C	1200°C	1300°C
Surface spécifique (m ² /g)	14,7	16,5	13,2	15,9

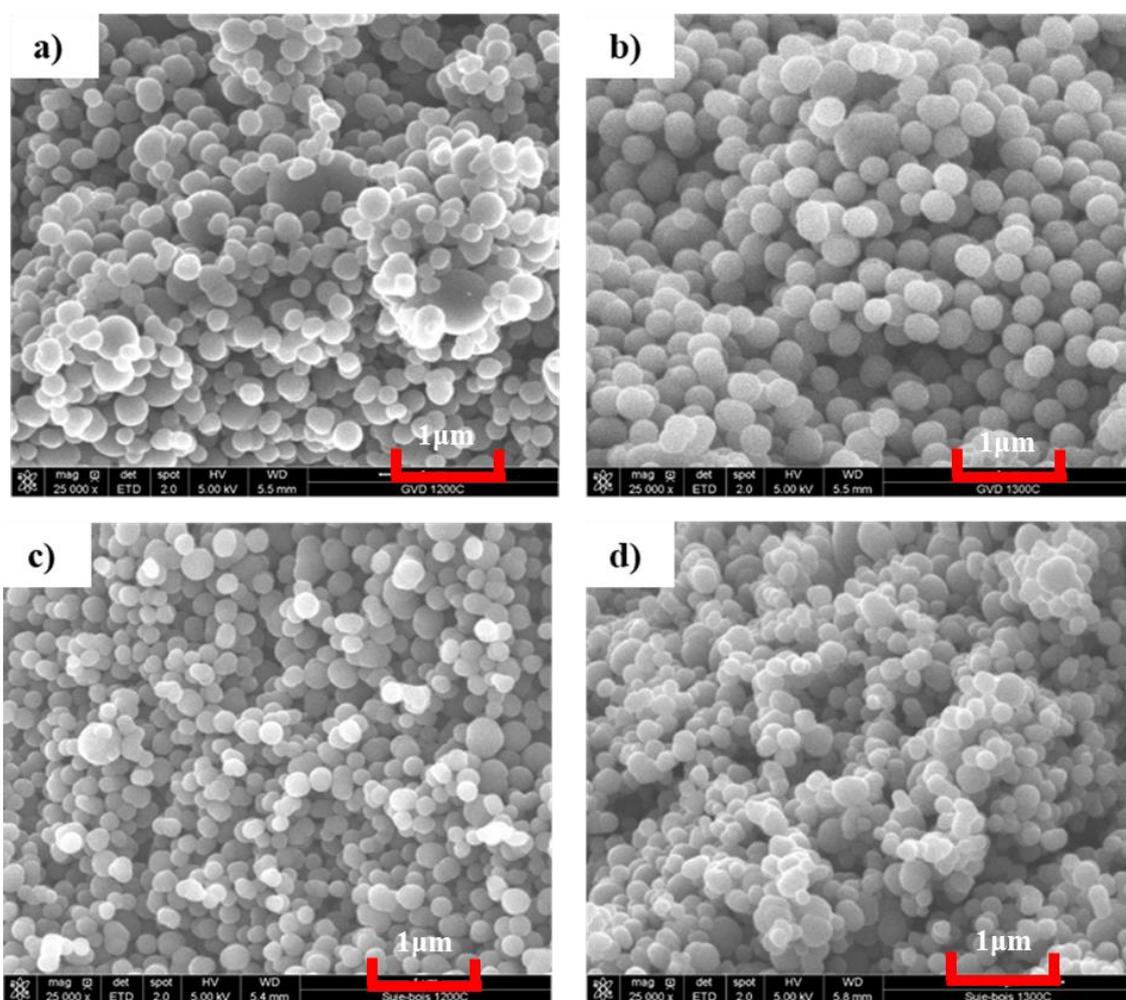


Figure 50 : Images MEB : a) suies déchets verts 1200°C ; b) suies déchets verts 1300°C ; c) suies bois 1200°C et d) suies bois 1300°C

4.4 Conclusion

La pyrogazéification des déchets verts et du bois a été conduite dans deux réacteurs allothermiques couplés afin de produire un syngaz dépourvu d'azote destiné à la biométhanation. Les essais de pyrogazéification ont consisté à réaliser la pyrolyse de la biomasse dans le four tournant à 800°C, et à transférer une partie des matières volatiles dans le réacteur tubulaire pour leur faire subir le craquage et le reformage. L'efficacité de la conversion des matières volatiles a été évaluée à différentes températures dans le réacteur tubulaire, pour différents temps de séjour des gaz et parfois avec l'ajout de vapeur d'eau.

L'augmentation de la température de reformage de 1200°C à 1300°C n'a pas impacté le rendement massique en syngaz. Le rapport H_2/CO est de 1,3 et de 1,4 pour le bois et les déchets verts respectivement indépendamment de la température de reformage. En revanche le rapport

H_2/CO_2 varie entre 4 et 7. Les résultats expérimentaux ont montré que le taux de réduction des goudrons dépend de la température de reformage et du type de biomasse. La quantité de goudrons diminue de 99% après le reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 5 s pour le bois, alors qu'elle est réduite de 79% pour les déchets verts. Il reste encore une quantité significative de goudrons dans le syngaz issus des déchets verts. La composition des goudrons après le reformage à 1200°C et 1300°C pour un temps de séjour de 5 s n'est pas exactement la même pour les deux biomasses. Néanmoins, le benzène n'est plus détecté après le reformage à 1300°C pour les deux biomasses. Le rendement en suies est relativement constant à 1200°C et à 1300°C. Il est de l'ordre de 8% et 10% pour le bois et pour les déchets verts respectivement. Les suies sont composées essentiellement de carbone ; elles ne sont pas microporeuses.

En doublant le temps de séjour, les goudrons issus de la pyrolyse sont presque complètement convertis. La concentration en goudrons après le reformage à 1300°C est inférieure à 0,2 g/Nm³. Cependant les goudrons se sont convertis en suies et non en syngaz. Le rendement en suies atteint 11,5%. La composition des goudrons est dominée par les HAP (biphénylène, fluorène, phénanthrène, naphthalène, etc.). La composition du syngaz n'a pas été impactée par l'augmentation du temps de séjour.

L'ajout de vapeur dans le réacteur tubulaire à 1200°C n'a pas freiné la formation des suies. Mais la vapeur d'eau a réduit le rendement en goudrons et a augmenté légèrement le rendement en gaz. Elle a enrichi le syngaz en CO₂. Les rapports H_2/CO et H_2/CO_2 sont de 1,6 et 3,6 respectivement, après le reformage avec ajout de vapeur d'eau. La composition des goudrons est essentiellement dominée par le benzène, le naphthalène et le biphénylène.

La conversion des matières volatiles de la pyrolyse dans le réacteur tubulaire notamment des goudrons a donné une quantité significative de suies. La production de suies est un problème crucial dans ce procédé. C'est pourquoi les travaux dans la suite se focaliseront sur la compréhension de leur formation et sur l'identification de pistes pour leur réduction.

Le procédé de pyrogazéification en deux étapes (pyrolyse en four tournant et reformage des matières volatiles en réacteur tubulaire) permet de convertir jusqu'à 56% en masse de la biomasse en syngaz, soit un volume de 0,85 Nm³/kg de biomasse daf. Le rendement sur gaz froid atteint 50%. Le rapport H_2/CO avoisine 1,4 et le rapport H_2/CO_2 est supérieur à 4. Le syngaz produit peut être utilisé pour la biométhanation. Selon la littérature, certains microorganismes peuvent digérer une partie des goudrons. Aujourd'hui, nous ne connaissons

cependant pas précisément les composés des goudrons qui sont incompatibles avec la biométhanation.

L'étape de la pyrolyse conduit à la formation d'environ 20% de char. Nous attendons de celui-ci de constituer l'apport énergétique requis par les réactions endothermiques mises en jeu (séchage, pyrolyse et reformage). Les travaux du chapitre 6 permettront de vérifier si le char produit est suffisant.

Bibliographie

- [1] B. J. Vreugdenhil and R. W. R. Zwart, *Tar Formation in Pyrolysis and Gasification*, 37 (2009).
- [2] H. N. T. Nguyen, M. Seemann, and H. Thunman, *Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Tertiary Tar Formation in Steam Gasification of Biomass*, *Energy and Fuels* **32**, 3499 (2018).
- [3] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons From Pyrolysis of Solid Fuels*, *Fuel* **75**, 1441 (1996).
- [4] M. Cortazar, J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, L. Santamaria, J. Bilbao, and M. Olazar, *Role of Temperature on Gasification Performance and Tar Composition in a Fountain Enhanced Conical Spouted Bed Reactor*, *Energy Convers. Manag.* **171**, 1589 (2018).
- [5] P. Morf, P. Hasler, and T. Nussbaumer, *Mechanisms and Kinetics of Homogeneous Secondary Reactions of Tar from Continuous Pyrolysis of Wood Chips*, *Fuel* **81**, 843 (2002).
- [6] Y. Chhiti, M. Peyrot, and S. Salvador, *Soot Formation and Oxidation during Bio-Oil Gasification: Experiments and Modeling*, *J. Energy Chem.* (2013).
- [7] M. P. Houben, K. Verschuur, H. C. de Lange, J. Neeft, and C. Daey Ouwens, *An Analysis and Experimental Investigation of the Cracking and Polymerisation of Tar*, *Proc. 12th Eur. Conf. Biomass Energy, Ind. Clim. Prot.* 581 (2002).
- [8] Y. Chen, Y. H. Luo, W. G. Wu, and Y. Su, *Experimental Investigation on Tar Formation and Destruction in a Lab-Scale Two-Stage Reactor*, *Energy and Fuels* **23**, 4659 (2009).
- [9] T. Wongchang, S. Patumsawad, and B. Fungtammasan, *An Analysis of Wood Pyrolysis Tar from High Temperature Thermal Cracking Process*, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **35**, 926 (2013).
- [10] K. Qin, W. Lin, P. A. Jensen, and A. D. Jensen, *High-Temperature Entrained Flow Gasification of Biomass*, *Fuel* **93**, 589 (2012).
- [11] X. Wang, S. Bai, Q. Jin, S. Li, Y. Li, Y. Li, and H. Tan, *Soot Formation during Biomass*

- Pyrolysis : Effects of Temperature , Water- Leaching , and Gas-Phase Residence Time*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 0 (2018).
- [12] S. Valin, J. Cances, P. Castelli, S. Thiery, A. Dufour, G. Boissonnet, and B. Spindler, *Upgrading Biomass Pyrolysis Gas by Conversion of Methane at High Temperature: Experiments and Modelling*, Fuel **88**, 834 (2009).
- [13] J. Cances, S. Valin, P. Castelli, S. Thiery, C. Dupont, M. Petit, and E. Ranzi, *Soot Formation during Methane Reforming at High Temperature: Experiments and Modelling*, Aaas08 2nd Adv. Atmos. Aerosol Symp. (2008).
- [14] S. Stringel, High Temperature Gasification of Millimétriques de Bois Entre 800 ° C et 1400 ° C, Université de Toulouse, 2011.
- [15] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, *Thermodynamic Analysis of Autothermal Steam and CO₂ Reforming of Methane*, Int. J. Hydrogen Energy (2008).
- [16] F. NOZAHIC, Production de Gaz de Synthèse Par Interactions à Haute Température Du Gaz, Des Goudrons et Du Résidu Carboné Issus de La Pyrolyse de Biomasses, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2008.
- [17] Y. Chhiti, *Non Catalytic Steam Gasification of Wood Bio-Oil*, 181 (2011).
- [18] H. Alwin and V. K. Han, *Transportation Biofuels Novel Pathwats for the Production of Ethanol, Biogas and Biodiesel* (2009).
- [19] D. Rusmanis, R. O'Shea, D. M. Wall, and J. D. Murphy, *Biological Hydrogen Methanation Systems—an Overview of Design and Efficiency*, Bioengineered **10**, 604 (2019).
- [20] P. olivier Morf, *Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion*, Swiss Fed. Inst. Technol. Zurich 1 (2001).
- [21] S. Sun, H. Tian, Y. Zhao, R. Sun, and H. Zhou, *Experimental and Numerical Study of Biomass Flash Pyrolysis in an Entrained Flow Reactor*, Bioresour. Technol. **101**, 3678 (2010).
- [22] S. Baumlin, Craquage Thermique Des Vapeurs de Pyrolyse-Gazéification de La

Biomasse En Réacteur Parfaitement Auto-Agité Par Jets Gazeux, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES, 2006.

- [23] K. Qin, P. A. Jensen, W. Lin, and A. D. Jensen, *Biomass Gasification Behavior in an Entrained Flow Reactor: Gas Product Distribution and Soot Formation*, *Energy and Fuels* **26**, 5992 (2012).
- [24] Y. Zhao, S. Sun, H. Tian, J. Qian, F. Su, and F. Ling, *Characteristics of Rice Husk Gasification in an Entrained Flow Reactor*, *Bioresour. Technol.* **100**, 6040 (2009).
- [25] Y. Wang, K. Yoshikawa, T. Namioka, and Y. Hashimoto, *Performance Optimization of Two-Stage Gasification System for Woody Biomass*, *Fuel Process. Technol.* **88**, 243 (2007).
- [26] J. Billaud, *Gazéification de La Biomasse En Réacteur à Flux Entrainé : Études Expérimentales et Modélisation*, Université de Toulouse, 2015.
- [27] A. Dufour, *Optimisation de La Production d'hydrogène Par Conversion Du Méthane Dans Les Procédés de Pyrolyse / Gazéification de La Biomasse*, (2007).
- [28] M. Wullenkord, *Determination of Kinetic Parameters of the Thermal Dissociation of Methane*, 2011.
- [29] A. Trubetskaya, *Fast Pyrolysis of Biomass at High Temperatures*, Technical University of Denmark, 2016.

Annexes : Chromatogrammes des analyses GC/MS

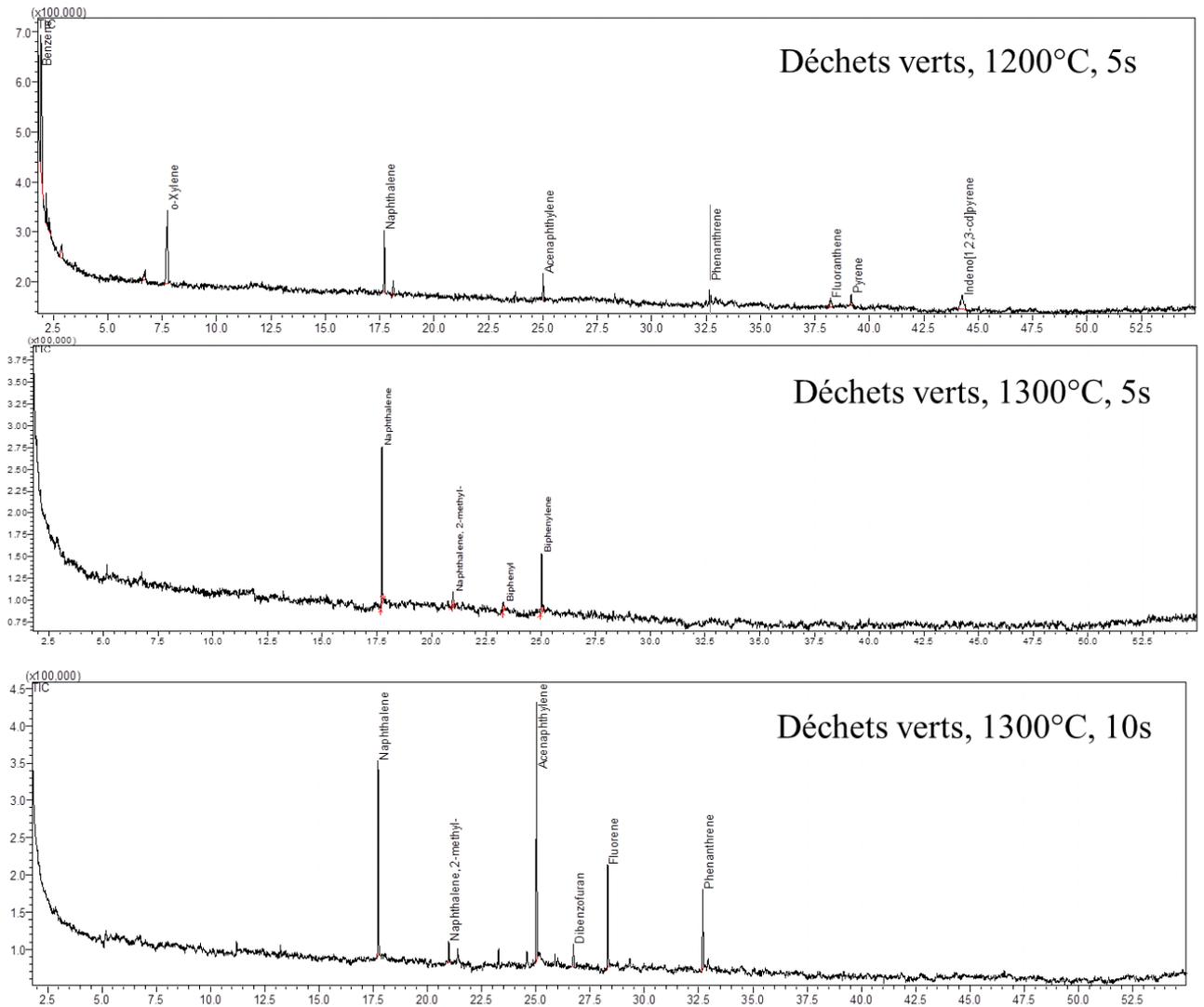


Figure 51 : Chromatogramme des analyses GC/MS de goudrons après reformage/ déchets verts

Tableau 22 : Surfaces des pics (%) des composés/déchets verts

	DV, 1200°C, 5s	DV, 1300°C, 5s	DV, 1300°C, 10s
Benzène	32,77		
o-Xylène	28,26		
Naphtalène	12,33	62,85	28,36
2-methyl-Naphtalène		6,3	3,25
Biphényle		4,84	
2-ethenyl-Naphtalène,			2,19
Acénaphthylène	6,92	26,01	34,48
Dibenzofurane			3,57
Fluorène	2,19		15,38
Phénanthrène	4,46		12,77
Pyrène	2,15		
Fluoranthène	2,18		
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	8,74		

Tableau 23 : Surfaces des pics (%) des composés/bois

	Bois, 1200°C, 5s	Bois, 1300°C, 5s	Bois, 1200°C, 5s, S/B=0,45	Bois, 1200°C, 5s, S/B=0,49
Benzène	89,52		78,17	56,65
o-Xylène		9,11		
Naphtalène	9,52	38,65	14,75	29,91
Biphénylène	6,92	22,80	7,08	12,68
Fluorène		4,83		
Phénanthrène		20,61		0,76
Pyrène		4,0		

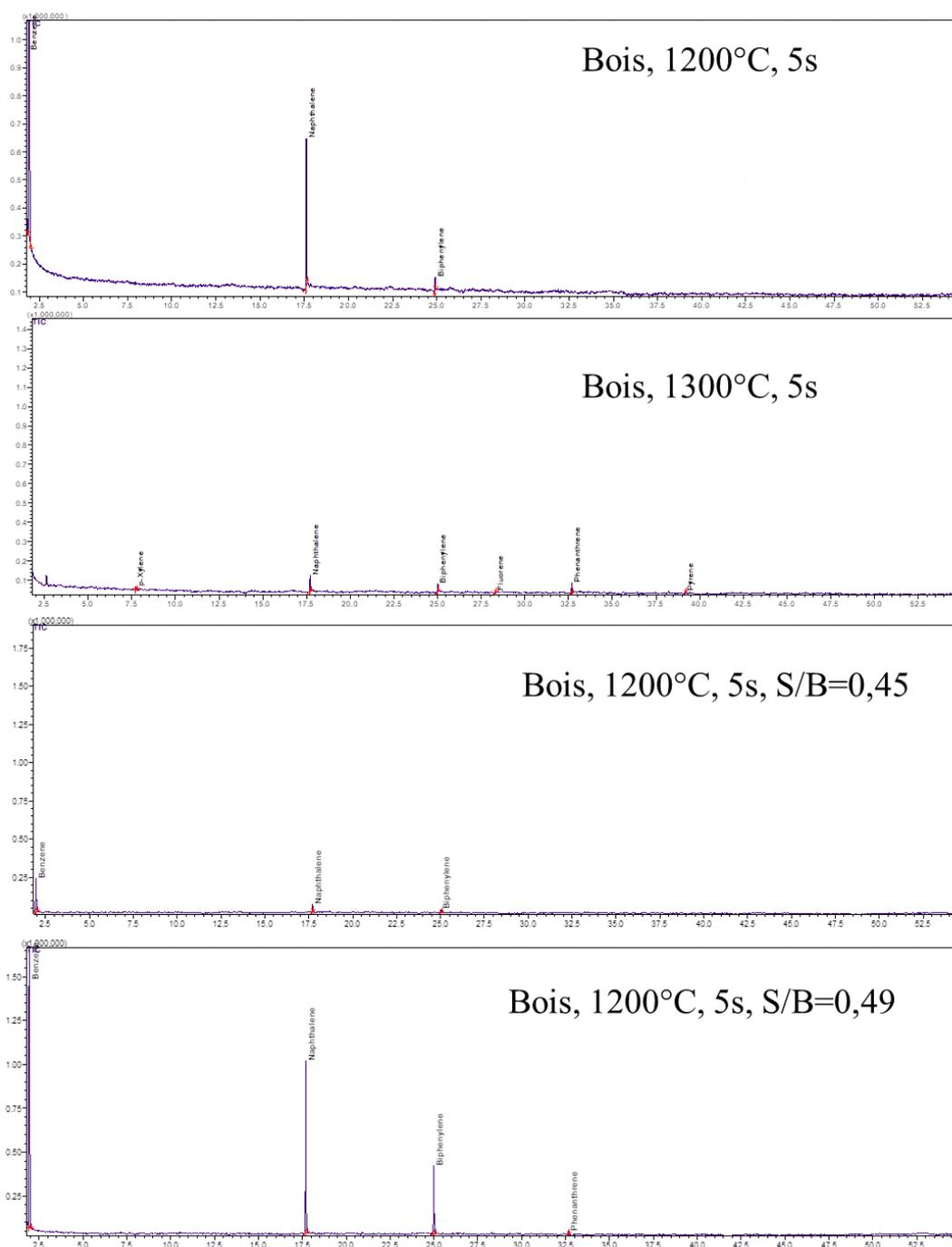


Figure 52 : Chromatogramme des analyses GC/MS de goudrons après reformage/ bois

Chapitre 5 : Conversion des matières volatiles de pyrolyse : expériences et modélisation

5.1	Introduction	135
5.2	Matériels et méthodes	136
5.2.1	Reconstitution des matières volatiles	136
5.2.2	Différentes situations testées	137
5.2.3	Dispositif expérimental	138
5.2.4	Facteurs théoriques.....	140
5.2.5	Présentation de GASPAR.....	140
5.3	Résultats et discussion	141
5.3.1	Craquage.....	142
5.3.2	Vaporeformage.....	146
5.3.3	Oxyvaporeformage.....	151
5.4	Conclusion	153
	Bibliographie.....	155
	Annexe 1 : Résultats de l'analyse GC/MS du mélange toluène-naphtalène	156
	Annexe 2 : Résultats des analyses GC/MS des goudrons	157
	Annexe 3 : Images MEB des suies.....	159

Chapitre 5 : Conversion des matières volatiles de pyrolyse : expériences et modélisation

5.1 Introduction

La formation de suies se révèle être un problème dans le procédé de pyrogazéification développé dans cette thèse. En effet, elle a entraîné des difficultés de fonctionnement lors des essais, dont le colmatage rapide des conduites et du piège à suies, qui entraîne une surpression dans le réacteur. De plus, elle a réduit le rendement en syngaz produit, et donc impacté le rendement sur gaz froid du procédé. De plus, la littérature révèle que les suies peuvent être nuisibles à la santé humaine car elles peuvent s'infiltrer dans les appareils respiratoires et cardiovasculaires et ainsi conduire à un dysfonctionnement des poumons [1,2]. Dès lors, il est nécessaire de comprendre leur formation afin d'identifier des pistes qui permettront de limiter les quantités produites.

Dans ce chapitre nous allons :

- quantifier expérimentalement les suies formées dans diverses situations thermochimiques simplifiées et bien maîtrisées ;
- tester expérimentalement différentes pistes de réduction des suies ;
- valider dans de larges plages de paramètres un modèle existant pour l'utiliser en prédictif afin d'investiguer des pistes de minimisation des quantités de suies produites.

Pour y parvenir, nous étudions la formation des suies à partir des matières volatiles de pyrolyse (gaz permanents, goudrons et vapeur d'eau) représentatives de celles produites lors de la pyrolyse des déchets verts dans le four tournant à 800°C. Les gaz permanents sont reconstitués et approvisionnés en bouteilles sous pression. Les goudrons sont représentés par deux composés modèles : le toluène et le naphthalène. Les situations de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage sont testées tour à tour dans le réacteur tubulaire (décrit au chapitre 2) à 1200°C et avec un temps de séjour de 5 s. Les résultats des essais sont utilisés pour valider le modèle GASPAR développé initialement à IMT Mines Albi puis largement développé par le CEA de Grenoble.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Reconstitution des matières volatiles

Les matières volatiles issues de la pyrolyse des déchets verts à 800°C sont composées de gaz permanents, que nous appellerons gaz de pyrolyse par la suite, de goudrons et de vapeur d'eau.

Les gaz de pyrolyse des déchets verts sont composés (% vol) de : 29% de H₂, 31% de CO, 18% de CH₄, 18% de CO₂ et 4% de C₂-C₃. Nous avons fait de choix de travailler dans un premier temps avec gaz de pyrolyse sans les C₂-C₃ et dans un second temps avec les C₂-C₃. Pour le cas sans les C₂-C₃, nous avons remplacé les 4% de C₂-C₃ par N₂, qui servira de gaz traceur. Les contraintes liées principalement au temps ne nous ont pas permis d'étudier le cas avec les C₂-C₃. La composition des gaz de pyrolyse modèles est donnée dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Composition de gaz de pyrolyse (% vol)

H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₃	N ₂
29	31	18	18	0	4

Les goudrons issus de la pyrolyse à 800°C des déchets verts sont composés principalement de composés aromatiques non oxygénés (à un cycle et des HAP). Des goudrons plus lourds font surement partie de la composition, mais ils n'ont pas pu être identifiés dans les travaux précédemment présentés dans le chapitre 3. Du fait du très grand nombre d'espèces présentes, nous ne pouvions pas reconstituer les goudrons avec l'ensemble des composés identifiés. Nous avons choisi le toluène (C₇H₈) pour représenter les composés aromatiques non oxygénés à un cycle, et le naphtalène (C₁₀H₈) pour représenter les HAP. L'analyse GC/MS de goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts à 800°C a révélé que le benzène et le naphtalène sont les composés quantitativement majoritaires. Cependant, le benzène est classé parmi les composés cancérigène, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). Par conséquent, il ne peut pas être utilisé au laboratoire. Nous l'avons remplacé par le toluène qui est aussi présent dans les goudrons de pyrolyse. Nous avons aussi réalisé des essais pour lesquels les goudrons sont représentés uniquement par le toluène mais les résultats ne seront pas présentés dans ce chapitre. En effet, lorsque les goudrons sont représentés par le toluène, la quantité de suies produites

(48 g/h) est largement inférieure à celle de l'essai couplage four tournant et réacteur tubulaire (65g/h).

Le mélange de goudrons modèles a été réalisé avec 80% de toluène et 20% de naphthalène. Ceci résulte de l'analyse quantitative des goudrons issus de la pyrolyse à 800°C des déchets verts. Les résultats ont révélé que sur la masse totale de composés aromatiques non oxygénés quantifiés, 78% représentent les composés aromatiques à un seul cycle et 22% les HAP.

À température ambiante, le toluène est sous forme liquide mais le naphthalène est solide. Le mélange de goudrons a été préparé de la façon suivante : la masse de naphthalène correspondant à 20% du mélange est d'abord placée dans une fiole jaugée de 1L à rodage. Ensuite la masse de toluène correspondant à 80% du mélange est ajoutée. Puis la fiole est fermée immédiatement pour éviter une évaporation. Enfin, le mélange est placé sous agitation pendant 2h. Après cette étape, le mélange est analysé qualitativement et quantitativement par GC/MS pour s'assurer qu'on retrouve bien les masses prévues. Les résultats sont donnés en annexe 1.

5.2.2 Différentes situations testées

Nous avons testé trois familles de situations, données dans le Tableau 25 :

- le craquage de goudrons (cas 1), du gaz de pyrolyse (cas 2), et du mélange de goudrons et du gaz de pyrolyse ;
- le vaporeformage de goudrons (cas 4), du gaz de pyrolyse (cas 5), et du mélange de goudrons et du gaz de pyrolyse (cas 6 et cas 7) ;
- l'oxyvaporeformage du mélange de goudrons et des gaz de pyrolyse (cas 8).

Remarques : le cas 6 correspond aux conditions d'essais développées dans le chapitre 4, c'est-à-dire où les matières volatiles de la pyrolyse des déchets verts à 800°C sont craquées et reformées dans le réacteur tubulaire à 1200°C. Dans le cas 7, nous testons l'effet de l'ajout de vapeur d'eau. L'oxyvaporeformage du mélange de goudrons et du gaz de pyrolyse (cas 8) a été effectué pour envisager une autre piste de réduction des suies.

Le débit volumique total de matières volatiles reconstituées alimentées dans le réacteur est, dans toutes les expériences et après volatilisation, de 0,54 Nm³/h. Ainsi les vitesses d'écoulement et les temps de séjour seront comparables dans tous les cas. Les répartitions volumiques (ou molaires) suivant le cas étudié sont données dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Concentrations volumétriques à l'entrée du réacteur tubulaire (%vol)

	Craquage			Vaporeformage				Oxyvaporeformage
	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6	Cas 7	Cas 8
N ₂	96,7	37,8	34,55	64,7	5,9	2,6	2,2	2,4
C ₇ H ₈	2,8	0	2,8	2,8	0	2,8	2,4	2,6
C ₁₀ H ₈	0,5	0	0,50	0,5	0	0,5	0,41	0,45
H ₂ O	0	0	0	32,0	32,0	32,0	43,3	29,0
H ₂	0	18,8	18,8	0	18,8	18,8	15,6	17,1
CO	0	20,1	20,1	0	20,1	20,1	16,7	18,2
CO ₂	0	11,7	11,7	0	11,7	11,7	9,7	10,6
CH ₄	0	11,7	11,7	0	11,7	11,7	9,7	10,6
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	9,1

5.2.3 Dispositif expérimental

Les expériences de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage des matières volatiles sont effectuées dans le réacteur tubulaire décrit dans le chapitre 2, et sont rappelées sur la Figure 53. Dans le cadre des expériences de ce chapitre, jusqu'à quatre courants sont alimentés dans le réacteur : le mélange gaz de pyrolyse modèle, le mélange de goudrons modèle, la vapeur d'eau et l'oxygène.

- À l'entrée du réacteur, le gaz de pyrolyse modèle est introduit via un débitmètre massique Brooks 5850 S étalonné dans la plage 0 à 30 NL/min.
- Le mélange de goudrons modèle est prélevé sous forme liquide à l'aide d'un dispositif développé dans ce travail. Ce dernier est composé d'une pompe, d'un capteur de pression et d'un débitmètre massique Brooks 5882 avec son contrôleur. Le mélange de goudrons modèles est transporté dans une ligne de 0,5 m de longueur tracée à 400°C. La température d'ébullition la plus élevée est celle du naphthalène : 218°C (la température d'ébullition du toluène est 110,6°C) sous 1 atm.
- Pour étudier la situation d'oxyvaporeformage, nous avons utilisé une bouteille de dioxygène pur. Le débit de dioxygène est régulé avec un débitmètre massique Brooks 5850 S étalonné pour 0 à 30 NL/min.
- L'azote est disponible sur le réseau d'azote du laboratoire, et connecté à un autre débitmètre massique Brooks 5850 S étalonné pour 0 à 30 NL/min.

- L'eau est amenée au générateur de vapeur grâce à un débitmètre Coriolis Brooks Quantim (0 à 1000 g/h) avec son contrôleur Serv Instrumentation, puis elle est vaporisée avant l'injection dans le réacteur.

Tous les débitmètres massiques utilisés ont été étalonnés avant les essais.

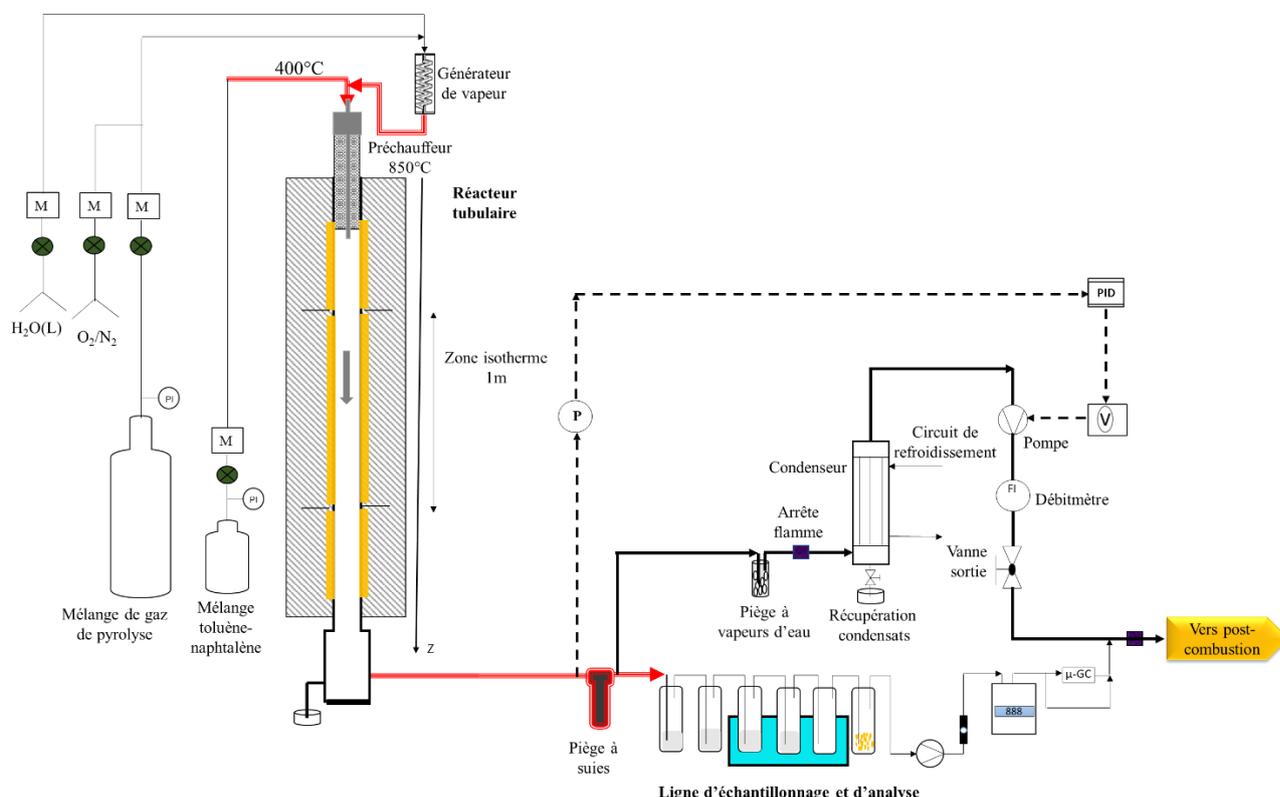


Figure 53 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des expériences

Les matières volatiles passent par le préchauffeur dont la température est réglée à 850°C et arrivent dans le réacteur réglé à 1200°C. Les suies ont occasionné une difficulté expérimentale nouvelle. Au fur et à mesure du remplissage du piège à suies, la perte de charge qu'il occasionne augmente fortement. Sans action, la pression dans le réacteur augmenterait dangereusement. Pour éviter cela, la pression dans le réacteur a donc été réglée en pilotant la pompe avec un asservissement en pression. Le réacteur est ainsi maintenu en légère dépression par rapport à l'atmosphère, d'environ 10 cm de colonne d'eau. Une partie des produits est prélevée dans la ligne d'échantillonnage et d'analyse (décrit dans le chapitre 2). Après un essai et refroidissement du four, les suies prélevées dans le réacteur et le piège sont séchées et pesées. Les gaz incondensables ont été analysés par micro-GC. Les goudrons ont été qualitativement et quantitativement analysés par GC/MS. Tous les essais ont été répétés au moins deux fois et les résultats qui seront présentés dans la suite, sont la moyenne des résultats de ces répétitions.

5.2.4 Facteurs théoriques

Le facteur d'oxygène (λ) est défini comme étant le rapport entre le nombre moles de O₂ ajouté et le nombre de moles de O₂ correspondant à l'oxydation stœchiométrique (5.1).

$$\lambda = \frac{n_{O_2_ajouté}}{n_{O_2_stoechiométrique}} \quad 5.1$$

Dans les essais préliminaires, l'influence de l'ajout de O₂ sur la conversion des goudrons uniquement composés de toluène a été étudiée avec trois facteurs d'oxygène : 0,07 puis 0,135 et 0,269. Les résultats obtenus ont montré que :

- Pour $\lambda=0,07$, le taux de réduction des suies est inférieur à 10%
- Pour $\lambda= 0,269$, le taux de réduction des suies est supérieur à 80% mais la concentration en H₂ dans le gaz diminue fortement.

Nous avons choisi d'étudier seulement la conversion du mélange toluène-naphtalène sous gaz de pyrolyse avec un facteur d'excès d'oxygène de 0,135.

Le rapport molaire S/C est le rapport entre le nombre de moles de vapeur d'eau ajoutée (il n'y a pas d'eau dans le gaz de pyrolyse modèle) et le nombre de moles de carbone total entrant dans le réacteur (5.2).

$$S / C = \frac{n_{H_2O_ajouté}}{n_{C_total}} \quad 5.2$$

5.2.5 Présentation de GASPAR

GASPAR est un modèle 1D basé sur la cinétique chimique détaillée en écoulement piston développé initialement à IMT Mines Albi pour étudier la combustion de coke de pétrole. Il a été largement adapté et complété par le CEA de Grenoble pour simuler la pyrolyse et la gazéification de la biomasse. Cet outil a évolué avec la thèse de Septien [3], puis avec celle de Billaud [4]. Afin d'améliorer la description des réactions en phase gaz, Billaud a intégré le schéma réactionnel détaillé développé par l'équipe du Pr. Ranzi de Politecnico di Milano. Ce schéma comprend 177 composés et 5988 réactions et permet de prédire la production de HAP jusqu'au C₂₀. Pour modéliser la production de suies, Billaud a ajouté les trois réactions suivantes : 5.3, 5.4 et 5.5. Il a considéré les espèces C₂₀ comme précurseurs de suies, et

l'acétylène comme intervenant dans les réactions de croissance des suies. Le rôle de l'acétylène dans le mécanisme de formation des suies a été étudié par Chhiti [5]. Les suies sont représentées par l'espèce « C_{suies} » qui est composée d'un seul carbone. Cette approximation est acceptable car les études du chapitre 4 montrent que les suies sont constituées de 97% (en masse) de carbone. « C_{suies} » est considéré comme une espèce gazeuse dans le modèle. Les données thermodynamiques de l'espèce « C_{suies} » et les paramètres cinétiques des réactions figurent dans la thèse de Billaud [4].



Une fois les suies formées, dans la version actuelle de GASPAR, les réactions de vapogazéification et de combustion des suies, qui conduiraient à une réduction des quantités finales des suies observées, ont été négligées. Leur intérêt est discuté dans la suite de ce chapitre.

Les réactifs sont préchauffés à 850°C avant d'être introduits dans le réacteur à 1200°C comme dans les conditions expérimentales. Les différents cas définis dans le Tableau 25 ont été simulés et seront présentés comparativement aux résultats expérimentaux.

5.3 Résultats et discussion

Dans un souci de simplification pour la comparaison des résultats, nous avons choisi d'exprimer les quantités de gaz, de suies, d'eau et de goudrons en sortie de réacteur en g/g de goudrons entrant. Pour les cas 3 et 5 dans lesquels il n'y a pas de goudrons à l'entrée, la quantité de chaque produit en sortie du réacteur est exprimée en g/g de gaz de pyrolyse entrant. En faisant ce choix, nous émettons aussi l'hypothèse que les suies proviennent principalement de la conversion des goudrons entrants. Cette hypothèse est discutée en analysant les résultats. Les résultats expérimentaux sont présentés et commentés dans chaque cas, avant d'être comparés aux résultats de la modélisation. Le modèle GASPAR décrit l'évolution des produits le long du réacteur. Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit volumique constant et donc un temps de séjour de 5 s. Les valeurs affichées dans ce chapitre correspondent aux conditions expérimentales de $z = 1$ m.

Le bilan massique des différents essais boucle entre 89% et 101%. Ce résultat est très appréciable compte tenu de la complexité de l'installation. Le disque de rupture entraîne un point froid au bas du réacteur tubulaire (cf. Figure 27 du chapitre 2). Une partie des condensables se dépose sur celui-ci et est difficilement récupérable.

La notation « wt.% » sera utilisée pour désigner un pourcentage massique dans ce chapitre.

5.3.1 Craquage

Les produits du craquage de goudrons (cas 1), de gaz de pyrolyse (cas 2) et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (cas 3) sont présentés sur la Figure 54.

5.3.1.1 Cas 1 : craquage des goudrons

Les résultats expérimentaux montrent que les 3/4 des goudrons entrants sont convertis en suies. Le reste est converti en gaz et en d'autres formes de goudrons. Les résultats des analyses qualitative et quantitative GC/MS des goudrons en sortie du réacteur sont résumés dans le Tableau 27 et le Tableau 28 (en annexe 2). Le benzène et le naphthalène sont les composés détectés. Le gaz produit est composé à 98% de H₂ et environ 1,5% de C₂H₂.

La simulation montre que la production de suies commence à z=0,2 m (soit un temps de séjour de 1,3 s), augmente rapidement puis ralentit après z=1 m. Ce ralentissement pourrait être dû au fait qu'il commence à y avoir moins de précurseurs de suies dans le milieu réactionnel. La quantité de gaz produits est pratiquement stable après z=1 m. Le modèle permet de reproduire de manière très satisfaisante la production de suies, gaz et goudrons ainsi que la concentration en H₂.

Le modèle prédit l'évolution de la concentration en CH₄ le long du réacteur. Le CH₄ est formé avant l'apparition des suies et après le H₂. Sa fraction dans le gaz formé augmente pour atteindre un pic pour z=0,25 m, avant de diminuer légèrement pour se stabiliser à 8%. Or à z= 1 m, nous n'avons pas quantifié expérimentalement du CH₄ dans le gaz produit. Le méthane a probablement été produit lors de la réaction, car il est bien connu dans la littérature que l'hydrocraquage du toluène donne du CH₄ et du benzène [6,7]. Cependant les conditions opératoires ont peut-être favorisé sa dégradation au cours de la réaction. L'abattement du CH₄ peut être obtenu par craquage, avec ou sans catalyseur, par la formation de composés plus lourds, par reformage à sec et à la vapeur d'eau, ou par la combustion [8,9]. Les deux dernières voies de dégradation sont à exclure car il n'y a pas de vapeur d'eau, de CO₂ et de O₂ dans le

milieu réactionnel. Billaud [4] a réalisé une analyse des flux de production et de consommation de CH_4 à partir des résultats de GASPAR. Cette analyse a montré que le CH_4 est produit principalement à partir du C_6H_6 et C_2H_4 , et est converti en radical CH_3 .

Contrairement aux résultats de l'analyse qualitative des goudrons, le benzène et l'anthracène sont les deux composés majoritaires donnés par le modèle à $z=1$ m. De plus, lorsque la production de suies augmente, celles du benzène et de l'anthracène diminuent. Il y a une très grande différence entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle en ce qui concerne les quantités des composés de goudrons (Figure 54).

5.3.1.2 Cas 2 : craquage de gaz de pyrolyse

Les résultats expérimentaux montrent que le craquage des gaz de pyrolyse donne 4 wt.% de suies, 12 wt.% d'eau et 10 wt.% de goudrons. Les suies pourraient probablement provenir des réactions de craquage du CH_4 ou des goudrons formés. Nous observons également une augmentation de la concentration en CO et H_2 , et par la même occasion une diminution de la concentration en CO_2 (de 18% à 4%) et CH_4 (de 18% à 3%). L'augmentation de la concentration en CO et H_2 pourrait être due aux réactions de vaporeformage et de reformage à sec du CH_4 . L'analyse GC/MS relève la présence de benzène, de naphthalène et de biphenylène dans les goudrons échantillonnés (annexe 2). Les suies échantillonnées ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB sont données en annexe 3. Les suies issues du craquage des gaz de pyrolyse ont une morphologie radicalement différente de celles venant du craquage des goudrons. Elles sont sous forme de nanotubes de carbone.

On peut observer quelques écarts sur les quantités de gaz et de goudrons entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle. Par exemple, la quantité de gaz donnée par le modèle est surestimée de 13% par rapport à celle trouvée expérimentalement. Par ailleurs, la simulation montre aussi que la production de suies lors du craquage commence après $z= 0,5$ m (temps de passage $> 2,98$ s). Le modèle donne une composition de gaz très proche de celle obtenue expérimentalement.

5.3.1.3 Cas 3 : craquage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse

Les résultats expérimentaux révèlent une augmentation de la quantité de suies de 17,8% par rapport au craquage des goudrons seuls. Dès lors on peut penser que les suies ne proviennent pas seulement des goudrons entrants comme nous l'avons supposé au départ mais du craquage

des goudrons entrants, des gaz de pyrolyse et probablement de la synergie entre les gaz de pyrolyse et les goudrons présents dans le milieu réactionnel.

La simulation nous donne des informations importantes pour comprendre les mécanismes de transformation. Entre 0 et 0,25 m, la production de gaz augmente légèrement, la quantité de goudrons diminue et l'eau se forme. La composition initiale du gaz change avec la légère diminution de la concentration en H_2 et en CO_2 et une légère augmentation de la fraction en CO. Le méthane, le benzène et l'anthracène atteignent un maximum à $z=0,25$ m, et ainsi débute la production de suies. Au-delà de 0,25 m, la concentration en H_2 et la production de suies augmentent, tandis que les concentrations de CO_2 , de CH_4 et les goudrons diminuent. La production de gaz diminue faiblement. Le modèle montre qu'en augmentant le temps de séjour, les productions de goudrons et de gaz diminuent progressivement. Cela peut s'expliquer par le fait que les hydrocarbures légers (CH_4 , C_2-C_3) présents dans le gaz sont convertis en d'autres hydrocarbures lourds, et ensuite en suies. Lorsque les concentrations de CO et CO_2 et la production de H_2O sont relativement stables, on observe l'augmentation de la concentration en H_2 . Ceci vient probablement de la déshydrogénation des goudrons associée à la formation de suies [10,11].

La quantité de goudrons obtenue expérimentalement est en accord avec celle donnée par modèle. Quant au gaz et à l'eau, les résultats du modèle sont légèrement éloignés de ceux obtenus expérimentalement. Ces écarts sont aussi observés avec les concentrations en H_2 et CH_4 .

En guise de résumé, nous pouvons dire que le modèle prédit de manière satisfaisante les quantités de suies dans les trois situations étudiées. Lorsqu'on fait le mélange des goudrons entrants et les gaz de pyrolyse, la quantité de suies produites provient du craquage des goudrons entrants, du craquage des gaz de pyrolyse et assurément de la synergie entre les goudrons et les gaz de pyrolyse.

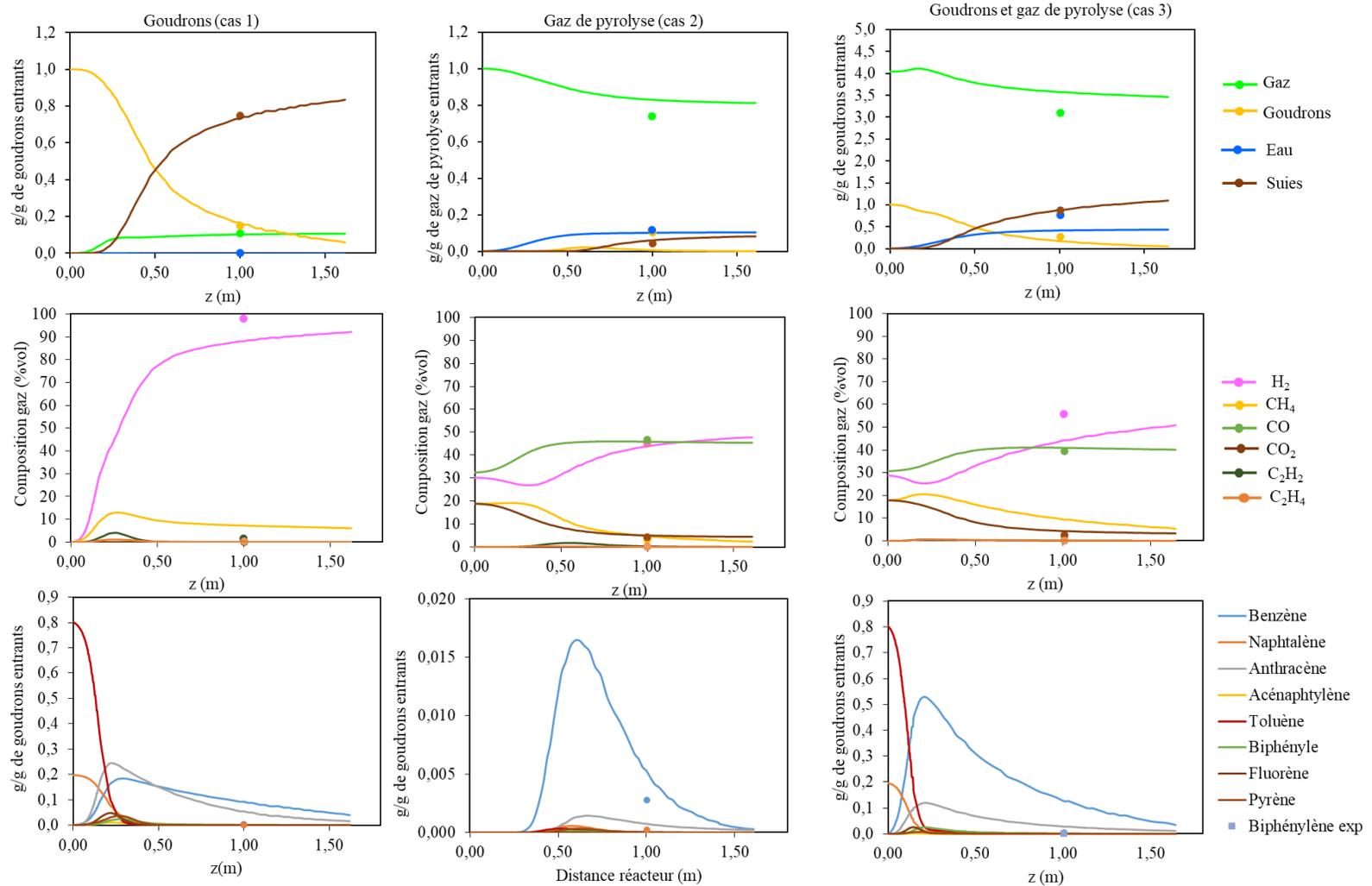


Figure 54 : Produits du craquage des goudrons, des gaz de pyrolyse et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (symbole : résultats expérimentaux ; ligne continue : résultats de la simulation)

5.3.2 Vaporeformage

Les produits du vaporeformage de goudrons (cas 4), des gaz de pyrolyse (cas 5), du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse avec $S/C=0,46$ (cas 6), du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse avec $S/C=0,46$ (cas 7) sont présentés sur la Figure 56.

5.3.2.1 Cas 4 : vaporeformage des goudrons

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de vapeur d'eau permet de réduire la quantité de suies de 27% et de goudrons restants de 42% par rapport au craquage goudrons. La quantité de gaz a augmenté de 5,6 fois par rapport au craquage des goudrons. Le benzène et le naphthalène ont été détectés dans les goudrons échantillonnés. La composition des gaz est toujours dominée par H_2 , mais il s'est formé aussi du CH_4 , du CO et du CO_2 avec l'ajout de vapeur d'eau. La présence de ces composés pourrait probablement résulter des réactions de vaporeformage des goudrons et de gaz à l'eau.

Lorsqu'on compare les quantités de suies et de gaz du modèle à celles obtenues expérimentalement, on s'aperçoit que le modèle surestime les suies de 15% et sous-estime les gaz de 20% par rapport aux valeurs expérimentales. Ces différences pourraient s'expliquer par le fait que le modèle GASPARG ne prend pas en compte les réactions de vapogazéification de suies. La fraction de CH_4 dans le modèle n'a pas évolué avec l'ajout de vapeur d'eau. Elle est surestimée par rapport à celle obtenue expérimentalement.

En ce qui concerne les goudrons, le modèle montre que lorsqu'on ajoute la vapeur d'eau, il n'y aurait pratiquement plus de composés formés après $z=1,5$ m contrairement au cas du craquage. On notera que le toluène et le naphthalène sont complètement convertis entre 0 et 0,5 m. Le modèle montre également que le benzène et l'anthracène sont deux composés majoritaires. Cependant, on détecte encore le naphthalène dans les goudrons échantillonnés expérimentalement.

Le modèle prédit de manière satisfaisante les quantités de suies, de gaz, de goudrons et d'eau produites lors du vaporeformage des goudrons. Il en va de même pour les concentrations en H_2 , CO et CO_2 .

5.3.2.2 Cas 5 : vaporeformage des gaz de pyrolyse

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de vapeur d'eau permet de réduire les quantités de suies de 40% et de goudrons de 85% et d'augmenter celle des gaz de 50% par

rapport au cas du craquage des gaz de pyrolyse. Le benzène, le naphthalène et le biphenylène sont les composés détectés par l'analyse GC/MS. On observe également que la fraction de CO₂ est moins réduite par rapport au cas du craquage. La fraction volumique d'H₂ a augmenté légèrement, et celle de CO a diminué (46,8% après le craquage à 35,8% après le vaporeformage).

Lorsqu'on compare les résultats expérimentaux au modèle, on constate que le modèle sous-estime les gaz de 12%. La quantité de suies du modèle et celle de l'expérimental sont très proches. Le modèle montre que l'ajout de la vapeur d'eau ne modifie pas le temps de séjour à partir duquel les suies commencent à se former (après $z=0,5$ m, temps de séjour $> 2,98$ s). Le modèle prédit très exactement les fractions molaires des composés du gaz.

5.3.2.3 Cas 6 : Vaporeformage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse (S/C=0,46)

Rappelons que ce cas correspond à celui développé dans le chapitre 4, c'est -à dire le reformage à 1200°C des matières volatiles issues de la pyrolyse des déchets verts. Les résultats obtenus indiquent que le vaporeformage du mélange toluène-naphthalène avec les gaz de pyrolyse reconstitué produit une quantité de suies (60,9 g/h) comparable à celle des tests réalisés avec le procédé intégral (65,8 g/h).

D'après les résultats expérimentaux, l'ajout de vapeur d'eau permet de réduire la quantité de suies de 12% par rapport au cas du craquage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse. Ce taux de réduction des suies est inférieur à celui obtenu lors du vaporeformage des goudrons ou des gaz de pyrolyse. Ceci voudrait dire que l'ajout de vapeur d'eau n'impacte pas significativement les synergies pouvant exister dans le mélange.

La quantité de gaz a augmenté de 42% par rapport au cas du craquage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse. Cependant la composition du gaz n'a pas été significativement impactée comme on peut le voir sur la Figure 55. On notera que S/C=0 correspond au craquage du mélange de goudrons et des gaz de pyrolyse.

Le modèle sous-estime légèrement la quantité de gaz, et surestime la quantité de suies et d'eau. Ces écarts observés peuvent être attribués au fait que les réactions de vapogazéification des suies ne sont pas prises en compte dans le modèle.

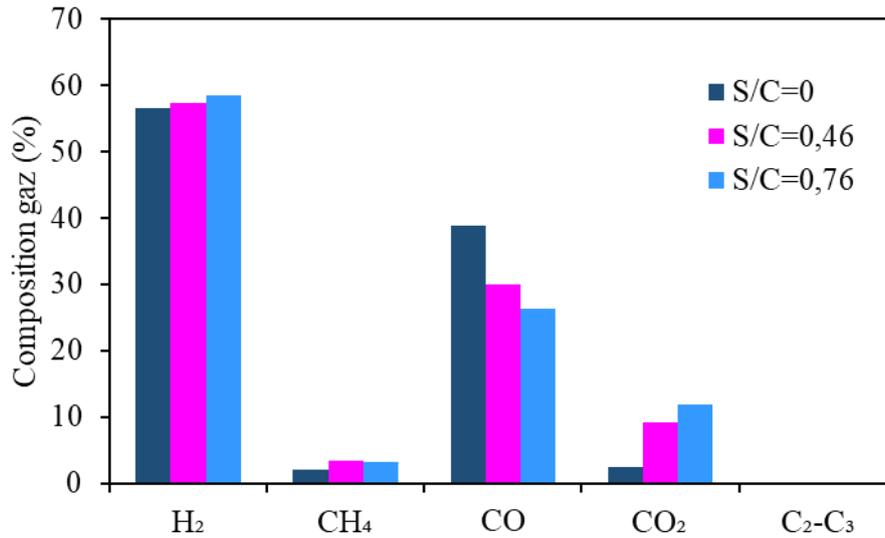


Figure 55 : Composition de gaz en fonction du rapport molaire S/C

5.3.2.4 Cas 7 : Vaporeformage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse (S/C=0,76)

Nous avons rajouté plus de vapeur d'eau pour étudier son effet sur la conversion des goudrons et sur la réduction des suies.

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de vapeur d'eau supplémentaire permet une conversion des goudrons à 95% contre 81% dans le cas S/C=0,46. La quantité de suies est réduite de 22% par rapport au cas S/C=0,46 et de 31% par rapport au cas du craquage du mélange goudrons et gaz de pyrolyse (S/C=0). L'ajout de vapeur d'eau supplémentaire favorise donc la conversion des goudrons mais n'empêche pas la formation de suies.

La composition des gaz ne change pas significativement. La fraction de CO diminue, celle de CO₂ augmente mais H₂ ne varie pas de beaucoup (Figure 55). On peut penser que la réaction de gaz à l'eau est responsable de l'augmentation de la concentration en CO₂, mais que H₂ est aussi par ailleurs consommé.

On observe un écart plus important entre la quantité de suies obtenue expérimentalement et celle du modèle avec l'ajout de vapeur d'eau. En effet, le modèle surestime la quantité de suies de 30% alors qu'elle est surestimée de seulement de 7% dans le cas S/C=0,46. Cette différence pourrait être due au fait que les réactions de vapogazéification de suies ne sont pas prises en compte dans le modèle.

De manière générale, l'ajout de vapeur d'eau favorise la conversion des goudrons en gaz (la quantité de gaz augmente). Néanmoins il se forme toujours une quantité non négligeable de suies. Le taux de réduction de suies dans les différents cas étudiés reste globalement inférieur ou égal à 40%.

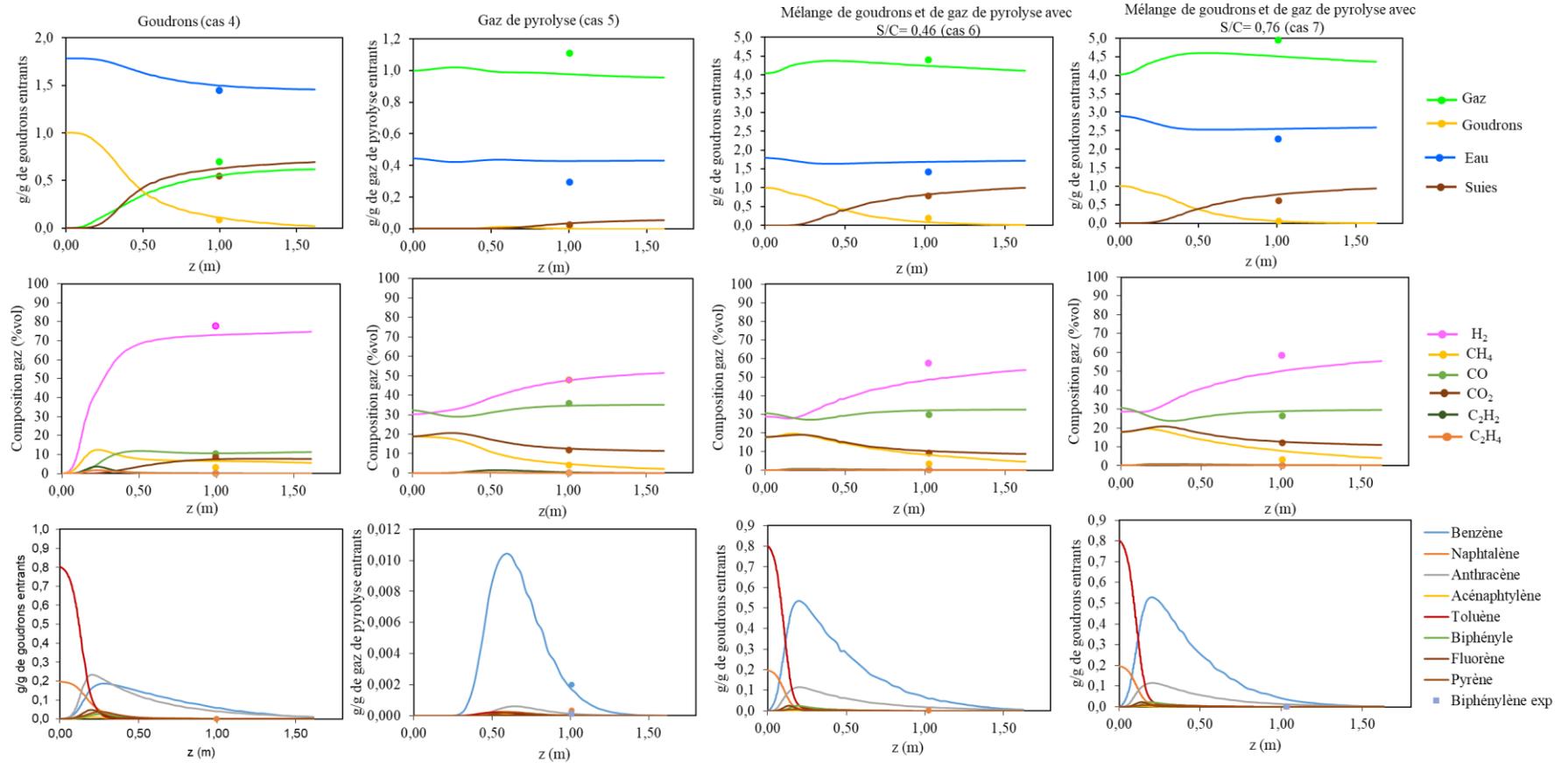


Figure 56 : Produits du vaporeformage des goudrons, des gaz de pyrolyse et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (symbole : résultats expérimentaux ; ligne continue : résultats de la simulation)

5.3.3 Oxyvaporeformage

Cas 8 : Oxyvaporeformage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse

La Figure 57 montre les résultats expérimentaux et de simulation de l'oxyvaporeformage des goudrons et des gaz de pyrolyse pour un facteur d'oxygène de 0,135.

Selon les résultats expérimentaux, l'ajout d'oxygène permet de réduire de 42% la quantité de suies par rapport au cas 6 ($S/C=0,46$). Les goudrons sont convertis à 95%. La quantité des gaz augmente aussi de 21,1% par rapport au cas 6 ($S/C=0,46$). Cependant, l'ajout d'oxygène diminue la concentration en H_2 et augmente celle en CO_2 dans le gaz produit. Les rapports molaires H_2/CO diminuent de 1,9 (cas 6) à 1,4 et H_2/CO_2 de 6,3 (cas 6) à 3,3, comme on peut le voir sur la Figure 58.

Les quantités de suies et de goudrons expérimentales sont similaires à celles du modèle, il en est de même pour les concentrations en CO et CO_2 . On peut noter néanmoins quelques différences entre les résultats de la simulation et de l'expérience. La quantité de gaz est légèrement sous-estimée. La quantité d'eau, et les concentrations en H_2 et en CH_4 dans le gaz produit sont surestimées.

La simulation montre que les gaz et les goudrons réagissent très vite avec O_2 : entre $z=0$ et 0,17 m. On peut voir que les concentrations en CO et CO_2 augmentent. La quantité de H_2O augmente aussi et les goudrons diminuent drastiquement. Il se forme très rapidement du benzène et de l'anthracène. Lorsqu'il n'y a plus de O_2 dans le milieu, les réactions de vaporeformage des goudrons et des gaz se mettent en place. D'après le modèle, la formation de suies débute un peu plus tard ($z=0,33$ m) par rapport au cas 6 ($z=0,20$ m), quand tout O_2 a été consommé.

Le modèle ne prend pas en compte l'oxydation des suies, mais prédit de manière satisfaisante la quantité de suies produites (écart de -13,3%). Ceci nous laisse croire qu'il n'y a probablement pas d'oxydation des suies lors de l'oxyvaporeformage. La combustion partielle des gaz de pyrolyse et des goudrons serait plus rapide que les réactions de vaporeformage et de gaz à l'eau. Leur combustion réduirait la concentration de précurseurs de suies, et retarderait la formation de suies au point où O_2 a été consommé.

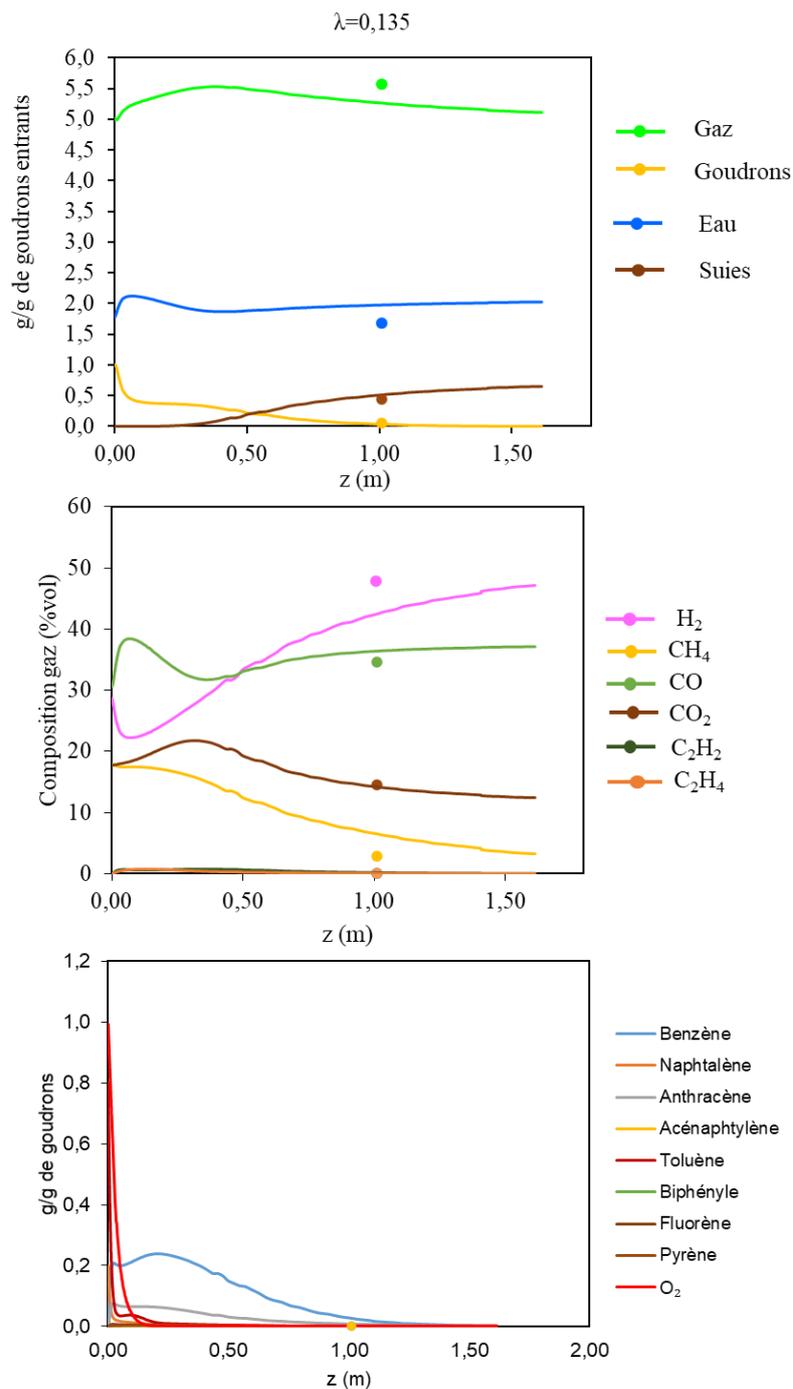


Figure 57 : Oxyvaporeformage des goudrons et des gaz de pyrolyse (symbole : les résultats expérimentaux ; ligne continue : les résultats de la simulation)

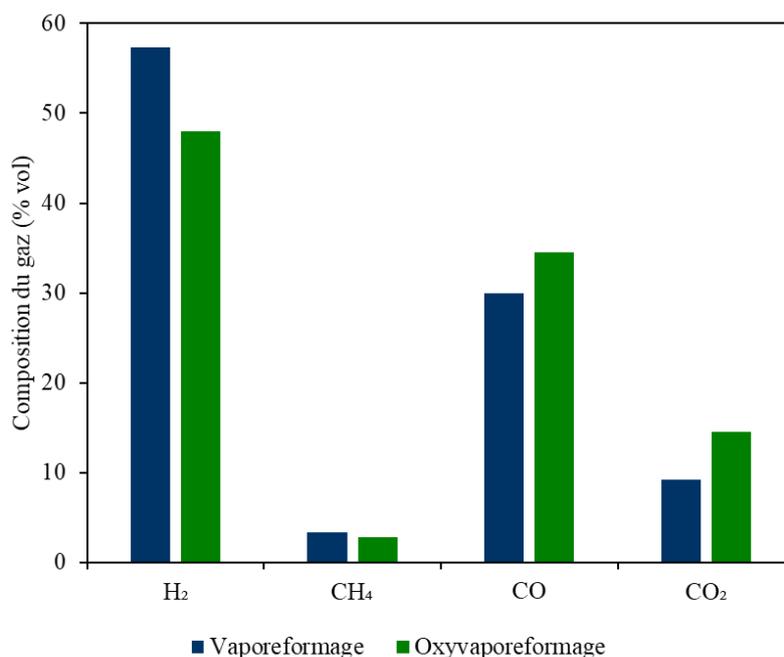


Figure 58 : Composition des gaz du vaporeformage (S/C= 0,46) et de oxyvaporeformage

5.4 Conclusion

La formation des suies et des pistes pour leur réduction ont été étudiées à travers différentes situations thermochimiques de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage. Les simulations avec le modèle GASPARD ont été réalisées pour toutes les situations. Ce modèle 1D est basé sur la chimie détaillée en phase gaz, où 3 réactions permettent de décrire la formation de suies ; les réactions de vapogazéification et d'oxydation des suies ne sont pas prises en compte. Cette approche donne des résultats satisfaisants. En effet, le modèle permet de prédire les quantités de suies et de goudrons à $z=1$ m de manière satisfaisante dans toutes les situations étudiées.

Cette étude a montré que l'ajout de vapeur d'eau réduit la quantité de suies de 22% (cas du vaporeformage du mélange de goudrons et des gaz de pyrolyse). De même l'ajout d'oxygène permet de réduire la quantité de suies de 42%, mais diminue la concentration en H₂ dans le gaz produit. L'oxygène ne contribue pas à l'oxydation des suies car il est consommé avant la formation de celles-ci.

Le fait que le modèle ne contient pas de réaction de vapogazéification et d'oxydation de suies mais qu'il prédit des valeurs similaires à celle des expériences, nous laisse penser qu'il n'y a pas d'oxydation ou de vapogazéification des suies.

Une perspective immédiate de ce travail serait d'identifier les chemins réactionnels qui mènent à la formation des suies. Il s'agit d'un travail conséquent que nous n'avons pas eu le temps de mettre en place et réaliser. Il serait alors envisageable de limiter la formation des suies en impactant les chemins réactionnels identifiés. Il serait aussi pertinent de confirmer la non-participation des réactions de vaporeformage des suies lors des expériences.

Bibliographie

- [1] X. Wang, S. Bai, Q. Jin, S. Li, Y. Li, Y. Li, and H. Tan, *Soot Formation during Biomass Pyrolysis : Effects of Temperature , Water- Leaching , and Gas-Phase Residence Time*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 0 (2018).
- [2] I. Adánez-Rubio, R. Ferreira, T. Rio, M. U. Alzueta, and M. Costa, *Soot and Char Formation in the Gasification of Pig Manure in a Drop Tube Reactor*, Fuel **281**, 118738 (2020).
- [3] S. Stringel, High Temperature Gasification of Millimétriques de Bois Entre 800 ° C et 1400 ° C, Université de Toulouse, 2011.
- [4] J. Billaud, Gazéification de La Biomasse En Réacteur à Flux Entraîné : Études Expérimentales et Modélisation, Université de Toulouse, 2015.
- [5] Y. Chhiti, *Non Catalytic Steam Gasification of Wood Bio-Oil*, 181 (2011).
- [6] J. Ashok, N. Dewangan, S. Das, P. Hongmanorom, M. H. Wai, K. Tomishige, and S. Kawi, *Recent Progress in the Development of Catalysts for Steam Reforming of Biomass Tar Model Reaction*, Fuel Process. Technol. **199**, 106252 (2020).
- [7] R. Maiti, S. Ghosh, and S. De, *Cracking of Tar by Steam Reforming and Hydrogenation*, Biomass Convers. Biorefinery **3**, 103 (2013).
- [8] S. Valin, J. Cances, P. Castelli, S. Thiery, A. Dufour, G. Boissonnet, and B. Spindler, *Upgrading Biomass Pyrolysis Gas by Conversion of Methane at High Temperature: Experiments and Modelling*, Fuel **88**, 834 (2009).
- [9] F. NOZAHIC, Production de Gaz de Synthèse Par Interactions à Haute Température Du Gaz, Des Goudrons et Du Résidu Carboné Issus de La Pyrolyse de Biomasses, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2008.
- [10] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons From Pyrolysis of Solid Fuels*, Fuel **75**, 1441 (1996).
- [11] Y. Chhiti, M. Peyrot, and S. Salvador, *Soot Formation and Oxidation during Bio-Oil Gasification: Experiments and Modeling*, J. Energy Chem. (2013).

Annexe 1 : Résultats de l'analyse GC/MS du mélange toluène-naphtalène

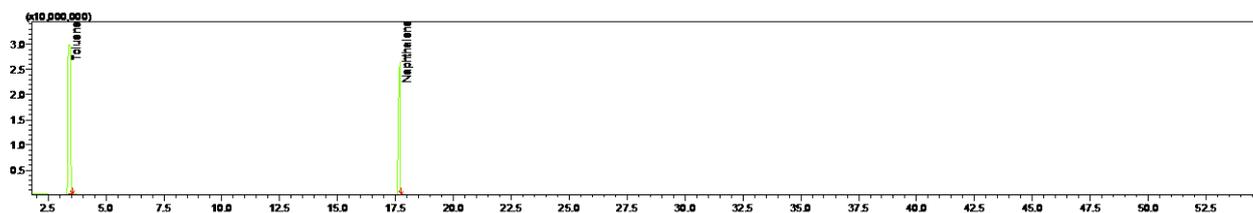


Figure 59 : Chromatogramme du mélange toluène -naphtalène

Tableau 26 : Analyse quantitative du mélange

	Toluène	Naphtalène
g/l de la solution diluée	0,0559	0,0133
% massique	80,8	19,2

Annexe 2 : Résultats des analyses GC/MS des goudrons

Tableau 27 : Résultats des analyses qualitatives par GC/MS des goudrons échantillonnés

Cas étudiés	Benzène	Biphenylène/ Acénaphthylène	Naphtalène
Cas 1 : craquage goudrons	X		X
Cas 2 : craquage des gaz de pyrolyse	X	X	X
Cas 3 : craquage du mélange goudrons et gaz de pyrolyse	X	X	X
Cas 4 : Vaporeformage des goudrons	X		X
Cas 5 : Vaporeformage des gaz de pyrolyse	X	X	X
Cas 6 : Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C =0,46)	X		X
Cas 7 : Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C = 0,76)	X		X
Cas 8 Oxyvaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse ($\lambda =0,135$)	X		X

X désigne les composés détectés par l'analyse GC/MS

Tableau 28 : Résultats des analyses quantitatives par GC/MS des goudrons échantillonnés

Cas étudiés	Benzène	Biphenylène/ Acénaphthylène	Naphtalène
Cas 1 : craquage goudrons	1,97		0,11
Cas 2 : craquage des gaz de pyrolyse	2,78		0,23
Cas 3 : craquage du mélange goudrons et gaz de pyrolyse	3,12		0,20
Cas 4 :Vaporeformage des goudrons	0,32		0,09
Cas 5 :Vaporeformage des gaz de pyrolyse	1,99	0,09	0,32
Cas 6 :Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C =0,46)	2,54		0,20
Cas 7 : Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C = 0,76)	1,69		0,15
Cas 8 : Oxyvaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse ($\lambda =0,135$)	2,31		0,33

Dans les cas 2 et 5, les quantités de composés sont exprimés en mg/g des gaz de pyrolyse entrants et dans les autres cas en mg/g de goudrons entrants.

Annexe 3 : Images MEB des suies

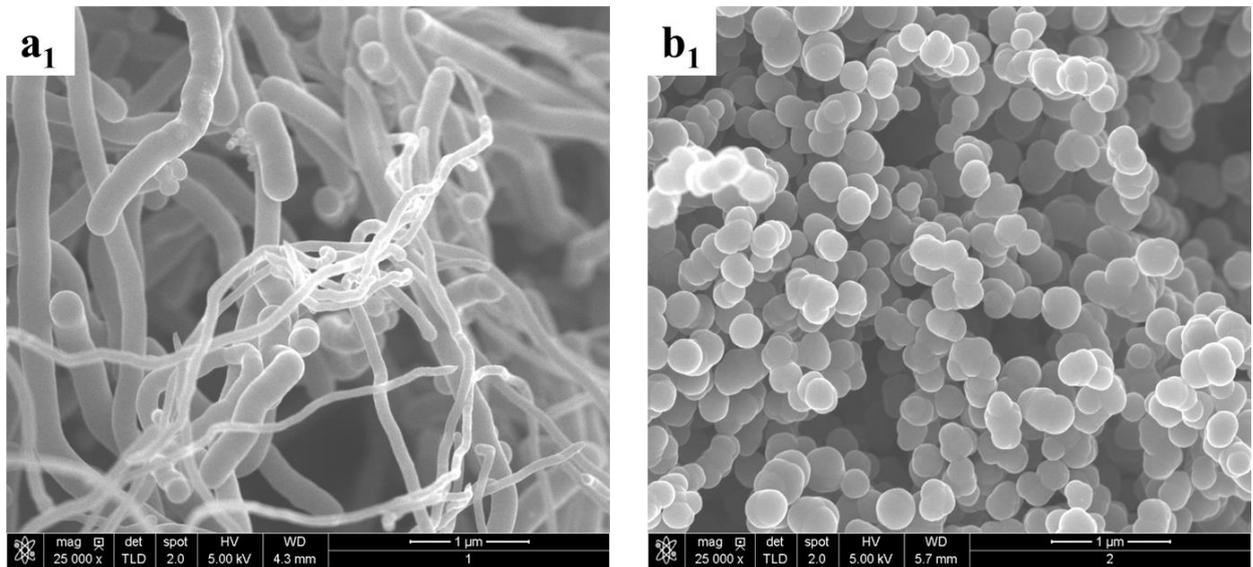


Figure 60 : image MEB des suies : a₁) suies issues du craquage des gaz de pyrolyse ; b₁) suies issues du craquage du mélange toluène-naphtalène

Chapitre 6 : Intégration énergétique du procédé de pyrogazéification couplé à la biométhanation

6.1	Introduction	161
6.2	Logiciel Aspen Plus	161
6.3	Méthodologie.....	161
6.3.1	Principaux équipements utilisés pour la modélisation.	162
6.3.2	Modélisation des propriétés de la biomasse et du char	164
6.3.3	Modélisation du séchage de la biomasse.....	165
6.3.4	Modélisation de la pyrolyse	166
6.3.5	Modélisation du craquage/reformage des matières volatiles	167
6.3.6	Modélisation de l'épuration du syngaz	169
6.3.7	Modélisation de la biométhanation	170
6.3.8	Modélisation de la combustion du char.....	173
6.3.9	Intégration énergétique du procédé	173
6.4	Résultats.....	174
6.4.1	Intégration énergétique.....	174
6.4.2	Bilan matière du procédé de pyrogazéification.....	176
6.4.3	Bilan de matière du procédé global.....	177
6.4.4	Performance du procédé global.....	178
6.5	Conclusion	179
	Bibliographie.....	180
	Annexe 1 : compléments de la simulation	181
	Annexe 2 : composition des fumées.....	182
	Annexe 3 : schéma global du modèle.....	183

Chapitre 6 :

Intégration énergétique du procédé de pyrogazéification couplé à la biométhanation

6.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'une part de proposer une intégration énergétique du procédé global, intégrant la pyrogazéification et la biométhanation, et d'autre part de quantifier la performance globale de la conversion de biomasse en méthane. Pour cela, un modèle est réalisé sur le logiciel Aspen plus V8.6.

6.2 Logiciel Aspen Plus

Aspen Plus est un outil de modélisation largement utilisé en génie des procédés et génie chimique. Il permet de concevoir, d'optimiser et de suivre les performances des procédés. Il permet de réaliser un bilan de matière, un bilan d'énergie et un bilan d'exergie. Il est constitué de plusieurs blocs d'opérations unitaires. Ces blocs peuvent être assemblés pour modéliser et simuler le procédé souhaité. Aspen Plus a été utilisé dans la littérature pour simuler la pyrolyse et la gazéification de la biomasse afin de prédire les produits : gaz, goudrons et char [1–5]. La composition et les rendements des produits dans ces études sont modélisés : en utilisant des modèles d'équilibre thermodynamique (minimisation de l'énergie de Gibbs) ou en considérant la cinétique des réactions de dégradation et/ou de formation des produits.

6.3 Méthodologie

Le modèle qui a été développé est constitué de 6 blocs (rectangles colorés) que nous divisons en deux parties (Figure 61) et en annexe 3 :

- La partie 1 est la chaîne de conversion de la biomasse en biométhane
- La partie 2 est l'intégration énergétique du procédé

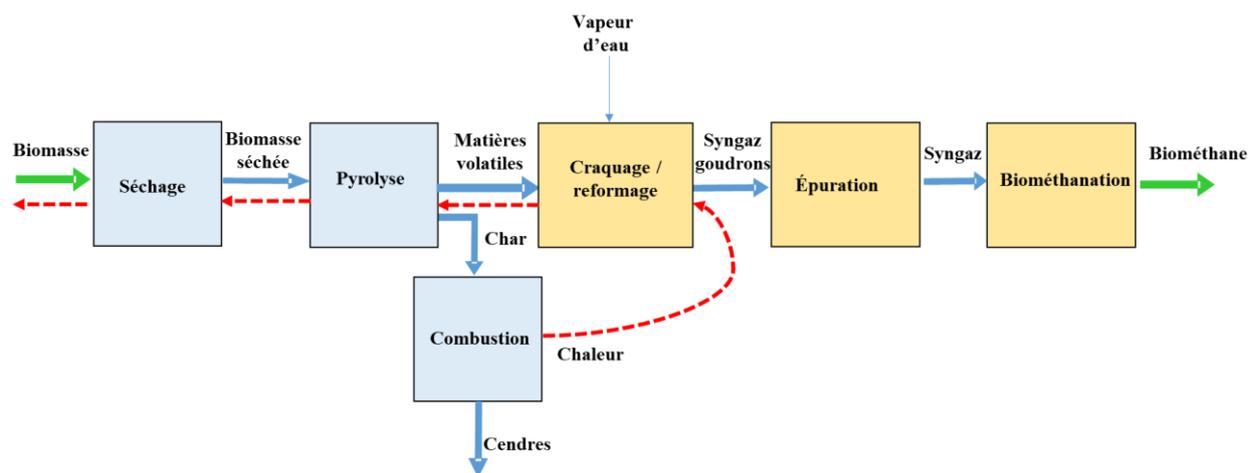


Figure 61 : Description du modèle

La partie 1 comprend les blocs du séchage de la biomasse, de la pyrolyse, du craquage et du reformage des matières volatiles, de l'épuration du syngaz et de la biométhanation du syngaz.

La partie 2 est constituée de la combustion du char issu de la pyrolyse de la biomasse et de l'apport de chaleur d'abord au procédé de craquage/reformage, ensuite au procédé de pyrolyse, puis au procédé de séchage et enfin au procédé de biométhanation.

L'upgrading du biométhane n'est pas inclus. Les différents blocs sont décrits dans la suite.

6.3.1 Principaux équipements utilisés pour la modélisation.

- Réacteur RSTOIC :

Il est utilisé pour modéliser une réaction lorsque la stœchiométrie est connue. Il a été utilisé pour modéliser le séchage et la biométhanation. Les coefficients stœchiométriques ont été spécifiés dans le réacteur.

- Réacteur de RYIELD :

Si les réactions et leurs stœchiométries sont inconnues, mais que les quantités des produits par unité de masse ou unité de mole du réactif sont connues, le réacteur RYIELD peut être utilisé. Il permet de spécifier les rendements ou de les calculer avec un sous-programme Fortran fourni par l'utilisateur. Il a été utilisé pour modéliser la pyrolyse et la décomposition du char.

- Réacteur Rplug :

Pour modéliser les réactions dont les stœchiométries et les cinétiques sous ASPEN plus, on utilise le réacteur Rplug ou réacteur piston. Les réactions chimiques doivent être définies et ajoutées au réacteur. La loi d'Arrhenius peut être utilisée pour calculer la vitesse de la réaction.

$$r = kT^n e^{\frac{-E}{RT}} \prod_{i=1}^N C_i^{\sigma_i} \quad 6.1$$

r est la vitesse de réaction $\text{kmol.s}^{-1} \text{ m}^{-3}$, k le facteur pré-exponentiel, T est la température absolue, E est l'énergie d'activation et R est la constante de gaz parfait, C_i est la concentration du composé i , σ_i est l'exposant du composé i .

La longueur et le diamètre du réacteur sont spécifiés par l'utilisateur. Le temps de séjour est calculé par Aspen et il dépend du volume du réacteur et de la température. Ce réacteur a été utilisé pour modéliser le craquage/reformage des matières volatiles de la pyrolyse.

- Le réacteur de RGIBBS :

C'est un réacteur qui permet de minimiser l'enthalpie libre des produits. Les propriétés de l'état standard de chaque molécule sortant du réacteur sont utilisées. Ceci peut être réalisé sans avoir à indiquer les réactions mises en jeu et les constantes d'équilibre ou les cinétiques. Il a été utilisé pour simuler la combustion des produits issus de la décomposition du char.

- RDFRAC :

Ce réacteur permet de modéliser de façon rigoureuse des colonnes de distillation, d'absorption, etc. Les données d'entrée de ce modèle sont :

- le nombre d'étages et des spécifications supplémentaires donnant taux de reflux, débit de distillat, la puissance thermique du bouilleur ou du condenseur ;
- la position des alimentations et des soutirages ;
- le profil de pression dans la colonne.

Il a été utilisé pour l'épuration du syngaz.

- DSTWU :

C'est une colonne de distillation simplifiée qui permet de calculer le taux de reflux donné et de trouver, pour des performances de séparation imposées entre deux constituants clés, le nombre d'étages correspondant à un taux de reflux donné, ou le taux de reflux correspondant à un nombre d'étages. Le modèle de calcul est basé sur les équations de Gilliland et Underwood. Les données à spécifier sont :

- les performances de séparation (clé lourde et clé légère) ;
- soit le nombre d'étages, soit le taux de reflux ;
- la pression en tête et en pied de la colonne.

La colonne est supposée adiabatique. Elle a été utilisée pour régénérer le biodiesel.

- Échangeur de chaleur ou HEATER

Un *Heater* peut représenter n'importe quelle opération qui échange de la chaleur avec l'extérieur. Le modèle HEATER établit les bilans matière et énergie, indépendamment de la façon dont l'énergie est échangée avec l'extérieur.

- Échangeur de chaleur HEATX

Par rapport au HEATER, HEATX permet de tenir compte des surfaces et des coefficients d'échange thermique.

- Mélangeur (Mixer)

Ce module accepte un nombre illimité de débits d'entrée, et les combine en un débit de sortie unique et homogène. Il est supposé adiabatique.

- Diviseurs de débits (SPLIT)

Un diviseur de débit part d'un débit d'entrée qu'il sépare en un nombre illimité de débits de sortie, tous à la même température, la même pression et la même composition.

6.3.2 Modélisation des propriétés de la biomasse et du char

Le logiciel intègre une base de données des composés prédéfinis avec des propriétés bien connues. Pour les composés qui ne sont pas prédéfinis, il revient à l'utilisateur d'utiliser les fonctions disponibles dans le logiciel. Pour définir la biomasse et le char, nous avons utilisé le

fonction « MIXCINC ». Cette fonction signifie composés conventionnels, solides conventionnels et non conventionnels, sans distribution de taille de particule. Les déchets verts et le char issu de leur pyrolyse ont été définis dans le modèle. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 29. Les méthodes HCOALGEN et DGOALIGT permettent de calculer l'enthalpie et la densité des déchets verts et du bois en se basant sur les données du Tableau 29.

Le débit de la biomasse entrante considéré est de 0,75 kg/h avec une teneur en humidité de 20% sur base humide. Le choix du débit a été fait afin de reproduire les conditions expérimentales

Tableau 29 : Propriétés de déchets verts et du char (sur base sèche)

Paramètres	Déchets verts	Char	Paramètres	Déchets verts	Char
Taux d'humidité	-	-	C	48,8	76,5
Taux de matières volatiles	79,3	9,0	H	5,6	0,91
Taux de cendres	2,7	12,4	N	0,35	0
Taux de carbone fixe	18,0	78,6	O	42,5	10,2

6.3.3 Modélisation du séchage de la biomasse

Les déchets verts avec un débit 0,75 kg/h et une humidité de 20% sur base humide sont mis en contact de l'air sec préchauffé à 200°C, puis introduits dans un réacteur adiabatique « RSTOIC » désigné par SECHAGE (Figure 62). Le débit de l'air de séchage est ajusté de manière à avoir des déchets verts avec une humidité de 7% sur base humide à la sortie du réacteur. Nous avons mis cette condition afin de correspondre aux conditions expérimentales. À la sortie du réacteur, un séparateur idéal permet de séparer l'humidité de la biomasse séchée. La biomasse conserve la même composition à la sortie du réacteur. Pour améliorer le rendement du séchage, nous avons permis pour le recyclage d'une partie de l'air humide. Grâce au diviseur

de débit « B6 », 1/3 de l'air humide est redigé vers le mixer « B8 ». L'air humide recyclé et l'air sec neuf sont mélangés avant d'être préchauffés.

Le préchauffage de l'air se fait avec la chaleur résiduelle des fumées de combustion du char.

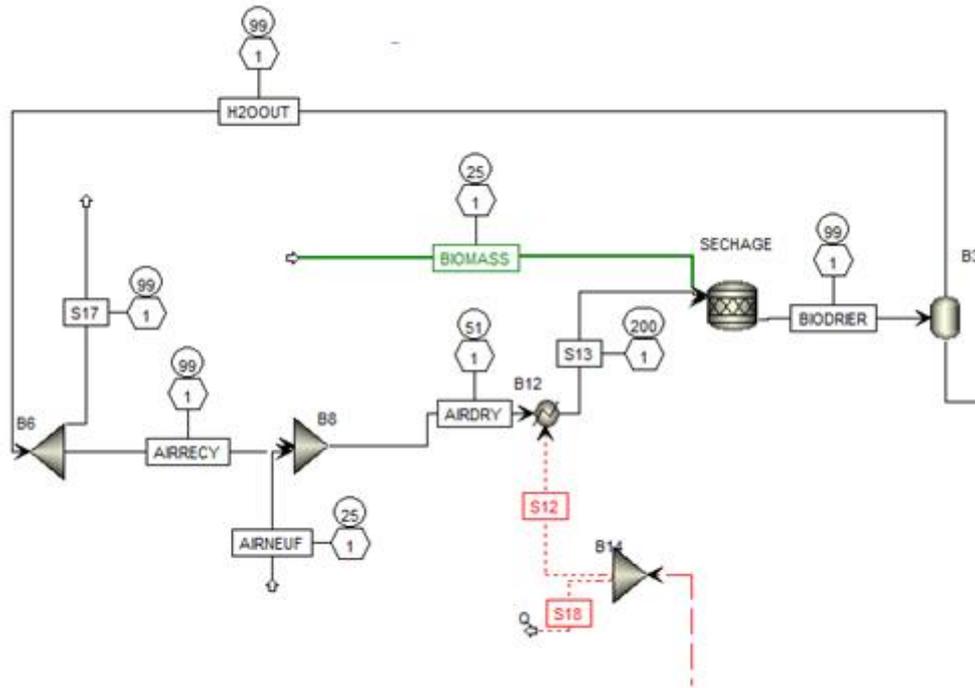


Figure 62 : Schéma détaillé du bloc « séchage »

6.3.4 Modélisation de la pyrolyse

La simulation de la pyrolyse des déchets verts séchés (BIOIN) a été modélisée avec le réacteur RYIELD que nous avons appelé PYROLYSE (Figure 63). Les déchets verts séchés sont décomposés en gaz incondensables, en goudrons et en char selon les coefficients de conversion massique déterminés expérimentalement. Ces données expérimentales proviennent du chapitre 3. Nous avons fait les hypothèses suivantes :

- Les gaz incondensables sont composés de : H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 ;
- Les goudrons sont composés de : C_6H_6O , C_6H_6 , C_7H_8 , $C_{10}H_8$.

Le réacteur est isotherme à $800^\circ C$ et à pression atmosphérique.

Le séparateur idéal solide-gaz « SEP1 » placé après le réacteur de pyrolyse permet de séparer par gravité le char « SOLID » des matières volatiles « VAPORS » (gaz incondensables et goudrons).

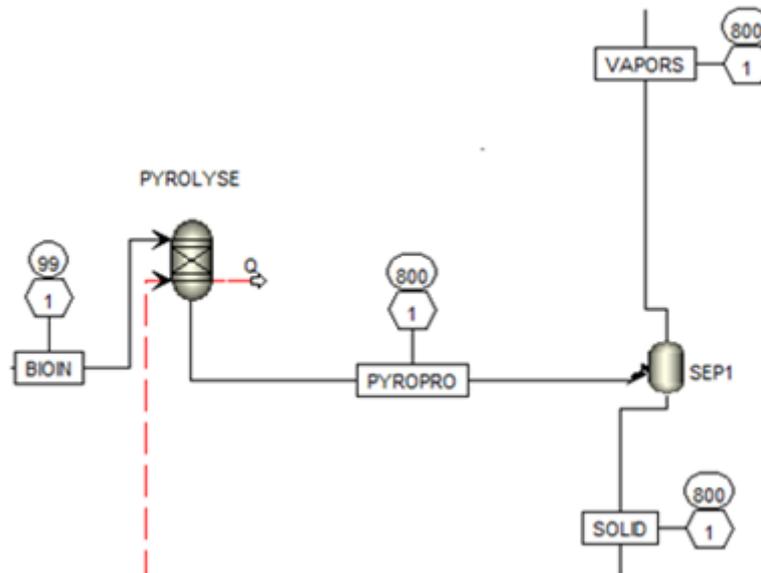


Figure 63 : Schéma détaillé du bloc « pyrolyse »

6.3.5 Modélisation du craquage/reformage des matières volatiles

Les matières volatiles (VAPORS) ont été introduites dans un réacteur piston isotherme appelé « REFORMAG » (Figure 64). Avant leur entrée dans le réacteur, elles passent par un échangeur de chaleur HEATX (ECHPRREF). Notre objectif était de préchauffer les matières volatiles de 800 à 850°C pour se mettre dans des conditions similaires aux expériences. Cependant, les conditions d'utilisation du logiciel n'ont pas permis d'avoir cette température. Une partie de la chaleur du syngaz est récupérée pour préchauffer les matières volatiles entrantes.

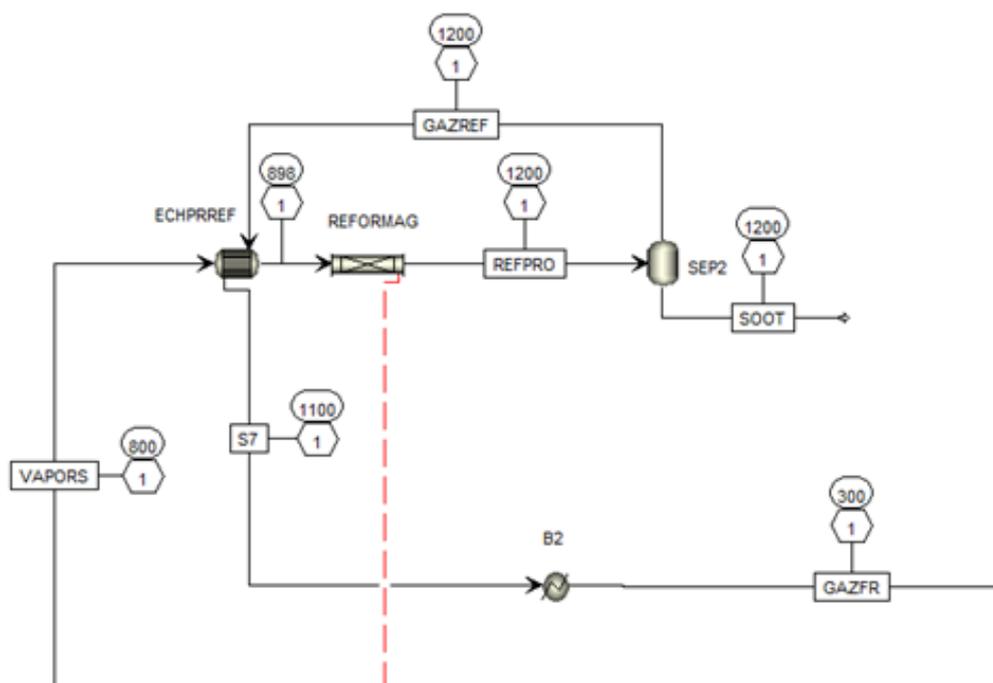


Figure 64 : Schéma détaillé du bloc « craquage/reformage des matières volatiles »

Les produits de la conversion des matières volatiles étant connus, nous avons cherché des réactions chimiques qui permettent de les retrouver à partir du modèle. Ce sont les 10 réactions identifiées dans différentes sources bibliographiques et résumées dans le Tableau 30. Nous avons établi un schéma simple de craquage/reformage des hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) et des goudrons ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, C_6H_6 , C_7H_8 , C_{10}H_8) présents dans les matières volatiles. Il est décrit dans la Figure 65. Dans ce schéma, les suies sont assimilées au carbone solide. Les réactions ont été implémentées dans le réacteur REFORMAG de diamètre 75 mm et isotherme sur 1 m. Les zones non isothermes en amont et en aval n'ont pas été prises en compte.

Nous avons vérifié le modèle avec deux températures 1200°C et 1300°C et comparé les résultats à ceux obtenus expérimentalement. Rappelons que le temps de séjour des gaz dans le réacteur REFORMAG est calculé par le logiciel en fonction du volume et de la température du réacteur.

Le syngaz est refroidi à 300°C à la sortie de l'échangeur de chaleur (ECHPRREF) avant d'être introduit dans le bloc d'épuration. La chaleur est récupérée par l'échangeur de chaleur (HEATER) B2.

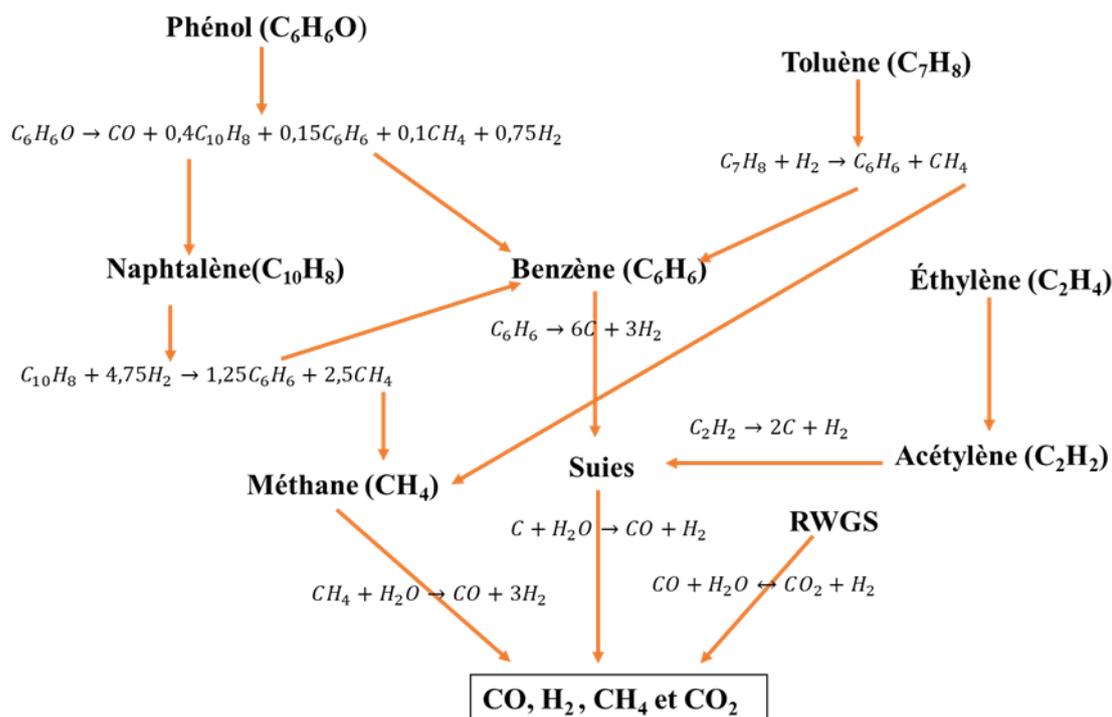


Figure 65 : Schéma proposé pour décrire les réactions de craquage/reformage des hydrocarbures légers et des goudrons

6.3.6 Modélisation de l'épuration du syngaz

Le syngaz à la sortie du réacteur REFORMAG est chargé en goudrons. Dans notre approche, nous avons choisi de l'épurer avant de l'introduire dans le procédé de biométhanation. Pour cela, nous avons choisi comme solvant le biodiesel. Ce dernier est représenté dans le logiciel par le Méthyl-Oléate. Le modèle de colonne de lavage (RADFRAC) appelé ici LAVEUR a été utilisé pour épurer le syngaz (Figure 66). Il est alimenté en tête par le biodiesel et en pied par le syngaz chargé de goudrons. Le rapport des débits massiques entre biodiesel et gaz à épurer est de 3. Dans la colonne, le contact entre les phases gaz et liquide permet le refroidissement du gaz. La colonne est considérée adiabatique. Le syngaz épuré est transféré au réacteur de méthanation.

Le biodiesel chargé en goudrons est distillé dans une seconde colonne (DSTWU) appelé B4 afin de régénérer celui-ci (Figure 66). La colonne est considérée adiabatique, mais il faut un appoint de puissance au rebouilleur et une puissance de refroidissement au condenseur. Au pied de la colonne de distillation, une partie du biodiesel est recyclée et l'autre partie est purgée afin

d'éviter l'accumulation des goudrons dans le biodiesel. L'appoint de biodiesel est géré par un sous-programme sur Fortran. En tête de la colonne, les goudrons en phase vapeur sont rejetés.

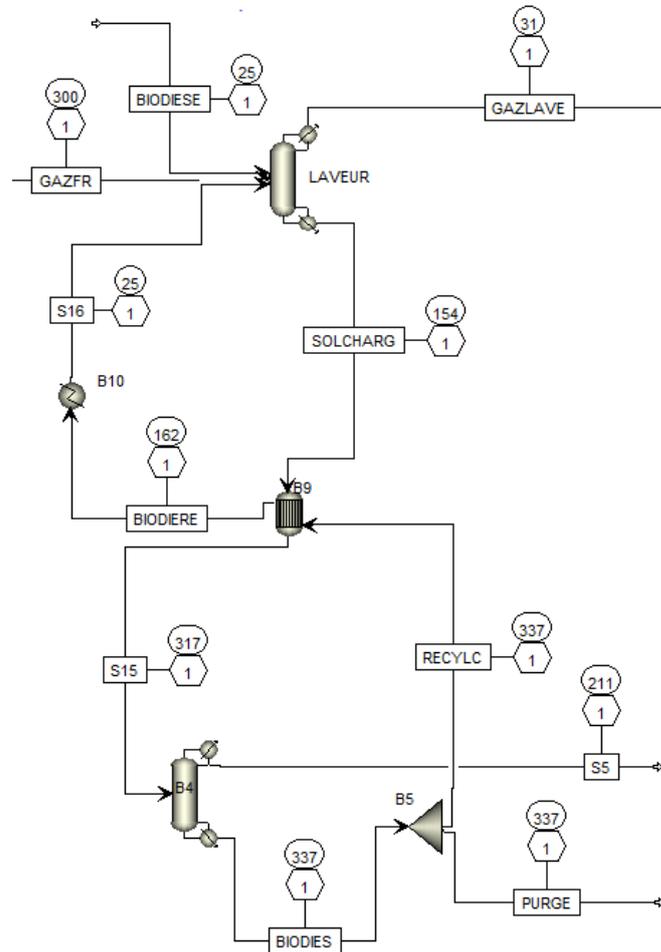


Figure 66 : Schéma détaillé du bloc « épuration du syngaz et de régénération du biodiesel »

6.3.7 Modélisation de la biométhanation

Comme cela a été dit dans le chapitre 1, la méthanation biologique peut se faire par la voie directe ou indirecte. La voie indirecte implique la formation d'acétate. Une forte concentration d'acétate dans le milieu peut inhiber l'activité de certains microorganismes, et par conséquent réduire la production de méthane [6]. Dans cette étude, la voie directe a donc été privilégiée et la biométhanation pourrait se réaliser à travers les réactions 6.2 et 6.3.



La démarche suivante reste théorique et elle est basée sur celle utilisée par Hoogendoorn et al [6]. Nous avons supposé que la biométhanation a lieu dans des conditions thermophiles, c'est-à-dire à 55°C. Le syngaz épuré entrant dans le procédé de biométhanation est composé de : H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Nous avons utilisé deux réacteurs stœchiométriques désignés par METHANA 1 et METHANA 2. La Figure 67 présente les étapes de biométhanation. Dans le réacteur METHANA 1, nous avons réalisé la conversion totale de CO en H_2 et CO_2 avec un ajout d'eau supplémentaire (6.2). METHANA 2 est utilisé pour convertir H_2 avec la réaction 6.3.

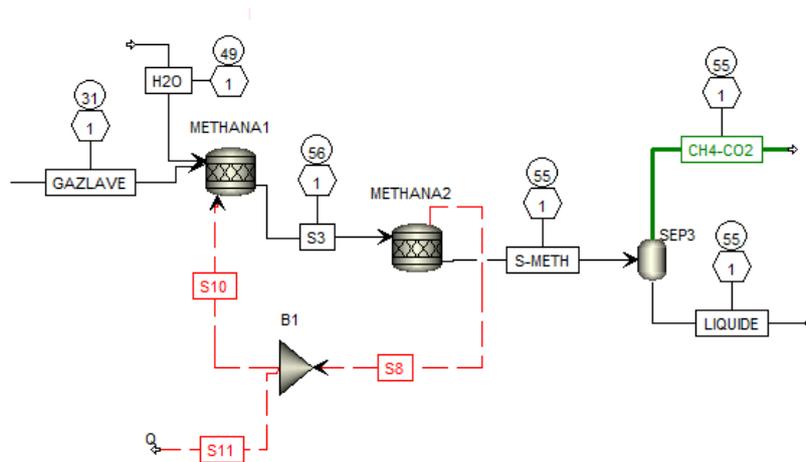


Figure 67 : Schéma détaillé du bloc de la biométhanation du syngaz

À la sortie du réacteur de méthanation, le séparateur « flash » permet de séparer l'eau du gaz ($CH_4 + CO_2$). La séparation du CO_2 est possible, mais n'a pas été envisagée dans le modèle. La chaleur est extraite du réacteur METHANA 2 pour être fournie au réacteur METHANA 1.

Tableau 30 : Réactions et vitesses de réactions utilisées dans le modèle

Concentration kmol m ⁻³ , Constante kmol.m ⁻³ s ⁻¹ , Energie d'activation kJ/mol			
N°	Réactions	Vitesses de réactions	Références
1	$C_{10}H_8 + 4,75H_2 \rightarrow 1,25C_6H_6 + 2,5CH_4$	$r_1 = 10^8 e^{\frac{-324}{RT}} [C_{10}H_8]^{0,4} [H_2]^1$	[7]
2	$C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$	$r_2 = 1,04 \times 10^{12} e^{\frac{-247}{RT}} [C_7H_8]^1 [H_2]^{0,5}$	[8]
3	$C_6H_6O \rightarrow CO + 0,4C_{10}H_8 + 0,15C_6H_6 + 0,1CH_4 + 0,75H_2$	$r_4 = 1 \times e^{\frac{-75}{RT}} [C_6H_6]^{0,75} [H_2]^{-2,2}$	[5]
4	$C_6H_6 \rightarrow C + 3H_2$	$r_4 = 1 \times e^{\frac{-75}{RT}} [C_6H_6]^{0,75} [H_2]^{-2,2}$	
5	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$r_5 = 3,110 \times 10^3 e^{\frac{-124,7}{RT}} [CH_4]^1 [H_2O]^1$	[9]
6	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$r_6 = 3,6 \times 10^3 e^{\frac{-310}{RT}} [C]^1 [H_2O]^1$	[7] (Constante ajustée)
7	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$r_7 = 3,8 \times 10^4 e^{\frac{-200}{RT}} [C_2H_4]^{0,5}$	[8]
8	$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$	$r_8 = 5,5 \times 10^3 e^{\frac{-165}{RT}} [C_2H_2]^{1,9} [H_2]^{-2,1}$	
9	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$r_9 = 2,778 \times 10^2 e^{\frac{-12,56}{RT}} [CO]^1 [H_2O]^1$	[9]
10	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$r_{10} = 6,4 \times 10^{12} e^{\frac{-326}{RT}} [CO]^1 [H_2]^{0,5}$ $T \subset 1023 - 1523K$	[5]

6.3.8 Modélisation de la combustion du char

Le char produit lors de la pyrolyse des déchets verts a été utilisé pour apporter de la chaleur aux procédés de craquage/reformage, de pyrolyse et de séchage. La Figure 68 présente les détails de la modélisation de la combustion du char. Les caractéristiques du char sont données dans le Tableau 29. Le réacteur RYIELD appelé DECOMB décompose le char en C pur, en H₂, en O₂ et en cendres. Cette étape est endothermique. Puis les produits issus de la combustion du char sont brûlés avec un courant d'air dans le second réacteur qui est basé sur le principe de la minimisation de l'énergie GIBBS, désigné par COMBUSTI. La chaleur résiduelle des cendres n'est pas valorisée.

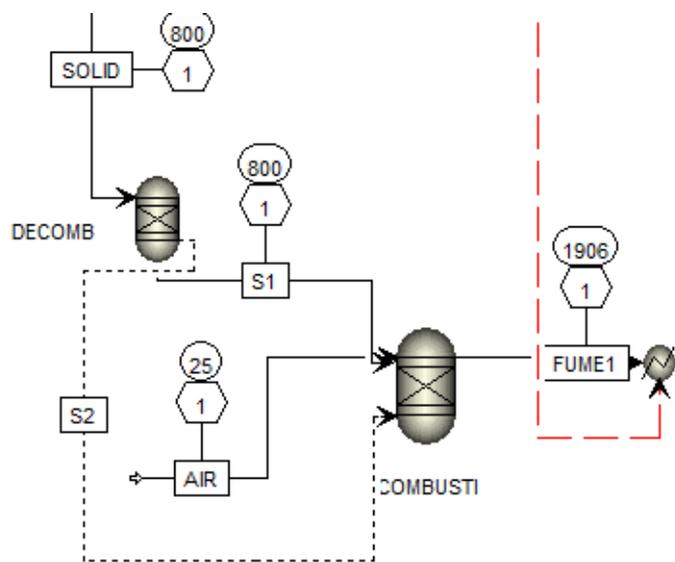


Figure 68 : Schéma détaillé du bloc combustion du char

6.3.9 Intégration énergétique du procédé

Dans ce travail, la chaleur des fumées de combustion du char est récupérée pour assurer l'intégration énergétique du procédé de pyrogazéification. Le procédé de biométhanation est autonome énergétiquement. L'intégration du procédé est assurée par un réseau d'échangeurs de chaleur (HEATER) connecté à la sortie du réacteur de combustion du char (Figure 69). QREF, QPYRO et QSEC représentent la chaleur fournie aux procédés de craquage/reformage, de pyrolyse et de séchage respectivement.

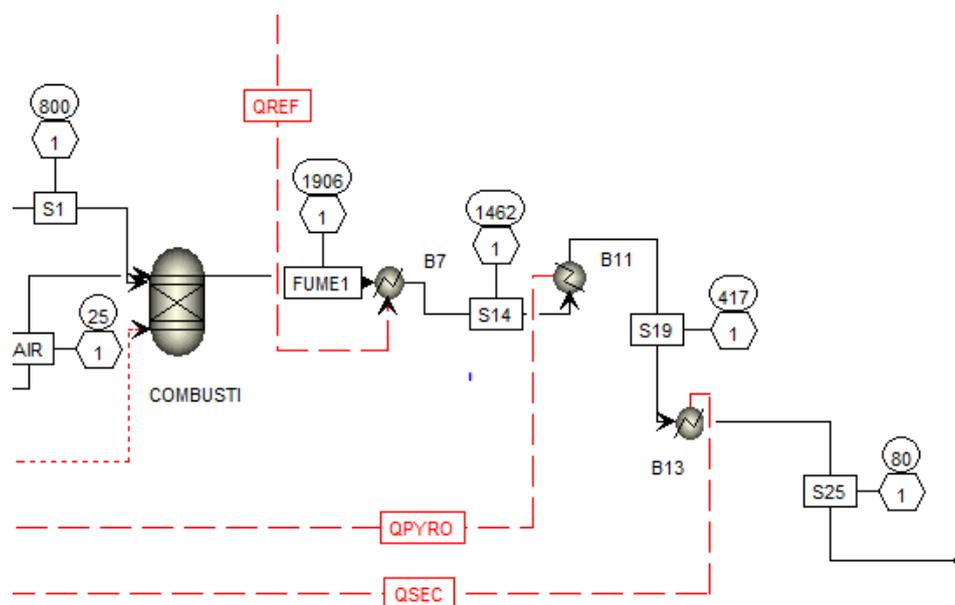


Figure 69 : Schéma détaillé de l'intégration énergétique du procédé de pyrogazéification

6.4 Résultats

6.4.1 Intégration énergétique

L'intégration énergétique de pyrogazéification a été réalisée avec la pyrolyse à 800°C et le craquage/reformage à 1200°C. La combustion du char a été modélisée avec un excès d'air de 13%. La composition des fumées de combustion est présentée en annexe 2. Le refroidissement du syngaz avant épuration permet aussi de récupérer une énergie valorisable. Le Tableau 31 résume les différentes énergies disponibles. L'énergie récupérée du refroidissement du syngaz représente environ 9% de l'énergie contenue dans la biomasse et celle de la combustion du char est 31%.

Tableau 31 : Récapitulatif des énergies disponibles

Bloc	Source	Q(MJ/kg biomasse sèche)	$\Delta T(^{\circ}C)$
Craquage/reformage	refroidissement du syngaz	1,5	1200 à 300
Combustion du char	fumées	5,6	1906 à 80

Nous avons identifié les besoins énergétiques des étapes de séchage, de pyrolyse et de craquage/reformage. Le Tableau 32 donne un récapitulatif des besoins en énergie dans les trois blocs.

Tableau 32 : Récapitulatif des besoins en énergie

Bloc	$\Delta T(^{\circ}C)$	Q (MJ/kg biomasse sèche)
Séchage	25 à 200	0,96
Pyrolyse	99 à 800	3,2
Craquage/reformage	898 à 1200	1,5

Nous pouvons constater que si l'on valorise seulement le char issu de la pyrolyse, l'énergie disponible pour le séchage de la biomasse avec une teneur en humidité de 20% est juste suffisante. Si l'humidité de la biomasse est supérieure à 20%, l'énergie de la combustion du char ne suffit pas pour le séchage. On pourrait utiliser l'énergie récupérée du refroidissement du syngaz pour faire le complément.

Une autre solution est de recirculer une partie de l'air humide afin de minimiser l'énergie consommée par le séchage de la biomasse. Nous avons réalisé une analyse de sensibilité de la consommation d'énergie en fonction du taux de recirculation de l'air humide. Comme on peut le voir sur la Figure 70, la consommation d'énergie pour le séchage diminue avec le taux de recirculation. Il serait donc intéressant pour les procédés à petite et moyenne échelles de prévoir une recirculation de l'air humide afin de minimiser la consommation d'énergie lors du séchage.

L'intégration énergétique étant réalisée, nous pouvons examiner les performances du procédé étudié.

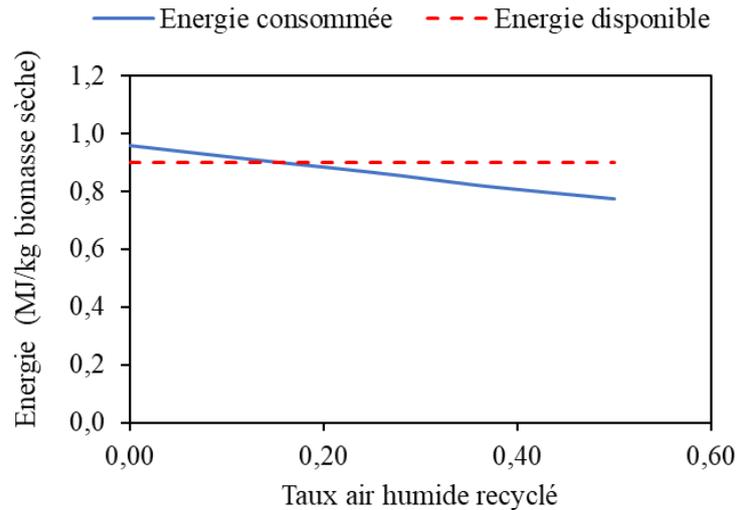


Figure 70 : Energie consommée en fonction du taux de recirculation de l'air humide et énergie disponible

6.4.2 Bilan matière du procédé de pyrogazéification

Les résultats du modèle ont été confrontés à ceux obtenus expérimentalement. Le Tableau 33 montre les rendements massiques en produits, en sortie du réacteur craquage/reformage, selon l'expérience et le modèle. La Figure 71 présente la composition du syngaz. Le modèle représente de manière satisfaisante les rendements massiques en produits ainsi que la composition du syngaz. Les légers écarts que l'on peut observer sont probablement dus aux erreurs introduites par la modélisation des réactions chimiques dans le réacteur piston.

Tableau 33 : Bilans massiques selon l'expérience et le modèle

Produits / % massique sur base sèche	Expérience		Modèle	
	1200°C	1300°C	1200°C	1300°C
Syngaz	54,65	55,21	54,82	57,97
Goudrons	5,58	2,53	5,07	2,94
Eau	9,11	11,99	10,93	10,05
Suies	9,81	9,31	8,21	8,08
Char	20,96	20,96	20,98	20,98

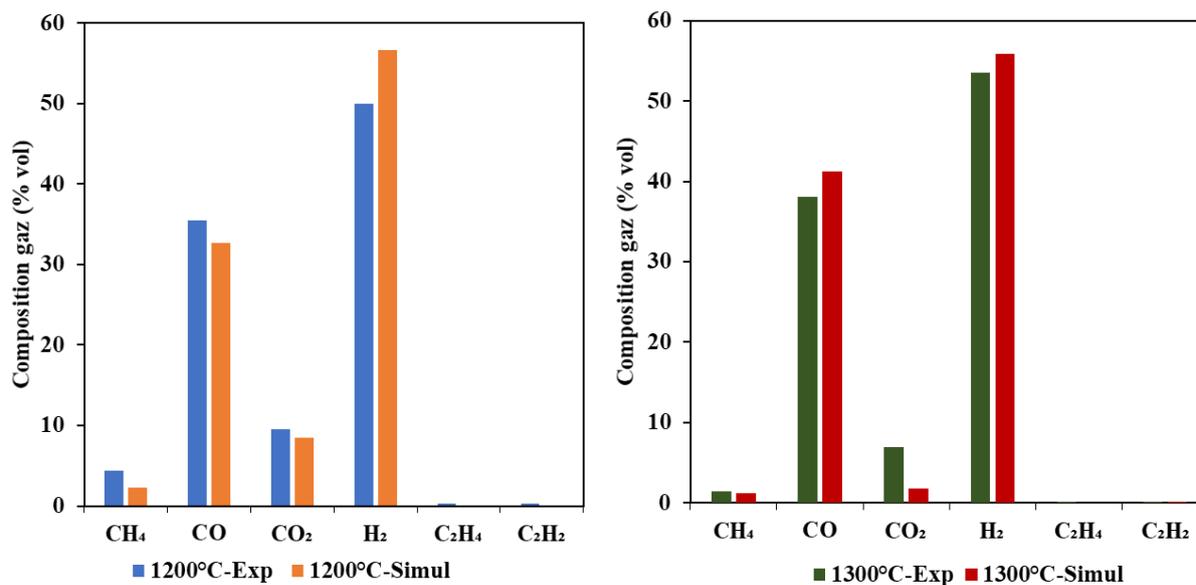


Figure 71 : Composition du syngaz selon l'expérience et le modèle

6.4.3 Bilan de matière du procédé global

Le bilan de matière est ici réalisé pour le procédé de pyrogazéification (pyrolyse à 800°C et craquage/reformage à 1200°C) puis de méthanation biologique. Le bilan de matière du procédé global est donné dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Bilan matière du procédé global

		Débit (kg/h)
Entrées	Déchets verts	0,75
	Air	4,71
	Eau Méthanation	0,14
	Biodiesel	0,03
Sorties	Biométhane	0,10
	Dioxyde carbone	0,20
	Eau résiduelle	0,26
	Cendres	0,02
	Fumées	1,55
	Goudrons	0,03
	Biodiesel purgé	0,03
	Suies	0,05
	Air humide rejeté	3,40

Ce bilan matière permet de calculer les caractéristiques du procédé global.

6.4.4 Performance du procédé global

La production de biométhane calculée est de $159 \text{ g}_{CH_4}/\text{kg}$ de déchets verts secs. Le rendement énergétique en méthane est donc :

$$\eta_{CH_4} = \frac{\dot{m}_{CH_4} \times PCI_{CH_4}}{\dot{m}_{Biomasse_s\grave{e}che} \times PCI_{Biomasse}} \times 100 = 44,3\% \quad 6.4$$

Le Pouvoir Calorifique Inférieur de déchets verts étant de 17,94 MJ/kg et celui du méthane de 50,03 MJ/kg.

Le rendement en carbone du procédé global est de :

$$\eta_C = \frac{\dot{m}_{C,sor}}{\dot{m}_{C,ent}} = 23,6\% \quad 6.5$$

Où $\dot{m}_{C,sor}$ et $\dot{m}_{C,ent}$ sont les débits massiques de carbone dans le méthane et dans la biomasse respectivement.

Le rendement énergétique en méthane et le rendement en carbone obtenu sont inférieurs obtenu à ceux par Duret et al [10]. Ces derniers ont réalisé une modélisation du procédé de pyrogazéification allothermique (FICFB) couplé à la méthanation avec une intégration énergétique. Ils ont obtenu un rendement énergétique en méthane de 57,9% (sur PCI bois sec et sans les cendres) et un rendement en carbone de 34,7%. La différence entre les deux rendements vient du fait que dans notre procédé une partie du carbone de la biomasse est perdue dans les suies, dans le CO₂, les goudrons et le char.

6.5 Conclusion

La modélisation du procédé global a permis d'estimer un rendement énergétique de conversion des déchets verts en biométhane de 44% (sur PCI de la biomasse sèche) et un rendement en carbone de 24%. La combustion du char de pyrolyse fournit bien la chaleur nécessaire au procédé de pyrogazéification et rend l'ensemble autotherme. Nous avons montré que la récupération de l'énergie du char est possible en mettant en cascade le réacteur de reformage, puis le réacteur de pyrolyse et enfin le sécheur.

Ces résultats encouragent le développement de la biométhanation couplée à la pyrogazéification de la biomasse. Ceci permettrait d'élargir sensiblement le potentiel de production de biométhane et ainsi d'atteindre les objectifs de la Loi de Transition Énergétique pour la Croissance Verte. Opérer à petite échelle permettrait de limiter les distances de collecte de la biomasse et de distribution du biométhane.

Bibliographie

- [1] J. F. Peters, S. W. Banks, A. V. Bridgwater, and J. Dufour, *A Kinetic Reaction Model for Biomass Pyrolysis Processes in Aspen Plus*, Appl. Energy **188**, 595 (2017).
- [2] P. Kaushal and R. Tyagi, *Advanced Simulation of Biomass Gasification in a Fluidized Bed Reactor Using ASPEN PLUS*, Renew. Energy **101**, 629 (2017).
- [3] L. P. R. Pala, Q. Wang, G. Kolb, and V. Hessel, *Steam Gasification of Biomass with Subsequent Syngas Adjustment Using Shift Reaction for Syngas Production: An Aspen Plus Model*, Renew. Energy **101**, 484 (2017).
- [4] A. G. Adeniyi, J. O. Ighalo, and F. A. Aderibigbe, *Modelling of Integrated Processes for the Pyrolysis and Steam Reforming of Rice Husk (Oryza Sativa)*, SN Appl. Sci. **1**, 1 (2019).
- [5] L. Abdelouahed, O. Authier, G. Mauviel, J. P. Corriou, G. Verdier, and A. Dufour, *Detailed Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus*, Energy and Fuels.
- [6] H. Alwin and V. K. Han, *Transportation Biofuels Novel Pathwats for the Production of Ethanol, Biogas and Biodiesel* (2009).
- [7] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons From Pyrolysis of Solid Fuels*, Fuel **75**, 1441 (1996).
- [8] M. Materazzi, P. Lettieri, L. Mazzei, R. Taylor, and C. Chapman, *Tar Evolution in a Two Stage Fluid Bed-Plasma Gasification Process for Waste Valorization*, Fuel Process. Technol. (2014).
- [9] A. Fourcault, F. Marias, and U. Michon, *Modelling of Thermal Removal of Tars in a High Temperature Stage Fed by a Plasma Torch*, Biomass and Bioenergy **34**, 1363 (2010).
- [10] A. Duret, C. Friedli, and F. Maréchal, *Process Design of Synthetic Natural Gas (SNG) Production Using Wood Gasification*, J. Clean. Prod. **13**, 1434 (2005).

Annexe 1 : compléments de la simulation

Simulation de l'effet de l'ajout de vapeur d'eau sur les produits de la pyrogazéification à 1200°C

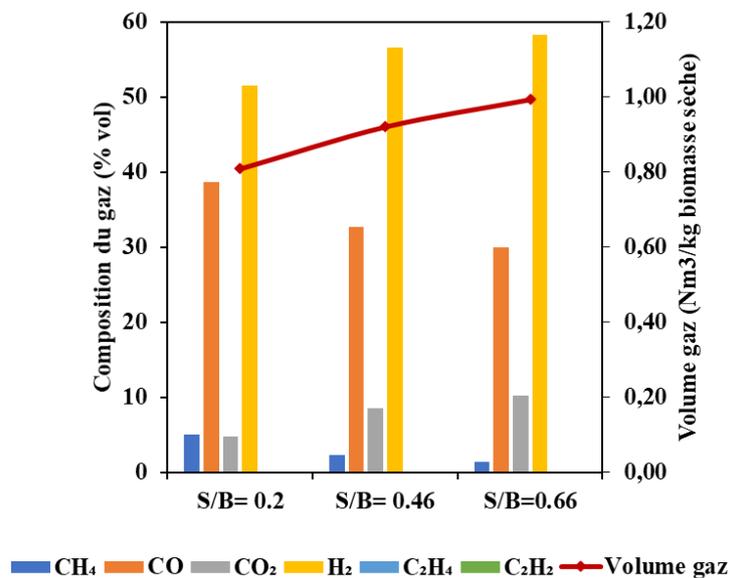


Figure 72 : Composition de gaz

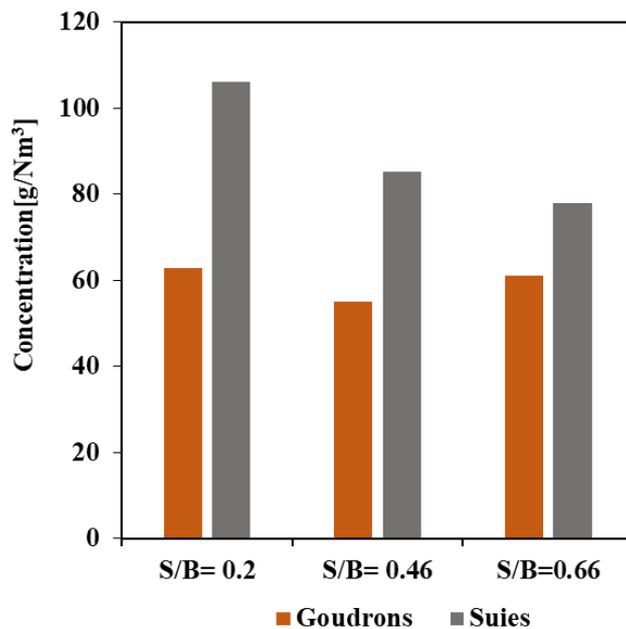


Figure 73 : Concentration en suies et en goudrons

Annexe 2 : composition des fumées

Tableau 35 : Composition des fumées de combustion du char à 800°C

Composés	% vol
CO	0.39
CO ₂	15.93
H ₂	0.01
H ₂ O	1.15
NO ₂	0.00
NO	0.59
O ₂	4.49
N ₂	77.45

Annexe 3 : schéma global du modèle

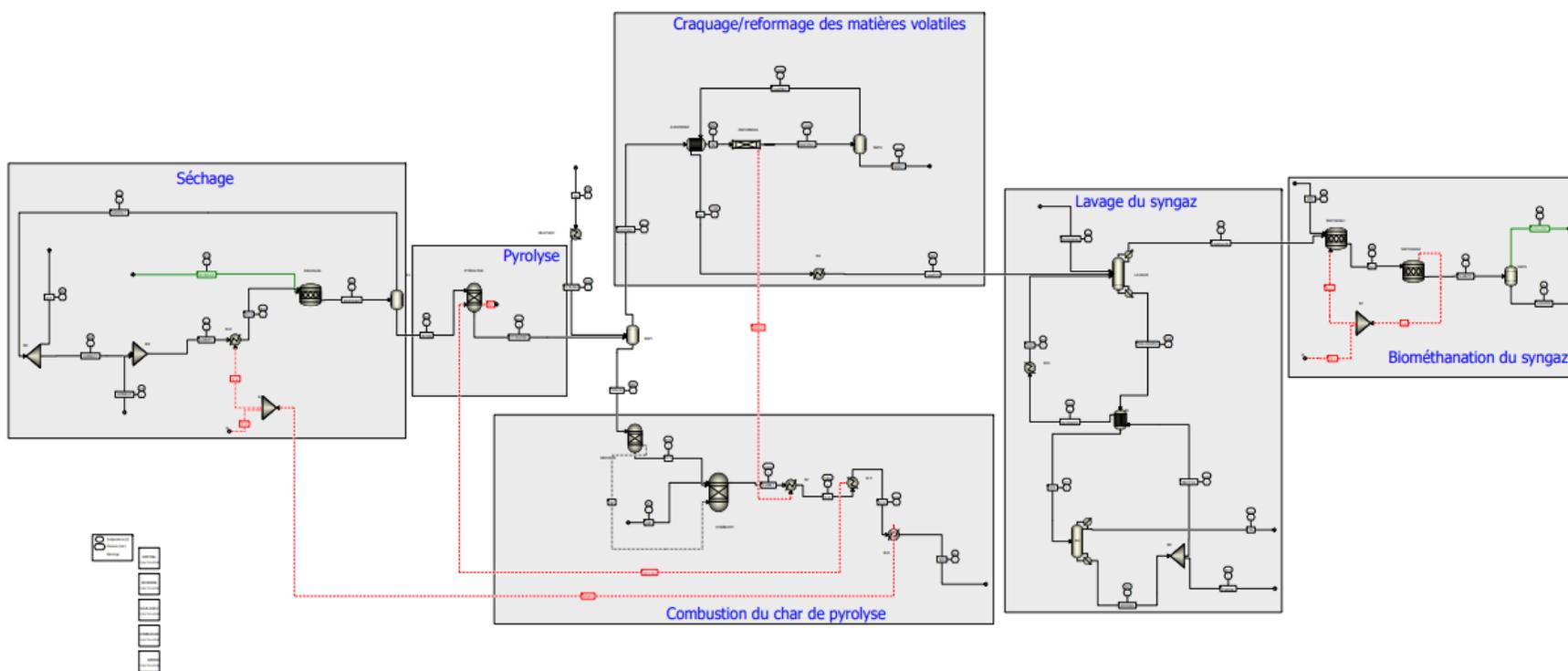


Figure 74 : Schéma global du modèle

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était de produire un syngaz sans azote destiné à la biométhanation. Pour réaliser cela, les procédés de pyrogazéification allothermique ou autothermique à oxygène étaient envisageables. Le choix s'est porté sur la voie allothermique. Ainsi un procédé de pyrogazéification à l'échelle pilote a été développé au centre RAPSODEE d'IMT Mines Albi. Il est constitué d'un four tournant et d'un réacteur tubulaire, connectés en série et chauffés indirectement.

Pour démontrer la faisabilité technique, des essais de pyrogazéification ont été menés avec les déchets verts et le bois. Ils ont consisté à réaliser la pyrolyse des deux biomasses en four tournant. En aval il a été fait le choix d'un procédé non catalytique. Ainsi le craquage et le reformage non catalytiques des matières volatiles sont effectués dans un réacteur tubulaire.

La pyrolyse a d'abord été étudiée entre 700°C et 900°C. Les résultats ont permis de retenir 800°C comme un bon compromis pour tous les essais de pyrogazéification qui ont suivi. À cette température, le rendement massique en char est de 20%. Un postulat de départ était que le char de pyrolyse serait brûlé pour apporter de la chaleur aux réactions endothermiques de séchage, de pyrolyse et de craquage/reformage. Ce point a été développé dans le chapitre 6 qui a permis de valider la faisabilité de ce point de vue.

Le craquage et le reformage des matières volatiles ont été étudiés à différentes températures, pour des temps de séjours des gaz de 5 s et 10 s, et avec ajout éventuel de vapeur d'eau afin d'évaluer l'efficacité de leur conversion en syngaz dans le réacteur tubulaire. Ces différentes situations ont permis de produire un syngaz avec plus de 50% vol. de H₂ et 35% vol. de CO. En revanche, par rapport à ce que nous attendions, la conversion des matières volatiles dans le réacteur tubulaire a peu impacté le rendement massique en syngaz. En effet, les résultats ont montré que la quasi-totalité des goudrons contenus dans les matières volatiles est transformée en suies. Le rendement massique en suies avoisine 11% de la biomasse initiale (sèche et sans cendres). La formation de suies pourrait représenter un obstacle pour le développement du procédé à l'échelle industrielle.

C'est pourquoi, dans la suite, nous nous sommes attelés à comprendre la formation des suies et à tester différentes pistes pour leur réduction. Les situations de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage ont été caractérisées expérimentalement dans des conditions simplifiées et bien maîtrisées. Les résultats ont montré que l'ajout de vapeur d'eau permet de réduire de

22% la quantité de suies. Bien que l'ajout d'oxygène permette aussi une diminution (42% des suies), la concentration en H₂ dans le syngaz diminue également. Cette étude a également permis de valider un modèle 1D basé sur la chimie détaillée en phase gaz (5991 réactions, 177 composés). Il pourra être utilisé en prédictif afin d'investiguer différentes approches visant à réduire la quantité de suies formées. Il serait en effet intéressant en perspective d'identifier, grâce au modèle de chimie détaillée, les chemins réactionnels qui mènent à la formation des suies. Une piste serait d'utiliser des catalyseurs, par exemple à base de potassium, qui limiteront la recombinaison des précurseurs de suies.

Comme rappelé préalablement, la dernière partie de ce travail a consisté à vérifier que le char issu de la pyrolyse de la biomasse à 800°C est suffisant pour rendre le procédé global autotherme. Ainsi le procédé de pyrogazéification – biométhanation a été modélisé puis intégré énergétiquement. Grâce à ce modèle, le rendement énergétique de conversion de la biomasse en méthane a été calculé : il est de 44% (sur PCI de la biomasse sèche). Ce rendement est très encourageant pour le développement du procédé de pyrogazéification couplé à la biométhanation en s'attardant sur la question des suies.

Ce travail a permis de quantifier dans les différentes conditions opératoires, les concentrations en goudrons que devrait tolérer le procédé de biométhanation en aval. Les quantités de goudrons acceptables sont à ce jour au stade de recherche.

Liste des figures

Figure 1 : Processus de conversion de la biomasse lignocellulosique en biométhane.....	3
Figure 2 : Les composantes macromoléculaires de biomasse lignocellulosique (adaptée de [3])	10
Figure 3 : Procédés de conversion thermochimiques de la biomasse	13
Figure 4 : Les applications chimiques du syngaz [20,21]	14
Figure 5 : Distribution des produits de la pyrolyse en fonction de température [6]	24
Figure 6 : Les classes de goudrons en fonction de la température (adapté de [95])	27
Figure 7 : Évolution du taux de conversion des composés (t=2 s) [111].....	33
Figure 8 : Schéma de formation des suies proposé par Wang et al. [112].....	35
Figure 9 : Les réacteurs à lit fixe (adapté de [127,128])	37
Figure 10 : Les réacteurs à lit fluidisé	38
Figure 11 : Le réacteur à flux entrainé	39
Figure 12 : Procédés multi-étagés : Tapro et Xylowatt.....	43
Figure 13 : Procédés multi-étagés : Viking et LiPRO.....	44
Figure 14 : Procédés multi-étagés : Wood Roll et FICFB	45
Figure 15 : Schéma général du procédé de SEA Marconi [149].....	46
Figure 16 : Représentation schématique du procédé de Leijenhurst et al [150]	47
Figure 17 : Représentation schématique du procédé Biocarb [151]	48
Figure 18 : Biomasses sélectionnées	61
Figure 19 : Distribution des longueurs de granulés.....	62
Figure 20 : Représentation schématique du four tournant	69
Figure 21 : Position des thermocouples dans le four tournant	69
Figure 22 : Évolution de la température au cours d'un essai de pyrolyse à 800°C.....	70
Figure 23 : Traceurs colorés utilisés pour la détermination de séjour	71
Figure 24 : Représentation schématique du réacteur tubulaire	73
Figure 25 : À gauche : ancien préchauffeur en céramique. À droite : nouveau préchauffeur en l'acier inox.....	73
Figure 26 : Représentation schématique du procédé de pyrogazéification.....	75
Figure 27 : À gauche la cartouche avant utilisation. À droite la cartouche après utilisation...	75
Figure 28 : Les différentes étapes du déroulement des essais de pyrogazéification	76
Figure 29 : Ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz	78
Figure 30 : Représentation schématique de la ligne d'échantillonnage.....	79

Figure 31 : Évolution de la composition du gaz en fonction du temps. A gauche : pyrolyse à 800°C ; à droite : craquage/reformage à 1200°C)	84
Figure 32 : Terminologie retenue pour désigner les produits de la pyrolyse	90
Figure 33 : Rendements massiques en gaz, en goudrons, en eau et en char à 700°C, 800°C et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois	92
Figure 34 : Composition des gaz à 700°C, 800°C et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois	94
Figure 35 : Aires de pics des composés à 700, 800 et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois	96
Figure 36 : Composition massique de biohuile générée lors de la pyrolyse des déchets verts à 800°C	97
Figure 37 : Rendement massique des composés à 700, 800 et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois	98
Figure 38 : Chromatogramme GC/MS des goudrons de pyrolyse des déchets verts	106
Figure 39 : Chromatogramme GC/MS des goudrons après pyrolyse bois entre 700°C et 900°C	108
Figure 40 : Schéma du procédé de pyrogazéification développé	111
Figure 41 : Rendements massiques en produits de pyrolyse à 800, et de reformage à 1200°C et à 1300°C	113
Figure 42 : Composition des gaz de pyrolyse à 800°C et de reformage à 1200°C et à 1300°C.	115
Figure 43 : Composition des goudrons résultant de la pyrolyse et des différents reformages	117
Figure 44 : Composition des goudrons résultant de la pyrolyse et des différents reformages	117
Figure 45 : Rendements massiques en produits de la pyrolyse à 800°C et de reformage à 1300°C de 5 s et de 10 s	119
Figure 46 : Composition des gaz de la pyrolyse à 800°C et de reformage à 1300°C, de 5 s et de 10 s	120
Figure 47 : Composition des gaz après la pyrolyse à 800°C et reformage avec ajout de vapeur d'eau	122
Figure 48 : Point de collecte des suies (1)-bas du réacteur et (2)- piège à suies	123
Figure 49 : Exemples d'échantillons provenant du : (a) piège et (b) bas du réacteur	123
Figure 50 : Images MEB : a) suies déchets verts 1200°C ; b) suies déchets verts 1300°C ; c) suies bois 1200°C et d) suies bois 1300°C	125
Figure 51 : Chromatogramme des analyses GC/MS de goudrons après reformage/ déchets verts	131

Figure 52 : Chromatogramme des analyses GC/MS de goudrons après reformage/ bois.....	133
Figure 53 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des expériences	139
Figure 54 : Produits du craquage des goudrons, des gaz de pyrolyse et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (symbole : résultats expérimentaux ; ligne continue : résultats de la simulation).....	145
Figure 55 : Composition de gaz en fonction du rapport molaire S/C	148
Figure 56 : Produits du vaporeformage des goudrons, des gaz de pyrolyse et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (symbole : résultats expérimentaux ; ligne continue : résultats de la simulation).....	150
Figure 57 : Oxyvaporeformage des goudrons et des gaz de pyrolyse (symbole : les résultats expérimentaux ; ligne continue : les résultats de la simulation)	152
Figure 58 : composition des gaz du vaporeformage (S/C= 0,46) et de oxyvaporeformage...	153
Figure 59 : Chromatogramme du mélange toluène -naphtalène	156
Figure 60 : image MEB des suies : a ₁) suies issues du craquage des gaz de pyrolyse ; b ₁) suies issues du craquage du mélange toluène-naphtalène	159
Figure 61 : Description du modèle	162
Figure 62 : schéma détaillé du bloc « séchage »	166
Figure 63 : schéma détaillé du bloc « pyrolyse »	167
Figure 64 : schéma détaillé du bloc « craquage/reformage des matières volatiles »	168
Figure 65 : Schéma proposé pour décrire les réactions de craquage/reformage des hydrocarbures légers et des goudrons	169
Figure 66 : schéma détaillé du bloc « épuration du syngaz et de régénération du biodiesel »	170
Figure 67 : schéma détaillé du bloc de la biométhanation du syngaz	171
Figure 68 : schéma détaillé du bloc combustion du char	173
Figure 69 : Schéma détaillé de l'intégration énergétique du procédé de pyrogazéification ..	174
Figure 70 : Energie consommée en fonction du taux de recirculation de l'air humide et énergie disponible	176
Figure 71 : Composition du syngaz selon l'expérience et le modèle.....	177
Figure 72 : Composition de gaz	181
Figure 73 : Concentration en suies et en goudrons	181
Figure 74 : Schéma global du modèle	183

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition macromoléculaire et élémentaire de biomasses [7,8].....	10
Tableau 2 : composition des déchets verts échantillonnés sur trois semaines [12].....	11
Tableau 3 : Projets de méthanation catalytique du syngaz (adapté de [23]).....	15
Tableau 4 : Les microorganismes et les réactions favorisées (adapté de [21]).....	17
Tableau 5 : Comparaison des deux procédés [21,40].....	19
Tableau 6 : Les principales réactions de la pyrogazéification de biomasse [51].....	21
Tableau 7 : Classification des goudrons selon ECN	28
Tableau 8 : Caractéristiques des procédés mono-étagés de pyrogazéification à l'air ([137,138])	40
Tableau 9 : La pyrolyse de biomasse en four tournant	41
Tableau 10 : Caractéristiques procédés multi-étagés [138,148]	45
Tableau 11 : Composition organique des biomasses étudiées	67
Tableau 12 : Résultats des temps de séjour et des taux de remplissage.....	72
Tableau 13 : les conditions des essais de craquage/reformage	77
Tableau 14 : Autres caractéristiques des gaz de pyrolyse.....	94
Tableau 15 : Composition des chars de pyrolyse.....	100
Tableau 16 : Les principaux composés des goudrons de la pyrolyse des déchets verts à différentes températures (surface > 2% sauf pour quelques composés spécifiques)	105
Tableau 17 : Les principaux composés des goudrons de la pyrolyse de bois à différentes températures (surface > 2% sauf pour quelques composés spécifiques)	107
Tableau 18 : Concentrations des goudrons, rapports de volumique de gaz et rendements sur gaz froid (pour les déchets verts).....	118
Tableau 19 : Concentrations des goudrons, rapports de volumique de gaz et rendements sur gaz froid (pour le bois).....	122
Tableau 20 : Composition élémentaire des suies	124
Tableau 21 : surface spécifique de suies	124
Tableau 22 : Surfaces des pics (%) des composés/déchets verts	132
Tableau 23 : Surfaces des pics (%) des composés/bois	132
Tableau 24 : Composition de gaz de pyrolyse (%vol)	136
Tableau 25 : Concentrations volumétriques à l'entrée du réacteur tubulaire (%vol).....	138
Tableau 26 : Analyse quantitative du mélange	156

Tableau 27 : Résultats des analyses qualitatives par GC/MS des goudrons échantillonnés..	157
Tableau 28 : Résultats des analyses quantitative par GC/MS des goudrons échantillonnés..	158
Tableau 29 : Propriétés de déchets verts et du char (sur base sèche).....	165
Tableau 30 : Réactions et vitesses de réactions utilisées dans le modèle.....	172
Tableau 31 : Récapitulatif des énergies disponibles	174
Tableau 32 : Récapitulatif des besoins en énergie	175
Tableau 33 : Bilans massiques selon l'expérience et le modèle	177
Tableau 34 : Bilan matière du procédé global.....	178
Tableau 35 : Composition des fumées de combustion du char à 800°C	182

Abstract

Biomass gasification: production of a syngas for biological methanation

In an energy transition context, the combination of pyrogasification and biomethanation processes is an interesting option for biomethane production at small or medium scale. Pyrogasification allows the transformation of lignocellulosic biomass into syngas composed mainly of H₂, CO, CO₂ and CH₄. This syngas is then converted into biomethane via the biological methanation process. This research work is focused on biomass pyrogasification and the production of nitrogen-free syngas suitable for biological methanation. For this purpose, a pyrogasification process on a pilot scale was developed at RAPSODEE center of IMT Mines Albi. It consists of a rotary kiln and a tubular reactor, both indirectly heated and connected in series. The newly adopted approach performs the biomass pyrolysis in the rotary kiln at 800°C and transfers the volatile matters to the tubular reactor to undergo non catalytic cracking and reforming reactions. The volatile matters conversion efficiency was evaluated at different cracking and reforming temperatures and for different gas residence times. The effect of steam addition was also evaluated. Green waste and wood were the selected feedstocks. A nitrogen-free syngas containing more than 50 vol.% of H₂ and more than 35 vol.% of CO, and a tar concentration lower than 0.2 g/Nm³ was produced. However, soot formation was identified as the main obstacle in the process. Experimental studies have been carried out to improve the understanding of soot formation and to identify strategies for its reduction. It also allowed the validation of a 1D model based on detailed chemistry. To corroborate this, the combination of pyrogasification and biomethanation processes was modelled in order to propose the energy integration and to quantify overall efficiency of biomass to methane conversion.

Keywords: Pyrolysis, Reforming, Rotary kiln, Tubular reactor, Green waste, Soot, Syngas, Biomethanation

Résumé

Production d'un syngaz par pyrogazéification de biomasse en vue d'une biométhanation

Dans un contexte de transition énergétique, le couplage d'un procédé de pyrogazéification et d'un procédé de biométhanation est une option intéressante pour la production de méthane renouvelable à petite ou moyenne échelle. La pyrogazéification permet de transformer la biomasse lignocellulosique en syngaz composé principalement de H₂, CO, CO₂ et CH₄. Le syngaz est ensuite converti en biométhane via le procédé de méthanation biologique. Ces travaux de recherche portent essentiellement sur la pyrogazéification de la biomasse. L'objectif est de produire un syngaz dépourvu d'azote destiné à la méthanation biologique. Pour cela, un procédé de pyrogazéification à l'échelle pilote a été développé au centre RAPSODEE d'IMT Mines Albi. Il est constitué d'un four tournant et d'un réacteur tubulaire, tous deux chauffés indirectement et connectés en série. La nouvelle approche adoptée consiste à réaliser la pyrolyse de la biomasse dans le four tournant à 800°C, et à transférer les matières volatiles dans le réacteur tubulaire pour subir des réactions de craquage et de reformage non catalysées. L'efficacité de la conversion des matières volatiles en syngaz a été évaluée à différentes températures de craquage et reformage dans le réacteur tubulaire, pour différents temps de séjour des gaz et avec l'ajout de vapeur d'eau. Les déchets verts et le bois ont été retenus pour les différents essais. Ainsi, il a été possible de produire un syngaz sans azote contenant plus de 50% vol. de H₂ et plus de 35% vol. de CO, et une concentration en goudrons inférieure à 0,2 g/Nm³. Toutefois, la formation de suies a été identifiée comme le principal obstacle dans le procédé. À cet égard, des études expérimentales ont été menées dans le but d'améliorer la compréhension de la formation des suies et d'identifier des pistes pour leur réduction. Elles ont également permis de valider un modèle 1D basé sur la chimie détaillée. Pour corroborer le tout, la chaîne de procédés pyrogazéification-biométhanation a été modélisée afin de proposer une intégration énergétique et de quantifier la performance globale de la conversion de biomasse en méthane.

Mots clefs : Pyrolyse, Reformage, Four tournant, Réacteur tubulaire, Déchets verts, Suies, Syngaz, Biométhanation