



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
ÉCOLE DOCTORALE RP2E

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine
Discipline : Génie des Procédés

Par

Mélina CHRISTODOULOU

Sous la direction de :
Dr. Francis BILLAUD & Dr. Guillain MAUVIEL

Pyrolyse de bois dans les conditions d'un lit fluidisé : Étude expérimentale et modélisation

29 Novembre 2013

Composition du Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Olivier BOUTIN	Pr Université d'Aix-Marseille
	Aïssa OULD-DRIS	Pr Université de Technologie de Compiègne
<i>Examineurs :</i>	Francis BILLAUD	DR CNRS LRGP, Nancy
	Jean-Michel COMMANDRE	Chercheur CIRAD, Montpellier
	Guillain MAUVIEL	MdC Université de Lorraine, Nancy
	Sylvie VALIN	Ingénieur de recherche CEA, Grenoble
<i>Invité :</i>	Olivier GUERRINI	Chef de Projet GAYA, GDF SUEZ, Seine-Saint-Denis

*« Pour réussir, il ne suffit pas de prévoir.
Il faut aussi savoir improviser. »
Isaac Asimov*

Remerciements

Voilà déjà un peu plus de trois ans que j'ai intégré la petite, non moins très productive, équipe GREENER du LRGP. Mon passage se conclue par ce manuscrit où j'essaye le plus clairement possible (et sans être ennuyeuse) d'expliquer la pyrolyse de la biomasse avec Mon four à image modifié. Je souhaite de tout mon cœur que ce travail soit utile à d'autres et qu'il apporte (en toute modestie) sa contribution à cette grande aventure qu'est la Recherche scientifique.

Pour commencer, je remercie mon directeur de thèse et mon codirecteur de thèse, Francis BILLAUD et Guillain MAUVIEL, pour m'avoir choisie et fait confiance dans ce projet. Je sais que je n'ai pas été toujours une thésarde facile et je vous suis grée de votre patience envers moi, de votre aide et de votre encadrement dans ce travail. Et Guillain, je voulais te dire : j'ai été ta première thésarde et je te souhaite de ne pas en avoir beaucoup d'autre avec un aussi mauvais caractère que moi. Sans rancune !

Je tiens aussi à remercier GDF SUEZ (et par là toutes les personnes du projet Gaya avec qui j'ai eu la chance d'échanger) d'avoir mis au point cet ambitieux projet R&D. Ça a toujours été avec plaisir que je vous retrouvais plusieurs fois dans l'année pour parler technique et moins technique. Les comités du projet Gaya, et vous surtout, allez me manquer. Par la même occasion, j'en profite pour remercier l'ADEME qui a très généreusement financé ma thèse et m'a permis d'écrire ces mots aujourd'hui.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes du laboratoire qui sont souvent oubliées mais qui nous sont si indispensables. Je parle bien sûr de l'équipe ECCMA. Hélène P., Steve P., Émilien G., Stéphanie P., vous avez toujours été disponibles, vous avez su me faire confiance alors qu'on sait tous quels dégâts peuvent causer des thésards. Je vous remercie aussi pour ces longues conversations derrière les appareils d'analyse à attendre que le résultat sorte enfin. Ne changez pas, vous êtes géniaux.

Je remercie aussi tout le secrétariat, vous avez toujours été super avec moi les filles, toujours avenantes quand j'en avais besoin. Vous aussi vous allez me manquer. Plus particulièrement, je tiens à remercier Marie B-H. pour sa fraîcheur et sa gentillesse permanente et, évidemment Véro S. qui a su être une maman de substitution pendant ces années loin de la mienne. Je vous adore et surtout, je ne vous oublierai jamais, promis !

Je tiens à remercier aussi toutes les personnes (François L., Zoubir A., Marie-Odile S., Laurent P., Jacques L. et ceux que j'ai oublié) avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger (euh, plutôt de demander de l'aide ou un avis, soyons honnêtes). Merci de votre patience, pédagogie et votre aide.

Et j'ai gardé le meilleur du labo pour la fin. Je tiens à remercier la fine équipe de l'atelier : Alain et Alain, Yann, Christian, Patrick et le grand Chef Pascal. D'une, vous faites un travail parfait. De deux, vous avez été capables de concrétiser mes idées farfelues et souvent de les faire mieux que ce que j'aurais pu souhaiter. Alors merci. Vous avez été ma seconde équipe. Je tiens à vous dire qu'on s'est bien marré et vous ne vous débarrasserez pas de moi comme ça. Je reviendrai vous verrez (^_^).

Je remercie aussi ces personnes qui ont été mes amis chercheurs au sein du laboratoire : Olivier D. qui fut à la fois mon maître jedi de l'explosion de poussière et mon réconfort moral quand ça n'allait pas. Ludivine F-L. qui a été ma voisine, collègue, copine et qui sait faire toujours preuve de bonne humeur et de candeur. Miléna N. ma presque homonyme qui a toujours été cool avec moi.

Et je tiens à remercier mes amis nancéiens : Airy T. mon colocataire de bureau et soutien geek dans ce monde de chercheurs. Roberto O. qui m'a toujours surpris par sa nonchalance et ses capacités incroyables dans la recherche. Il a su me convaincre (je ne sais trop comment) d'aller plus loin dans mes réflexions scientifiques et il a même réussi à me convaincre d'ouvrir une matière avec lui. Vincent P. avec qui j'ai eu des discussions sur des sujets tout sauf scientifique. Amine B. qui est comme moi, un utopiste. Zak B. alias superman (du bled) avec qui j'ai bien rigolé en cours d'anglais. Il a su me pousser (à son insu) à créer le Nancy Doc' Crew. Cela nous a permis de faire quelques activités ensemble. Nico C. et les autres colombianos, vous avez été ma chaleur latino et vous m'avez permis de garder espoir dans les jeunes chercheurs. Evidemment, je tiens également à remercier mes deux stagiaires chics et chocs Manon P. et Ang'elle toutes les deux vous avez été mes deux rayons de soleil, stagiaires mais surtout amies. Je vous adore les filles. Et Billy H. qui est tout simplement une personne extraordinaire par tout ce qu'il est et ce qu'il fait, je souhaite à chacun de rencontrer au moins une fois dans sa vie quelqu'un comme lui !

Le sport a été aussi pour moi quelque chose de salvateur et d'indispensable pendant ces trois ans. La petite pépite qu'est le Punch m'a permis de me défouler et de maintenir en partie une vie sociale. J'ai aussi découvert une nouvelle passion (le kick boxing) et ça, ça n'a pas de prix ! Alors merci à tous, vous les boxeurs et amis que j'ai pu rencontrer. Ça aussi ça va terriblement me manquer, surtout vous !

La fin approche (enfin) ! Je tiens à remercier mes amis proches que je connais depuis tellement d'années qu'on ne les compte plus ou que je connais tellement bien que ça ne compte pas non plus. Je n'ai pas besoin de vous citer car si vous lisez ces lignes, c'est que je vous aime suffisamment pour vous avoir donné un manuscrit de mon chef d'œuvre (lol) ou que vous m'aimez suffisamment pour avoir eu le courage de lire le début de ce lourd pavé. Je ne sais pas comment vous avez contribué à ce travail (enfin certains d'entre vous ont eu le courage de chasser les fautes d'orthographe) mais votre amitié m'a permis d'arriver à la fin. Lors des coups durs, je vous ai toujours avec moi, même loin physiquement. Alors je ne sais pas comment vous dire merci part ce merveilleux : CIMER (^o^) !!

Enfin, je tiens à remercier Ma Famille (famille, belle-famille, chiens, chats, ancêtres, même les défunts et ceux que je n'aime pas allez tous vous faire!!!). Vous avez toujours cru en moi, vous avez été toujours là pour moi. Je sais que cela était vrai avant et pendant ma thèse mais surtout que ça le sera même après. J'en profite donc pour remercier pour tout ce que vous êtes. On dit souvent on ne choisit pas sa famille, des fois je le pense pour aussi vite le regretter. Vous êtes une famille comme beaucoup de gens voudrait en avoir. Alors merci Maman, Papa, Alex et tout le reste de ma merveilleuse famille.

Et le grand final... C'est pour toi mon ange ! Pendant ces trois ans tu as été mon meilleur soutien, mon plus grand fan et surtout la crème des critiques. Tu as su croire en moi quand il fallait, tu as su me secouer quand j'étais en dépression, tu as su me calmer quand j'étais au bord de la crise de nerfs et surtout tu as su supporter mes colères sans jamais cesser de m'aimer (rien que pour ça tu mérites mon amour inconditionnel et éternel). Alors : Merci à l'homme que j'aime d'être à mes côtés/ Quand j'ai besoin de parler/ Quand j'ai besoin de pleurer/ Quand j'ai besoin de le serrer, de l'embrasser. Toi-même tu sais !

Encore merci à tous (même ceux que j'ai oublié (o_O)), pour votre soutien, pour tout ce que vous avez pu m'apporter et tous ces moments partagés ensemble. Vous êtes à vous tous une expérience unique et formidable. Je ne vous oublierai pas.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I. Bibliographie	
I.1. Généralités sur la biomasse	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Composition de la biomasse	6
I.1.2.1. La cellulose	7
I.1.2.2. Les hémicelluloses	7
I.1.2.3. La lignine.....	8
I.1.2.4. Les autres composés du bois.....	9
I.1.2.4.1. Les extractibles	9
I.1.2.4.2. Les minéraux	9
I.2. Conversion thermochimique de la biomasse.....	10
I.2.1. Réacteurs de pyrolyse	11
I.2.2. Réacteurs de combustion.....	11
I.2.3. Réacteurs de gazéification	12
I.2.3.1. Généralités	12
I.2.3.2. Exemples industriels.....	14
I.2.3.3. Installation de Güssing	15
I.3. Phénomène de pyrolyse.....	17
I.3.1. « Types » de pyrolyse	17
I.3.2. Schémas réactionnels.....	18
I.3.2.1. Séchage.....	18
I.3.2.2. Pyrolyse	20
I.3.2.2.1. La pyrolyse primaire	21
I.3.2.2.2. Conversion secondaire des vapeurs primaires : craquage	25
I.3.3. Modèles de pyrolyse de grain	26
I.3.4. Bilan atomique dans le modèle de pyrolyse	29
I.4. Influence de la nature de la biomasse sur la pyrolyse	31
I.4.1. Influence de la composition organique.....	31
I.4.1.1.1. L'holocellulose et la lignine	31
I.4.1.1.2. Les extractibles	38
I.4.1.1.3. La composition élémentaire CHO.....	39

I.4.2.	Influence de la composition inorganique.....	39
I.4.3.	Influence de l'humidité de la biomasse	43
I.4.4.	Conclusion de l'influence de la nature de la biomasse sur la pyrolyse.....	48
I.5.	Conclusion générale et objectifs de travail	48

Chapitre II. Matériels et méthodes

II.1.	Four à image.....	51
II.1.1.	Principe de fonctionnement.....	52
II.1.2.	Périphériques du four à image.....	53
II.1.2.1.	Système d'occultation	53
II.1.2.2.	Système de déplacement du four	54
II.1.3.	Détermination du flux disponible.....	55
II.1.4.	Mise au point du réacteur de pyrolyse	58
II.1.4.1.	Réacteur final	58
II.1.4.2.	Pièces complémentaires.....	62
II.1.4.2.1.	Pièce anti-aérosols	62
II.1.4.2.2.	Support de l'échantillon de biomasse	62
II.1.5.	Récupération des produits	63
II.1.6.	Méthode de caractérisation de produits de pyrolyse.....	65
II.1.6.1.	Analyse de gaz	65
II.1.6.2.	Analyse du charbon	65
II.1.6.2.1.	Masses volumiques apparente et intrinsèque	65
II.1.6.2.2.	Analyse élémentaire.....	66
II.1.6.2.3.	Teneur en minéraux	66
II.1.6.3.	Analyse des vapeurs condensables	66
II.1.6.3.1.	Teneur en eau.....	66
II.1.6.3.2.	Composition des composés légers	66
II.1.7.	Choix des conditions opératoires.....	66
II.1.7.1.	Modélisation de l'évolution de température de surface de particule dans le lit fluidisé.....	66
II.1.7.2.	Mesures pyrométriques	68
II.1.7.2.1.	Essais sur du charbon	68
II.1.7.2.2.	Essais sur la biomasse.....	70
II.1.8.	Déroulement d'une expérience de pyrolyse	74
II.1.9.	Formules de calculs	75
II.2.	Description des échantillons	75

II.2.1. Nature de la biomasse.....	75
II.2.2. Préparation des échantillons.....	76
II.2.3. Analyse de la biomasse	79
II.3. Réacteur tubulaire de pyrolyse et réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux	79
II.3.1. Principe général.....	79
II.3.2. Réacteur de pyrolyse : four à cuillère	80
II.3.3. RPAA.....	81
II.3.4. Dispositifs de récupération des produits	82
II.3.5. Formules de calculs	83

Chapitre III. Résultats expérimentaux

III.1. Pyrolyse primaire.....	85
III.1.1. Conditions expérimentales.....	85
III.1.2. Rendements des produits de pyrolyse « primaire »	85
III.1.3. Gaz de pyrolyse	89
III.1.4. Vapeurs condensables.....	93
III.1.4.1. Composition	93
III.1.4.2. Rendement en eau	95
III.1.5. Charbon	96
III.1.5.1. Composition élémentaire.....	97
III.1.5.2. Contraction volumique.....	97
III.1.5.3. Masse volumique	99
III.1.6. Conclusion	100
III.2. Craquage des produits volatils de pyrolyse.....	101
III.2.1. Paramètres d'études	101
III.2.2. Pyrolyse et craquage des produits volatils de pyrolyse	102
III.2.2.1. Rendements des produits	102
III.2.2.2. Gaz	106
III.2.2.3. Vapeurs condensables.....	111
III.2.2.3.1. Composition des vapeurs organiques	111
III.2.2.3.2. Teneur en eau.....	115
III.2.2.4. Charbon	117
III.2.2.4.1. Composition élémentaire.....	117
III.2.2.4.2. Densité.....	117
III.2.2.4.3. Teneur en minéraux	117
III.2.3. Conclusion	118

III.3. Conclusion générale 119

Chapitre IV. Modèle de pyrolyse, optimisation, validation expérimentale et bilan atomique

IV.1. Modélisation..... 121

IV.1.1. Principe du modèle 121

IV.1.1.1. Hypothèses du modèle..... 123

IV.1.1.2. Bilan matière 124

IV.1.1.2.1. Bilan massique..... 124

IV.1.1.2.2. Description au niveau atomique 124

IV.1.1.3. Bilan thermique 129

IV.1.2. Optimisation..... 131

IV.1.2.1. Description de l'optimisation réalisée : méthode et déroulement..... 131

IV.1.2.2. Paramètres cinétiques..... 132

IV.1.2.3. Corrélation sur la composition des gaz et la teneur en eau des vapeurs condensables..... 135

IV.2. Résultats de modélisation, comparaison avec les expériences 136

IV.2.1. Résultats optimisés 136

IV.2.2. Étude paramétrique 139

IV.2.2.1. Enthalpie et cinétiques de réactions 139

IV.2.2.2. Teneur en eau des vapeurs condensables 145

IV.2.2.3. Composition des vapeurs organiques 145

IV.2.2.4. Diamètre moyen des pores : impact de l'effet radiatif 146

IV.2.2.5. Conductivité thermique intrinsèques des fibres du bois 146

IV.1.1.1. Conclusion 146

IV.3. Réactions de craquage : bilan atomique 146

IV.3.1. Hypothèses..... 146

IV.3.2. Résultats 147

IV.3.2.1. Rendements atomiques 147

IV.3.2.2. Rendements en gaz de craquage 150

IV.4. Cas du lit fluidisé : étude paramétrique 154

IV.5. Conclusion 155

Conclusion et perspectives 157

Nomenclature 160

Bibliographie..... 163

Annexes 175

Introduction

L'évolution de notre société moderne s'est faite à travers les grandes révolutions industrielles du XIXe siècle. La première fut l'utilisation du charbon et de la houille dans le développement du ferroviaire (1820-1840). La seconde révolution industrielle quant à elle a été marquée par l'apparition de nouvelles énergies tels que l'électricité et le pétrole. Depuis, notre monde continue à progresser technologiquement, sa population croît tout comme ses besoins énergétiques. À présent, l'Humanité et sa croissance sont entièrement dépendantes de l'énergie.

Pourtant dans le monde d'aujourd'hui, les énergies majoritairement utilisées restent les énergies fossiles et la demande mondiale ne cesse de croître tandis que l'offre stagne. L'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) n'est guère optimiste quant à l'évolution de la situation énergétique [IEA, 2010]. À ce problème s'ajoute celui de la pollution causée par l'utilisation des énergies fossiles.

Depuis 1995, la communauté internationale a pris conscience du problème environnemental et essaye de prendre des mesures pour limiter et réduire les pollutions. Par exemple, à Kyoto en 1997, une majorité des pays industriels se sont engagés à réduire de 5,2% en moyenne leurs émissions de gaz à effet de serre sur la période de 2008 à 2012, par rapport au niveau atteint en 1990. À Cancún en 2012, la conférence a débouché sur des accords concluants pour la lutte contre le changement climatique bien que les financements restent encore à préciser. Plus localement, une directive européenne sur les énergies renouvelables (EnR) prévoit également d'augmenter la part d'électricité produite à partir d'EnR de 12 à 22% en moyenne dans l'ensemble de l'Union Européenne. De son côté, la France a pour objectif de passer de 9,6% en 2005 à 23% en 2020 sa part d'énergie produite par les EnR dans sa consommation finale brute.

Parmi les énergies peu émettrices de CO₂, le nucléaire représentait une des principales solutions. Cependant, depuis la catastrophe de Fukushima en 2011, les démocraties européennes, notamment, abandonnent petit à petit l'énergie nucléaire. D'ailleurs le programme politique français actuel prévoit de réduire de 75 % à 50 % la production d'électricité d'origine nucléaire d'ici 2025. La France a choisi à la place de valoriser l'ensemble des EnR présentes sur le territoire : l'hydraulique, l'éolien, le solaire, la géothermie et la biomasse.

Le bois énergie représente la principale source d'EnR en France (44,4%)*. Cependant le chauffage au bois reste, généralement, une source de pollution assez importante (particules fines, HAP, CO). Ensuite vient l'énergie hydraulique (23,8%)* mais sa progression est à présent limitée. La filière photovoltaïque quant à elle est en plein essor mais son développement nécessite encore des avancées importantes pour diminuer le coût élevé des panneaux solaires. L'énergie éolienne est elle aussi en plein essor mais risque de connaître un ralentissement ces prochaines années. En effet, la Chine possède à elle seule 47% des réserves et 97% de la production mondiale de terres rares (comprenant le néodyme : minerai constitutif des moteurs des éoliennes) [Albertini, 2012]. Cependant, la demande en terres rares ne cesse d'augmenter et d'ici 2014, elle représentera 87%[†] de l'offre alors que la Chine prévoit de diminuer son exportation dans les années à venir. La biomasse représente donc l'une des solutions alternatives les plus intéressantes.

* Source SOeS - 2010 : Production d'énergie primaire par filière renouvelable sur l'ensemble de la filière renouvelable.

[†] Source : Linas Corporation Ltd, 2010.

La biomasse est une source d'énergie abondante avec un bilan carbone neutre (hors exploitation et transport). Pour la biomasse bois, le dioxyde de carbone émis dans l'atmosphère pourrait être recyclé par photosynthèse par les exploitations forestières durables. Elle pourrait permettre de combler 45% des besoins en énergie primaire en France, si son utilisation sous toutes ses formes était triplée (déchets verts, agricoles ou agroforesterie) [Nitsch, 2012].

L'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme source d'EnR, sans pourtant entrer en compétition avec la biomasse alimentaire, apparait comme une évidence à l'IEA, l'Union Européenne ou diverses ONG concernées. Par ailleurs, l'IEA prévoit d'utiliser à long terme quatre fois plus de biomasse à des fins énergétiques. En France, compte tenu de l'importance de la superficie des forêts (15 Mha), la part des énergies dérivées de la biomasse pourrait s'élever à 25 Mtep/an à l'horizon 2015-2020 (soit environ 15% des besoins) [ADEME, 2007].

Parmi les procédés de transformation thermo-chimique de la biomasse, la gazéification subit un fort développement en Europe. Ce procédé génère un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Ces gaz peuvent être à leur tour valorisés pour la production d'électricité, la synthèse de biocarburant ou la préparation d'hydrogène. De ce fait, la gazéification de la biomasse fait l'objet de nombreux projets de recherche européens cherchant à développer des procédés aptes à générer de la chaleur, de l'électricité et des gaz pouvant être transformés en méthane ou en produits liquides destinés à la fabrication de biocarburants.

GDF SUEZ a décidé de développer la valorisation énergétique de la biomasse. En 2010, GDF SUEZ initie le projet Gaya[‡], soutenu financièrement par l'ADEME. L'objectif de cet ambitieux projet est de créer, à l'horizon 2020, une filière de production de biométhane de seconde génération (bio-SNG) qui sera commercialisable en tant que combustible ou biocarburant gazeux. Il sera alors transportable via le réseau de gaz naturel. Le projet Gaya est un vaste projet R&D, étalé sur sept ans, qui associe 11 partenaires[§] dont notre laboratoire, le LRGP.

La technologie choisie dans le projet Gaya pour la gazéification de biomasse est un lit fluidisé double circulant (DFB : Dual Fluidized Bed) qui sera associé à une unité de méthanation. Cette technologie est intéressante en raison de sa grande efficacité, avec un rendement énergétique théorique de 72% et de 56% sur un pilote industriel [Guerrini, 2011]. De plus, ce carburant permet de diminuer d'environ 80% les émissions en CO₂-équivalent par rapport aux énergies fossiles [Guerrini, 2011]. À terme, l'installation de quelques unités de gazéification décentralisées sur l'ensemble de la France pourrait produire entre 20 et 30 TWh de biométhane à des coûts estimés entre 50 et 140€/Nm³ [Gerrini, 2011][Gassner et Maréchal, 2009].

Cette technologie DFB^{**} a été développée et largement éprouvée en Autriche^{††} sur le bois de chêne. GDF SUEZ a pour objectif d'élargir la gamme de biomasse introduite dans la chaîne de production. Afin de la développer, il est nécessaire de modéliser chaque élément de l'unité du dispositif. C'est

[‡] <http://www.projetgaya.com>

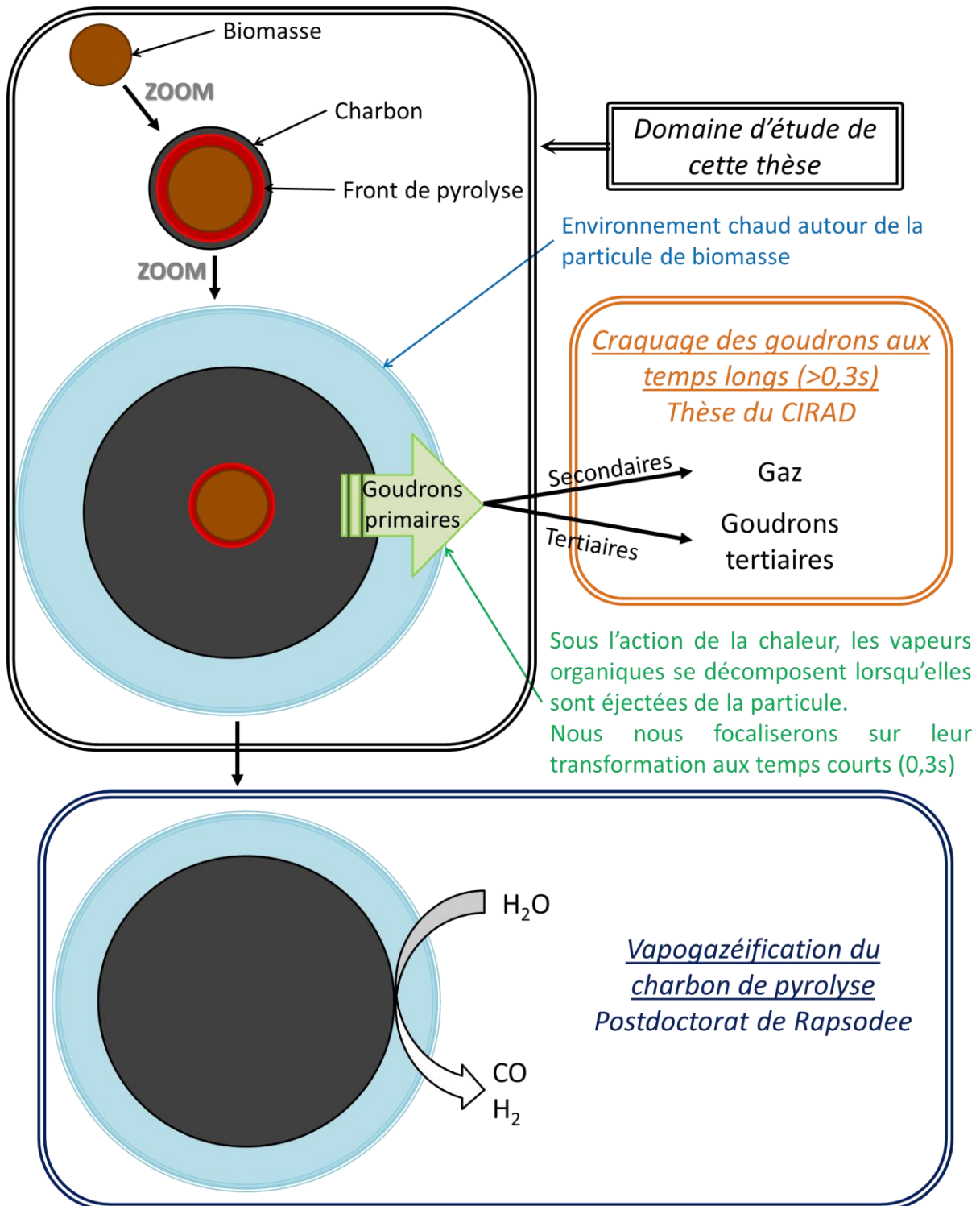
[§] Liste des partenaires : Repotec, Union de la Coopération Forestière Française (UCFF), Laboratoire de génie chimique (LGC), Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP), Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Rapsodee, Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Centre de coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), Centre Technique de l'industrie des Papier, cartons et celluloses (CTP), Institut technologique forêt cellulose bois construction ameublement (FCBA).

^{**} DFB : Dual Fluidized Bed en anglais, soit un lit fluidisé double.

^{††} <http://www.ficfb.at>

pourquoi, dans le projet Gaya, il est important de modéliser le DFB, notamment le lit dense du gazéifieur et donc les phénomènes physico-chimiques qui s'y produisent : pyrolyse, craquage et reformage des goudrons, vapogazéification du charbon, hydrodynamique du lit...

La contribution de ce travail concerne la pyrolyse rapide de la biomasse et le craquage des goudrons dans les premiers instants où ils quittent la particule pour la phase gazeuse. Les résultats que nous avons obtenus serviront alors aux autres études concernant le réacteur de gazéification (voir schéma ci-dessous) qui sont toutes réunies et combinées dans un programme global final.



La présentation des travaux et des résultats obtenus lors de cette thèse est subdivisée en quatre chapitres :

1. Le premier chapitre fait le point sur les aspects fondamentaux de la biomasse, les procédés de transformation thermo-chimique de celle-ci et plus particulièrement la gazéification de la biomasse. Il présente aussi l'influence de la nature de la biomasse sur la pyrolyse.
2. Le second chapitre présente le montage expérimental du four à image. Nous expliquerons la mise au point de ce pilote qui a été créé pour cette étude. Nous présenterons également le montage expérimental qui sert à l'étude du craquage des goudrons primaires.
3. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur les expériences de pyrolyse et de craquage : distribution des produits, composition des gaz et des vapeurs condensables.
4. Le dernier chapitre présente le modèle de pyrolyse de la particule de bois dans le réacteur de gazéification et la comparaison entre les résultats modélisés et expérimentaux obtenus au four à image. Nous nous intéresserons aussi aux poids des données d'entrée du modèle et de leur influence sur les résultats de modélisation ainsi que dans la simulation dans les conditions d'un lit fluidisé.

Chapitre I. Bibliographie

Dans ce chapitre, les généralités concernant la biomasse seront développées : sa composition, les processus de valorisation énergétique de la biomasse ainsi que quelques exemples industriels, notamment le réacteur étudié dans le cadre du projet Gaya. Ensuite, une partie sera entièrement consacrée à l'étude de la pyrolyse. Cette partie permettra de comprendre le choix du modèle dans le chapitre 4. Une autre partie sera, quant à elle, entièrement dédiée à l'influence de la nature de la biomasse sur la pyrolyse. Cette partie justifie l'intérêt de réaliser un modèle de pyrolyse qui prend en compte la nature de la biomasse.

I.1. Généralités sur la biomasse

I.1.1. Définition

La biomasse répond à de nombreuses définitions en fonction du domaine où elle est étudiée. D'une manière globale, la biomasse est la masse totale des organismes vivants mesurée dans une population, une aire ou une autre unité. Cette définition est celle utilisée dans le monde de la biologie. Cependant, cette définition peut paraître généraliste par rapport aux biomasses utilisées à des fins énergétiques. Ainsi, la législation européenne a défini la biomasse comme étant la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture, de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux.

La biomasse la plus largement étudiée à travers la littérature est le bois. Le bois est un matériau complexe du fait de sa composition chimique variable et de sa nature anisotropique. En effet, les fibres qui composent le bois sont orientées dans l'espace comme illustré dans la figure I-1. Cette orientation des fibres est importante car elle influence les phénomènes étudiés dans cette thèse (séchage, pyrolyse).

Dans le cadre du projet Gaya, la biomasse englobe en plus du bois, des déchets agricoles et forestiers, des boues papetières et les cultures dédiées à la production d'énergie (cultures forestières et agricoles). Dans ce travail, le terme biomasse servira à désigner uniquement la biomasse lignocellulosique. Ce type de biomasse est caractérisé par sa composition : cellulose, hémicellulose, lignine, extractibles et cendres.

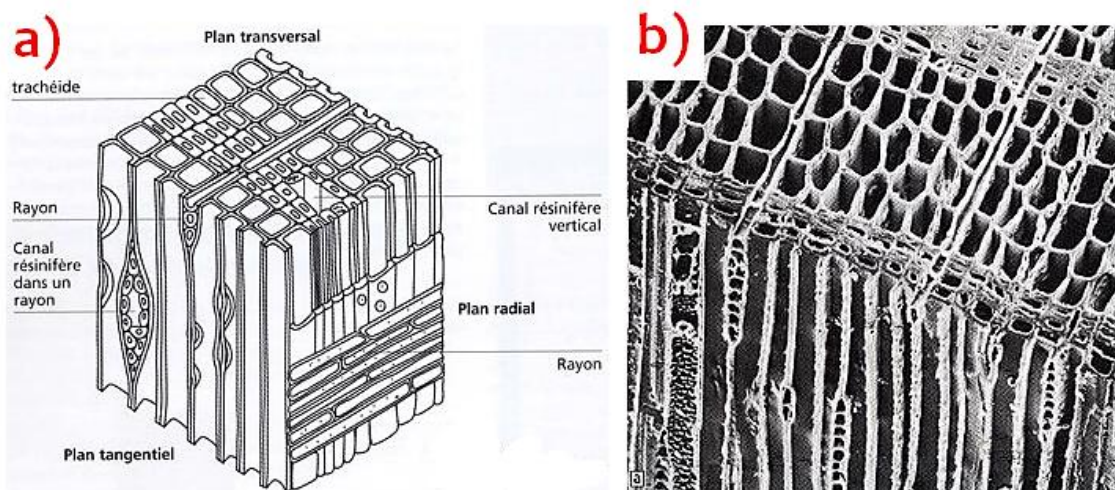


Figure I-1. Structure du bois*. a) Vue schématique, b) Vue au microscope électronique à balayage [Passas, 2006].

I.1.2. Composition de la biomasse

La biomasse lignocellulosique est composée sur le plan atomique principalement de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et, en moindre quantité, d'azote et de minéraux qui sont appelés cendres. Cette composition élémentaire C, H et O reste assez constante pour les différents types de biomasses (Tableau I-1), par contre la teneur en minéraux et leur composition varie énormément. La teneur en humidité est également très variable.

Tableau I-1. Analyse élémentaire du bois [ECN Phyllis 2, 2012].

Biomasse	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Azote	Soufre	Cendres
	(%masse sèche db [†])					
Feuillus	49,5	6,1	42,4	0,3	0,1	1,6
Résineux	48,2	6	43,8	0,7	<0,1	1,3
Pailles	46	5,9	39,1	1,6	0,2	7,2
Herbes	45,7	5	37,3	2,4	0,2	9,4

La composition en cellulose, hémicellulose et lignine de la biomasse varie significativement selon la nature et l'origine de celle-ci (Tableau I-2). Ces trois macromolécules sont imbriquées entre elles (Figure I-2).

Tableau I-2. Composition générale de biomasse [INERIS, 2006].

Biomasse	Cellulose (%masse daf [‡])	Hémicellulose (%masse daf)	Lignine (%masse daf)
Feuillus	40-55	24-40	18-25
Résineux	45-50	25-35	25-35
Pailles	30-43	22-35	15-23
Herbes	25-40	35-50	10-30

* Trachéide = fibre

[†] db = dry basis = sur base sèche

[‡] daf = dry ash free = sur biomasse sèche sans cendres

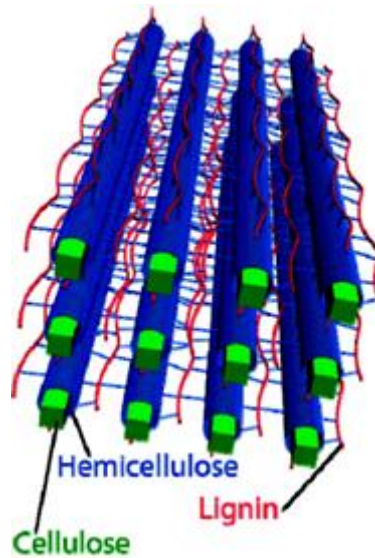


Figure I-2. Agencement des constituants de la biomasse lignocellulosique [Zakzeski, 2010].

I.1.2.1. La cellulose

La cellulose est un polymère linéaire ayant un degré de polymérisation élevé ($DP > 1000$). Elle est constituée de monomères de glucane ($C_6H_{10}O_5$) reliés entre eux par des liaisons glycosidiques (liaisons éthers) β -(1,4) (Figure I-3). Des liaisons intramoléculaires faibles, de type liaison hydrogène, se forment entre les groupements $-CH_2OH$ et $-OH$ et donnent une structure semicristalline au polymère. La cellulose s'associe et forme des microfibrilles qui s'organisent en couches et forment ainsi la paroi des fibres végétales. Elles sont résistantes aux contraintes mécaniques et elles ne peuvent être dissoutes dans de l'eau, ni dans la plupart des solvants.

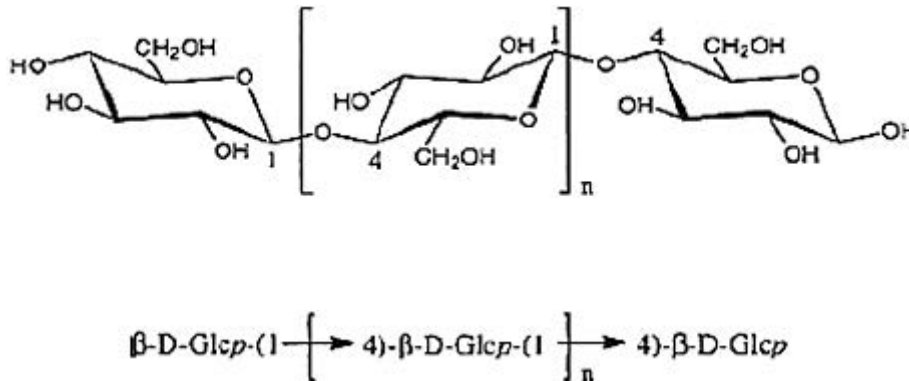


Figure I-3. Structure de la cellulose [Lachenal, 2012].

I.1.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères ayant un degré de polymérisation bas ($50 < DP < 300$). Ces polymères sont ramifiés (Figure I-4). Ils sont constitués de plusieurs unités monomères (Figure I-5) : les sucres en C_6 , les hexoses (glucose, mannose, galactose...), les sucres en C_5 , « pentoses » (xylose, arabinose, fructose...). Le monomère majoritaire des hémicelluloses est le xylose ($C_5H_{10}O_5$). Il n'existe aucune liaison chimique entre la cellulose et les hémicelluloses mais il existe néanmoins des interactions faibles entre ces deux polymères du type liaison hydrogène ou force de Van der Waals.

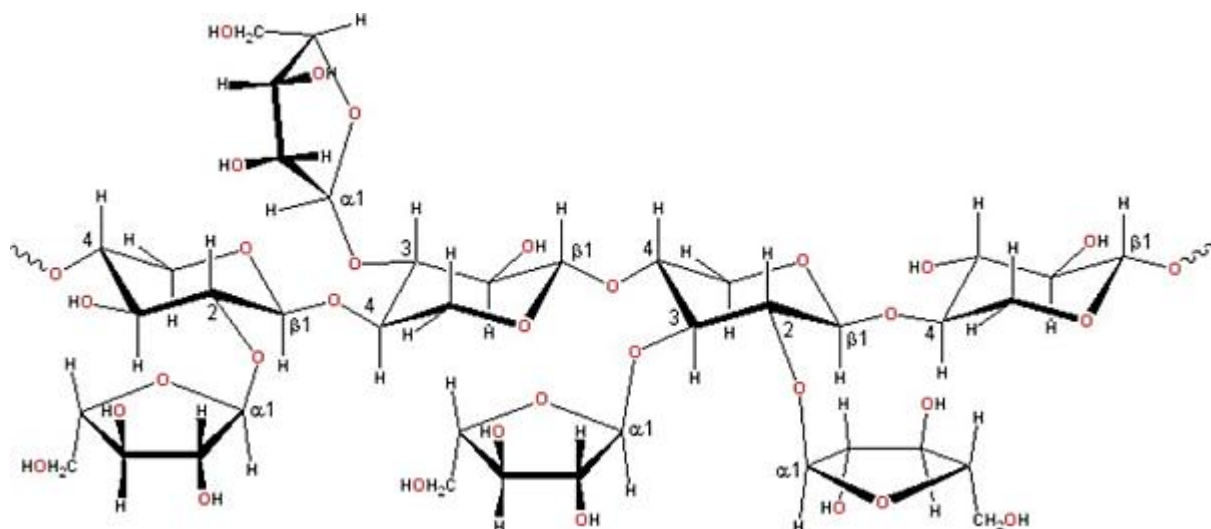


Figure I-4. Structure ramifiée d'hémicelluloses [Otieno et Ahring, 2012].

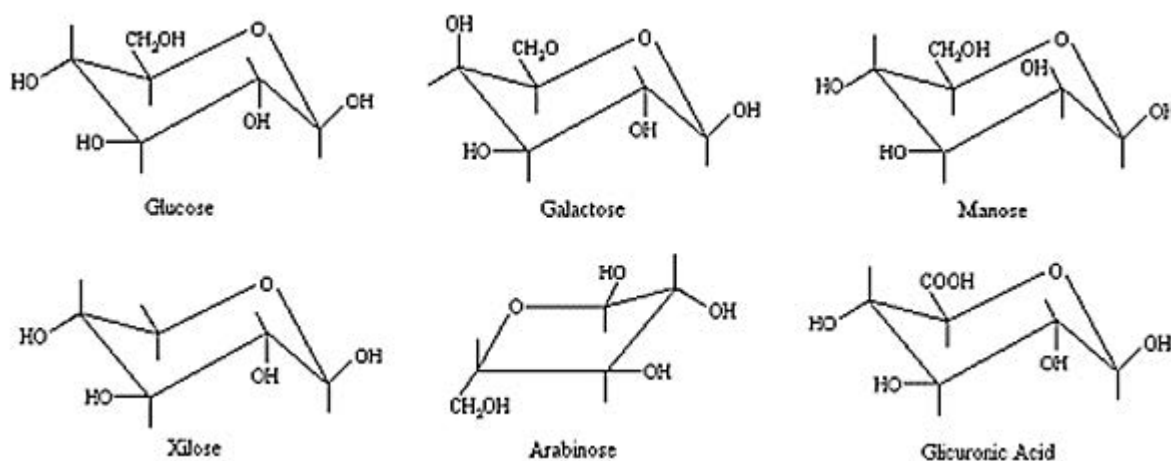


Figure I-5. Monomères d'hémicelluloses.

I.1.2.3. La lignine

La lignine est constituée de différents polymères complexes amorphes, stables, relativement hydrophobes et à haut poids moléculaire. Elle est constituée de trois monomères majoritaires (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique) qui sont caractérisés par un noyau benzénique à la base de leur structure. Les monomères sont associés de façon aléatoire. Dans la structure de la biomasse, la lignine comble l'espace entre la cellulose et les hémicelluloses dans les parois cellulaires (Figure I-6). Elle assure la rigidité de la plante. La lignine et la cellulose sont liées entre elles par des liaisons covalentes.

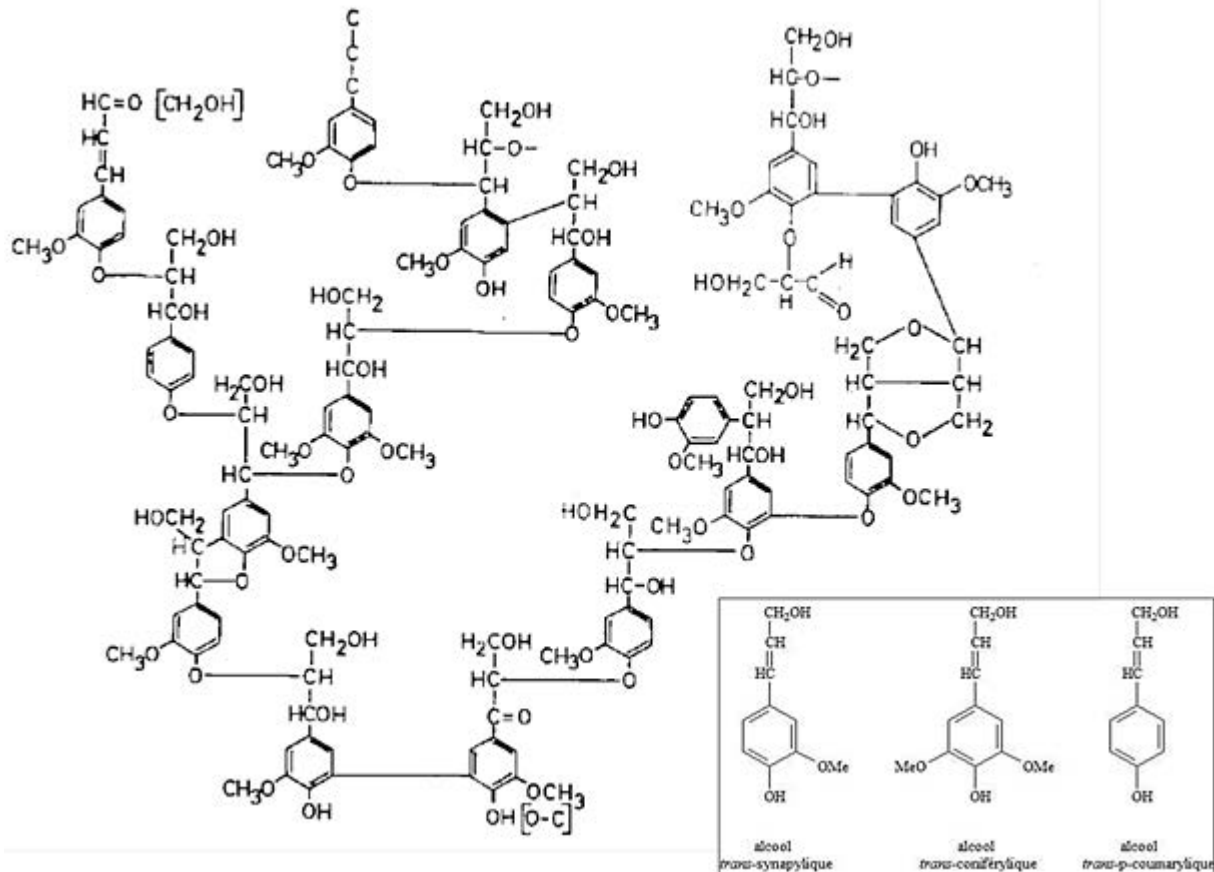


Figure I-6. Structure de la lignine selon Alder [1977].

I.1.2.4. Les autres composés du bois

I.1.2.4.1. Les extractibles

Ces autres composés sont des résines (1 à 3% en masse dans la biomasse), des tanins (phénols complexes), des latex, des pectines (chaîne d'acide uronique), des essences odorantes ou encore des matières colorantes (carotène, quinones...). Ces composés sont souvent regroupés et identifiés sous le terme générique d'extractibles.

I.1.2.4.2. Les minéraux

La teneur en matières minérales est très variable d'une espèce à l'autre (Tableau I-3). Elle dépend notamment des conditions de croissance de la plante. En effet, les éléments minéraux (alcalins, alcalino-terreux...) et leurs sels (sulfates, carbonates, chlorures...) sont absorbés dans le sol par la plante. Les biomasses ayant des cendres avec beaucoup de silice, de potassium et peu de calcium sont, pour la majorité, issues de résidus agricoles. En revanche, celles avec peu de silice, peu de potassium et beaucoup de calcium proviennent pour la plupart de matériaux bois [Livingston, 2007].

Tableau I-3. Composition des cendres de différentes biomasses [Livingston, 2007].

Biomasse	Résidus forestiers de conifère	Copeau de bouleau	Paille de céréales	Paille de Colza	Miscanthus	Baldingère faux-roseau	Résidus d'olives	Graine de palme
Aluminium	-	-	50	50	-	-	1500	750
Calcium	5000	5000	4000	15000	2000	3500	6000	3000
Fer	-	100	100	100	100	-	900	2500
Potassium	2000	3000	10000	10000	7000	12000	23000	3000
Magnésium	8000	500	700	700	600	1300	2000	3000
Sodium	200	-	500	500	-	200	100	200
Phosphore	500	800	1000	1000	700	1700	1500	7000
Silicium	3000	-	10000	1000	-	12000	5000	3000

I.2. Conversion thermochimique de la biomasse

Les procédés thermochimiques se distinguent selon la nature de l'agent oxydant en présence : la combustion (air en excès), la pyrolyse (aucun oxydant) et la gazéification (air en défaut, eau, CO₂ ...). Ces trois processus sont utilisés pour valoriser énergétiquement la biomasse (Figure I-7) en différents produits finis. Le procédé de liquéfaction est encore au stade de recherche et développement, il n'existe pas encore d'installation industrielle. Cette voie est indiquée à titre informatif et ne sera pas développée par la suite.

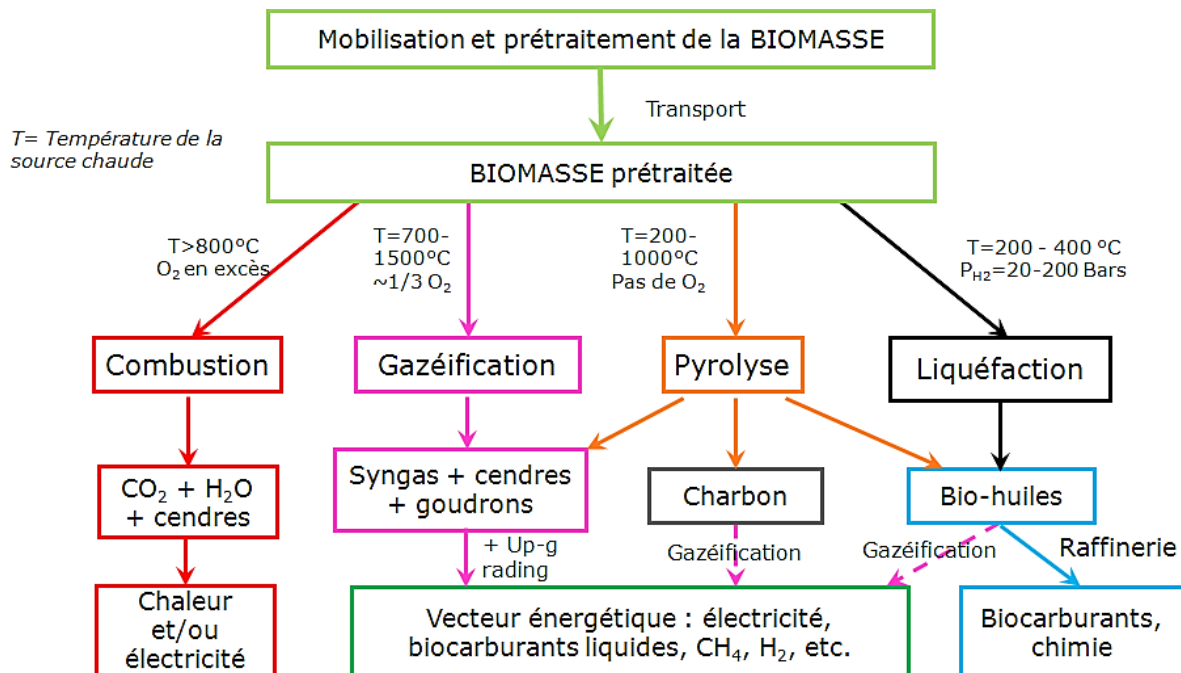


Figure I-7. Schéma récapitulatif des voies de conversion thermochimique de la biomasse (syngas : gaz synthétique).

I.2.1. Réacteurs de pyrolyse

La pyrolyse est la première réaction clef de tout procédé thermochimique (Figure I-8). Elle est une transformation thermochimique qui se déroule en l'absence d'agent oxydant. Sous l'action de la chaleur, le composé initial se décompose en une fraction solide (charbon), en vapeurs condensables[§] (goudrons et eau) et en gaz (CO, CO₂, H₂, CH₄ et des hydrocarbures légers). Le rendement de chaque produit de pyrolyse dépend de nombreux paramètres tels que : la pression, la vitesse de chauffage, le temps de séjour du solide et des gaz.

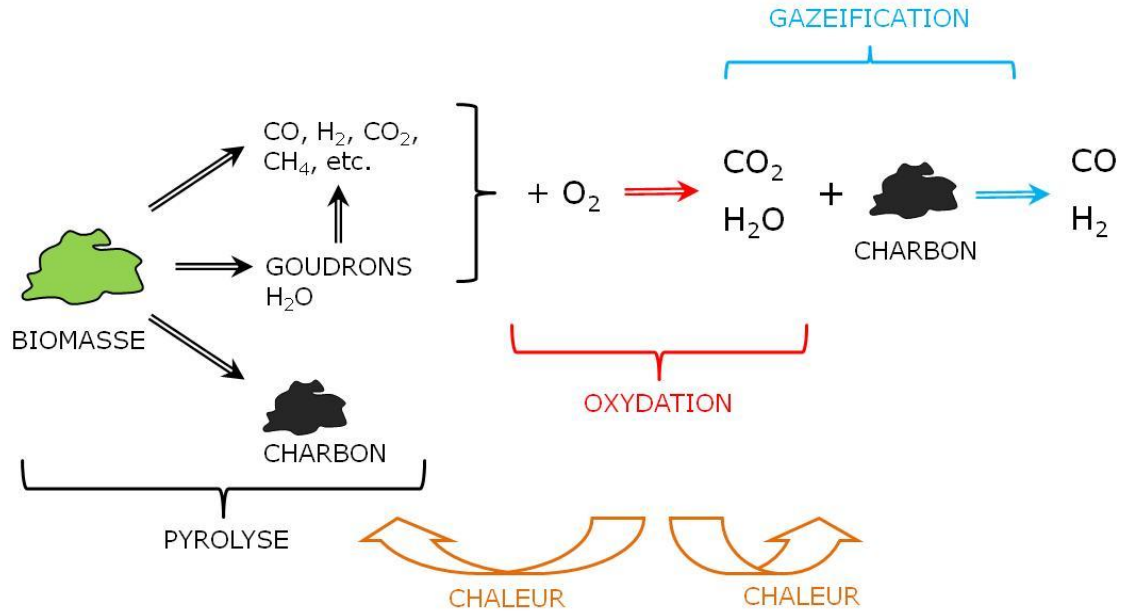


Figure I-8. Schéma représentant la relation entre la pyrolyse, la combustion et la gazéification.

De façon historique et générale, la pyrolyse a été et est encore utilisée pour la fabrication de charbon de bois, dans ce cas il s'agit de pyrolyse dite lente. Au niveau industriel, notamment à travers le lit fluidisé circulant ENSYN-Red Arrow ainsi que le lit fluidisé de Dynamotive [Resource Systems Group Inc., 2005], la pyrolyse rapide est utilisée pour produire des huiles de pyrolyse. Cependant, les huiles de pyrolyse sont difficilement valorisables ce qui limite en partie le développement de ce genre de technologies.

I.2.2. Réacteurs de combustion

La combustion se produit en présence d'un excès air, dont l'oxygène, qui agit alors comme oxydant. Elle se divise en deux étapes successives : décomposition thermique du bois (pyrolyse) et oxydation des produits de pyrolyse. Tout processus de combustion produit des fumées (CO₂ et H₂O dans le cas d'une combustion parfaite).

L'énergie thermique obtenue par combustion peut être valorisée dans un réseau de chaleur (vapeur, eau chaude) et en électricité via un cycle vapeur. Cependant, le rendement électrique net de cette filière reste faible (12% à 25% selon le niveau de cogénération) à cause des limitations des caractéristiques thermodynamiques de la vapeur en sortie de chaudière (pression et température). Néanmoins, la combustion est une technologie ancienne largement maîtrisée. De nombreuses installations existent surtout dans le secteur papetier là où la ressource biomasse est disponible à

[§] Les vapeurs condensables, nommées aussi volatils, sont composées de vapeurs organiques et d'eau. Dans ce travail, les vapeurs organiques seront également appelées goudrons.

faible coût (écorces, liqueur noire, etc.). Le choix des technologies utilisées dépend directement de la taille de l'installation et de la nature du combustible. Il existe notamment : les chaudières à grilles fixes, inclinées, mobiles ou vibrantes, ainsi que des lits fluidisés denses ou circulants [Nussbaumer, 2003].

La co-combustion « biomasse-charbon » semble être la solution la plus simple et la plus économique afin de produire massivement de l'électricité à partir de biomasse. Depuis la Directive européenne 2000/76/EC, la co-combustion est réglementée et peut ainsi être promue à une échelle nationale.

À l'échelle domestique, la valorisation énergétique par combustion reste toutefois une source polluante, notamment avec le bois dont le principal impact est l'émission de particules dans l'atmosphère. Cependant, le bois n'a peu, voire pas de soufre dans sa composition, ce qui permet de négliger la pollution au dioxyde de soufre. Les autres polluants atmosphériques sont, dans le cas d'une combustion incomplète, le monoxyde de carbone, les suies et les hydrocarbures polyaromatiques et les dioxines [AIDA, 2001].

I.2.3. Réacteurs de gazéification

Ce travail s'inscrit dans un vaste projet de gazéification de la biomasse : le projet Gaya. Dans cette sous-partie, en plus des généralités, des exemples industriels y seront exposés ainsi qu'une présentation du réacteur utilisé.

I.2.3.1. Généralités

La gazéification est un procédé de transformation thermique de matières carbonées ou organiques en présence d'un agent oxydant (oxygène, dioxyde de carbone, vapeur d'eau) pour obtenir un gaz de synthèse (« syngas » en anglais), composé majoritairement de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂).

Elle diffère de la pyrolyse, où le solide est dégradé en l'absence de gaz réactif, et de la combustion où le solide est complètement oxydé en dioxyde de carbone et en eau. La gazéification met en jeu un ensemble de mécanismes thermochimiques fortement couplés entre eux.

Le processus chimique que subit la biomasse dans un réacteur de gazéification suit l'ordre suivant [Dumon, 1982] :

- Préchauffage et séchage de la biomasse (jusqu'à environ 200°C) ;
- Pyrolyse de la biomasse entre 200 et 600°C avec production de charbon, gaz et vapeurs condensables ;
- Décomposition des vapeurs condensables (reformage ou craquage) ;
- Gazéification du carbone contenu dans le charbon en présence d'un gaz oxydant (H₂O, CO₂).

Cependant, dans le réacteur de gazéification du projet Gaya, les processus chimiques majoritaires sont la pyrolyse, le craquage et le reformage. Une grande partie du charbon est brûlé dans le réacteur de combustion afin d'alimenter en énergie le gazéifieur.

Les réactions sont endothermiques et ont donc besoin d'énergie. En général, cette énergie est apportée par l'oxydation partielle des produits de pyrolyse (charbon, gaz, vapeurs condensables) qui peut se produire ou non directement dans le gazéifieur. Dans le cas du procédé employé dans le projet Gaya, la chaleur est produite par combustion du charbon dans un riser (ou combusteur) et elle est transportée vers le gazéifieur (lit fluidisé bouillonnant) via un solide caloporteur (sable, olivine, dolomite).

Dans le réacteur à lit fluidisé étudié dans le projet Gaya, la gazéification du charbon n'est pas majoritaire. En effet, sur l'installation autrichienne, 11% de la masse de la biomasse sèche passe dans le combusteur [Fercher et al, 1998]. Pour une pyrolyse rapide, le rendement en charbon est généralement compris entre 10 et 25%, c'est-à-dire qu'au moins la moitié voire la totalité du charbon est brûlé plutôt que gazéifié. Dans ce réacteur les réactions majoritaires sont finalement la pyrolyse du solide, le craquage des goudrons et le vaporeformage (réduction).

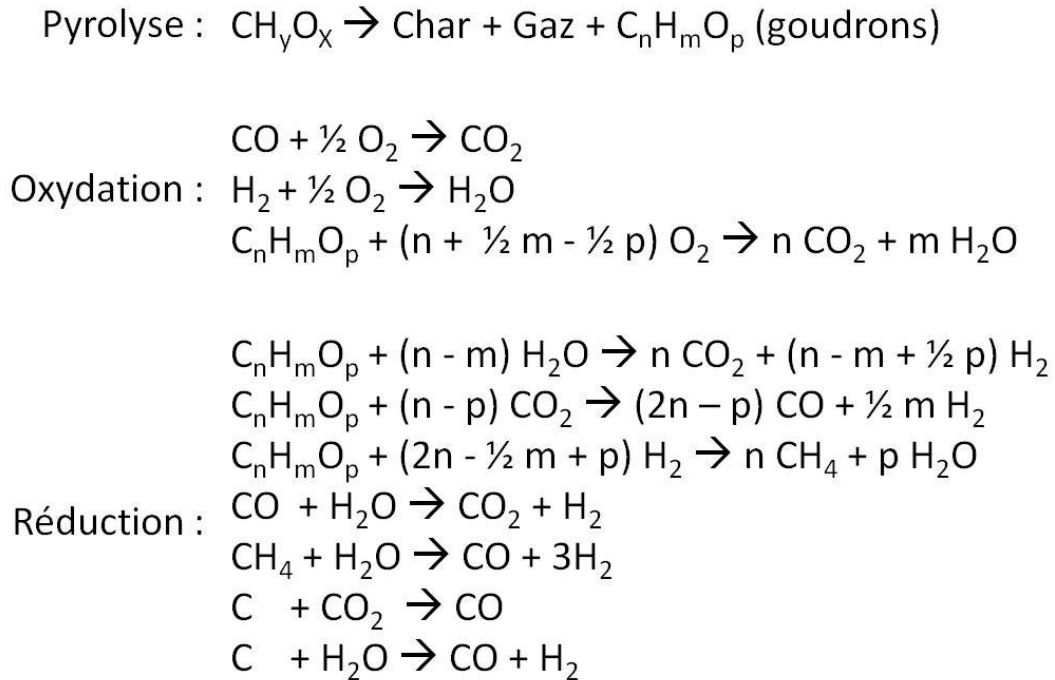


Figure I-9. Principales réactions mises en jeu lors de la gazéification [Tchouate Heteu, 2007].

Le gaz de synthèse produit lors de la gazéification est un mélange de H₂, CO, CO₂, H₂O, d'hydrocarbures légers et d'azote (si l'agent oxydant est l'air). Tout comme la combustion incomplète, des particules et des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont également produits. De plus d'autres polluants qu'il faudra éliminer sont produits tels que : les composés azotés, soufrés et les aérosols [Megret et Bequet, 2001]. Ces polluants sont directement liés à la nature du solide ou de la biomasse qui réagit.

À la fin du procédé, le gaz de synthèse épuré peut être utilisé dans différentes applications (Figure I-10) [Babu et Hofbauer, 2004] : chaleur, électricité ou encore synthèse chimique (liquides Fischer-Tropsch pour la production de diesel, biométhanol, biométhane).

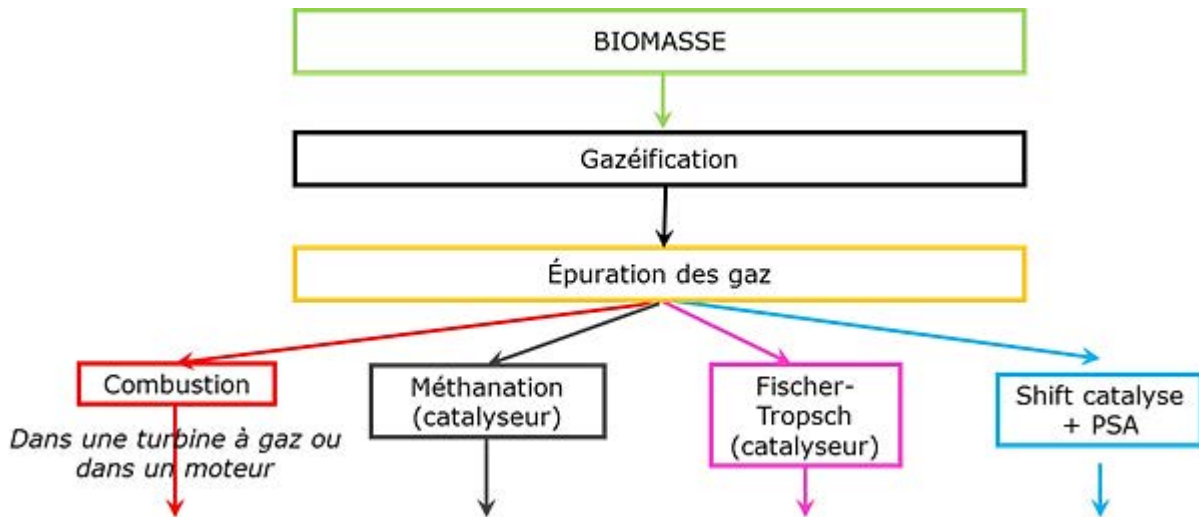


Figure I-10. Schéma récapitulatif de la valorisation des produits de gazéification.**

I.2.3.2. Exemples industriels

À l'échelle industrielle, de nombreux procédés de gazéification ont été développés à partir de lit fixe, lit fluidisé ou de lit entraîné (Tableau I-4).

Les lits fixes sont caractérisés par la direction de l'agent de gazéification (air/vapeur d'eau ou oxygène/vapeur d'eau) par rapport à celle du solide. Dans les gazéificateurs à co-courant (downdraft), le combustible et l'agent de gazéification migrent vers le bas au voisinage de la zone de gazéification. Les gaz produits par le séchage et la pyrolyse sont brûlés en passant au voisinage de la zone d'oxydation de la chambre (très chaude). Le gaz obtenu est de meilleure qualité que dans le cas du lit fixe contre-courant. La gamme de puissance électrique obtenue est comprise entre 50 et 500 kW. Parmi les exemples industriels, il existe le gazéifieur Lurgi Dry Bottom, le gazéifieur British-Gas Lurgi (BGL) à lit fixe, le gazéifieur Babcock et Wilcox Volund systems et le gazéifieur Xylowatt (Belgique).

En revanche, dans un réacteur à contre-courant (updraft) les plaquettes de bois et l'agent de gazéification migrent en sens opposé au voisinage de la zone de gazéification. L'introduction du bois et la récupération du gaz se font par le haut du gazéifieur. Les gaz émis lors du séchage et de la pyrolyse sont donc directement récupérés avec le gaz de gazéification sans chauffage supplémentaire. Le gaz produit est donc riche en goudrons. Les systèmes travaillent sous pression atmosphérique et la gamme de puissance s'étend de 100 à 2000 kW. Parmi les exemples industriels illustrant ces cas, il y a le gazéifieur Nippon Steel (NS).

Dans un lit entraîné, tel que le gazéifieur Shell, le bois doit être finement broyé avant son injection dans le gaz réactant, O₂ pur, en tête du réacteur. La température de réaction est très élevée (> 1200°C) et les réactions chimiques qui se produisent sont très rapides. Le temps de séjour du combustible dans le réacteur est de l'ordre de quelques secondes. La teneur en goudrons et en méthane du gaz produit est très faible. Ce type de procédé est utilisé pour la production en masse de biocarburants. Outre la préparation de l'oxygène pur, l'inconvénient majeur concerne le broyage fin des plaquettes de bois qui est une étape énergivore et coûteuse. C'est pourquoi, il est préférable d'injecter des suspensions d'huiles de pyrolyse et de charbon ou du bois torréfié qui nécessite moins d'énergie pour le broyage [Knoef, 2002].

** F.T: Fischer Tropsch, PSA: Pressure Swing Absorption = adsorption à pression modulée

Les lits fluidisés quant à eux peuvent être denses ou circulants. L'agent de gazéification contribue à la fluidisation du bois et du lit. Des systèmes à pression atmosphérique et à haute pression existent.

Tableau I-4. Tableau récapitulatif des réacteurs industriels de gazéification [Déglisse,1982].

	Lit fixe		Lit fluidisé		Lit entraîné
	Co-courant	Contre-courant	Dense	Circulant	
T (°C)	700-1200	700-900	< 900	< 900	1500
Contrôle	Facile	Très facile	Moyen	Moyen	Très compliqué
Puissance thermique	< 5 MW	< 20MW	10<MW<100	20<MW	> 100 MW

I.2.3.3. Installation de Güssing

Le gazéifieur développé dans le projet Gaya utilise la technologie de cogénération construite à Güssing en Autriche. Cette installation est le fruit de la coopération entre la municipalité de Güssing et la TUV (Institut für Verfahrens-Brennstoff-und Umwelttechnik, Vienne).

TUV, spécialisée en lit fluidisé, a développé une technique de gazéification à la vapeur d'eau en lit fluidisé à circulation interne rapide (FICFB^{††}). Ce procédé de type DFB^{††} est inspiré de versions plus anciennes notamment Batelle aux États-Unis et TNEE en France. À sa mise en route en 2002, le moteur à gaz permet de produire 2 MWe alors que la chaleur fournie au chauffage urbain représente 4,5 MWth.

Le procédé de gazéification DFB de l'installation autrichienne est constitué de deux réacteurs placés côte à côte : un gazéifieur et un combusteur. Ils sont reliés entre eux par deux siphons, l'un reliant leurs parties hautes et l'autre leurs parties basses. Ces siphons servent à échanger des particules entre les deux réacteurs tout en empêchant l'échange de gaz entre les deux chambres (Figure I-11).

^{††} Fast Internally Circulating Fluidised Bed

^{††} Dual Fluidized Bed

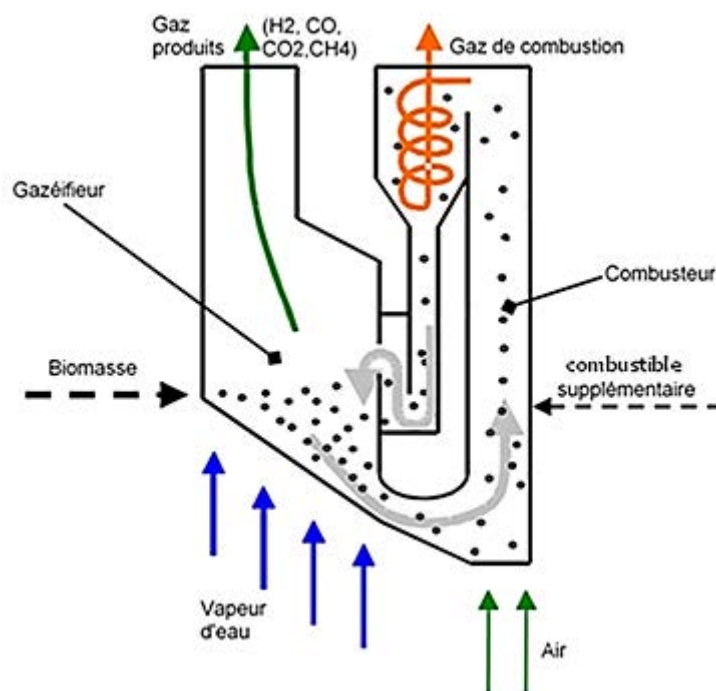


Figure I-11. Procédé industriel DFB. Schéma du gazéifieur et du combusteur [Pfeifer, 2009].

La pyrolyse se déroule dans le gazéifieur. La densité de flux thermique qui est imposée aux particules de biomasse est élevée, ce qui maximise la production de vapeurs et de gaz au détriment du charbon [Peacocke et Joseph]. Les vapeurs organiques sont craquées en présence d'olivine qui, dans ce procédé, joue un rôle catalytique. Les goudrons produits sont ensuite entraînés et séparés dans un scrubber avec de l'ester méthylique de colza. Le gaz sortant contient environ 2g/Nm³ de goudrons. Dans ce réacteur, le charbon n'est que très partiellement gazéifié. La majorité est brûlée dans le combusteur et sert ainsi à apporter la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques du gazéifieur. Afin d'atteindre l'équilibre thermique entre les deux, il faut qu'environ 10% du gaz de synthèse produit soit réinjecté dans le combusteur [Le Dirach, 2007].

GDF SUEZ s'est intéressé à cette technologie pour ses performances industrielles avérées en Autriche. A travers le projet GAYA, GDF SUEZ avec l'aide de ses nombreux partenaires, a pour objectif de développer un procédé de production de biométhane seconde génération performant sur les plans environnementaux, énergétique et économique. La création d'une plateforme pilote R&D va permettre de tester l'ensemble des étapes, de l'approvisionnement en biomasse à la production de biométhane. Elle rassemble des outils pilotes préindustriels sur l'ensemble de la chaîne technique (gazéifieur et réacteur de méthanation) qui permettront de démontrer la faisabilité technico-économique de la filière biométhane 2G et de déployer la filière à l'échelle industrielle à l'horizon 2017.

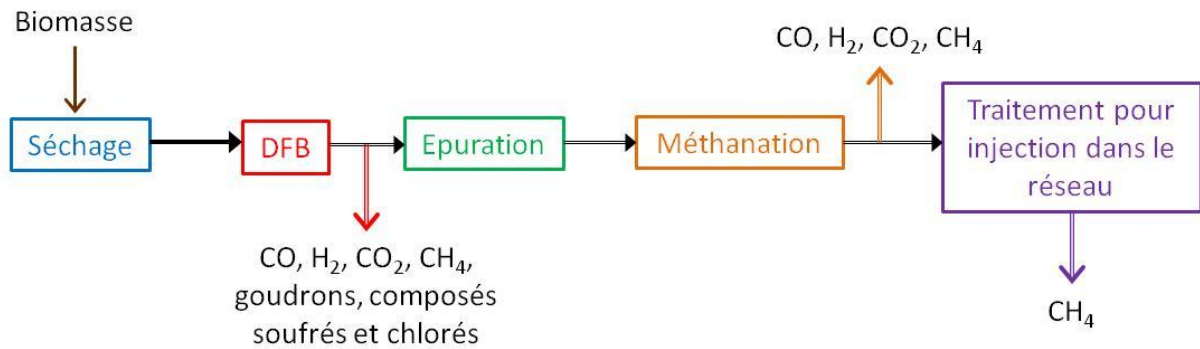


Figure I-12. Schéma récapitulatif des différentes étapes pour la production de bio-méthane dans le projet Gaya.

Afin de développer au mieux la chaîne de production (Figure I-12), il est nécessaire d'optimiser chaque élément. C'est pourquoi, dans le projet Gaya, il est important de modéliser le DFB, notamment le lit dense du gazéifieur et surtout les phénomènes physico-chimiques qui s'y produisent : pyrolyse, craquage des goudrons, reformage, gazéification, hydrodynamique du lit... La contribution de ce travail concerne la pyrolyse rapide de la biomasse et le craquage des goudrons dans les premiers instants où ils quittent la particule pour la phase gazeuse.

I.3. Phénomène de pyrolyse

La pyrolyse est le mécanisme chimique étudié, plus particulièrement la pyrolyse rapide. Dans un premier temps, les différents types de pyrolyse seront décrits. Ensuite, une partie des schémas cinétiques existants ainsi que les différents modèles seront décrits. Cela permettra de comprendre le choix du mécanisme réactionnel utilisé pour le modèle de pyrolyse rapide.

I.3.1. « Types » de pyrolyse

Il existe différents « types » de pyrolyses qui sont caractérisées par leurs conditions de transfert de chaleur et de matière, ainsi que du type de produits souhaités (Tableau I-5). La pyrolyse peut être déclinée en trois types (attention, ces limites ne sont pas définies dans la littérature et font l'objet de nombreuses discussions) :

- la pyrolyse lente
- la pyrolyse conventionnelle
- la pyrolyse rapide et la pyrolyse flash

Tableau I-5. Tableau récapitulatif des différentes conditions de pyrolyse [Peacocke et Joseph].

	Conditions		Produit majoritaire
	Pyrolyse lente Carbonisation	Températures	Très basses : <400°C
Vitesse de montée en température		Très lente : 0,01°C/s à 2°C/s	
Pyrolyse « conventionnelle »	Températures	Basses : <450°C	Huiles de pyrolyse
	Vitesse de montée en température	Lente : 2-10°C/s	
Pyrolyse rapide Pyrolyse Flash	Températures	Modérée : 400-600°C Haute : >600°C	Huiles de pyrolyse (<600°C) ou Gaz (>600°C)
	Vitesse de montée en température	Rapide/ très rapide : 10-1000°C/s	

Lors d'une pyrolyse rapide, la réaction totale se caractérise par le fait qu'elle ne dure que quelques secondes. Elle s'effectue dans des conditions de transferts de chaleur externes intenses, produit peu de charbon et favorise la production des liquides et/ou de gaz, en proportions variables selon la température et le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur du fait de l'existence de réactions de craquage secondaire. C'est dans ces conditions de pyrolyse que ce travail s'inscrit.

I.3.2. Schémas réactionnels

La pyrolyse est un processus de décomposition thermo-chimique. Il implique des réactions chimiques. Cependant, la composition précise de la biomasse fait encore l'objet de recherches et les différents mécanismes chimiques de la pyrolyse sont, eux aussi, encore mal compris. De plus, un modèle chimique complexe n'est pas adapté à notre cas. En effet, la finalité du modèle est d'intégrer un modèle industriel global où les différents phénomènes au sein du réacteur seront considérés : hydrodynamique des gaz et des différents types de solide, vapogazéification du charbon, craquage catalytique des goudrons, réactions en phase gazeuse...

I.3.2.1. Séchage

Le taux d'humidité de la biomasse peut varier énormément selon divers paramètres : nature de la biomasse, temps après récolte de la biomasse, conditions de stockage. Par exemple, un bois vert (fraîchement coupé) a un pourcentage d'humidité brute^{§§} au moins supérieur à 50% alors qu'un bois séché à l'air a un pourcentage compris entre 10 et 30%. Le séchage complet de la biomasse est souvent négligé lorsqu'elle est injectée dans le gazéifieur. Cependant, ce phénomène a une grande influence sur le temps total de réaction [Chan et al, 1985][Bryden et Hagge, 2003][Hagge et Bryden, 2002][Shen et al, 2007]. C'est un facteur à prendre en compte puisque cette étape est également très endothermique.

Si l'échantillon de biomasse initial est humide (ce qui est le cas dans le projet Gaya), il est primordial que le schéma réactionnel de pyrolyse prenne en compte cette étape de séchage avant le début de pyrolyse. L'eau présente dans le bois existe sous trois formes (Figure I-13) : l'eau liée (ou adsorbée), l'eau liquide ou l'eau vapeur [Gronli, 1996].

^{§§} Humidité brute est la masse d'eau sur la masse totale.

- L'eau liée est l'eau adsorbée liée aux chaînes de cellulose et d'hémicellulose (liaison hydrogène avec les groupements hydroxyles). Quand il y a de l'eau adsorbée dans la biomasse, un équilibre s'installe entre l'humidité relative de la biomasse et l'eau présente dans l'air ambiant.
- L'eau libre est l'eau liquide qui circule dans les pores de la biomasse.
- l'humidité, c'est la quantité d'eau mesurée après un séchage de la biomasse à $102 \pm 3^\circ\text{C}$. Cette eau sous forme de vapeur est piégée dans les cellules.

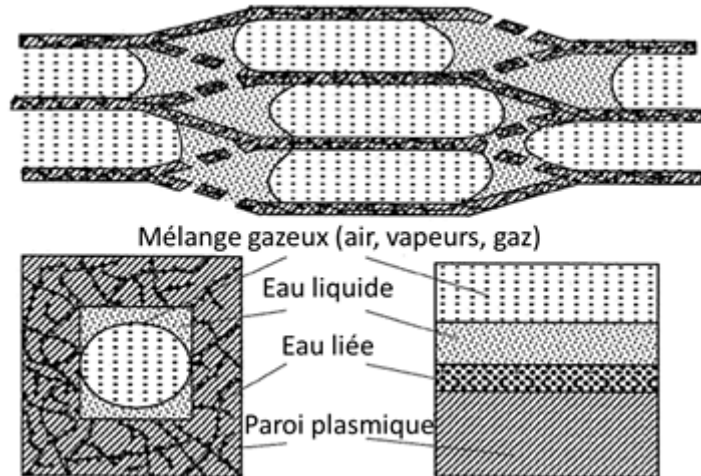


Figure I-13. Différentes formes de l'eau présentes dans le bois [Gronli, 1996].

La modélisation du séchage peut, selon Liedtke [2008], se faire suivant quatre approches :

- le modèle thermique : l'évaporation suit un front de séchage à 100°C . Cette approche ne permet pas de montrer la distribution de températures auxquelles se produit le séchage.
- l'équilibre thermodynamique : la température d'évaporation est fonction de la teneur en eau dans le bois, cela peut alors donner lieu à de fortes discontinuités de température au sein de la particule.
- le modèle de transfert interne par diffusion et convection dans les pores : il prend en compte l'évaporation et la condensation, ce qui implique la résolution d'un système d'équations algèbre-différentielles complexes. De plus, Bellais [2007] montre que la diffusion de l'eau influence peu les résultats de modélisation, cela joue plus sur le temps global de calcul.
- le modèle cinétique : il considère le séchage du bois comme une réaction chimique suivant une loi cinétique (la constante cinétique suit la loi d'Arrhenius). Cette pseudo-réaction se produit dans une gamme de températures et non plus à température fixe.

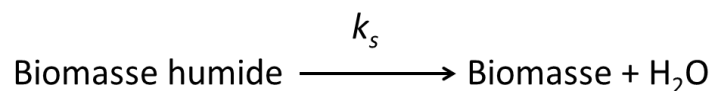


Figure I-14. Schéma cinétique de séchage

L'approche cinétique (Figure I-14) est retenue pour sa capacité à représenter la distribution des températures de séchage et la simplicité de son utilisation dans un modèle global.

Tableau I-6. Données cinétiques comparées pour la réaction de séchage du bois.

Auteurs	A (s ⁻¹)	E _a (J/mol)
[Chan et al, 1985]	5,13 x 10 ⁶	88 x 10 ³
[Glaister, 1987]	4 x 10 ²	25,1 x 10 ³
[Bryden et Hagge, 2003]	5,13 x 10 ¹⁰	88 x 10 ³
[Liedtke, 2008]	7 x 10 ⁸	60 x 10 ³

I.3.2.2. Pyrolyse

Depuis une soixantaine d'années, la pyrolyse de composés lignocellulosiques a été étudiée. Dans un premier temps, la recherche s'est intéressée au phénomène de pyrolyse de composés simples et aux modèles. La pyrolyse est une transformation par voie thermochimique et elle peut être décrite à partir d'un schéma réactionnel global. D'une manière générale, la pyrolyse se produit suivant trois phases (Figure I-15) :

- pyrolyse primaire du solide
- conversion secondaire des vapeurs primaires (goudrons primaires)
- conversion tertiaire des vapeurs secondaires (goudrons secondaires)

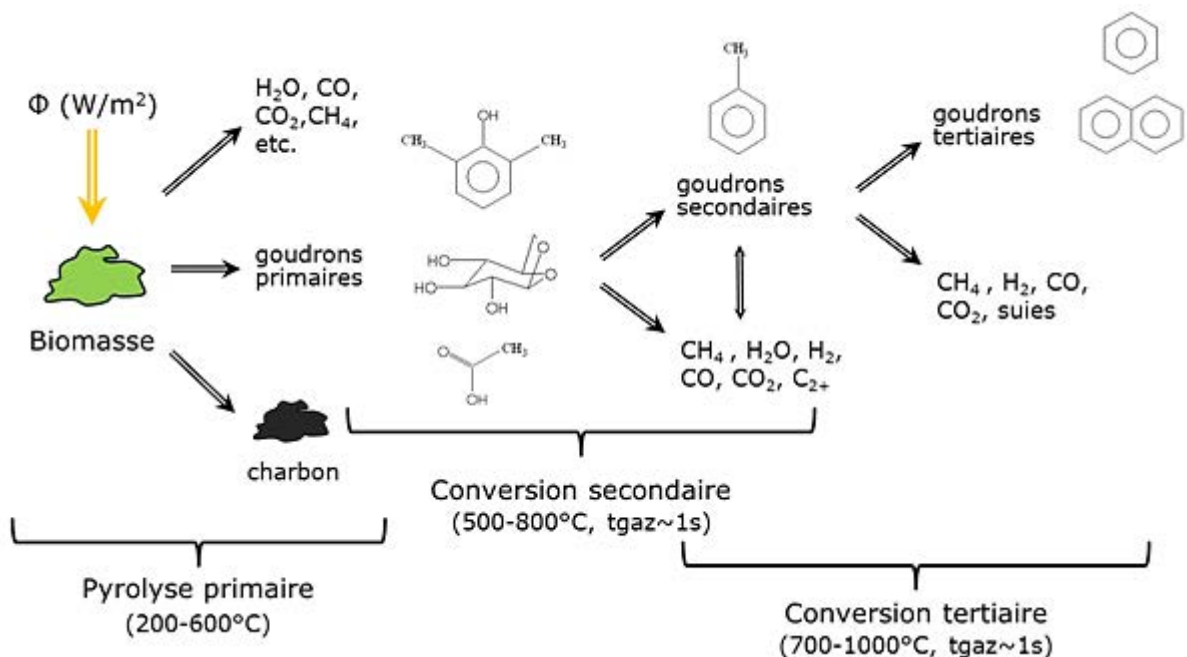


Figure I-15. Schéma général décrivant les différentes phases de la pyrolyse de la biomasse [Milne et Evans, 1987].

La pyrolyse primaire est, dans le cadre de ce travail, la dégradation thermique du solide. Les produits formés sont les premiers à apparaître et ils n'ont pas encore subi de dégradation thermique en phase gazeuse : ce sont les gaz et les goudrons primaires^{***}. Cette étape est étudiée au cours de cette thèse.

^{***} L'appellation goudrons primaires, secondaires ou tertiaires fait l'objet de nombreuses discussions dans la littérature. En effet, les limites entre les phases de pyrolyse ne sont pas clairement définies, ce qui implique que le classement des produits issus de chaque phase ne fait pas l'unanimité dans le monde scientifique.

La conversion secondaire est l'étape où les produits issus de la pyrolyse primaire se décomposent eux aussi sous l'action de la chaleur pour former du gaz, des goudrons secondaires et du charbon secondaire d'après certaines études [Turner et Mann, 1981][Chan et al, 1985][Koufopoulos et al, 1989]. Ensuite, ces goudrons se dégradent eux aussi et forment du gaz et des goudrons tertiaires. Ces derniers sont des molécules très carbonées qui sont en général des HAP.

1.3.2.2.1. La pyrolyse primaire

Il s'avère que dans la littérature, il existe de très nombreux schémas de pyrolyse primaire, certains n'intègrent pas la conversion secondaire des goudrons. Au cours du temps, ils ont évolué en complexité. Cependant ils restent simplistes à côté des réactions chimiques réellement mises en jeu. Le schéma réactionnel peut aussi bien comporter une unique étape que plusieurs réactions compétitives qui prennent en compte la biomasse dans son ensemble ou ses différents constituants. Il existe aussi, parmi les mécanismes cinétiques proposés, des schémas réactionnels mélangeant réactions chimiques de dégradation thermique et modèle semi-empirique comme celui de Ranzi [2008]. Ce type de schéma ne sera qu'évoqué dans cette étude bibliographique, notamment à cause de sa complexité. Les schémas proposés sont une évolution de ceux proposés pour la dégradation de la cellulose.

Les modèles cinétiques les plus simples sont représentés par une seule réaction chimique globale (Figure I-16). La biomasse se décompose en composés organiques volatils et en charbon [Kung, 1972][Lee et al, 1976][Kansa et al, 1976][Miyamoto et al, 1977][Peters and Brueh, 2003].



Figure I-16. Schéma de pyrolyse à une étape (α est un coefficient massique).

Le modèle de réaction de Koufopoulos [1991] (Figure I-17) a été validé par ses travaux. Grâce à ce mécanisme, Koufopoulos et al. réussissent à modéliser et à prédire le comportement du bois en ATG. La biomasse forme un composé actif qui, suivant deux réactions parallèles, se dégrade en un mélange vapeurs et gaz et en charbon. Selon ce schéma de pyrolyse, la biomasse est sous forme de particules fines, ainsi le transfert de chaleur et de matière ne sont pas pris en compte. Cependant, ce modèle possède des limites. Les critiques faites sur ce modèle sont : d'une part, l'analyse des résultats, qui se fait uniquement sur la base des pertes de masse alors qu'il existe des réactions au sein même de la particule qui n'impliquent pas de pertes de masse. De plus, la valeur de α est constante alors que le ratio gaz sur vapeurs primaires dépend des conditions de pyrolyse [Peacocke et Joseph]. Ces réactions sont négligées dans ce schéma. De plus, ce mécanisme est limité aux particules fines (centaines de microns) où les transferts internes sont négligés.

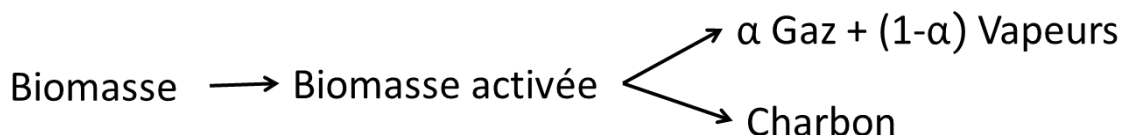


Figure I-17. Schéma de pyrolyse primaire à deux réactions compétitives.

Le composé intermédiaire est issu d'un des trois constituants de la biomasse [Koufopoulos et al, 1991].

Dans un autre travail, Koufopoulos et al. [1989] s'intéressent à des particules de plus grandes tailles. Le schéma réactionnel est alors adapté à ces conditions (Figure I-18). La biomasse suit le même

mécanisme que précédemment. Cependant, compte tenu de la taille des particules, les réactions secondaires à l'intérieur de la particule sont possibles. Koufopoulos et al. ont travaillé sur une gamme de température de 300 à 600°C.

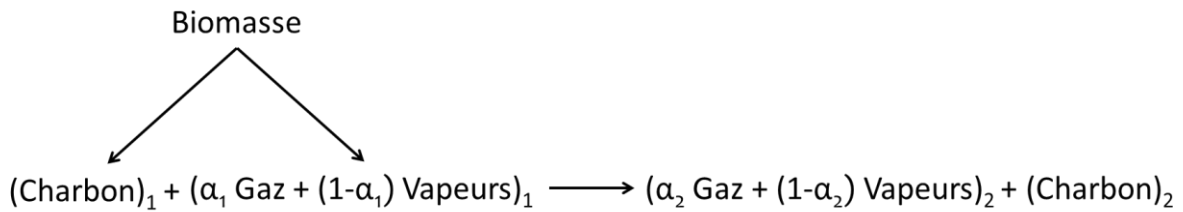


Figure I-18. Schéma réactionnel pour de grandes particules de biomasse [Koufopoulos et al, 1989].

Le modèle de réaction à trois voies parallèles de Thurner et Mann [1981] est le mécanisme classique de la pyrolyse du bois. Il est dérivé du modèle de Shafizadeh et Chin [1977]. Le schéma cinétique comprend trois réactions parallèles, qui sont alors complétées par deux réactions impliquant les vapeurs condensables : elles se craquent ensuite pour former des gaz et elles repolymérisent en produisant du charbon (Figure I-19).

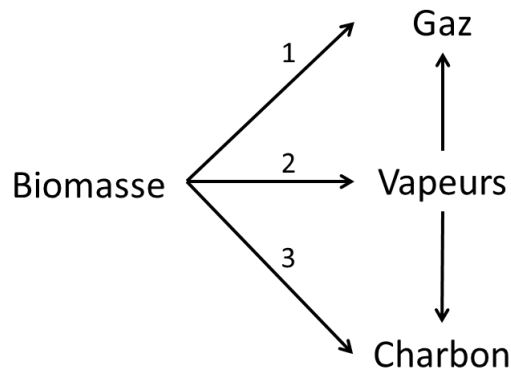


Figure I-19. Schéma de pyrolyse primaire à trois réactions compétitives [Thurner et Mann, 1981].

Toutefois, ce modèle a été développé dans des conditions de pyrolyse lente (20-41°C/min). Un autre mécanisme comprenant une voie supplémentaire, où la biomasse se transforme d'abord en composé liquide actif (ILC_{biomasse}), a été proposé dans le cas de hauts flux de chaleur [Kohler, 2009][Auber, 2009]. La littérature fournit peu de données sur les propriétés physicochimiques des composés intermédiaires liquides issus du bois et sur leurs paramètres cinétiques de formation ou de dégradation. Ainsi, des valeurs de ces constantes, établies notamment à partir des travaux de Lédé et Villiermaux [1993], ont été proposées par Kohler [2009] et Auber [2009] pour les composés intermédiaires liquides issus des constituants du bois (hémicellulose et lignine). Elles ont été mesurées par Boutin [1999] sur la cellulose. En outre, une analogie du bois avec la cellulose a été proposée pour certaines constantes [Lédé et al, 1999].

D'autres modèles semi-empiriques tels que le modèle « lumpé » qui prend en compte la nature variable de la biomasse ont été développés. Ranzi et al. [2008] ont proposé le modèle suivant où la dégradation de la biomasse est une déclinaison de la dégradation de ses différents composés (Figure I-20). Ces résultats se valident bien par l'expérience. Cependant, nombre des composés intermédiaires ne sont pas identifiables expérimentalement et leur paramètres sont issus de corrélations.

reaction	rate	units
CELL → CELLA	$k = 8 \times 10^{13} \exp(-46000/RT)$	$[s^{-1}]$
CELLA → 0.95 HAA + 0.25 Glyoxal + 0.20 CH ₃ CHO + 0.20 C ₃ H ₆ O + 0.25 HMFU + 0.20 CO ₂ + 0.15 CO + 0.1 CH ₄ + 0.9 H ₂ O + 0.65 Char	$k = 1 \times 10^9 \exp(-30000/RT)$	$[s^{-1}]$
CELLA → LVG	$k = 4T \exp(-10000/RT)$	$[s^{-1}]$
CELL → 5 H ₂ O + 6 Char	$k = 8 \times 10^7 \exp(-32000/RT)$	$[s^{-1}]$
reaction	rate	units
HCE → 0.4 HCE1 + 0.6 HCE2	$k = 1 \times 10^{10} \exp(-31000/RT)$	$[s^{-1}]$
HCE1 → 2.5 H ₂ + 0.125 H ₂ O + CO + CO ₂ + 0.5 CH ₂ O + 0.25 CH ₃ OH + 0.125 C ₂ H ₅ OH + 2 Char	$k = 3 \times 10^9 \exp(-27000/RT)$	$[s^{-1}]$
HCE1 → XYLOSE	$k = 3T \exp(-11000/RT)$	$[s^{-1}]$
HCE2 → 1.5 H ₂ + 0.125 H ₂ O + 0.2 CO ₂ + 0.7 CH ₂ O + 0.25 CH ₃ OH + 0.125 C ₂ H ₅ OH + 0.8 G[CO ₂] + 0.8 G[COH ₂] + 2 Char	$k = 1 \times 10^{10} \exp(-33000/RT)$	$[s^{-1}]$
reaction	rate	units
LIG-C → 0.35 LIG _{CC} + 0.1 pCoumaryl + 0.08 Phenol + 1.49 H ₂ + H ₂ O + 1.32 G[COH ₂] + 7.05 Char	$k = 4 \times 10^{15} \exp(-48500/RT)$	$[s^{-1}]$
LIG-H → LIG _{OH} + C ₃ H ₆ O	$k = 2 \times 10^{13} \exp(-37500/RT)$	$[s^{-1}]$
LIG-O → LIG _{OH} + CO ₂	$k = 1. \times 10^9 \exp(-25500/RT)$	$[s^{-1}]$
LIG _{CC} → 0.3 pCoumaryl + 0.2 Phenol + 0.35 C ₃ H ₆ O ₂ + 1.2 H ₂ + 0.7 H ₂ O + 0.25 CH ₄ + 0.25 C ₂ H ₄ + 1.3 G[COH ₂] + 0.5 G[CO] + 7.5 Char	$k = 5 \times 10^6 \exp(-31500/RT)$	$[s^{-1}]$
LIG _{OH} → LIG + 0.5 H ₂ + H ₂ O + CH ₃ OH + G[CO] + 1.5 G[COH ₂] + 5 Char	$k = 10^{13} \times \exp(-49500/RT)$	$[s^{-1}]$
LIG → C ₁₁ H ₁₂ O ₄	$k = 10^5 \times \exp(-20500/RT)$	$[s^{-1}]$
LIG → 0.7 H ₂ + H ₂ O + 0.2 CH ₂ O + 0.5CO + 0.2 CH ₂ O + 0.4CH ₃ OH + 0.2 CH ₃ CHO + 0.2 C ₃ H ₆ O ₂ + 4 CH ₄ + 0.5 C ₂ H ₄ + G[CO] + 0.5 G[COH ₂] + 6 Char	$k = 8 \times 10^1 \times T \times \exp(-12000/RT)$	$[s^{-1}]$
	$k = 1.2 \times 10^9 \exp(-30000/RT)$	$[s^{-1}]$

Figure I-20. Schéma cinétique "lumpé" de (du haut vers le bas) : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [Ranzi et al, 2008].

Les schémas réactionnels empiriques ont donc certaines lacunes. Ils ne présentent pas les mécanismes complexes de pyrolyse (réactions de dépolymérisation, de déshydratation, de décarboxylation...) et ne prennent pas en compte la formation des produits intermédiaires. De plus, la composition des produits de pyrolyse n'est pas détaillée, ce qui implique que l'eau est englobée dans le terme « vapeurs ». Cependant, elle a un rôle chimique différent des goudrons qu'ils soient primaires ou secondaires.

Le schéma à trois voies parallèles permet de traduire l'évolution des rendements des différents produits de pyrolyse en fonction des conditions opératoires, tout en limitant le nombre de paramètres associés au modèle. C'est pourquoi le modèle développé dans cette thèse s'inspire du schéma cinétique à trois voies parallèles. Pour développer ces modèles, il est nécessaire d'avoir les paramètres cinétiques des réactions. Ces paramètres permettent la détermination, d'une part de la distribution des produits de pyrolyse en fonction des conditions opératoires, d'autre part, du temps nécessaire à la conversion d'une particule de biomasse. Les valeurs de ces grandeurs diffèrent notablement selon le choix des paramètres cinétiques, notamment en fonction de la nature de l'échantillon et des conditions opératoires (Figure I-21) [Kersten et al, 2005]. Par exemple, le rendement en gaz augmente avec la température selon certains auteurs [Chan et al, 1985][Blasi et Branca, 2001][Wagenar et al, 1993], alors que pour d'autres, [Turner et Mann, 1981], il diminue.

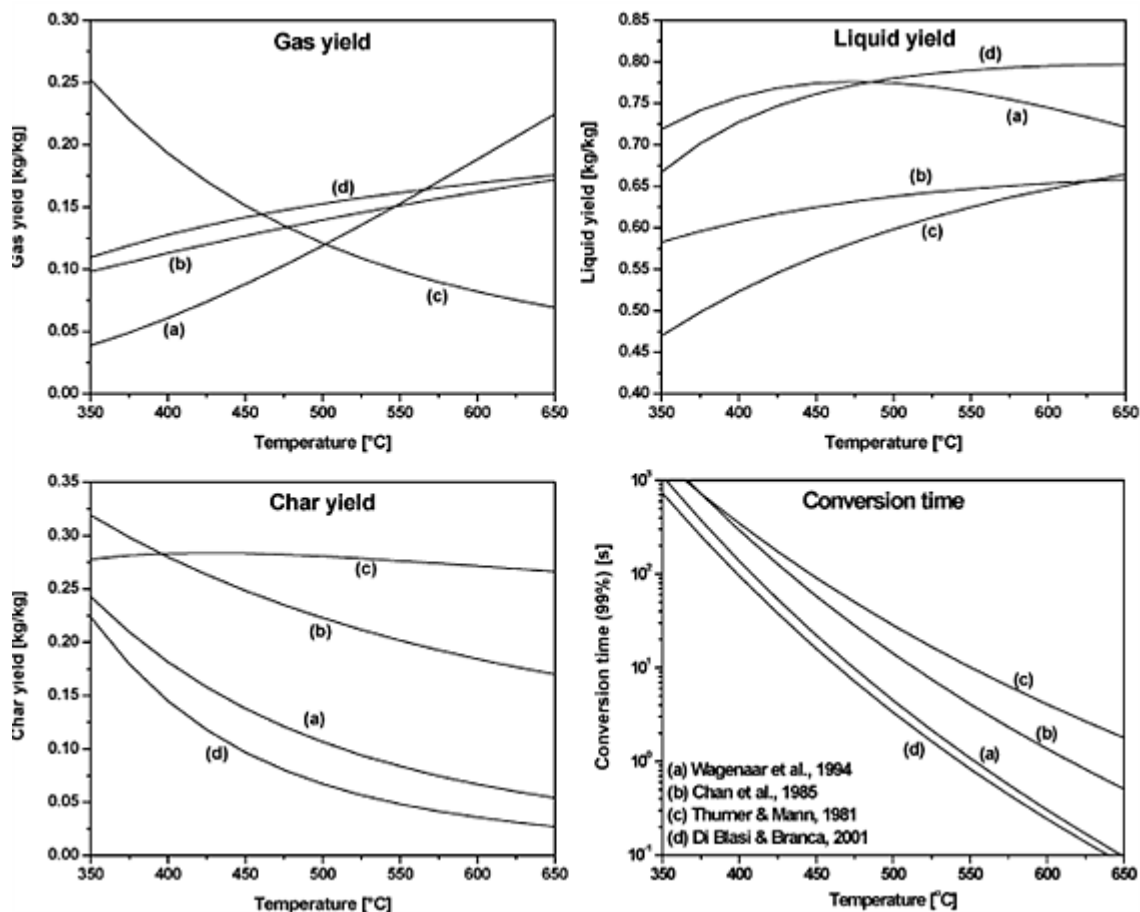


Figure I-21. Rendements des différents produits et taux de conversion (99% conversion) prédits à l'aide des cinétiques de (a) Wagenaar et al., (b) Chan et al., (c) Thurner et Mann, (d) Di Blasi et Branca [Kersten et al., 2005].

Il faut aussi remarquer que les cinétiques ont rarement été établies en conditions de pyrolyse rapide [Font et al, 1990]. Il semble que ces données cinétiques dépendent du traitement mathématique utilisé pour les établir [Di Blasi et Branca, 2001]. Les paramètres cinétiques établis par Chan et al. [1985] sont très souvent utilisés pour modéliser la pyrolyse contrôlée par le transfert thermique interne (Tableau I-7) [Gronli et Melaaen, 2000][Authier, 2010]. La constante cinétique associée à chaque voie suit la loi d'Arrhenius :

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (I-1)$$

Tableau I-7. Constantes cinétiques de décomposition du bois.

Auteurs	Réaction	A (s ⁻¹)	E _A (J/mol)
[Turner et Mann, 1981]	1 (gaz)	1,44 x 10 ⁴	88,6 x 10 ³
	2 (vapeurs)	4,12 x 10 ⁶	112,7 x 10 ³
	3 (charbon)	7,37 x 10 ⁵	106,5 x 10 ³
[Chan et al, 1985]	1 (gaz)	1,30 x 10 ⁸	140,3 x 10 ³
	2 (vapeurs)	2 x 10 ⁸	133,1 x 10 ³
	3 (charbon)	1,1 x 10 ⁷	121,3 x 10 ³
[Wagenar et al, 1993]	1 (gaz)	1,11 x 10 ¹¹	177 x 10 ³
	2 (vapeurs)	9,28 x 10 ⁹	149 x 10 ³
	3 (charbon)	3,05 x 10 ⁷	125 x 10 ³
[Di Blasi et Branca, 2001]	1 (gaz)	4,12 x 10 ⁹	152,7 x 10 ³
	2 (vapeurs)	4,12 x 10 ¹⁰	148 x 10 ³
	3 (charbon)	4,12 x 10 ⁶	111,7 x 10 ³

1.3.2.2.2. Conversion secondaire des vapeurs primaires : craquage

Comme il a été décrit dans le chapitre d'introduction, le modèle de pyrolyse considère également le comportement des goudrons dits primaires pendant les 300 premières millisecondes où ils ont quitté la particule solide. Dès leur éjection, ces vapeurs sous l'action de la chaleur réagissent et se craquent. Dans le réacteur de Güssing, le craquage résulte de réactions homogènes en phase gazeuse et de réactions hétérogènes à la surface du lit d'olivine. Les produits formés par le craquage sont principalement du gaz (H₂, CO, CO₂ et des hydrocarbures légers). Étant donné les conditions limites, cette étude se limite au craquage homogène.

A travers la littérature, l'étude cinétique du craquage thermique « pur » de vapeurs de pyrolyse concerne presque exclusivement les vapeurs condensables produites dans un réacteur de pyrolyse [Baumlin, 2006]. Comme pour la pyrolyse, il existe différents schémas cinétiques qui ont été proposés, notamment ceux décrits ci-après.

- Stiles et Kandiyoti [1989] propose un schéma global, souvent employé, qui permet de convertir l'espèce « vapeurs » en gaz.
- Wurzenberger et al. [2002] ont développé un schéma un peu plus complet où la composition moyenne des gaz est estimée grâce à des coefficients stœchiométriques calculés.
- Antal [1983], ainsi que Diebold [1985] proposent un schéma cinétique intégrant deux réactions chimiques parallèles où l'une produit du gaz et l'autre des vapeurs plus réfractaires (goudrons secondaires ou tertiaires).
- Morf et al. [2002] proposent un modèle un peu plus détaillé que celui d'Antal [1983] ou Diebold [1985]. Ils considèrent une réaction secondaire des vapeurs plus réfractaires qui induit une production de suie. Dans leur cas, ils expriment la formation de suie à partir d'un composé modèle, le naphthalène.

Hormis ces différentes approches cinétiques, d'autres paramètres peuvent permettre de classer l'étude du craquage thermique « pur » de vapeurs de pyrolyse, tels que :

- La nature de la biomasse

- Les paramètres de pyrolyse : pyrolyse lente ou rapide, température maximale, gaz vecteur...
- Le réacteur de craquage : utilisation d'un réacteur unique ou de deux réacteurs (un de pyrolyse et un de craquage), type de réacteur...

Il convient de noter qu'il est important de connaître une partie (au moins) des composés (ou classe de composés) produits lors de la pyrolyse pour déterminer correctement les paramètres cinétiques. Cette composition de vapeurs varie selon les paramètres de pyrolyse.

Baumlin [2006] recense les principales études menées sur le craquage thermique des vapeurs de biomasse. À partir de là, il arrive à discerner deux grandes approches :

- Les vapeurs condensables produites par pyrolyse lente ont des constantes cinétiques de craquage plus faibles que dans le cas de pyrolyse rapide [Boroson et al, 1989][Rath et Staudinger, 2000]. Cela s'explique par une nature des vapeurs différentes, a fortiori un comportement différent lors du craquage.
- Les auteurs qui ont étudié les réactions de craquage et de pyrolyse dans un même réacteur avec des conditions de pyrolyse plus rapide que précédemment ont des constantes cinétiques plus grandes [Lédé, 2000][Broust, 2003][Diebold et al, 1985][Graham et al, 1994]. Cependant, ce type de configuration ne permet pas de connaître la concentration initiale en goudrons de pyrolyse. Cela suppose que les constantes de craquage reposent elles-mêmes sur des modèles de pyrolyse de grain, sur l'hydrodynamique du réacteur, sa température et les temps de séjour des gaz et du résidu solide.

Ainsi d'après Baumlin [2006], les paramètres cinétiques de la majorité des auteurs se situent sur une gamme de 50 à 120 kJ/mol pour l'énergie d'activation et sur une gamme de 3×10^3 à $6 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ pour le facteur d'Arrhenius. Plus concrètement, les rapports sur les constantes de craquage peuvent atteindre 100 (comme entre les données de Cozzani et al. [1995] et celles de Lédé [2000]). Ce phénomène est dû à l'effet de compensation entre l'énergie d'activation et la constante cinétique de vitesse : il existe plusieurs couples donnant des constantes proches, comme c'est le cas en pyrolyse [Narayan et Antal, 1996].

I.3.3. Modèles de pyrolyse de grain

Les modèles cinétiques de pyrolyse peuvent être intégrés dans des modèles plus globaux. Ces modèles couplent le mécanisme réactionnel choisi et les équations de conservation pour le transfert de chaleur ou de matière. Ce type de modèle peut être séparé en deux groupes : les modèles de grain et les modèles de particules dans un lit [Prakash et Karunanithi, 2009]. Dans ce travail, un modèle de grain sera utilisé et cette partie se limite donc à ces types de modèles.

Il existe de très nombreux modèles de grains. Ils prennent en compte différents paramètres et se basent sur de nombreuses hypothèses.

Par exemple, le grain considéré peut être modélisé à une, deux ou trois dimensions. Selon la dimension choisie, l'anisotropie des propriétés (conductivité thermique, perméabilité) de la biomasse bois peut être prise en compte. Cette anisotropie peut fortement influencer les résultats lors de la prise en compte du transfert de matière au sein de la particule. En effet, dans le cas d'un modèle à au moins deux dimensions, il est possible de considérer l'orientation des fibres et a fortiori, l'orientation du transfert de matière. En effet, dans le bois les volatils produits sont éjectés du centre de la particule vers l'extérieur dans le sens des fibres (Figure I-22) [Brackmann et al, 2003]. D'ailleurs,

Di Blasi [1998] a constaté que les différences entre les modèles 1D et 2D influencent les résultats notamment en ce qui concerne le temps de conversion ou encore la distribution des produits (Figure I-23 [Kersten et Garcia-Perez, 2013]). Cela est dû à la prise en compte du craquage interne au sein de la particule. De plus, le transfert de chaleur est lui aussi influencé par le transfert de matière. La prise en compte du craquage interne peut créer ainsi des inhomogénéités de température et ainsi influencer les rendements et la nature des produits de pyrolyse.

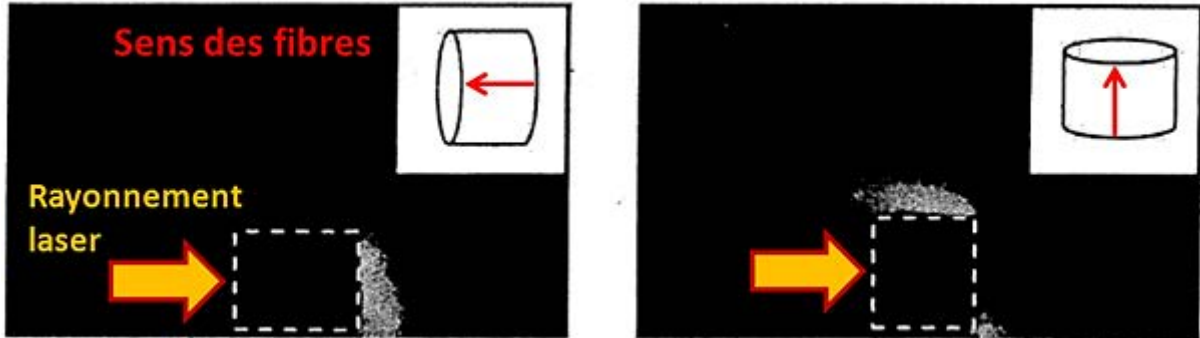


Figure I-22. Images de volatils issus de la pyrolyse par fluorescence induite par laser. Chaque image dans le coin à droite correspond à l'orientation des fibres de l'échantillon de biomasse [Brakmann et al, 2003].

Par ailleurs, le phénomène d'attrition de la couche de charbon formée autour de la particule n'est pas sans conséquences. Cette couche de charbon peut permettre d'isoler thermiquement la partie de la particule qui n'a pas encore réagi et interagit avec les goudrons qui s'échappent de la particule. Ce phénomène affecte les résultats de simulation. En effet, Babu et Chaurasia [2003] ont constaté l'existence de variations sur le profil de température au sein de la particule et a fortiori des changements au niveau des rendements des produits. L'autre phénomène est celui de la contraction volumique. À travers la littérature son influence a été étudiée [Papadakis et al, 2009][Bryden et Hage, 2003][Di Blasi, 1995]. Il en ressort que la contraction volumique aurait un effet sur le temps de pyrolyse lorsque le nombre de Biot⁺⁺⁺ est supérieur à 0,2 (particules millimétriques) et elle aurait aussi un effet sur les rendements en produits lorsque Bi est supérieur à 10 (particules centimétriques). Néanmoins, les résultats issus des diverses modélisations n'ont pas été comparés à des résultats expérimentaux et le choix du facteur de contraction est assez arbitraire, voire extrême dans certains cas (diminution de moitié). Ce facteur de contraction sera déterminé, si possible, lors de nos expériences.

⁺⁺⁺ Nombre de Biot compare les résistances au transfert thermique convectif et conductif à l'intérieur et à la surface d'un corps.

$$Bi = \frac{h L}{\lambda}$$

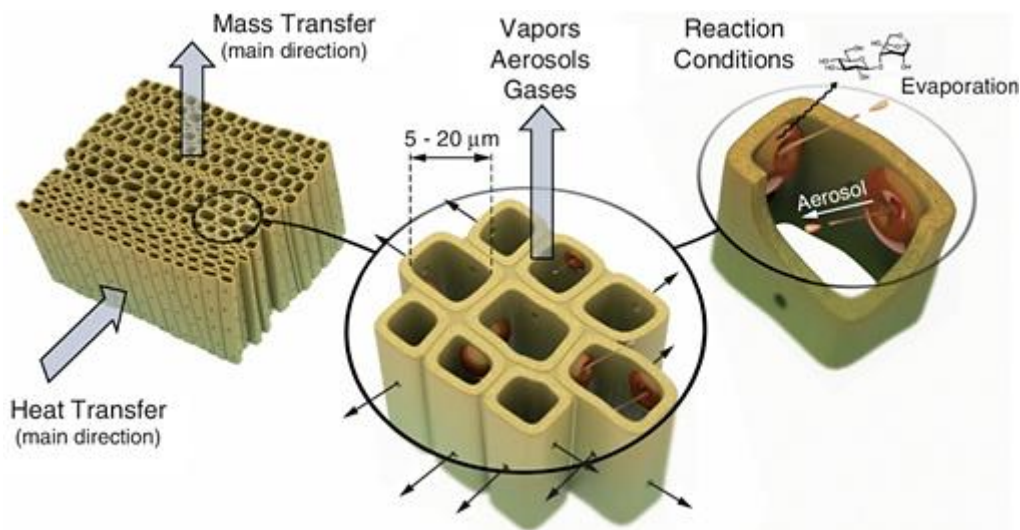


Figure I-23. Schéma de la pyrolyse de biomasse (ici du bois) de l'échelle de la particule à celle d'une cavité (cellule). (Les trous présents dans les parois cellulaires sont des vaisseaux permettant de connecter les cellules entre elles) [Kersten et Garcaï-Perez, 2013].

D'autres facteurs peuvent également influencer les résultats de modélisation, notamment le schéma cinétique choisi et le séchage de la particule humide. Le choix de la modélisation du séchage a été discuté dans le paragraphe I.3.2.1.

Nous présentons quelques modèles de pyrolyse de grain parmi ceux existants en les synthétisant ci-après.

Auteur	Modèle et schéma cinétique	Principales hypothèses du modèle
[Villiermaux et al, 1986]	Modèle de volatilisation ^{†††} par pénétration thermique. Il s'agit du premier modèle qui décrit la pyrolyse flash de particules fines de bois qui sont plongées brutalement dans un environnement gazeux à haute température (1000°C). Schéma cinétique : Bois → Gaz	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert de chaleur uniquement par conduction dans la particule. • Les gaz s'échappent librement. Le solide se rétracte mais conserve une densité constante. • La vitesse de volatilisation est $r = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ • Le modèle est monodimensionnel.
[Di Blasi, 1996]	Le modèle suit le schéma cinétique de Thurner et Mann [1981].	<ul style="list-style-type: none"> • C'est une pyrolyse ablative^{§§§}. • Le modèle est monodimensionnel. • Le transfert de chaleur interne se fait par conduction, convection et radiation. • Le transfert de matière se fait par diffusion convection. • Le modèle prend en compte la porosité

^{†††} Opération chimique qui consiste à transformer un corps solide en gaz ou en vapeur.

^{§§§} Le principe est basé sur un transfert thermique par conduction de surface entre la biomasse et les parois du réacteur. La biomasse est maintenue par pression au contact d'une surface chaude en glissement qui permet de littéralement faire fondre cette matière première en dégageant des vapeurs de pyrolyse [Ballerini, 2006]

		<p>de la biomasse ainsi que le gradient de pression qui s'instaure à l'intérieur de la particule de biomasse.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Les propriétés thermiques dépendent de la température. • La particule rétrécit au cours de la réaction. • Les espèces volatiles s'accumulent dans les pores du solide. • Les cinétiques de craquage et de repolymérisation sont liées aux transports de matière et de chaleur dans le milieu réactionnel. • Les cinétiques des réactions primaires sont du premier ordre et suivent la loi d'Arrhenius. • La formation de charbon à la surface ralentit le transfert de chaleur vers l'intérieur du solide.
[Babu et Chaurasia, 2003]	Le modèle suit le schéma cinétique de Koufopoulos et al. [1989] pour de grandes particules.	<p>Les hypothèses sont les mêmes que [Di Blasi, 1996] sans le rétrécissement du volume de particule.</p> <p>Par la suite, ils ont écrit un autre modèle où ils ont simplifié les hypothèses : le transfert thermique dans la particule ne se fait que par conduction et l'effet de la porosité est négligé.</p>
[Authier, 2010]	Le modèle suit le schéma cinétique de Chan et al. [1985] sans les réactions de craquage secondaire.	<ul style="list-style-type: none"> • Le modèle est monodimensionnel, la température est uniforme sur chaque tranche de l'échantillon. • Le transfert interne est fait par conduction. • La capacité calorifique est fonction de la température. La masse volumique apparente et la conductivité thermique sont constantes. • Les matières volatiles s'échappent librement de l'échantillon poreux sans affecter sa température. • Le volume de l'échantillon est constant pendant le séchage et varie au cours de la pyrolyse, en fonction de l'émission de matières volatiles et des masses volumiques apparentes du bois et du charbon.

I.3.4. Bilan atomique dans le modèle de pyrolyse

Peu d'auteurs ont intégré la composition atomique des produits et réactifs dans leur modèle. Seules deux publications de 2011 [Bernocco et al, 2011][Neves et al, 2011] intègrent la composition

atomique de l'ensemble des produits de pyrolyse qui ne se limitent pas à la composition atomique des gaz. Dans le modèle qui sera développé, une description atomique des produits de pyrolyse est proposée.

Bernocco et al. [2011] ont développé un modèle stœchiométrique détaillé. Les gaz et les goudrons sont déclinés en douze produits, ils considèrent le charbon comme étant purement carboné. Dans ce modèle, la composition atomique est répartie sur un diagramme ternaire (C, H₂, O₂) où la biomasse et les produits sont répartis (Figure I-24). Cependant, ce modèle est difficilement applicable dans le cas d'un procédé réel où les réactions sont partielles puisque la pyrolyse est considérée comme étant totale. Cette limite est due au manque de corrélations permettant de calculer la densité et l'enthalpie de réaction en fonction de la composition atomique de la biomasse. Néanmoins, cette approche est novatrice et peut servir de point de départ pour l'interprétation de données expérimentales ou d'études cinétiques, notamment pour les schémas cinétiques dit « lumped ».

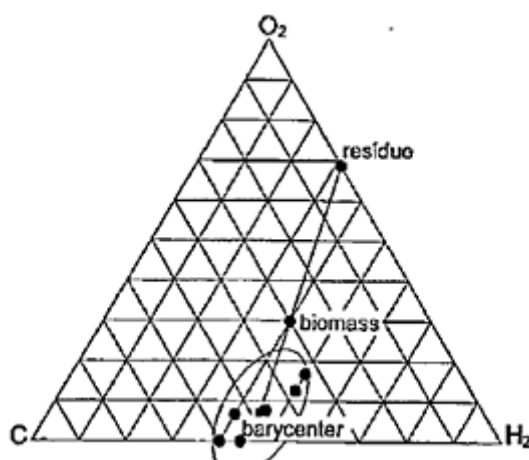


Figure I-24. Diagramme ternaire CHO de la décomposition d'une biomasse en nuage de produits et leur barycentre. Ici le résidu n'est pas un produit mais ce qu'il reste afin de « boucler » le bilan [Bernocco et al, 2011].

Neves et al. [2011] ont travaillé sur une autre approche. À partir de nombreuses données expérimentales, ils ont pu réaliser des relations empiriques en fonction de la composition atomique de la biomasse et de la température de pyrolyse. En effet, la nature de la biomasse ainsi que les conditions de pyrolyse influent énormément sur les produits finaux et leurs compositions [Jendoubi et al, 2011]. Dans le modèle, la biomasse est décomposée en carbone, hydrogène et oxygène. Les cendres sont ôtées et supposées rester dans le résidu solide, c'est-à-dire le charbon. Les bilans atomiques globaux sont faits sur l'hydrogène, le carbone et l'oxygène. Au final, ils permettent d'obtenir une composition détaillée des gaz (jusqu'au C₃), du charbon qui n'est pas du carbone pur et une composition globale des goudrons. Cependant, quelques incertitudes subsistent sur la composition atomique des goudrons à cause de la difficulté à les caractériser expérimentalement. De manière générale, ce modèle empirique représente un bon sous-modèle pour des simulations de réacteurs. Néanmoins, il n'est pas capable de prédire l'influence de paramètres comme la taille des particules ou les conditions de transfert externe.

I.4. Influence de la nature de la biomasse sur la pyrolyse

La biomasse est un matériau extrêmement complexe, les interactions au sein de ses constituants ne sont pas encore parfaitement comprises. Les multiples constituants de la biomasse ont une plus ou moins grande influence sur les produits de pyrolyse. Il est possible de les classer en 3 grandes catégories :

- les teneurs en ses différents constituants organiques (la cellulose, les hémicelluloses, les lignines et les extractibles),
- la teneur en minéraux (alcalins, alcalino-terreux,...)
- la teneur en humidité

Grâce à diverses publications, l'effet de ces caractéristiques sur la cinétique de pyrolyse, sur les rendements et composition de produits de pyrolyse (charbons, vapeurs condensables, gaz) a été étudié.

I.4.1. Influence de la composition organique

La cellulose et les hémicelluloses sont liées dans la structure de la biomasse. Avec la lignine, elles représentent la majorité des constituants de la biomasse. Les premiers modèles de pyrolyse ont d'ailleurs été étudiés sur la cellulose et ont permis de comprendre le processus de décomposition thermique de la biomasse.

I.4.1.1.1. L'holocellulose**** et la lignine

La cellulose et surtout les hémicelluloses ont une température maximale de dégradation qui est plus basse que celle de la lignine. Ces différents constituants ont des gammes de température de dégradation différentes (Tableau I-8).

Tableau I-8. Résultats issus de l'ATG des constituants seuls de la biomasse sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 60°C/min [Liu et al, 2011].

	Gamme de températures de dégradation thermique	Température de dégradation maximale
Hemicellulose	200-327°C	284°C
Cellulose	327-450°C	365°C
Lignine	200-550°C	388°C

Selon Raveendran et al. [1996], le comportement de pyrolyse est caractéristique d'un type de biomasse et s'explique par les caractéristiques de ses constituants. Leur pyrolyseur est un réacteur tubulaire à lit fixe, et les expériences sont menées en conditions isothermes à une température de réacteur de 500°C sous atmosphère inerte (N₂). La lignine et la cellulose représentent à elles seules 70 % de la biomasse. Pour étudier leurs effets, ils utilisent des mélanges de cellulose/lignine ayant des rapports de composition différents (3 : 1, 1 : 1, 1 : 3). Ils constatent que lorsque la teneur en cellulose augmente, le rendement global en gaz et en liquide augmente tandis que le rendement en charbon diminue (Figure I-25). Dans le cas des produits purs, on constate que la cellulose ne produit que 16 % de charbon alors que la lignine produit plus du double (41 %). Cependant, il faut émettre certaines réserves sur ces résultats. En effet, les constituants de la biomasse interagissent entre eux

**** L'holocellulose englobe la cellulose et les hémicelluloses.

et l'addition pondérée de leurs résultats de pyrolyse ne correspond pas à ce qui peut être observé sur de la biomasse réelle [Roberts, 1971][Caballero et al, 1996][Kohler, 2009][Liu et al, 2011].

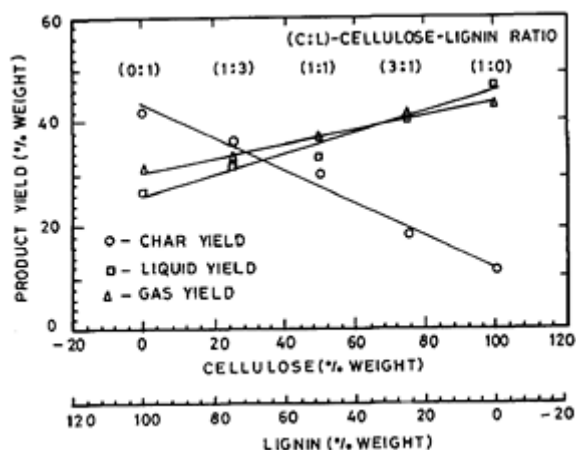


Figure I-25. Rendement massique des produits de pyrolyse à 500°C des mélanges cellulose-lignine vs. leur teneur en cellulose et lignine [Raveendran et al, 1996].

Di Blasi et al. [1999] se sont eux intéressés à la pyrolyse de biomasses réelles. Dans un réacteur tubulaire à lit fixe sous débit d'azote, ils pyrolysent des cylindres de biomasse de tailles centimétriques. Dans un premier temps, le four est programmé pour une plage isotherme à 130 °C pendant 3,2 min. Ensuite, le four chauffe à une vitesse de 25°C/min.

Tableau I-9. Composition des biomasses étudiées [Di Blasi et al, 1999].

Biomasse	Extractibles (%)	Holocellulose (%) (Hémicellulose + Cellulose)	Lignine (%)	Cendres (%)	Rendement massique (%) sur masse sèche à 850°C		
					Charbon	Liquide	Gaz
Chips de bois	4,6	63,6	19,0	0,45	20,5	46,8	27,2
Paille de blé	7,4	54,6	16,4	5,5	25,3	35,2	27,7
Enveloppes d'olive	8,7	37,0	28,0	2,8	27,9	45	26,3
Résidus de raisin	15,6	34,4	30,4	5,1	33,9	34,3	25,9

Lorsqu'on compare les résultats expérimentaux, les biomasses ayant le plus d'holocellulose produisent moins de charbon que les autres (Tableau I-9). La teneur en holocellulose influence également la composition des gaz (Figure I-26). Le gaz issu de la pyrolyse des résidus de raisin et des enveloppes d'olive conduisent à un faible rendement en monoxyde de carbone et un meilleur rendement en dioxyde de carbone que le bois.

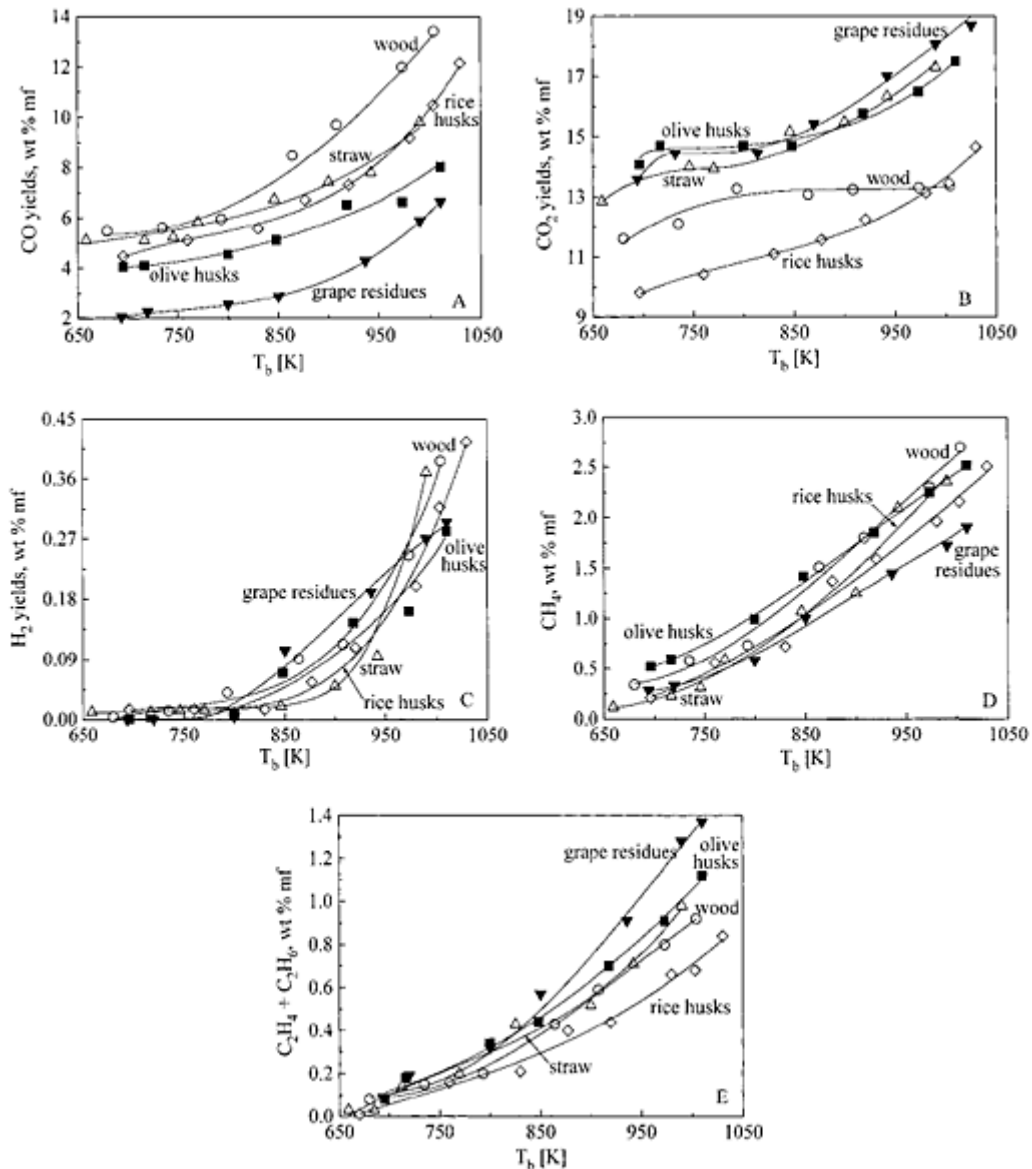


Figure I-26. (A) CO, (B) CO₂, (C) H₂, (D) CH₄, (E) C₂ (C₂H₄ and C₂H₆) rendements massiques des chips de bois et des résidus agricoles en fonction de la température (K) [Di Blasi et al, 1999].

De manière globale, il semble que l'holocellulose favorise la production de gaz et de liquide au détriment du charbon. Néanmoins, il faut bien considérer que dans ce type d'études sur biomasses réelles, la variation relative de la teneur en holocellulose s'accompagne d'une variation relative des autres teneurs : lignine, mais aussi extractibles et cendres. Il est donc très difficile de conclure avec certitude.

Dans la littérature, la lignine a une influence directe sur les rendements et sur la composition des produits de pyrolyse. Il est montré que l'augmentation de la teneur en lignine augmente le rendement en charbon [Di Blasi, 1999, 2001][Zanzi, 1996, 2002][Hashimoto et al, 2011]. D'après Antal et Gronli [2003], ou encore Di Blasi et al. [1999], le fort taux en carbone de ce constituant est la cause principale de cet effet. Zanzi et al. [1996] ont étudié la pyrolyse rapide de biomasses dans un réacteur à chute à une température de 850°C. Ils ont constaté que le rendement en charbon est favorisé par une grande teneur en carbone.

Fahmi et al. [2008] ont recherché l'effet des minéraux et de la lignine sur la pyrolyse de la biomasse. Leurs expériences sont menées dans un réacteur à lit fluidisé, sous azote, à 500°C afin d'étudier

l'influence de la teneur en lignine. Les différentes biomasses d'humidité proche étudiées ont été préalablement lavées afin d'annihiler l'effet des minéraux. Ils constatent eux aussi que le rendement en charbon augmente avec la teneur en lignine au détriment de ceux en gaz et en liquide.

De leur côté, Hashimoto et al. [2011] ont recherché l'existence d'une relation entre la teneur en lignine et le rendement en charbon sur différentes biomasses. Ils se sont intéressés à trois cas : des biomasses synthétiques, des bois (biomasses classiques selon eux) et des feuilles et écorces. Leur pyrolyse est étudiée en ATG sous flux d'azote ($T_{max}=900^{\circ}C$, vitesse de chauffe $10^{\circ}C/min$) et l'épaisseur de leur échantillon est très fine afin d'être en régime chimique. Ils constatent que pour les différents échantillons, il existe une relation linéaire entre la teneur en lignine et le résidu solide produit. Plus la teneur en lignine est grande plus la production de résidu solide est grande. Cela confirme les travaux d'Antal et al. [2000] qui trouvaient eux aussi une relation de linéarité entre la quantité de carbone fixe^{****} et la teneur de composés solubles de la lignine dans l'acide. Il faut tout de même noter que la relation linéaire trouvée par Hashimoto et al. [2011] a une erreur de l'ordre de 17 %.

Peu d'informations sont données sur l'influence de la lignine sur la composition des goudrons ou des gaz. En 2001, Di Blasi et al. [2001] ont étudié la pyrolyse de différents bois (feuillus : hêtre et châtaignier, résineux : sapin, pin et séquoia) (Tableau I-10). Leurs expériences ont été réalisées dans un réacteur tubulaire à lit fixe sous débit d'azote, ils pyrolysent par énergie radiative ($28-80\text{ kW/m}^2$) des cylindres de biomasse de tailles centimétriques. Ils constatent que les bois durs sont caractérisés par un meilleur rendement massique en CO_2 (Figure I-27), par contre les rendements en CO et CH_4 sont comparables (aucune précision n'est donnée sur le rendement en H_2). Il y a seulement le châtaignier qui présente un rendement très légèrement plus faible en CH_4 et hydrocarbures légers qu'ils expliquent soit par un faible taux de lignine, soit par la grande teneur en extractibles. Au cours de leurs expériences, ils observent, comme en 1999, que l'augmentation de la teneur en lignine améliore le rendement massique en charbon (mis à part pour le châtaignier dont le fort taux d'extractibles conduit également à un rendement élevé en charbon malgré une faible teneur en lignine). Les résultats continuent à confirmer l'idée que la lignine est le principal composé responsable de la production du charbon lors de la pyrolyse (Figure I-28). Le rendement massique en gaz augmente légèrement pour les variétés de bois ayant les plus faibles teneurs en lignine (hêtre, châtaignier, pin) ; l'augmentation du rendement massique en CO_2 y contribue principalement (Figure I-27).

Tableau I-10. Composition des bois étudiés [Di Blasi et al, 2001].

Bois	Hêtre (Beech)	Châtaignier (Chestnut)	Sapin Douglas (Douglas Fir)	Séquoia (Redwood)	Pin (Pine)
Extractibles (%)	2	16	6	11	7
Lignine (%)	20	18	29	33	24
Holocellulose (%)	78	66	65	56	69

^{****} Le taux de carbone fixe exprimé en pourcentage massique par rapport à l'échantillon brut est donné par la formule : $CF = 100 - (H + MV - C)$ où H = humidité en % ; MV = Indice de matières volatiles % ; C = taux de cendres %.

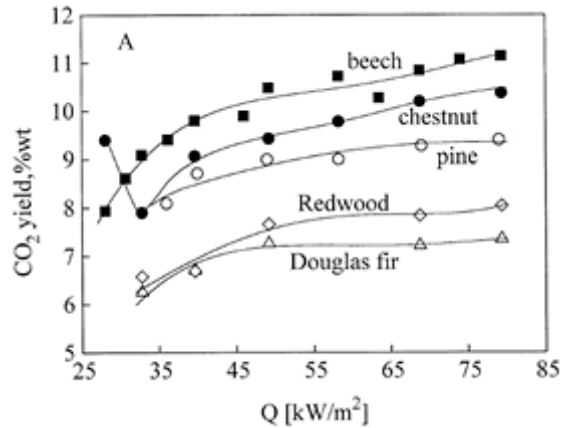


Figure I-27. Rendement massique en CO₂ en fonction du flux radiatif [Di Blasi et al, 2001].

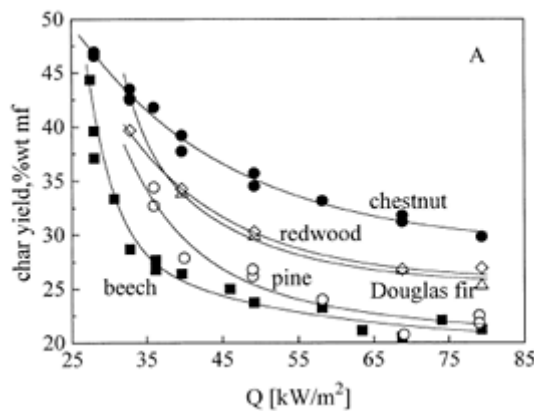


Figure I-28. Rendement massique en charbon en fonction du flux radiatif [Di Blasi et al, 2001].

Les résultats présentés précédemment, comme ceux de Di Blasi [2001], ont été obtenus avec des flux de chaleur inférieurs à ceux du FICFB. Baumlin et al. [2006] se sont intéressés à la pyrolyse flash de la lignine dans le four à image. Le four à image est un dispositif de pyrolyse rapide concentrant un rayonnement d'une lampe à arc Xénon sur un échantillon de biomasse. Ce dispositif permet de travailler avec de fortes densités de flux d'énergie [Boutin et al, 2006]. La gamme de flux radiatifs dans laquelle ils ont travaillé s'étend de 5 à 7,4 MW/m² (ce qui est supérieur à la gamme de flux de chaleur du FICFB est comprise généralement entre 500 et 800 kW/m²). Lors de leurs expériences, ils constatent qu'il y a une forte production d'hydrogène et que la composition du gaz dépend du temps d'exposition. Ils expliquent que cette relation est, en partie, liée aux interactions existantes entre les vapeurs primaires produites et la couche de charbon. Ce dernier a son épaisseur de couche qui augmente avec le temps. Dans cette couche poreuse exposée aux fortes chaleurs, les réactions de craquage secondaire se produisent et leurs avancements sont dépendants du temps. Il faut tout de même faire attention car il existe des interactions entre les différents constituants d'une biomasse lors de la pyrolyse qui n'ont pas été étudiées ici.

Dans certains modèles de pyrolyse, la composition en cellulose/hémicellulose/lignine est prise en compte. Par exemple, Ranzi et al. [2008] ont choisi de modéliser la pyrolyse de la biomasse à partir de modèles cinétiques « lumpés » des trois principaux constituants : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ils négligent l'action des extractibles et des cendres de la biomasse. Dans leur modèle, ils se limitent à des réactions principales, qui permettent de prédire la vitesse de perte de masse et la composition en espèces produites. Dans un premier temps, ils comparent expériences et modèle en

ATG de deux bois, un feuillu et un résineux. Les résultats sont assez prédictifs pour des bois durs mais, par contre, ils le sont moins pour un feuillu. Le modèle prédit une vitesse de pyrolyse plus rapide que la réalité. D'après les auteurs, il semble que cela soit dû aux inorganiques présents et négligés dans le modèle. Après s'être intéressés à la pyrolyse primaire, ils prennent en compte les réactions secondaires afin de prédire les rendements en produits de pyrolyse. Ils comparent leur modèle avec un cas réel, la pyrolyse d'une biomasse dans un four à chute (réacteur tubulaire en aluminium et isotherme) sous un débit d'azote (en régime laminaire) et préchauffé à 800-1000°C. Les résultats de la simulation sont assez proches de l'expérience. Néanmoins, les résultats de modélisation sous-estiment la quantité de certains gaz produits (CO, H₂, C₂H₄ et C₂H₂) quelle que soit la taille des particules. Ranzi et al. [2008] concluent que, malgré la simplicité de leur modèle, ils arrivent à suivre les étapes de dégradation, les temps caractéristiques et la distribution et la quantité de produits de pyrolyse. Malgré tout, ils ajoutent qu'il est nécessaire d'adapter leur modèle à d'autres expériences afin d'affiner le modèle cinétique « lumpé ». La prise en compte des différents constituants de la biomasse peut être donc judicieuse et prédictive, mais elle nécessite une bonne connaissance des chemins réactionnels. Cependant, ce type de modèle présente des lacunes si la biomasse prise en compte comporte un taux de cendres non négligeable. Les chemins réactionnels peuvent être changés et certaines réactions catalysées.

De même, lors de sa thèse, Kohler [2008] a cherché à établir des lois prévisionnelles de la pyrolyse de biomasse à partir des constituants. Elle étudie la pyrolyse rapide (dans le four à image [Boutin et al, 2002]) de biomasses réelles et de leurs composés modèles. Tout comme Ranzi et al. [2008], les effets liés aux minéraux ou aux composés extractibles ne sont pas pris en compte. Kohler [2008] compare différents modèles de lois prévisionnelles (Figures I-29, I-30 et I-31). Pour le bois de bouleau, elle constate que l'application de la loi prévisionnelle sur les constantes cinétiques, en utilisant les paramètres physico chimiques du bois, n'est pas représentatif (trait en pointillé, Figure I-29). Par contre, la modélisation faite à partir d'une loi prévisionnelle basée sur la somme pondérée des différents résultats des constituants (cellulose, lignine et xylane pour l'hémicellulose) donne des résultats assez proches des valeurs expérimentales. Les résultats de cette modélisation sont assez convaincants pour le bouleau, mais pas pour la paille de blé riche en inorganiques (traits pleins sur la Figures I-30 et I-31).

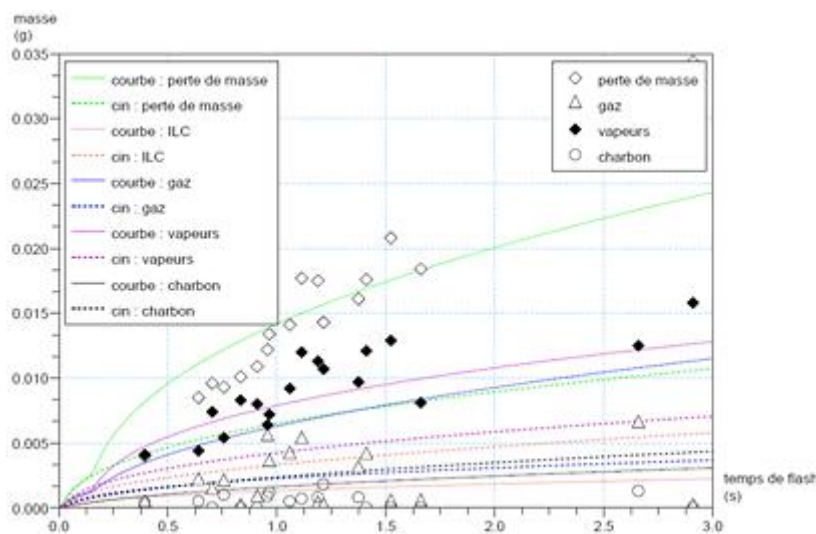


Figure I-29. Comparaison de deux variantes d'utilisation des lois prévisionnelles sur la pyrolyse de bois de bouleau au four à image. Trait plein : loi prévisionnelle sur la somme pondérée de chaque masse respective des trois composés modèles. Pointillés : loi prévisionnelle sur les cinétiques [Kohler, 2008].

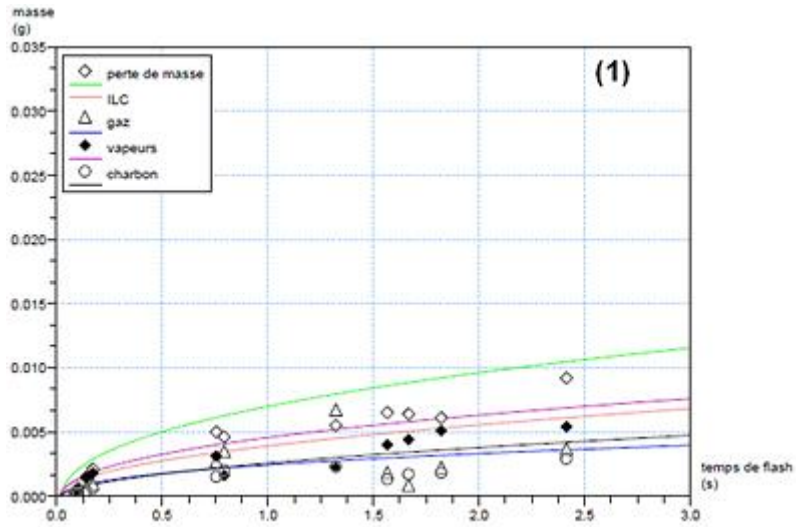


Figure I-30. Comparaison de deux variantes d'utilisation des lois prévisionnelles sur la pyrolyse de la paille de blé au four à image. Loi prévisionnelle sur la somme pondérée de chaque masse respective des trois composés modèle [Kohler, 2008].

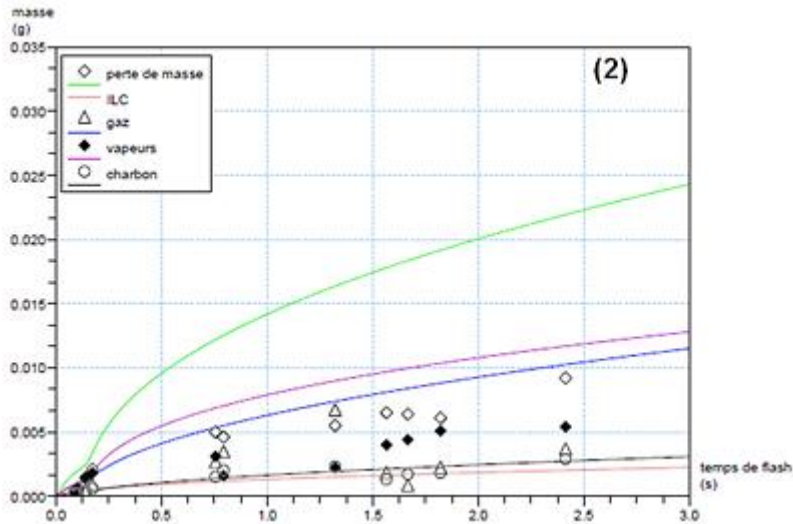


Figure I-31. Comparaison de deux variantes d'utilisation des lois prévisionnelles sur la pyrolyse de la paille de blé au four à image. Loi prévisionnelle sur les cinétiques [Kohler, 2008].

Pour conclure sur la modélisation de la pyrolyse de la biomasse en fonction de ses constituants, Ranzi et al. [2008] et Kohler [2008] s'intéressent aux principaux constituants de la biomasse pour modéliser sa pyrolyse (cinétique et rendements). Les résultats qu'ils obtiennent sont assez proches des mesures expérimentales, alors qu'ils utilisent des paramètres cinétiques propres aux constituants. Dans le cas de biomasses riches en inorganiques, les écarts entre modèles et expériences sont plus importants du fait de l'impact catalytique de certains minéraux.

Dans une autre approche, Auber [2009] a étudié l'effet catalytique de certains inorganiques (KCl, MgCl₂, NiCl₂, ZnCl₂) sur la pyrolyse rapide de différentes biomasses et leurs constituants. Les expériences ont été menées sur le four à image, les types de biomasses étudiées se rangent en trois grandes catégories : les biopolymères constituant la biomasse (la cellulose, le xylane pour représente l'hémicellulose et la lignine), une biomasse reconstituée (ici, la composition du bouleau) à partir de ces trois constituants et enfin un bois de bouleau réel avec les mêmes proportions de ces biopolymères. En comparant les effets de chaque échantillon pyrolysé, certains effets constatés sur

un biopolymère, ressortent. Les catalyseurs étudiés ont une influence remarquable sur les produits de pyrolyse de la cellulose. Les rendements massiques en charbon et en gaz augmentent tandis que celui en liquides diminue de façon remarquable lorsque la proportion de catalyseur augmente. L'influence des catalyseurs sur la pyrolyse rapide du xylane est peu notable, il y a une diminution légère des rendements massiques en gaz et en liquides et aucune sur le charbon. De plus, l'influence sur la lignine est similaire à celle du xylane, sauf qu'il y a également une augmentation légère du rendement en charbon. Sur le bouleau réel, les rendements en gaz et en liquides diminuent fortement lors de l'ajout d'inorganiques, ce qui rappelle les observations faites sur la cellulose. Néanmoins, le rendement en charbon ne change pas pour le bouleau reconstitué, tout comme la lignine, mais il augmente pour le bouleau réel ce qui fait penser à un « contrôle » de la cellulose. A partir de ces expériences, certaines hypothèses ont été avancées et elles recourent ce qui a été énoncé précédemment. La production de liquides serait principalement issue de la pyrolyse de la cellulose tandis que la production de charbon serait issue de la pyrolyse de la lignine. Concernant la production des gaz, les résultats obtenus ne permettent pas d'avancer d'hypothèses.

1.4.1.1.2. Les extractibles

Les extractibles sont les molécules libres présentes dans la structure poreuse du bois. Ils sont extraits de la biomasse par des solvants, d'où leur nom. La variation de leur teneur et de leur composition dépend de l'espèce, du site géographique, de la saison, de l'âge du bois et de la partie du bois [Stevanovic, 2007]. Par exemple, le bois a une teneur moyenne en extractibles de 7 % massique alors que pour son écorce, la moyenne est d'une vingtaine de pourcents [Senelwa et al, 1999].

La teneur en extractibles joue sur la pyrolyse de la biomasse [Guo et al, 2010], donc sur les produits de pyrolyse. Di Blasi et al. [2001] ont pyrolysé différents bois ayant des compositions différentes (Tableau I-10). La pyrolyse a été menée sur des échantillons de tailles centimétriques sous flux de chaleur radiatif (28 à 80 kW/m²) et le gaz vecteur est l'azote. Ils constatent que pour des flux inférieurs à 40 kW/m², le châtaignier a une température de pyrolyse plus faible que le hêtre (bois très utilisé dans les recherches sur la pyrolyse de la biomasse) ; ils l'expliquent par sa forte teneur en extractibles et hémicelluloses (température de décomposition thermique plus faible que celle de la cellulose). La température de pyrolyse qu'ils considèrent, lors de leurs expériences, est la température de début de dégradation des différents constituants au centre de l'échantillon. De même, les bois résineux (séquoia et sapin) ont une température de début de pyrolyse plus basse que le hêtre, cela est également dû à leur forte teneur en extractibles et à la réactivité plus grande de la lignine des résineux.

Di Blasi et al. [2001] affirment que les variations de rendements en charbon, gaz et liquides entre les bois ne seraient pas liées à la teneur en extractibles mais plutôt à celle en lignine. Cependant, il faut noter que, lors de leurs expériences, (Figure I-32) le châtaignier (16 %masse d'extractibles et 18 %masse de lignine) produit beaucoup plus de charbon que le hêtre (2 %masse d'extractibles et 20 %masse de lignine). Pourtant, la différence entre ces deux bois n'est pas la teneur en lignine mais plutôt celle en extractibles. De plus, d'après Roy et al. [1990], le bois produit 10 % de liquides en plus si ses extractibles sont lavés. Néanmoins, il faut rester vigilant au fait que des constituants inorganiques sont également ôtés lors du lavage. Ahmed et al. [1989] pensent que cela est lié à la couche d'extractibles qui agit comme un isolant thermique autour des fibres du bois et limite également le transfert de masse des vapeurs organiques produites. Leur temps de séjour augmente donc au sein des pores (qui sont à hautes températures) ce qui favorise leur craquage. Ce phénomène serait responsable de l'augmentation de la production en gaz et en charbon. D'un autre

côté, d'après les travaux de Di Blasi [2001], il semble que lorsque le flux radiatif augmente, les variations sur les rendements massiques de CO et CH₄ entre les différents bois ne sont pas remarquables. Néanmoins, à partir de la figure I-32, le châtaignier, qui a pourtant une faible teneur en lignine, produit le plus de charbon. Il semble donc que la présence d'extractibles permet de produire du charbon.

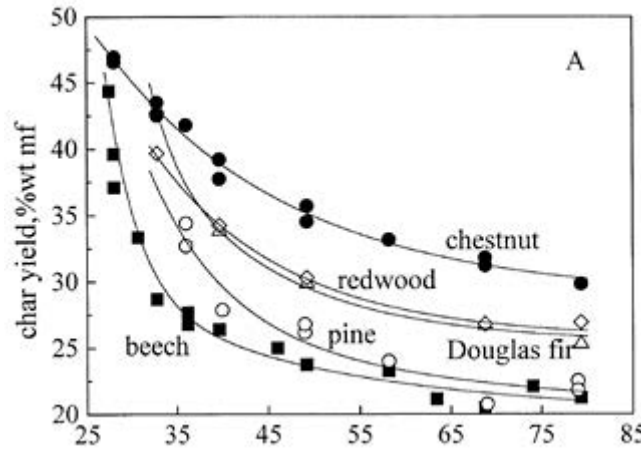


Figure I-32. Rendement massique en charbon en fonction du flux radiatif (kW/m²) [Di Blasi et al, 2001].

De leur côté, Guo et al. [2010] ont étudié l'influence des extractibles en pyrolysant des biomasses lavées versus des biomasses natives. Ils ne remarquent pas d'influence des extractibles sur la formation de CO et des alcanes, mais ils semblent réduire la production de CO₂ et d'eau (comparable avec les résultats de Di Blasi [2001]). Par contre, la composition des vapeurs organiques change, les extractibles semblent catalyser la production de composés acides. Le lévoglucosane a son rendement qui diminue au profit de l'acide acétique. Néanmoins, ces résultats sont à prendre avec du recul. En effet, le lavage ne solvate pas uniquement les extractibles, les minéraux peuvent aussi être ôtés par cette méthode. L'effet des extractibles n'est pas si évident dans cette étude.

I.4.1.1.3. La composition élémentaire CHO

D'autres auteurs se sont plutôt intéressés à la composition atomique. Ils ont étudié l'influence des rapports entre les atomes principaux : le carbone, l'oxygène et l'hydrogène [Prasad et al, 1988][Zanzi et al, 1996].

Zanzi et al. [1996] ont étudié la pyrolyse rapide de biomasses dans un réacteur à chute à une température de 850°C. Ils ont constaté que le rendement en charbon est favorisé par une grande teneur en carbone. En 2002, ils ont étudié la pyrolyse rapide (entre 800 et 1000°C) de particules millimétrique (hêtre, paille de blé et déchets d'olives). Leur réacteur tubulaire est chauffé par induction à une vitesse de 500 °C/s sous azote. Ils constatent, comme précédemment, que le rendement en charbon et en liquides diminuent avec la température, à cause des réactions de craquage secondaire. Il semble que la composition chimique influence la distribution des produits de pyrolyse. Ainsi ils observent que le rendement en charbon est favorisé par une grande teneur en carbone, une teneur faible en oxygène, un ratio H/C faible et une grande teneur en lignine. Ils ont eu les mêmes constatations des années auparavant dans un réacteur de pyrolyse à chute.

I.4.2. Influence de la composition inorganique

La biomasse, dans sa composition globale, contient des cendres qui sont elles-mêmes composées de différents inorganiques (minéraux). La teneur et la composition des minéraux varient d'une biomasse

à l'autre. Ce taux de cendres influence la pyrolyse de la biomasse, qu'il s'agisse des rendements en produits et de leur composition ou simplement de la cinétique de pyrolyse. De nombreux auteurs ont étudié les effets dûs aux inorganiques qu'ils soient présents initialement dans la biomasse ou qu'ils soient ajoutés par prétraitement de celle-ci. Les inorganiques, selon leur type, réagissent de manières différentes. Ils sont classés par famille : les alcalins, les alcalino-terreux et les métaux de transition.

Les alcalins les plus abondants dans les biomasses ligno-cellulosiques sont le sodium et le potassium. Ils ont été principalement étudiés sous forme carbonate [Rolin, 1981][Feldman, 1981][Lacoste, 1983][Demirbas, 2001][Demirbas, 2002][Zanzi, 2002][Di Blasi et al, 2009]. D'une manière générale, le rendement en gaz et en vapeurs condensables augmente au détriment du rendement en charbon [Fahmi et al, 2007][Fahmi et al, 2008]. La composition en gaz varie avec la teneur en carbonates alcalins, le pourcentage massique de CO₂ double presque alors que ceux des hydrocarbures légers et CH₄ ne changent pratiquement pas. Par contre, comme l'ont constaté Fahmi et al. [2007], la composition des huiles issues de la pyrolyse varie fortement, la quantité de lévoglucosane diminue tandis que celles de composés secondaires tels que le gáïacol et les phénols ou hydroxyacétaldéhyde augmentent. Ils supposent que la forte diminution de lévoglucosane est due au changement du chemin réactionnel de dépolymérisation des constituants lors de la pyrolyse. De plus, les alcalins altèrent également les réactions de craquage secondaire. D'autre part, la décomposition de la lignine est catalysée et permet de doubler le rendement en composés phénoliques [Di Blasi et al, 2009].

Les alcalins ont aussi été étudiés sous forme chlorures [Rolin, 1981][Raveendran et al, 1995][Encinar et al, 1997][Jensen et al, 1998][Chen, 2006][Müller-Hagedorn et al, 2007][Auber, 2008][Di Blasi, 2009]. D'une manière générale, les observations sur les chlorures sont les mêmes que celles faites sur les carbonates ; phénomène logique puisque l'action catalytique provient du cation (M⁺ ou M²⁺) et non de son contre ion.

Le magnésium et le calcium sont les composés majoritairement présents dans les cendres de la biomasse (Tableau I-3). Cependant, les auteurs se sont (beaucoup) moins intéressés aux alcalino-terreux qu'aux alcalins. Ils se retrouvent plutôt dans des publications sur les catalyseurs de la gazéification de la biomasse. Dans les différentes biomasses étudiées ressort une biomasse particulière que sont les boues papetières. D'une manière générale, elles ont un taux de cendres élevé de 6 % massique minimum (pour le bois entre 0,5 et 1,5 % de la masse anhydre), surtout pour les boues issues de papier recyclé. Ces cendres sont majoritairement constituées de carbonate de calcium, et l'autre constituant majoritaire est le magnésium [Méndez et al, 2009]. Cependant, les boues papetières ne sont pas une biomasse d'intérêt dans le cadre de cette thèse.

Les métaux de transition qui se retrouvent dans les cendres des biomasses sont le fer et l'aluminium. Le fer a été étudié sous forme de chlorure de fer (III) [Beaumont et Schwob, 1984][Encinar et al, 1997], sous forme d'oxyde de fer (III) [Yang et al, 2006] et nitrate de fer (III) [Bru et al, 2007]. L'action de l'aluminium a été étudié via l'aluminosilicate (Al₂SiO₅) [Corte et al, 1984] et l'alumine [Corte et al, 1984][Yang et al, 2006]. L'action de l'aluminosilicate est comparée à celle de l'alumine qui sert ici de référence. A partir de ces différentes études, les auteurs s'accordent à affirmer que le rendement en charbon augmente, tandis que celui en huiles de pyrolyse diminue.

Le silicium est l'un des composés majoritaires des cendres, surtout pour les biomasses issues de résidus agricoles. C'est un composé inerte. Par exemple, Lappas et al. [2002] s'en servent de référence afin d'étudier différents catalyseurs pour les réacteurs de pyrolyse flash à lit fluidisé.

Philpot [1970] a étudié largement l'effet des composés minéraux sur la pyrolyse de nombreuses biomasses. En général, comme les observations faites précédemment, le meilleur rendement est obtenu lorsqu'il y a plus de cendres dans la biomasse. Il montre que seuls les minéraux présents dans la biomasse affectent les réactions de pyrolyse. Il note eux aussi que la silice a une influence mais qu'elle est très faible.

En général, lors de l'analyse de la constitution de la biomasse, l'étude se limite à la teneur en cellulose, hémicellulose, lignine, humidité et cendres. D'ailleurs certains auteurs n'ont étudié que l'influence globale des cendres (biomasse native vs biomasse lavée) [Raveendran et al, 1995][Zanzi et al, 2002][Fahmi et al, 2007][Fahmi et al, 2008].

Pour étudier l'influence des cendres sur la pyrolyse de la biomasse, Fahmi et al. [2007, 2008] ainsi que Raveendran et al. [1995] ont comparé la pyrolyse d'un composé natif et celle d'un composé déminéralisé. Fahmi et al. [2008] se sont contentés d'un lavage à l'eau désionisée pendant deux heures alors que Raveendran et al. [1995] font un premier lavage acide (10 % HCl) et second lavage basique (5 % NaOH) pour les composés à haute teneur en silice. Fahmi et al. [2008] effectuent la pyrolyse en ATG (vitesse de chauffe : 10 K/min, $T_{\max}=600^{\circ}\text{C}$). Ils observent une augmentation de la production de liquides au détriment de la production de gaz et de charbon après déminéralisation (Tableau I-11). Cet effet est très important lors de la pyrolyse de la plante *Festuca arundinacea* où son taux de cendres est réduit d'environ 3 %. Le rendement en charbon diminue de presque 14 %, alors que le rendement en gaz augmente de 6 % (en contradiction avec les expériences précédentes) et celui en vapeurs organiques augmente de 11%. D'autre part, Raveendran et al. [1995] pyrolysent les différentes biomasses dans un réacteur tubulaire isotherme. Ils constatent que le rendement en charbon diminue pour le bois (en contradiction avec ce qui a été énoncé dans les autres publications) mais pas pour les composés ayant une teneur en cendres supérieure à 3%. Néanmoins, le traitement drastique subi lors du lavage peut avoir dénaturé la structure de la biomasse. Le rendement en gaz diminue avec la déminéralisation. Néanmoins, comme Fahmi et al. [2008], la production de vapeurs organiques augmente quel que soit le cas.

Tableau I-11. Rendements massiques (par rapport à la masse sèche) des produits de pyrolyse issus des différentes biomasses [Fahmi et al, 2008].

Rendements (%)	Biomasse			
	Switch grass	Switch grass lavé	Fétuque élevée	Fétuque élevée lavée
Charbon	24,7	20,2	33,8	19,9
Gaz	7,9	10,54	15,4	21,6
Vapeurs organiques	51,5	55,2	30,8	41,7
Eau	12,4	11,9	16,4	8,7
Liquides	63,8	67,1	47,2	50,4
Bilans globaux	96,5	97,8	96,5	91,9

Il faut noter que l'influence des minéraux possède une action catalytique ciblée. Dans sa thèse, Khelfa [2006] a étudié l'influence de minéraux sur les étapes primaires de la pyrolyse de la biomasse. A partir de ses expériences menées en conditions de pyrolyse lente (ATG), il semble que la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique peut être résumée en trois réactions qui se produisent sur les constituants de la biomasse : la déshydratation, l'ouverture des cycles et la dépolymérisation. La déshydratation (inter ou intra chaîne) conduit probablement à la formation de liaisons réticulantes et a fortiori à la formation de résidu solide. Cette étape est favorisée par le cation magnésien Mg^{2+} . Les autres minéraux étudiés ne sont pas ceux qui ont été cités au cours de ce rapport.

En conclusion, la forte teneur en cendres induit, dans la majorité des cas, une augmentation du rendement en charbon. D'ailleurs, Philpot [1970] remarque que les meilleurs rendements en charbon ont été obtenus à partir de biomasses ayant une forte teneur en cendres, et que cette tendance était moins prononcée avec des teneurs supérieures à 5 %. L'effet sur la production de gaz ne fait pas l'unanimité mais, de manière générale, quand le rendement en gaz augmente, le craquage des goudrons peut être la ou l'une des causes de ce résultat. Il est nécessaire d'ajouter que l'action des inorganiques agit donc sur les rendements finaux et également sur la cinétique de pyrolyse étant donné qu'ils interviennent en tant que catalyseurs.

Jendoubi [2011] étudie les mécanismes de transfert des inorganiques dans les huiles et il constate que les composés inorganiques présents initialement dans la biomasse se retrouvent dans le résidu solide formé et également dans ces huiles (aérosols solide présents dans les huiles). Ces huiles sont craquées dans le gazéifieur et les inorganiques présents initialement peuvent ainsi se retrouver en partie dans le gaz de synthèse produit. Cette présence d'inorganiques impose une étape où il faut épurer le gaz de ces minéraux. Jendoubi [2011] souligne que les minéraux les plus corrosifs vis-à-vis du réacteur sont les métaux alcalins, et que dans ces alcalins, le sodium existe en quantité non négligeable dans les huiles issues de pyrolyse rapide (environ 8%).

Par contre, lorsque des biomasses qui ont un fort taux de cendres sont pyrolysées, il est très important de faire attention aux températures de fusion de ces cendres car beaucoup ont des températures de fusion inférieures à 1000°C [Livingston, 2005]. En effet, les charbons de pyrolyse sont oxydés dans un combusteur ($T \approx 950^\circ C$) afin de produire l'énergie nécessaire pour le gazéifieur, c'est à ce niveau que les cendres représentent un risque pour le procédé. Valmari et al. [1999] ont

étudié l'effet des cendres dans un réacteur de combustion à lit fluidisé. Ils constatent que les cendres corrosives sont les alcalins, sous forme NaCl et KCl, et que la présence de sulfures amplifie le phénomène de corrosion (formation de K_2SO_4 et Na_2SO_4).

I.4.3. Influence de l'humidité de la biomasse

Le taux d'humidité varie d'une biomasse à l'autre de façon non négligeable. L'influence du taux d'humidité a été considérée dans de nombreux modèles de grain [Bryden et Hagge, 2003][Galgano et Di Blasi, 2004][Shen et al, 2007]. Elle a aussi été étudiée de manière quantitative grâce à des expériences [Déglise et al, 1980][Beaumont et Schwob, 1984][Mok et al, 1992][Di Blasi, 2000][Demirbas, 2003].

Les modèles de Shen et al. [2007] et de Galgano et al. [2004] suivent des conditions similaires. Des échantillons de bois (d'épaisseur supérieure au centimètre et de teneur en humidité comprise entre 0% et 26%) ont été pyrolysés sous un flux radiatif important (20 et 40 kW/m^2). Shen et al. [2007] n'observent pas de plateau de séchage (stagnation de la température à $100^\circ C$) pour des flux radiatifs supérieurs à $25 kW/m^2$ (Figure I-33) et confirment ainsi les travaux de Moghtaderi [1996].

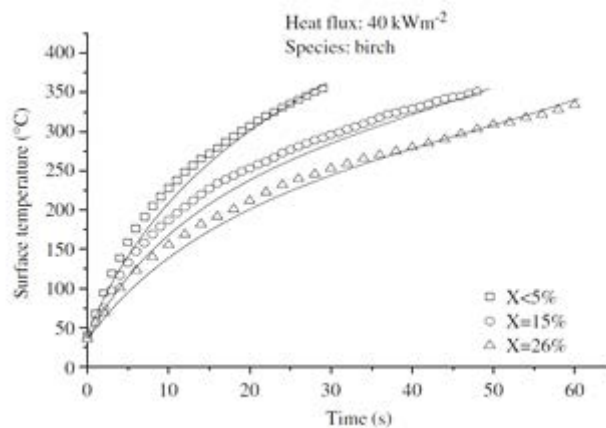


Figure I-33. Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux pour la température de la surface en fonction du temps d'exposition du bouleau avec trois teneurs en humidité différentes (< 5 wt%, 15 wt% et 26 wt%) sous un flux thermique de $40 kW/m^2$ [Shen et al, 2009].

Lors de leurs expériences, Bryden et Hagge [2003] ont pyrolysé des particules de bois de différentes épaisseurs ($5 \mu m < e < 2 cm$ et leur teneur en humidité comprise entre 0% et 30 %) dans un four à température constante ($800 K < T < 2000 K$) sous flux d'azote. A partir du nombre de Biot, ils déterminent le type de régime que suit la pyrolyse. Dans le cas d'une limitation par le transfert de chaleur interne (échantillon d'épaisseur supérieure à 1 cm, même cas que les deux autres études citées précédemment), le temps de séchage augmente le temps de pyrolyse, en limitant le transfert thermique par la dissipation d'énergie lors de l'évaporation. D'après leurs résultats, il semble que l'augmentation de l'humidité augmente la quantité de goudrons produits au détriment de la quantité d'hydrocarbures légers. La quantité de charbon, quant à elle, augmente légèrement avec l'humidité de la biomasse.

Par contre, pour des teneurs en humidité supérieure à celles étudiées précédemment (supérieures à 30%) Di Blasi [2000] constate l'existence d'un palier de séchage. Des cylindres de bois de diamètre 6 cm et de teneur en humidité de 29% et 72% ont été pyrolysés sous un flux radiatif de $27,5 kW/m^2$ et $49 kW/m^2$. D'après les résultats, pour un chauffage lent, le séchage précède la pyrolyse sur un même front de réaction. Par contre, avec un chauffage plus fort ($49 kW/m^2$) ou à un pourcentage

d'humidité plus élevé (> 30 %), les deux processus se produisent presque simultanément, associés avec l'avancement de deux fronts au sein de la particule. Le temps de conversion croît linéairement avec la teneur en humidité, mais il semble n'y avoir aucun effet notable sur la production et sur la composition des produits primaires de pyrolyse (Figure I-34). Galgano et Di Blasi [2004] ont constaté, (avec leur modèle), le même phénomène (Figure I-35). En effet, le temps de pyrolyse et de séchage dépendent de façon linéaire à la teneur en humidité mais ne semble pas dépendre de l'intensité du flux radiatif. Le temps de pyrolyse augmente avec l'humidité du bois. À 49 kW/m² (Figure I-35), le temps de pyrolyse d'environ 700 s pour un bois sec contre 1600 s pour un bois ayant 47 % d'humidité. Ils constatent également que la vitesse de perte de masse diminue aussi. Dans leur modèle, ils confirment l'hypothèse faite par Di Blasi et al. [2000], à savoir qu'ils ne constatent pas l'existence d'un unique front de réaction où l'évaporation de l'humidité et la pyrolyse se produisent simultanément, c'est le cas seulement pour des échantillons humides et très fins sous des flux radiatifs élevés. Pour le cas de particules épaisses, les phénomènes se produisent également simultanément mais au niveau de deux fronts distincts [Di Blasi et al, 2000].

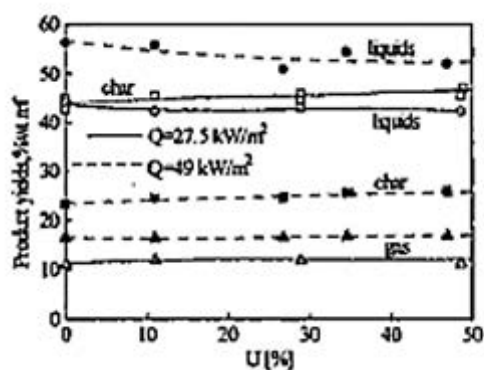


Figure I-34. Rendements massiques (par rapport à la masse sèche) en charbon, gaz et liquides de pyrolyse en fonction du pourcentage d'humidité du bois de hêtre pour des flux radiatifs de 27,5 et 49 kW/m² [Di Blasi et al, 2000].

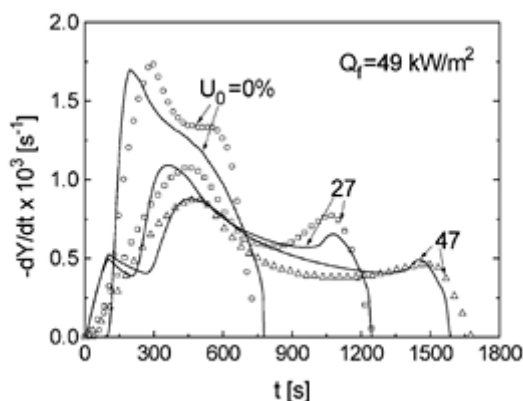


Figure I-35. Taux de volatilisation en fonction du temps à différentes teneurs en humidité à un flux de 49 kW/m², comparaison modélisation et résultats expérimentaux [Galgano et Di Blasi, 2004].

Beaumont et Schwob [1984] ont étudié l'effet de l'humidité sur le bois de façon totalement expérimentale. Les expériences ont été réalisées dans un four, préchauffé à 350°C, sous flux d'azote. D'après les résultats (Tableau I-12) et d'une façon générale, l'augmentation de la teneur en humidité augmente le rendement en charbon, diminue celui en liquides et augmente légèrement le rendement en gaz. La quantité d'eau produite dans les liquides est dépendante de la teneur en humidité. En effet, ils observent une formation d'eau plus importante lors de la pyrolyse d'un bois totalement sec. Les produits organiques tels que le méthanol, l'acide formique et propionique voient

leur rendement diminuer lorsque la teneur en humidité augmente. Ces résultats, comme précédemment, sont expliqués par la consommation d'énergie nécessaire au séchage de la biomasse. La pyrolyse s'opère ainsi à plus faible température et induit des conséquences sur les rendements des produits.

Tableau I-12. Rendements massiques de produits de la pyrolyse de bois à différentes teneurs en humidité [Beaumont et Schwob, 1984].

Pourcentage d'humidité	0	7,63	26,2
Charbon	24,6	27,4	27,7
Liquides	64,1	61,3	60,3
Gaz	11,3	11,2	12,0
CO	8,3	8,2	8,7
CO ₂	2,8	2,9	3,1
CH ₄	0,05	-	0,08
Eau	15,5	13,4	13,9
Méthanol	1,09	0,85	0,76
Acide formique	0,51	0,33	0,28
Acide propionique	0,23	0,14	0,13

Demirbas [2004] a étudié l'effet de l'humidité sur la quantité et qualité des huiles de pyrolyse. Des échantillons de 1g de biomasse de teneur en humidité différentes sont pyrolysés dans un four. Les rendements en huiles de pyrolyse augmentent avec la teneur en eau des biomasses. Les huiles ont des propriétés physiques différentes, celles produites par une biomasse sèche sont très visqueuses, particulièrement à hautes températures. Mok et al. [1992] observent, quant à eux, que l'humidité joue sur le rendement en charbon. En DSC (Figure I-36), ils pyrolysent de la cellulose ayant différents taux d'humidité. Ils observent une augmentation du rendement en charbon avec le taux d'humidité. De même, ils observent que la pyrolyse débute 25 °C plus tôt qu'avec du bois sec.

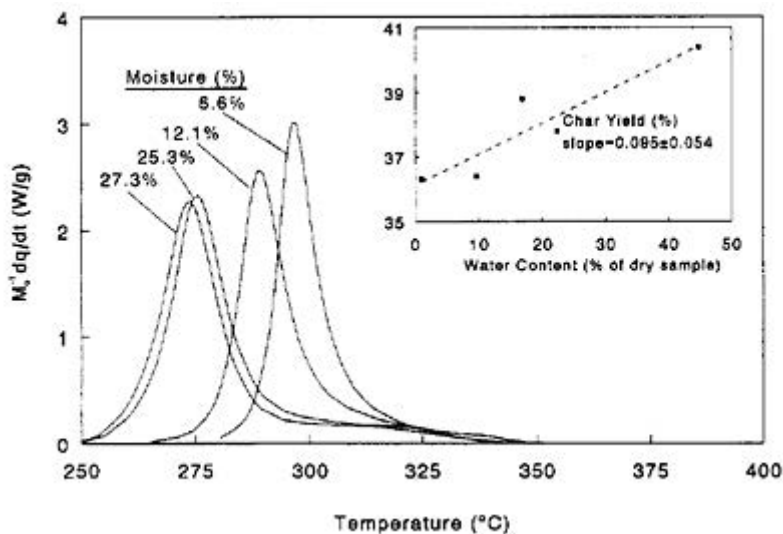


Figure I-36. DSC de pyrolyse de la cellulose à différentes teneur en humidité. Rendement en charbon en fonction de la teneur en humidité [Demirbas, 2004].

Déglise et al. [1980] ont étudié l'influence de différents facteurs, dont le taux d'humidité, sur la pyrolyse éclair de particules millimétriques de hêtre à différents taux d'humidité (de 0 à 80%). Ils ont menés leurs expériences dans un réacteur fermé en quartz placé dans un four électrique vertical. Les expériences se produisent en conditions isothermes (la température variant de 500 à 1000°C) et sous vide ou à pression de gaz inerte réduite. Ces conditions sont différentes de celles d'un FICFB, mais permettent d'observer l'influence de l'humidité. De leurs expériences, ils constatent que le taux d'humidité a un effet sur la production d'hydrogène et sur celle du monoxyde de carbone (Figure I-37). L'augmentation de l'humidité induit une augmentation d'hydrogène et en monoxyde de carbone. Déglise et al supposent donc qu'il ne s'agirait pas d'un phénomène chimique puisque d'après la figure I-37, les augmentations de CO et H₂ ne sont pas parallèles. Ils éliminent donc la gazéification comme raison ($C + H_2O = CO + H_2$) et supposent que le rôle de l'eau serait physique. Par contre, il n'y a aucune action notable de l'humidité sur la production de méthane.

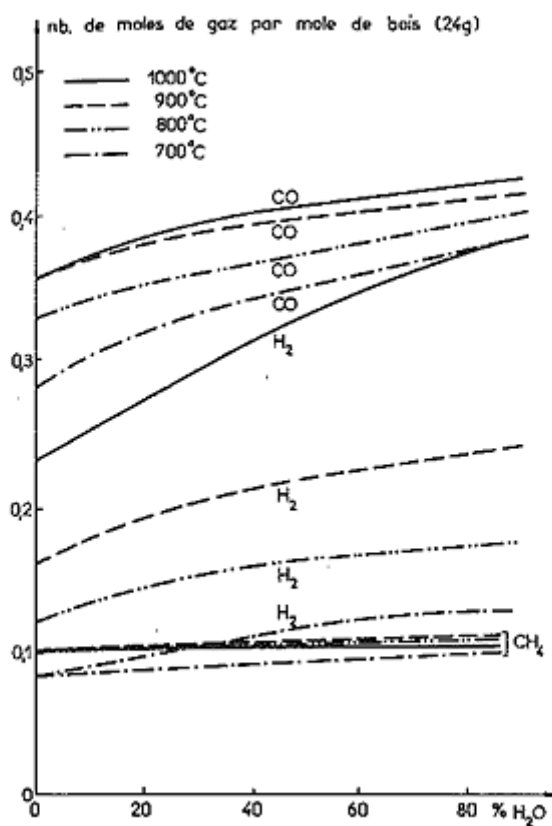


Figure I-37. Influence de la température et de l'humidité sur la composition du gaz [Déglise et al, 1980].

D'autres études ont été menées pour caractériser l'influence de l'humidité sur la pyrolyse rapide de la biomasse [Le Dirach, 2007][Authier, 2010]. Dans un four à image, à une densité de flux de 850 kW/m² (similaire à celle du FICFB exploité à Güssing), Authier [2010] a pyrolysé un bois à 0% d'humidité et un bois à 18% (proche des plaquettes de bois type Güssing (22,5%). Expérimentalement, il n'y a aucune influence sur les vitesses spécifiques de perte de masse ou sur le temps de début de perte de masse (Figure I-38). En revanche, le rendement en charbon diminue : 6% pour un bois humide contre 11% pour le bois sec (Figure I-39).

Le Dirach [2007] procède à des observations similaires pour un flux de 900 kW/m² lors d'expériences sur du bois sec et un bois à 50% dans le four à image. Les vitesses de perte de masse ne sont pas influencées par l'humidité. Il constate également que le temps d'initialisation est rallongé avec

l'augmentation de l'humidité initiale du bois, tout comme le temps de pyrolyse (la masse volumique apparente augmente).

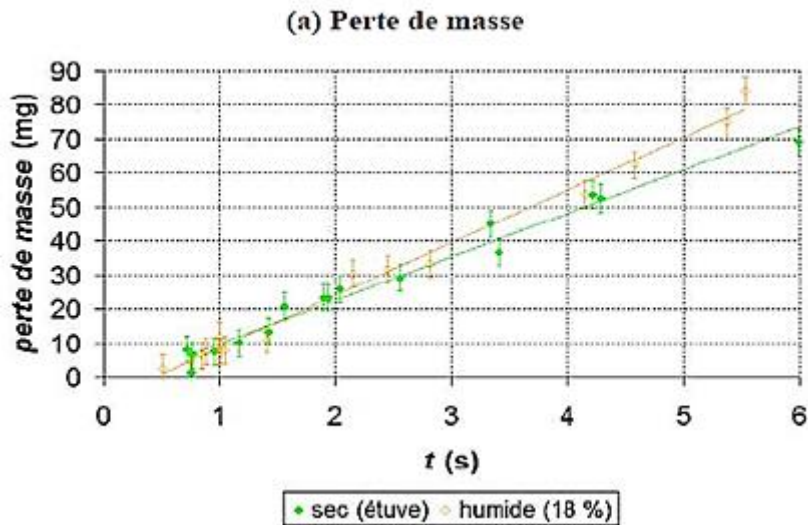


Figure I-38. Effet de la teneur initiale en eau du bois sur la perte de masse ($\Phi_i = 850 \text{ kW/m}^2$) [Authier, 2010].

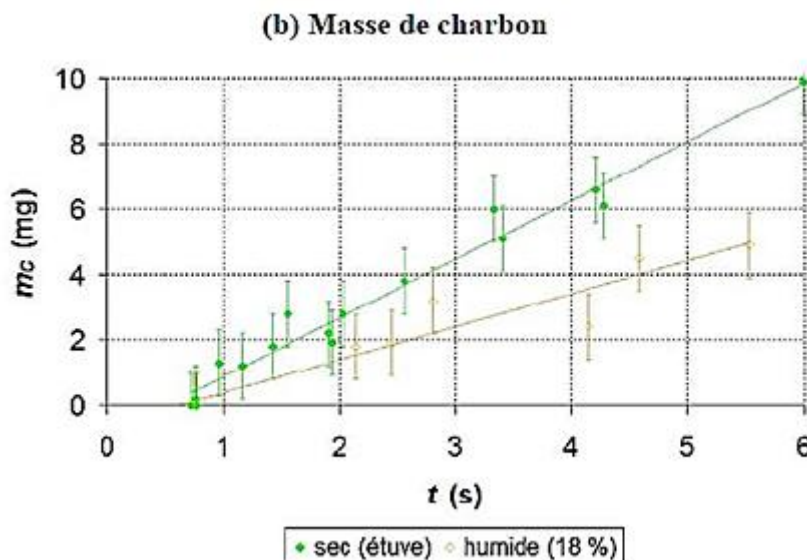


Figure I-39. Effet de la teneur initiale en eau du bois sur masse de charbon ($\Phi_i = 850 \text{ kW/m}^2$) [Authier, 2010].

En conditions de pyrolyse rapide, Authier [2010] et Le Dirach [2007] constatent tous deux des effets notables sur la composition et les rendements des produits de pyrolyse. Le Dirach [2007] constate une diminution des rendements en charbon et en gaz, mais pas pour les produits liquides. Néanmoins au vu du pourcentage d'erreur, ces résultats sont à modérer. Sur la composition des gaz, le pourcentage d'humidité initial joue un rôle. Ils constatent tous deux une augmentation de la quantité d'hydrogène, comme Déglise et al. [1980]. Dans les expériences de Authier [2010] le pourcentage d'hydrogène passe de 14% (bois sec) à 20%, il confirme cette observation, en pyrolysant un bois encore plus humide (53%). Le pourcentage d'hydrogène augmente alors encore plus (30%). L'humidité diminue légèrement les pourcentages en monoxyde et dioxyde de carbone, comme en hydrocarbures légers [Authier, 2010][Le Dirach, 2007]. Ceci est en contradiction avec Déglise et al. [1980], mais l'erreur expérimentale et les conditions peuvent expliquer cette différence.

En conclusion, L'influence de l'humidité joue sur les rendements en charbon, liquides et gaz, tout comme sur leur composition. Les résultats contradictoires entre les différentes publications montrent que les conditions opératoires (pyrolyse lente ou rapide) ont également un rôle très important. À partir des recherches citées en conditions de FICFB, il est possible d'affirmer que d'une manière globale, le rendement en charbon diminue et le pourcentage en hydrogène dans les gaz issus de la pyrolyse augmente lorsque l'humidité du bois diminue.

I.4.4. Conclusion de l'influence de la nature de la biomasse sur la pyrolyse

La pyrolyse de la biomasse a été largement étudiée depuis de nombreuses années. Diverses recherches ont permis de comprendre ce processus et les paramètres l'influençant. Il existe d'une part les paramètres liés aux conditions opératoires (type de réacteur, température du réacteur, temps de séjour des solides et des gaz, etc...), mais également les paramètres physico-chimiques de la biomasse. Les variations existantes entre les biomasses sont : la teneur en différents constituants organiques (cellulose, hémicelluloses, lignine, extractibles), la teneur et la composition en minéraux, et la teneur en humidité. Certains paramètres ont été largement étudiés (influence des minéraux) et d'autres moins (influence de la nature des hémicelluloses). La structure entremêlée des constituants et la difficulté à les extraire de manière sélective et non dégradante est l'une des principales raisons du manque de reproductibilité des informations que nous rencontrons dans la littérature. Une autre raison est liée aux conditions opératoires variables (pyrolyse lente/rapide avec plus ou moins de craquage en phase gazeuse), aux divers types de réacteur utilisées (ATG, four à chute, four à image, réacteur tubulaire...).

De façon très générale, il en ressort qu'une biomasse riche en lignine aura tendance à produire plus de charbon. A l'inverse, une biomasse riche en holocellulose aura tendance à produire plus de volatils et moins de charbon. La teneur en extractibles quant à elle semble améliorer la production en gaz et en charbon au détriment des liquides. Les minéraux ont un effet catalytique plus ou moins important selon leur nature, mais en général, ils augmentent eux aussi les rendements en gaz et en charbon tandis qu'ils diminuent celui en liquides de pyrolyse. La nature des huiles de pyrolyse et des gaz est elle aussi affectée. La teneur en humidité influence le temps de pyrolyse en l'allongeant, augmente le rendement en charbon et diminue le rendement en eau.

En conclusion, la nature de la biomasse influence la pyrolyse et les produits qui en sont issus. Il semble donc important de prendre en compte le type de biomasse dans le modèle de pyrolyse du réacteur FICFB (type Güssing) afin d'obtenir des résultats de simulation les plus précis et réalistes possibles.

I.5. Conclusion générale et objectifs de travail

La biomasse lignocellulosique est un composé complexe et d'une grande variabilité. Malgré cette complexité apparente, elle est l'une des principales sources d'énergies renouvelables. Actuellement, elle est la source de nombreuses recherches dans le domaine de valorisation énergétique, notamment à travers la gazéification. Cela s'illustre à travers les nombreux procédés industriels existants et futurs de valorisation de la biomasse.

Un des challenges actuels est de prévoir correctement l'évolution de la composition des produits lors de la conversion thermochimique, surtout le phénomène de pyrolyse. En effet, la pyrolyse est un

phénomène très important à modéliser car c'est **LE** processus physico-chimique primaire qui intervient dans toute conversion thermo-chimique. Elle joue un rôle majeur dans la distribution des produits et conditionne ainsi les performances des procédés. De plus, l'intégration de la pyrolyse dans un modèle global de gazéification implique une connaissance fine des paramètres cinétiques. Pourtant, même si les données de la littérature sont aussi nombreuses que variées, cette multiplicité est souvent imputée aux différents dispositifs expérimentaux. C'est pourquoi, dans le cadre de ce projet, il est très important de pouvoir reproduire expérimentalement les conditions du DFB utilisé pour la gazéification dans le projet Gaya.

L'approche de ce travail consiste dans un premier temps à mettre au point le pilote expérimental afin de reproduire la densité des flux thermiques existants dans le DFB du projet Gaya. Ensuite, l'étude se focalise sur la pyrolyse d'une particule macroscopique de biomasse soumise à de hauts flux de chaleur. A partir de cette étude expérimentale, un modèle de pyrolyse de bois est mis au point. Il a la particularité de décrire à un niveau atomique les produits de pyrolyse. Dans un second temps, le craquage homogène des vapeurs de pyrolyse est lui aussi étudié expérimentalement. En effet, dans le cadre du projet Gaya, le comportement des vapeurs de pyrolyse « primaires » doit être étudié. Les résultats expérimentaux obtenus permettent d'intégrer du craquage homogène « primaire » au modèle de pyrolyse qui est développé.

Chapitre II. Matériels et méthodes

Dans ce travail de thèse, la partie la plus longue a été la mise au point des dispositifs expérimentaux, suivie par l'écriture du modèle. La mise au point des bancs d'essai est très importante car déterminante au niveau des résultats de modélisation puisque le modèle s'appuiera sur des données expérimentales.

Ce chapitre décrit les moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'étude de la pyrolyse rapide en conditions de lit fluidisé. Pour étudier ce phénomène, une densité de flux de chaleur élevée doit être fournie à un échantillon de biomasse. Le four à image est un dispositif expérimental approprié puisqu'il permet de travailler avec des densités de flux élevées connues durant des temps déterminés.

Cependant, le travail de thèse ne se limite pas à la pyrolyse primaire : nous nous intéressons aussi à la composition des produits de pyrolyse 300 millisecondes après leur éjection de la particule. Pour étudier ces réactions en phase gazeuse, un second dispositif expérimental est utilisé, il s'agit du couplage réacteur tubulaire de pyrolyse et réacteur parfaitement auto-agité, dit RPAA. Le RPAA est un outil expérimental intéressant car il permet d'étudier le craquage en phase homogène des produits volatils tout en maîtrisant le temps de passage au sein du réacteur.

II.1. Four à image

Le four à image a été utilisé pour étudier les réactions chimiques à hautes températures mais également pour reproduire des fours solaires. Le principe est de concentrer le rayonnement d'une source lumineuse à la surface d'un solide. Les premières études remontent aux années cinquante [Glaser et Walker, 1962]. A l'époque, le four à image était une alternative intéressante aux inconvénients des fours solaires, telle que la dépendance de la densité de flux selon la position du soleil et les conditions climatiques.

Historiquement, le four à image a été utilisé pour la recherche en chimie inorganique (étude des capacités thermiques d'oxydes à hautes températures, cristalllogénèse) [Glaser et Walker, 1962][Martin, 1965]. Dans les années quatre-vingt, certains pionniers ont étudié la dégradation thermique (pyrolyse et gazéification) de la biomasse à l'aide d'un four à image [Lédé et al, 1980][Caubet et al, 1982][Chan et al, 1985][Antal et al, 1983][Hopkins et al, 1984][Tabatabaie et Antal, 1986]. Plus récemment, d'autres études utilisant le four à image comme montage expérimental ont été publiées [Gronli, 1996][Gronli et Melaaen, 2000] [Boutin et al, 2002].

Généralement, les fours à image délivrent une densité de flux thermique élevée et constante [Authier et al, 2009] : la température de la source lumineuse est très élevée (supérieure à 4200°C pour les lampes à arc Xénon). Dans ce qui suit, nous décrivons le principe de fonctionnement des fours à image, leurs avantages et inconvénients pour l'étude de la pyrolyse de la biomasse. Nous verrons aussi quelles ont été les innovations réalisées au cours de cette thèse pour améliorer le four à image du LRGP qui est au final très différent de celui utilisé jusqu'alors.

II.1.1. Principe de fonctionnement

Le four à image développé dans cette thèse repose sur le même principe de fonctionnement que celui utilisé anciennement au laboratoire [Boutin, 2001][Auber, 2008][Kohler, 2008][Le Dirach, 2007][Authier, 2010]. Le principe consiste à concentrer la radiation d'une source lumineuse.

La source lumineuse utilisée dans le four à image est une lampe à arc Xénon (Osram XBO 5000 W/H CL OFR) qui émet dans une gamme spectrale comprise entre 0,2 et 1,6 μm environ (voir Annexe I). Cette lampe est placée dans un boîtier métallique (Zénith X6500H, Cinemeccanica), qui est en réalité un boîtier de lanterne de cinéma. Elle est alimentée en courant continu grâce à un redresseur de courant (IREM, Rectifier power supply, N3-X95/150, 380 V, 50 Hz). Les conditions de fonctionnement optimales de la lampe se situent vers 140 A et 35 V (soit une puissance de 4900 W environ). La lampe est refroidie par deux ventilateurs (230 V, débit d'air de 0,3 m^3/s). L'ensemble est fixé sur un châssis métallique (type NORCAN).

La lampe est située au premier foyer (F_1) d'un miroir elliptique (M) (diamètre : 38 cm, profondeur : 22 cm) installé dans la lanterne de cinéma. Ce miroir est un miroir dichroïque car il n'absorbe pas toutes les longueurs d'onde, notamment le rayonnement infrarouge. Il y a trois vis placées à l'arrière du boîtier qui permettent d'ajuster la position de la lampe vis-à-vis du miroir. Un levier est placé sur le côté de la lanterne, il permet l'ouverture et la fermeture d'un clapet et permet ainsi de contrôler l'émission du rayonnement lumineux.

Les rayons émis au premier foyer (F_1) sont concentrés au deuxième foyer (F). Contrairement au four à image horizontal* utilisé précédemment, il n'est pas possible de placer un second miroir elliptique afin de concentrer une fois de plus le rayonnement. Les expériences sont donc réalisées au niveau du point focal (F) (Figure II-1).

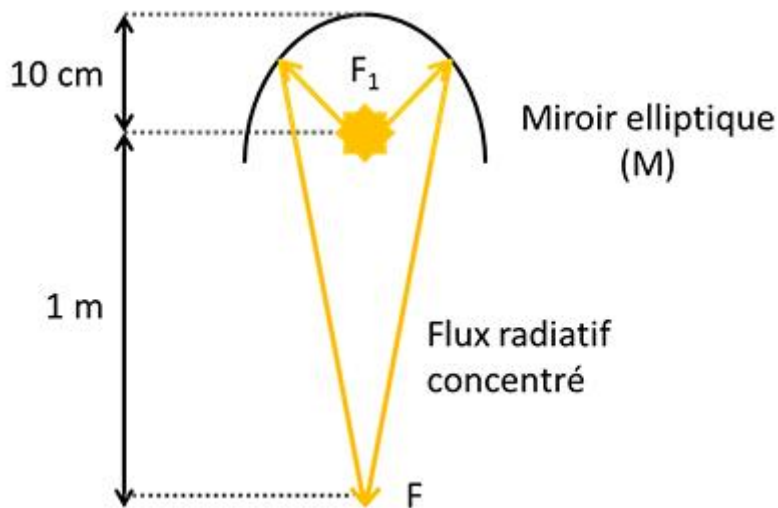


Figure II-1. Schéma non à l'échelle représentant le cheminement du rayonnement au four à image vertical.

La configuration verticale du four à image présente l'avantage de pouvoir utiliser des échantillons très fins, sous forme de poudre ou encore des liquides. Cela n'était pas possible dans le cas d'une orientation horizontale puisque l'échantillon étudié devait pouvoir «se tenir» verticalement. Dans cette thèse cependant, nous nous limiterons à des échantillons épais.

* L'ancienne configuration est appelée four à image horizontal car le rayonnement lumineux se faisait dans le sens horizontal. Par opposition, la nouvelle configuration est appelée four à image vertical, il sera appelé « four à image » dans la suite de ce travail.

Le rayonnement du four à image, bien que concentré, se disperse dans l'espace entourant le montage. Il est donc important de mettre en place des mesures de sécurité pour l'expérimentateur et les personnes proches du dispositif. Une première protection, tout autour du montage expérimental consiste à disposer des rideaux de soudure (DIN Geprüft, En-1598 CE) pour confiner le rayonnement et protéger toute personne extérieure. D'autre part, lorsqu'il est près du dispositif, l'expérimentateur a également besoin de protections individuelles supplémentaires et obligatoires : des lunettes de protection en verre fumé (Athermal 7A1 DIN GS 0196), un masque de soudeur (Centurion S 595 09, 9" Acetate green screen) et une cagoule (en Tyvek) qui protègent les yeux et la peau des rayonnements secondaires et a fortiori des brûlures.

II.1.2. Périphériques du four à image

II.1.2.1. Système d'occultation

Afin de contrôler précisément le temps d'exposition des échantillons, un système d'occultation contrôlé par ordinateur est mis en place : un volet en céramique (Rescor 360HS) est placé entre le rayonnement de la lampe et le réacteur, il permet ainsi de cacher l'échantillon du flux incident (Figure II-2). Le volet est monté sur un vérin pneumatique (Parker Origa, P210/20-32 500).

Lorsque le volet est en position « fermée », le volet en céramique capte le rayonnement émis. Lorsque le volet passe en position « ouverte », la biomasse n'est plus cachée et elle reçoit le rayonnement de la lampe. Pour passer de la position « ouvert » à la position « fermé », le volet met un temps compris entre 360 et 450 ms. Ce temps est mesuré à la milliseconde par des capteurs placés sur le rail pneumatique.

Cette automatisation de l'occultation est une amélioration significative par rapport au fonctionnement antérieur pour lequel les temps de flash étaient contrôlés par le biais du clapet présent sur le boîtier et mesurés par un chronomètre manuel.

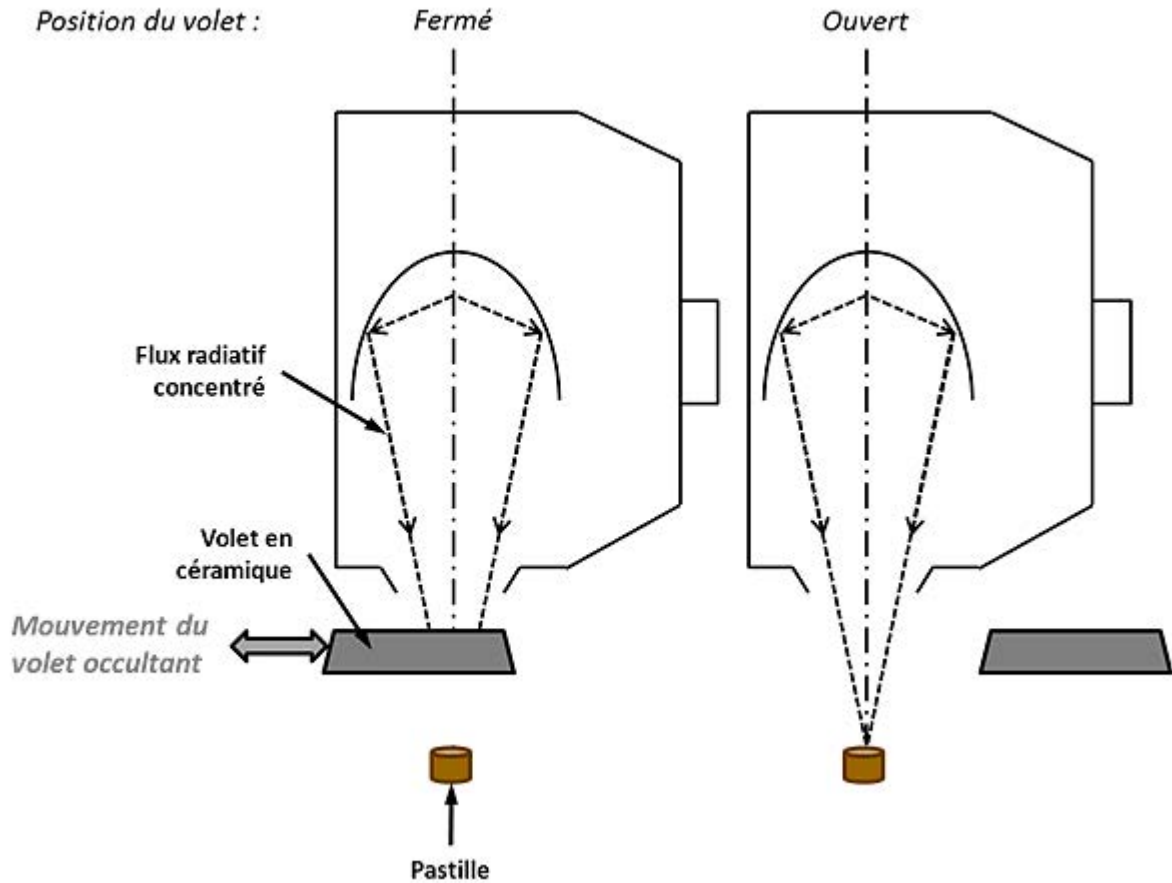


Figure II-2. Schéma du système d'occultation du rayonnement dans le four à image.

II.1.2.2. Système de déplacement du four

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons que les conditions des expériences soient proches des conditions rencontrées dans un lit fluidisé. En particulier, il nous semble important que la température de la surface de la biomasse évolue de la même manière. Dans la partie II.1.7.1, nous expliquons de façon détaillée la méthode utilisée pour faire correspondre l'évolution de la température expérimentale avec celle du lit fluidisé. Pour y parvenir expérimentalement il faut que nous soyons capables d'ajuster le flux de chaleur au cours du temps.

Lors des expériences, il est possible d'imposer un déplacement à la lampe du four à image. Cela permet de focaliser ou défocaliser le rayonnement, et a fortiori de faire varier la densité de flux incident appliquée à la surface de l'échantillon. Un moteur (ZOBO-TRONICS, SM 86.3.18 M 7, Série 8605, Amb/Ph : 7) permet à la lanterne de se déplacer à une vitesse maximale de 18 mm/s et avec une précision au $1/10^{\text{ième}}$ de millimètre. Le déplacement de la lampe est défini par ordinateur. Le déplacement ne peut se faire du haut vers le bas, soit de la densité de flux la plus importante à la plus faible (II.1.2.3). Le déplacement s'effectue en trois étapes (Figure II-3). Au début de l'expérience, $t(\text{début})$ soit au début de l'ouverture du volet, la lampe peut être maintenue à sa position de départ pendant un temps défini (t) qui peut être imposé comme nul. Néanmoins, il est important de noter qu'il existe un délai d'ouverture du volet, cela ajoute entre 360 à 450 ms entre le temps $t(\text{début})$ et le temps t (voir partie II.1.2.1). Après, la lampe descend d'une hauteur choisie pendant un temps imposé qui est égal à Δt . Lorsque la lampe a fini de se déplacer, le flux est maintenu constant jusqu'à la fermeture du volet.

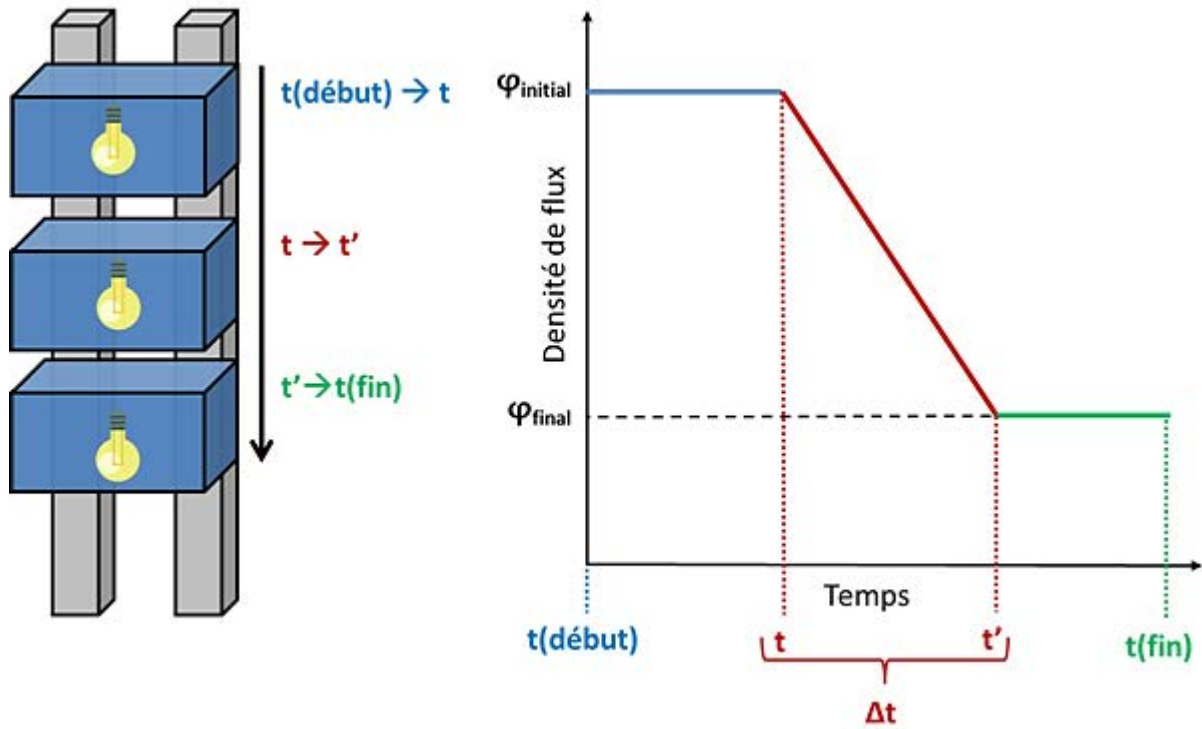


Figure II-3. Schéma représentant le déplacement du four à image et l'évolution de la densité de flux.

II.1.3. Détermination du flux disponible

La densité de flux appliquée au four à image peut être modulée au cours du temps en fonction de sa position. Cependant, une des mesures indispensables à la caractérisation du dispositif expérimental concerne la densité de flux appliquée au niveau du foyer secondaire (F) et la distribution radiale de cette densité de flux. En effet, pour modéliser le comportement thermique d'une pastille de biomasse exposée au rayonnement, il faut connaître la densité de flux incident. Pour pouvoir augmenter la gamme de densités de flux incidentes, trois grilles en alliage inox sont utilisées (Tableau II-1). Une grille circulaire, appelée grille 1, est placée directement au niveau de l'ouverture du boîtier de la lanterne. L'occultation[†] mesurée est de 40 %. Elle sert également de support à deux autres grilles. Ces autres grilles sont carrées et se posent directement sur la grille 1 (Figure II-4).

[†] L'occultation expérimentale est la fraction du flux incident interceptée par la grille.

Tableau II-1. Caractéristiques des grilles d'occultation utilisées au four à image.




Grille	Photo	Dimensions (cm)	Maillage (mm)	Occultation expérimentale (%)
1		$\varnothing = 25$	1 x 1	40
<i>La mesure d'occultation des grilles 2 et 3 est faite avec la grille 1.</i>				
2		16 x 16	1 x 2	60
3		16 x 16	1 x 0.25	70



Figure II-4. Mise en place des grilles 1 et 2 sur l'ouverture de la lampe.

La détermination de la densité de flux incident est mesurée à l'aide d'une sonde thermique commerciale (Ophir, Thermal Head 1000 W). Le capteur mesure la puissance incidente reçue (Annexe I). À partir des mesures de puissance, il est possible de calculer la densité de flux incident. Au niveau du foyer secondaire (F), le point focal et la densité de flux maximale ont été définis. Le

point focal établi, les profils de densité de flux ont été alors établis. Le premier profil réalisé est l'évolution de la densité de flux au point focal selon la position de la lampe en hauteur (Figure II-5). Les barres d'erreurs sont liées aux mesures expérimentales. La densité de flux maximale au point focal est de 670 kW/m^2 . Cette densité de flux est en accord avec celle rencontrée dans les lits fluidisés [Argawal, 1991][Dyrness et al, 1992][Di Blasi et Branca, 2002][Oka, 2004].

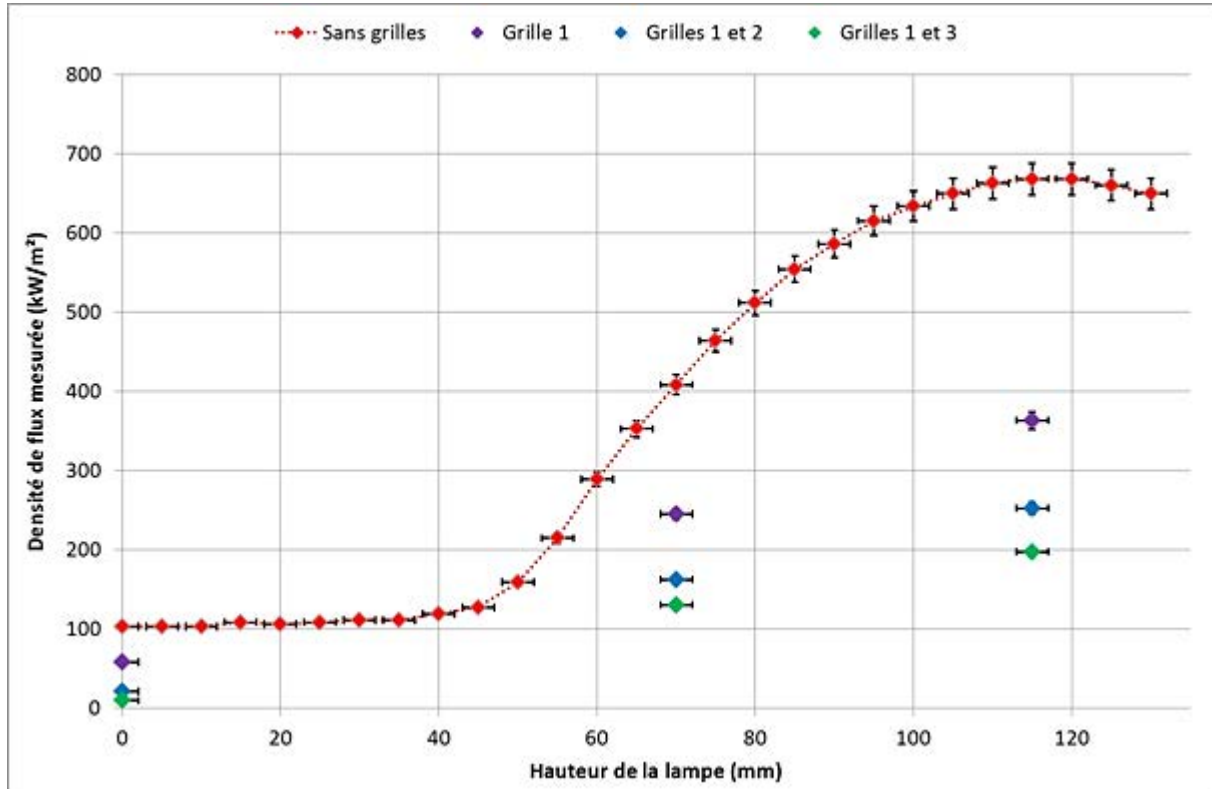


Figure II-5. Mesure de la densité de flux en fonction de la position du four à image.

A partir du profil de densité de flux obtenu selon la hauteur de la lampe, il est possible de moduler le flux de 670 à 100 kW/m^2 . Les valeurs d'occultation des grilles sont, quant à elles, mesurées à trois positions distinctes (0, 70 et 115 mm). Ce qui permet de descendre au maximum à des flux équivalent à 30 kW/m^2 .

Le second profil, quant à lui, mesure la densité de flux autour du point focal quand la lampe est placée à sa densité de flux maximale, soit à une hauteur de 115 mm (Figure II-6). La densité de flux n'est pas totalement uniforme autour du point focal. Cependant, nous avons constaté que cette densité de flux maximale reste identique, même quand elle est mesurée avec des diamètres différents pour le capteur de puissance (2, 4 et 8 mm).

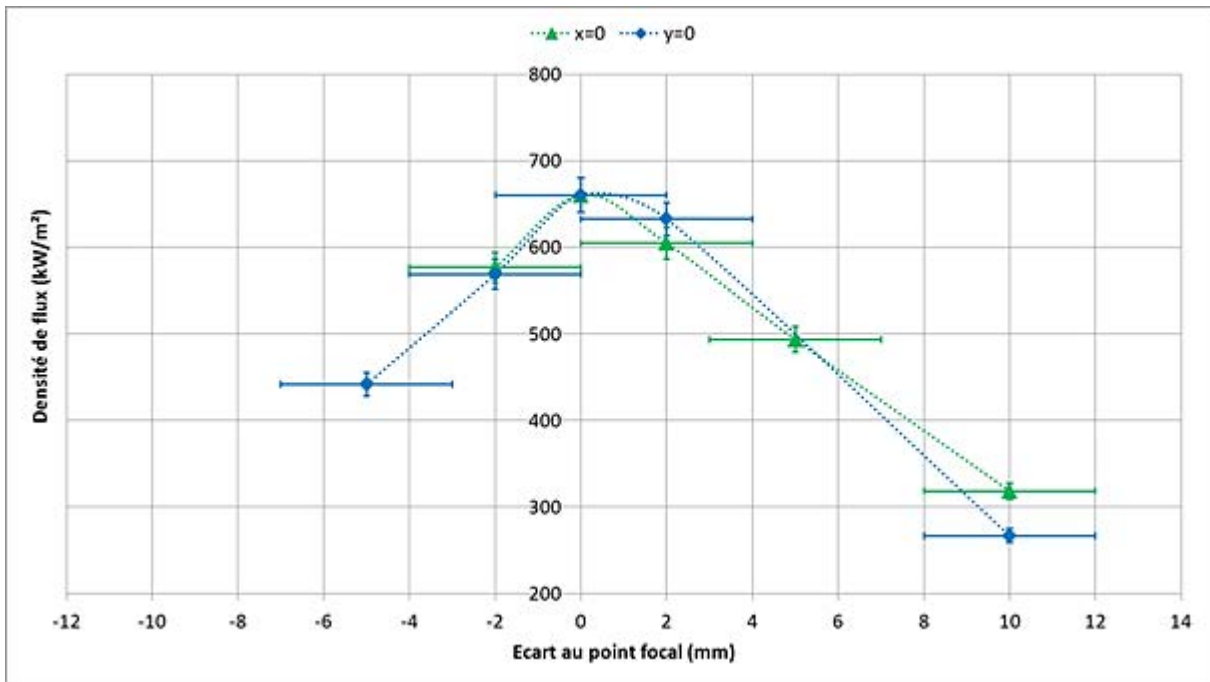


Figure II-6. Evolution de la densité de flux autour du point focal à une hauteur fixe de 115 mm (densité maximale).

Les valeurs mesurées sont utilisées lors de la modélisation de la pyrolyse de la biomasse au four à image dans les conditions de densités de flux constantes ou modulées au cours du temps.

II.1.4. Mise au point du réacteur de pyrolyse

Le réacteur de pyrolyse a subi de nombreux changements et évolutions lors de la mise au point du pilote. Il y a eu plusieurs réacteurs, ils sont toutes présentés en annexe I. Dans cette partie, seul le réacteur final et ses pièces complémentaires, indispensables pour réaliser de bonnes mesures expérimentales, sont présentés.

II.1.4.1. Réacteur final

Pour reproduire au mieux les conditions de transfert de chaleur d'un lit fluidisé, il faut que le profil de température de la pastille de biomasse corresponde au mieux à celui d'une particule injectée au sein d'un lit fluidisé. Pour ce faire, la température en surface de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pyromètre (Impac IN 5H plus).

Le choix de ce pyromètre n'est pas anodin. En effet, il mesure le rayonnement émis par une surface dans une gamme de longueurs d'onde 8-14 μm alors que la lampe émet sur la gamme de longueurs d'onde inférieure à 1,6 μm . La mesure n'est ainsi pas perturbée par la réflexion du rayonnement de la lampe. De plus, sur cette gamme de longueurs d'onde, le bois, le charbon et le noir de carbone ont quasiment la même émissivité. Néanmoins, ce pyromètre ne peut pas mesurer la température au-dessus de 900°C (Annexe I). Cette limitation n'est pas gênante dans notre cas puisque le DFB du projet Gaya est typiquement à une température de 850°C, température qu'il faut éviter de dépasser expérimentalement. Le pyromètre a un temps de réponse de 20 ms.

Un second pyromètre a également été ajouté pour mesurer la température de la face arrière de la pastille. Il a plusieurs finalités. Cette température « avale » peut-être comparée à celle prédite par le modèle. Pour des gammes de flux très faibles, il permet aussi de calculer la conductivité thermique de l'échantillon de biomasse.

Ces deux pyromètres sont placés à une distance de 30 cm de l'échantillon : le spot mesure alors un diamètre de 6 mm (donc inférieur au diamètre de la pastille de biomasse égale à 12 mm).

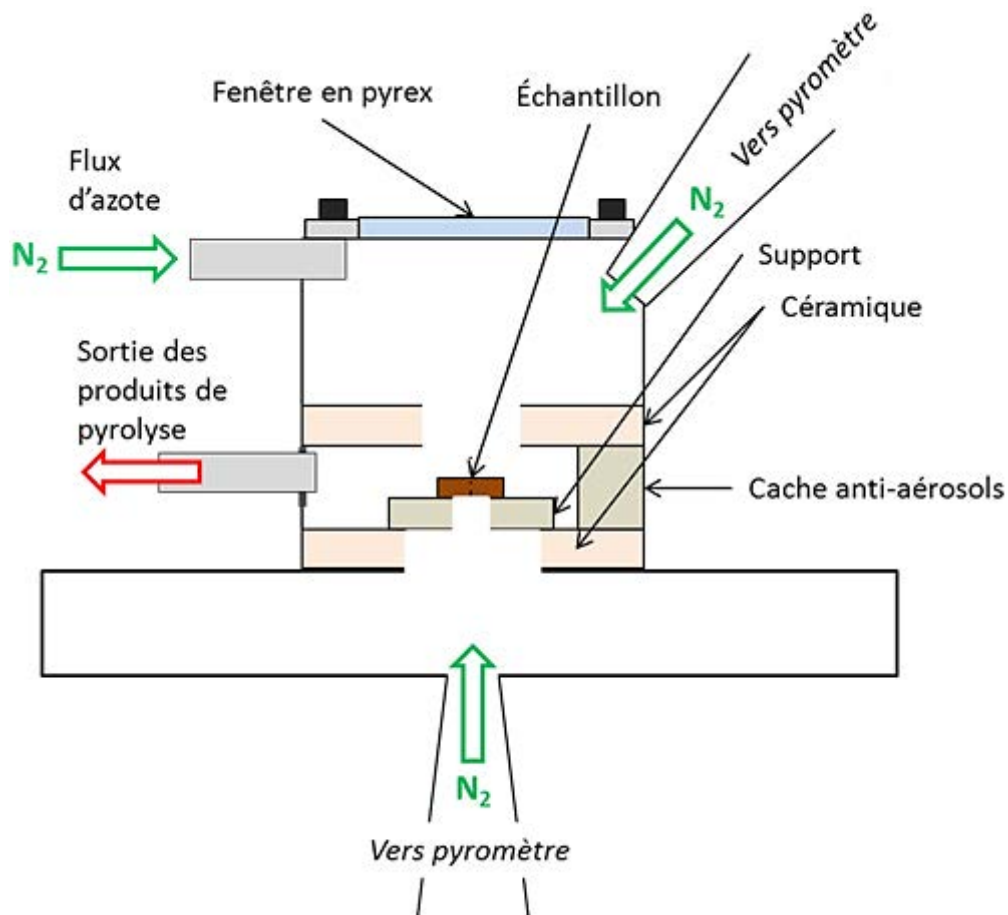


Figure II-7. Schéma du réacteur de pyrolyse au four à image (non à l'échelle pour la partie inférieure).

Cette chambre de réaction est composée d'un cylindre (hauteur : 50 mm, diamètre : 52 mm) surmonté d'une fenêtre en pyrex (diamètre : 35 mm, épaisseur : 3,3 mm). Cette partie est alimentée en gaz vecteur, ici de l'azote, en trois points (Figure II-7). Une alimentation est faite par le pyromètre du haut (0,7 NL/min) et une autre par le pyromètre du bas (0,5 NL/min) pour éviter une pollution par les aérosols et un encrassement de la lentille du pyromètre. La troisième alimentation est faite juste au niveau de la fenêtre en pyrex (1,3 NL/min). Ce balayage par l'azote évite que les aérosols ne se collent sur la paroi froide en pyrex où ils peuvent se craquer thermiquement, absorber une partie du flux de chaleur et noircir la fenêtre. La sortie des produits de pyrolyse se fait à hauteur de l'échantillon.

Lors des expériences de pyrolyse, l'ensemble (réacteur et pyromètres) est recouvert de plaques en céramique (Rescor 360H) (Figure II-8). Ces plaques évitent que l'ensemble du dispositif ne chauffe lors de l'exposition au rayonnement. Sur la plaque juste au-dessus du réacteur, un trou de 50 mm de diamètre a été réalisé pour permettre au flux thermique d'accéder à l'échantillon via la fenêtre en pyrex.

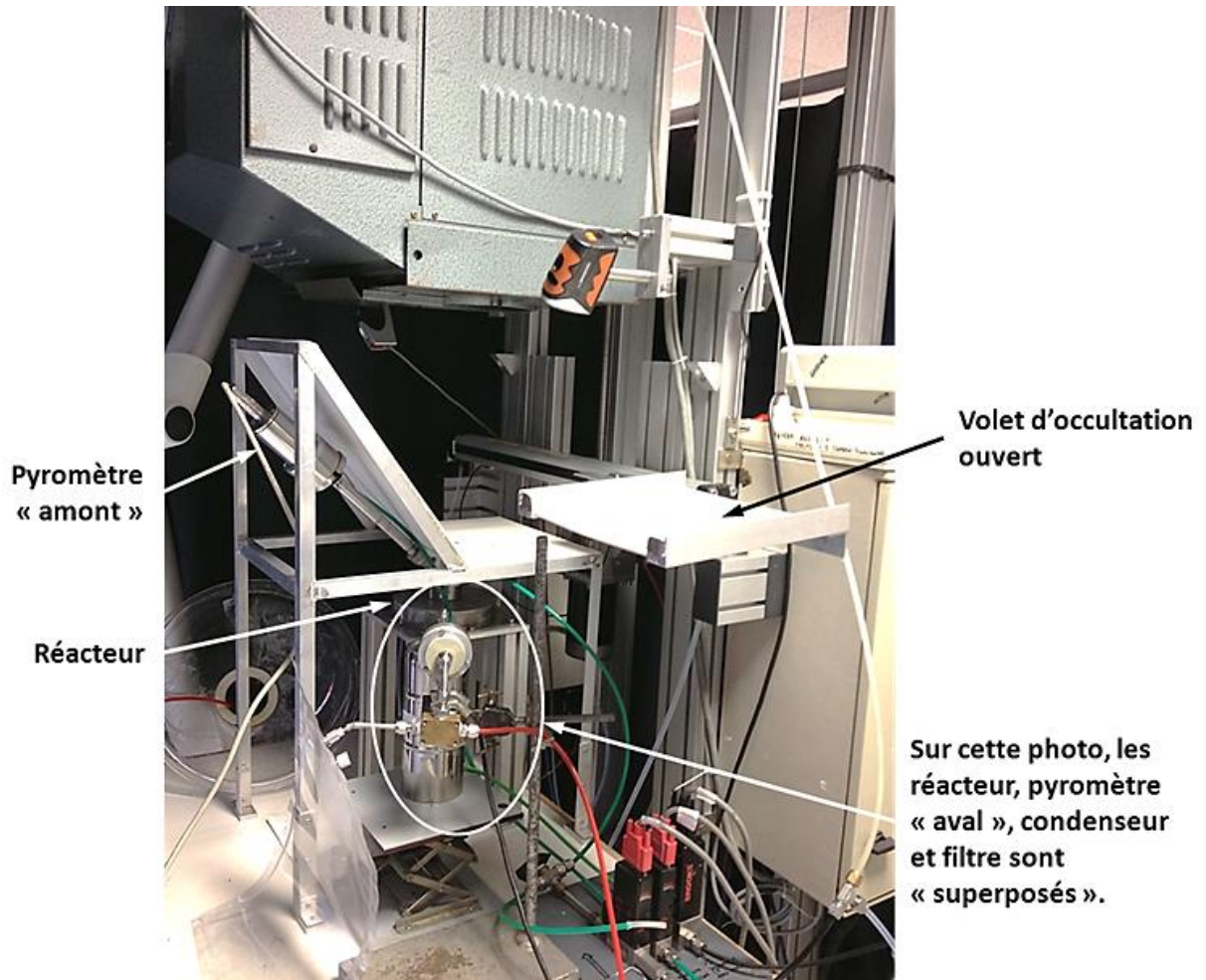


Figure II-8. Photo du montage final du four à image avec les plaques en céramique.

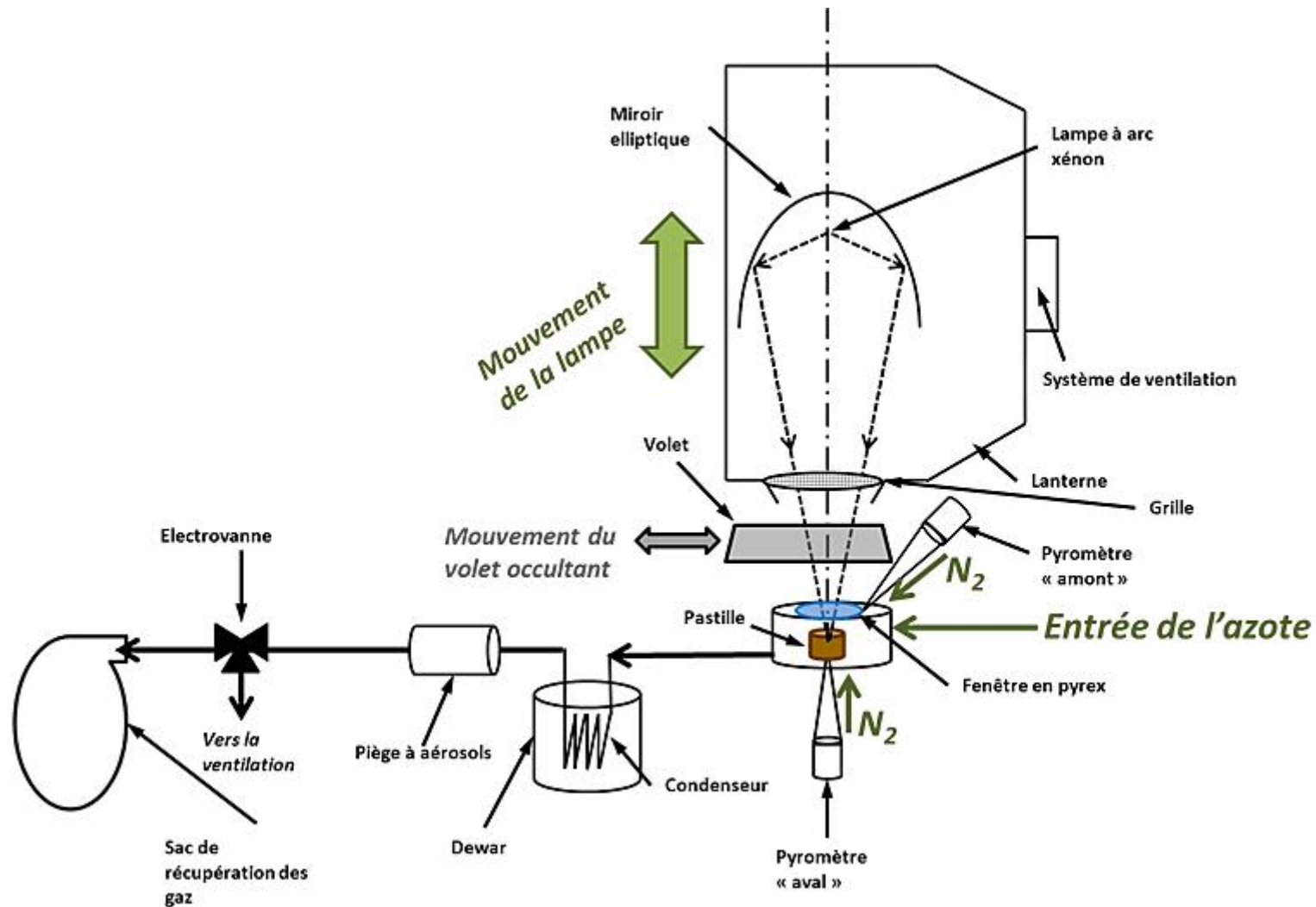


Figure II-9. Schéma du montage expérimental final à four à image.

Sur ce schéma, le cache en céramique (Rescor 360H) n'est pas indiqué afin de ne pas surcharger le dessin. Il faut noter que la grille n'est pas forcément nécessaire lors des expériences.

II.1.4.2. Pièces complémentaires

II.1.4.2.1. Pièce anti-aérosols

Une pièce en acier inoxydable a été ajoutée autour de l'échantillon de biomasse (hauteur : 10 mm, diamètre extérieur : 51 mm, diamètre intérieur : 25 mm) (Figure II-10). Elle est entièrement recouverte d'un disque de céramique percé en son centre (diamètre interne : environ 18 mm). Cette pièce est elle-même recouverte d'un morceau de filtre de quartz (Whatman) de même dimension pour augmenter la réflexion du rayonnement et éviter un échauffement de la pièce. Elle sert à éviter que les aérosols et vapeurs condensables ne circulent et ne stagnent dans le réacteur. Grâce à un effet Venturi, ces volatils sont entraînés immédiatement par le gaz d'alimentation vers la sortie.



Figure II-10. Photos de la pièce anti-aérosols.



Figure II-11. Photo du réacteur vue de dessus après une expérience de pyrolyse sans la pièce anti-aérosols.

II.1.4.2.2. Support de l'échantillon de biomasse

Le support de l'échantillon doit pouvoir supporter la pastille de biomasse, tout en minimisant le contact. Il doit également permettre de mesurer la température de la face arrière. Le support est usiné dans du silicate d'alumine qui est cuit à 1300°C. Ce matériau a été choisi pour son absence d'activité catalytique, sa résistance thermique et sa faible conductivité à haute température. La pièce est usinée par l'entreprise Finals Matériaux Avancés. Le support est une pièce circulaire (diamètre externe : 25 mm, diamètre interne : 8 mm) (Figure II-12). La surface de mesure des pyromètres utilisés est de 6 mm dans notre montage. Le diamètre central du support permet donc au pyromètre de mesurer la température de la face non exposée de l'échantillon.



Figure II-12. Photos du support d'échantillons.

II.1.5. Récupération des produits

Le dispositif expérimental prévoit aussi de récupérer l'ensemble des produits de pyrolyse dans le but d'établir des bilans de matières complets (Figure II-13).

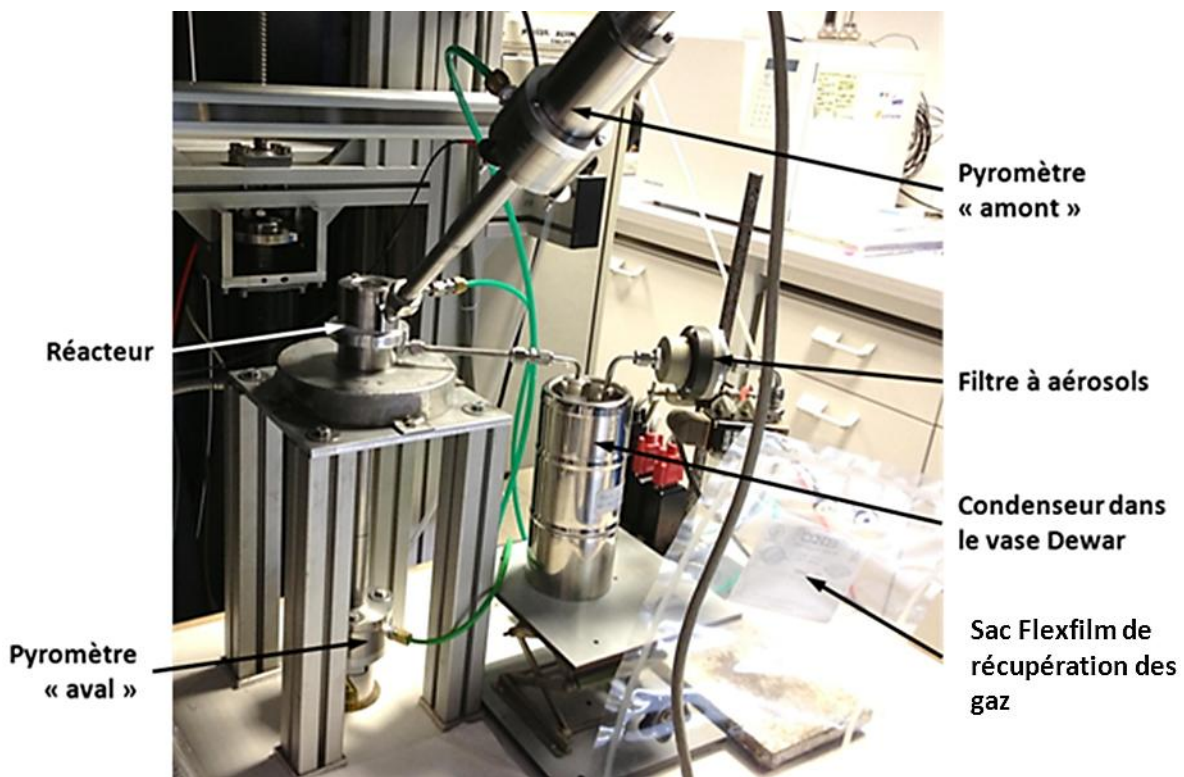


Figure II-13. Réacteur de pyrolyse et systèmes de récupération des produits (les caches céramiques ne sont pas présents pour alléger la photo).

Les produits volatils de pyrolyse sortent du réacteur via un tube en inox. Une partie des huiles de pyrolyse se condense sur ce tube. Ensuite les vapeurs condensables passent dans un condenseur. Ce condenseur est un tube en inox en forme de spirale (Figure II-14) (nombre de spires : 4, diamètre de spires : 3 cm, écart entre les spires : environ 6 mm, diamètre interne du tube : 2 mm, longueur totale : environ 23 cm). Il est plongé dans un Dewar contenant de l'isopropanol refroidi à l'azote liquide jusqu'à une température de -60°C . Le condenseur a cette forme pour qu'une partie des aérosols se colle sur les parois par force centrifuge. Le reste des aérosols sort du condenseur et est capté par un filtre en microfibrilles de verre (filtre Whatman) (Figure II-15). Le porte filtre permet de mettre un filtre de diamètre 47 mm. Avant chaque essai, les tubes métalliques sont mis à l'étuve. Ensuite, le filtre, le

tube de sortie de réacteur ainsi que le condenseur sont pesés avec une balance semi-micro (CPA225D, Sartorius). Ils le sont également après l'exposition au flux incident.



Figure II-14. Photo du condenseur.

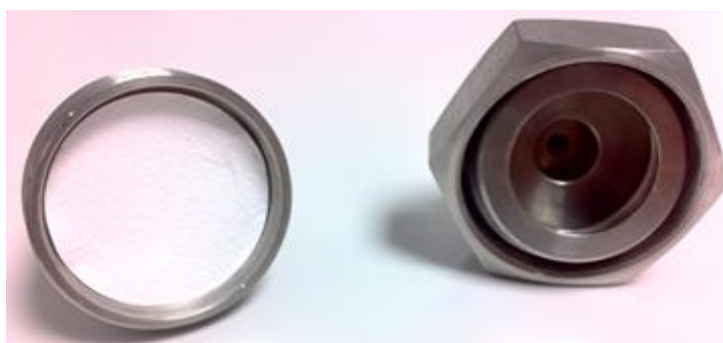


Figure II-15. Photo du piège à aérosols. En haut l'ensemble démonté avec un filtre. En dessous le piège monté, sens du gaz de la droite vers la gauche.

Après le filtre à aérosols, une électrovanne trois voies (Bürkert, 24 V continu, DN2FPN0-1) est commandée par ordinateur et permet d'envoyer le gaz soit dans un sac d'échantillonnage (Tecora, Sac FlexFilm avec 2 embouts inox, volume : 3 l ou 5 l) soit vers la hotte d'extraction. Le temps d'ouverture de l'électrovanne prend en compte le temps d'exposition de l'échantillon au rayonnement de la lampe et le temps de séjour moyen des gaz entre la sortie du réacteur et le sac d'échantillonnage (environ 400 ms). Pour éviter d'entraîner les vapeurs condensables une fois

l'expérience terminée, le débit de gaz est éteint quelques instants (environ 5 secondes) après que le volet soit fermé.

Le résidu solide quant à lui est récupéré et pesé. Dans le cas d'une pyrolyse incomplète, la couche de charbon formée sur la face exposée est séparée de la biomasse en grattant à l'aide d'une lame. Le résidu restant est repesé.

Après chaque expérience, les pièces du dispositif sont lavées à l'isopropanol et séchées à l'étuve (104°C) pendant au moins une heure. Le sac de gaz est vidé, rempli d'azote et vidé à l'aide d'une pompe. Cette opération est répétée au moins trois fois. Chaque expérience est menée sur un échantillon de biomasse vierge pendant un temps variable (temps de demi-pyrolyse et de pyrolyse complète à des flux variables). Le déroulement d'une expérience est donné dans la partie II.1.8 et le protocole complet est donné en Annexe III.

II.1.6. Méthode de caractérisation de produits de pyrolyse

II.1.6.1. Analyse de gaz

Les gaz collectés dans le sac d'échantillonnage sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_6H_6) aux moyens de deux chromatographes :

- $\mu GC4900$, Varian : ce chromatographe est composé de quatre modules (Annexe IV) et de leur détecteur TCD.
- Perichrom PR2100 : ce chromatographe est composé d'une colonne (Plot fused silica coating fused silica, 30 m x 0,53 mm, $df = 6 \mu m$) et d'un détecteur FID.

Le matériel et la méthode à suivre pour déterminer la masse de gaz sont décrits en annexe IV. Pour l'analyse GC-FID, un prélèvement est effectué à travers le septum du sac via une seringue (Hamilton Gastight, 500 μL). Pour l'analyse à la micro-GC, le sac de gaz est branché à un débitmètre et un flux de gaz (environ 50 mL/min) est envoyé dans la boucle de prélèvement de l'appareil par compression manuelle du sac. L'étalonnage des appareils a été fait préalablement dans la gamme des concentrations correspondantes aux expériences réalisées au four à image (Annexe IV).

II.1.6.2. Analyse du charbon

II.1.6.2.1. Masses volumiques apparente et intrinsèque

La masse volumique apparente $\rho_{c,app}$ du charbon est déterminée grâce à un pycnomètre avec bouchon capillaire (volume : 25 ml). Les échantillons de charbon sont préalablement recouverts d'un vernis durcisseur de masse faible. Le vernis évite que l'eau entre dans les pores lors de l'immersion de l'échantillon et évite de mesurer ce volume poreux. La masse volumique apparente est calculée selon :

$$\rho_{c,app} = \frac{m_{\text{échantillon}}}{m_{H_2O} + m_{\text{échantillon verni}} - m_{\text{échantillon verni}+H_2O}} \rho_{H_2O} \quad (II-1)$$

Où

$m_{\text{échantillon}}$: masse de l'échantillon

m_{H_2O} : masse de l'eau contenue dans le pycnomètre rempli d'eau

$m_{\text{échantillon verni}}$: masse de l'échantillon verni

$m_{\text{échantillon verni}+H_2O}$: masse de l'eau et de l'échantillon verni contenus dans le pycnomètre

La masse volumique intrinsèque $\rho_{c,int}$ est mesurée par pycnométrie à l'hélium (Micrometrics Accu Pyc 1330).

II.1.6.2.2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des échantillons de charbon formés par pyrolyse est réalisée par un analyseur CHNS-O (FlashEA 112, Eager 300, Thermo Scientific). Avant la mesure, les échantillons sont préalablement séchés à l'étuve pendant 24 heures à 104°C.

II.1.6.2.3. Teneur en minéraux

La teneur en minéraux des échantillons de charbon formés par pyrolyse a été analysée par le Laboratoire Central d'Analyse du CNRS (Solaize). Les minéraux mesurés sont le potassium, le magnésium, le calcium et le silicium. Les minéraux sont analysés par ICP après avoir minéralisé les échantillons au préalable.

II.1.6.3. Analyse des vapeurs condensables

II.1.6.3.1. Teneur en eau

Lors des expériences de pyrolyse, la teneur en eau des vapeurs condensables peut-être mesurée. Le condenseur est rincé avec de l'Hydranal Medium K, qui est dans ce cas utilisé comme solvant. La teneur en eau est mesurée par la méthode de Karl Fischer coulométrique. Les échantillons ainsi qu'un échantillon de référence du solvant utilisé sont envoyés au Laboratoire Central d'Analyse du CNRS (Solaize) où ils sont analysés.

II.1.6.3.2. Composition des composés légers

Il s'agit de l'analyse des composés légers GC-MS-FID (GC Shimadzu 2010). Tous les composés ne peuvent pas être détectés par GC du fait de leur non-volatilité et de leurs poids moléculaires. En effet, Garcia-Perez et al.[2007] ont montré que la caractérisation en GC se limite aux composés ayant un poids maximal de l'ordre de 450 g/mol. L'appareil GC-MS permet de déterminer la nature des composés. Le détecteur FID permet de quantifier les composés grâce à la méthode des carbones efficaces (Annexe IV). Une colonne (14%-Cyanopropyl-phenyl)-methylpolysiloxane de polarité faible est utilisée (DB 1701, 60 m x 0,25 mm, df = 0.25 μ m).

II.1.7. Choix des conditions opératoires

L'objectif est de représenter le gazéifieur DFB du projet Gaya. Plus spécifiquement, les particules de biomasse devraient avoir la même évolution spatiale et temporelle de température dans le DFB et lors des expériences. Dans cette partie, la mise au point des conditions expérimentales sont exposés.

II.1.7.1. Modélisation de l'évolution de température de surface de particule dans le lit fluidisé

Dans le cas industriel, il n'est pas possible de caractériser le transfert de chaleur entre la source de chaleur et la biomasse sur un unique critère, telle que la vitesse de montée en température. Dans le cas du DFB, le transfert de chaleur se fait des particules chaudes du lit (sable et olivine) vers la biomasse par convection, rayonnement et conduction. Cependant, il est possible de simplifier la densité de flux de chaleur rencontrée par :

$$\Phi = h\Delta T \quad (\text{II-2})$$

Le coefficient de transfert de chaleur h est très élevé dans un lit fluidisé. La température de la biomasse augmente rapidement et se stabilise pendant la pyrolyse [Lédé, 2010]. Néanmoins, dans

nos expériences ou lors de la modélisation, nous n'observons pas de stabilisation à cause de l'augmentation trop importante de la température. La température du résidu solide (ici le charbon) tend vers la température du lit. Le coefficient de transfert de chaleur peut alors être considéré constant. Cependant, la densité de flux de chaleur diminue parallèlement à la diminution de l'écart de température entre la particule et le réacteur. Dans le but de reproduire cette tendance, le four à image a été repensé afin de pouvoir appliquer des densités de flux élevées qui peuvent diminuer au cours du temps (voir partie II.1.2.2).

Afin de reproduire le profil de température d'une plaquette forestière dans le lit fluidisé, il faut dans un premier temps modéliser ce profil. Un simple modèle thermique à une dimension a été utilisé pour déterminer cette évolution théorique de température. Pour la mise au point du montage, dans un premier temps, le modèle ne s'intéresse qu'à une particule de charbon plongée dans le lit. Dans ce cas, seul le transfert de chaleur est pris en compte. Ce transfert est représenté par une simple équation de convection et utilise un coefficient global de transfert chaleur h .

En général, le coefficient global de transfert de chaleur est compris entre 200 et 1000 W/(m² K) dans les lits fluidisés [Agarwal, 1991][Dyrness et al, 1992][Di Blasi et Branca, 2002][Oka, 2004]. Le modèle permet de calculer l'évolution théorique de température de surface d'une particule de charbon dans le gazéifieur DFB du projet Gaya (température du lit $T_r = 850^\circ\text{C}$). Le coefficient de transfert de chaleur global est pris égal à 500 W/(m² K). La particule est une particule cylindrique (Figure II-16), la densité de flux arrive dans la direction tangentielle aux fibres du bois, l'axe « x » est le long de cette direction.

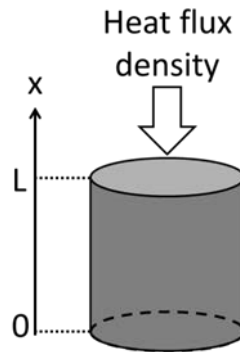


Figure II-16. Schéma de la demi particule de charbon étudiée (heat flux density : densité de flux de chaleur) [Christodoulou et al, 2012].

L'équation de conservation d'énergie est :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\text{II-3})$$

La température initiale est égale à la température ambiante et uniforme.

$$T_{(x,t=0)} = T_0 \quad (\text{II-4})$$

Au centre de la particule de charbon ($x=0$), la condition limite de symétrie est :

$$\frac{\partial T}{\partial x}_{(x=0,t)} = 0 \quad (\text{II-5})$$

A la surface ($x=L$), la condition limite est la conservation du flux de chaleur :

$$\frac{\partial T}{\partial x_{(x=L,t)}} = -h(T - T_r) \quad (\text{II-6})$$

L'équation différentielle partielle (Équation II-3) est résolue par la méthode des lignes et utilise le solveur d'Adams-Bashforth-Moulton.

Tableau II-2. Valeurs des conditions et paramètres physico-chimiques utilisés dans le modèle.

Paramètres	Valeur	Unités	Références
Cp	$420 + 2,09 T - 6,85 \cdot 10^{-4} T^2$	J/kg K	[Boutin et al, 2002]
ρ	170	kg/m ³	[Authier et al, 2010]
λ	0,10	W/(m K)	[Boutin et al, 2002]
L	$2 \cdot 10^{-3}$	M	Correspond à une demie plaquette de 4 mm d'épaisseur
h	500	W/(m ² K)	Estimé
T _r	850	°C	Température du réacteur industriel
T ₀	27	°C	Température ambiante

II.1.7.2. Mesures pyrométriques

A partir du modèle ci-dessus, il est possible à présent de comparer les températures d'une particule expérimentale et théorique. Les résultats présentés pour le charbon n'ont pas été obtenus dans la version finale du réacteur mais dans une de ses versions antérieures (Annexe I). Lors des essais sur le charbon, le réacteur était dans la configuration où la balance était incluse dans le montage et ne comprenait qu'un seul pyromètre [Christodoulou et al, 2012].

II.1.7.2.1. Essais sur du charbon

Les premières mesures pyrométriques au four à image ont été faites sur du charbon afin de s'affranchir de la production d'aérosols, problème évoqué dans la partie II.4.2.1. Le charbon utilisé est issu d'une expérience de pyrolyse totale de bois faite au four à image à une densité de flux constante (560 kW/m²).

La température de surface de l'échantillon de charbon est mesurée en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales (Tableau II-3).

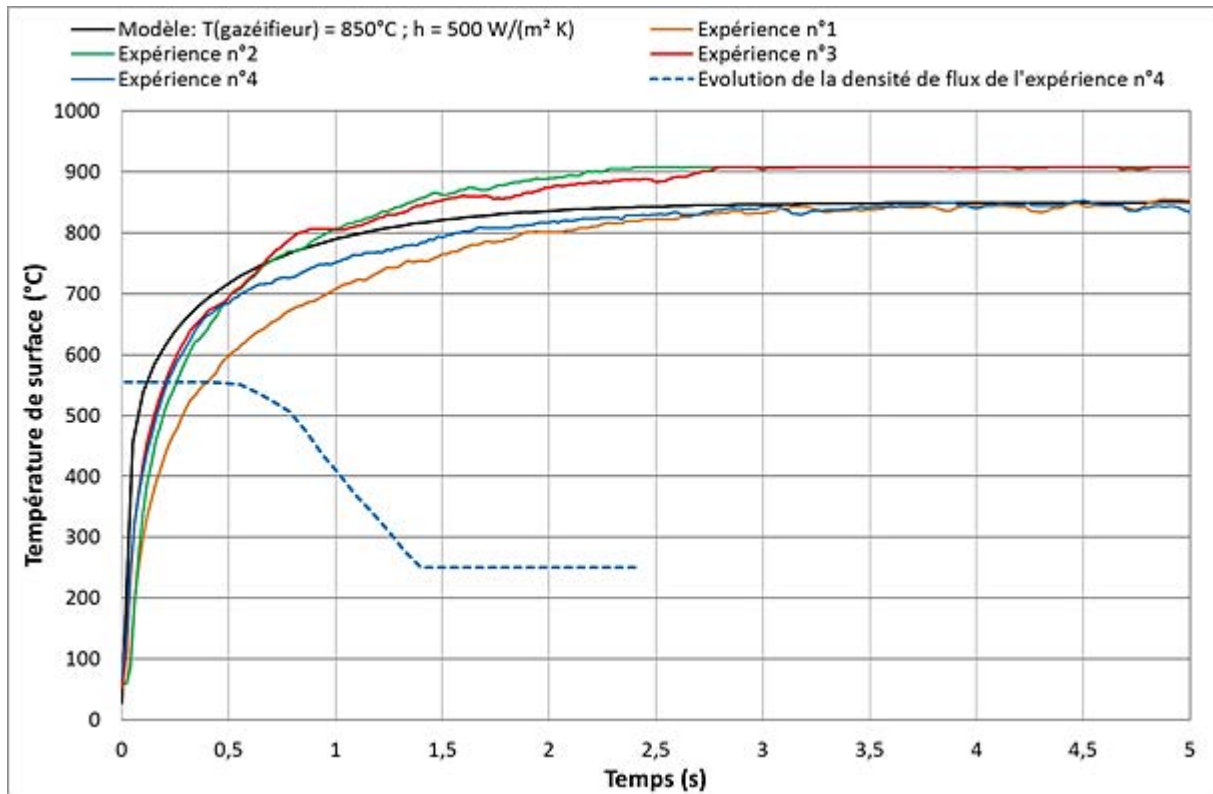


Figure II-17. Mesures pyrométriques de la température de surface d'une pastille de charbon de balsa au four à image [Christodoulou et al, 2012].

Tableau II-3. Conditions expérimentales appliquées lors des mesures pyrométriques au four à image.

Expérience n°1	La densité de flux est maintenue constante à 250 kW/m ² .
Expérience n°2 et 3	La densité de flux est maintenue constante à 560 kW/m ² .
Expérience n°4	La densité de flux est maintenue constante à 560 kW/m ² pendant les 400 ^{èmes} ms et ensuite elle diminue jusqu'à 250 kW/m ² en 1 s.

L'expérience n°1 a été menée à une densité de flux constant de 250 kW/m², à savoir le plus bas flux disponible (densité de flux minimale disponible sur cette version du pilote). La température de surface augmente lentement en comparaison du modèle, par contre au final elle tend vers la température du réacteur modélisé.

Les expériences n°2 et 3 sont menées à une densité de flux égale à 560 kW/m² (densité de flux maximale disponible sur cette version du pilote). Elles ont été réalisées à deux mois d'intervalle et la pastille de charbon utilisée a été réalisée dans les mêmes conditions. Les profils de températures mesurés sont similaires, et ils prouvent ainsi la répétabilité des mesures. La température finale des pastilles est au-dessus de la limite du pyromètre ($T_{\max} = 900^{\circ}\text{C}$), c'est pourquoi les valeurs des températures de surface stagnent à 900°C. La température de surface à cette densité de flux augmente moins rapidement que la température modélisée, mais après 400 ms, la température dépasse largement celle du réacteur modélisé.

L'expérience n°4 est menée à une densité de flux variable. Au début de l'expérience, le dispositif est positionné pour que la densité de flux soit égale à 560 kW/m². Au lancement de l'expérience, le volet occultant s'ouvre complètement après 500 ms et la lampe commence alors son déplacement. Elle passe de 560 à 250 kW/m² en 1 s. La température augmente rapidement au début, car la densité de flux appliquée est de 560 kW/m² pendant les premières millisecondes. Lors des 400 premières

millisecondes, la température augmente comme dans les expériences n°2 et 3 car la densité de flux appliquée est la même. Après 400 ms, quand la densité de flux commence à diminuer, le profil de température tend alors vers celui de l'expérience n°1 et ils se superposent au bout de 2,5 s. En effet, la densité de flux appliquée est alors de 250 kW/m^2 pour les deux expériences. Finalement, la température de surface du charbon se stabilise au bout de 3 s.

Un autre essai où la densité de flux est maintenue 1,5 s a été mené. Il n'est pas présenté ici. Le profil de température est très proche de celui observé dans les expériences n°2 et 3. L'évolution de température mesurée est supérieure au modèle et donc non intéressante dans notre cas.

À partir de ces résultats, la gamme de densité de flux qu'il est possible d'appliquer a été augmentée en diminuant la distance lampe-réacteur. Il en découle alors les valeurs exposées partie II.1.3.

II.1.7.2.2. Essais sur la biomasse

Essais préliminaires réalisés à une densité de flux constante

Des mesures pyrométriques au four à image ont été faites sur du bois de hêtre ; elles se déroulent dans les mêmes conditions expérimentales que celles citées précédemment. Le modèle utilisé pour simuler le comportement d'une pastille dans le lit fluidisé est présenté dans l'annexe II.

Afin de déterminer les gammes des densités de flux à appliquer, des essais ont été réalisés chacun avec une densité de flux constante.

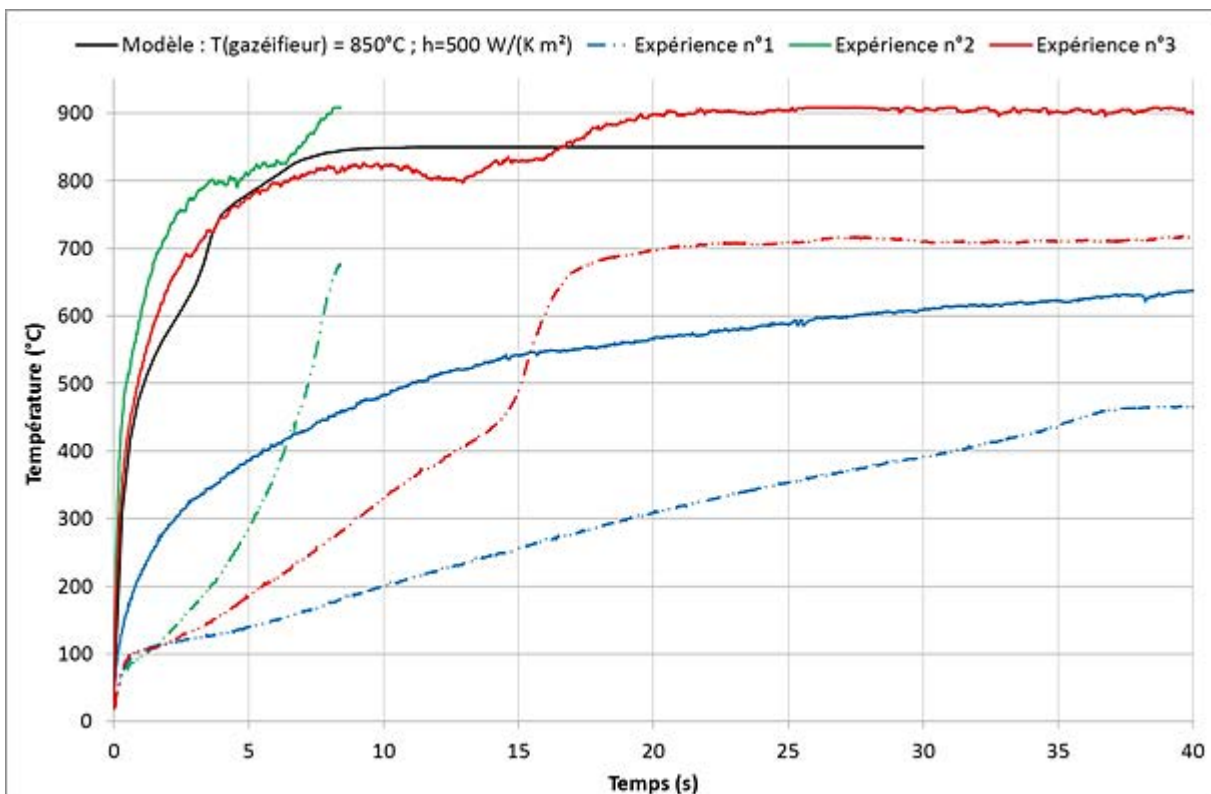


Figure II-18. . Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille de hêtre au four à image (en trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon).

Tableau II-4. Conditions expérimentales appliquées lors des mesures pyrométriques au four à image.

Expérience n°1	La densité de flux est maintenue constante à 100 kW/m ² . (Position : 0 mm)
Expérience n°2	La densité de flux est maintenue constante à 670 kW/m ² . (Position : 115 mm)
Expérience n°3	La densité de flux est maintenue constante à 450 kW/m ² . (Position : 74 mm)

L'expérience n°1 est menée à une densité de flux de 100 kW/m². La température augmente très lentement en comparaison du modèle. La température de la surface exposée tend vers 650°C et n'atteint pas la température du réacteur modélisé. À partir de ces valeurs, il est donc possible d'affirmer que la densité de flux finale doit être supérieure à 100 kW/m².

L'expérience n°2 est menée à une densité de flux de 670 kW/m², soit la plus haute densité de flux disponible. La température augmente très rapidement dans les premières 5 s et atteint 900°C au bout de 7 s. Entre 4 et 7 s, l'augmentation de température ralentit probablement à cause de l'absorption du rayonnement par les aérosols. En effet, à haute température la production des aérosols est plus importante qu'à basse température [Jarvis et al, 2010] : cette forte et soudaine production d'aérosols occulte temporairement la surface de la pastille. En comparaison du modèle, le profil ne correspond pas puisque l'augmentation de la température en surface est trop rapide. Cette densité de flux est donc trop importante, la densité de flux qui sera appliquée sur la pastille de biomasse dans les premiers instants sera comprise entre 100 et 670 kW/m².

L'expérience n°3 est menée à une densité de flux de 450 kW/m², soit une densité intermédiaire par rapport aux expériences précédentes. La température de la surface exposée a un profil d'augmentation assez similaire au modèle. Néanmoins la température dépasse les 850°C au bout de 15 s et se stabilise vers 900°C.

Les premiers essais réalisés à une densité de flux constante ont permis de balayer la gamme de densité de flux disponible sur le pilote du four à image. À partir de ces mesures de température, il semble que la densité de flux à appliquer initialement doit être de 450 kW/m² dans les premiers instants et doit être réduite à une densité de flux supérieure à 100 kW/m².

II.1.7.2.2.1. Cas du gazéifieur développé dans le projet GAYA à une température de 850°C

À partir des résultats obtenus lors des essais à flux constant, nous faisons varier la densité de flux entre 450 et 100 kW/m². Il est nécessaire à présent de déterminer la vitesse de défocalisation de la lampe du four à image afin de reproduire au mieux les conditions du lit fluidisé du projet GAYA.

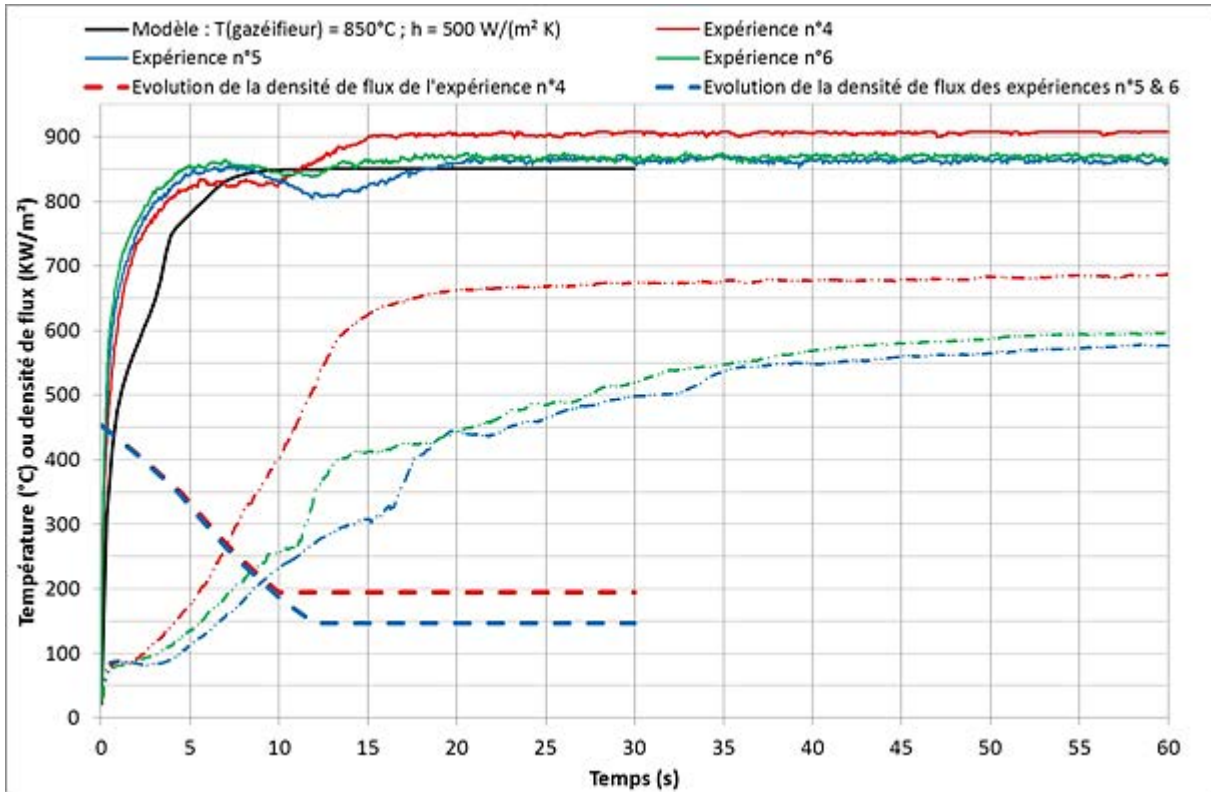


Figure II-19. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille de hêtre au four à image (en trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon).

Tableau II-5. Conditions expérimentales appliquées lors des mesures pyrométriques au four à image.

Expérience n°4	La densité de flux est maintenue constante à 450 kW/m ² pendant les 400i ^{ères} ms et ensuite elle diminue jusqu'à 200 kW/m ² en 10 s.
Expérience n°5 et 6	La densité de flux est maintenue constante à 450 kW/m ² pendant les 400i ^{ères} ms et ensuite elle diminue jusqu'à 150 kW/m ² en 12 s.

Lors de l'expérience n°4, la densité de flux varie de 450 kW/m² à 200 kW/m² en 10 s. La température à la surface de l'échantillon augmente rapidement. Elle se stabilise à 820°C quand la densité de flux appliquée passe en-dessous de 300 kW/m². Au bout de 10s, la température augmente à nouveau dès que la densité de flux se stabilise. La température de surface finit par se stabiliser à 900°C au bout de 15s. Au niveau de la face arrière de la pastille de biomasse, la température se stabilise vers 725°C au bout de 20s. La densité de flux appliquée est légèrement trop grande car la température finale se stabilise à 900°C au lieu de 850°C. La densité de flux appliquée doit donc être inférieure à 200 kW/m².

Lors de l'expérience n°5, la densité de flux varie de 450 kW/m² à 150 kW/m² en 12s. La température à la surface de l'échantillon augmente rapidement, voir un peu plus rapidement que lors de l'expérience n°4. Elle se stabilise à 850°C au bout de 5s, puis à partir de 8 s diminue jusqu'à 800°C. Cela correspond également au moment où la densité de flux appliquée passe en-dessous de 300 kW/m². À partir de 12 s, la température augmente à nouveau et finit par se stabiliser à 850°C au bout de 20 s. La mesure de la température de la face arrière est légèrement parasitée par la production d'aérosols. Pour éviter ces interférences, les débits d'azote ont été modifiés et ce problème est à présent résolu comme il sera vu dans le chapitre III.

L'expérience n°6 a été menée dans les mêmes conditions que l'expérience n°4. Les profils de températures mesurés sont similaires et ils prouvent ainsi la répétabilité des mesures. La température finale des pastilles est bien de 850°C comme dans le DFB du projet Gaya. La température cesse d'augmenter pendant quelques secondes, dès lors que la densité de flux passe en-dessous de 300 kW/m² comme nous l'avons observé durant l'expérience n°5. Cependant, le phénomène est moins remarquable et permet ainsi au profil de température de la face exposée de coller au mieux au modèle.

À partir des résultats expérimentaux exposés précédemment, il a été choisi de conserver les conditions des expériences n°5 et 6 pour simuler le comportement d'une pastille de biomasse dans un DFB à 850°C.

II.1.7.2.2.2. Cas du gazéifieur développé dans le projet GAYA à une température de 700°C

L'objectif final des expériences est d'alimenter le modèle de pyrolyse avec des résultats expérimentaux afin de corréliser des valeurs comme les constantes cinétiques. C'est pourquoi, il est important d'avoir au moins deux conditions de températures pour affiner les résultats corrélés.

D'autres essais expérimentaux sont réalisés pour déterminer la gamme de densité de flux pour reproduire le comportement d'une particule de biomasse dans un lit fluidisé à 700°C.

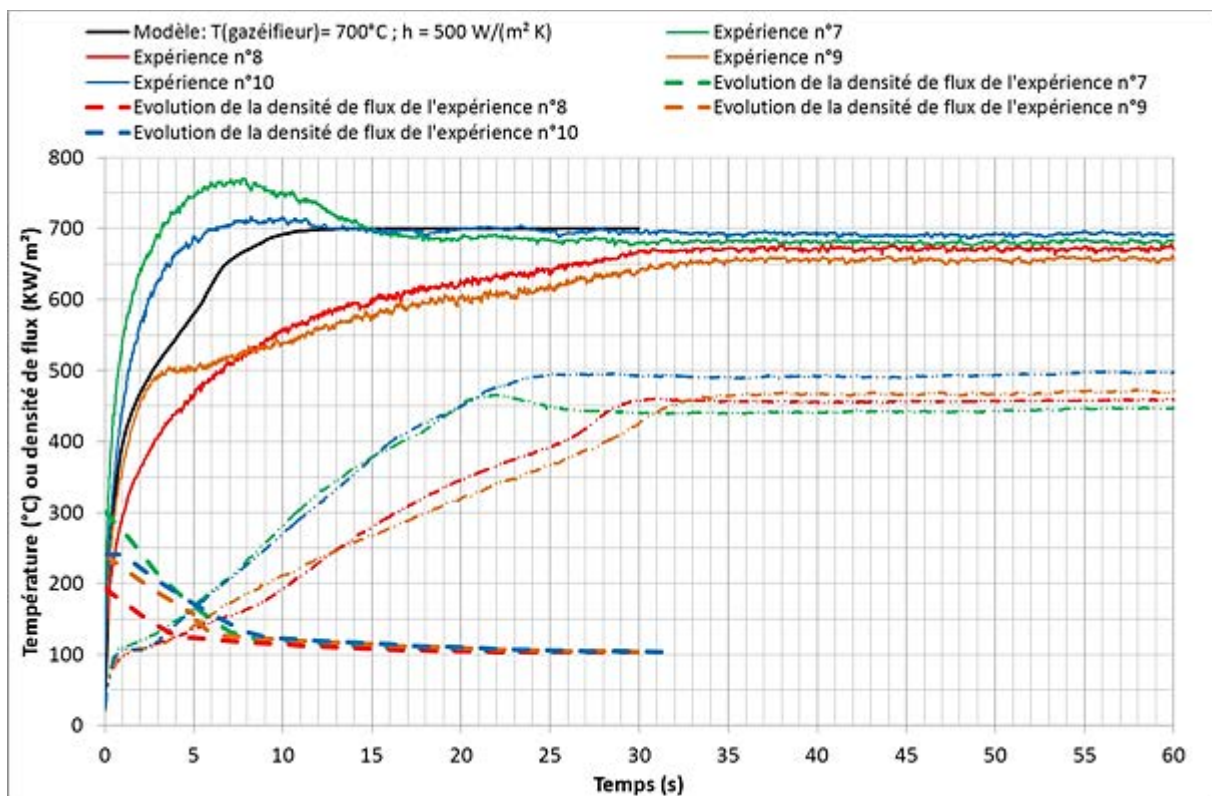


Tableau II-6. Conditions expérimentales appliquées lors des mesures pyrométriques au four à image.

Expérience n°7	La densité de flux est maintenue constante à 300 kW/m ² pendant les 400 ^{ières} ms et ensuite elle diminue jusqu'à 100 kW/m ² en 24 s.
Expérience n°8	La densité de flux est maintenue constante à 200 kW/m ² pendant les 400 ^{ières} ms et ensuite elle diminue jusqu'à 100 kW/m ² en 22 s.
Expérience n°9	La densité de flux est maintenue constante à 250 kW/m ² pendant les 400 ^{ières} ms et ensuite elle diminue jusqu'à 100 kW/m ² en 30 s.
Expérience n°10	La densité de flux est maintenue constante à 250 kW/m ² pendant les 1400 ^{ières} ms et ensuite elle diminue jusqu'à 100 kW/m ² en 30 s.

Lors de l'expérience n°7, la densité de flux varie de 300 kW/m² à 100 kW/m² en 24 s. La température à la surface de l'échantillon augmente plus rapidement que le modèle. La température atteint un maximum vers 770°C au bout de 7 s. Ensuite, elle diminue dès que la densité de flux passe en dessous de 150 kW/m². Elle se stabilise au bout de 15 s vers 670°C, proche des 700°C souhaités. Il semble que la densité de flux appliquée initialement soit trop importante car la température augmente plus rapidement que le modèle et dépasse largement la température du modèle pendant les 15 premières secondes.

Pour l'expérience n°8, la densité de flux initiale est réduite à 200 kW/m². La température de surface n'augmente pas assez rapidement, ce qui implique une densité de flux initiale trop faible. Par contre la température finale stabilise vers 700°C (Figure II-20).

Dans l'expérience n°9, la densité de flux initiale est de 250 kW/m² et diminue jusqu' à 100 kW/m² en 30 s. Le profil de température est proche du profil modélisé durant les trois premières secondes. Cependant, dès lors que la densité de flux passe au-dessous de 150 kW/m², la température de la surface exposée de la pastille augmente plus lentement. Elle se stabilise à 500°C entre 3 et 5 s et augmente lentement après. La densité de flux initiale doit être maintenue à 250 kW/m² pendant une période plus longue.

L'expérience n°10 est menée avec une densité de flux initiale de 250 kW/m² qui est maintenue pendant 1,5 s. La température de la surface exposée augmente rapidement durant les six premières secondes et se stabilise vers 700°C après. Le profil de température obtenu est proche du modèle. Nous avons aussi mené une expérience où la même densité de flux est maintenue pendant 1s, Nous obtenons les mêmes profils de température (résultats non présentés dans cette étude).

À partir des premiers résultats expérimentaux, nous avons choisi de conserver les conditions de l'expérience n°10 pour simuler le comportement d'une pastille de biomasse dans un DFB à 700°C.

II.1.8. Déroulement d'une expérience de pyrolyse

Avant l'installation du montage expérimental, les pièces où les vapeurs organiques sont susceptibles de se condenser sont pesées (support de l'échantillon, pièce anti-aérosols, tube de sortie de réacteur, condenseur et filtre du piège à aérosols). Le support est placé dans le réacteur, la lampe est montée à 105 mm (hauteur où le point focal est marqué grâce à deux pointeurs lasers fixés sur la structure de la lampe). Sur le support est déposé un morceau de papier de la taille d'une pastille de biomasse. Le support, ainsi que le réacteur, sont alors centrés de telle façon que les pointeurs (laser

rouges) marquant le point focal et celui du spot du pyromètre du bas soient confondus. Ensuite, la pastille de biomasse est récupérée de l'étuve et placée immédiatement dans un dessiccateur le temps du transport pour éviter toute reprise d'eau. La pastille de biomasse est pesée et ses dimensions sont mesurées (épaisseur, diamètre). La lampe est alors montée de 105 mm plus l'épaisseur de la biomasse. À ce moment, la biomasse est placée sur le support à l'aide des pointeurs marquant le point focal. L'ensemble du réacteur est assemblé. Le spot du pyromètre mesurant la surface exposée est centré sur la pastille de biomasse. Le balayage d'azote commence, l'inertage est fait pendant 10 minutes. Pendant ce temps, l'isopropanol est refroidi avec de l'azote liquide dans un Dewar. Le mélange est descendu à -60°C. Le condenseur est alors plongé dans le mélange froid. L'expérience peut commencer (le protocole complet est décrit en annexe III)

Après l'expérience de pyrolyse, les produits sont récupérés (gaz, goudrons et charbon). Le sac d'échantillonnage de gaz est fermé. Le condenseur est fermé en ses deux extrémités par des bouchons pour éviter l'évaporation des produits lors de leur retour à température ambiante. Les mêmes pesées sont effectuées. La pastille de résidu solide est elle-même pesée et ses dimensions sont prises. Les gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les temps d'ouverture et de fermeture du volet d'occultation sont notés. Les masses obtenues lors d'une expérience sont : la masse de résidu (bois résiduel et charbon), la masse de gaz et la masse de vapeurs condensables.

II.1.9. Formules de calculs

La perte de masse d'un échantillon est égale à la différence de masse de l'échantillon avant et après une expérience :

$$\Delta m = m_{\text{échantillon}}^0 - m_{\text{échantillon}} \quad (\text{II-7})$$

Les rendements massiques en produits de pyrolyse sont définis par :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{\text{échantillon}}} \quad (\text{II-8})$$

Avec i : gaz (G), vapeurs condensables (V) et charbon (C).

Le bilan matière théorique est défini par :

$$\frac{m_g + m_{vc} + m_c}{m_{\text{échantillon}}} = 1 \quad (\text{II-9})$$

Cependant, il est assez difficile d'obtenir des bilans de matières raisonnables ($100\% \pm 10\%$) à cause de la difficulté à récupérer les vapeurs condensables. En effet, elles se condensent sur de nombreuses parties du réacteur. Dans une partie des expériences de pyrolyse totale, le rendement en vapeurs condensables est fait par différence, comme il est fait très souvent dans la littérature :

$$Y_{vc} = 1 - Y_c - Y_g \quad (\text{II-10})$$

II.2. Description des échantillons

II.2.1. Nature de la biomasse

Le projet Gaya réalise des caractérisations sur une cinquantaine de biomasses lignocellulosiques sélectionnées sur leur nature, disponibilité, prix de revient, etc. Compte tenu des disponibilités des biomasses en France, GDF SUEZ a retenu plus spécifiquement du bois de hêtre et du bois d'épicéa.

Ce sont les deux biomasses qui seront testées, contrairement au réacteur de fluidisation de Güssing où le bois utilisé est principalement du chêne compte tenu des forêts autrichiennes.

II.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons, sous forme de plaquettes forestières, sont fournis directement par un des partenaires du projet Gaya. Afin de préparer des échantillons normalisés, il est important d'usiner ces plaquettes forestières de façon identique.

Dans un premier temps, les pastilles sont triées à la main afin qu'elles aient les dimensions suffisantes. Ensuite, elles sont poncées sur les côtés et sur une face afin de les rentrer dans un support pour le ponçage. La pastille est mise dans le moule et l'autre face est poncée. À ce stade, la pastille n'est pas circulaire mais elle a une épaisseur contrôlée ($2,25 \text{ mm} \pm 0,1$) avec deux faces parallèles (Figure II-21). Ces morceaux sont usinés par l'atelier mécanique du laboratoire pour obtenir une forme cylindrique de diamètre 12 mm.



Figure II-21. Usinage des pastilles de biomasses à différents stades.

Le choix des dimensions ($2,25 \times 12 \text{ mm}$) n'est pas anodin. Les pastilles utilisées dans Güssing ont une moyenne de 4-5 millimètres d'épaisseur étant donné que le four à image ne chauffe qu'une face d'une pastille, une demi-épaisseur de plaquette forestière est choisie pour les expériences. Le diamètre quant à lui est choisi par rapport à l'uniformité de la densité de flux, à la taille du support de la pastille, du spot du pyromètre et de la contraction volumique de l'échantillon lors de la pyrolyse rapide. En effet, le support de l'échantillon a un trou en son centre de 8 mm de diamètre, et la pastille se contracte jusqu'à 9 mm de largeur (Figure II-22). Pour que la pastille ne chute pas, ce diamètre semble être suffisant, contrairement au diamètre de 10 mm utilisé dans le four à image horizontal.

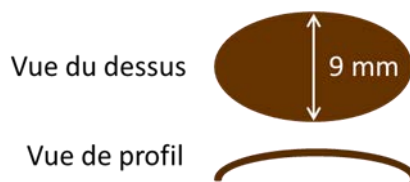


Figure II-22. Schéma non à l'échelle représentant la contraction volumique de la particule de biomasse.

Lors d'une expérience au four à image, le temps d'inertage du réacteur est de plusieurs minutes pendant lequel l'échantillon est balayé par le gaz vecteur sec (ici de l'azote). Durant l'inertage, la teneur en eau d'un échantillon qui serait humide diminuerait par séchage convectif [Le Dirach, 2008] et il serait quasiment impossible de pouvoir déterminer le taux d'humidité précis du début d'expérience de pyrolyse. Pour s'affranchir de cette contrainte, tous les échantillons sont séchés à l'étuve (24 heures, 104°C). La masse d'une partie des échantillons est mesurée avant et après séchage. La perte de masse permet de déterminer la teneur en humidité de la biomasse. Cette valeur est mesurée car l'objectif de cette thèse est de modéliser la pyrolyse des biomasses telles qu'elles seront introduites dans le lit fluidisé. Il faut connaître le pourcentage d'humidité afin de modéliser la réaction de séchage (voir § I.3.2.1). L'humidité relative d'un échantillon est calculée par le rapport :

$$\% \text{ humidité} = \frac{\text{masse biomasse humide}}{\text{masse biomasse sèche}} \quad (\text{II-11})$$

Dans l'ancien dispositif du four à image [Boutin, 2011][Auber, 2008][Kohler, 2008][Authier, 2010] les pastilles de biomasses étaient seulement séchées. Cependant, lors des premières expériences au four à image, la température de la surface exposée n'augmente pas assez rapidement (Figure II-23), l'échantillon n'absorbe pas assez rapidement le rayonnement. Par contre, lors d'expérience avec du charbon nous n'avons pas observé ce phénomène (voir partie II.1.7.2). Ce phénomène est lié à la diminution de la réflectivité de la surface lorsque celle-ci devient du charbon. Ce phénomène, spécifique au four à image, n'est pas rencontré dans un lit fluidisé et il nous a donc semblé important de diminuer artificiellement la réflectivité du bois. Pour ce faire, nous avons ajouté une couche de noir de carbone sur la face exposée. De plus, cela permet également d'avoir la même émissivité pour la face exposée des pastilles quelle que soit la biomasse. Le noir de carbone a été choisi car il est entièrement composé de carbone et permet ainsi de s'affranchir de la présence de métaux et a fortiori de catalyseur. En outre, son émissivité est quasiment similaire à celle du charbon. De plus, le carbone a l'avantage d'être inerte dans les conditions de pyrolyse. Les nouveaux profils de température sont plus proches du profil de température souhaité (Figure II-23).

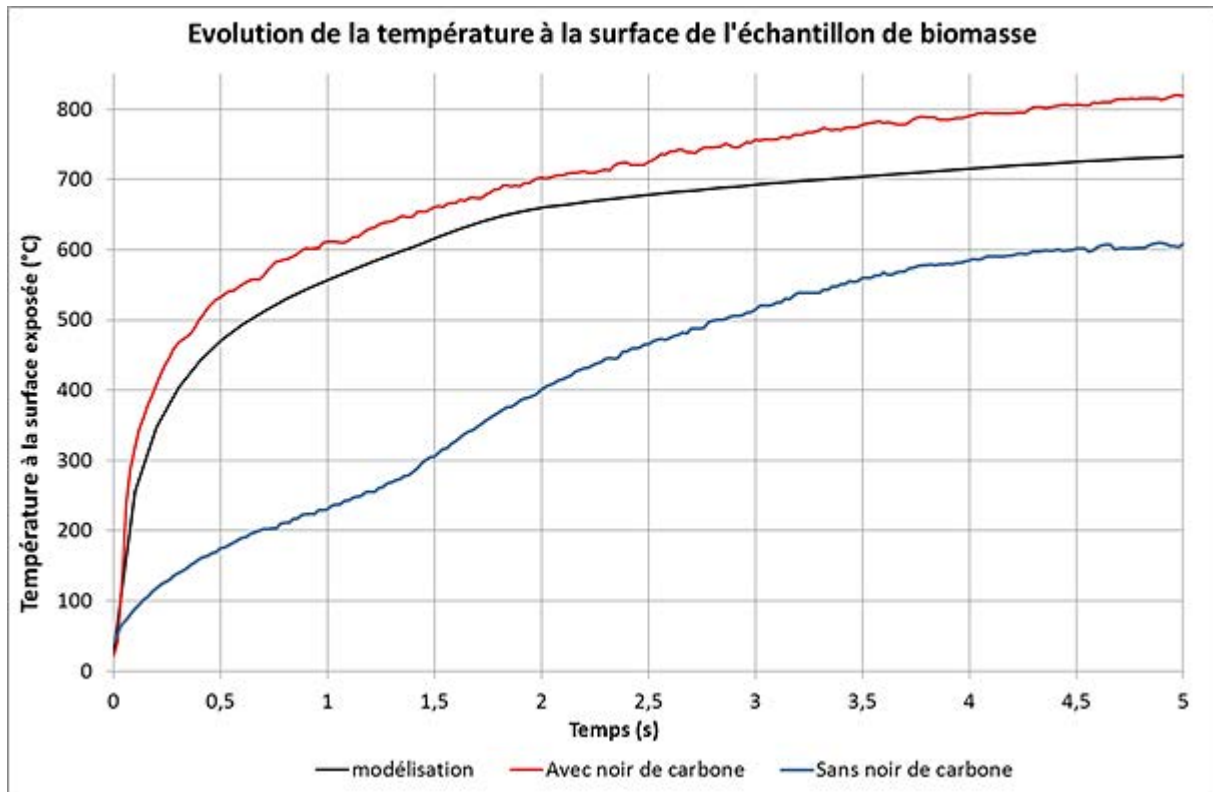


Figure II-23. Evolution de la température de la surface exposée au four à image d'une pastille de biomasse recouverte ou non d'une couche de noir de carbone.

Le noir de carbone a été appliqué de deux manières. La première méthode testée a été de poncer légèrement une face de la pastille, puis d'appliquer le noir de carbone directement. Cette méthode a un désavantage important : la couche de carbone appliquée à la surface n'était visuellement pas uniforme. Une deuxième méthode a donc été mise en place : le carbone est alors utilisé comme un pigment. Il est lié avec de l'eau distillée comme dans une peinture et est appliquée au pinceau sur l'une des faces. Cette méthode résout le problème précédent (Figure II-24) : la couche de noir de carbone est uniforme à la surface, la masse de noir de carbone appliquée est faible (1 milligramme en moyenne) (Annexe IV). Il est néanmoins important de remarquer que cette technique nécessite de passer obligatoirement par une étape supplémentaire de séchage, ce qui est le cas dans cette thèse.



Figure II-24. Evolution des formes de la biomasse.

II.2.3. Analyse de la biomasse

Tous les échantillons utilisés dans Gaya font l'objet d'analyse élémentaire et d'une analyse des teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine. Ces analyses ont été coordonnées par le FCBA de Grenoble.

Tableau II-7. Composition élémentaire et chimique des biomasses étudiées (sur masse sèche de biomasse).

Biomasse	C (%masse)	H (%masse)	O (%masse)	N (%masse)	Taux de Cendres à 550°C (%masse)
Hêtre	45,95	6,12	47,70	0,23	1,60
Epicéa	48,53	6,27	45,12	0,08	0,61

Biomasse	Lignine Klason	Cellulose	Hémicelluloses
	(%masse avec cendres)		
Hêtre	23,94	38,27	33,74
Epicéa	27,77	38,18	29,39

Biomasse	Humidité (%masse sèche)	Masse volumique apparente biomasse sèche (kg/m ³)
Hêtre	6 ± 1	733
Epicéa	6 ± 1	647

La teneur en humidité des échantillons avant séchage à l'étuve varie de plus ou moins 1%, en effet la mesure dépend du degré hygrométrique au moment de la mesure. Les valeurs de masses volumiques peuvent paraître élevées toutefois ce sont celles que nous avons obtenues par pycnométrie à eau.

II.3. Réacteur tubulaire de pyrolyse et réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux

Dans le cadre du projet Gaya, la pyrolyse primaire est étudiée via le four à image. Cependant, le modèle s'intéresse aussi au craquage des goudrons primaires dans les 300 premières millisecondes suivant leur éjection de la particule de biomasse. Pour ce faire, le montage comprenant un réacteur tubulaire de pyrolyse et un réacteur parfaitement auto-agité est utilisé. Le réacteur tubulaire permet de créer des produits de pyrolyse et le RPAA permet de craquer en phase homogène ces produits de pyrolyse.

II.3.1. Principe général

Le four à cuillère couplé au réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA) est le montage mis au point et utilisé dans le cadre de la thèse de Baumlin [2006] et sert pour l'étude du craquage thermique homogène des vapeurs de pyrolyse. L'intérêt du montage expérimental est qu'il découple le phénomène de pyrolyse et celui du craquage.

Dans un premier temps, le rendement et la composition des vapeurs et gaz de pyrolyse sont déterminés. Le réacteur de pyrolyse est couplé au RPAA qui est maintenu à la même température que le réacteur de pyrolyse. Les vapeurs de pyrolyse vont dans le réacteur parfaitement auto-agité

(RPAA) où elles sont alors craquées à haute température (entre 750°C et 850°C). Les vapeurs craquées sont condensées en sortie de réacteur, les aérosols restants sont piégés dans le filtre utilisé au four à image et les gaz finissent, quant à eux, dans un sac d'échantillonnage en Flexfilm (Figure II-25). Le détail du protocole est décrit en annexe VI.

Le réacteur ne fonctionne pas avec une alimentation continue, une plaquette de biomasse y est introduite à chaque expérience (soit environ 1 g).

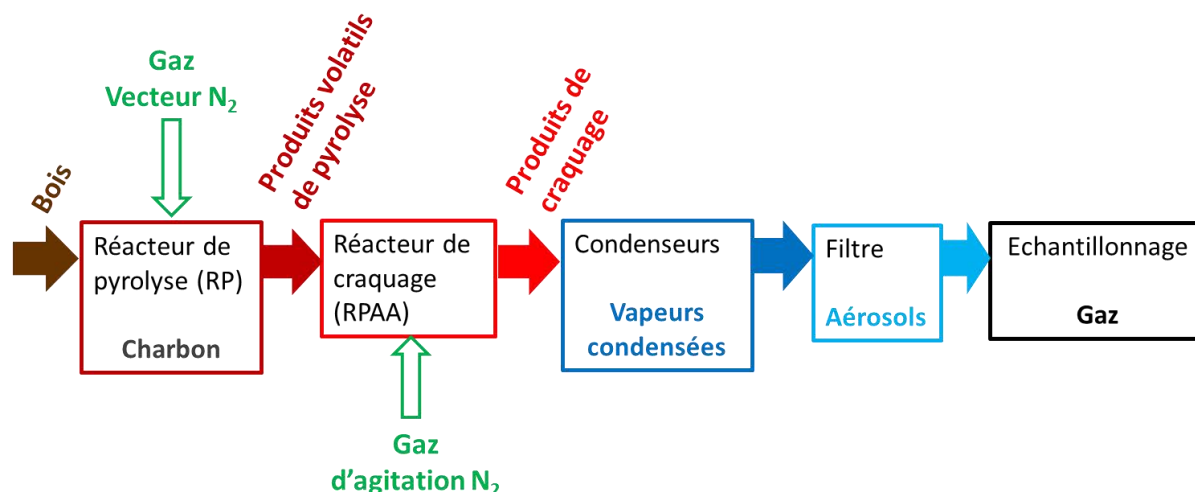


Figure II-25. Schéma de principe des expériences de pyrolyse-craquage.

II.3.2. Réacteur de pyrolyse : four à cuillère

Le réacteur de pyrolyse (RP) est un réacteur tubulaire en acier inoxydable (longueur 900 mm, diamètre interne : 22,1 mm) placé dans un four tubulaire (Carbolite, 300W). L'étanchéité du réacteur au niveau de l'embout amovible est assurée par un joint (CEFILAC, Metallo-9-24-29-2.5-INCONEL 600 -Cetigraph, 24 x 29 x 2,5 mm). La température du four est commandée par un régulateur de température (PID Eurotherm, type 201). La distribution du gaz vecteur à l'entrée du réacteur tubulaire se fait par l'intermédiaire d'une « douche » située dans l'embout dévissable, ce qui permet de bien répartir le flux de gaz. Avant le début de l'expérience, l'échantillon est placé dans une « cuillère » (L x l x h : 44 x 20 x 9 mm) à température ambiante à l'entrée du réacteur tubulaire.

Au début de l'expérience, le creuset est déplacé le long de l'axe du réacteur vers une de ses extrémités chaudes (Figure II-26). Un thermocouple (type K) mesure la température du gaz vecteur au niveau de la surface de l'échantillon. La température est lue sur un afficheur numérique. Le gaz vecteur est de l'azote dont le débit ($Q=1,5$ NL/min) est réglé par un débitmètre massique (Brooks Instruments 5850 S).

La température du gaz vecteur, mesurée au niveau de la surface de l'échantillon, est de 550°C juste avant l'introduction de la cuillère. Cette température permet de minimiser le craquage des vapeurs dans le réacteur tubulaire. Le temps de pyrolyse totale (jusqu'à la fin de la production de vapeurs) est de quatre minutes environ.

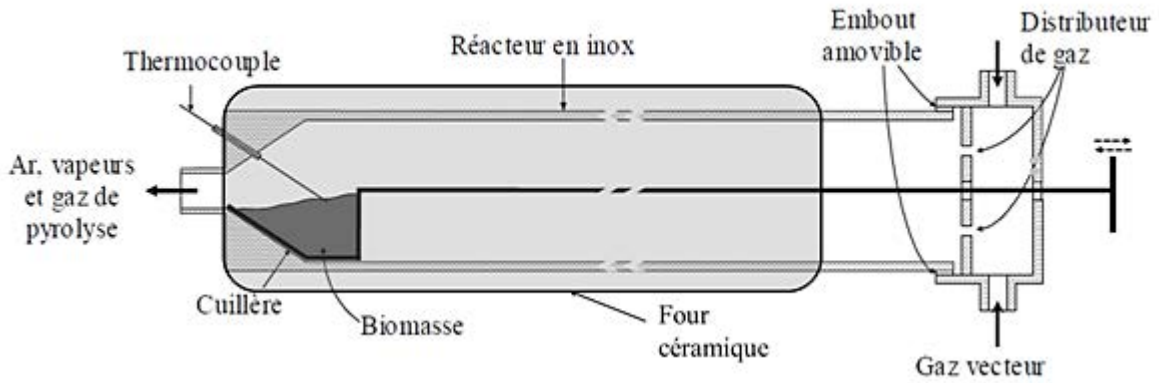


Figure II-26. Schéma du réacteur tubulaire de pyrolyse [Baumlin, 2006].

II.3.3. RPAA

En sortie du réacteur de pyrolyse, les vapeurs de pyrolyse produites, sont introduites dans le RPAA (cylindre de diamètre 50 mm, hauteur : 40 mm, volume utile : $78 \times 10^{-6} \text{ m}^3$). Elles y subissent un craquage thermique homogène à pression atmosphérique. Le tube (longueur : 10 cm) reliant les deux réacteurs est entouré d'un cordon isolant. Le RPAA en acier réfractaire (inconel) est placé dans un four (Hermann-Moritz, 3200 W). Les matières volatiles sont mélangées au sein du RPAA par les jets d'azote distribués par quatre tuyères (Figure II-27). Dans un tube central (longueur : 33 mm, diamètre externe : 3,2 mm), deux orifices (diamètre : 0,4 mm) produisent deux jets de directions opposées dans le même plan. Deux autres tubes (longueur : 23 mm), placés à mi-distance entre le tube central et les parois du réacteur sont percés d'un orifice produisant deux jets opposés dans un plan perpendiculaire au plan des jets issus de l'axe central. Le gaz d'agitation (2,5 NL/min) est préchauffé jusqu'à la température de réaction ($T_{\text{réaction craquage}}$ est de 750°C, 800°C ou 850°C) grâce au passage préalable dans un tube (longueur : 60 mm, diamètre : 6 mm) placé dans le four du RPAA.

Le temps de passage de matières volatils dans le RPAA est défini selon :

$$\tau = \frac{V_{RPAA}}{Q_{N_2}(T_{RPAA})} \quad (\text{II-12})$$

Avec $Q_{N_2} = Q_{RP} + Q_{RPAA}$

Q_{RP} : débit de gaz vecteur dans le réacteur de pyrolyse

Q_{RPAA} : débit de gaz d'agitation dans le RPAA

Les gaz formés lors de la pyrolyse sont très dilués dans le gaz vecteur (> 95 %mol), leur débit est donc négligé par rapport au débit total. Le temps de passage ou temps de séjour moyen du gaz dans le RPAA, noté τ , vaut $290 \pm 10 \text{ ms}$.

L'étanchéité du RPAA est assurée par un joint (Garlock Sealing technology, Cetigraph, 50 x 58 x 31 mm). Un courant d'azote est aussi introduit autour du couvercle pour que le joint, contenant du graphite, ne soit pas oxydé à hautes températures. Ce débit de gaz n'intervient pas dans le réacteur. La température dans le RPAA est mesurée par un thermocouple (type K) placé au niveau du couvercle (à 15 mm). La température du four est commandée via un régulateur de température (EroElectronics, type MKS).

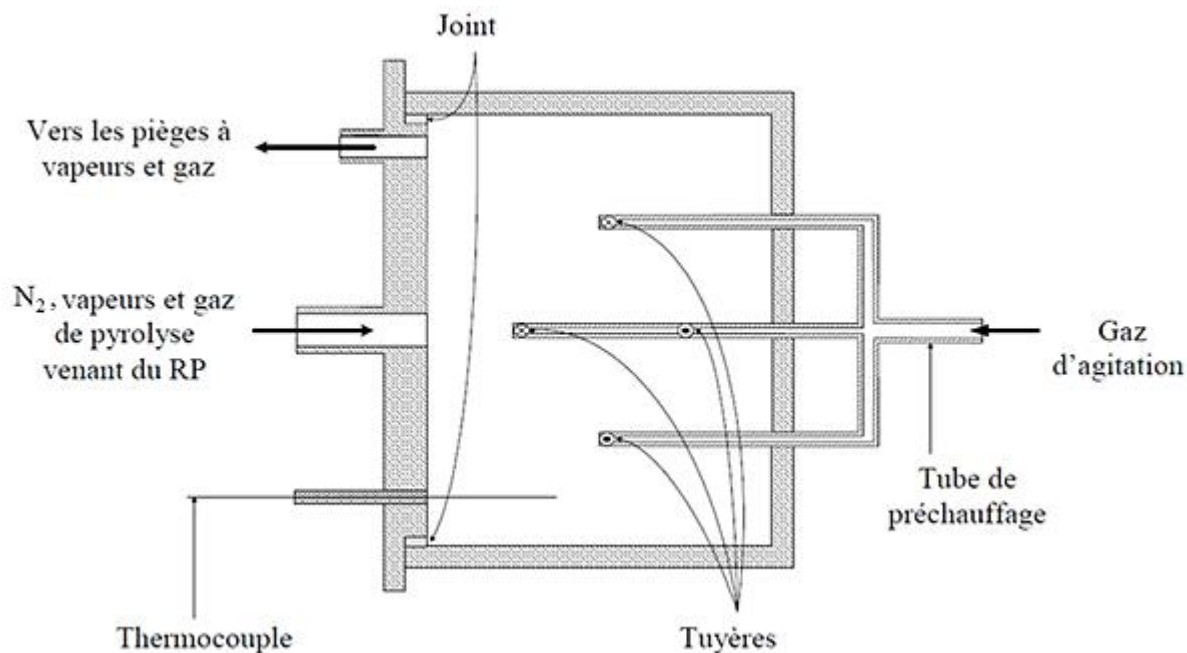


Figure II-27. Schéma du RPAA [Baumlin, 2006].

II.3.4. Dispositifs de récupération des produits

Les dispositifs de récupération des produits (gaz et vapeurs condensables) sont les mêmes dans le cas d'une expérience de pyrolyse ou de craquage homogène. Les gaz sont collectés dans un sac d'échantillonnage durant toute la durée de l'expérience.

Pour la détermination de leur masse après pyrolyse et craquage, les vapeurs sont récupérées dans deux condenseurs. Le premier condenseur est un tube en verre plongé dans un mélange eau-glace, soit un bain maintenu à 0°C. Le second condenseur est celui utilisé au four à image, il est plongé dans un Dewar contenant de l'isopropanol refroidi jusqu'à -60°C avec de l'azote liquide. Les aérosols non captés sont piégés par le filtre utilisé au four à image (Whatman GF/A, diamètre 47mm).



Figure II-28. Photo du montage expérimental couplant le réacteur tubulaire de pyrolyse (réacteur situé à gauche) et réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (réacteur situé à droite).

II.3.5. Formules de calculs

En pyrolyse, le rendement massique en produits de pyrolyse est défini par rapport à la masse de biomasse sèche introduite dans la cuillère :

$$Y_i^0 = \frac{m_i^0}{m_b^0} \quad (\text{II-13})$$

Avec i : gaz (g), vapeurs condensables (vap) et charbon (ch). Les vapeurs condensables comprennent l'eau pyrolytique (H₂O) et les goudrons (tar), tel que :

$$m_{vap}^0 = m_{H_2O}^0 + m_{tar}^0 \quad (\text{II-14})$$

En sortie du RPAA, que cela soit pour une expérience de pyrolyse ou de craquage, les rendements massiques sont définis par :

$$Y_i^S = \frac{m_i^S}{m_b^0} \quad (\text{II-15})$$

Avec i : gaz (g), vapeurs condensables (vap) et charbon (ch).

Les rendements en vapeurs organiques sont obtenus à partir des rendements en vapeurs condensables et en eau :

$$1 = Y_g^0 + Y_{vap}^0 + Y_{ch}^0 \quad (\text{II-16})$$

$$1 = Y_g^S + Y_{vap}^S + Y_{ch}^0 \quad (\text{II-17})$$

La conversion des vapeurs organiques dans le RPAA est donc égale à :

$$X_{vap} = \frac{m_{vc}^0 - m_{vc}^S}{m_{vc}^0} = 1 - \frac{Y_{vc}^S}{Y_{vc}^0} \quad (II-18)$$

Un pseudo-rendement en gaz produit dans le RPAA est aussi défini.

$$Y_i' = \left(\frac{y_i^S Y_g^S}{M_g^S} - \frac{y_i^0 Y_g^0}{M_g^0} \right) \frac{1}{Y_{vc}^0} \quad (II-19)$$

Avec $M_G^0 = \sum_i f_i^0 M_i$ et $M_G^S = \sum_i f_i^S M_i$

Où

i : H₂, CO, CO₂, CH₄, HC (C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆, C₃H₈)

y_i^0 : fraction molaire de gaz i produit par pyrolyse

y_i^S : fraction molaire de gaz i en sortie du RPAA

Y_i' : mole de gaz i produit dans le RPAA par kilogramme de vapeurs condensables à l'entrée du RPAA

La composition molaire des gaz produits par le craquage des vapeurs organiques dans le RPAA (y_i') est déduite par le calcul de Y_i' .

$$y_i' = \frac{Y_i'}{\sum_i Y_i'} \quad (II-20)$$

Chapitre III. Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre sont présentés tout d'abord les résultats des expériences permettant de reproduire et d'étudier la pyrolyse primaire dans les conditions du réacteur de gazéification du projet Gaya. Ces résultats permettent de vérifier l'efficacité du montage expérimental présenté dans le chapitre II. Les résultats obtenus sont utilisés dans le modèle développé dans le chapitre IV.

Dans une seconde partie, les résultats expérimentaux du craquage thermique des vapeurs de pyrolyse (goudrons primaires) sont présentés. Ces résultats seront incorporés au modèle final global. Ils permettent d'estimer la composition des gaz et des goudrons formés, après quelques dixièmes de secondes, dans l'environnement très proche de la particule de biomasse circulant dans le lit fluidisé de gazéification.

III.1. Pyrolyse primaire

Comme il l'est décrit dans la partie 1.7 du chapitre II, le banc d'essai « Four à image vertical » a été mis au point afin de reproduire le profil de température d'une particule de biomasse circulant dans un gazéifieur à lit fluidisé. Les résultats expérimentaux présentés dans cette partie concernent la pyrolyse rapide dite « primaire ».

III.1.1. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales utilisées (Tableau III-1) sont les mêmes pour les deux biomasses (hêtre et épicéa).

Tableau III-1. Conditions expérimentales appliquées lors des expériences de pyrolyse primaire.

Température gazéifieur simulé	Temps d'exposition maximal	Profil de densité de flux *
700°C	70 s	La densité de flux est maintenue constante à 250 kW/m ² pendant les 1400 ^{ères} ms et ensuite abaissée jusqu'à 100 kW/m ² en 30 s.
850°C	110 s	La densité de flux est maintenue constante à 450 kW/m ² pendant les 400 ^{ères} ms et ensuite abaissée jusqu'à 150 kW/m ² en 12 s.

Par la suite, les conditions expérimentales sont différenciées sur la température du réacteur de gazéification simulé. Les expériences sont nommées selon le type de profil de température qu'elles reproduisent : « T(gazéifieur) = 850°C » ou « T(gazéifieur) = 700°C ».

III.1.2. Rendements des produits de pyrolyse « primaire »

Pour vérifier la validité des rendements, il convient de calculer le bilan matière global suivant :

* La densité de flux ne diminue pas linéairement. La diminution de densité de flux est indiquée dans le chapitre II, partie II.1.7.2.

$$\text{Bilan matière} = \frac{m_{\text{char}} + m_{\text{gaz}} + m_{\text{vapeurs condensables}}}{m_{\text{bois sec}}} \quad (\text{III-1})$$

Lors des expériences de pyrolyse, seules les masses de bois et du résidu formé (charbon et bois non converti) sont mesurées directement par pesée. La masse des vapeurs condensables est obtenue indirectement (prise de masse des différentes pièces du réacteur, voir annexe III) tandis que la masse des gaz est obtenue par l'analyse chromatographique, le débit de gaz et le temps de prélèvement étant connus.

Le tableau III-2 présente les valeurs « brutes » des expériences de pyrolyse totale[†]. Les bilans sont pour la plupart compris entre 99 et 120%. Les bilans ne sont pas totalement équilibrés pour deux raisons. Tout d'abord, il existe un risque lié à l'humidité ambiante qui peut se condenser sur le piège en spirale et nous fait surévaluer la masse des matières volatiles récupérées. Pour les gaz, il existe une autre explication très simple : la présence éventuelle d'une fuite dans le montage. Ceci a pour incidence de surévaluer la concentration des gaz de pyrolyse et a fortiori leur masse.

Pour les expériences menées sur l'épicéa pour les conditions où T(gazéifieur) = 850°C, les bilans sont supérieurs à 120%. Ceci peut s'expliquer par la masse des vapeurs condensables qui semble trop élevée.

Tableau III-2. Tableau des rendements massiques (%biomasse sèche) expérimentaux de pyrolyse au four à image. Les valeurs soulignées en gras correspondent aux rendements qui ont été corrigés.

Hêtre							
T(gazéifieur) = 700°C				T(gazéifieur) = 850°C			
Char	Vapeurs condensables	Gaz	Somme	Char	Vap. cond.	Gaz	Somme
15,5%	67,2%	<u>18,1%</u>	<u>100,7%</u>	13,6%	<u>54,8%</u>	30,7%	<u>99,0%</u>
16,9%	<u>74,5%</u>	15,5%	<u>106,9%</u>	13,0%	56,9%	<u>39,9%</u>	<u>109,8%</u>
15,2%	<u>77,4%</u>	26,7%	<u>119,3%</u>	14,9%	58,1%	<u>40,1%</u>	<u>113,1%</u>
Épicéa							
T(gazéifieur) = 700°C				T(gazéifieur) = 850°C			
Char	Vap. cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. cond.	Gaz	Somme
16,0%	74,5%	<u>21,3%</u>	<u>111,8%</u>	13,7%	<u>87,8%</u>	49,6%	<u>151,1%</u>
15,8%	<u>76,8%</u>	12,9%	<u>105,6%</u>	13,2%	<u>88,7%</u>	50,5%	<u>152,4%</u>
15,0%	<u>80,2%</u>	11,1%	<u>106,3%</u>	17,4%	<u>80,9%</u>	29,1%	<u>127,4%</u>

Toutefois, pour utiliser ces rendements lors de l'ajustement du modèle, il est important que les bilans soient corrigés et ramenés à 100%. Suite aux hypothèses faites précédemment, la surestimation des matières condensables semble être la source majeure d'erreur.

[†] Les expériences de pyrolyse totale sont des expériences où la biomasse est entièrement pyrolysée contrairement aux expériences de demi-pyrolyse présentées en annexe VII.

Sur les figures III-1 et III-2, les rendements en produits sont regroupés par conditions afin de comparer le hêtre et l'épicéa.

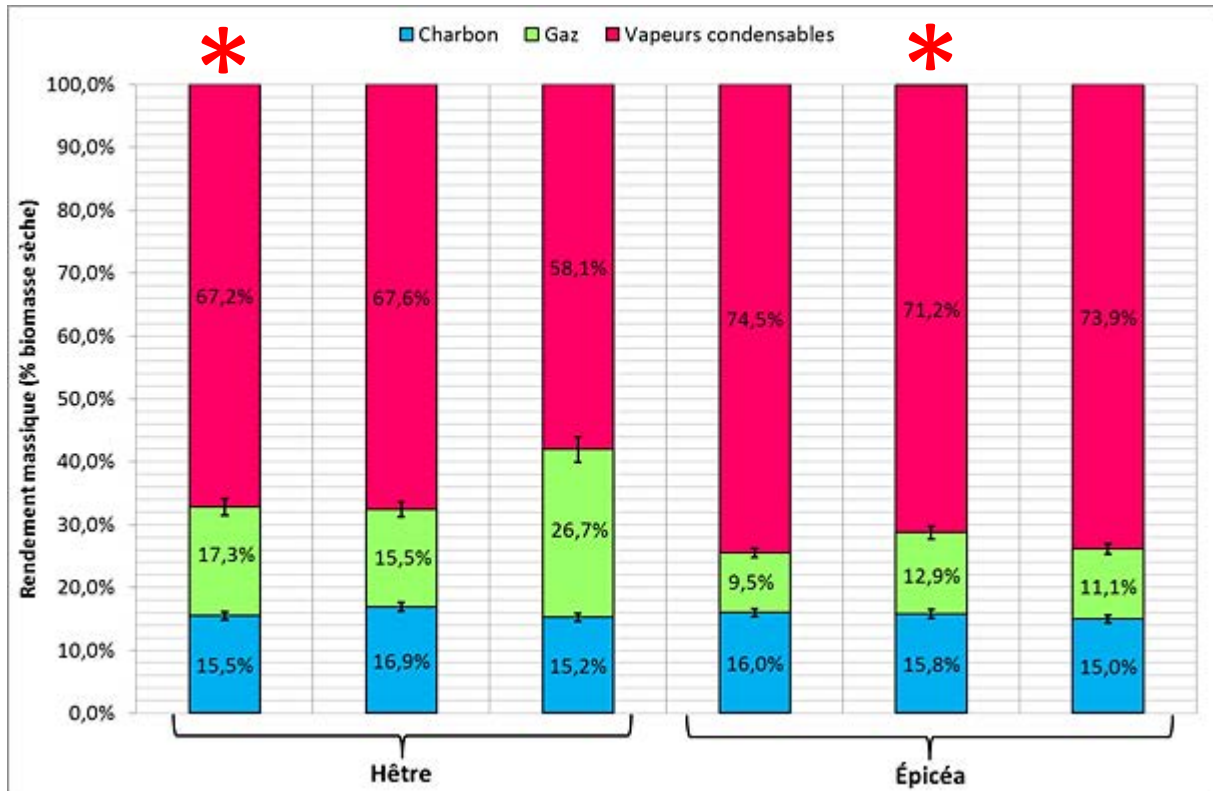


Figure III-1. Rendements corrigés sur biomasse sèche pour les expériences de pyrolyse présentées pour le cas du gazéifieur à 700°C. L'astérisque marque les expériences ayant le meilleurs bilans de matières.

D'une manière générale, pour les conditions où $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ (Figure III-1) les résultats sont proches pour les deux bois étudiés. Cependant, en moyenne sur les rendements corrigés, l'épicéa produit plus de vapeurs condensables que le hêtre (73% de moyenne pour l'épicéa contre 64% pour le hêtre) et inversement le hêtre produit plus de gaz (20% moyenne contre 11%). Le rendement en charbon (en moyenne 15,9% pour du hêtre et 15,6% pour l'épicéa) est quasiment similaire pour ces deux biomasses.

Pour les conditions où $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$, les mauvais bilans matières pour l'épicéa sont la cause principale de ces variations entre les rendements. Cependant, pour l'expérience marquée d'un astérisque rouge sur la figure III-2, les rendements sont proches de ceux du hêtre (environ 30% pour les gaz et autour de 55% pour les vapeurs condensables). Cette expérience est celle avec le « meilleur » bilan matière, nous faisons l'hypothèse qu'elle est la plus représentative même si le rendement en charbon est relativement élevé (17,4%). Dans ces conditions, nous pouvons supposer que le comportement du hêtre et de l'épicéa sont très proches pour ces conditions expérimentales.

Tableau III- 3. Résultats obtenus au four à image à 550 kW/m² sur du bois de chêne [Authier, 2010].

Biomasse	Charbon	Vapeurs condensables	Gaz
Chêne [Authier, 2010]	12,5 ± 1,4	62,3 ± 7,1	19,5 ± 8,7
Hêtre [Présente étude]	13,8% ± 1,1	56,9% ± 1,2	29,3% ± 2,3

Les résultats observés sont proches de ceux de Authier [2010] (Tableau III-3) pour une densité de flux constante et égale à 550 kW/m². Cependant, la production plus importante de charbon est due à la plus faible densité de flux appliqué. Pour les rendements en gaz ou en vapeurs condensables nos valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles de Authier [2010], ce qui rend nos rendements cohérents.

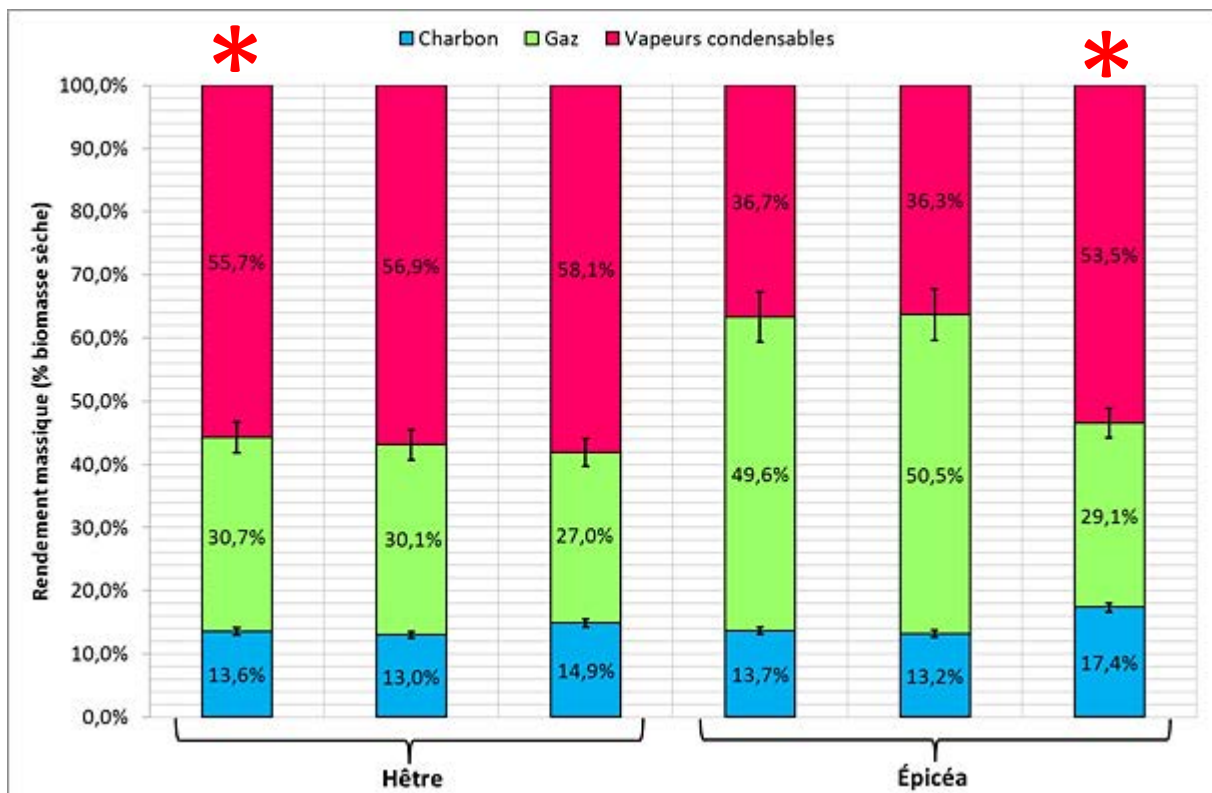


Figure III-2. Rendements corrigés sur biomasse sèche pour les expériences de pyrolyse présentées pour le cas du gazéifieur à 850°C. L'astérisque marque les expériences ayant le meilleurs bilans de matières.

Par rapport aux conditions où T(gazéifieur) = 700°C, le rendement en charbon à T(gazéifieur) = 850°C diminue légèrement de 15,7% de moyenne (sur les deux biomasses) à 14,3%. Authier [2010] et Le Dirach [2007] observent le même phénomène dans leurs expériences au four à image. L'augmentation de la densité de flux implique une augmentation rapide de la température de surface de l'échantillon, ce qui ne favorise pas la production de charbon.

De façon générale, la densité de flux appliquée influe sur la distribution des produits de pyrolyse. En comparant les figures III-1 et III-2, il est possible de constater que le rendement en charbon diminue lorsque la température simulée du gazéifieur augmente. Inversement, les rendements en gaz augmentent parallèlement à la température du réacteur. Ces observations sont en accord avec ce qu'ont pu observer Le Dirach [2007], Authier [2010] ou Di Blasi et al. [2001] lors de leurs expériences de pyrolyse d'échantillons de bois chauffés par rayonnement. Pour les matières condensables, leur

rendement semble diminuer avec la densité de flux, ce qui serait en accord avec Gronli et Melaaen [2000] alors qu'Authier [2010] ne constate pas de variation dans le rendement des vapeurs condensables. Nous pourrions expliquer que cette diminution des vapeurs condensables soit due à leur craquage partiel. Une autre hypothèse est le craquage des matières volatiles à travers la couche de charbon. Ces phénomènes s'observent quelle que soit la biomasse étudiée (hêtre ou épicéa). Cependant dans la partie III.1.3, nous n'observons pas de production accrue d'hydrogène. De plus, d'autres expériences ont été menées avec une densité de flux constante de 60 kW/m² (Annexe VII), et les rendements corrigés en vapeurs condensables sont de 63% pour le hêtre et 68% pour l'épicéa. Ces rendements sont proches des valeurs où T(gazéifieur) = 700°C. Il semble donc qu'il n'y ait pas de diminution significative entre 60 kW/m² et une variation de densité de flux comprise entre 250 et 100 kW/m² : ceci est en accord avec les observations de Authier [2010]. Par contre, à bas flux, nous observons aussi une augmentation du rendement en charbon (d'environ 19%). Cela conforte l'hypothèse que le rendement en charbon diminue avec l'augmentation de la densité de flux appliquée.

III.1.3. Gaz de pyrolyse

L'influence de la nature de la biomasse et de la température simulée du gazéifieur sur le rendement massique moyen des gaz est décrite à travers les diagrammes suivants (Figures III-3 à III-6). La composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse est présentée en annexe VII.

Dans les résultats expérimentaux suivants, le pourcentage d'erreur correspond à l'écart moyen des valeurs expérimentales par rapport à la moyenne. Cela permet de remarquer la disparité existante entre les mesures expérimentales.

La production d'hydrogène augmente légèrement entre les conditions où T(gazéifieur) = 700°C et T(gazéifieur) = 850°C. Authier [2010] et Le Dirach [2007] observent le même phénomène. Ces valeurs obtenues à T(gazéifieur) = 850°C sont cependant bien plus faibles que celles obtenues par Authier [2010] (un facteur 10 entre nos valeurs et les siennes). Cette différence peut s'expliquer par les températures plus élevées subies par le solide dans les expériences de Authier [2010] et Le Dirach [2007].

De fait, la production d'hydrogène pourrait s'expliquer par un craquage intra-particulaire des vapeurs condensables qui s'échappent à travers la couche de charbon chaude. En effet, certains auteurs tels que Boutin et al. [1997] et Broust [2003] supposent que l'hydrogène est un marqueur des réactions secondaires. Pourtant, Boutin [1999], qui a pyrolysé de la cellulose qui ne produit pas de charbon a observé tout de même une production d'hydrogène à hautes densités de flux. Sur la base de nos résultats, force est de constater que le rendement massique en hydrogène est très faible (moins de 0,05%). L'hydrogène serait donc un produit minoritaire de la pyrolyse primaire. Nous verrons par la suite qu'il n'en est pas de même pour le craquage. Lédé et al. [2002] suggèrent que la production d'hydrogène serait également issue de la conversion de composés intermédiaires liquides.

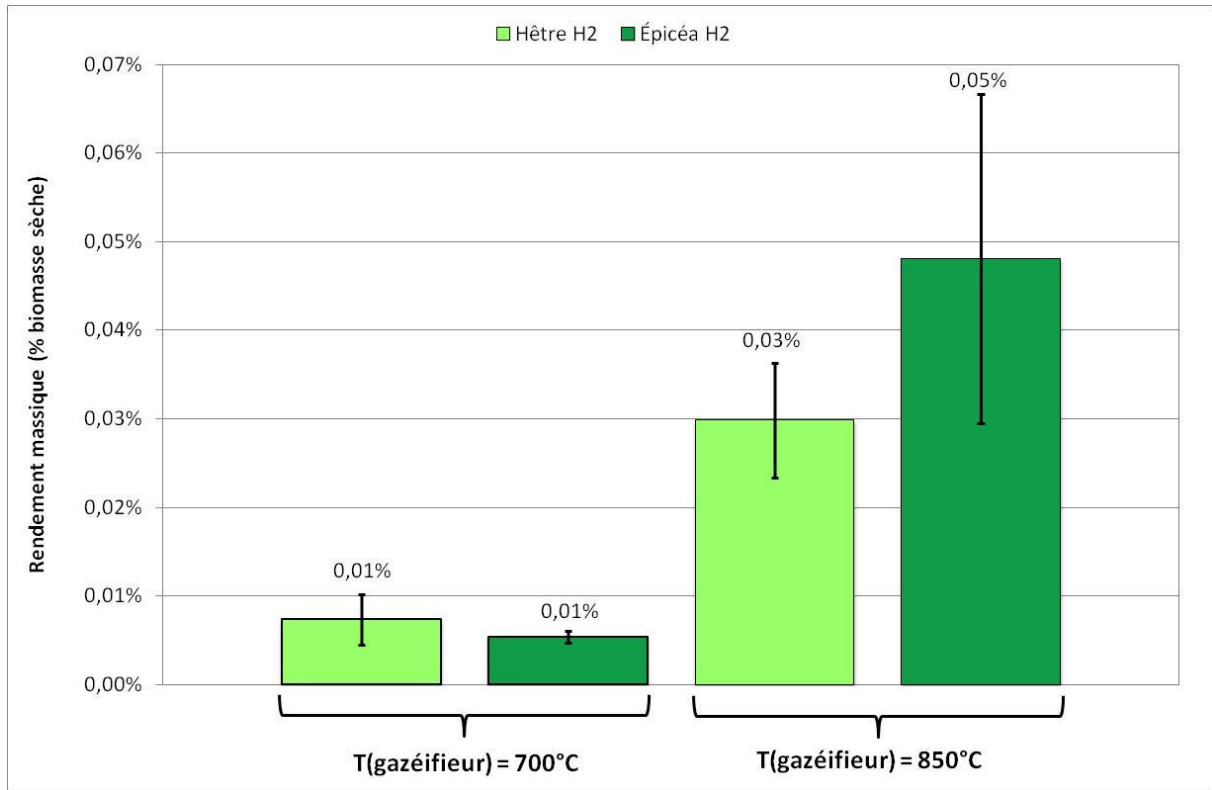


Figure III-3. Rendements massiques moyens d'hydrogène sur biomasse sèche.

Les gaz majoritairement produits lors de la pyrolyse au four à image sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, en accord avec la littérature [Chan et al, 1985] [Chan et al, 1988]. Les rendements de ces gaz augmentent (comme le rendement global en gaz) lorsque la température augmente.

Pour le hêtre, à $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$, le rendement en monoxyde de carbone est égal en moyenne à 6% et celui de dioxyde de carbone est de 10% (Figure III-4). Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature. En effet, lors d'expériences sur un four à image avec une densité de flux équivalente à 250 kW/m^2 , Chan et al. [1985] produisent environ 9% de CO et 8% de CO_2 , tandis qu'Authier [2010], pour une densité de flux égale à 170 kW/m^2 , produit 2,5% de CO et 5% de CO_2 .

Néanmoins, Authier [2010] observe les mêmes tendances que nous lorsque la densité de flux augmente entre 170 et 550 kW/m^2 . Il constate que le rendement en CO_2 augmente légèrement avec l'augmentation de la densité de flux passant de 2,5% à 5,2%. Nous le remarquons aussi sur la figure III-4 pour le hêtre (de 10,8% à 13,3%). Par contre, pour l'épicéa le rendement en CO_2 augmente de façon significative. Cette augmentation marquée (5,7% à 15,3%) peut être due aux mauvais bilans massiques des expériences à $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$ qui nous ferait surestimer le rendement en gaz.

Pour les deux espèces, les rendements en monoxyde de carbone augmentent lorsque la densité de flux augmente (passant de 6,6% à 11,8% pour le hêtre et de 4,2% à 11,8% pour l'épicéa). Authier [2010] observe une augmentation du rendement de 5% à 22,3% avec l'augmentation de la densité de flux (variation de 170 à 550 kW/m^2), ce qui est cohérent avec nos observations.

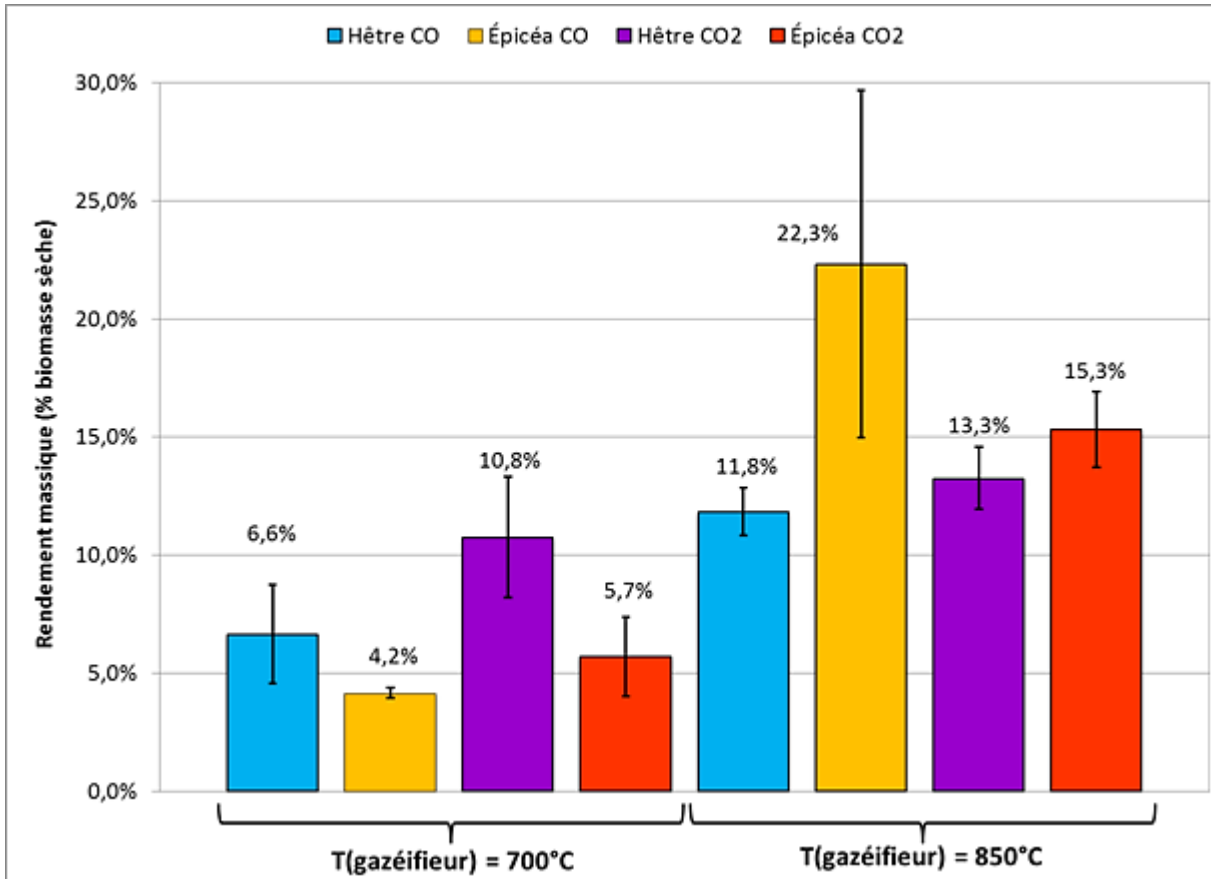


Figure III-4. Rendements massiques moyens sur biomasse sèche de monoxyde de carbone et dioxyde de carbone.

Dans les expériences à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$, la pyrolyse du hêtre produit un peu plus de monoxyde de carbone que celle de l'épicéa. Par contre, d'après les résultats expérimentaux, il semble que le rendement en dioxyde de carbone pour le hêtre soit presque doublé par rapport à l'épicéa à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ et soit légèrement inférieur à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$.

Le rendement en méthane augmente légèrement pour le hêtre lorsque la densité de flux augmente (passant d'environ 1,3% à 2%) (Figure III-5). L'augmentation de production du méthane est un peu plus importante pour l'épicéa (passant de 0,7% à 2,7%). Authier [2010] observe lui aussi une augmentation de la production de méthane : le rendement passe de 0,6% à une densité de flux constante de 170 kW/m^2 à 1,1% pour une densité de flux de 550 kW/m^2 . Il faut noter que ces gammes de densités de flux sont proches de celles appliquées initialement dans nos expériences (250 et 450 kW/m^2). Chan et al. [1985] constate lui aussi une augmentation du rendement en méthane (de 0,3% à 1,8%) avec l'augmentation de la densité de flux (de 83 à 250 kW/m^2), ce qui est comparable à nos valeurs.

Entre les deux espèces de bois, le hêtre produit plus de méthane à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ et a contrario, l'épicéa produit plus de méthane à 850°C . Cependant, si nous nous basons sur l'expérience $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ (Annexe VII), avec le meilleur bilan matière pour l'épicéa, nous constatons que les rendements en méthane sont similaires entre le hêtre et l'épicéa. Cela est aussi vrai si nous nous intéressons à leur composition volumique à cette température (13,2% pour le hêtre et 12,2% pour l'épicéa).

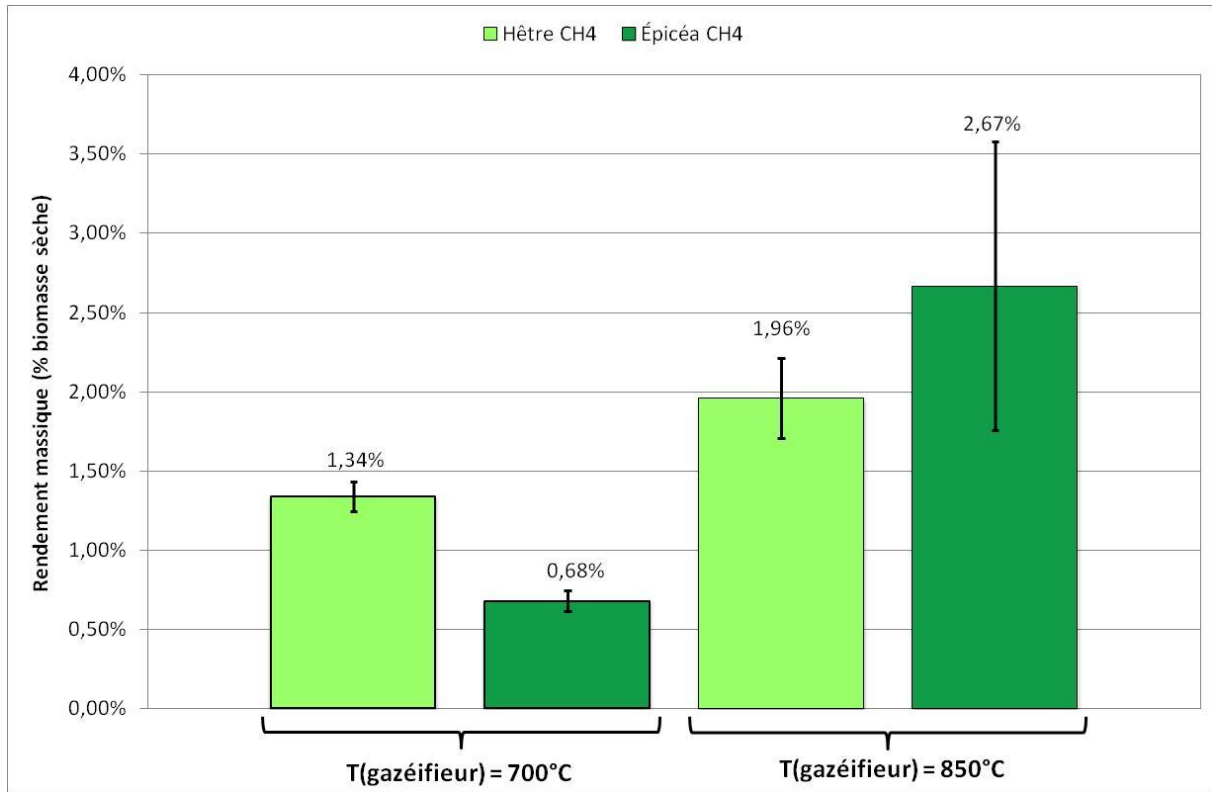


Figure III-5. Rendements massiques moyens sur biomasse sèche de méthane.

Les compositions en hydrocarbures sont assez variables d'une expérience à l'autre (Figure III-6). Cependant, de façon générale, il apparaît que l'augmentation de la densité de flux augmente de manière globale la production d'hydrocarbures légers (C_2 et C_3). À $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$, le rendement global en hydrocarbures légers passe de 1,1% de moyenne pour le hêtre et 0,7% pour l'épicéa à 2,2% pour les deux espèces. Nous observons aussi une légère augmentation de la composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse lorsque $T(\text{gazéifieur})$ augmente (Tableau III-4). D'après nos travaux (Figure III-6) et ceux de Authier [2010], l'augmentation de la densité de flux favorise plutôt la production d'hydrocarbures insaturés, notamment l'acétylène et l'éthylène au détriment d'hydrocarbures saturés. Le rendement moyen global en hydrocarbures insaturés sur les deux biomasses à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ de 0,2% et passe à 0,7% pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$.

Tableau III-4. Composition volumique moyenne des hydrocarbures légers détectés (C_2 & C_3).

T(gazéifieur) simulée	Hêtre	Épicéa
700°C	6,0%	6,3%
850°C	7,9%	6,7%

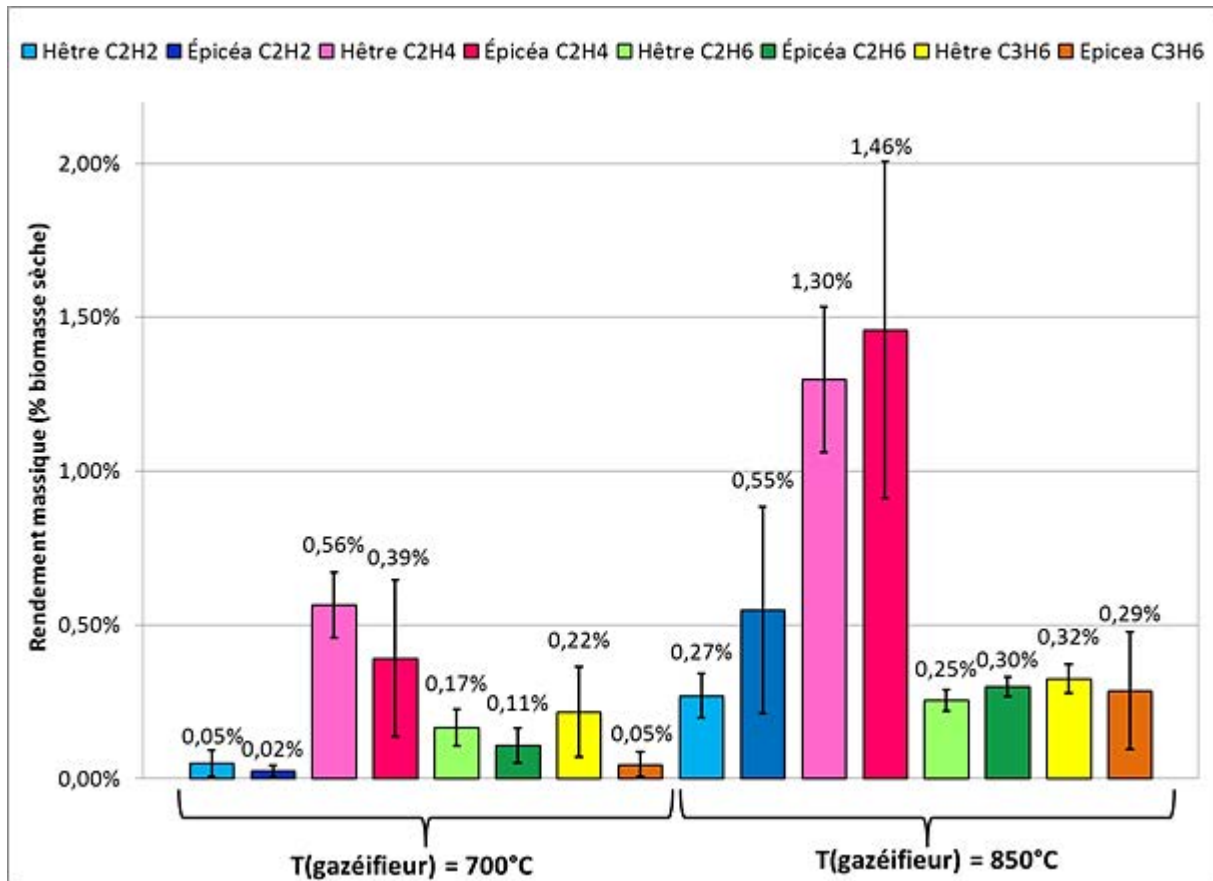


Figure III-6. Rendements massiques moyens sur biomasse sèche des hydrocarbures légers détectés (C₂ & C₃).

III.1.4. Vapeurs condensables

III.1.4.1. Composition

Les vapeurs condensables sont récupérées après pyrolyse complète d'échantillons secs. Les liquides obtenus[‡] sont solubilisés dans de l'isopropanol. Ils sont ensuite analysés par GC-MS-FID (Annexe VI). Les chromatogrammes obtenus sont présentés sur les figures III-7 à III-10. De nombreuses impuretés sont présentes sur les spectres présentés, un blanc est présenté en annexe VIII. Ces impuretés proviennent du solvant, de l'étalon interne et surtout de l'encrassement de l'appareil, malgré un conditionnement thermique préalable.

Les composés sont identifiés par comparaison des spectres de masse obtenus avec ceux stockés dans la bibliothèque informatisée de l'appareil (US National Institute of Standards and Technology) et par interprétation manuelle. Un composé peut être considéré comme identifié quand le niveau de confiance pour la comparaison entre deux spectres est supérieur ou égal à 80%. Cependant, lors de l'analyse des chromatogrammes, nous n'atteignons jamais ce niveau de confiance. Les molécules proposées dans ce qui suit ont un niveau de confiance compris entre 25 et 60%.

Les chromatogrammes suivants (Figures III-7 et III-8) sont représentatifs des analyses des huiles de pyrolyse produites pour les conditions T(gazéifieur) = 850°C (trait bleu) et T(gazéifieur) = 700°C (trait noir). La comparaison ne peut être faite directement sur les chromatogrammes car le volume de solvant utilisé varie d'une expérience à l'autre. Les masses sont obtenues par la méthode de l'étalon

[‡] Ces liquides seront appelés « huiles de pyrolyse » ou « goudrons primaires » dans ce qui suit.

interne qui sert à normer puis comparer (Annexe IV). D'après nos chromatogrammes, nous pouvons faire l'hypothèse que la composition des huiles primaires de pyrolyse au four à image reste sensiblement la même pour les conditions $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$ et $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$. Nous n'observons pas de changement évident de composition entre la pyrolyse du hêtre et de l'épicéa contrairement à Authier [2010] qui, lui, observe des changements notables lors de la pyrolyse de chêne à 170 et 850 KW/m^2 . Cependant, l'écart entre les densités de flux est plus importante que dans nos conditions (densités de flux initiales : 250 et 450 KW/m^2). De fait, nous n'observons pas de goudrons secondaires d'après la classification d'Evans et Milne [1987], alors qu'Authier [2010] observe une production d'indène à 850 KW/m^2 . Cette molécule est un marqueur de craquage thermique de goudrons. La présence de réaction de craquage lors de la pyrolyse au four à image peut expliquer la différence entre nos rendements en hydrogène très faibles et ceux de Authier [2010]. Une partie de l'hydrogène produit par Authier serait alors issu de phénomène de craquage (sans doute au sein de la couche de charbon très chaude) (voir partie III.1.3).

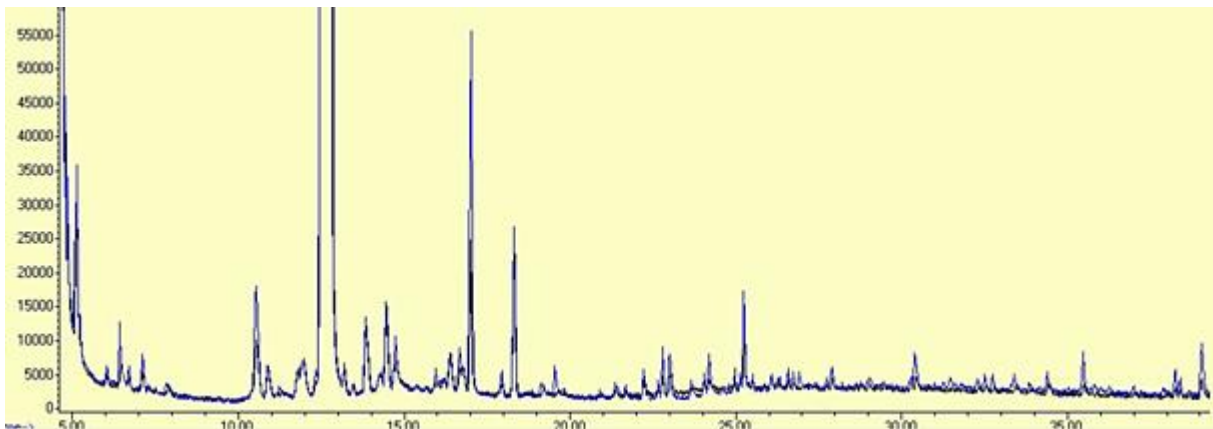


Figure III- 7. Chromatogramme (0-40 minutes) GC-FID d'huiles de pyrolyse de hêtre produites au four à image. Trait bleu $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$; trait noir $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$.

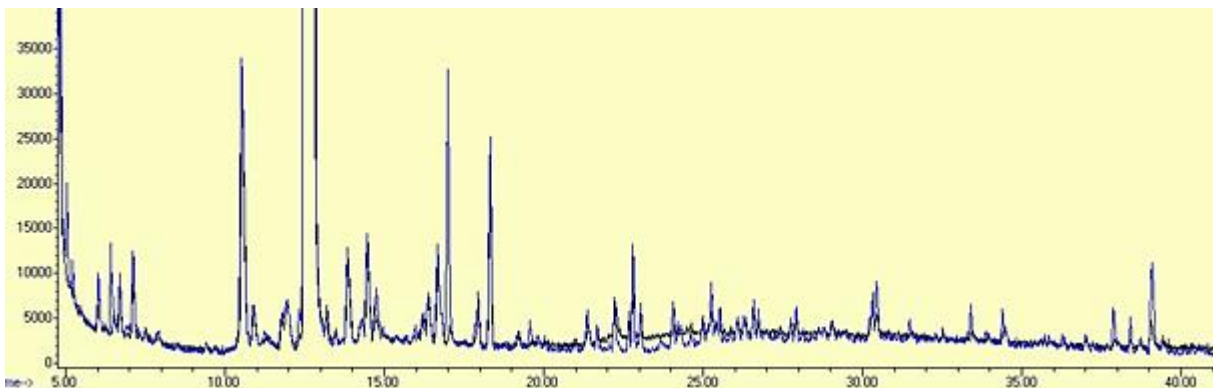


Figure III-8. Chromatogramme (0-40 minutes) GC-FID d'huiles de pyrolyse d'épicéa produites au four à image. Trait bleu $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$; trait noir $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$.

Les chromatogrammes des huiles de pyrolyse du hêtre et de l'épicéa sont comparés pour des conditions expérimentales similaires (Annexe VIII). De façon qualitative, le profil des chromatogrammes reste similaire. Cela est en accord avec les travaux de Diebold [2003] qui parle de composition d'huiles de pyrolyse « typique » pour le bois.

Suite à cette comparaison, nous discuterons uniquement des analyses des vapeurs condensables du hêtre (Figures III-9 et III-1001q). Peu de molécules sont identifiables grâce à la bibliothèque de

spectres de masses et, de plus, le niveau de confiance ne permet pas d'être certain de l'identification des molécules proposées.

L'acide acétique, l' α -methyl benzenéthanol, le 5-méthylfurfuryl alcool, l' α - β -diméthyl benzenéthanol, le 1-phényl-1,2-butanediol, le 1,3,4-diméthoxyphénol ainsi que le lévoglucosane sont des molécules typique des huiles primaires de pyrolyse [Evans et Milne, 1987][Mullen et Boateng, 2008]. Cela nous permet de confirmer que les vapeurs condensables produites au four à image sont des huiles primaires. De plus, nous n'avons pas trouvé des molécules marqueur de craquage tels que l'indène et le naphthalène.

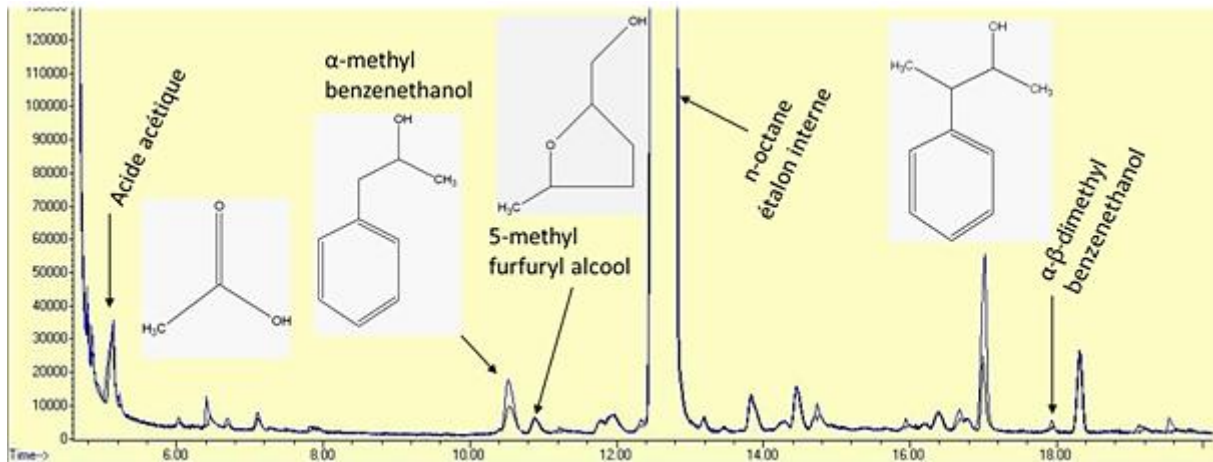


Figure III-9. Chromatogramme (0-20minutes) GC-FID d'huiles de pyrolyse de hêtre produites au four à image. Trait bleu T(gazéifieur) = 850°C ; trait noir T(gazéifieur) = 700°C.

L'identification du pic du 1-methylallylphenylether est incertaine. Cette molécule pourrait appartenir à ce qui est généralement nommé lignine pyrolytique. Cependant elle n'appartient pas à la composition « typique » d'huiles de pyrolyse d'après Milne et Evans [1998].

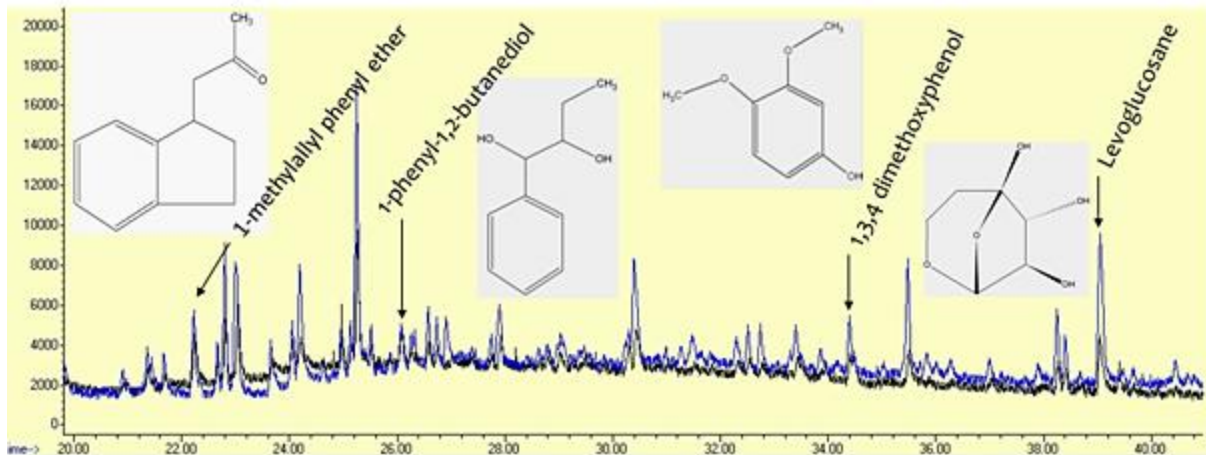


Figure III-10. Chromatogramme (20-40 minutes) GC-FID d'huiles de pyrolyse de hêtre produites au four à image. Trait bleu T(gazéifieur) = 850°C ; trait noir T(gazéifieur) = 700°C.

III.1.4.2. Rendement en eau

Pour déterminer le rendement en eau issue de la pyrolyse de bois sec les huiles, condensées dans le piège sont solubilisées dans du Medium K (solvant Karl Fischer utilisé pour les huiles de pyrolyse). Ensuite elles sont analysées par la méthode de titration de Karl Fischer. La récupération des vapeurs étant délicates, il est important de rester critique à l'égard des valeurs présentées. En effet, elles ont

été calculées à partir des rendements corrigés des vapeurs condensables. Les barres d'erreurs présentées sur la teneur en eau représentent l'erreur expérimentale. L'erreur indiquée sur la teneur en vapeurs organiques correspond à l'écart à la valeur expérimentale non corrigée.

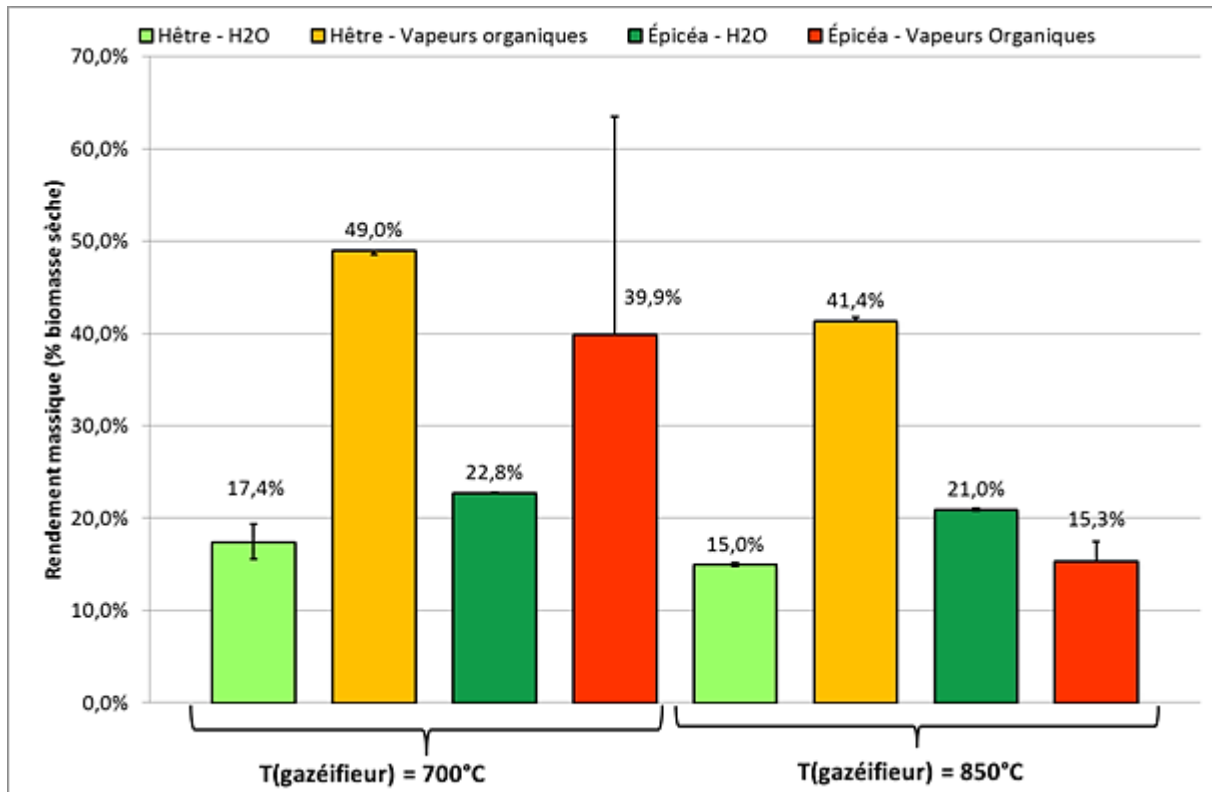


Figure III-11. Rendements en eau obtenus expérimentalement et rendement en vapeurs condensables calculés à partir de ces valeurs (% biomasse sèche).

Dans notre cas, le rendement semble très légèrement diminuer avec l'augmentation de la densité de flux initialement appliquée. Authier [2010] observe le phénomène inverse mais, compte tenu des erreurs expérimentales et de la difficulté à récupérer les huiles, nous pouvons considérer dans notre cas que la quantité d'eau produite ne varie pas pour nos conditions de pyrolyse rapide. Ces rendements en eau représentent une teneur des vapeurs condensables de 26,4% pour le hêtre quelle que soit la température. Pour l'épicéa, la teneur en eau est de 57,8% à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ et de 36,3% à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$, ce qui représente des valeurs très importantes. La grande erreur expérimentale (mauvais bilans massique) présente sur ces expériences ne rend donc pas pertinent les teneur en eau des vapeurs condensables sur l'épicéa.

Mohan et al. [2006] et Oasma et Meier [2002] constatent en général une variation de la teneur en eau comprise entre 15 et 30% pour les vapeurs condensables de pyrolyse rapide ; Lédé et al. [2007], quant à lui, constate une variation comprise entre 10 et 20%. Les résultats de la littérature sont donc en accord avec nos valeurs expérimentales.

III.1.5. Charbon

Les charbons sont récupérés après pyrolyse pour être analysés. Dans ce paragraphe sont inclus aussi les résultats d'analyse des charbons issus du réacteur tubulaire de pyrolyse. Ils permettent de comparer l'influence du type de pyrolyse sur la nature physico-chimique du charbon.

III.1.5.1. Composition élémentaire

La composition élémentaire des charbons est résumée dans la figure III-12. La composition des biomasses est également indiquée à titre indicatif. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons préalablement séchés.

La teneur en carbone augmente avec la température. Inversement, la teneur en oxygène diminue. La teneur en hydrogène quant à elle semble diminuer légèrement.

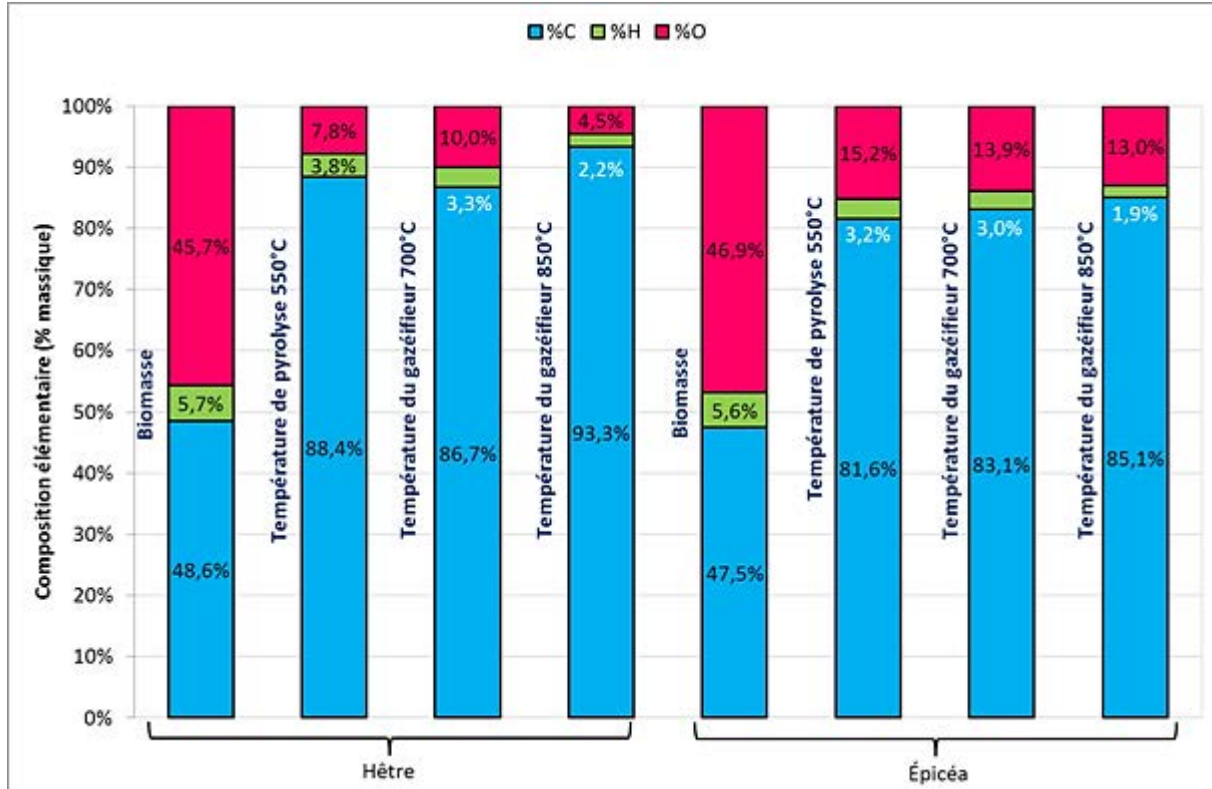


Figure III-12. Composition élémentaire du charbon et de la biomasse sans cendres.

La composition élémentaire des charbons est de l'ordre de grandeur de celle couramment obtenue par pyrolyse de biomasse lignocellulosique entre 450 et 600°C [Mauviel et al, 2009][Neves et al, 2009]. Les teneurs en carbone du charbon sont comprises entre 78 et 83% pour les expériences au four à image ; Authier [2010] a trouvé une composition de 82,6% en carbone et 2,5% pour l'hydrogène pour une densité de flux de 170 KW/m² et une composition de 87,3% en carbone et 1,7% pour l'hydrogène pour une densité de flux de 550 KW/m². Ces résultats sont cohérents avec nos valeurs.

III.1.5.2. Contraction volumique

Lors de chaque expérience de pyrolyse au four à image, l'épaisseur et le diamètre des pastilles sont mesurés avant et l'épaisseur seulement après pyrolyse. La contraction volumique considérée ici ne prend en compte que l'épaisseur de la pastille. Cependant, pour les pastilles de hêtre, nous avons également observé expérimentalement une contraction volumique plus importante dans le sens orthogonal au flux de chaleur radiatif et dans le sens perpendiculaire aux fibres (Figure III-13).

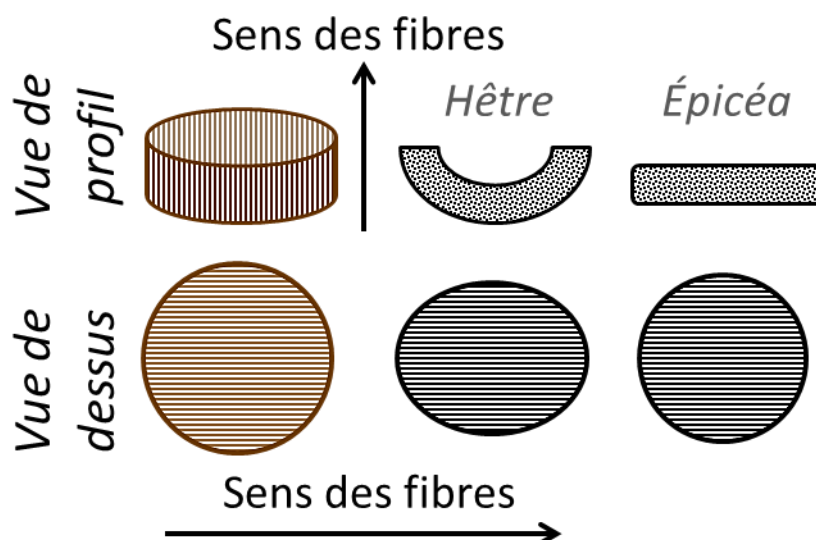


Figure III-13. Contraction volumique selon le sens des fibres du bois (à gauche : le bois, à droite : le charbon)

Lors des expériences au four à image, nous observons une contraction volumique plus ou moins sévère selon l'échantillon et la température. Cependant, d'une manière globale les biomasses subissent en moyenne la même contraction volumique aux mêmes conditions expérimentales : 10% de contraction volumique moyenne à $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$, 32% pour le hêtre et 35% pour l'épicéa à $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$ (Figure III-14).

À partir de ces résultats, la contraction volumique du hêtre ou de l'épicéa augmente à mesure que la densité de flux initiale augmente. Toutefois, il est difficile de mesurer avec précision l'épaisseur du charbon qui a tendance à se déformer sous une légère pression. Pour une pyrolyse plus lente, au four tubulaire ($T_{\text{pyrolyse}} = 550^{\circ}\text{C}$), nous n'observons pas de contraction volumique. Le charbon de pyrolyse a visuellement la même taille et la même forme que la biomasse (hêtre ou épicéa) initialement introduite. À $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$, il est possible d'observer qualitativement que le charbon a « explosé » sous la pression des vapeurs, alors que le charbon ressemble plus à la biomasse initiale à $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$. La contraction volumique dans le sens orthogonal au flux de chaleur radiatif varie entre le hêtre et l'épicéa ce qui est sûrement une conséquence des différences anatomiques entre les deux essences [Hillis, 1985].

Par comparaison, Di Blasi et al. [2001] ont pyrolysé différentes essences de bois en chauffant par rayonnement, avec des gammes de densités de flux plus faibles que les nôtres ($28\text{-}80\text{ kW/m}^2$). Pour de faibles densités de flux (inférieure à 40 kW/m^2), ils observent un rétrécissement allant jusqu'à 15% pour le bois de hêtre et aucun rétrécissement remarquable pour les bois résineux tel que l'épicéa. En revanche, à plus hauts flux, ils observent un gonflement de la particule, surtout pour les résineux. Ils supposent que le gonflement est dû aux surpressions intra-particulaires lors de la formation rapide des produits volatils de pyrolyse. Leurs observations sont à l'opposé des nôtres, néanmoins les densités de flux appliquées sont entre cinq et dix fois moins importantes que les nôtres, ce qui influence sur le processus de pyrolyse. En effet, Jarvis et al. [2011] ont constaté que, dans un premier temps, la particule gonfle jusqu'à une température de pyrolyse 750°C . Ensuite sous la pression trop importante, les cavités formées à cause de la surpression explosent et la particule se rétracte. Ce qui expliquerait nos observations et celles de Di Blasi et al. [2001].

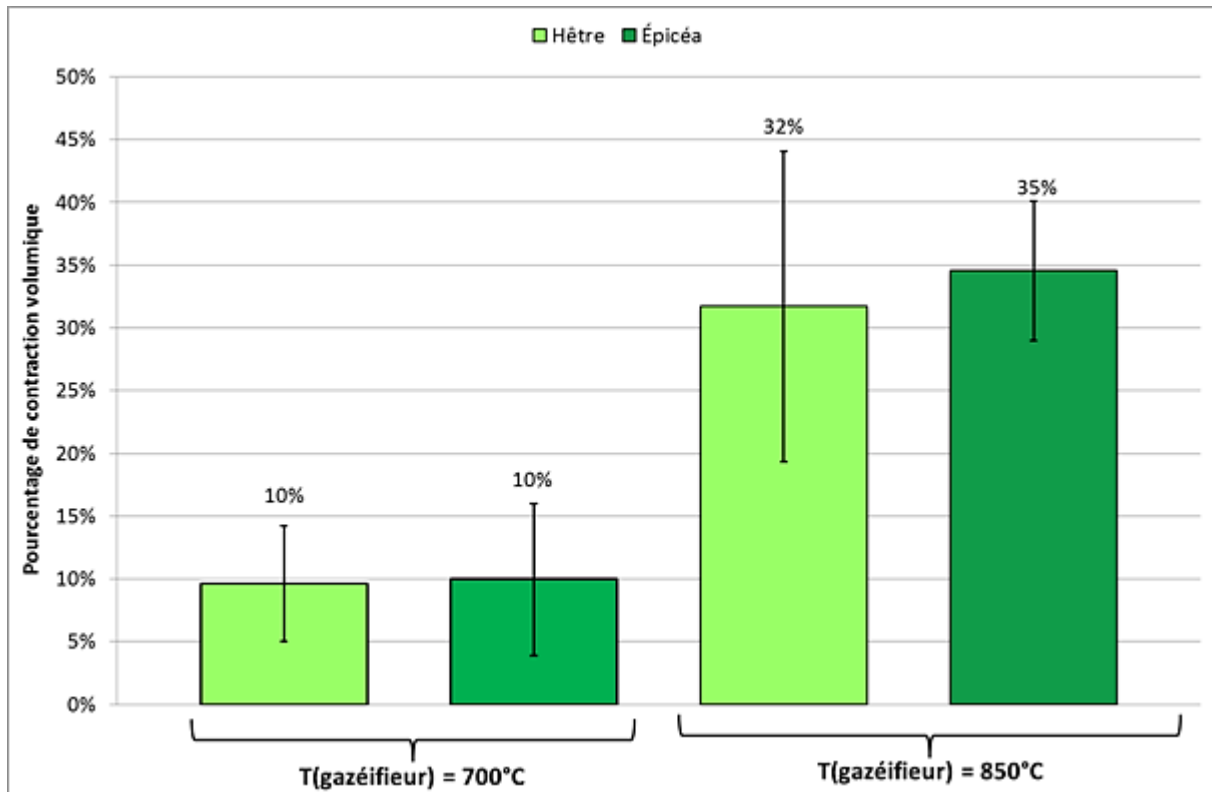


Figure III-14. Mesure de la contraction volumique de la pastille en fonction de son épaisseur (%).

III.1.5.3. Masse volumique

Lors de chaque expérience de pyrolyse au four à image, les charbons sont pesés et récupérés. La masse volumique intrinsèque des charbons n'a pu être mesurée, cependant Authier [2010] constate que la densité intrinsèque du charbon ne varie pas sensiblement en fonction de la densité de flux appliquée et vaut $1576 \pm 16 \text{ kg/m}^3$ pour des échantillons de charbon issus de chêne sec.

La masse volumique apparente est mesurée par pycnométrie à eau et est indiquée en fonction de la température du réacteur réelle ou simulée (Figure III-15). La masse volumique apparente du hêtre et de l'épicéa est indiquée à titre d'information.

La masse volumique de la biomasse semble plus élevée qu'elle ne l'est pour des pastilles utilisées dans le montage expérimental. Cela peut s'expliquer par le fait que les morceaux de bois utilisés étaient des pièces massives assez denses, alors que les pastilles utilisées sont en général prises dans des morceaux moins épais avec une moins bonne tenue mécanique par une observation à l'œil.

La masse volumique apparente semble diminuer entre les charbons issus de pyrolyse lente au four tubulaire et ceux issus de pyrolyse rapide au four à image (507 kg/m^3 à 136 kg/m^3 et 168 kg/m^3 pour le hêtre et 261 kg/m^3 à 110 kg/m^3 et 155 kg/m^3 pour l'épicéa). Par contre, pour les expériences au four à image, entre $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ et $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$, il semble que la densité apparente augmente légèrement avec la température ce qui est contraire aux observations faites par Authier [2010]. Cependant, il observe une variation de 178 ± 5 à $171 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ entre 170 et 555 kW/m^2 . Étant donné les incertitudes expérimentales, cette variation n'est pas significative. De même, nous ne pouvons pas avancer de tendance remarquable pour la densité du charbon issu de l'épicéa. Pour le hêtre la densité augmente légèrement entre $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ et $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$. Cette tendance peut s'expliquer par la forte contraction volumique observée dans la partie III.1.5.2. Nous pouvons alors faire l'hypothèse qu'avec l'augmentation de densité de flux, la vitesse de contraction

volumique est plus importante que la diminution du rendement du charbon. Malgré tout cette hypothèse ne peut pas être confirmée sur nos seuls points expérimentaux.

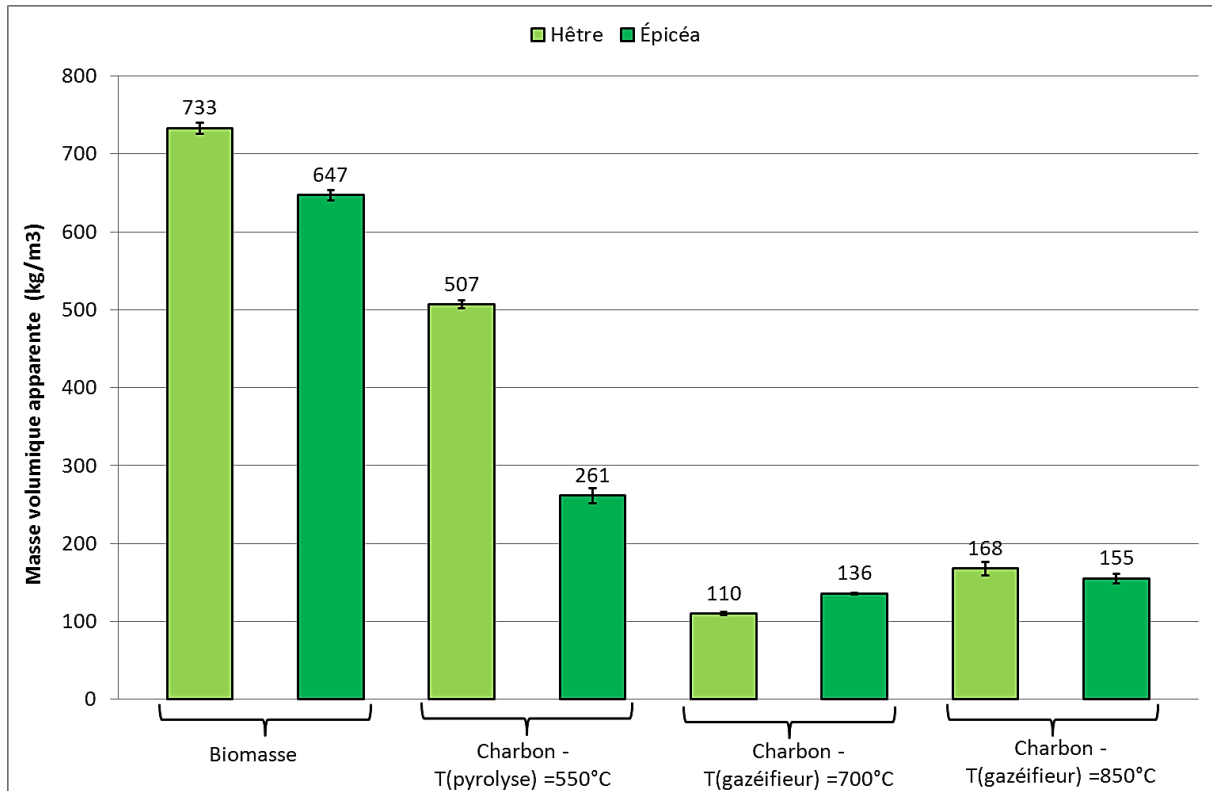


Figure III-15. Evolution de la densité réelle mesurée par pycnométrie à eau.

Les températures indiquées pour le four à image correspondent à T(gazéifieur). T(pyrolyse) correspond à la température du réacteur tubulaire

III.1.6. Conclusion

Le four à image a permis d'étudier la pyrolyse primaire de deux essences de bois (hêtre et épicéa). Les conditions reproduisent le profil de température de surface d'une particule de biomasse introduite dans un réacteur de gazéification à lit fluidisé fonctionnant à une température de 700 ou 850°C.

Quelles que soient les essences de bois utilisées, les évolutions des différents rendements mesurés lors de la pyrolyse montrent que les produits majoritaires sont les vapeurs condensables (environ 60%). D'une manière générale, leur rendement semble diminuer légèrement avec l'augmentation de la densité de flux initialement appliquée. Ces observations sont discutables pour l'épicéa puisque les bilans matières sont surévalués (discuté en détail dans la partie III.1.2). Les rendements en gaz augmentent (de 20 à 30%) avec la densité de flux alors qu'en parallèle le rendement en charbon diminue légèrement (de 16% à 14%).

Selon la nature du bois utilisé, il semble que le hêtre ait tendance à produire plus de gaz et moins de vapeurs condensables que l'épicéa pour les conditions T(gazéifieur) = 700°C, alors qu'à T(gazéifieur) = 850°C, les rendements semblent similaires⁵. Les charbons produits ont une composition élémentaire très proche et leur composition suit la même évolution selon la température du réacteur. Le

⁵ Cette remarque est juste en faisant abstraction des expériences avec des bilans matières supérieurs à 150%.

rendement en eau pyrolytique est légèrement plus important pour l'épicéa que pour le hêtre (environ 20% contre 16%).

Les deux biomasses subissent en moyenne la même contraction volumique aux mêmes conditions expérimentales : 10% de contraction volumique en moyenne à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$, 32% pour le hêtre et 35% pour l'épicéa à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$.

L'analyse des huiles de pyrolyse a permis d'observer qu'elles ont une composition très proche et les goudrons qui les composent sont primaires quelques soient la biomasse ou les conditions étudiées. Cela confirme que les modifications du four à image ont permis d'étudier la pyrolyse rapide « primaire » de la biomasse. L'augmentation du rendement en gaz et la diminution du rendement en vapeurs observées lors de l'augmentation du flux de chaleur ne seraient donc pas liées à des réactions de craquage en phase gazeuse.

III.2. Craquage des produits volatils de pyrolyse

Notre objectif est d'étudier aussi le comportement des vapeurs primaires de pyrolyse dans l'environnement gazeux proche de la particule de biomasse. Nous avons choisi un temps de séjour dans cette couche limite gazeuse de l'ordre du dixième de seconde^{**}. Les différentes molécules issues des réactions homogènes pourront ensuite subir des réactions catalytiques au contact des particules de média fluidisant (dans notre cas de l'olivine) et aussi des réactions homogènes à une échelle de temps plus grande (bulles de gaz, zone de désengagement). Cette partie est consacrée à l'étude du craquage des vapeurs primaires de pyrolyse en milieu gazeux homogène. Nous utiliserons le montage expérimental du RP-RPAA^{††} (voir § II-3).

III.2.1. Paramètres d'études

Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes pour les deux biomasses (hêtre et épicéa).

Tableau III-5. Conditions expérimentales appliquées lors des expériences de pyrolyse et de craquage.

Température RP	550°C				
Temps d'expérience	5 minutes				
Température RPAA consigne	400°C	450°C	750°C	800°C	850°C
Température du RPAA mesurée	400°C	475°C	750°C	810°C	840°C
Phénomène étudié	Effet de la dilution dans le RPAA.	Etude de la pyrolyse de la biomasse.	Etude du craquage homogène des produits de pyrolyse produits par le RP.		
Temps de passage dans le RPAA	300 ms		301 ms	291 ms	286 ms

^{**} Au vue des dispositifs expérimentaux présents sur le laboratoire et du temps imparti, nous avons choisi car il est inférieur au temps de séjour des vapeurs organiques dans le lit fluidisé et nous permet d'appréhender le phénomène de craquage au environ de la particule de bois.

^{††} RP-RPAA : Réacteur de Pyrolyse tubulaire et Réacteur de craquage Parfaitement Auto-Agité.

Les expériences sont faites à différentes températures du RPAA. Les expériences sont nommées selon cette température : T(RPAA). Lors des expériences avec le RPAA, les vapeurs de pyrolyse sont non seulement craquées mais aussi diluées par l'azote qui sert à agiter le RPAA. Nous pouvons alors légitimement nous demander si cette dilution impacte la récupération des vapeurs de pyrolyse dans les pièges, et donc les rendements en vapeurs mesurés. Les résultats obtenus en annexe IX nous permettent d'affirmer que le passage des matières volatiles à travers le RPAA à 400°C n'a pas d'influence sur la composition des produits volatils de pyrolyse (gaz et vapeurs condensables).

III.2.2. Pyrolyse et craquage des produits volatils de pyrolyse

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux rendements des produits de pyrolyse ainsi qu'à l'évolution de leur rendement à différentes température de craquage (Tableau III-5). Dans le dispositif utilisé le temps de passage dans le réacteur de craquage des matières volatiles issues de la pyrolyse est d'environ 300 ms.

III.2.2.1. Rendements des produits

Lors des expériences de pyrolyse seule, la masse du charbon formé est mesurée directement. La masse des vapeurs condensables est obtenue indirectement : pesée des différentes pièces du réacteur où les matières volatiles peuvent se condenser. La masse des gaz est obtenue via une analyse chromatographique.

Les bilans matières sont compris, pour la plupart, entre 90 et 120% (Tableau III-6). Les bilans ne sont pas totalement équilibrés pour deux raisons. Tout d'abord il est difficile de récupérer l'intégralité des vapeurs a fortiori de déterminer leur masse. En effet, il existe un fort risque que l'humidité ambiante se condense et nous fasse surévaluer la masse des matières volatiles récupérées. Pour les gaz, il existe une autre explication très simple : la présence éventuelle d'une fuite dans le montage (hypothèse probable sur notre montage expérimental). Ceci a pour incidence de surévaluer la quantité d'azote dans le sac et a fortiori la quantité de gaz de pyrolyse. Il faut noter que pour les expériences faites sur l'épicéa à T(RPAA)=840°C, les bilans matières sont supérieurs à 120%.

Tableau III- 6. Tableau des rendements massiques non corrigés (% biomasse sèche) expérimentaux de pyrolyse combiné au craquage sur le montage RP-RPAA. La température de consigne du réacteur tubulaire est de 550°C pour toutes les expériences.

Hêtre															
T(RPAA)=450°C				T(RPAA)=750°C				T(RPAA)=810°C				T(RPAA)=840°C			
Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme
20,7%	46,9%	22,3%	89,9%	21,8%	23,2%	69,4%	114,4%	20,7%	15,3%	74,6%	110,6%	20,9%	15,5%	70,9%	107,3%
22,0%	54,1%	20,6%	96,6%	20,4%	22,7%	62,3%	105,3%	17,2%	11,1%	75,2%	103,5%	20,3%	17,7%	98,5%	136,5%
Épicéa															
T(RPAA)=450°C				T(RPAA)=750°C				T(RPAA)=810°C				T(RPAA)=840°C			
Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. Cond.	Gaz	Somme
22,6%	56,8%	18,3%	97,7%	21,0%	25,4%	83,3%	129,7%	21,5%	25,4%	69,1%	116,0%	23,7%	28,0%	106,4%	158,2%
25,3%	50,7%	17,4%	93,4%	20,5%	22,9%	67,2%	110,6%	19,6%	30,5%	66,3%	116,3%	21,7%	19,9%	93,6%	135,2%

Cependant pour comparer les données, les bilans sont normés à 100%. Suite aux hypothèses faites précédemment et compte tenu de la présence récurrente de fuites sur ce montage, le rendement en gaz des expériences de craquage est calculé par différence. Néanmoins, pour les expériences avec T(RPAA) = 450°C, les bilans sont inférieurs à 100%, nous supposons alors que nous n'avons pas réussi à récolter l'ensemble des vapeurs condensables et calculons leur rendement par différence.

D'une manière générale, quel que soit le bois utilisé, le rendement en gaz augmente avec la température du RPAA de 450°C à 750°C (Figures III-16 et III-17) tandis que les rendements des vapeurs condensables diminuent, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature [Baumlin, 2006][Authier, 2010]. Cette diminution est due au craquage des vapeurs organiques qui permet de produire en partie du gaz. Néanmoins, les rendements en vapeurs condensables obtenus sont plus faibles que les valeurs de la littérature (Tableau III-7). Toutefois, pour leurs expériences, ils ont utilisé de la sciure de bois tandis que nous utilisons des échantillons de bois massif. Les transferts de matière et de chaleur sont alors modifiés ce qui pourrait entraîner des réactions intra-poreuses qui altèrent les vapeurs organiques primaires. Les rendements en gaz obtenus sont plus en accord avec les expériences menées par Pütün et al. [2001].

Tableau III-7. Tableau des rendements expérimentaux moyens de pyrolyse et craquage sur le montage RP-RPAA.

	Température réacteur (°C)		Biomasse	Charbon (de pyrolyse)	Vap. Condensables	Gaz
				(%biomasse sèche)		
Authier [2010]	680 (réacteur de pyrolyse)		Sciure de chêne	21,4	66,2	8,9
	700			28	42	25
	900			25	24	42
Pütün et al. [2001]	500		<i>Poudre : Euphorbia rigida</i>	27	30	43
	700			22	25	53
Baumlin [2006]	T(réacteur de pyrolyse)	T(RPAA)				
	540	-	Sciure de hêtre	21	65	13
		700		25	42	28
		870		25	35	35
Présente étude	T(réacteur de pyrolyse)	T(RPAA)				
	550	450	Hêtre	21,3	57,3	21,4
			Épicéa	24,0	58,2	17,8
		750	Hêtre	21,1	22,9	56,0
			Épicéa	20,7	24,2	55,1
		810	Hêtre	18,9	13,2	67,9
			Épicéa	20,5	27,9	51,5
	840	Hêtre	20,6	16,6	62,8	
Épicéa		22,7	23,9	53,3		

Pour le hêtre (Figure III-16), les variations entre les différents rendements à 750, 810 et 840°C pour la température du RPAA ne sont pas significatives. Néanmoins, nous pouvons constater une diminution des rendements en vapeurs condensables entre 750 et 810°C ou 750 et 840°C, passant de 22,9% de moyenne à 13,2% (à T(RPAA)=810°C) et à 16,6% (à T(RPAA)=840°C). Par contre, les rendements entre 810 et 840°C, ne varient pas sensiblement, cela peut être dû aux conditions expérimentales proches. En tous cas, il serait difficile d'expliquer théoriquement une augmentation des rendements en vapeurs avec la température.

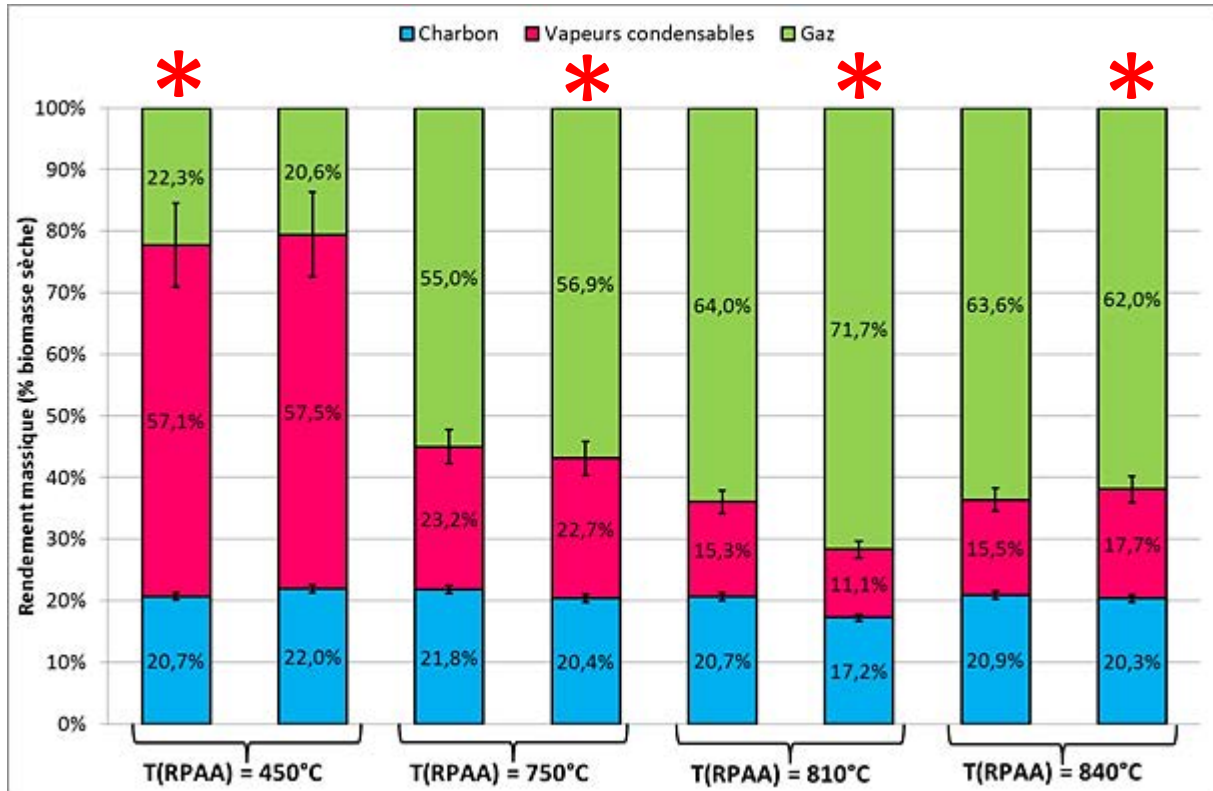


Figure III-16. Rendements corrigés sur le hêtre sec lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA. Les températures du RPAA sont les températures mesurées.

Pour l'épicéa (Figure III-17), il n'y a pas de variation significative entre les différents rendements à 750, 810 et 840°C. Sur ses expériences avec de la sciure de bois de hêtre, Baumlin [2006] observe une faible variation du taux de conversion des vapeurs à partir des points expérimentaux entre 775 et 875°C (contrairement à la tendance générale sur 550-1000°C). Nos résultats expérimentaux sont cohérents avec les siens et peuvent expliquer la difficulté à observer une évolution des rendements en fonction de la température.

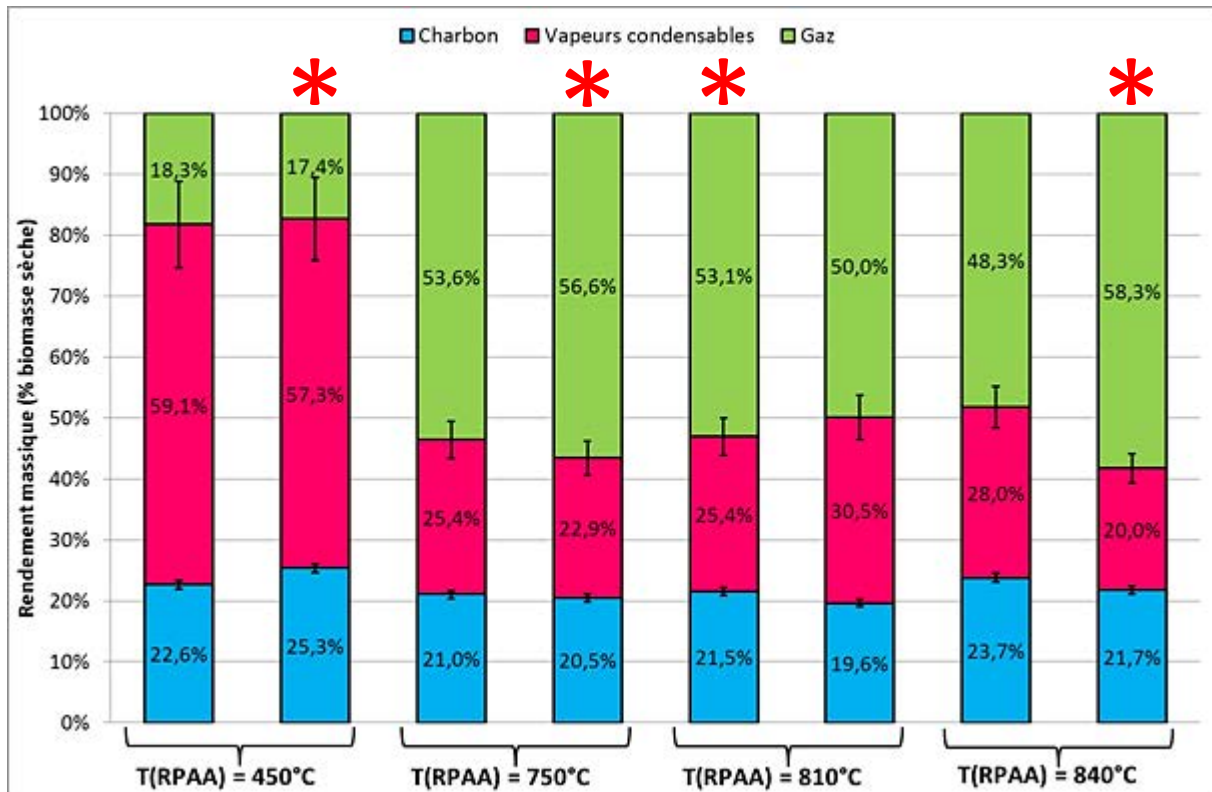


Figure III-17. Rendements corrigés sur l'épicéa lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA. Les températures du RPAA sont les températures mesurées.

Il y a très peu de différences de rendements entre les deux bois. Le rendement en charbon est presque identique pour le hêtre (20,5%) et pour l'épicéa (22%). Ce rendement est aussi proche des rendements obtenus par Baumlin [2006], Authier [2010] et Pütün et al. [2001]. Ces rendements sont plus élevés que ceux obtenus au four à image car la pyrolyse la température est plus faible. Pour ce qui est des matières volatiles, qu'il s'agisse de pyrolyse seule ou d'expérience de pyrolyse avec craquage, il semble que le hêtre ait tendance à produire légèrement plus de gaz et moins de vapeurs condensables (Tableau III-5). En effet, pour la pyrolyse, le rendement moyen en gaz pour le hêtre est de 21,4% contre 17,8% pour l'épicéa, de même à 810°C, le rendement en gaz du hêtre est de 69% contre 52,6% pour l'épicéa. Pour le phénomène de pyrolyse, nous pouvions déjà observer ce type de tendance lors des expériences au four à image.

III.2.2.2. Gaz

L'influence de la nature de la biomasse ainsi que la température du RPAA sur la composition du gaz est décrite à travers les diagrammes suivants (Figures III-18 à III-23). Les rendements en gaz donnés comprennent à la fois les gaz de pyrolyse et ceux issus du craquage des vapeurs condensables.

Dans les résultats expérimentaux suivants, le pourcentage d'erreur correspond à l'écart moyen des valeurs expérimentales par rapport à la moyenne. Cela permet de remarquer la disparité existante entre les mesures expérimentales.

La production d'hydrogène augmente énormément entre les expériences de pyrolyse seule et de pyrolyse couplée au craquage. Les rendements moyens, à T(RPAA)=450 et 750°C, passent de 0,026% à 0,711% pour le hêtre et de 0,051% à 1,549% pour l'épicéa. Baumlin [2006] observe les mêmes rendements à T(réacteur de pyrolyse) = 540°C avec de la sciure de hêtre (0,02% et 0,7%).

Remarquons également que les rendements en hydrogène obtenus à $T(\text{RPAA}) = 450^\circ\text{C}$ sont du même ordre que ceux obtenus au four à image (Figure III-3).

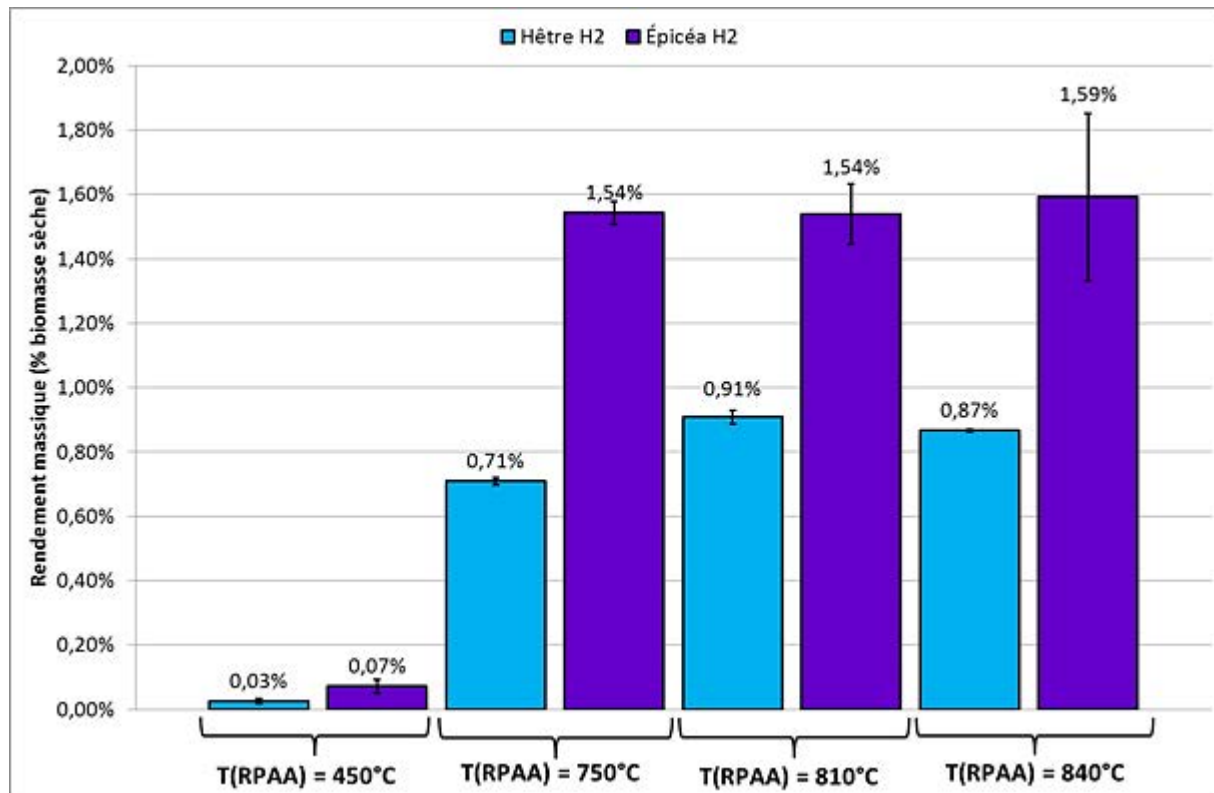


Figure III-18. Rendements massiques sur biomasse sèche en hydrogène lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

Pour le hêtre, nous observons une légère augmentation d'hydrogène entre 750 et 810°C (0,71% en moyenne à 0,91%) mais pas entre 810 et 840°C. Par contre, si nous nous intéressons au pourcentage volumique de gaz total, la composition du gaz en hydrogène ne varie quasiment pas entre 750 et 840°C. La composition volumique* en hydrogène est de 1,27%, 1,34% et 1,39% à respectivement 750, 810 et 840°C (Annexe IX). Pour l'épicéa, aucune augmentation n'est remarquable entre 750 et 840°C. Comme nous avons pu le constater sur les rendements en gaz du hêtre, entre $T(\text{RPAA}) = 750^\circ\text{C}$ et $T(\text{RPAA}) = 840^\circ\text{C}$, les rendements fluctuent légèrement passant de 0,71% à 0,91% pour diminuer à 0,87%. Authier [2010] observe aussi une fluctuation (mais inversée) à $T(\text{RPAA}) = 700^\circ\text{C}$. Il obtient un rendement expérimental en hydrogène de 3,5%[†], puis ce rendement diminue à 2,5% à 810°C pour remonter vers 5% à 840°C. Les rendements expérimentaux d'hydrogène obtenus par Baumlin [2006] sont assez similaires aux nôtres entre $T(\text{RPAA}) = 800^\circ\text{C}$ et $T(\text{RPAA}) = 850^\circ\text{C}$ (1,8%). Morf et al [2002] ont étudié la pyrolyse de plaquettes forestières (mélange d'épicéa et de sapin) dans un four tubulaire et craquent les vapeurs condensables dans un réacteur agité. Les produits volatils ont un temps de passage de 200 ms qui est proche de nos 300 ms. Entre 700 et 930°C, le rendement expérimental en hydrogène augmente avec la température. Pour leurs expériences à 780°C, ils observent un

* Le pourcentage volumique présenté est basé sur la totalité des gaz de pyrolyse (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6).

[†] Les rendements de Authier [2010] ont été recalculés en pourcentage massique sur la biomasse sèche car ils sont donnés en moles de gaz par kilogramme de vapeurs condensables. Ces valeurs comprennent donc une grande incertitude.

rendement en hydrogène de 0,13% et de 0,14% à 830°C. Nous pouvons aussi constater que l'Épicéa produit en moyenne plus d'hydrogène que le hêtre.

Les gaz majoritaires des expériences de pyrolyse seule et de celles couplées avec le craquage sont à chaque fois le monoxyde et le dioxyde de carbone. Par ailleurs, en pyrolyse seule, le gaz majoritaire est le dioxyde de carbone (Figure III-19) alors que la tendance s'inverse pour le craquage : le gaz majoritaire devient alors le monoxyde de carbone. Ces observations sont en accord avec la littérature. Morf et al. [2002] constatent que le rendement massique en monoxyde de carbone dépasse celui en dioxyde de carbone vers 700°C avec, toutefois, des rendements supérieurs aux nôtres. Les rendements en monoxyde de carbone obtenus par Baumlin [2006] sont, eux, comparables aux nôtres. Par contre, nos rendements en dioxyde de carbone sont légèrement supérieurs aux siens (Tableau III-7). Cela peut provenir du fait qu'il travaille sur de la sciure de hêtre tandis que nous travaillons sur des plaquettes forestières de hêtre.

Les résultats obtenus en pyrolyse sont analogues à ceux obtenus au four à image (Figure III-4) malgré la température du solide qui est bien plus élevée (700°C). Cela confirme bien que lors des expériences de pyrolyse rapide, il n'y a pas de réactions de craquage.

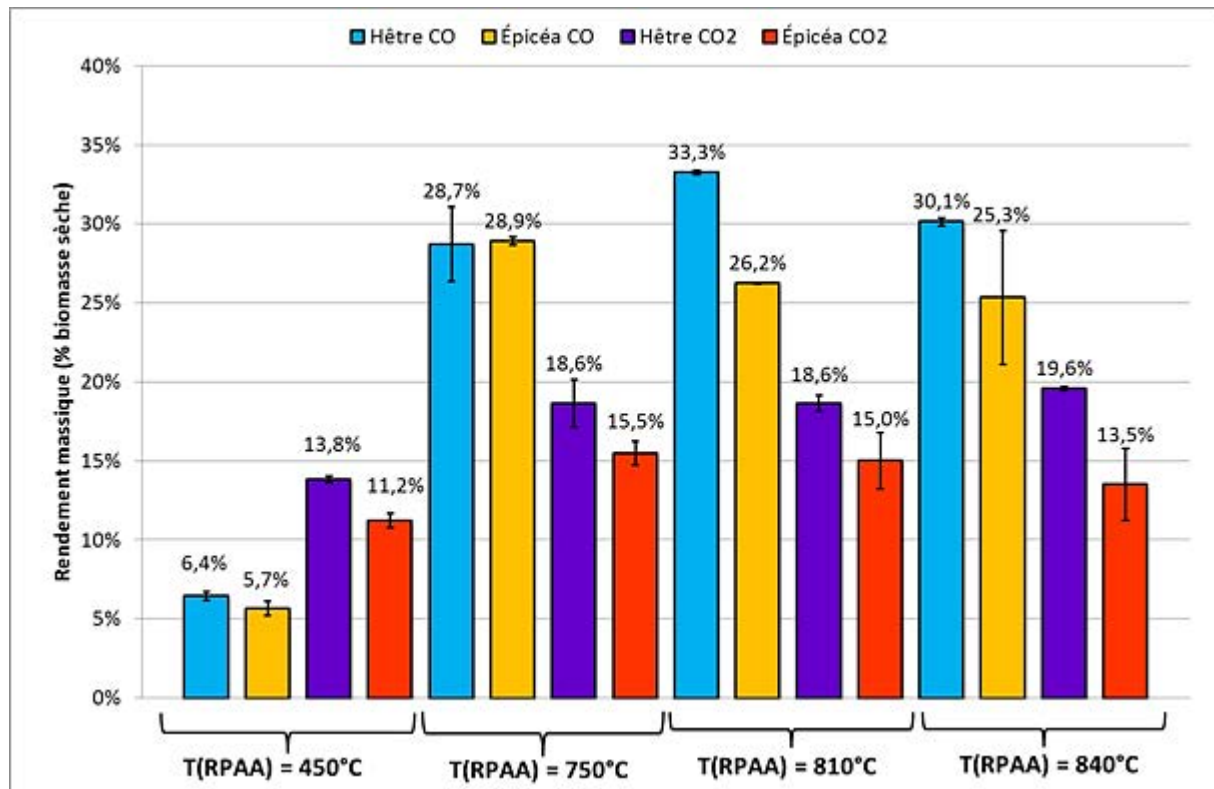


Figure III-19. Rendements massiques sur biomasse sèche en monoxyde de carbone et dioxyde de carbone lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

D'après les résultats de Morf et al. [2002], Baumlin [2006] et Authier [2010], le rendement en monoxyde de carbone augmente avec la température du réacteur. Cependant, sur les résultats autour de 850°C, Baumlin [2006] ou Authier [2010] observent un ralentissement de l'augmentation en monoxyde carbone. Cela explique notre difficulté à observer des variations dans les rendements expérimentaux de la figure III-20. Nous n'observons aucune dépendance des rendements en dioxyde de carbone, ce qui est en accord avec les autres auteurs.

Tableau III-8. Rendements massiques sur hêtre sec en gaz en sortie de RPAA (temps de passage 300 ms) [Baumlin, 2006].

Température RPAA (°C)	CO	CO ₂
	Rendement massique (%biomasse sèche)	
T(RP)= 550 et T(RPAA)=450	7	8
750	28	10
780	33	13
870	29	14

D'une façon générale, le hêtre produit plus de monoxyde et de dioxyde de carbone. Cette observation est en accord avec ce qui se produit en pyrolyse rapide au four à image pour le monoxyde de carbone.

La production de méthane augmente énormément entre les expériences de pyrolyse seule et de pyrolyse couplée au craquage (Figure III-20). Les rendements moyens, à T(RPAA) = 450°C et T(RPAA) = 750°C, passent de 0,8% à 2,9% pour le hêtre et de 0,5% à 4,7% pour l'épicéa. Morf et al. [2002] constatent des rendements de 1,5% à 700°C et 1,7% à 780°C pour un mélange de plaquettes d'épicéa et de sapin.

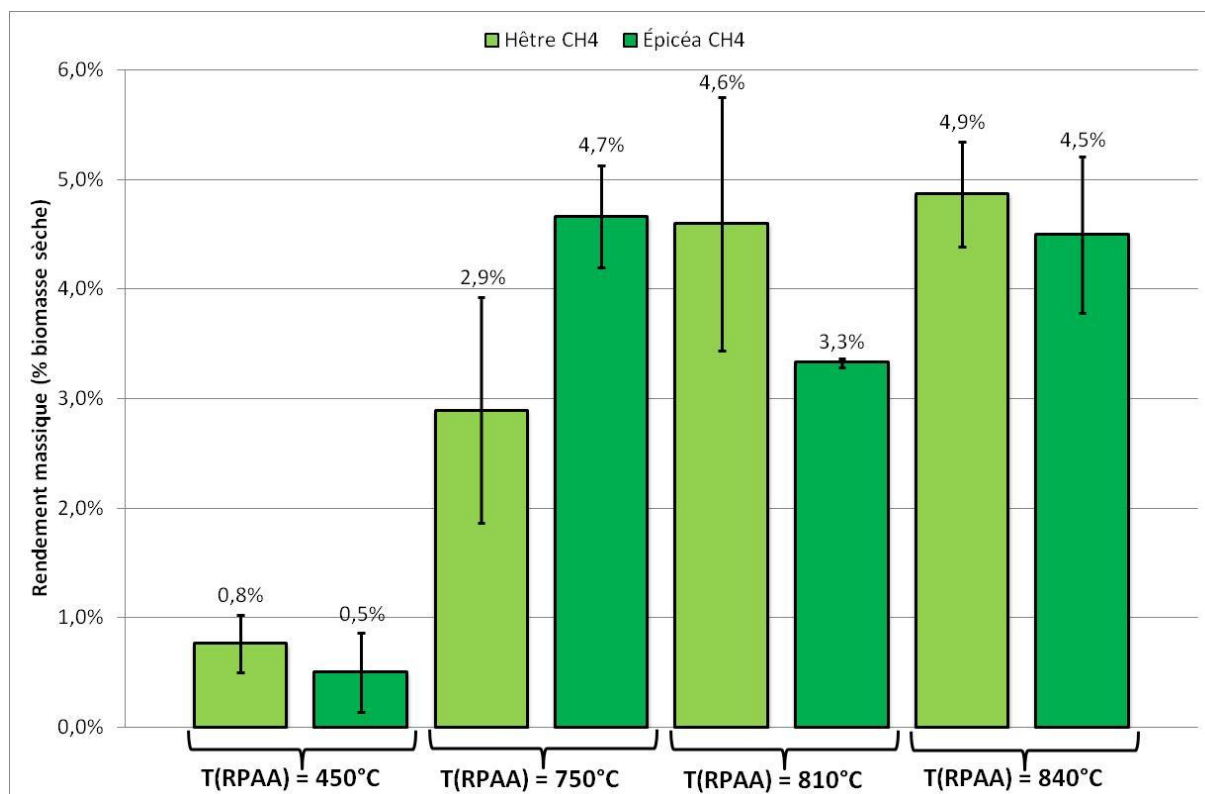


Figure III-20. Rendements massiques sur biomasse sèche de méthane lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

Baumlin [2006] observe un rendement en méthane de 0,2% à T(RPAA) = 560°C et le rendement augmente à 1,3% à T(RPAA) égale à 750°C jusqu'à 2% à 810°C. Authier [2010] trouve des rendements égaux à 4,3[‡]% à 750°C, 9% à 800°C et le rendement atteint un palier entre 800°C et 900°C. Les valeurs

[‡] Les rendements de Authier [2010] ont été recalculés en pourcentage massique sur la biomasse sèche car ils sont donnés en moles de gaz par kilogramme de vapeurs condensables. Ces valeurs comprennent donc une grande incertitude.

expérimentales de la littérature sont du même ordre de grandeur que nos valeurs. Les résultats obtenus en pyrolyse sont analogues à ceux obtenus au four à image (Figure III-5) malgré la température du solide qui est bien plus élevée (700°C).

Baumlin [2006] constate une faible augmentation du rendement en méthane en fonction de la température, tout comme Authier [2010] et Morf et al. [2002] dans leurs travaux. Dans notre cas, nous n'observons pas de dépendance du rendement en méthane avec l'augmentation de température du RPAA entre 750 et 840°C. De même, aucune des deux espèces ne semblent avoir tendance à produire plus de méthane que l'autre. Sur les trois expériences de craquage réunies, le hêtre produit en moyenne 4,1% de méthane contre 4,2% pour l'épicéa.

Les compositions en hydrocarbures[§] sont assez variables d'une expérience à l'autre (Figure III-21). Cependant, il apparaît que le rendement global en hydrocarbures légers augmente avec la température, qu'il s'agisse du hêtre ou de l'épicéa (Tableau III-9). Baumlin [2006] ainsi qu'Authier [2010] observent une augmentation lente de la formation des hydrocarbures légers, qui diminue à partir de 850°C. Par contre, les rendements que nous obtenons sont plus élevés que ceux de Baumlin [2006]. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il classe l'ensemble des hydrocarbures dans la catégorie « hydrocarbures légers ». Cette composition prend en compte des gaz que nous n'analysons pas, tels que C₄H₁₀, C₅H₁₂ et C₆H₁₄. Néanmoins, nous observons la même tendance que ces auteurs.

Tableau III-9. Evolution des rendements massiques moyens (par rapport à la biomasse sèche) des hydrocarbures légers en sortie de RPAA.

Température réacteur (°C)	Hêtre	Épicéa
	Rendement massique en hydrocarbures légers (%biomasse sèche)	
550	0,4 %	0,6 %
750	5,0 %	4,6 %
810	7,8 %	5,4 %
840	7,6 %	8,9 %

Le produit majoritaire des hydrocarbures légers issu du craquage des vapeurs condensables de pyrolyse est l'éthylène (4,6% en moyenne pour le hêtre et 4,2% pour l'épicéa). La composition des hydrocarbures évolue avec l'augmentation de température. Entre 750°C et 840°C, le rendement en éthylène passe de 3,6 à 5% pour le hêtre et de 3% à 5,5% pour l'épicéa, celui de l'acétylène augmente également. Il ne semble pas y avoir de variation en fonction de la température pour les autres hydrocarbures.

[§] Les hydrocarbures concernent les C2 et C3 détectés: C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et C₃H₆.

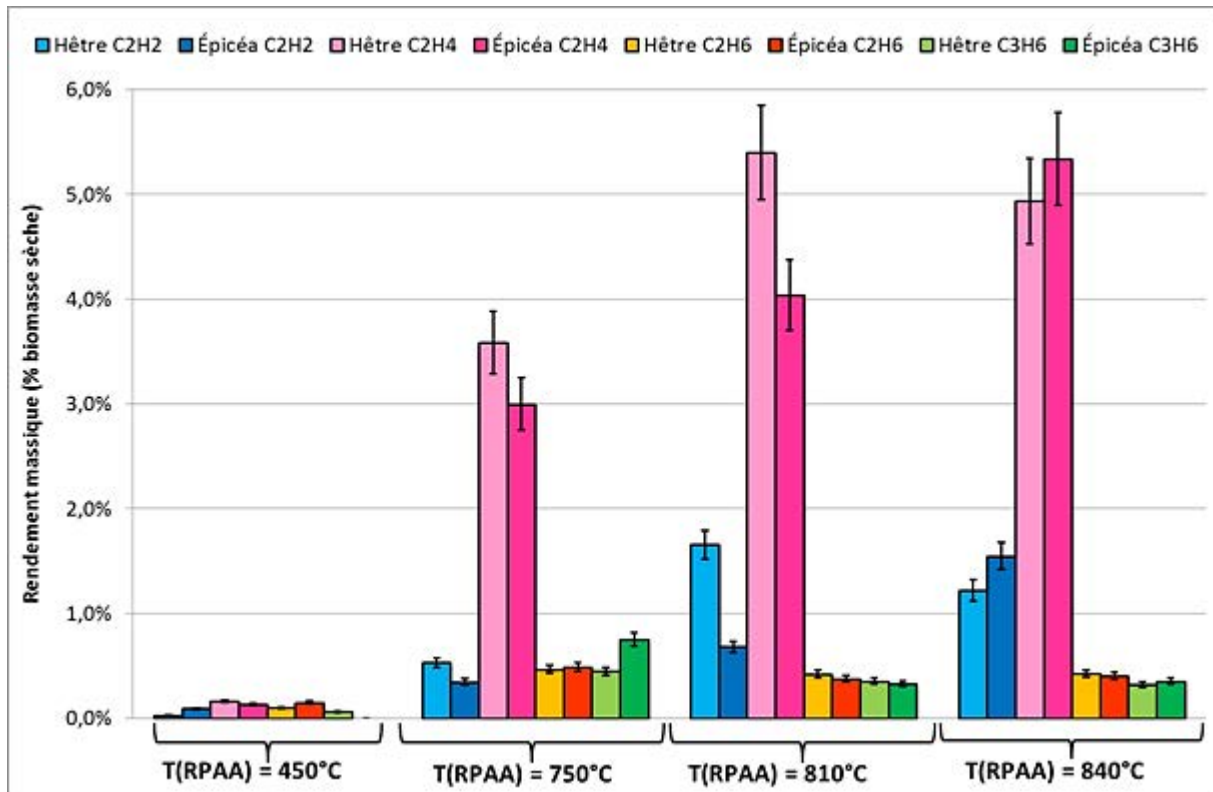


Figure III-21. Rendements massiques sur biomasse sèche des hydrocarbures légers détectés (C2 & C3) lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

III.2.2.3. Vapeurs condensables

Dans cette partie nous suivons l'évolution de la composition de ces vapeurs condensables en fonction de la température du RPAA. Nous avons étudié séparément les huiles de pyrolyse et celles issues de craquage. Ensuite, nous avons comparé les huiles issues de la pyrolyse dans le RP et celles produites au four à image. Dans une autre partie, nous avons analysé la teneur en eau des vapeurs condensables.

III.2.2.3.1. Composition des vapeurs organiques

Les produits issus du craquage (gaz, goudrons secondaires et tertiaires) proviennent de la décomposition des vapeurs organiques de pyrolyse. Les vapeurs condensables totales sont récupérées après chaque expérience et elles sont diluées dans de l'isopropanol. Ensuite elles sont analysées par GC-FID-MS (Annexe IV). Les chromatogrammes obtenus sont présentés en annexe (Annexe VIII). De nombreuses impuretés sont présentes sur les spectres présentés, un blanc est également présenté en annexe VIII. Ces impuretés proviennent du solvant, de l'étalon interne et surtout de l'encrassement de l'appareil, malgré un conditionnement thermique préalable. Les rendements en produits sont calculés à partir de la méthode des carbones efficaces (Annexe IV).

Les figures III-22 à III-25 présentent la composition des goudrons issus du réacteur tubulaire combiné au RPAA. Les figures présentent les rendements des produits majoritaires et identifiés. Attention, il est important de noter que la dizaine de composés présentés ne constituent pas une liste exhaustive des goudrons.

Dans un premier temps, nous analysons les goudrons issus de la pyrolyse seule (Figure III-24). Rappelons que leur passage dans le RPAA se fait à une température de 450°C, évitant leur craquage thermique. Les molécules identifiées appartiennent toutes à la catégorie des goudrons « primaires »

de pyrolyse d'après la classification de Milne et al. [1998]. Certaines molécules, tels que le furfural, l'alcool furfuryl, le gaïacol et le lévoglucosane sont identifiées et présentes dans les huiles de pyrolyse de chêne faites au four tubulaire par Authier [2010]. La majorité des composés se retrouvent dans l'analyse faite par Evans et Milne [1987] sur des huiles de pyrolyse de bois ou sur les analyses de Mullen et Boateng [2002] sur les huiles de pyrolyse de fétuque (céréale sauvage, la température de pyrolyse est de 500°C). Quant à Morf et al. [2002], ils quantifient l'acide acétique ainsi que le gaïacol. Dans leurs huiles de pyrolyse du mélange épicéa-sapin, ils mesurent environ 0,9% d'acide acétique et 0,08% de gaïacol (rendement sur biomasse). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que nos valeurs, surtout qu'il faut noter que la méthode des carbones efficaces perd en précision sur des composés oxygénés, ce qui est notre cas dans la figure III-22.

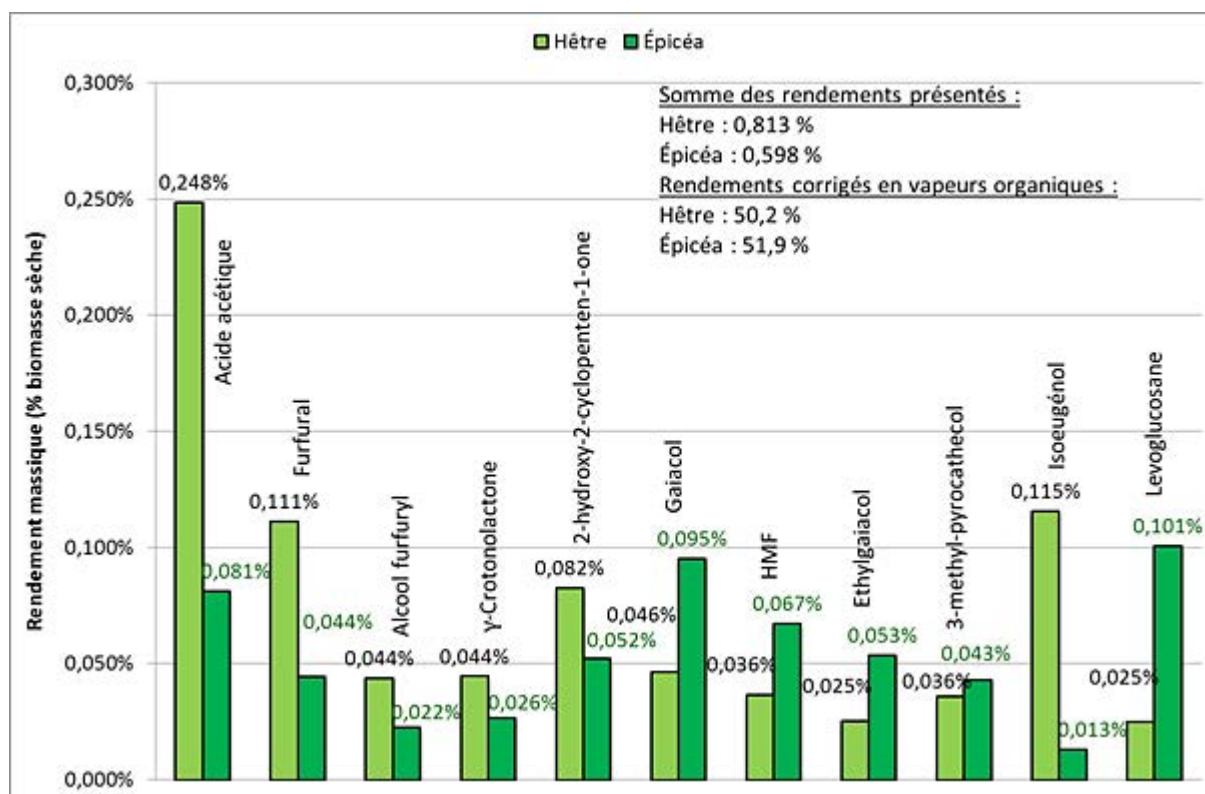


Figure III-22. Rendements massiques (%biomasse sèche) de certains goudrons analysés par GC-FID-MS. Ces huiles ont été produites sur le montage RP-RPAA de températures respectives 550 et 450°C.

Par comparaison entre les deux essences de bois, le hêtre produit plus d'acide acétique, de furfural, d'alcool furfuryl et d'isoeugénol. Inversement, l'épicéa produit plus de gaïacol, d'éthylgaïacol et de lévoglucosane. Cependant, comme il l'a été précisé, certaines réserves sont à faire sur la méthode des carbones efficaces pour les composés oxygénés. D'une manière générale, la composition des goudrons primaires reste globalement similaire pour les deux bois étudiés.

Rappelons que l'étude du craquage des goudrons primaires se fait sur ce montage expérimental car il n'est pas possible de la faire au four à image. Nous supposons donc que les goudrons primaires produits au four tubulaire ont une composition similaire à ceux produits au four à image (Figures III-9 et III-10). Trois composés sont communs aux deux huiles : le lévoglucosane, l'acide acétique et l'alcool furfuryl (molécule de méthyl-furfuryl au four à image qui est une molécule proche chimiquement). Il est évident que les différences de conditions opératoires (vitesse de montée en température de la biomasse, température finale, etc) ne permettent pas d'obtenir exactement la même composition d'huiles qu'au four à image. Cependant, nous retrouvons une partie des composés majoritaires.

Authier [2010] a comparé la composition des huiles au four à image et au four tubulaire et retrouve qualitativement une composition très similaire mais en proportion différente. Cela, nous permet donc de supposer que le craquage des vapeurs primaires du RP dans le RPAA est représentatif du craquage des vapeurs au sein du lit fluidisé.

Lors des expériences à $T(\text{RPAA})$ supérieur à 750°C , la composition des vapeurs condensables change, les goudrons secondaires et tertiaires se forment tandis que les goudrons primaires disparaissent (Figures III-23 et III-24). L'acide acétique reste présent quel que soit la température, son rendement diminue avec l'augmentation de la température du RPAA. En comparaison avec les travaux de Morf et al. [2002], le rendement massique en acide acétique diminue plus rapidement que dans leurs travaux. Cependant, les valeurs obtenues restent du même ordre de grandeur.

Le benzène (sous formes de gaz et de vapeurs condensables) apparaît seulement dans les expériences de pyrolyse couplées avec le craquage des goudrons. Ce goudron est dit secondaire ou aromatique. Il représente un marqueur du craquage des vapeurs condensables issues de la pyrolyse [Fjellerup et al, 2005]. La production de benzène semble augmenter pour les deux bois entre $T(\text{RPAA})=750$ et 810°C , mais pas entre 810 et 840°C (Figure III-23). Cependant, le faible écart de température (30°C) ajouté aux erreurs expérimentales rend difficile de comparer rigoureusement ces deux conditions.

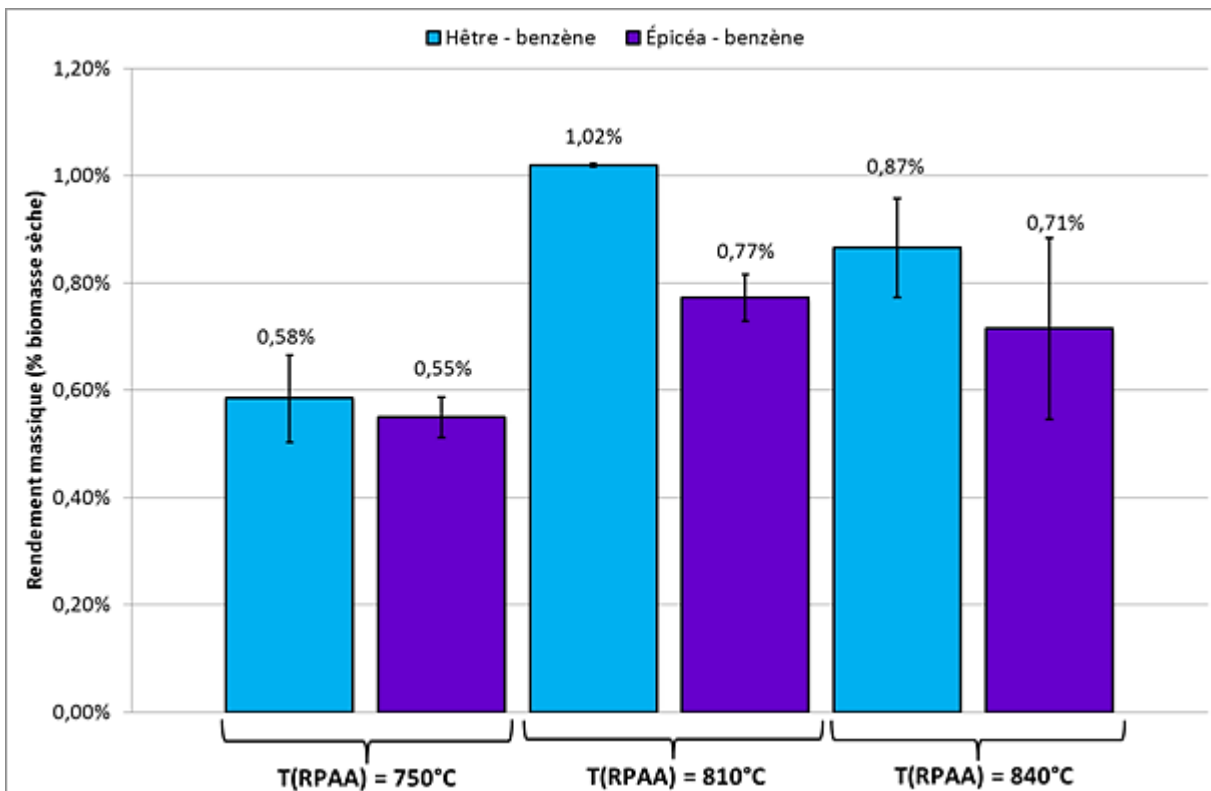


Figure III-23. Rendement massique sur biomasse sèche du benzène lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

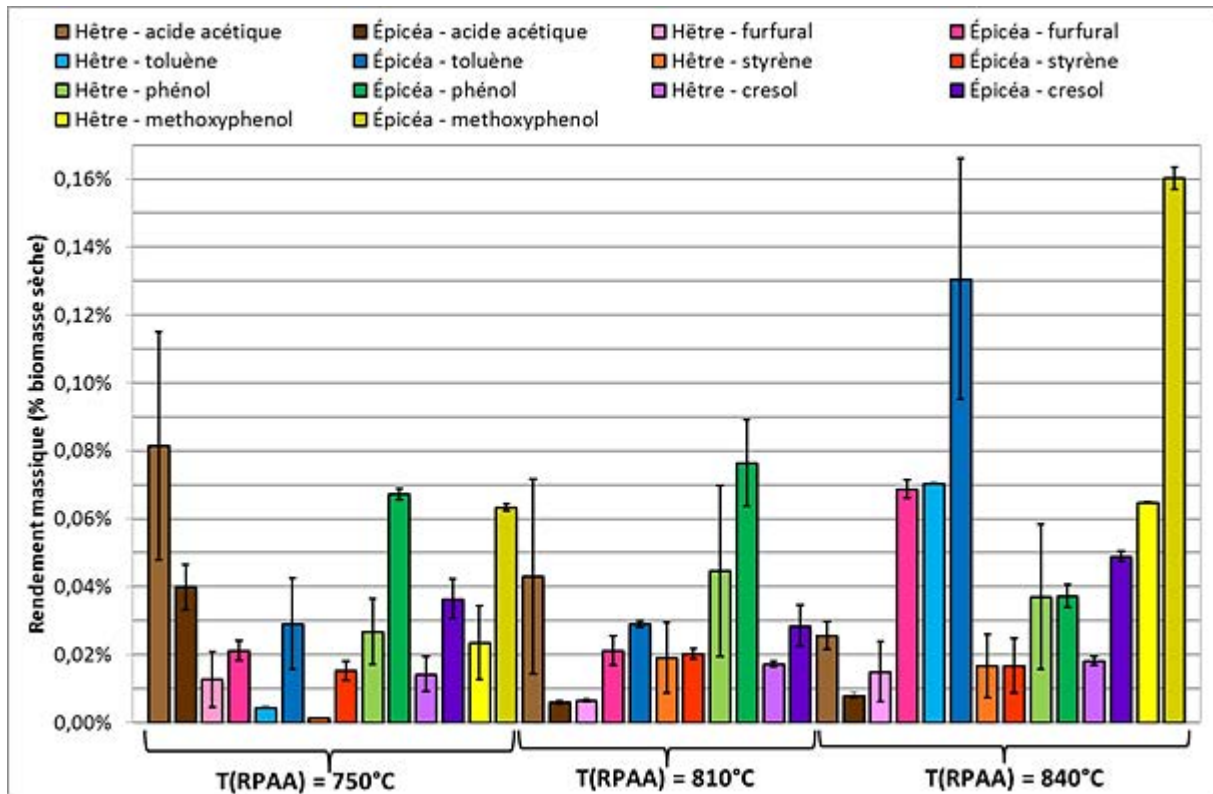


Figure III-24. Rendements de certains goudrons secondaires analysés par GC-FID-MS. Ces goudrons ont été produits sur le montage RP-RPAA avec $T(RP) = 550^{\circ}\text{C}$.

Sur la figure III-24 sont présentés le furfural et les goudrons secondaires (d'après Milne et al. [1998]). Entre 750 et 810°C, il ne semble pas y avoir de changement notable (Tableau III-9). De plus, il semble que le rendement massique moyen des goudrons secondaires ne varie que très faiblement pour le hêtre passant de 0,08% à 0,09%. Par contre pour l'épicéa, le rendement moyen diminue passant de 0,23% à 0,16%. D'une manière générale, il semble que le rendement en toluène augmente avec la température. Le rendement en phénol augmente légèrement entre 750°C et 810°C et diminue vers 840°C alors qu'en parallèle le rendement en méthoxyphénol augmente (Figure III-24). Morf et al. [2002] obtiennent des rendements irréguliers sur 600-850°C, même si leur rendement en phénol (environ 0,12%), est du même ordre de grandeur que nos valeurs. Ils ont aussi suivi l'évolution du crésol et n'observent pas de variation avec la température entre 600 et 850°C, tout comme nous pouvons le constater dans nos travaux entre 750°C et 850°C.

Tableau III-10. Evolution des rendements massiques moyens du benzène et des goudrons.

Température réacteur (°C)	Hêtre	Épicéa	Hêtre	Épicéa	Hêtre	Épicéa
	Rendement massique moyen en benzène (%biomasse sèche)		Rendement massique moyen en goudrons primaires et secondaires identifiés (%biomasse sèche)		Rendement massique moyen goudrons tertiaires identifiés (%biomasse sèche)	
750	0,58%	0,55%	0,08%	0,23%	0,04%	0,12%
810	1,02%	0,77%	0,09%	0,16%	0,12%	0,11%
840	0,87%	0,71%	0,22%	0,46%	0,18%	0,28%

** À $T(RPAA)=810^{\circ}\text{C}$, nous n'avons pas détecté de toluène pour le hêtre, ni de métoxyphénol pour l'épicéa.

Le rendement massique moyen en goudrons tertiaires (Tableau III-10) augmente à mesure que la température augmente. En effet, les rendements doublent entre 750 et 840°C et cela quelque soit l'essence de bois. De même, chaque composé tertiaire identifié a son rendement qui augmente avec la température (Figure III-25). Cependant, la bibliothèque du spectromètre de masse a identifié une molécule : le benzocycloheptatriène qui ne suit pas cette tendance. Ce composé est assez instable avec son cycle à sept carbonés. Cette molécule doit réagir pour devenir un goudron tertiaire plus stable à 800°C tel que l'acénaphtène (même composition atomique). Plus simplement, il pourrait ne pas s'agir de cette molécule mais d'une molécule de composition chimique proche, l'identification étant à un indice de confiance de 53% ce qui n'exclut pas l'hypothèse de réarrangement de cette molécule. Morf et al. [2002] ont suivi l'évolution du rendement du naphthalène. À 700°C, leur rendement est proche de 0,01% et augmente vers 0,02% à 850°C. Leurs valeurs sont plus faibles que les nôtres mais il existe un énorme écart entre nos valeurs expérimentales (0,08% ± 0,06% à 840°C).

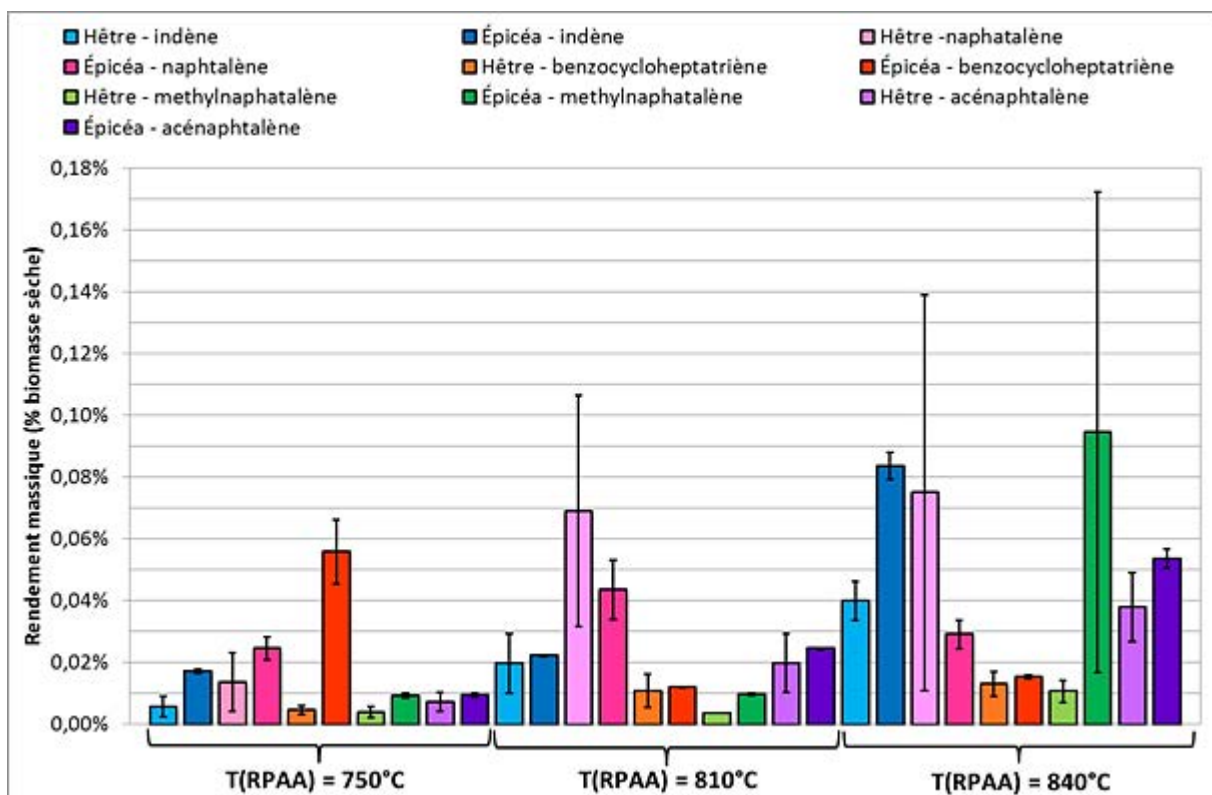


Figure III-25. Rendements de certains goudrons tertiaires analysés par GC-FID-MS. Ces goudrons ont été produits sur le montage RP-RPAA avec $T(RP) = 550^{\circ}C$.

Les différents goudrons trouvés sont également présents dans les goudrons identifiés par Evans et Milne [1987] ou Mullen et Boateng [2002].

Par comparaison entre les deux essences de bois, il semble que l'épicéa produit plus de goudrons secondaires et tertiaires (Tableau III-10), ce qui semble logique puisque l'épicéa produit plus de vapeurs condensables que le hêtre. Dans la composition des goudrons tertiaires, il semble qu'à 840°C le hêtre privilégie la production de naphthalène tandis que l'épicéa produit plus de méthyl-naphtalène. Pour le reste des molécules, l'évolution de leur rendement reste assez semblable.

III.2.2.3.2. Teneur en eau

Comme pour les expériences au four à image, le rendement en eau est déterminé par la méthode de Karl Fischer selon le même protocole. La récupération des vapeurs étant délicate, il est important de

rester critique à l'égard des valeurs présentées. Les mesures présentées ici ont été faites à partir des rendements corrigés des rendements en vapeurs condensables. Les barres d'erreurs présentées sur la teneur en eau représentent l'erreur expérimentale (non visible sur la figure III-26). L'erreur indiquée sur la teneur en vapeurs organiques correspond à l'écart à la valeur expérimentale non corrigée.

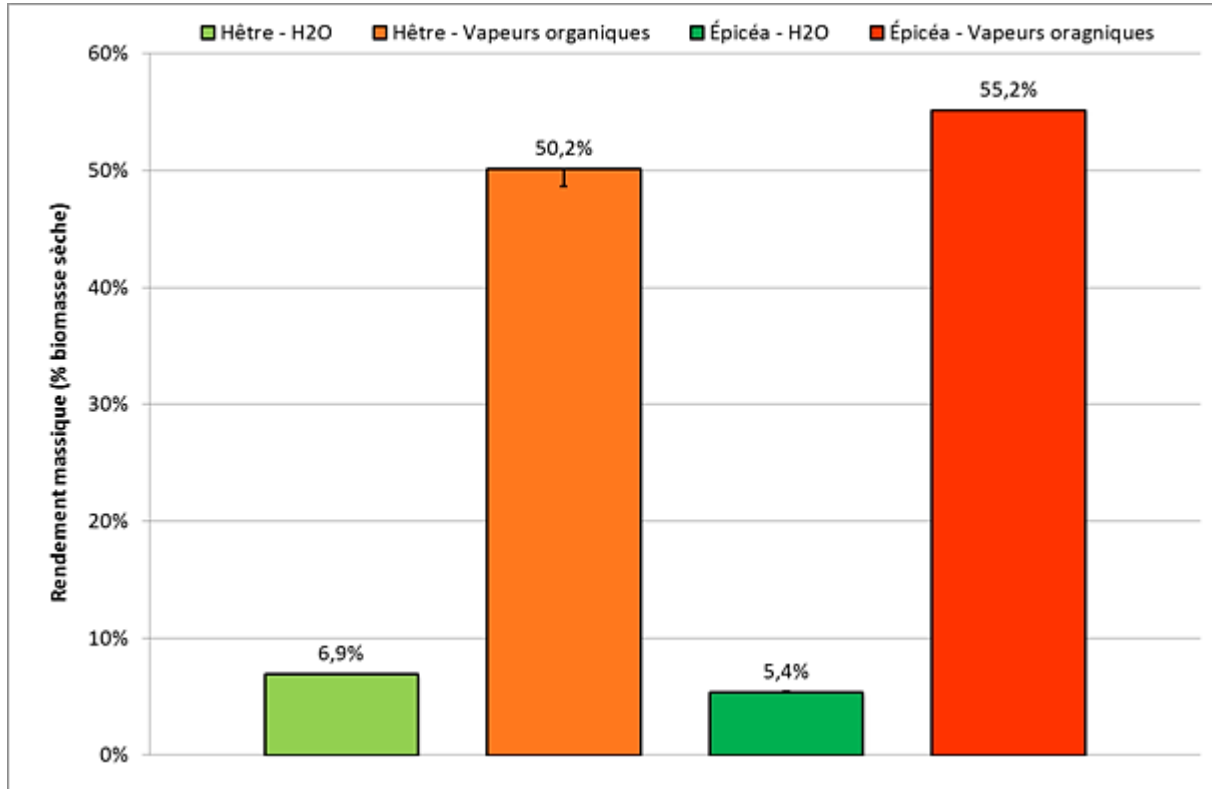


Figure III-26. Rendement en eau des vapeurs condensables pour les expériences de pyrolyse (% biomasse sèche).

Le rendement en eau est calculé uniquement pour les expériences de pyrolyse. Nous n'avons pas mené ces expériences pour les expériences de craquage. Nous justifions notre choix par le fait que nous n'avions à disposition que deux échantillons de vapeurs condensables par condition expérimentale et nous avons préféré les analyser par GC-MS-FID (voir partie III.4.1). Ce choix se justifie également grâce aux résultats obtenus par Authier [2010]. En effet, lorsqu'il mesure en sortie de RPAA le rendement en eau des vapeurs condensables, il n'observe pas de différence de rendement entre les conditions de pyrolyse ou de craquage (Tableau III-11). Il semble donc que l'eau produite ne soit issue que des réactions de pyrolyse. Avec cette hypothèse, il semble pertinent de ne pas avoir mené d'analyses d'eau sur les expériences de craquage.

Tableau III- 11. Résultats du rendement en eau de pyrolyse et de craquage thermique homogène [Authier, 2010].

Conditions	Pyrolyse à 550°C	Pyrolyse à 550°C Craquage à 700°C	Pyrolyse à 550°C Craquage à 900°C
Rendement (%biomasse sèche)	23 ±1	25	22

Dans notre cas, le rendement en eau semble très faible par rapport aux valeurs obtenues au four à image (autour de 20%) ou par rapport aux valeurs obtenues par Authier [2010]. Pütün et al. [2001] ont travaillé sur la pyrolyse (450-750°C) de trois biomasses dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Sur les trois biomasses et indépendamment de la température, Pütün et al. [2001] trouvent un

rendement en eau compris entre 10 et 15%. Ces valeurs sont plus proches des nôtres que de celles de Authier [2010]. Cependant, Pütün et al. [2001] ne travaillent pas sur du bois mais sur des biomasses de type agricole (*Euphorbia Rigida*, bagasse de tournesol et coquilles de noisettes) et l'utilisation de ce type de biomasse peut être à l'origine des faibles rendements en eau de leur expériences de pyrolyse.

Pour expliquer ce faible rendement en eau, en comparaison des expériences au four à image ou de Authier, nous supposons que nous n'arrivons pas à récupérer la totalité de l'eau dans les condenseurs. En effet, le débit d'azote imposé dans le montage four tubulaire et RPAA est important (environ 4NL/min) et la température au sein du condenseur n'est pas égale à celle du bain froid. De plus, nous avons pu constater que la température du bain froid augmente d'en moyenne 10°C à la fin de l'expérience. Nous pouvons supposer que le gaz chauffé par les réacteurs entraîne une partie de l'eau des condenseurs. Cette eau mise sous forme gazeuse est difficilement analysable par GC [Kuselman et Sherman, 1999]. Cette hypothèse permet donc d'expliquer nos faibles rendements en eau par une perte non négligeable de cette eau (Annexe X).

III.2.2.4. Charbon

III.2.2.4.1. Composition élémentaire

Voir partie III.1.5.1.

III.2.2.4.2. Densité

Voir partie III.1.5.2.

III.2.2.4.3. Teneur en minéraux

La teneur en minéraux de la biomasse initiale est comparée à celle des charbons de pyrolyse produits au four tubulaire. À partir de l'hypothèse que la totalité des cendres reste dans le charbon, nous avons calculé la teneur qu'aurait le charbon de pyrolyse à partir du rendement moyen expérimental (Figure III-27). Les valeurs de la teneur en silice ne sont pas indiquées car la biomasse et le charbon, la teneur est inférieure à la limite de détection (< 0,30%).

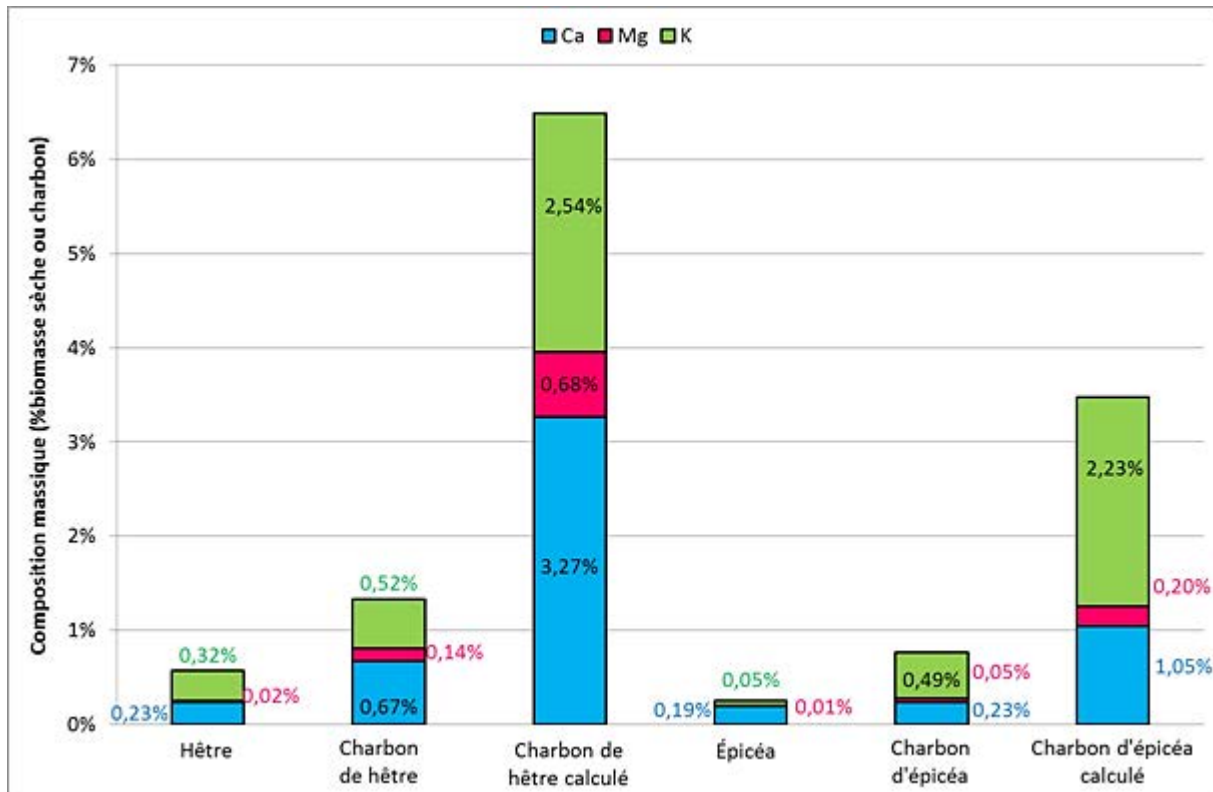


Figure III-27. Pourcentage massique des minéraux analysés sur des échantillons de biomasse et de charbons, ainsi que le pourcentage massique théorique s'ils restent tous dans le charbon de pyrolyse.

La teneur globale en cendres du charbon de hêtre est de 1,3 % expérimentalement contre 6,5 % par le calcul. Il existe donc un facteur 2 entre la teneur calculée et la teneur expérimentale. Pour le charbon d'épicéa, les compositions en minéraux ne correspondent pas non plus ainsi que la teneur globale en minéraux calculée et expérimentale (0,77% expérimentalement contre 3,48% par le calcul).

Cette analyse n'a pas été menée sur les charbons de four à image car la masse minimale requise pour les échantillons était trop importante (minimum 500 mg^{††}). Cependant la composition élémentaire en carbone, hydrogène et oxygène (§ III.1.5.1) des charbons de pyrolyse au four à image et celle de ceux issu du four tubulaire sont assez proches. Par la suite, nous faisons l'hypothèse que la totalité des minéraux reste dans le résidu.

III.2.3. Conclusion

Les expériences de pyrolyse couplées aux expériences de craquage permettent d'étudier la conversion thermique des vapeurs organiques « primaires » lors des 300 premières millisecondes suivant leur éjection de la particule.

Quelques que soient les essences de bois utilisées, en conditions de pyrolyse seule, les produits majoritaires sont les vapeurs condensables et pour les expériences de pyrolyse couplée au craquage, les produits majoritaires sont alors les gaz. Ce comportement est dû au craquage thermique des goudrons primaires qui produisent en majeure partie du gaz. Il semble par ailleurs, que comme nous

^{††††} En moyenne, un charbon de bois issu d'une expérience de pyrolyse totale au four à image pèse environ 10 mg.

avons pu le remarquer au four à image, le hêtre a tendance à produire légèrement plus de gaz que l'épicéa.

D'une manière générale, nous n'observons pas de tendance marquée entre 750 et 850°C. Ce phénomène est confirmé par les points expérimentaux de Baumlin [2006] et de Authier [2010].

La composition des gaz évolue fortement entre une expérience de pyrolyse seule et une expérience couplée au craquage. Le rendement massique en hydrogène est multiplié par vingt entre les expériences de pyrolyse et de craquage. D'une manière générale, l'épicéa produit plus d'hydrogène que le hêtre. De même, le rendement global en hydrocarbures augmente avec la température et se stabilise vers 810-850°C.

La composition des vapeurs condensables évolue fortement entre pyrolyse et pyrolyse couplée au craquage. Plus la température augmente, plus le rendement en goudrons tertiaires augmente. La composition des vapeurs condensables en goudrons tertiaires est très proche pour les deux essences de bois.

En revanche, la quantité d'eau produite est assez faible, autour de 7%. Cependant nous pouvons supposer que nous n'avons pas réussi à récupérer toute l'eau produite par pyrolyse, qui aurait pu s'évaporer lorsque les condenseurs sont balayés par le gaz vecteur sec.

III.3. Conclusion générale

Pour étudier la pyrolyse du bois de hêtre et d'épicéa nous avons utilisé deux montages expérimentaux : le four à image et le réacteur tubulaire combiné au RPAA. Le réacteur tubulaire ainsi que le RPAA permettent de travailler à une température de source chaude donnée. Par contre, au four à image l'échantillon reçoit une densité de flux contrôlée et ajustable au cours du temps. Le four à image sert ici à reproduire la densité de flux incident reçu par la biomasse lors de la pyrolyse dans un lit fluidisé.

Au four à image, l'augmentation de la température du réacteur de gazéification simulé, influence la distribution des produits de pyrolyse (sur la gamme étudiée). A mesure que la densité de flux initiale augmente, le rendement en charbon diminue (de 16 à 14%) inversement, celui en gaz augmente (de 20 à 30%). Le rendement en vapeurs condensables ne semble pas dépendant de la température de réaction car entre 60 et 450 kW/m² initiaux, le rendement en huiles reste aux environs de 60%. Il semble d'une manière générale que le hêtre produit un peu plus de vapeurs condensables que l'épicéa et a contrario l'épicéa produit un peu plus de gaz que le hêtre. Le rendement en hydrogène augmente également avec la température mais reste faible. L'hydrogène peut être un marqueur de réactions de craquage (intra-particulaire dans notre cas) mais nous n'avons pas trouvé de goudrons secondaires lors de l'analyse de nos huiles de pyrolyse, ainsi qu'aucune trace de benzène dans les vapeurs condensables ou dans le gaz. D'ailleurs, l'analyse GC/MS-FID des huiles de pyrolyse a permis de déterminer, de façon non-exhaustive, la présence uniquement de goudrons primaires d'après Milne et al. [1998]. De plus, entre les deux essences de bois et quelle que soit la température du gazéifieur simulé, les huiles de pyrolyse primaire au four à image apparaissent comme étant semblables. La teneur en eau dans les huiles ne semble pas être dépendante de la densité de flux. L'épicéa produit légèrement plus d'eau pyrolytique que le hêtre (22% contre 16%). Concernant la contraction volumique, le hêtre et l'épicéa subissent une diminution de l'épaisseur volumique (épaisseur) qui est plus sévère à mesure que la densité de flux augmente.

Dans les expériences menées au four tubulaire combiné au RPAA, nous avons montré que la dilution des produits volatils de pyrolyse lorsqu'ils traversent le RPAA n'a pas d'influence notable sur la composition et les rendements en produits de pyrolyse. Le rendement en huiles reste assez proche de celui trouvé au four à image (60%). Le rendement en charbon est légèrement plus élevé et compris entre 20 et 24% quelle que soit la biomasse. Par contre, le hêtre a tendance à produire légèrement plus de gaz que l'épicéa et inversement pour les vapeurs condensables contrairement à ce que nous avons pu observer au four à image. Cela peut s'expliquer avec les erreurs expérimentales. Le rendement en eau pyrolytique qui semble être sous-estimé est d'environ 6% et ne varie pas d'une biomasse à l'autre. Dès lors que la température du RPAA est supérieure à 750°C, les rendements en vapeurs condensables sont compris entre 15 et 25% pour la gamme de température 750-850°C et les rendements en gaz sont d'environ 60%. Lors des réactions de craquage, les rendements en différents gaz augmentent fortement sauf pour le dioxyde de carbone. Le rendement en hydrogène augmente avec la température ainsi que celui des hydrocarbures légers jusqu'à 850°C. Par contre sur la gamme 750-850°C, le rendement en méthane ne varie pas ainsi que celui en monoxyde de carbone. Les huiles de pyrolyse ont été analysées ; les molécules identifiées sont des goudrons primaires d'après Milne et al. [1998]. Nous avons identifié trois molécules communes à celles du four à image (le lévoglucosane, l'acide acétique et l'alcool furfuryl). La composition des goudrons est modifiée avec l'augmentation de la température du RPAA : les goudrons primaires disparaissent (sauf le furfural) et le rendement global en benzène, goudrons secondaires et tertiaires augmente. Entre les deux espèces de bois, la composition des goudrons est très proche.

Finalement, les résultats expérimentaux issus du four à image vont servir à définir des cinétiques propres à nos conditions expérimentales. Les résultats qui seront obtenus par modélisation seront expliqués et discutés dans le chapitre IV.

Chapitre IV. Modèle de pyrolyse, optimisation, validation expérimentale et bilan atomique

À partir des résultats expérimentaux obtenus sur le pilote du four à image, un modèle de pyrolyse rapide est proposé dans ce chapitre. Il combine un modèle de pyrolyse primaire de particule de biomasse et des rendements de craquage thermique. Pour le modèle de pyrolyse primaire, les paramètres cinétiques ainsi que les corrélations de composition sont ajustés à partir des résultats expérimentaux obtenus au four à image : évolutions des masses de produits et de l'échantillon, grâce aux profils de températures et compositions des gaz. Les résultats obtenus dans les expériences de craquage (four à cuillère et RPAA) ne sont pas utilisés pour l'optimisation du modèle. Le modèle de pyrolyse permet le calcul théorique des masses des produits en fonction du temps, la composition du gaz de pyrolyse, la teneur en eau des vapeurs condensables ainsi que la composition atomique du charbon et les vapeurs organiques.

IV.1. Modélisation

Le modèle a pour objectif de décrire le comportement d'une plaquette de bois introduite dans la chambre de gazéification à lit fluidisé. Dans le cadre de cette thèse, la modélisation se limite à la pyrolyse primaire ainsi qu'à la conversion secondaire des produits pendant les 300 premières millisecondes (environ) où ils ont quitté la particule.

IV.1.1. Principe du modèle

Le modèle de pyrolyse rapide étant inclus dans un modèle global du lit fluidisé de gazéification, le schéma de pyrolyse à trois réactions parallèles sera utilisé pour la modélisation afin de simplifier l'approche théorique et alléger le programme global de calculs. En revanche, le modèle à trois voies ainsi choisi ne prendra pas en compte les réactions secondaires proposées.

Le modèle présenté est inspiré des travaux proposés par Neves et al [2011] pour l'apport d'un bilan atomique et il est également inspiré de Authier [2009] pour la partie pyrolyse. Des modifications ont été apportées notamment au niveau du schéma cinétique. Dans la Figure IV-1, le processus global est présenté. Dans un premier temps, la biomasse considérée est humide et sans cendres (la teneur en cendres sera ajoutée par la suite aux résultats finaux). La biomasse sèche est pyrolysée selon un schéma cinétique à trois voies parallèles qui forme trois classes de composés : le gaz, le charbon et les vapeurs condensables. Parmi ces dernières, nous distinguerons l'eau des vapeurs organiques (goudrons primaires). Le craquage secondaire sera pris en compte par le biais de rendements fixes en gaz et goudrons issus des goudrons primaires.

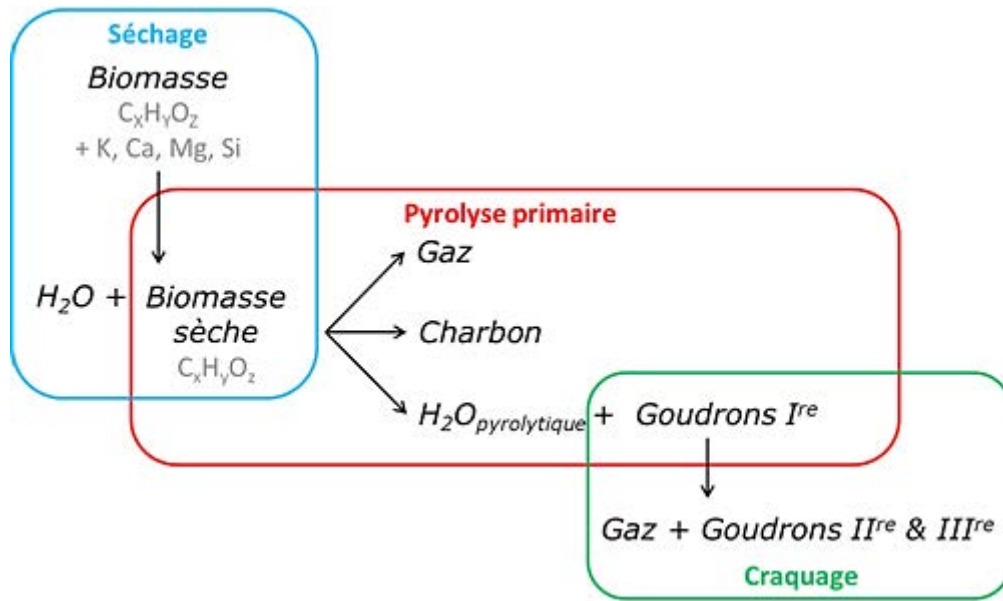


Figure IV-1. Schéma global des différentes phases réactionnelles subies par la pastille de biomasse dans le modèle.

L'originalité du modèle de pyrolyse est la description quantitative de la composition atomique du charbon et de la composition de la phase gazeuse (des titres massiques sont attribués à chaque gaz formé) (Figure IV-2). Le modèle de pyrolyse se base également sur des constantes cinétiques optimisées (k_i). Par contre, les expériences de craquage n'ont pas permis de calculer des constantes cinétiques, la voie de craquage se limite donc à une corrélation où sont affectés des rendements aux produits de craquage (gaz et goudrons secondaires et tertiaires).

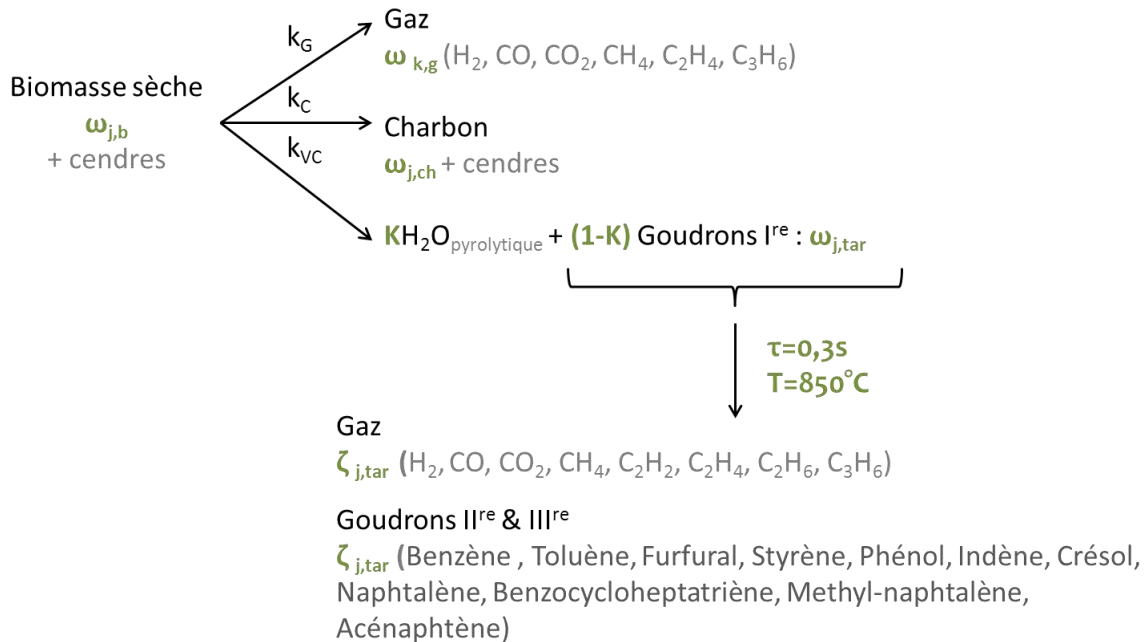


Figure IV-2. Schéma réactionnel de pyrolyse choisi avec le détail des corrélations.

Le modèle 1D décrit le couplage entre les trois pseudo-réactions chimiques et le transfert de chaleur selon le plan tangentiel aux fibres du bois (Figure VI-3). En effet, le transfert de chaleur dans des plaquettes se fait principalement selon cette orientation. Le modèle considère une particule parfaitement symétrique, soit la demi-épaisseur d'une plaquette forestière. La densité de flux de chaleur (ϕ) n'est considérée que sur une face grâce à la symétrie de la particule de biomasse (Figure

VI-3) pour le cas du lit fluidisé. Dans le cas des expériences au four à image, le flux de chaleur Φ est également imposé sur une seule face, mais il existe des pertes thermiques en $x=0$ (pas de conditions de symétrie).

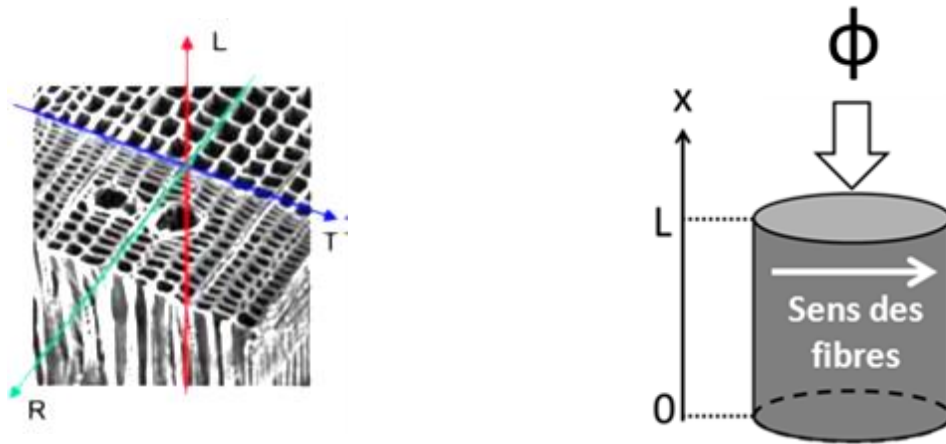


Figure IV-3. À gauche : sens des différentes coupes du bois. L : longitudinale, R : radiale, T : tangentielle [Colling].

À droite : orientation de la particule dans le modèle.

IV.1.1.1. Hypothèses du modèle

Pour modéliser la pyrolyse d'une pastille au four à image, les hypothèses sont les suivantes :

- Le modèle est unidimensionnel, la température est donc considérée comme uniforme sur chaque tranche de l'échantillon.
- Une face de l'échantillon est exposée à une densité de flux incident uniforme. Les pertes thermiques convectives et radiatives sont prises en compte sur les faces exposée et non exposée. Les pertes thermiques radiales sont négligées. D'une part, elles seraient difficiles à prendre en compte dans un modèle 1D. D'autre part, elles semblent négligeables pour nos particules, dont l'épaisseur est faible par rapport au diamètre. Ce point sera vérifié a posteriori.
- Le transfert thermique interne est réalisé par conduction au sein des fibres et par conduction/radiation au sein des pores.
- Les vapeurs et les gaz générés au cours de la pyrolyse sont supposés être libérés instantanément à l'extérieur de la pastille, et ce, sans aucune résistance au transfert de matière.
- Le volume du solide est constant au cours du temps.
- Le charbon ne subit aucune réaction et s'accumule à la surface de la particule (aucun phénomène d'attrition n'est considéré).
- L'échantillon est assimilé à un corps gris opaque [Chéron, 1999] pour lequel la réflectivité et l'émissivité sont liées selon :

$$\varepsilon = 1 - \alpha \quad (\text{IV-1})$$

- La teneur en eau des huiles évolue en fonction de la température selon l'équation :

$$K = a_{H_2O}T + b_{H_2O} \quad (\text{IV-2})$$

- Les fractions massiques de chaque gaz évoluent en fonction de la température selon l'équation :

$$\omega_{i,g} = a_i T + b_i \quad (IV-3)$$

IV.1.1.2. Bilan matière

Le bilan matière est décrit à partir du schéma cinétique et des pseudo-coefficients utilisés pour décrire certains produits (Figure IV-X). Une première partie s'intéresse au bilan matière proprement dit. Ensuite, dans une deuxième partie, la méthode utilisée pour décrire les produits à un niveau atomique est présentée.

IV.1.1.2.1. Bilan massique

La température de la face irradiée augmente au cours du temps. Dans un premier temps, la biomasse sèche puis se transforme en charbon et en produits volatils (gaz et vapeurs).

Les variations des concentrations massiques des différents produits formés sont décrites par les équations suivantes :

Masse de bois	$\frac{d\rho_b}{dt} = -(k_g + k_{vap} + k_{ch})\rho_b(t) \quad (IV-4)$ $\rho_b(t=0) = \rho_b^0(1 - Ash) * \rho_b \text{ avec cendres} \quad (IV-5)$
Masse de vapeurs condensables	$\frac{d\rho_{vap}}{dt} = k_{vap}\rho_b(t) \quad (IV-6)$ $\rho_{vap}(t=0) = 0 \quad (IV-7)$ $\rho_{vap} = \rho_{H_2O,pyro} + \rho_{tar} \quad (IV-9)$ $\rho_{H_2O,pyr} = K\rho_{vap} \text{ et } \rho_{tar} = (1 - K)\rho_{vap} \quad (IV-10)$
Masse de gaz	$\frac{d\rho_g}{dt} = k_g\rho_b(t) \quad (IV-11)$ $\rho_g(t=0) = 0 \quad (IV-12)$
Masse de charbon	$\frac{d\rho_{ch}}{dt} = k_{ch}\rho_b(t) \quad (IV-13)$ $\rho_{ch}(t=0) = 0 \quad (IV-14)$

Les constantes cinétiques nommées k_g , k_{vap} , k_{ch} sont déterminées en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$k_i = A_i e^{-\left(\frac{E_i}{RT}\right)} \quad (IV-15)$$

Avec i = gaz, vapeurs condensables ou charbon.

IV.1.1.2.2. Description au niveau atomique

L'originalité du modèle porte sur la description à un niveau atomique des différents produits de pyrolyse. Pour ce faire, l'hypothèse est faite que la totalité des cendres présentes dans la biomasse se retrouvent dans le résidu solide de pyrolyse. En effet, d'après les travaux de Jendoubi [2010], les inorganiques présents dans les huiles sont très majoritairement issus de la présence de particules de charbon dans les aérosols.

Les atomes considérés sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Pour les biomasses très riches en soufre telles que les boues papetières, il serait fortement conseillé de le considérer également. En effet, le soufre peut passer en phase gazeuse et son action de poison de catalyseur aurait des conséquences néfastes au niveau du réacteur de méthanation. Cependant, ce ne sera pas abordé dans ce travail car aucune des biomasses étudiées ne contient de soufre. Les cendres quant à elles

sont considérées comme une classe globale et sont ajoutées à la fin à la composition atomique du charbon. Les fractions massiques atomiques sont classées selon l'organigramme (Figure IV-4).

Dans le chapitre III, les gaz de pyrolyse issus des expériences du four à image sont : H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et C₃H₆. Dans le modèle, nous simplifions les corrélations sur les hydrocarbures légers C₂ en les réunissant tous en un hydrocarbure unique le C₂H₄ et C₃H₆ en les réunissant tous en un hydrocarbure unique le C₃H₆.

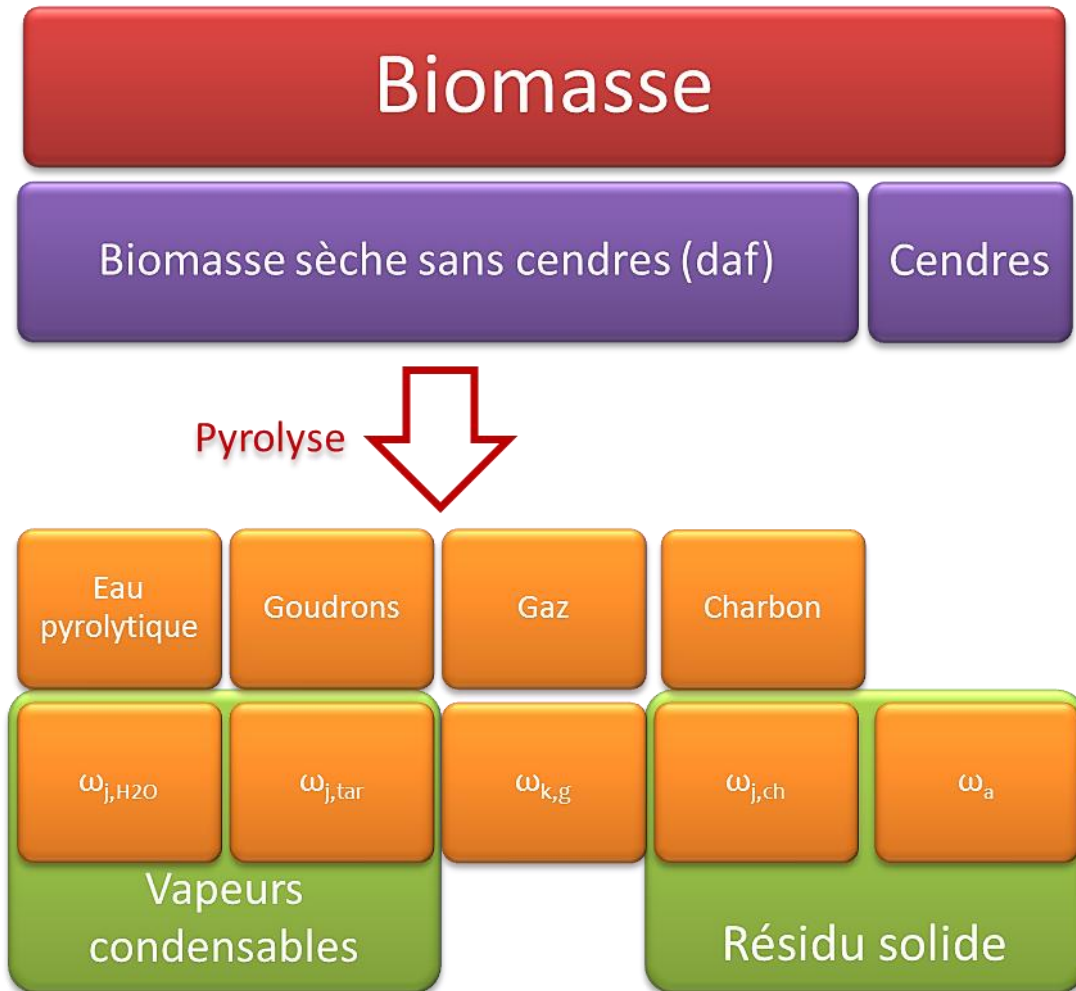


Figure IV-4. Description des fractions massiques atomiques (ω_j) ou moléculaire (ω_k) [Neves et al, 2011].

Les rendements atomiques (sur biomasse sèche) sont définis dans les équations IV-17 à IV-32. Les rendements atomiques du charbon sont calculés par différence.

$\sum_{j=C,O,H} Y_{j,b} = Y_{C,b} + Y_{H,b} + Y_{O,b} = \frac{m_{C,b}}{m_b} + \frac{m_{H,b}}{m_b} + \frac{m_{O,b}}{m_b} = \omega_{C,b} + \omega_{C,b} + \omega_{C,b} = 1$		(IV-16)
Rendements atomiques sur les gaz	$\rho_g = \frac{m_g}{V_p} = \rho_{H_2} + \rho_{CO} + \rho_{CO_2} + \rho_{CH_4} + \rho_{C_2H_4} + \rho_{C_3H_6}$ <p>Sur le carbone :</p> $Y_{C,g} = Y_{C,CO} + Y_{C,CO_2} + Y_{C,CH_4} + Y_{C,C_2H_4} + Y_{C,C_3H_6}$	(IV-17)

	$ \begin{aligned} &= \frac{m_{C,CO}}{m_b} + \frac{m_{C,CO_2}}{m_b} + \frac{m_{C,CH_4}}{m_b} + \frac{m_{C,C_2H_4}}{m_b} + \frac{m_{C,C_3H_6}}{m_b} \\ &= \frac{12 m_{CO}}{28 m_b} + \frac{12 m_{CO_2}}{44 m_b} + \frac{12 m_{CH_4}}{16 m_b} + \frac{24 m_{C_2H_4}}{28 m_b} + \frac{36 m_{C_3H_6}}{42 m_b} \\ &= \left(\frac{12}{28} \omega_{CO,g} + \frac{12}{44} \omega_{CO_2,g} + \frac{12}{16} \omega_{CH_4,g} + \frac{24}{28} \omega_{C_2H_4,g} \right. \\ &\quad \left. + \frac{36}{42} \omega_{C_3H_6,g} \right) Y_g \end{aligned} $ <p>Sur l'hydrogène :</p> $ \begin{aligned} Y_{H,g} &= \frac{m_{H,g}}{m_b} = Y_{H,H_2} + Y_{H,CH_4} + Y_{H,C_2H_4} + Y_{H,C_3H_6} \\ &= \left(\omega_{H_2,g} + \frac{4}{16} \omega_{CH_4,g} + \frac{4}{28} \omega_{C_2H_4,g} + \frac{6}{42} \omega_{C_3H_6,g} \right) Y_g \end{aligned} $ <p>Sur l'oxygène :</p> $ \begin{aligned} Y_{O,g} &= \frac{m_{O,g}}{m_b} = Y_{O,CO} + Y_{O,CO_2} \\ &= \left(\frac{16}{28} \omega_{CO,g} + \frac{32}{44} \omega_{CO_2,g} \right) Y_g \end{aligned} $	<p>(IV-18)</p> <p>(IV-19)</p> <p>(IV-20)</p>
Rendements atomiques sur les vapeurs condensables	$ \rho_{vap} = \frac{m_{vap}}{V_p} $ $ \rho_{H_2O} = K \rho_{vap} $ $ \rho_{tar} = (1 - K) \rho_{vap} $ <p>Sur le carbone :</p> $ Y_{C,vap} = \frac{m_{C,vap}}{m_b} = \frac{m_{C,tar}}{m_b} = \omega_{C,tar} \frac{m_{tar}}{m_b} $ <p>Sur l'hydrogène :</p> $ \begin{aligned} Y_{H,vap} &= Y_{H,H_2O} + Y_{H,tar} = \frac{m_{H,H_2O}}{m_b} + \frac{m_{H,tar}}{m_b} \\ &= \omega_{H,H_2O} \frac{m_{H_2O}}{m_b} + \omega_{H,tar} \frac{m_{tar}}{m_b} \\ &= (\omega_{H,H_2O} K + \omega_{H,tar} (1 - K)) Y_{vap} \end{aligned} $ <p>Sur l'oxygène :</p> $ \begin{aligned} Y_{O,vap} &= Y_{O,H_2O} + Y_{O,tar} = \frac{m_{O,H_2O}}{m_b} + \frac{m_{O,tar}}{m_b} \\ &= \omega_{O,H_2O} \frac{m_{H_2O}}{m_b} + \omega_{O,tar} \frac{m_{tar}}{m_b} \end{aligned} $	<p>(IV-21)</p> <p>(IV-22)</p> <p>(IV-23)</p> <p>(IV-24)</p> <p>(IV-25)</p> <p>(IV-26)</p>
Rendements atomiques sur le charbon	$ \rho_{ch} = \frac{m_{ch}}{V_p} $ <p>Sur le carbone :</p> $ \begin{aligned} Y_{C,ch} &= \frac{m_{C,ch}}{m_b} = \frac{m_{C,b}}{m_b} - \left(\frac{m_{C,g}}{m_b} + \frac{m_{C,vap}}{m_b} \right) \\ &= Y_{C,b} - Y_{C,g} - Y_{C,vap} \end{aligned} $	<p>(IV-27)</p> <p>(IV-28)</p>

	$\omega_{C,ch} = \frac{Y_{C,ch}}{Y_C}$	(IV-29)
	Sur l'oxygène:	
	$Y_{O,ch} = \frac{m_{O,ch}}{m_b} = \frac{m_{O,b}}{m_b} - \left(\frac{m_{O,g}}{m_b} + \frac{m_{O,vap}}{m_b} \right)$	(IV-30)
	$= Y_{O,b} - Y_{O,g} - Y_{O,vap}$	
	$\omega_{O,ch} = \frac{Y_{O,ch}}{Y_{ch}}$	(IV-31)
	Sur l'hydrogène :	
	$Y_{H,ch} = \frac{m_{H,ch}}{m_b} = \frac{m_{H,b}}{m_b} - \left(\frac{m_{H,g}}{m_b} + \frac{m_{H,vap}}{m_b} \right)$	(IV-32)
	$= Y_{H,b} - Y_{H,g} - Y_{H,vap}$	
	$\omega_{H,ch} = \frac{Y_{H,ch}}{Y_{ch}}$	(IV-33)

Le charbon décrit ici est purement organique. Le résidu solide issu de la pyrolyse est composé du charbon et des cendres. Il est noté :

$$Y_{s,b} = Y_{ch,b} + Y_{Ash,b} \quad (IV-34)$$

À partir des rendements atomiques du charbon $Y_{i,ch}$ et du rendement massique en charbon $Y_{ch,b}$, il est possible de calculer sa composition élémentaire $\omega_{i,ch}$. Il est alors possible de vérifier si la composition calculée est cohérente (titre en carbone inférieur à 1, titre en oxygène et hydrogène supérieur à 0). C'est un moyen de contrôle sur les résultats de modélisation.

L'analyse élémentaire des huiles de pyrolyse est une tâche non réalisable pour des expériences au four à image (récupération difficile, pas assez de matières). Nous faisons l'hypothèse que la composition atomique des huiles de pyrolyse au four à image est la même que celles produites dans le réacteur tubulaire de pyrolyse. Mauviel et al. [2009] a montré que la composition élémentaire de la fraction organique des huiles varie très peu en fonction de la température (Figure IV-5).

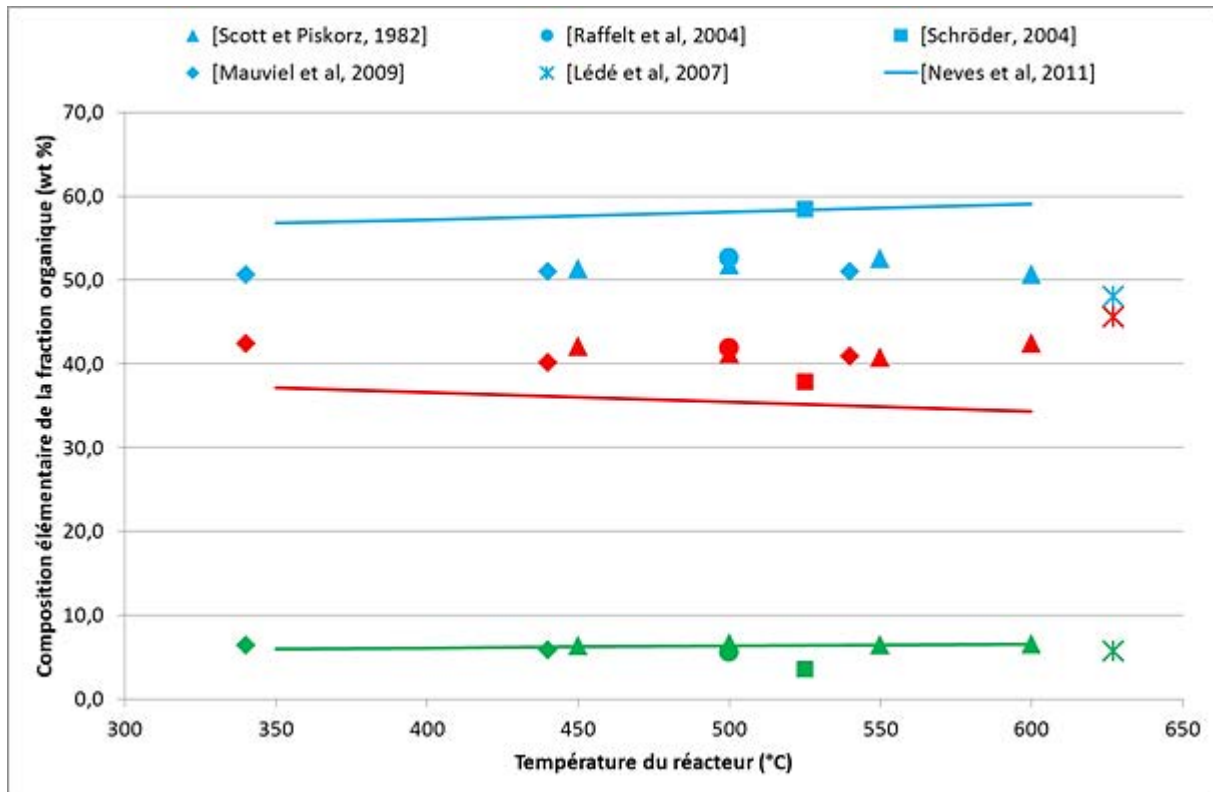


Figure IV-5. Composition élémentaire (en bleu le carbone, en rouge l'oxygène et en vert l'hydrogène) des vapeurs organiques de pyrolyse de bois de hêtre pour Mauviel et al. [2009], Raffelt et al. [2004] et Schröder [2004], du bois de peuplier pour Scott et Piskorz [1982] et un mélange de chêne et de hêtre pour Lédé et al. [2007]. Les lignes représentent les corrélations de Neves et al. [2011] appliquée au bois de hêtre.

De plus, l'hypothèse que la composition est la même pour des huiles issues du four à cuillère et celles issues du four à image a été aussi faite par Authier [2010] dans le cadre de sa thèse. Neves et al. [2011] ont réalisé des corrélations sur la composition atomique des huiles par rapport à celle de la biomasse en fonction de la température du réacteur. Leurs corrélations sont basées sur une trentaine de travaux de la littérature et ont l'avantage de s'affranchir de la composition originale de la biomasse puisque qu'il s'agit d'un ratio composition atomique des huiles sur celle de la biomasse initiale. Nous pouvons constater que la composition des huiles de pyrolyse évolue peu avec l'augmentation de la température de pyrolyse, ce qui est cohérent avec les travaux de Mauviel et al. [2009]. À partir de la figure IV-5, les teneurs en carbone des vapeurs organiques estimées par Neves et al. [2011] sont supérieures aux autres valeurs de la littérature. Il faut noter que les corrélations de Neves et al. [2011] se basent sur la température de pyrolyse alors qu'il est possible que les autres auteurs se basent sur la température du réacteur. Le bois étant un matériau isolant thermiquement, nous pouvons considérer que les températures du réacteur sont supérieures à celle de pyrolyse, ce qui est cohérent avec les valeurs obtenues par Neves et al. [2011].

À la suite de notre modèle de pyrolyse, les goudrons primaires sont craqués en gaz et goudrons secondaires et tertiaires. Afin de respecter le bilan atomique, nous considérons la composition atomique de vapeurs organiques comme étant constante. Les valeurs ci-après ont été calculées, la démarche suivie est présentée en partie IV.3.2.1.

$$\begin{array}{l} \text{Hêtre} \\ \omega_{C,tar} = 49,94\% \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Épicéa} \\ \omega_{C,tar} = 57,21\% \end{array} \qquad \text{(IV-34)}$$

$$\begin{array}{l} \omega_{H,tar} = 6,73\% \end{array} \qquad \begin{array}{l} \omega_{H,tar} = 6,27\% \end{array} \qquad \text{(IV-35)}$$

$$\begin{array}{l} \omega_{O,tar} = 100\% - \omega_{C,tar} - \omega_{H,tar} = \\ 43,33\% \end{array} \qquad \begin{array}{l} \omega_{O,tar} = 100\% - \omega_{C,tar} - \omega_{H,tar} \\ = 36,52\% \end{array} \qquad \text{(IV-36)}$$

IV.1.1.3. Bilan thermique

Lors de la pyrolyse dans le four à image, la pastille de biomasse est considérée à une dimension car le rapport $\frac{\text{épaisseur}}{\text{largeur}} \ll 1$. Le transfert thermique est pris en compte dans le sens perpendiculaire au sens des fibres (Figure IV-3, selon le plan RT).

La pastille de biomasse, initialement de température uniforme et égale à la température ambiante T_0 , est irradiée par une source lumineuse sur l'une de ses faces. Le bilan d'énergie au niveau d'une couche de volume V s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \sum_i \Delta H_i k_i \rho_b \qquad \text{(IV-37)}$$

En $x=0$, face non irradiée

La chaleur s'évacue par rayonnement et par convection du gaz de balayage, l'azote. L'équation de transfert thermique s'écrit :

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) - h(T - T_0) \qquad \text{(IV-38)}$$

En $x=L$, face irradiée

La face est soumise au flux radiatif ϕ et à un balayage par flux d'azote.

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} = -\sigma \varepsilon (T^4 - T_0^4) - h(T - T_0) + (1 - \alpha)\phi \qquad \text{(IV-39)}$$

Balayage d'azote

Lors de l'expérience au four à image, la pastille de bois est soumise à un balayage d'azote de température T_0 égale à la température ambiante. Ce balayage est indispensable pour limiter les phénomènes de craquage thermique en phase gazeuse, puisqu'il refroidit instantanément les volatils.

Le coefficient de transfert de convection est déterminé par le nombre de Nusselt :

$$h = \frac{Nu \lambda_{N2}}{d_p} \qquad \text{(IV-40)}$$

Nous calculons le nombre de Nusselt par la corrélation de Pohlhausen qui est adaptée pour une surface plane en régime laminaire. Cette relation est valide si le nombre de Reynolds est inférieur à 5.10^5 et que le nombre de Prandtl est compris entre 0,5 et 10 (conditions qui sont toujours respectées dans notre cas).

$$Nu = 0,628Re^{0,5}Pr^{0,33} \quad (IV-41)$$

$$\lambda_{N_2} = 25,8 \cdot 10^{-3} \text{ [W/(m K) à } 25^\circ\text{C]} \quad (IV-42)$$

La conductivité thermique effective de la matrice solide lors de la pyrolyse est calculée à partir des corrélations de Thunman et Leckner [2002] (équations IV-43 à IV-45)(Annexe IV).

$$\lambda = \frac{\lambda_{min} + \lambda_{max}}{2} \quad (IV-43)$$

$$\lambda_{min} = \psi_s \lambda_s + \frac{\psi_g}{(\psi_g [\lambda_g + \lambda_{rad}] + \psi_s \lambda_s)} \quad (IV-44)$$

$$\lambda_{max} = \frac{1}{\psi_s/\lambda_s + \psi_g/(\psi_g \lambda_g + \psi_g[\lambda_g + \lambda_{rad}])} \quad (IV-45)$$

Cependant, contrairement au modèle développé par Thunman et Leckner [2002], nous ne considérons pas de porosité différente entre le charbon et la biomasse, nous considérons une porosité globale de la matrice solide ε_g qui est calculée par l'équation IV-50. La corrélation utilisée pour les gaz (équation IV-46) est issue des travaux de Larfeldt et al. [2000]. Pour les fibres de bois, la conductivité thermique intrinsèque choisie est celle de Siau [1984] car elle représente mieux les évolutions de températures au four à image dans les premiers instants. Celle du charbon correspond à celle du carbone amorphe étant donné que le charbon est composé majoritairement de carbone. De même, nous n'utilisons pas la même corrélation pour la conductivité thermique radiative au sein des pores de la matrice solide (équation IV-49).

$$\lambda_b = 0,43 \text{ [W/(m K)]} \quad (IV-46)$$

$$\lambda_{ch} = 1,47 + 11 \cdot 10^{-3} T(K) \text{ [W/(m K)]} \quad (IV-47)$$

$$\lambda_{s=} \eta \lambda_b + (1 - \eta) \lambda_c \text{ [W/(m K)]} \quad (IV-48)$$

Où η est le rendement massique en charbon.

$$\lambda_g = 9,0037 \cdot 10^{-3} + 5,6263 \cdot 10^{-5} T_0(K) \text{ [W/(m K)]} \quad (IV-49)$$

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\rho_{ch}}{\rho_{int,ch}} - \frac{\rho_b}{\rho_{int,b}} \quad (IV-50)$$

Où $\rho_{int,b} = 1480 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_{int,ch} = 1950 \text{ kg/m}^3$.

$$\psi_s = 1 - \sqrt{\varepsilon_g} \quad (IV-51)$$

$$\psi_g = 1 - \psi_s \quad (IV-52)$$

$$\lambda_{rad} = \frac{4}{(1-\varepsilon_g)} \sigma \varepsilon d_{pore} T(K)^3 \text{ [W/(m K)]} \quad (IV-53)$$

Où d_{pore} est le diamètre des pores.

La capacité calorifique du bois est calculée par la corrélation obtenue à partir des résultats de DSC (Annexe IV). Pour le charbon, les mesures en DSC n'étaient pas concluantes et nous avons choisi la corrélation de Gupta et al. [2003].

$$Cp_b = 3,93 T(K) + 107,1 \text{ [J/(kg K)]} \quad (IV-54)$$

$$Cp_c = -3,8 \cdot 10^{-3} T(K)^2 + 5,98 T(K) - 795,28 \text{ [J/(kg K)]} \quad (IV-55)$$

Pour déterminer le Cp du solide au cours de la pyrolyse, une relation linéaire entre les propriétés intrinsèques du bois et du charbon est définie :

$$Propriétés = \eta Propriétés_b + (1 - \eta) Propriétés_{ch} \quad (IV-56)$$

Ce type de moyenne pondérée est également utilisé pour l'émissivité du solide.

$$\varepsilon_b = 0,26 \quad (IV-57)$$

$$\varepsilon_{ch} = 0,94 \quad (IV-58)$$

$$\varepsilon_{NDC} = 0,96 \quad (IV-59)$$

IV.1.2. Optimisation

L'ajustement des différents paramètres a été réalisé grâce à la méthode du simplexe. Le déroulement de l'optimisation est la même qu'il s'agisse du hêtre ou de l'épicéa. La résolution du système d'équations différentielles (équations IV-4, IV-6, IV-11, IV-13 et IV-37) est réalisée par la fonction **ode15s** du logiciel Matlab® (méthode de Nedler-Mead).

IV.1.2.1. Description de l'optimisation réalisée : méthode et déroulement

L'optimisation a été réalisée selon certaines hypothèses. Elles ont permis de rendre pertinents et cohérents les résultats obtenus.

L'ajustement des paramètres est réalisé sur cinq expériences: trois expériences de pyrolyse complète à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$, $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ et $\Phi=60\text{KW/m}^2$, deux expériences de demi-pyrolyse à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$, $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$. Les expériences choisies sont celles qui présentent les meilleurs bilans matières.

Dans un premier temps, nous avons déterminé certains paramètres sur l'expérience menée à 60 kW/m^2 .

Nous avons tout d'abord vérifié la valeur de la conductivité thermique intrinsèque du bois avant qu'il n'ait atteint 200°C et que sa pyrolyse n'ait commencé [Chornet et Roy, 1980]. Nous avons diminué la densité de flux à 43 kW/m^2 car nous n'arrivions pas à ajuster les températures de surface. En effet, la densité de flux de 60 kW/m^2 est estimée à partir du pourcentage d'occultation des grilles avec 60 kW/m^2 . Or lors de la mesure expérimentale de la densité de flux avec les grilles quelles qu'elles soient, nous constatons qu'à la position la plus basse du four, l'occultation est plus importante que prévue, alors qu'à des positions plus hautes ($h=75$ et 105 mm) le pourcentage d'occultation correspond à celui calculé. Nous supposons un effet d'ombre du four à image à la position zéro. Nous pouvons aussi expliquer cette différence entre la température modélisée et la température expérimentale par l'hypothèse que le flux que nous imposons réellement n'est pas aussi important que nous le supposons. La densité de flux n'est pas uniforme (voir Chapitre II, Figure II-6). La densité du flux imposée n'est donc pas aussi forte sur toute la surface de la pastille exposée alors que dans le modèle elle est considérée à son maximum et uniforme. Cet ajustement manuel n'est pas gênant étant donné que la mesure de la température de la face exposée permet d'ajuster au mieux le modèle. Notons que, bien que la densité de flux soit modifiée dans le programme, nous continuerons néanmoins à nommer cette expérience par sa densité expérimentale estimée : 60 kW/m^2 .

À partir de cette expérience, nous avons également ajusté le diamètre moyen des pores solides qui correspond à celui obtenu dans le cas du charbon. En effet, lorsque la contribution radiative des pores devient importante, la température est telle qu'il n'y a plus de bois dans la matrice solide. Cependant, à cette densité de flux ce paramètre influence peu les résultats. Un diamètre de 10 μ m avait été alors choisi.

Nous avons aussi cherché à valider les valeurs du coefficient de transfert de chaleur au niveau de la face exposée et non exposée. Pour ce faire, nous avons travaillé sur l'évolution de la température après le temps de flash. Cela permet de s'affranchir de la pollution du signal du pyromètre par le flux de la lampe. Cet ajustement nous a permis de nous rendre compte que la température de l'environnement de la pastille que nous imposions initialement ($T_0 = 30^\circ\text{C}$) n'était plus la même après le temps de flash. Nous avons donc choisi d'augmenter cette température à 75 $^\circ\text{C}$, ce qui est plus représentatif des conditions expérimentales finales. Cette variation de température de l'environnement n'affecte pas les résultats de modélisation pendant les premiers instants de l'exposition de la pastille au rayonnement.

Dans ce modèle à une dimension, nous hésitions à prendre en compte les pertes thermiques radiales car nous surestimons leur effet. Nous avons donc cherché à voir si elles avaient un impact sur le modèle, or qu'elles soient prises en compte ou pas, les résultats de modélisation ne varient pas. Nous avons donc décidé de les négliger.

Dans l'expérience à 60 kW/m², nous considérons, dans un premier temps, les enthalpies de réaction ΔH_i comme étant nulles. Pourtant, nous avons des difficultés à ajuster les températures de la face non exposée à partir de 200 $^\circ\text{C}$. De même, l'ajustement de la température pour les expériences de demi-pyrolyse n'était pas bon si nous prenons les enthalpies de réaction ΔH_i égales à zéro. Nous avons alors intégré au modèle les enthalpies de pyrolyse du bois proposées par Rath et al. [2003] (Tableau IV-1). L'ajustement de la température s'en est alors trouvé amélioré, notamment pour la face non exposée. Par la suite, nous avons conservé ces enthalpies de pyrolyse.

Tableau IV-1. Enthalpies de pyrolyse du modèle [Rath et al, 2003].

	Réactions	Biomasse → Gaz	Biomasse → Vapeurs condensables	Biomasse → Charbon
Hêtre	Enthalpie de réaction (J/kg)	936 x 10 ³	936 x 10 ³	-3525 x 10 ³
Épicéa		1277 x 10 ³	1277 x 10 ³	-3287 x 10 ³

Après tous ces ajustements concentrés sur l'expérience à 60 kW/m², nous avons optimisé les autres paramètres sur l'ensemble des expériences choisies.

Des écarts significatifs entre les températures expérimentales et celles du modèle ont été parfois constatés, notamment sur les expériences de pyrolyse totale. Nous avons alors joué sur le diamètre moyen des pores et nous l'avons augmenté à 15 μ m. Ce diamètre donne de meilleurs résultats.

IV.1.2.2. Paramètres cinétiques

Pour déterminer les six paramètres d'Arrhenius des trois réactions considérées, nous avons ajusté les valeurs des trois énergies d'activation et des trois constantes cinétiques à une température de

référence de 350°C*. Cette méthode permet de minimiser le phénomène de compensation entre le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation.

La minimisation du critère d'erreur ne se fait pas sur les mesures de températures. En effet, comme nous pouvons le constater en annexe VII, les mesures de température expérimentales varient d'une expérience à l'autre dans les mêmes conditions. Par ailleurs, il existe une pollution du signal du pyromètre pour la mesure de température de la face non exposée de la pastille (Annexe VII). D'une façon générale, les rendements en gaz et en charbon sont plus répétables d'une expérience à l'autre, nous avons donc choisi d'ajuster le critère d'erreur sur ces paramètres. Nous avons choisi de minimiser un critère basé sur ces résultats. Ce critère d'erreur est la somme des erreurs relatives au carré.

Les paramètres cinétiques ont été ajustés par la méthode du simplexe. Les paramètres cinétiques optimisés obtenus à partir des résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2. Tableau récapitulatif des données cinétiques ajustées et comparaison avec des données de la littérature.

Réactions	Biomasse → Gaz		Biomasse → Vapeurs condensables		Biomasse → Charbon	
	E _A (J/mol)	A (s ⁻¹)	E _A (J/mol)	A (s ⁻¹)	E _A (J/mol)	A (s ⁻¹)
Optimisés sur le hêtre	164,4 x 10 ³	7,04 x 10 ¹²	132,5 x 10 ³	5,65 x 10 ¹⁰	84,7 x 10 ³	1,19 x 10 ⁶
[Chan et al, 1985]	140,3 x 10 ³	1,30 x 10 ⁸	133,1 x 10 ³	1,1 x 10 ⁷	121,3 x 10 ³	2 x 10 ⁸
[Font, 1990]	139,2 x 10 ³	1,52 x 10 ⁸	119,0 x 10 ³	5,85 x 10 ⁶	73,1 x 10 ³	2,98 x 10 ³

Nous avons choisi de comparer nos vitesses apparentes de réactions de pyrolyse dans un diagramme d'Arrhenius avec celles de la littérature exposées dans le tableau IV-2 (Figure IV-6). Nos cinétiques de réactions de pyrolyse semblent être plus « rapides » que celles des autres auteurs. Cependant, il est difficile de faire des comparaisons sur des échelles logarithmiques. Nous choisissons donc de calculer le rendement massique des produits en fonction de la température de pyrolyse et de comparer ces résultats entre plusieurs jeux cinétiques de la littérature présentés dans le chapitre I, partie I.3.2.2.1 (Figure IV-7).

* Cette température correspond à la température moyenne de réaction selon Chornet et Roy [1980].

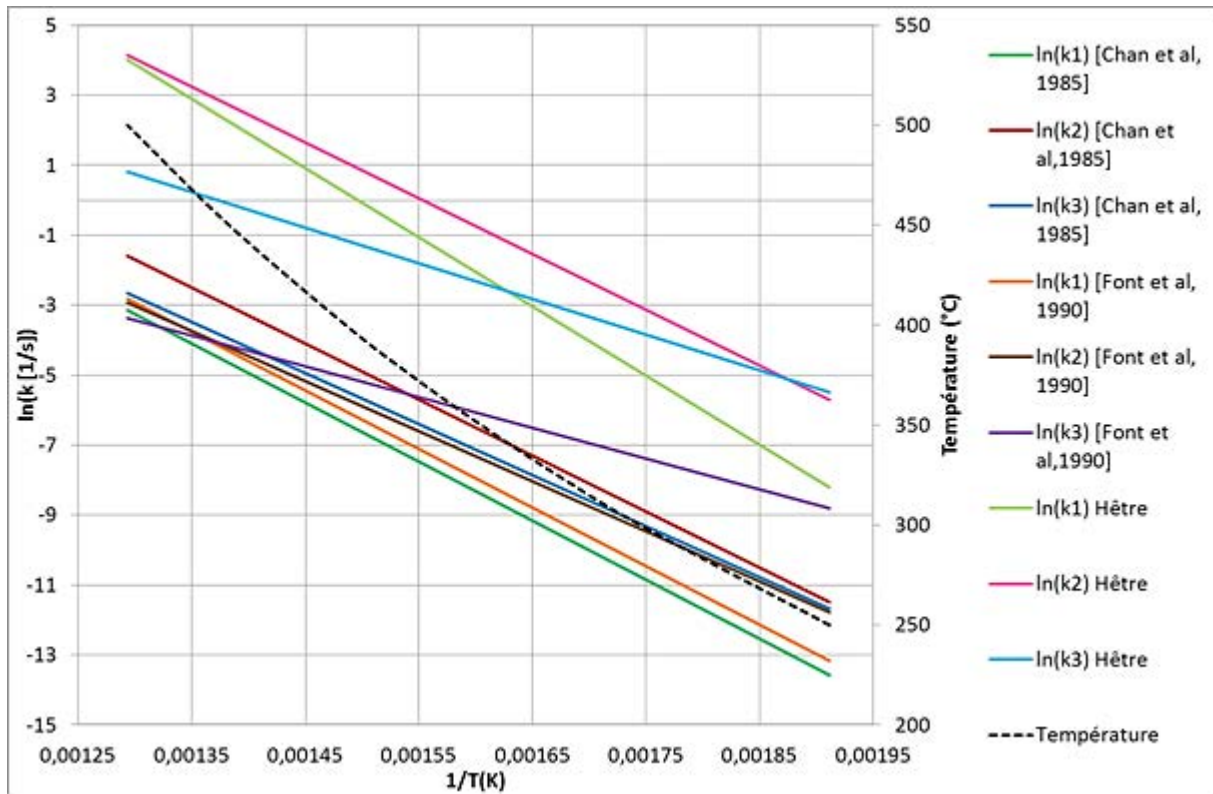


Figure IV-6. Diagramme d'Arrhenius des constantes des réactions de pyrolyse (k_1 : formation des gaz, k_2 : formation des vapeurs condensables, k_3 : formation du charbon).

À partir de la figure IV-7, nous pouvons constater qu'il existe de fortes différences entre les prédictions des rendements selon le jeu cinétique choisi. Pour le charbon, nous constatons que Thurner et Mann [1981], Chan et al. [1985] et Font et al. [1991] ont tendance à surestimer le rendement en charbon à hautes températures. Pour ce qui est du rendement en gaz, Thurner et Mann [1981] prévoit une forte diminution du rendement en gaz avec l'augmentation de la température ce qui ne semble pas cohérent avec l'expérience. Les rendements en gaz de Di Blasi et Branca [2001] sont quant à eux très faibles et ne varient quasiment pas avec la température. Les rendements en gaz de Wagenaar et al. [1993] ainsi que ceux de Chan et al. [1985] augmentent avec la température, mais cette augmentation est lente comparativement à nos travaux et ceux de Font et al. [1991]. Pour tous les autres auteurs, le rendement en vapeurs condensables ne cesse d'augmenter avec la température, ce qui semble contradictoire en comparaison des expériences, notamment pour Di Blasi et Branca [2001] qui atteignent des rendements en vapeurs condensables supérieurs à 80% à 350°C.

Suite à la comparaison de l'évolution de nos rendements de pyrolyse de bois avec ceux de différents auteurs, nous pouvons conclure que les paramètres cinétiques que nous avons obtenus sont plus vraisemblables que nombre de ceux qui ont été publiés jusqu'alors. Sur la gamme de température de 300-500°C, les tendances ainsi que les valeurs des différents rendements sont cohérentes avec les observations expérimentales.

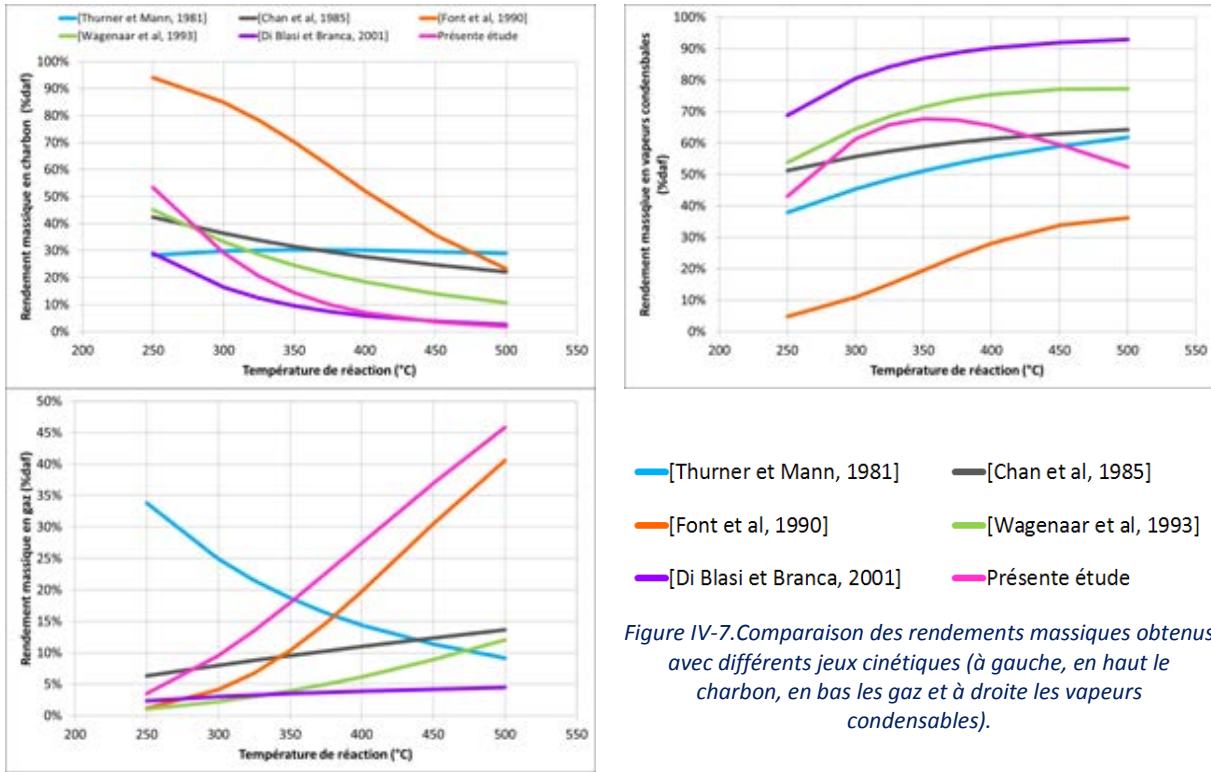


Figure IV-7. Comparaison des rendements massiques obtenus avec différents jeux cinétiques (à gauche, en haut le charbon, en bas les gaz et à droite les vapeurs condensables).

IV.1.2.3. Corrélation sur la composition des gaz et la teneur en eau des vapeurs condensables

Pour décrire la composition du gaz de pyrolyse, nous avons fait des corrélations des titres massiques des composés gazeux en fonction de la température. Les gaz concernés sont le méthane (CH₄), le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures C₂ représentés par l'éthylène (C₂H₄), les hydrocarbures C₃ représentés par le propylène (C₃H₆) et l'hydrogène (H₂). Le dioxyde de carbone (CO₂) est le gaz majoritaire, nous le calculons donc par différence, ainsi l'erreur cumulée a moins d'impact relatif sur la valeur du titre calculé. Les corrélations linéaires sont du type :

$$\omega_{k,g} = a_k(T - 350^\circ\text{C}) + b_k \quad (\text{IV-60})$$

Les valeurs de a_i et b_i ont été ajustées en minimisant un critère d'erreur basé sur le titre massique du composé i considéré. Lorsque le titre calculé est négatif, nous le considérons comme nul.

La teneur en eau des vapeurs condensables est calculée par l'équation IV-61. Les valeurs de a_{H₂O} et de b_{H₂O} ont été ajustées afin de minimiser les erreurs au carré entre la composition atomique en hydrogène et en oxygène du résidu modélisée et expérimentale (minimisée sur ω_{H, ch}, ω_{O, ch}).

$$K = a_{H_2O}(T - 350^\circ\text{C}) + b_{H_2O} \quad (\text{IV-61})$$

Nous obtenons alors les valeurs du tableau IV-3.

Tableau IV-3. Coefficients ajustés de la corrélation de la teneur en eau.

Bois	a _{H₂O}	b _{H₂O}
Hêtre	-0,075	16,41
Épicéa	-0,071	27,22

IV.2. Résultats de modélisation, comparaison avec les expériences

Nous ne nous intéresserons qu'aux résultats du hêtre dans cette partie. La démarche est la même pour l'épicéa. Les résultats de l'épicéa sont présentés en annexe XI.

IV.2.1. Résultats optimisés

Dans cette partie, nous nous limiterons à présenter les résultats de pyrolyse totale dans les conditions où $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ et $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$. Les autres résultats (expériences de demi-pyrolyse, à 60 kW/m^2 et dans le four tubulaire de pyrolyse) sont présentés en annexe XI.

Les valeurs des résultats présentés sont inscrites en partie dans les tableaux IV-4 à IV-6 de la partie IV2.2. sur l'étude paramétrique.

À $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$, le modèle représente bien la température de la face avant (Figure IV-8) tandis qu'à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$, il s'agit plutôt de la température de la face arrière (Figure IV-9). Par contre, pour les conditions de demi-pyrolyse ou à 60 kW/m^2 , la température des deux faces est relativement bien représentée. Nous pouvons supposer que dans le cas où la température de la face arrière est sous-estimée, il y a une pollution probable de la mesure du pyromètre. En effet, la mesure de température reste une donnée expérimentale qui varie énormément d'une expérience à l'autre, de plus nous savons qu'il existe une pollution du signal mesuré par le pyromètre. Les valeurs des rendements des différents produits de pyrolyse sont des données moins sujettes à la fluctuation.

Pour les rendements des produits de pyrolyse, le rendement en résidu est bien représenté dans toutes les expériences ainsi que sa composition atomique[†]. Le rendement en gaz est quant à lui sous-estimé dans les expériences de pyrolyse totale[‡] à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ mais pas pour les expériences à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$. Il existe un mauvais accord pour la teneur en eau des vapeurs condensables car nous avons choisi de bien représenter la composition atomique du résidu au détriment de la teneur en eau, qui est difficile à mesurer avec précision. La composition atomique du résidu dans les expériences de demi-pyrolyse est proche des valeurs estimées par le modèle.

[†] L'analyse du résidu n'a pas été réalisée pour les expériences à 60 kW/m^2 .

[‡] L'analyse des gaz n'est pas réalisée pour les expériences de demi-pyrolyse.

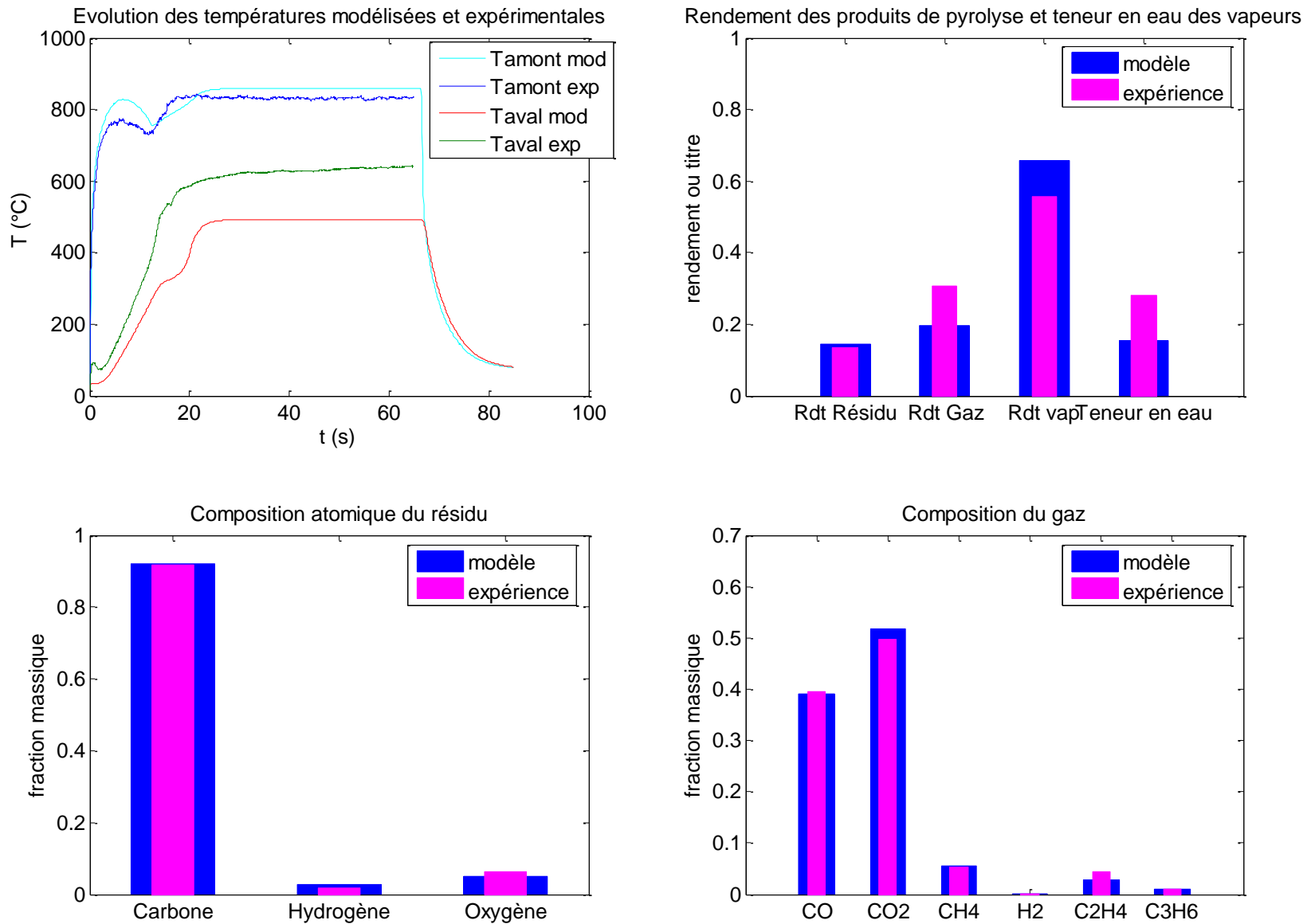


Figure IV-8. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions

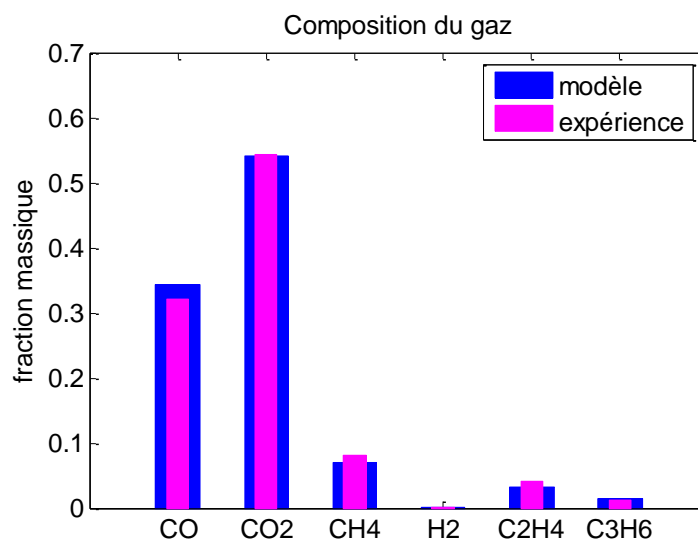
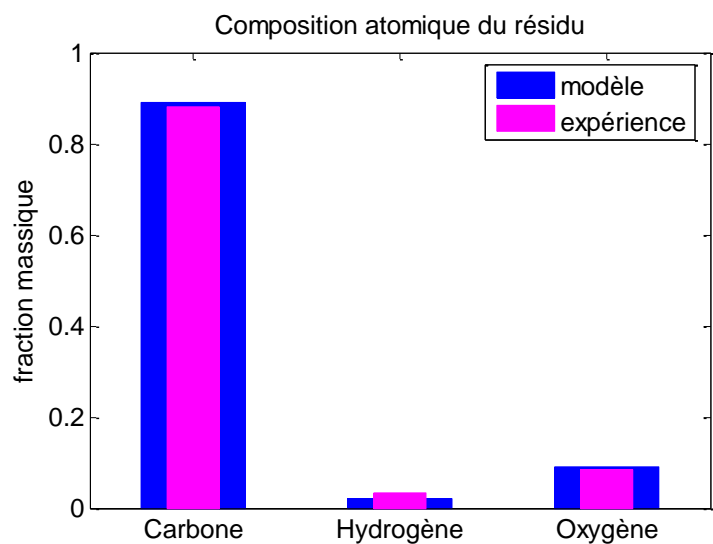
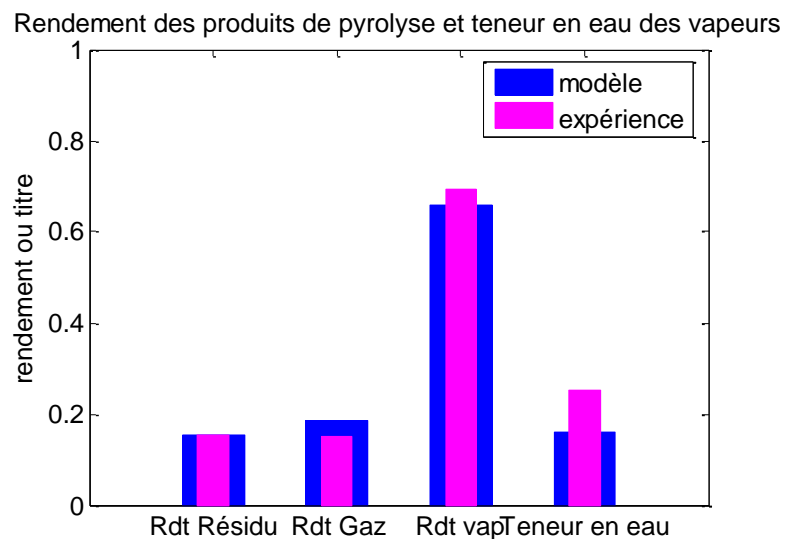
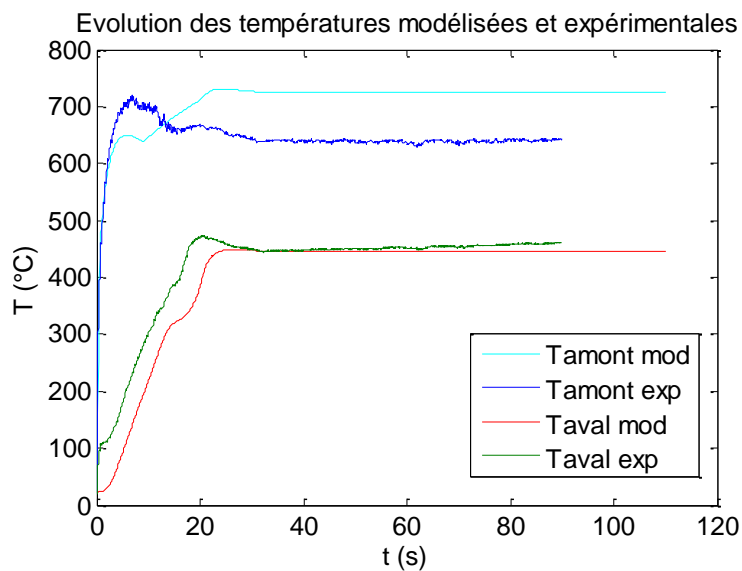


Figure IV-9. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

Les fractions massiques des gaz estimés pour les expériences menées au four à image sont proches des valeurs expérimentales. Pour l'expérience à 60 kW/m² le modèle prévoit une production de C₃H₆ alors qu'il n'y en a pas. Cependant, la quantité assez infime de ce gaz ne dessert pas l'estimation globale du titre de CO₂ (calculé par différence). Pour le cas de la pyrolyse menée au four tubulaire, nous surestimons la quantité de CO au détriment des hydrocarbures (CH₄, C₂H₄ et C₃H₆).

Dans l'ensemble, le modèle prédit assez bien les données que nous avons choisies d'estimer : rendement en charbon, en gaz, teneur en eau, composition atomique du résidu et description des gaz de pyrolyse. Néanmoins, la divergence de certains résultats (composition des gaz et teneur en eau) dans le cas de la pyrolyse au four tubulaire montre que le modèle de pyrolyse développé reste plus adapté pour la pyrolyse rapide « primaire » dans les conditions proches d'un lit fluidisé.

Pour l'épicéa, lors de la modélisation nous avons modifié certains paramètres pour mieux représenter la nature du bois : composition atomique, loi affine de la teneur en eau des vapeurs condensables ainsi que la composition atomiques des vapeurs condensables (voir annexe XII). Dans un premier temps, nous avons pris en compte les enthalpies de réactions proposées par Rath et al. [2003] pour l'épicéa (Tableau IV-1). Cependant, l'endothermicité est alors trop forte et ne nous permet pas de représenter correctement le profil de température des expériences. Nous avons donc conservé les enthalpies de Rath et al. [2003] pour le bois de hêtre. Nous n'avons pas modifié la loi sur la capacité calorifique car, au vu des résultats obtenus par le calorimètre, nous n'observons pas de différences significatives. Dans un premier temps, nous avons conservé les paramètres cinétiques optimisés pour le hêtre. Finalement, nous n'avons pas cherché à les modifier étant donné que les résultats de modélisation obtenus restent corrects. Cela s'explique par les faibles écarts expérimentaux entre le hêtre et l'épicéa.

Dans l'ensemble, tout comme pour le hêtre, le modèle prédit assez bien les données que nous avons choisies d'estimer (Annexe XI). Cependant, les résultats expérimentaux obtenus présentent de plus grandes incertitudes, notamment pour les expériences de demi-pyrolyse, ce qui se ressent sur les comparaisons modèle/expériences. Pour les expériences de pyrolyse totale, cet écart de prédiction entre le modèle et les valeurs expérimentale est surtout important à T(gazéifieur) = 850°C, ce qui est raisonnable car ce sont les expériences où les bilans matière sont mauvais (>120%) (voir chapitre III, partie III.1.2).

En conclusion, le modèle est validé pour les deux bois étudiés, bien qu'il existe des divergences pour la teneur en eau des vapeurs condensables et le rendement en gaz. Par ailleurs dans la partie suivante, nous nous intéressons également à l'importance de chaque paramètre entré dans le modèle et de leur influence sur les résultats de modélisation.

IV.2.2. Étude paramétrique

Les résultats de l'étude paramétrique sont réunis dans les tableaux IV-4 à IV-6.

IV.2.2.1. Enthalpie et cinétiques de réactions

Lors de la mise au point du pilote, nous avons réalisé un modèle simple de pyrolyse de bois où nous utilisons les paramètres cinétiques de Chan et al. [1985] et où nous considérons l'enthalpie de réaction comme nulle.

D'une manière générale, nous pouvons constater que si nous considérons l'enthalpie de réaction comme étant nulle, le profil de température de la particule semble peu affecté (Figure IV-10).

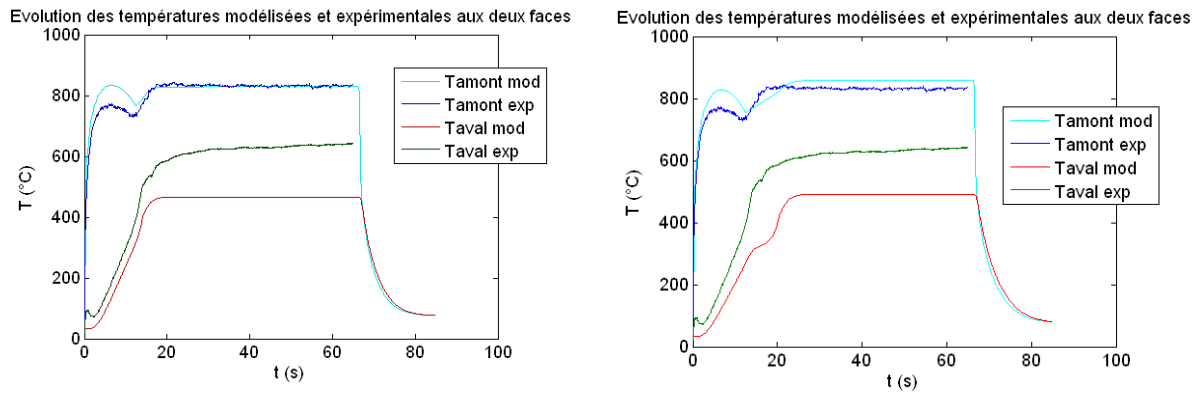


Figure IV-10. Profils de température à $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$ de la particule de hêtre obtenus par le modèle comparés aux résultats expérimentaux. À gauche $\Delta H=0$ et à droite ΔH sont ceux de Rath et al. [2003].

Par contre, nous pouvons constater que cela affecte les rendements en gaz, en charbon ainsi que la composition du gaz de pyrolyse (Tableau IV-4). Le rendement en gaz semble plus tendre vers le rendement expérimental mais cela au détriment du rendement en charbon. Le rendement en vapeurs condensables quant à lui semble inchangé. L'enthalpie influence la composition atomique finale du résidu. Pour les cas à $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$ et $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$, la teneur en carbone dépasse les 100% tandis que la teneur en oxygène est négative. De même, la prédiction des titres massiques des gaz est influencée et la teneur en eau des vapeurs condensables est, quant à elle, peu modifiée.

Dans ce modèle, nous avons optimisé et obtenu nos propres paramètres cinétiques dépendants de nos valeurs expérimentales. Dans la littérature, les modèles de pyrolyse de la biomasse sont des modèles empiriques ce qui explique la multitude de données cinétiques existantes dans la littérature. Voyons l'influence des paramètres cinétiques sur les résultats du modèle. Nous avons choisi les cinétiques présentes dans le tableau IV-2. Nous nous limitons à la comparaison des rendements des produits étant donné que les autres modèles de la littérature ne permettent pas de déterminer la composition des produits.

Tableau IV-4. Étude paramétrique sur les rendements des produits de pyrolyse.

Rendement*	Expérience de pyrolyse totale T(gazéifieur) = 850°C			Expérience de pyrolyse totale T(gazéifieur) = 700°C			Expérience de pyrolyse totale 60 KW/m ²			Expérience de pyrolyse dans le four tubulaire		
	Gaz	Vap.†	Charbon	Gaz	Vap.	Charbon	Gaz	Vap.	Charbon	Gaz	Vap.	Charbon
Exp.	30,6%	55,8%	13,6%	15,1%	69,5%	15,5%	15,2%	62,2%	22,6%	22,3%	55,7%	22,0%
Modèle	19,8%	65,9%	14,4%	18,6%	66,0%	15,5%	14,2%	64,9%	20,9%	13,9%	64,6%	21,6%
ΔH=0	22,9%	65,8%	11,3%	21,1%	66,0%	12,9%	15,4%	65,1%	19,5%	14,3%	63,5%	22,2%
Chan	14,1%	64,6%	21,3%	13,5%	64,0%	22,5%	11,5%	60,0%	28,6%	11,9%	63,0%	25,1%
Font	10,1%	65,7%	24,2%	9,2%	63,9%	26,9%	7,2%	58,0%	34,8%	34,1%	43,8%	22,2%
$\frac{d_{\text{pore}}}{2}$	20,7%	65,8%	13,5%	19,4%	65,9%	14,7%	14,3%	64,9%	20,8%	13,9%	64,6%	21,6%
2 d_{pore}	18,6%	65,8%	15,6%	17,5%	66,0%	16,5%	14,1%	64,9%	21,0%	13,8%	64,6%	21,6%
10 d_{pore}	15,5%	65,3%	19,3%	14,7%	65,1%	20,2%	13,5%	64,6%	21,9%	13,7%	64,6%	21,7%
λ_b=0,6 [W/(m K)]	20,3%	65,9%	13,8%	19,0%	66,0%	15,0%	14,4%	65,1%	20,5%	13,9%	64,7%	21,4%

Compris entre -10% et +10 % de la valeur expérimentale

Non compris entre -10% et +10% de la valeur du modèle

* Rendement massique sur biomasse sèche sans cendres.

† Vapeurs condensables (vapeurs organiques + eau).

Tableau IV-5. Étude paramétrique sur la composition finale du charbon.

Espèce	Expérience de pyrolyse totale T(gazéifieur) = 850°C			Expérience de pyrolyse totale T(gazéifieur) = 700°C			Expérience de pyrolyse dans le four tubulaire		
	Charbon			Charbon			Charbon		
Rendement [‡]	C	O	H	C	O	H	C	O	H
Exp.	91,7%	6,4%	1,9%	88,2%	8,4%	3,4%	88,4%	7,8%	3,8%
Modèle	92,3%	4,9%	2,8%	88,9%	9,1%	2,0%	76,8%	22,1%	1,1%
dH=0	105,3%	-10,5%	5,2%	97,5%	-1,0%	3,5%	75,8%	22,3%	1,8%
1,1 K [§]	95,9%	1,7%	2,5%	92,4%	5,9%	1,7%	79,5%	19,7%	0,9%
0,9 K	88,8%	8,2%	3,1%	85,5%	12,2%	2,3%	74,1%	24,6%	1,4%
1,1 $\omega_{C,tar}$	73,0%	24,3%	2,8%	71,0%	27,0%	2,0%	64,5%	34,4%	1,1%
0,9 $\omega_{C,tar}$	111,6%	-14,4%	2,8%	106,9%	-8,8%	2,0%	89,0%	9,9%	1,1%
$\frac{d_{pore}}{2}$	95,4%	1,0%	3,6%	91,2%	6,3%	2,5%	76,8%	22,1%	1,1%
2 d _{pore}	88,6%	9,3%	2,1%	86,1%	12,3%	1,5%	76,8%	22,1%	1,1%
10 d _{pore}	80,5%	18,3%	1,2%	78,9%	20,1%	1,1%	76,6%	22,3%	1,1%
$\lambda_b=0,6$ [W/(m K)]	94,5%	2,4%	3,1%	90,3%	7,5%	2,2%	77,0%	22,0%	1,1%

Compris entre -10% et +10 % de la valeur expérimentale
Non compris entre -10% et +10% de la valeur du modèle
Valeur impossible : XX%

[‡] Rendement atomique sur biomasse sèche sans cendres.

[§] K est la teneur en eau des vapeurs condensables.

Tableau IV-6. Étude paramétrique sur la composition des gaz majoritaires de pyrolyse.

Teneur**	Expérience de pyrolyse totale T(gazéifieur)=850°C				Expérience de pyrolyse totale T(gazéifieur)=700°C				Expérience de pyrolyse 60KW/m ²				Expérience de pyrolyse dans le four tubulaire			
	CO	CO ₂	CH ₄	Eau ^{††}	CO	CO ₂	CH ₄	Eau	CO	CO ₂	CH ₄	Eau	CO	CO ₂	CH ₄	Eau
Exp.	39,6%	49,8%	5,2%	28,0%	32,2%	54,4%	8,0%	25,1%	19,3%	63,5%	11,8%	26,9%	30,2%	63,0%	4,6%	16,1% ^{††}
Modèle	39,0%	51,7%	5,4%	15,6%	34,2%	54,0%	7,1%	16,1%	19,2%	61,4%	12,2%	17,6%	18,5%	61,8%	12,4%	18,1%
dH=0	47,6%	47,4%	2,5%	14,3%	42,0%	50,2%	4,4%	15,0%	23,2%	59,5%	10,8%	17,6%	24,9%	58,0%	10,2%	17,8%
$\frac{d_{pore}}{2}$	42,7%	49,8%	4,2%	15,1%	37,4%	52,4%	6,0%	15,7%	19,5%	61,3%	12,1%	17,9%	18,5%	61,8%	12,4%	18,0%
2 d _{pore}	34,7%	53,8%	6,9%	16,1%	30,4%	55,9%	8,4%	16,5%	18,8%	61,7%	12,3%	18,0%	18,3%	61,9%	12,5%	18,1%
10 d _{pore}	24,3%	58,9%	10,4%	17,4%	21,2%	60,5%	11,5%	17,7%	16,6%	62,7%	13,0%	18,3%	17,8%	62,1%	12,6%	18,1%
$\lambda_b=0,6$ [W/(m K)]	40,8%	50,8%	4,8%	15,3%	35,8%	53,3%	6,5%	15,8%	19,9%	61,1%	11,9%	17,8%	18,6%	61,8%	12,4%	18,0%

Compris entre -10% et +10 % de la valeur expérimentale

Non compris entre -10% et +10% de la valeur du modèle

** Teneur des gaz : teneur massique des gaz sur la composition totale des gaz de pyrolyse (CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₄ et C₃H₆)

†† Teneur massique en eau dans les vapeurs condensables de pyrolyse.

†† La teneur expérimentale a été corrigée afin d'être plus réaliste (voir partie IV.2.2)

Tout d’abord, les cinétiques choisies influencent directement le profil de température (Figure IV-11). En effet, les paramètres cinétiques influencent sur les différents rendements des produits et de pyrolyse et de là, sur la conductivité thermique de la particule. Les cinétiques de la littérature choisies ont tendance à surestimer le profil de température amont expérimental.

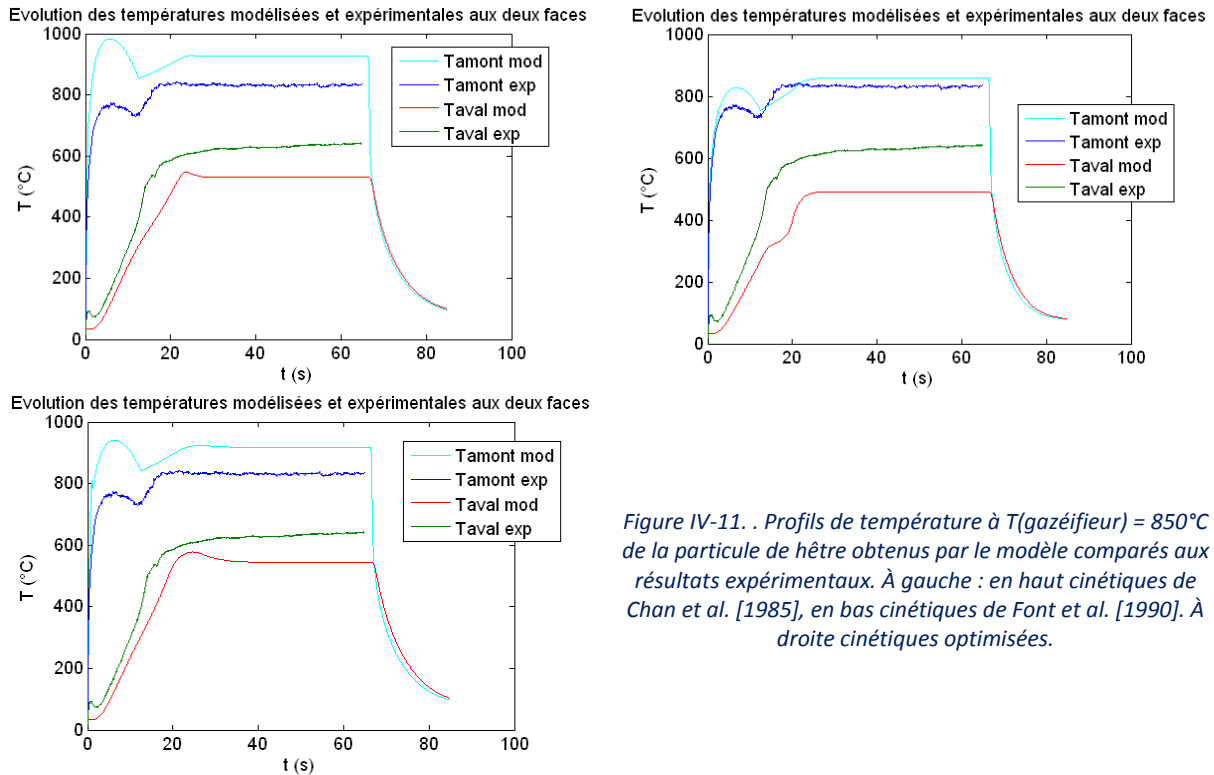


Figure IV-11. . Profils de température à $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$ de la particule de hêtre obtenus par le modèle comparés aux résultats expérimentaux. À gauche : en haut cinétiques de Chan et al. [1985], en bas cinétiques de Font et al. [1990]. À droite cinétiques optimisées.

De plus, les rendements que nous obtenons avec ces cinétiques sont proches de nos valeurs pour le rendement de vapeurs condensables, par contre, les rendements en gaz sont sous-estimés tandis que ceux en charbon sont surestimés. Néanmoins, pour le cas d’une pyrolyse plus lente, ici celle au four tubulaire, les rendements obtenus avec les cinétiques de Chan et al. [1985] s’éloignent beaucoup moins de nos résultats. Les cinétiques de Font et al. [1990] quant à elles ne représentent aucunement nos résultats.

Au vu des résultats de cette étude paramétrique et de l’influence du jeu des paramètres cinétiques sur le profil de température, nous pourrions penser que le choix des cinétiques peut affecter le comportement thermique de la particule déduit à partir du modèle du lit fluidisé. Cela annihilerait alors nos hypothèses faites dans le chapitre II. En effet, pour mettre au point nos profils de densité de flux expérimentaux, nous avons utilisé le profil de température d’une particule de hêtre dans un lit fluidisé modélisé à partir des cinétiques de Chan et al. [1985] (Annexe II). La figure IV-12 montre qu’il existe des différences dans les profils de température : un effet endothermique est remarqué vers 450°C avec nos cinétiques et enthalpies associées. Cependant, ces variations restent modérées et ne remettent pas en cause les expériences réalisées.

D’une manière générale, les paramètres cinétiques ont une grande influence sur les résultats de modélisation : un mauvais choix de paramètres peut conduire à des rendements erronés.

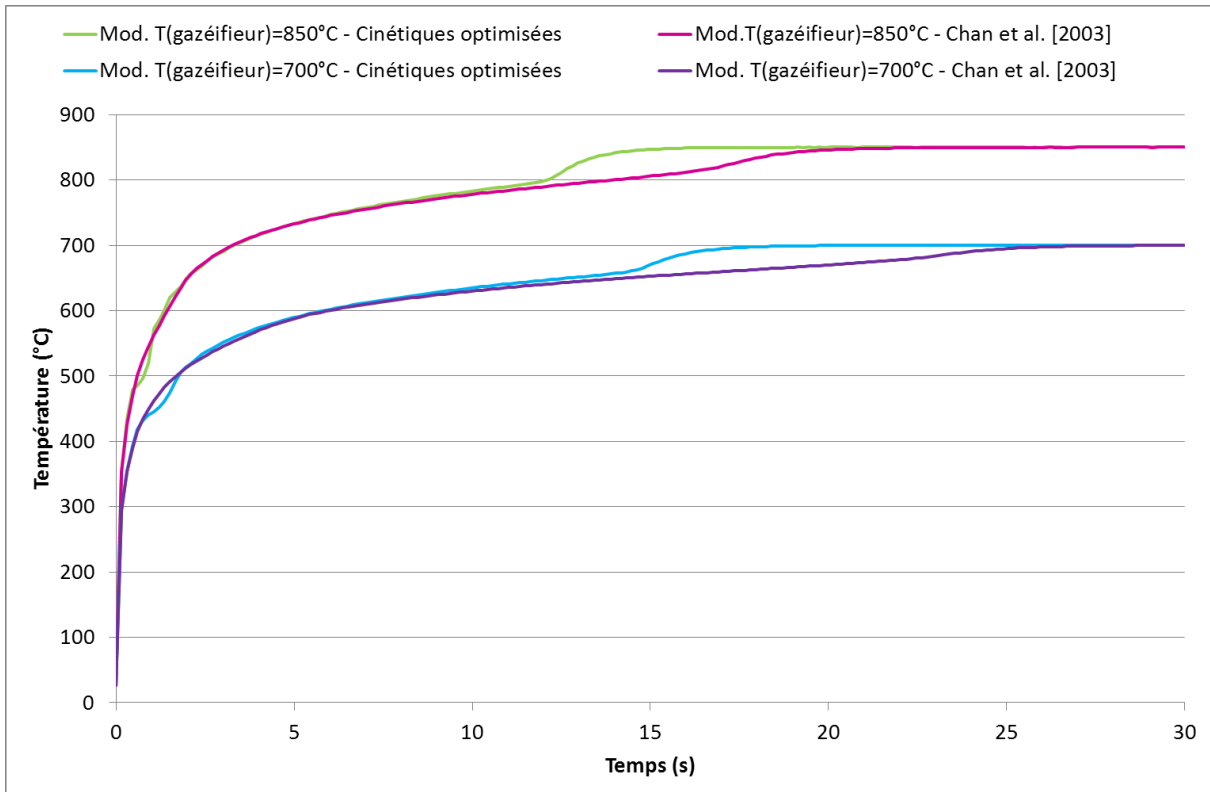


Figure IV-12. Evolution de la température de surface d'une particule de hêtre dans un lit fluidisé à 850°C. Le coefficient global de transfert de chaleur est considéré constant et égale à 500 W/(m² K).

IV.2.2.2. Teneur en eau des vapeurs condensables

La mesure expérimentale de la teneur en eau des vapeurs condensables a été un point critique de nos résultats expérimentaux, notamment dans le cas de la pyrolyse au four tubulaire. Nous avons voulu voir l'impact du paramètre K sur le modèle. À partir du tableau IV-5, nous pouvons constater que ce paramètre a un impact sur la composition atomique du résidu. Cela est dû à la manière dont a été construit le modèle qui permet de découpler la teneur en eau des rendements et titres des produits de pyrolyse. Nous pouvons constater que si nous diminuons la teneur en eau, la teneur d'hydrogène et d'oxygène dans le résidu augmente forcément.

IV.2.2.3. Composition des vapeurs organiques

La composition de la fraction organique des vapeurs condensables est une valeur que nous ne pouvons pas obtenir expérimentalement. Pour pouvoir coupler le modèle de pyrolyse et les rendements de craquage, nous travaillons avec une composition atomique des goudrons qui est fixe et en accord avec les expériences de craquage (voir partie IV.2.2.1.). Néanmoins, cette composition est incertaine. Nous avons donc choisi d'observer l'effet de la teneur en carbone $\omega_{C,tar}$ sur les vapeurs organiques et nous avons augmenté ou diminué de 10% la teneur en carbone.

Tout comme pour la teneur en eau des vapeurs condensables, la composition atomique des vapeurs organiques n'impacte pas les rendements des produits de pyrolyse et les fractions massiques des différents gaz. Par contre, leur influence est considérable sur la composition finale du résidu (Tableau IV-5). Si leur teneur en carbone diminue trop, le résidu voit sa composition en carbone dépassée les 100%, ce qui est aberrant. Ainsi pour une diminution de 10% de la teneur initiale en carbone, la composition en carbone du résidu passe alors de 92,3% à 111,6%.

La composition atomique des vapeurs organiques est donc un paramètre très influant sur la composition finale du résidu. Avec la composition des goudrons choisie, il est possible de reproduire assez bien les compositions expérimentales des résidus, aussi bien sur les expériences de pyrolyse totale que sur celles de demi-pyrolyse (Annexe XI).

IV.2.2.4. Diamètre moyen des pores : impact de l'effet radiatif

Nous nous sommes intéressés à l'influence de l'apport radiatif à travers la taille moyenne des pores de la matrice solide ($d_{\text{pore}} = 15 \mu\text{m}$). La variation du diamètre des pores joue sur le profil de l'évolution de la température et a fortiori sur les valeurs qui dépendent de la température, à savoir les rendements et titres des produits de pyrolyse. Les différents profils de température sont exposés en annexe XI. Il semble que ce paramètre ait une forte influence pour les densités de flux élevées. Pour l'expérience à 60 kW/m^2 , son influence est modérée et dans le cas de la pyrolyse dans le réacteur tubulaire, il n'y a plus d'influence.

Pour les expériences à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ ou $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$, nous constatons que si nous divisons par deux le diamètre de pores, l'impact sur les résultats du modèle reste minime, de même si nous les multiplions par deux. Par contre, si nous augmentons le diamètre des pores d'un facteur 10, l'augmentation de la température est fortement ralentie et les rendements varient. La contribution radiative semble donc avoir un effet pour les expériences à hautes densités de flux et donc dans l'application industrielle d'un lit fluidisé.

IV.2.2.5. Conductivité thermique intrinsèques des fibres du bois

La conductivité effective de la matrice solide est calculée à partir des corrélations proposées par Thunman et Leckner [2002]. Dans leur travail, la valeur de la conductivité intrinsèque du bois λ_b qu'ils utilisent est la moyenne de la valeur de Siau [1971] ($\lambda_b = 0,43 \text{ [W/(m K)]}$) et de Saastamoinen et Richard [1996] ($\lambda_b = 0,6 \text{ [W/(m K)]}$). Dans le modèle, nous utilisons la valeur proposée par Siau [1971]. Pour voir l'influence de la conductivité thermique du bois, nous choisissons donc d'utiliser celle de Saastamoinen et Richard [1996]. Les résultats obtenus varient peu par rapport à ceux du modèle initial, il semble donc que le paramètre n'ait pas d'influence marquée sur les résultats du modèle.

IV.1.1.1. Conclusion

L'étude paramétrique a permis d'identifier les paramètres ayant une forte influence sur les résultats de modélisation. Les jeux cinétiques ont une forte influence sur les profils de température ainsi que sur les rendements des produits de pyrolyse. Le diamètre moyen des pores du charbon joue lui aussi un rôle non négligeable sur le profil de température pour les hautes densités de flux alors qu'il reste difficile à mesurer expérimentalement. La composition des vapeurs organiques ainsi que la teneur en eau des vapeurs condensables ont elles une forte influence sur la composition finale du résidu de pyrolyse.

IV.3. Réactions de craquage : bilan atomique

Dans cette partie, nous allons déterminer les rendements en gaz et en goudrons issus du craquage des goudrons primaires de pyrolyse en se servant du respect des bilans atomiques.

IV.3.1. Hypothèses

Dans le modèle de pyrolyse, un bilan atomique est utilisé afin d'estimer la composition atomique du charbon et vérifier ainsi la pertinence de nos calculs. De même, dans les expériences de pyrolyse

associées au craquage des goudrons, nous réalisons un bilan atomique sur les données expérimentales pour vérifier l'exactitude de nos mesures. Dans un premier temps, qu'il s'agisse du bois de hêtre ou d'épicéa, nous utilisons une expérience de pyrolyse comme référence. Ensuite, nous la couplons à une expérience de pyrolyse et craquage. De là, nous faisons la différence entre les produits de ces deux expériences. Nous obtenons ainsi les rendements en gaz et goudrons issus uniquement des réactions de craquage des goudrons primaires.

Dans un souci de cohérence de nos calculs, nous suivons la méthode suivante :

- Les compositions atomiques utilisées sont celles de la biomasse sans cendres.
- Tous les bilans massiques (charbon + gaz + vapeurs condensables) des expériences de pyrolyse sont ramenés à 100% en ajustant les vapeurs condensables.
- Le rendement en charbon de l'expérience de craquage est considéré comme strictement égal à celui de l'expérience de pyrolyse. Les rendements sont corrigés à partir de cette hypothèse.
- Le rendement en eau des expériences de craquage est calculé comme étant la différence à 100%. Cela suppose que l'on mesure correctement l'ensemble des goudrons et des gaz.

IV.3.2. Résultats

IV.3.2.1. Rendements atomiques

Nous nous sommes particulièrement intéressés à une expérience de craquage, en particulier celle du bois de hêtre à 840°C. Le principe est le même pour les autres expériences, c'est pourquoi nous ne nous attacherons pas à toutes les présenter. Les résultats complets des bilans atomiques des autres expériences sont exposés en annexe XI.

Dans le tableau IV-7, les valeurs des rendements écrites en rouge et en gras sont celles qui ont été calculées par différence. Les expériences utilisées pour les bilans atomiques sont marquées d'un astérisque rouge dans le chapitre III, partie III.2.2.1.

Dans l'expérience de pyrolyse, de nombreux produits ont été identifiés et quantifiés, cependant ils ne représentent qu'une faible minorité des vapeurs organiques. À partir de la composition de la biomasse sèche et sans cendres, nous avons calculé la composition atomique de la partie organique de l'huile. Cette composition est un peu éloignée de celle de Mauviel et al. [2009]* et a une teneur faible en carbone par rapport à nos hypothèses faites dans le modèle de pyrolyse. Nous considérons, suite aux résultats du modèle de pyrolyse, que nous mesurons mal le rendement en eau. Si nous modifions cette valeur et que nous l'estimons à 15% au lieu de 8,98%, la composition atomique des vapeurs organiques devient 50,7% pour la teneur en carbone et 42,7% pour la teneur en oxygène, ces valeurs sont alors plus proches de celles de Mauviel et al. [2009]. De plus, dans leur travail, ils ont comparé le rendement en eau aux données de la littérature (Figure IV-13) et ils constatent que celui-ci est compris entre 10 et 20%. Notre hypothèse d'une mesure faussée du rendement en eau est donc justifiée. Cette modification du rendement en eau a un impact sur les données du tableau IV-7 partie craquage à 840°C.

* La composition atomique choisie est celle où le réacteur est à 540°C.

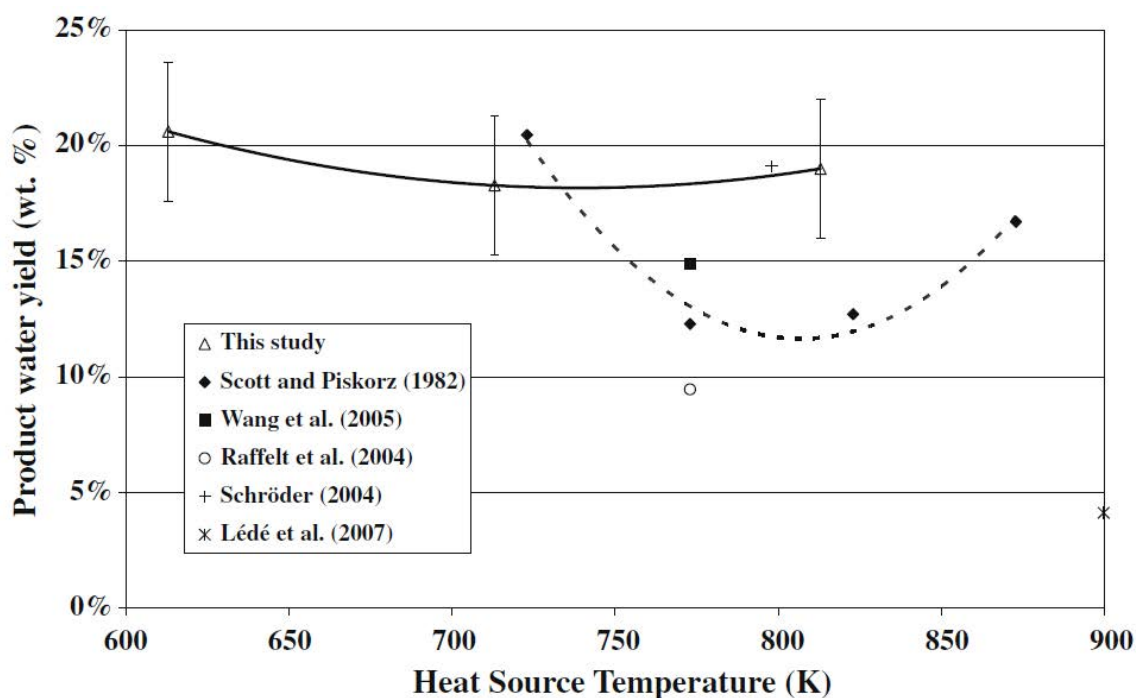


Figure IV-13. Influence de la température de la source de chaleur (Heat Source Temperature) sur le ratio entre l'eau pyrolytique produite et la biomasse sèche (Product water yield) [Mauviel et al, 2009].

Dans l'expérience de pyrolyse et de craquage, nous considérons que les produits identifiés dans les goudrons représentent la totalité de la fraction organique du liquide. Cette hypothèse nous permet de supposer que l'eau est le seul produit dont le rendement n'est pas mesuré : nous pouvons alors calculer son rendement massique par différence. À partir de là, nous faisons la somme des rendements atomiques des différents produits. Nous pouvons alors constater que la somme des rendements atomiques des produits est très proche de la composition initiale de la biomasse. Cela permet d'affirmer que notre hypothèse faite sur le rendement en eau est raisonnable.

Afin de déterminer les seuls produits issus du craquage des goudrons primaires, nous soustrayons les rendements des produits de pyrolyse aux rendements des produits de pyrolyse et de craquage. Les rendements ainsi calculés sont ramenés sur la base des goudrons primaires de pyrolyse. La majorité des produits du craquage des goudrons primaires sont du gaz et un peu de goudrons secondaires et tertiaires. Il faut noter que le rendement atomique en oxygène des goudrons secondaires et tertiaires est négatif, ce qui implique qu'une molécule oxygénée est quantifiée en plus grande quantité dans le craquage que dans la pyrolyse (dans notre cas, il s'agit de la molécule de furfural). D'une manière générale, lors du craquage, des molécules moins oxygénées et plus carbonées sont produites, tel que le benzène.

Tableau IV-7. Bilans massiques et bilans atomiques (sur biomasse sèche sans cendres) d'une expérience de pyrolyse et de craquage de hêtre sur le four tubulaire de pyrolyse combiné au RPAA.

Pyrolyse à 550°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%biomasse sèche)			
Gaz	22,21%	7,83%	0,35%	14,03%
Vapeurs condensables (partie organique)	47,93%	21,23%	3,46%	23,24%
H ₂ O	8,98%	0,00%	1,00%	7,98%
Charbon	20,88%	18,45%	0,80%	1,63%
Biomasse	-	47,51%	5,60%	46,89%
Titre massique				
Vapeurs condensables (partie organique)	Présente étude	44,30%	7,22%	48,48%
	Mauviel et al. [2009]	51,0% ±1	6,7% ±0,5	40,9% ±4

Pyrolyse à 550°C + Craquage à 840°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%biomasse sèche)			
Gaz	63,64%	28,94%	3,23%	31,48%
Goudrons secondaires et tertiaires	1,08%	0,99%	0,08%	0,01%
H ₂ O	14,39%	0,00%	1,60%	12,79%
Charbon	20,88%	18,45%	0,80%	1,63%
Somme	100,00%	48,38%	5,71%	45,91%
Titre massique				
Biomasse		47,51%	5,60%	46,89%

Craquage à 840°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%vapeurs organiques de pyrolyse)			
Gaz	86,53%	44,08%	6,03%	36,43%
Goudrons secondaires et tertiaires	2,10%	1,97%	0,16%	-0,03%
H ₂ O	11,30%	0,00%	1,26%	10,05%
Somme	99,94%	46,05%	7,45%	46,44%
Titre massique				
Vapeurs condensables (partie organique)	Présente étude	44,30%	7,22%	48,48%
	Mauviel et al. [2009]	51,0% ±1	6,7% ±0,5	40,9% ±4

Pour rendre cohérent notre couplage avec le modèle de pyrolyse, nous faisons l'hypothèse que les vapeurs organiques de pyrolyse obtenues dans le réacteur tubulaire sont les mêmes que celles issues du four à image. Cependant, lors de l'optimisation du modèle de pyrolyse, nous nous sommes

rendus compte que la composition des vapeurs organiques de pyrolyse obtenue dans le tableau IV-7 n'était pas assez carbonée et ne permettait pas d'obtenir des résultats satisfaisants. Nous avons alors supposé que nous sous-estimions le rendement en eau dans les vapeurs condensables de pyrolyse. Nous avons donc supposé que le rendement en eau était identique à celui que nous estimons pour les expériences avec craquage. Cette hypothèse est cohérente avec les observations de Authier [2010] (voir chapitre III, partie III.2.2.3.2.). Les rendements alors obtenus sont présentés dans le tableau IV-8.

En corrigeant le rendement en eau (Tableau IV-8), la composition des vapeurs primaires obtenue est plus proche de celle de Mauviel et al [2009] que celles obtenues dans le tableau IV-7. De plus, la somme des rendements du craquage est peu affectée par notre hypothèse. Il semble qu'il y ait une légère carence en oxygène. Nous pouvons donc supposer qu'elle est directement due à l'erreur expérimentale inhérente dans nos calculs.

Tableau IV-8. Bilans massiques et bilans atomiques (sur biomasse sèche sans cendres) d'une expérience de pyrolyse et de craquage de hêtre sur le four tubulaire de pyrolyse combiné au RPAA après estimations du rendement en eau dans l'expérience de pyrolyse.

Pyrolyse à 550°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%biomasse sèche)			
Gaz	22,21%	7,83%	0,35%	14,03%
Vapeurs condensables (partie organique)	42,52%	21,23%	3,46%	23,24%
H ₂ O	14,39%	0,00%	1,60%	12,79%
Charbon	20,88%	18,45%	0,80%	1,63%
Biomasse	-	47,51%	5,60%	46,89%
Titre massique				
Vapeurs condensables (partie organique)	Présente étude	49,94%	6,73%	43,34%
	Mauviel et al. [2009]	51,0% ±1	6,7% ±0,5	40,9% ±4

Craquage à 840°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%vapeurs organiques de pyrolyse)			
Gaz	96,17%	48,50%	6,59%	41,07%
Goudrons secondaires et tertiaires	2,37%	2,22%	0,19%	-0,04%
H ₂ O	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Somme	98,54%	50,72%	6,78%	41,03%

IV.3.2.2. Rendements en gaz de craquage

Les figures IV-14 à IV-17 représentent l'évolution des rendements des principaux produits de craquage par rapport aux vapeurs organiques de pyrolyse. Pour les gaz majoritaires (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄), qu'il s'agisse du hêtre ou de l'épicéa, il n'y a pas de tendances très marquées entre 750 et 840°C (Figures IV-14 et IV-15). Pour le hêtre, il semble que le rendement augmente vers 810°C pour

diminuer à nouveau à 840°C. Pour l'épicéa, le rendement en CO semble diminuer à 810°C et augmenter à 840°C, le rendement des autres gaz semble constant.

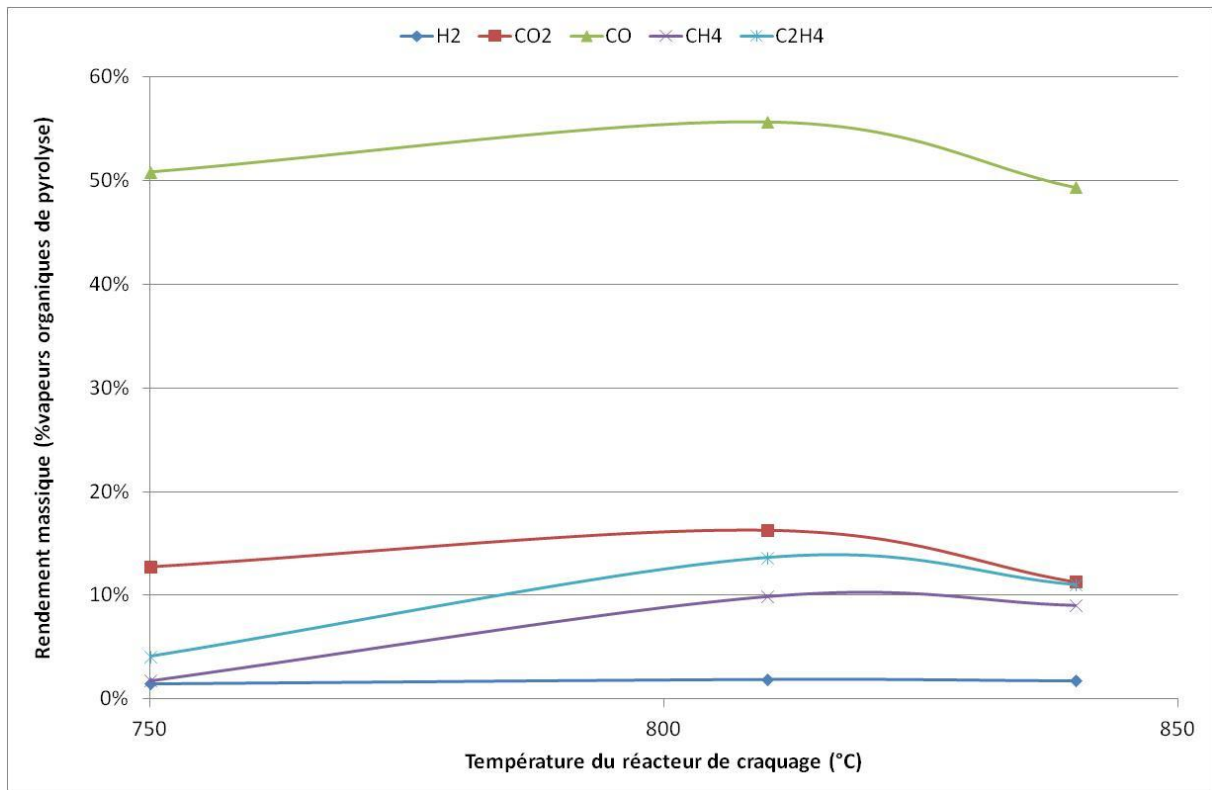


Figure IV-14. Rendements massiques (% goudrons primaires) des gaz issus uniquement du craquage des vapeurs primaires de pyrolyse du bois de hêtre.

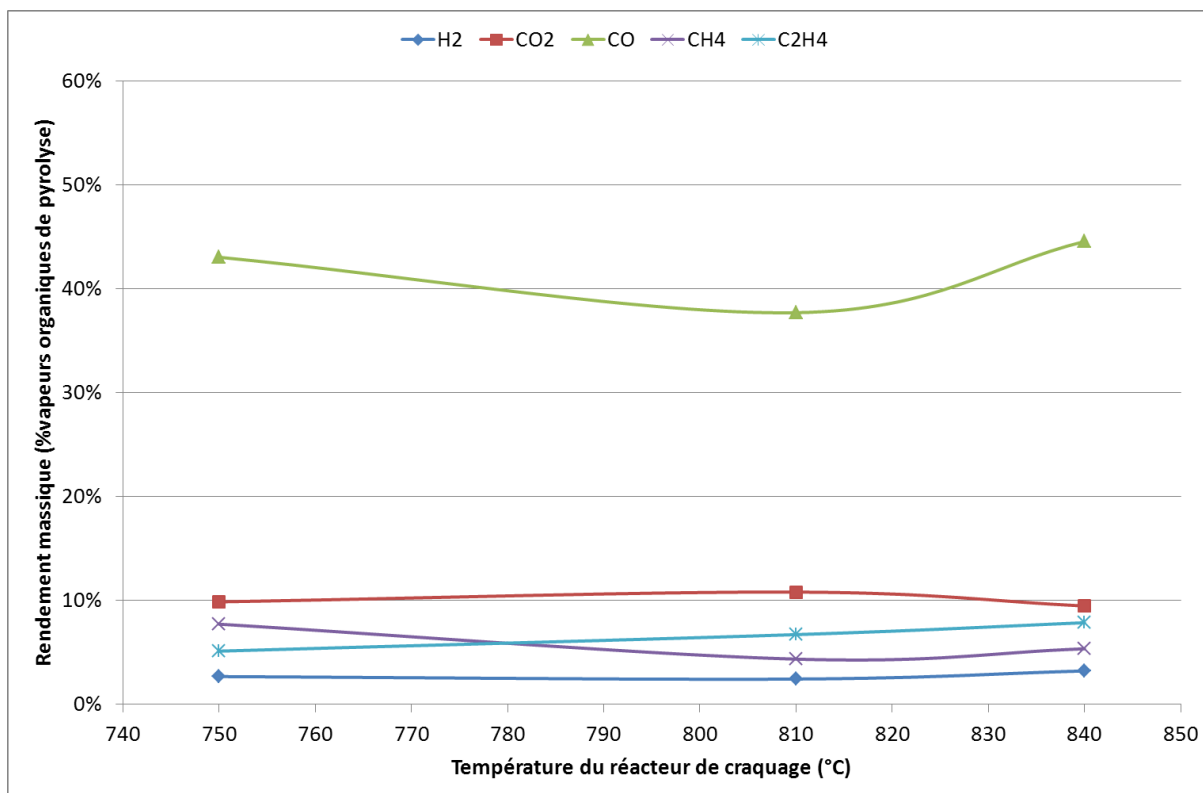


Figure IV-15. Rendements massiques (% goudrons primaires) des gaz issus uniquement du craquage des vapeurs primaires de pyrolyse du bois d'épicéa.

Pour les autres gaz minoritaires (C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_6 , CH_4) et le goudron majoritaire (le benzène), il n'y a pas de tendance générale entre 750 et 840°C pour le hêtre (Figures IV-16 et IV-17). Les rendements augmentent vers 810°C pour diminuer à nouveau à 840°C. Pour l'épicéa, les rendements en acétylène (C_2H_2) et en benzène augmentent avec la température tandis que ceux en éthylène et propylène diminuent. La tendance est que le rendement des composés les plus insaturés augmente au détriment des autres moins insaturés. Cette tendance a été constatée dans le chapitre III, qu'il s'agisse des expériences au four à image ou sur le montage présent.

Il est important de remarquer que ce que nous avons conclu précédemment est à prendre avec beaucoup de prudence. En effet, dans les calculs, nous accumulons des erreurs expérimentales très importantes. En conclusion, nous ne pouvons pas affirmer avec certitude qu'il existe une tendance générale sur l'évolution des rendements de craquage. C'est pourquoi notre choix de présenter le craquage des goudrons primaires par des rendements fixes est justifié. Ces rendements pourraient être pris indépendants de la température entre 750°C et 840°C pour un temps de séjour de l'ordre de 0,3s.

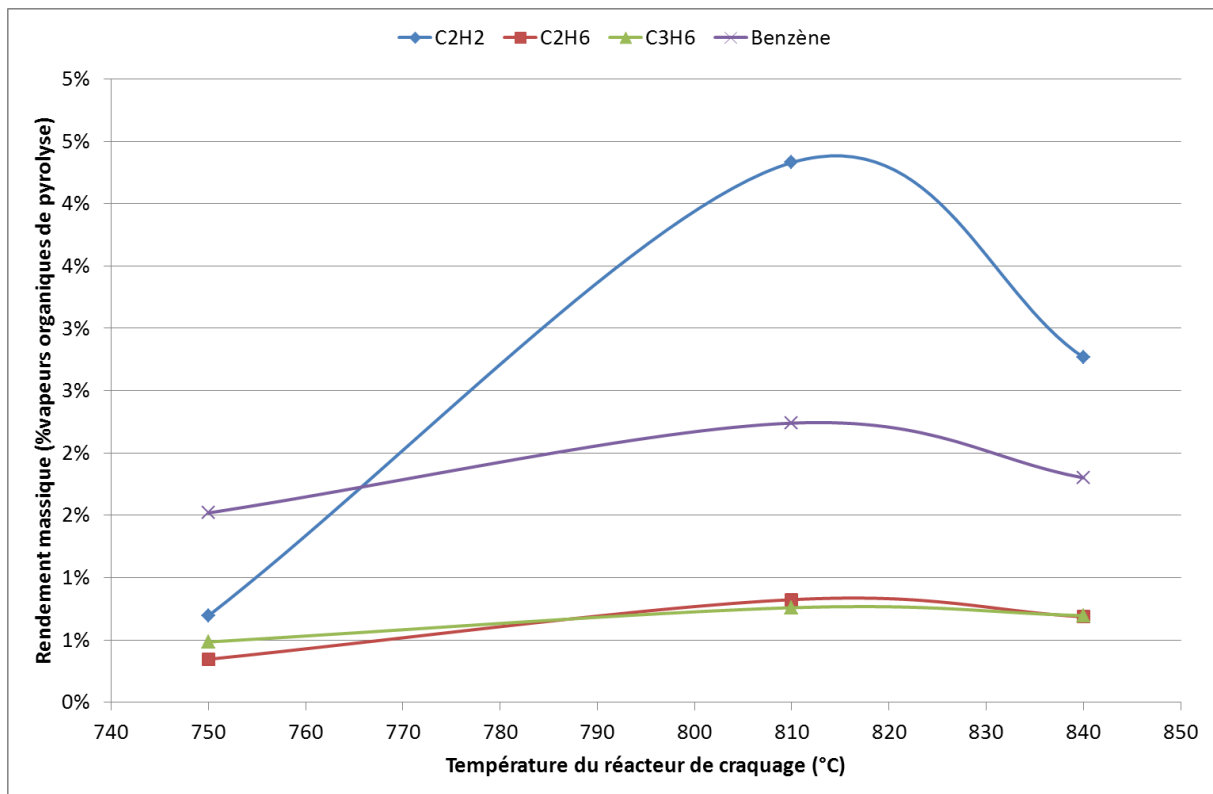


Figure IV-16. Rendements massiques (% goudrons primaires) des gaz issus uniquement du craquage des vapeurs primaires de pyrolyse du bois de hêtre.

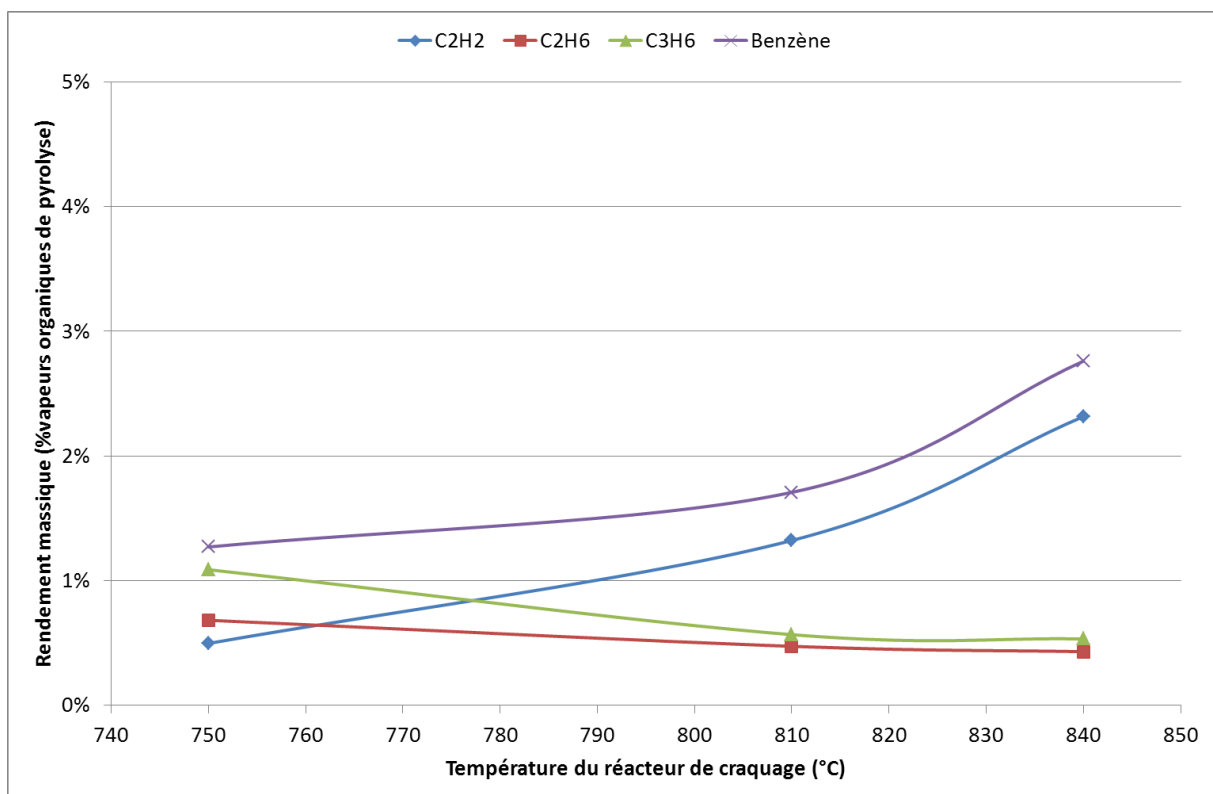


Figure IV-17. Rendements massiques (% goudrons primaires) des gaz issus uniquement du craquage des vapeurs primaires de pyrolyse du bois d'épicéa.

IV.4. Cas du lit fluidisé : étude paramétrique

Nous avons choisi d'observer l'influence de certains paramètres (épaisseur des plaquettes, température du gazéifieur...) sur deux résultats significatifs du modèle de pyrolyse de la particule de bois dans un lit fluidisé : le temps total de pyrolyse et le rendement en charbon.

En effet, dans le cas du projet Gaya, le charbon sera en partie gazéifié puis brûlé dans la seconde chambre du réacteur, le combusteur, afin d'apporter une partie de l'énergie nécessaire à l'ensemble du lit. Le rendement en charbon a donc son importance pour le modèle global de réacteur et l'équilibre thermique du DFB.

Le modèle est le même que celui que nous avons développé dans la partie IV.1. Nous considérons que le coefficient de transfert de chaleur global est constant ($h = 500 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$). La particule a une épaisseur de 2,5 mm (soit une demi épaisseur de 1,25 mm) et la température de l'environnement chaud est de 850°C, soit la température du lit fluidisé de gazéification développé dans le projet.

Nous avons choisi de faire varier à chaque fois un seul de ces trois paramètres : le coefficient global de transfert chaleur, l'épaisseur de la particule ou la température du lit de gazéification. Les résultats de la modélisation sont réunis dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9. Résultats (rendement massique sur biomasse sèche sans cendres et temps de pyrolyse totale) des changements de paramètres sur la modélisation de la pyrolyse de la particule de hêtre dans le lit fluidisé.

Paramètres étudiés	Pyrolyse totale	
	Charbon : Rendement	Temps de pyrolyse (s)
Modèle : T(gazéifieur) = 850°C h = 500 W/(m ² K) Épaisseur = 2,5 mm	12,2%	8,8
Épaisseur :		
0,5 mm	14,1%	12,4
5 mm	10,4%	6,1
12,5 mm		
25 mm	7,5%	1,4
Coefficient global de transfert chaleur:	15,1%	20,9
h = 250 W/(m ² K)	19,7%	66,7
h = 1000 W/(m ² K)	23,7%	163,6
Température du lit fluidisé :		
T(gazéifieur) = 700°C	14,1%	11,8
T(gazéifieur) = 1000°C	10,6%	6,7

Les résultats du modèle obtenus montrent que le coefficient global de transfert chaleur ainsi que le changement de température du lit (plus ou moins 150°C) ont un impact similaire sur le rendement en charbon et sur le temps de pyrolyse total. Cet impact est assez limité, cela permet de conforter notre hypothèse d'utiliser un coefficient global de transfert chaleur constant dans le modèle.

Au vu des résultats du tableau IV-9, l'épaisseur de la particule de hêtre, ou plus généralement de biomasse, qui entre dans le lit a un impact important sur le temps de pyrolyse de la particule. Il semble que plus l'épaisseur est importante, plus son impact sur le temps de pyrolyse global est significatif (allure exponentielle sur la figure IV-18). L'influence de l'épaisseur sur le rendement en charbon n'est pas négligeable pour des épaisseurs fines. Son impact semble stagner pour des épaisseurs importantes (Figure IV-18).

Suite à cette étude paramétrique, nous pouvons affirmer que le coefficient de chaleur global ainsi que le changement modéré de la température du lit ont relativement peu d'influence. Par contre, l'épaisseur de la particule de bois introduite dans un lit fluidisé a un impact fort sur le rendement en charbon et surtout sur le temps de pyrolyse totale de la particule. Remarquons que le phénomène de séchage n'est pas pris en compte ici alors qu'il influe sur le temps total de « séchage et pyrolyse » ainsi que sur le rendement en charbon (et plus généralement sur l'ensemble des résultats du modèle). Le phénomène peut être pris en compte dans notre modèle par le biais d'une pseudo-réaction de séchage [Bryden et Hagge, 2003].

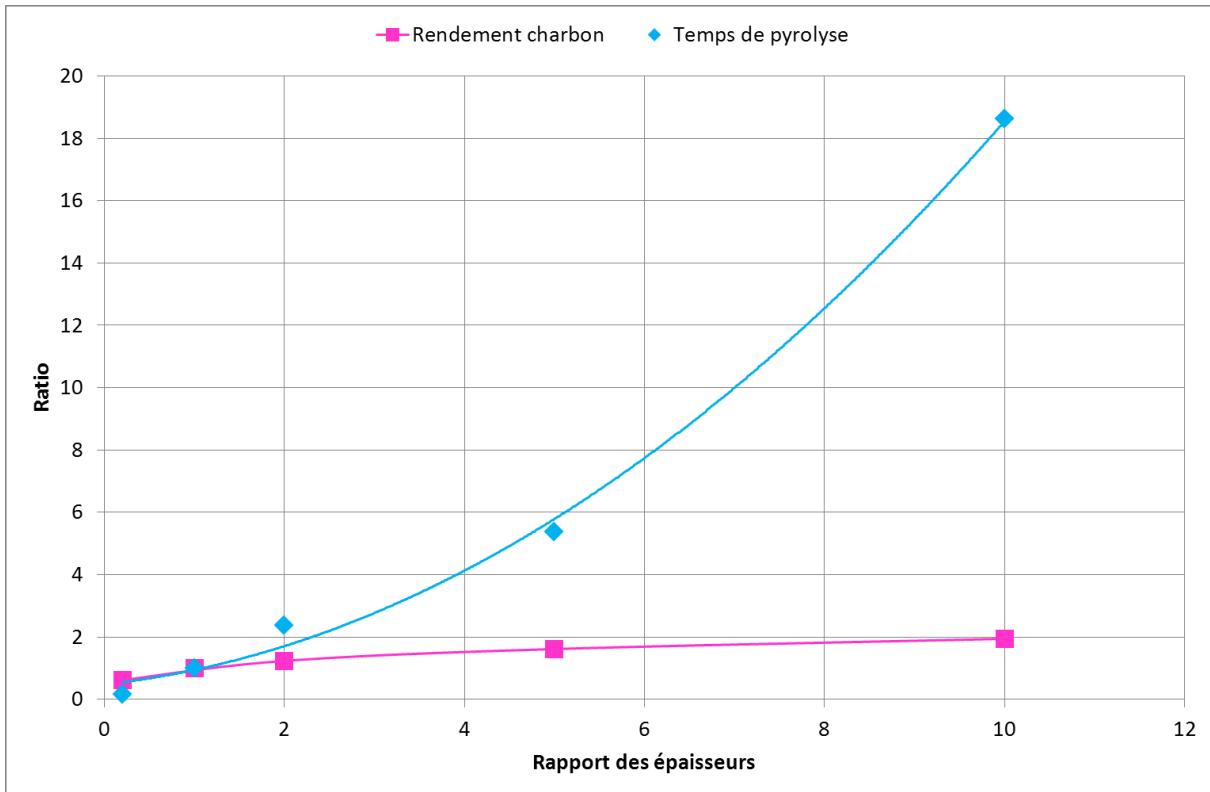


Figure IV-18. Influence de l'épaisseur de la particule sur le modèle de pyrolyse. Ratio des résultats du modèle avec l'épaisseur modifiée par rapport au modèle initial (épaisseur de 2,5 mm) en fonctions du ratio de l'épaisseur modifiée sur l'épaisseur initiale.

IV.5. Conclusion

Le modèle de pyrolyse développé permet de prédire de façon assez réaliste les rendements en charbon, ainsi que les titres des gaz de pyrolyse. Par contre, le modèle présente plus d'écart pour le rendement en gaz et la teneur en eau des vapeurs condensables. Nous pouvons expliquer cela par les variations existantes dans les résultats expérimentaux (le rendement en gaz qui est sûrement mal estimé dans les expériences à $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$ pour le hêtre et à $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$ pour l'épicéa) ainsi que la difficulté à mesurer correctement la teneur en eau dans les huiles de pyrolyse.

Une des originalités du modèle est de prédire la composition atomique du résidu, elle est validée par la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Au cours de ce chapitre, nous avons aussi mené une étude paramétrique qui nous a permis d'identifier les paramètres influents du modèle : les paramètres cinétiques, le diamètre moyen des pores de la matrice solide, la composition des vapeurs organiques et la teneur en eau des vapeurs. Les paramètres cinétiques et le diamètre des pores jouent sur le profil de température et a fortiori sur les rendements des produits de pyrolyse. La teneur en eau influence la composition atomique du résidu. La composition atomique des vapeurs organiques quant à elle joue énormément sur la composition atomique du résidu, notamment sa teneur en carbone.

Nous n'avons pas présenté dans le corps de texte les résultats de modélisation de l'épicéa, il faut noter que les conclusions que nous avons tirées pour le hêtre sont valables pour les deux espèces étudiées dans ce travail.

Nous nous sommes aussi intéressés aux bilans atomiques des réactions de pyrolyse-craquage dans le montage du RP-RPAA. Dans l'ensemble, les résultats expérimentaux respectent les bilans atomiques. Néanmoins, il en ressort que nous sous-estimons expérimentalement la teneur en eau des vapeurs condensables lors de la pyrolyse. Par ailleurs, sur la gamme de température étudiée, il semble qu'il n'existe pas de tendance générale sur l'évolution des gaz issus du craquage entre 750 et 850°C et pour un temps de passage très court (environ 0,3s).

Concernant le comportement pyrolytique d'une plaquette dans un lit fluidisé, nous avons choisi d'analyser l'influence de trois paramètres (valeur du coefficient global de transfert de chaleur, température du lit et épaisseur de la particule) sur le rendement en charbon et le temps de pyrolyse total. Le coefficient global de transfert chaleur ainsi que le changement modéré de la température du lit ont une influence limitée sur les résultats de modélisation. Il semble que le paramètre qui a le plus d'influence soit l'épaisseur de la particule de bois. Son impact est remarquable sur le rendement en charbon (notamment pour des particules fines) et il influence surtout sur le temps de pyrolyse totale de la particule.

Conclusion et perspectives

Cette thèse avait pour objectif de concevoir un modèle de pyrolyse rapide de bois dans les conditions du gazéifieur développé dans le projet Gaya. Pour atteindre cet objectif, notre travail a porté sur :

- la mise au point du montage expérimental du four à image vertical,
- l'étude de la pyrolyse primaire au four à image ainsi que l'étude du craquage des vapeurs organiques de pyrolyse sur le montage expérimental du RP-RPAA,
- la modélisation de la pyrolyse primaire dans les conditions du gazéifieur ainsi que la description des produits 300 millisecondes après leur éjection de la particule de biomasse.

Les modifications apportées sur le four à image vertical ont permis d'imposer un temps de flash plus long et de le contrôler. Le déplacement de la lampe du four à image permet de diminuer la densité de flux appliquée et ainsi de reproduire la densité de chaleur imposée à la particule de biomasse dans un lit fluidisé. Grâce à ce pilote expérimental, nous avons réussi à reproduire l'évolution du profil de température de la biomasse dans le gazéifieur à lit fluidisé. Nous avons pu alors, dans le cas des expériences de pyrolyse totale, récupérer la totalité des produits de pyrolyse et les analyser. Ces expériences ont servi à alimenter le modèle et créer des corrélations expérimentales.

Lors des expériences de pyrolyse au four à image, ou sur le montage du RP-RPAA, les produits majoritaires de la pyrolyse sont les vapeurs condensables. Un point remarquable est que, quel que soit le bois étudié, le rendement en vapeurs condensables semble peu affecté par la densité de flux. Il en est de même pour la teneur en eau dans les conditions où la température du gazéifieur simulée est de 700 et 850°C. Par contre, le rendement en charbon diminue à mesure que la densité de flux augmente et inversement pour les rendements en gaz. Les pastilles de bois subissent une contraction volumique plus importante avec l'augmentation de la densité de flux appliquée. Pour ce qui est des différences entre les deux essences de bois, il semble que le hêtre produise légèrement plus de gaz que l'épicéa à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$, mais à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ leurs rendements sont similaires. L'épicéa quant à lui produit un peu plus d'eau que le hêtre. Il est à noter que l'on obtient un rendement en H_2 infime au four à image. Ceci démontre que la pyrolyse se fait sans craquage thermique, ce qui est confirmé par les analyses des goudrons primaires qui sont bien « primaires ».

Lors de l'étude du craquage des vapeurs organiques, nous avons pu constater que le rendement en gaz augmente par rapport à la pyrolyse seule. Le rendement massique en hydrogène est multiplié par vingt. De même, les rendements en hydrocarbures légers (C_2 et C_3) augmentent. Nous constatons aussi l'apparition de produits caractéristiques du craquage des vapeurs organiques de pyrolyse tels que le benzène, le naphthalène, l'indène, etc. Cependant, nous ne constatons pas d'évolution remarquable des rendements sur la gamme de température étudiée (750-840°C). Étant donné que les goudrons primaires qui sont les réactifs lors du « craquage » ne sont pas retrouvés dans l'effluent sortant du RPAA, il n'est pas possible de déterminer des cinétiques réactionnelles. Pour les différences entre deux espèces de bois, nous constatons les mêmes tendances que pour la pyrolyse au four à image. Le hêtre produit un peu plus de gaz que l'épicéa, notamment plus d'hydrogène. Par contre, il semble que le hêtre produit légèrement plus d'eau que l'épicéa.

À partir des résultats expérimentaux obtenus dans les expériences de craquage, nous avons réalisé des bilans atomiques. À partir des expériences de pyrolyse, nous avons défini une composition

atomique des vapeurs organiques de pyrolyse. La comparaison avec les résultats antérieurs et ceux de la littérature nous a permis de nous rendre compte que nous sous-estimons la teneur en eau des vapeurs condensables. En faisant l'hypothèse que le rendement en eau n'évolue pas lors du craquage, nous avons pu aboutir à des résultats plus cohérents. La composition atomique des goudrons primaires a été calculée pour chaque biomasse et nous avons supposé que cette composition est identique lors des expériences au four à image.

Pour la modélisation de la pyrolyse, nous avons optimisé de nombreux paramètres, notamment les cinétiques de réactions. Les résultats du modèle de pyrolyse représentent bien les résultats expérimentaux (rendement en charbon, composition atomique du résidu et titres des gaz de pyrolyse). Nous pouvons cependant noter une difficulté à représenter correctement le rendement en gaz ainsi que la teneur en eau des vapeurs condensables. Nous pouvons expliquer cela par les variations existantes dans les résultats expérimentaux (le rendement en gaz qui est sûrement mal estimé dans les expériences à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ pour le hêtre et à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ pour l'épicéa) ainsi que la difficulté à mesurer correctement la teneur en eau dans les huiles de pyrolyse. Néanmoins, le modèle proposé semble satisfaisant : les paramètres cinétiques obtenus sont les plus réalistes que nombre de ceux publiés, la description de la composition des produits est originale et utile dans le cadre de la simulation d'un gazéifieur.

Nous avons aussi étudié quelques paramètres influençant la pyrolyse de la particule de bois dans un lit fluidisé. Le coefficient de transfert de chaleur ainsi que le changement modéré de la température du lit ont une influence notable mais limitée sur les résultats de modélisation. Le paramètre qui a le plus d'influence est l'épaisseur de la particule de bois. Son impact est remarquable sur le rendement en charbon (notamment pour des particules fines) et surtout sur le temps de pyrolyse totale de la particule.

Des perspectives peuvent être données à ce travail afin d'améliorer la connaissance de la transformation thermochimique de la biomasse et aussi pour améliorer les performances du modèle développé.

Tout d'abord, il serait intéressant de réaliser plus d'expériences dans nos conditions expérimentales afin de pouvoir comparer avec plus de certitudes les résultats expérimentaux et d'augmenter la gamme de conditions expérimentales (variation de l'épaisseur des pastilles entre 1 et 3mm). De même, pour améliorer la compréhension, ainsi que les ajustements faits dans le modèle, il serait aussi intéressant d'analyser les gaz issus des expériences de demi-pyrolyse.

L'objectif du modèle est de s'intéresser à plusieurs biomasses. Pour ce faire, il faudrait aussi augmenter le nombre de biomasses étudiées et chercher à varier les compositions atomiques afin de voir s'il existe des dépendances des différents rendements aux teneurs atomiques. Il serait également intéressant de varier les biomasses selon leur teneur en cellulose, hémicelluloses et lignine afin de conclure si ces différentes teneurs ont leur impact sur les rendements des produits de pyrolyse. Il serait aussi intéressant de modifier le modèle de pyrolyse dans le cas du lit fluidisé afin de prendre en compte une distribution d'épaisseurs de particules et d'observer l'impact sur les résultats finaux du modèle.

Le four à image modifié permet de travailler avec des poudres fines. Nous n'avons pas eu le temps d'exploiter cette capacité dans notre travail. Il serait intéressant de travailler avec des couches de

biomasses très fines afin de s'approcher du régime chimique et permettre d'améliorer les cinétiques qui jouent sur le rendement en charbon (les autres produits de pyrolyse n'étant ni récupérables, ni analysables à de si faibles quantités).

Il serait aussi intéressant de savoir si le modèle de pyrolyse développé dans le contexte des lits fluidisés de gazéification est utilisable pour modéliser d'autres réacteurs (lits fixes, pyrolyseurs, brûleurs). Il faudrait comparer les résultats du modèle dans différentes conditions thermiques et les comparer avec diverses données expérimentales.

Nomenclature

A		Constante d'Arrhenius
Ash		Fraction massique de cendres de la biomasse sèche
Bi		Nombre de Biot
C_p	J/(kg K)	Capacité calorifique de la matrice solide à l'instant t
d_{pores}	W/(m K)	Diamètre des pores
d_{pb}	M	Longueur caractéristiques des pores du bois ($d_{pb} = 50 \cdot 10^{-6}$)
d_{pc}	M	Longueur caractéristiques des pores du charbon ($d_{pc} = 200 \cdot 10^{-6}$)
$d_{pastille}$	M	Diamètre de la pastille de biomasse
E_A	KJ/mol	Énergie d'activation
f		Facteur de contraction volumique
h	W/(m ² K)	Coefficient de convection
ΔH_i	J /kg	Enthalpie de la réaction i, supposée indépendante de la température
k	s ⁻¹	Constante de vitesse de réaction
K		Fraction massique d'eau dans les vapeurs condensables
L	M	Longueur de l'échantillon
m	G	Masse
M	g/mol	Masse molaire
Δm	G	Perte de masse de l'échantillon
Nu		Nombre de Nusselt
Q	m ³ /s	Débit de gaz
Pr		Nombre de Prandtl
Re		Nombre de Reynolds
r_i	Kg/(m ³ s)	Vitesse de la réaction i
R	J/(mol.K)	Constante des gaz parfaits ($R = 8,314$)
S	m ²	Surface de l'échantillon
T	K	Température à l'instant t
ΔT	K	Différence de température entre la particule et le réacteur
V	m ³	Volume
x	M	Coordonnées dans le sens tangentiel, sens de l'épaisseur
y		Fraction molaire
Y		Fraction massique
W		Fraction d'humidité de la biomasse sur biomasse sèche

Lettres grecques

α		Réfectivité du solide
ε		Emissivité du solide
ε_g	W/(m K)	Porosité de la matrice solide
η		Fraction massique du bois dans la matrice solide
$1-\eta$		Fraction massique du charbon dans la matrice solide
λ	W/(m K)	Conductivité thermique tangentielle de la matrice solide à l'instant t
λ_b	W/(m K)	Conductivité thermique du bois
λ_c	W/(m K)	Conductivité thermique du charbon
λ_{N_2}	W/(m K)	Conductivité thermique de l'azote
λ_s	W/(m K)	Contribution conductive du solide
λ_{rad}	W/(m K)	Contribution radiative intraporeuse
ρ	Kg/m ³	Masse volumique de la matrice solide à l'instant t
σ	W/(m ² K ⁴)	Constante de Stefan-Boltzmann
ψ		Nombre sans dimension
Φ	W/m ²	Densité de flux
ζ		Rendement massique sur la base de goudrons primaires
ω		Fraction massique

Indices

b	La grandeur se réfère à la biomasse
ch	La grandeur se réfère au charbon
C	La grandeur se réfère à l'atome de carbone
H	La grandeur se réfère à l'atome d'hydrogène
g	La grandeur se réfère aux gaz
O	La grandeur se réfère à l'atome d'oxygène
tar	La grandeur se réfère qu'aux goudrons
vap	La grandeur se réfère aux vapeurs condensables (goudrons et eau)
i	La grandeur se réfère à un produit de réaction
j	La grandeur se réfère à un atome donné
H_2O	La grandeur se réfère à l'eau contenue dans les vapeurs condensables ou la biomasse humide
N_2	La grandeur se réfère à l'azote
NdC	La grandeur se réfère au noir de carbone
p	La grandeur se réfère à la particule de biomasse ou l'échantillon

<i>rad</i>	La grandeur se réfère au pouvoir radiatif
<i>RPAA</i>	La grandeur se réfère au RPAA
<i>s</i>	La grandeur se réfère au résidu solide (charbon et biomasse n'ayant pas encore réagi)

Exposants

<i>'</i>	La grandeur se réfère uniquement au craquage
<i>0</i>	La grandeur se réfère à l'entrée du réacteur ou au temps zéro
<i>S</i>	La grandeur se réfère à la sortie du réacteur

Glossaire

<i>RP</i>	Réacteur tubulaire de Pyrolyse
<i>RPAA</i>	Réacteur Parfaitement Auto-Agité

Bibliographie

ADEME. LA VALORISATION DE LA BIOMASSE - Guide d'information à l'attention des administrations et des établissements publics. (2007)

AIDA. Note de service du 10/04/01 relative aux Installations classées pour la protection de l'environnement, Pollution de l'air et combustion du bois, Cas particulier des déchets de bois. (2001).

Albertini D. Les terres rares, un élément majeur de la puissance chinoise. Libération, article du 14/03/2012.

http://www.liberation.fr/economie/2012/03/14/les-terres-rares-un-element-majeur-de-la-puissance-chinoise_802984 (09/2013)

http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/9845 (09/2013)

Al-Haddad M., Mauviel G. ANR PRECOND : Volet 3- Tâche 3, Modélisation et validation du modèle cinétique. (2006). Document confidentiel.

Agarwal P. K. Transport phenomena in multi-particle systems-IV. Heat transfer to a large freely moving particle in gas fluidized bed of smaller particles. *Chemical Engineering Science*, 46 (1991) 1115-1127.

Ahmed A., Pakdel H., Roy C., Kaliaguine, S. Characterization of the solid residues of vacuum pyrolysis of *Populus tremuloides*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 14 (1989) 281-294.

Antal M.J. Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose - and Kraft lignin-derived volatile matter. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22 (1983) 366-375.

Antal M.J., Hofmann L., Moreira J., CT Brown, R. Steenblik. Design and operation of a solar fired biomass flash pyrolysis reactor. *Solar Energy*, 30 (1983) 299-312.

Antal M.J., Allen S.G., Dai X., Shimizu B., Tam M. S., Gronli M. Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 4024-4031.

Antal M.J., Grønli M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003) 1619-1640.

Auber M. Effet catalytique de certains inorganiques sur la sélectivité des réactions de pyrolyse rapide de biomasse et de leurs constituants, Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS (2009).

Authier O., Ferrer M., Mauviel G., Khalfi A.E., Lédé J. Wood Fast Pyrolysis: Comparison of Lagrangian and Eulerian Modeling Approaches with Experimental Measurements. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 4796-4809.

Authier O. Etude découplée des phénomènes physicochimiques impliqués dans les réacteurs de gazéification de la biomasse. Application au cas d'un lit fluidisé double. Thèse INPL, Nancy, LRGP-CNRS (2010).

Babu B.V., Chaurasia A.S. Pyrolysis of shrinking cylindrical biomass pellet. Proceedings of the International Symposium and 56th Annual Session of AIChE, December 19-22 (2003), Indian Institute of Chemical Engineers, Bhubaneswar, 1-52003.

Babu S.P., Hofbauer H. Status of and Prospects for Biomass Gasification. Presented at STCBC, Victoria, Canada, (2004).

<http://www.ieatask33.org/app/webroot/files/file/publications/IEASTCBC804.pdf>

Ballerini D. Les biocarburants : état des lieux, perspectives et enjeux du développement. Editions OPHRYS, 2006.

Baumlin S. Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux. Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS (2006).

Baumlin S., Broust F., Bazer-Bachi F., Bourdeaux T., Herbinet O., Toutie Ndiaye F., Ferrer M., Lédé J. Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 31 (2006) 2179-2192.

Baxter L.L., Miles T.R., Jenkins B. M., Milne T., Dayton D., Bryers R. W., Oden L. L. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. Fuel Processing Technology, 54 (1998) 47-78.

Beaumont O., Schwob Y. Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 23 (1984) 637-641.

Bellais, M. Modelling of the pyrolysis of large wood particles. Thèse de KTH Chemical Science and Engineering, Suède (2007).

Bernocco D., Greppi P., Arato, E. A novel approach to the biomass pyrolysis step and product lumping. 21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering, (2011) 111-115.

Boroson M.L., Howard J.B., Longwell J.P., Peters W.A. Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. AIChE Journal, 35 (1989) 120-128.

Boutin O., Kiener P., Li H. Z., Lédé J. Temperature of ablative pyrolysis of wood. Comparison of spinning disc and rotating cylinder experiments. Biomass gasification and pyrolysis, State of the art and future prospects. Kaltschmitt M., Bridgwater A.V., CPL Press, (1997).

Boutin O. Analyse des processus primaires de la dégradation thermo-chimique de la biomasse. Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS (1999).

Boutin O., Ferrer M., Lédé J., Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation: Experiments and modelling, Chemical Engineering Science, 57 (2002) 15-25.

Brackmann C, Alden M., Bengtsson P.E., Davidsson K.O., Pettersson J.B.C. Optical and mass spectrometric study of the pyrolysis gas of wood particles. Applied Spectroscopy, 57 (2003) 216-222. 2003.

Broust F. Le cyclone : un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse. Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS (2003).

Bru K., Blin J., Julbe A., Volle G. Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78 (2007) 291-300.

Bryden K. M., Hagge M. J. Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle. *Fuel*, 82 (2003) 1633-1644.

Bull D., Performance Improvements to a Fast Internally Circulating Fluidized Bed (FICFB) Biomass Gasifier for Combined Heat and Power Plants. Thèse de l'Université de Canterbury, Nouvelle Zélande (2008).

Caballero J.A., Font R. et Marcilla A. Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. *Thermochimica Acta*, 276 (1996) 57-77.

CANMET Energy and Technology Center. Pulp and paper sludge to energy – Preliminary assessment of technologies. Report 3, (2005) 173-479.

Caubet S., Corte P., Fahim C., Traverse J.P. Thermochemical conversion of biomass: Gasification by flash pyrolysis study. *Solar Energy*, 29 (1982) 565-572.

Chan W. C., Kelbon M., Krieger B. B. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel*, 64 (1985) 1505-1513.

Chan W.C., Kelbon M., Krieger B.B. Single-particle biomass pyrolysis: correlations of reaction products with process conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27 (1988) 2261-2275.

Chen H., Xin F., Wang X., Yang H., Wang J. Novel Pretreatments for Peanut Shell Pyrolysis. The 6th Korea-China Workshop on Clean Energy Technology (2006).

Chéron B. Transferts thermiques : résumé de cours, problèmes corrigés. ED. Ellipses (1999).

Chornet E., Roy C. Compensation Effect in the Thermal Decomposition of Cellulosic Materials. *Thermochimica Acta*, 35 (1980) 389-393.

Christodoulou M. Etude bibliographique des méthodes d'analyse des produits de pyrolyse. Rapport interne LRGP-GREENER (2011).

Christodoulou M. Influence de la nature de la biomasse sur la pyrolyse. Rapport interne Gaya (2011).

Christodoulou M., Mauviel G., Lédé J., Beaurain P., Weber M., Legall H., Billaud F. Fast pyrolysis in a vertical image furnace: Comparison with other systems. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103 (2013) 255-260.

Colling C. « Le bois, un sacré matériau » : (03/2013)

http://www.lyc-couffignal-strasbourg.ac-strasbourg.fr/bois/Documents/Le_bois_partie_1.pdf

Corte P., Lacoste C., Traverse J. P. Gasification and catalytic conversion of biomass by flash pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 7 (1985) 323-335.

Couhert C., Commandré J., Salvador S. Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950 °C. *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 316-326.

Cozzani V., Nicoletta C., Petarca L., Rovatt M., Tognotti L. A fundamental study on conventional pyrolysis of a refuse-derived fuel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2006-2020.

Davidsson K., Korsgren J., Pettersson, J., Jäglid U. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass. *Fuel*, 81 (2002) 137-142.

Déglise C., Richard C., Rolin A., François H. Influence du taux d'humidité sur la pyrolyse-éclair des déchets ligno-cellulosiques. *Revue Générale de Thermique*, 227 (1980) 871-880.

Déglise X. Les conversions thermochimiques du bois. *Revue Forestière Française*, 34 (1982) 249-270.

Demirbas A. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel*, 80 (2001) 1885-1891.

Demirbas A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) 897-909.

Demirbas, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30 (2004) 219-230.

Demirbas A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2004) 803-815.

Di Blasi C. Physico-chemical processes occurring inside a degrading two-dimensional anisotropic porous medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41 (1998) 4139-4150.

Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C. & Rea, G. Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2216-2224.

Di Blasi C., Hernandez E.G., Santoro A. Radiative Pyrolysis of Single Moist Wood Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 873-882.

Di Blasi C., Branca C. Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 5547-5556.

Di Blasi C., Branca C., Santoro A., E. Gonzalez Hernandez. Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. *Combustion Flame*, 124 (2001) 165-177.

Di Blasi C., Branca C., Santoro A., Perez Bermudez R.A. Weight loss dynamics of wood chips under fast radiative heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57 (2001) 77-90.

Di Blasi C., Branca C. Temperatures of Wood Particles in a Hot Sand Bed Fluidized by Nitrogen. *Energy Fuel*, 17 (2002) 247-254.

Di Blasi C., Galgano A., Branca C. Influences of the Chemical State of Alkaline Compounds and the Nature of Alkali Metal on Wood Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 3359-3369.

Diebold J.P. The Cracking Kinetics of Depolymerized Biomass Vapours in a Continuous Reactor. Golden, Colorado: Colorado School of Mines (1985).

Diebold J.P., N. R. E. L. (U.S.). A Review of the Toxicity of Biomass Pyrolysis Liquids Formed at Low Temperatures. National Renewable Energy Laboratory (1997).

Dumon R., Gelus M. Valorisation chimique du bois. Les objectifs de demain, Ed. Masson, Paris (1982).

Dyrness A., Glicksman L. R., Yule T. Heat transfer in the splash zone of a bubbling fluidized bed. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 35 (1992) 847-860.

ECN - Phyllis2 - Database for biomass and waste: (09/2013)

<http://www.ecn.nl/phyllis2>

Encinar J.M., Beltran F.J., Ramiro A., Gonzalez J.F. Catalyzed Pyrolysis of Grape and Olive Bagasse. Influence of Catalyst Type and Chemical Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 4176-4183.

Fahmi R., Bridgwater A.V, Darvell L.I., Jones J.M., Yates N., Thain S., Donnison I.S. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel*, 86 (2007) 1560-1569.

Fahmi R., Bridgwater A., Donnison I., Yates N. et Jones, J. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*, 87 (2008) 1230-1240.

Feldmann H. F., Chol P. S., Conkle H. N., Charhan S. P. Biomass as a non fossil fuel source. Ed. D. L. Klass, Symposium Series No.144, American Chemical Society (1981).

Fercher E., Hofbauer H., Fleck T., Rauch R., Veronik, G. Two Years Experience with the FICFB-Gasification Process. 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg (1998).

Fjellerup J., Ahrenfeldt J., Henriksen U., Gøbel B. Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification. ISBN: 87-7475-326-6. (2005).

Font R., Marcilla A., Devesa J., Verdu E. Gaseous hydrocarbons from flashpyrolysis of almond shells. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27 (1988) 1143-1149.

Fredlund B.A. Model for heat and mass transfer in timber structures during fire. Thèse de l'Université de Lund, Suède (1998).

Garcia-Perez M., Chaala A., Pakdel H., Kretschmer D., Roy C. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass & Energy*, 31 (2007) 222-242.

Gassner M., Maréchal F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 1587-1604.

Glaister D.S., The prediction of chemical kinetic, heat and mass transfer processes during the one- and two-dimensional pyrolysis of a large wood pellets Thèse de l'Université de Washington (1987).

Glaser P. E., Walker R. F. Thermal imaging techniques. Proceedings of a conference, Arthur D. Little, Cambridge, Massachusetts (1962).

Graham R.G., Bergougnou M.A., Freil B.A. The kinetics of vapour-phase cellulose fast pyrolysis reactions. *Biomass and Bioenergy*, 7 (1994) 33-47.

Gammelis P., Kakaras E. Biomass Combustion Modeling in Fluidized Beds. *Energy & Fuels*, 19 (2005) 292-297.

Grønli M.G. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass. Thèse de l'Université de Sciences et Technologies de Norvège (1996).

Grønli M.G., Melaaen M.C. Mathematical Model for Wood Pyrolysis Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions. *Energy Fuel*, 14 (2000) 791-800.

Guerrini O. Projet GAYA : vers l'industrialisation du biométhane de 2ème génération. Séminaire Bioénergies Sud – Nîmes (2011).

Gupta M., Yang J., Roy C. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. *Fuel*, 82 (2003) 919-927.

Guo X., Wang S., Wang K., Liu Q., Luo Z. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38 (2010) 42-46.

Hagge M. J., Bryden K. M. Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass. *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 2811-2823.

Harada T., Hata T., Ishihara S. Thermal constants of wood during the heating process measured with the laser flash method. *Journal of Wood Science*, 44 (1998) 425-435.

Hashimoto K., Hasegawa I., Hayashi J., Mae K. Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content. *Fuel* 90, 104-112 (2011).

Overend R.P., Milne T.A., Mudge L. K. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Dordrecht: Springer Netherlands (1985).

Hopkins M.W., DeJenga C., Antal Jr.M. The flash pyrolysis of cellulosic materials using concentrated visible light. *Solar Energy*, 32 (1984) 547-551.

International Energy Agency. *World energy outlook* (2010).

INERIS. *Les biocarburants à partir de ressources lignocellulosiques: Présentation des filières et identification des risques. Rapport d'étude intermédiaire* (2006).

Jarvis M.W., Haas T.J., Donohoe B. S., Daily J. W., Gaston K. R., Frederick W. J., Nimlos M. R. Elucidation of Biomass Pyrolysis Products Using a Laminar Entrained Flow Reactor and Char Particle Imaging. *Energy & Fuels*, 25 (2010) 324-336.

Jendoubi N. *Etude des mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés de pyrolyse rapide*. Thèse, Montpellier-Nancy, CIRAD & LRGP-CNRS (2011).

Jendoubi N., Broust F., Commandre J.M., Mauviel G., Sardin M., Lede J. Inorganics distribution in bio oils and char produced by biomass fast pyrolysis: The key role of aerosols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92 (2011) 59-67.

Jensen A., Dam-Johansen K., Wojtowicz M.A., Serio M.A. TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis. *Energy & Fuels*, 12 (1998) 929-938.

Kersten S. R. A., Wang X., Prins W., van Swaaij W. P. M. Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 1: Literature Review and Model Simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 8773-8785.

Kersten S., Garcia-Perez M. Recent developments in fast pyrolysis of ligno-cellulosic materials. *Current Opinion in Biotechnology*, 24 (2013) 414-420.

Khelfa A. *Etude des étapes primaires de dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique*. Thèse de l'Université Paul Verlaine, Metz (2006).

Koch P. Specific heat of oven-dry spruce pine wood and bark. *Wood Science*, 11 (1969) 203-214.

Kohler S. Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles. Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS (2009).

Koufopoulos C., Maschio G., Lucchesi A. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biocomponents. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67 (1989) 75-84.

Koufopoulos C., Papayannakos N., Maschio G., Lucchesi A. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69 (1991) 907-915.

Kyritsis S. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry: proceedings of the conference held in Sevilla, Spain, 5-9 June 2000.

Kuselman I., Sherman F. Assessment of limits of detection and quantitation using calculation of uncertainty in a new method for water determination. *Accreditation and Quality Assurance*, 4 (1999) 124-128.

Lachenal D. Advanced course on alkaline pulping. Grenoble INP Pagora (2012)

Lacoste C. Valorisation énergétique de la biomasse par pyrolyse flash, étude de l'action catalytique de phases minérales. Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1983).

Lappas A.A., Samolada M.C., Iatridis D.K., Voutetakis S.S., Vasalos I.A. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. *Fuel*, 81 (2002) 2087-2095.

Lapuerta M., Hernández J.J., Pazo A., López J. Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 828-837.

Larfeldt J., Leckner B., Melaaen M.C. Modelling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles. *Biomass and Bioenergy*, 18 (2000), 507-514.

Le Dirach J. Contribution à l'industrialisation d'un procédé de gazéification. Thèse INPL, Nancy, LSGC-CNRS (2007). Document confidentiel.

Lédé J., Berthelot P., Villermaux J., Rolin A., François H., Deglise X. Pyrolyse-flash de déchets ligno-cellulosiques en vue de leur valorisation par l'énergie solaire concentrée. *Revue de Physique Appliquée*, 15 (1980) 545-552.

Lédé J., Villermaux J. Comportement thermique et chimique de particules solides subissant une réaction de décomposition endothermique sous l'action d'un flux de chaleur externe. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71 (1993), 209-217.

Lédé J., Diebold J.P., Peacock G.V.C., Piskorz J. The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials. *Fast Pyrolysis of Biomass: a Handbook*, T. Bridgwater, CPL Press, 51 (1999).

Lédé J. The cyclone: a multifunctional reactor for fast pyrolysis of biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 893-903.

Lédé J., Blanchard F., Boutin O. Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. *Fuel*, 81, (2002), 1269-1279.

- Lédé J., Broust F., Ndiaye F.T., Ferrer M. Properties of bio-oils produced by fast pyrolysis in a cyclone reactor. *Fuel*, 86 (2007) 1800-1810.
- Lédé J. Biomass Pyrolysis: Comments on Some Sources of Confusions in the Definitions of Temperatures and Heating Rates. *Energies*, 3 (2010) 886-98.
- Lédé J., Authier O. Characterization of biomass fast pyrolysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1 (2011) 133-147.
- Liedtke A. Etude cinétique du séchage du bois dans un four à image. Rapport de Projet de Fin d'Etude, LSGC, CNRS-Nancy Université (2008).
- Liodakis S.E., Statheropoulos M.K., Tzamtzis N.E., Pappa A.A., Parissakis G.K. The effect of salt and oxide-hydroxide additives on the pyrolysis of cellulose and *Pinus halepensis* pine needles. *Thermochimica Acta*, 278 (1996) 99-108.
- Liu Q., Zhong Z., Wang S., Luo, Z. Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90 (2011) 213-218.
- Livingston, W. R., Biomass ash characteristics and behaviour in combustion, gasification and pyrolysis systems. Doosan Babcock & Energy, report (07/2005).
- Luo Z., Wang S., Liao Y., Cen K. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 5605-5610.
- Martin S. B. Diffusion-controlled ignition of cellulosic materials by intense radiant energy, *Symposium International on Combustion* (1965) 877-896.
- Megret O., Bequet L. Polluant et technique d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification (2001).
http://www.record-net.org/record/synthPDF/Synth_record09-0232_1A.pdf
- Méndez A., Fidalgo J., Guerrer, F., Gascó, G. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (2009) 66-73.
- Milne T.A, Evans R.J, Abatzoglou N. Biomass gasifiers "tars": their nature, formation and conversion. NREL/TP-570-25357 (1998).
- Minkova V., Razvigorova M., Goranova M., Ljutzkanov L., Angelova, G. Effect of water vapour on the pyrolysis of solid fuels. 1. Effect of water vapour during the pyrolysis of solid fuels on the yield and composition of the liquid products. *Fuel*, 70 (1991) 713-719.
- Moghtaderi B., Novozhilov V., Fletcher D., Kent J. An integral model for the transient pyrolysis of solid materials. *Fire and Materials*, 21 (1997) 7-16.
- Mok W.S.L., Antal M.J., Szabo P., Varhegyi G., Zelei, B. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (1992) 1162-1166.
- Morf P, Hasler P, Nussbaumer T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81 (2002) 843-853.
- Müller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L., Müller U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68 (2003) 231-249.

Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H. Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (2007) 136-146.

Narayan R., Antal M.J. Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 1711-1721.

Neves D., Thunman H., Matos A., Tarelho L., Gómez-Barea A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 (2011) 611-630.

Nitsch X. Craquage et reformage des goudrons de gazéification de biomasse en phase homogène et hétérogène. Thèse de l'Université de Perpignan via Dominitia (2012).

Nussbaumer T. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy & Fuels*, 17 (2003) 1510-1521.

Oka S.N. Fluidized bed combustion Chapter3. Heat and mass transfer in fluidized beds. Marcel Dekker, E.J. Anthony, New York (2004).

Oasmaa A., Meier D. Analysis, characterization and tests methods of fast pyrolysis liquids. In: Bridgwater, A.V. (Ed.), *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, vol. 2. CPL Press, Liberty House, Newsbury, (2002) 1–22.

Panton R.L., Rittmann J.G. Pyrolysis of a slab of porous material. *Symposium (International) on Combustion*, 13, (1971) 881-891.

Papadakis K., Gu S., Bridgwater A.V. Computational modelling of the impact of particle size to the heat transfer coefficient between biomass particles and a fluidised bed. *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 68-79.

Passas R. Caractérisation de la morphologie des fibres de bois . Grenoble INP Pagora (2006).

Peacocke C., Joseph S. Notes on Terminology and Technology in Thermal Conversion. <http://www.biochar-international.org/>

Pfeifer C., Puchner B., Hofbauer H. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. *Chemical Engineering Science*, 64 (2009) 5073-5083.

Philpot C.W. Influence of mineral content on the pyrolysis of plant materials. *Science*, 16 (1970) 461-471.

Prakash N., Karunanithi T. Advances in Modeling and Simulation of Biomass Pyrolysis. *Asian Journal of Scientific Research*, 2 (2009) 1-27.

Prasad B.V.R.K., Kuester J.L. Process analysis of a dual fluidized bed biomass gasification system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27 (1988) 304-310.

Pütün A., Özcan A., Gerçel H., Pütün E. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions. *Fuel*, 80 (2001) 1371-1378.

Raffelt K., Henrich E., Steinhardt J., Dinjus E. Preparation and characterisation of biomass slurries: a new feed for entrained flow gasification. Science in thermal and chemical biomass conversion conference, Victoria, Canada, 30th August-2nd September 2004.

Ranzi E., Cuoci A., Faravelli T., Frassoldati A., Migliavacca G., Pierucci S., Sommariva, S. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 22 (2008) 4292-4300.

Rath J., Staudinger G. Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood. *Fuel*, 80 (2001) 1379-1389.

Rath J., Wolfinger M.G., Steiner G., Krammer G., Barontini F., Cozzani V. Heat of wood pyrolysis. *Fuel*, 82 (2003) 81-91.

Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74 (1995) 1812-1822.

Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75 (1996) 987-998.

Ražnjević K. Handbook of thermodynamic tables and charts. Hemisphere Publishing Corporation, 1976.

Resource Systems Group Inc. Markets for chemicals from a pyrolysis oil bio-refinery in new Hampshire (2005).

<http://128.121.25.104:8080/awweb/awarchive?type=file&item=4978>

Roberts A.F. Thirteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 893, Pittsburgh (1971).

Rolin A. Pyrolyse rapide de composés lignocellulosiques Mémoire de diplôme d'ingénieur CNAM (1981).

Roy C., Pakdel H., Brouillard D. The role of extractives during vacuum pyrolysis of wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 41 (1990) 337-348.

Saastamoinen J.J., Richard J-R. Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles. *Combustion and Flame*, 106 (1996) 288-300.

Schröder, E. Experiments on the pyrolysis of large beech wood particles in fixed beds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2004) 669-694.

Scott D.S., Piskorz J. The flash pyrolysis of aspen–poplar wood. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60 (1982) 666-674.

Senelwa K., Sims R.E.H. Fuel characteristics of short rotation forest biomass. *Biomass and Bioenergy*, 17 (1999) 127-140.

Senneca O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 87-97.

Shen D., Fang M., Luo Z., Cen K. Modeling pyrolysis of wet wood under external heat flux. *Fire Safety Journal*, 42 (2007) 210-217.

Siau J. F. Transport processes in wood. ISBN 3-540-12574-4, Berlin: Springer, 1984.

Stevanovic T. Le monde merveilleux des extractibles. (2007).

<http://chaireafd.ugat.ca/midiForesterie/pdf/20071002PresentationTatjanaStevanovic.pdf>

Tabatabaie-Raissi A., Antal M.J. Design and operation of a 30KWe/2KWth downward facing beam ARC image furnace. *Solar Energy*, 36 (1986) 419-429.

Tchouate Heteu P. Gazéification de la biomasse. Consulting DEECC sprlsprl. Formation Énergies Renouvelables, FOREM, Mons (2007).

Thurner F., Mann U. Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20 (1981) 482-488.

Thunman H., Leckner B. Thermal conductivity of wood—models for different stages of combustion. *Biomass and Bioenergy*, 23 (2002) 47-54.

Valmari T., Lind T.M., Kauppinen E. I., Sfiris G., Nilsson K., Maenhaut W. Field Study on Ash Behavior during Circulating Fluidized-Bed Combustion of Biomass. 2. Ash Deposition and Alkali Vapor Condensation. *Energy & Fuels*, 13 (1999) 390-395.

Villiermaux J., Antoine B., Lede J., Soullignac F. A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 41 (1986) 151-157.

Wagenaar B., Prins W., van Swaaij W. Flash pyrolysis kinetics of pine wood. *Fuel Processing Technology*, 36 (1993) 291-298.

Wurzenberger J.C., Wallner S., Raupenstrauch H., Khinast J.G. Thermal Conversion of Biomass: Comprehensive Reactor and Particle Modeling. *AIChE Journal*, 48 (2002) 2398-2411.

Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. *Combustion and Flame*, 146 (2006) 605-611.

Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, 110 (2010) 3552-3599.

Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*, 75 (1996) 545-550.

Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, 23 (2002) 357-366.

Annexes

ANNEXE I.	Informations complémentaires sur le montage expérimental du four à image	1
1.	Le montage expérimental du four à image	1
2.	Caractéristiques de la lampe à arc Xénon	1
3.	Système de contrôle de l'exposition au rayonnement	2
4.	Système de déplacement de la lampe du four à image	3
5.	Evolution des différents réacteurs au cours de la mise au point du pilote.....	4
5.1.	Balance analytique incluse dans le montage	4
5.2.	Pyromètres inclus dans le réacteur	8
5.3.	Pièce anti-aérosols	10
6.	Etalonnage des débitmètres	10
7.	Mesure de la densité de flux	10
ANNEXE II.	Modèle de pyrolyse pour simuler le comportement thermique d'une pastille dans le lit fluidisé DFB du projet Gaya	12
1.	Hypothèses du modèle.....	12
2.	Bilan matière	12
3.	Bilan thermique.....	13
4.	Résultat de simulation.....	14
ANNEXE III.	Protocole expérimental d'étude de la pyrolyse au four à image vertical	15
1.	Préparation des échantillons.....	15
2.	Préparation du montage expérimental.....	15
3.	Déroulement de l'expérience de pyrolyse	15
ANNEXE IV.	Analyses.....	17
1.	Chromatographie en phase gazeuse	17
1.1.	Détecteur catharomètre TCD	17
1.2.	Détecteurs FID.....	17
1.3.	Détecteur spectromètre de masse.....	17
1.4.	Etalonnages	18
2.	Mesure de la masse moyenne de la couche de noir de carbone appliquée.....	21
3.	Mesure de la réflectivité	22
4.	Estimation de la conductivité thermique.....	23
5.	Mesure de la capacité calorifique	24
ANNEXE V.	Calculs de l'erreur expérimentale	27
1.	Four à image.....	27

2.	Four tubulaire.....	28
ANNEXE VI.	Protocole expérimental d'étude du craquage des goudrons de pyrolyse dans le four tubulaire combiné au RPAA	29
ANNEXE VII.	Résultats expérimentaux au four à image.....	30
1.	Pollution du signal sur le second pyromètre.....	30
2.	Expériences de demi-pyrolyse.....	32
3.	Expériences de pyrolyse complète.....	35
3.1.	T(gazéifieur) = 850°C	35
3.2.	T(gazéifieur) = 700°C	38
4.	Composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse totale	40
5.	Densité de flux constante.....	42
6.	Correspondance des numéros d'expériences et des noms des fichiers Matlab®	44
ANNEXE VIII.	Chromatogrammes réalisées sur les matières volatiles en GC-MS-FID	45
ANNEXE IX.	Résultats complémentaires des expériences sur le montage four tubulaire couplé au RPAA.....	47
1.	Effet de dilution dans le RPAA.....	47
2.	Composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse et de craquage.....	49
ANNEXE X.	Calcul de la perte d'eau dans les condenseurs dans le montage four tubulaire et RPAA.....	52
ANNEXE XI.	Résultats de simulation du modèle de pyrolyse	55
1.	Bois de hêtre	56
1.1.	Résultats du modèle optimisés	56
1.2.	Étude paramétrique	61
2.	Bois d'épicéa.....	64
ANNEXE XII.	Calcul du bilan atomique des expériences de pyrolyse-craquage menées sur le montage du four tubulaire-RPAA.....	69
1.	Bilan massique et atomiques sur le bois d'épicéa : composition des vapeurs organiques utilisées dans le modèle de pyrolyse	69
2.	Résultats des compositions des vapeurs organiques.....	71
2.1.	Bois de hêtre.....	71
1.1.	Bois d'épicéa.....	78

ANNEXE I. Informations complémentaires sur le montage expérimental du four à image

1. Le montage expérimental du four à image

Le boîtier de la lanterne est fixé sur deux rails parallèles qui assurent l'alignement du système optique, l'ensemble est fixé sur un châssis (NORCAN). Une première protection contre le rayonnement de la lampe est assurée par des rideaux de soudure (DIN Geprüft, En-1598 CE) disposés autour du four. L'expérimentateur doit porter des lunettes de protection (Athermal 7A1 DIN GS 0196), un casque de soudeur (Centurion S 595 09, 9" Acetate green screen) ainsi qu'un masque anti-poussières protégeant le bas du visage qui constituent une seconde protection. Elles doivent être utilisées à chaque expérience. Un boîtier de commande électrique permet de contrôler l'alimentation des ventilateurs et des redresseurs. Un schéma (vue de côté) et une photographie générale du four à image sont donnés sur les figures 1 et 2.

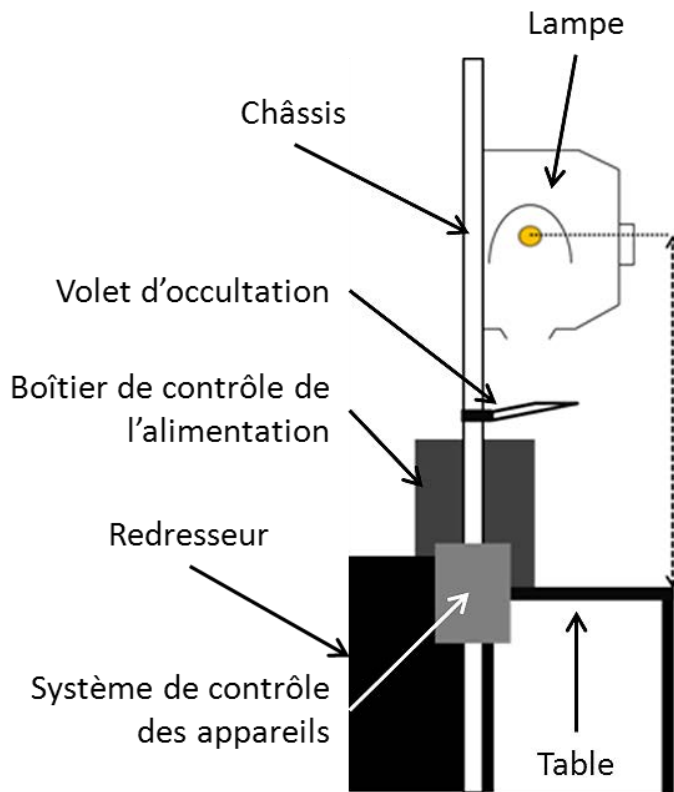


Figure 1. Schéma (non à l'échelle) du four à image (vue de côté)



Figure 2. Photographie générale du four à image

2. Caractéristiques de la lampe à arc Xénon

La source de chaleur utilisée au four à image est une lampe à arc placée dans une lanterne de cinéma (Zénith X6500H Cinemeccanica). La lampe a une puissance électrique de 5kW, elle est sous pression de gaz xénon à 9 bars.

Le spectre arrivant au foyer n'est pas connu précisément dans la mesure où le miroir elliptique modifie le spectre émis par la lampe. Le spectre d'une lampe au xénon couvre à peu près la même

plage que celui du soleil. La proportion d'infrarouge, de longueur d'ondes supérieure à 700 nanomètres, est cependant plus importante pour le spectre de la lampe (Figure 3).

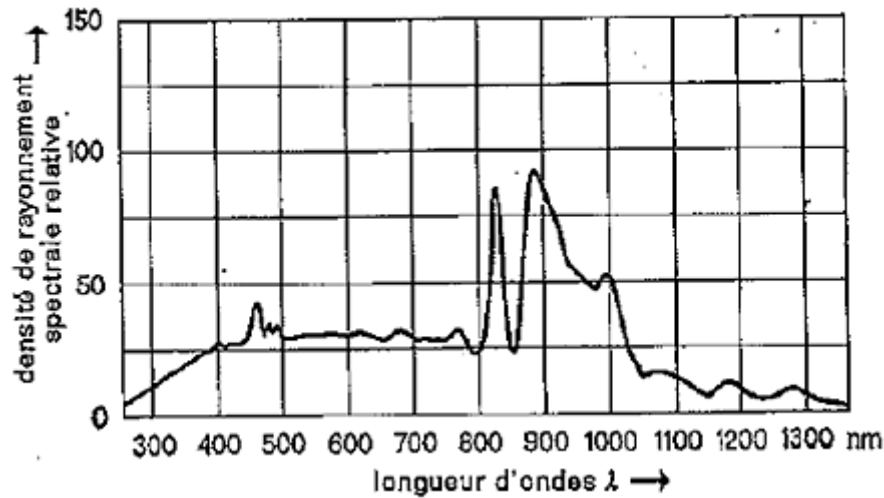


Figure 3. Caractéristiques spectrales de l'ampoule Xénon du four à image

Une partie du flux incident reçu par la particule est réfléchi sans avoir pénétré dans le matériau. Le reste est absorbé et contribue à l'échauffement de l'échantillon. La somme des facteurs de réflectivité, de transmission et d'absorption est égale à 1. D'ailleurs, dans le modèle de pyrolyse, l'échantillon est assimilé à un corps gris opaque [Chéron, 1999] pour lequel la réflectivité et l'émissivité sont liées selon :

$$\varepsilon = 1 - \alpha \quad (\text{A-1})$$

3. Système de contrôle de l'exposition au rayonnement

Le temps d'exposition de l'échantillon au flux incident de la lampe est contrôlé par ordinateur. Un volet en céramique (Rescor 360HS) placé entre le rayonnement de la lampe et le réacteur permet de masquer l'échantillon du flux incident. Ce volet est monté sur un vérin pneumatique. Le déplacement du volet commence lorsque l'expérience de pyrolyse est lancée par l'ordinateur. Des capteurs permettent de mesurer la durée du déplacement d'ouverture $t_{\text{début}}(2)$ et de fermeture $t_{\text{fin}}(2)$ (Figure 4). Ces temps servent de référence lors de l'expérience pour le déplacement de la lampe ou de l'ouverture et la fermeture de l'électrovanne. Le temps total de déplacement est compris entre 360 et 450 ms.

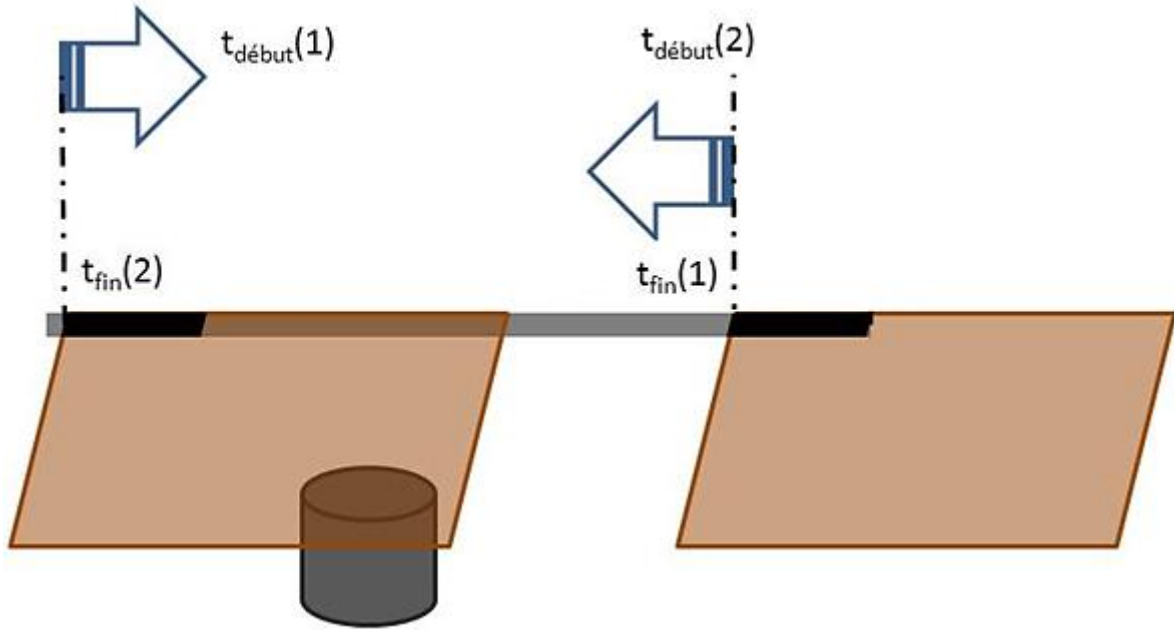


Figure 4. Schéma du système d'occultation du rayonnement du four à image

4. Système de déplacement de la lampe du four à image

Le boîtier de la lampe peut être déplacé au cours des expériences. Cela permet de focaliser ou défocaliser le rayonnement, a fortiori de concentrer ou diminuer le flux incident appliqué à la surface de l'échantillon. Le moteur permet au boîtier de se déplacer à une vitesse maximale de 18 mm/s et avec une précision au $1/10^{\text{ème}}$ de millimètre. Le déplacement du boîtier de la lampe est défini par ordinateur. Le boîtier doit être monté à la hauteur du flux incident souhaité, la hauteur finale du four est défini au préalable et entrée dans l'ordinateur. Le temps où le boîtier commencera son déplacement est défini par « t » et son déplacement durera un temps « t' » (Figure 5).

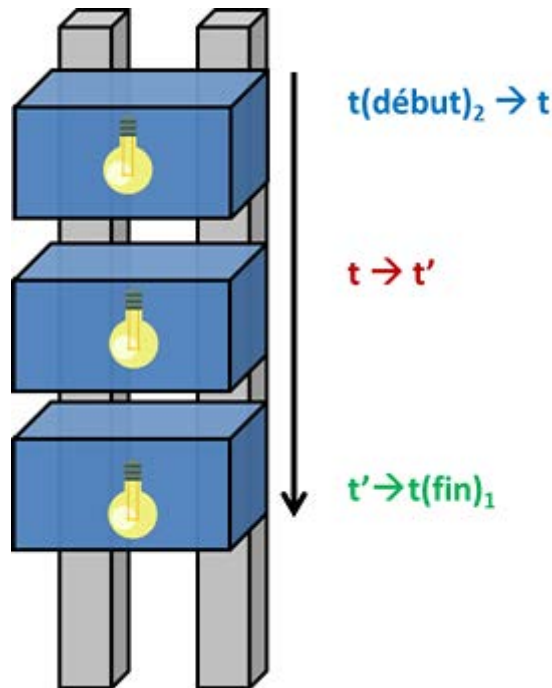


Figure 5. Schéma représentant le déplacement du four à image

5. Evolution des différents réacteurs au cours de la mise au point du pilote

5.1. Balance analytique incluse dans le montage

À la mise en place du projet, les schémas préliminaires du pilote incluait une balance de précision en dessous de la pastille afin de pouvoir peser l'échantillon en ligne ou hors ligne (avant et après l'exposition)(Figure 6). Ce système vertical permet alors : la pesée de l'échantillon et la possibilité de travailler avec des poudres ou des liquides du fait de l'orientation. En effet, la biomasse est couchée sur son support.

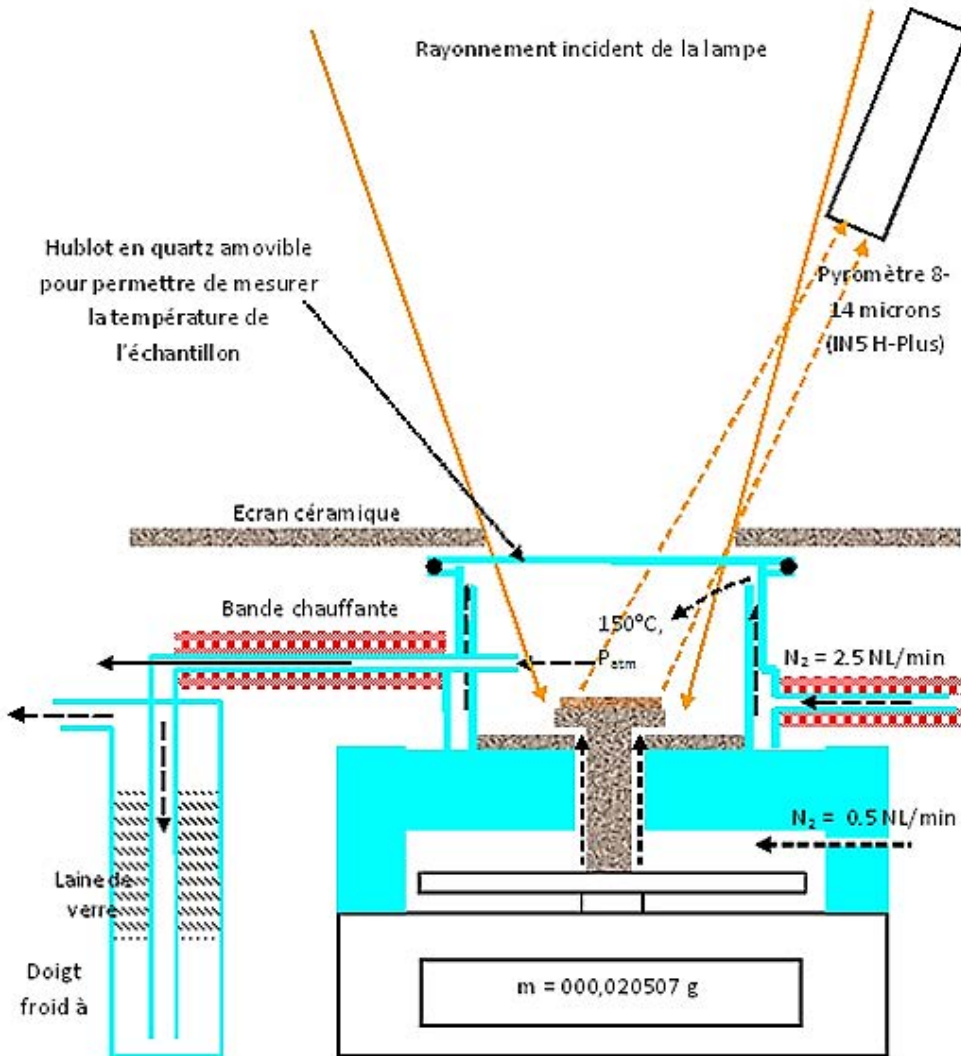


Figure 6. Schéma préliminaire du réacteur du four à image lors de la mise en place du projet

Afin de pouvoir inerte la totalité du montage et la balance, une enceinte a été conçue pour intégrer la balance sous l'échantillon ; ce qui a donné lieu à un premier réacteur (Figures 7 et 8).

Comme il s'est avéré qu'il était impossible d'inerte uniquement la balance, elle est placée dans une enceinte en Plexiglass®. Le réacteur en inox est incorporé sur la partie supérieure de l'enceinte, juste au-dessus de la balance (Figures 9 et 10). Il existe alors deux arrivées d'azote comme sur le schéma préliminaire. Une alimentation en azote est faite au niveau de l'enceinte (non visible sur les figures 9 et 10), une autre balaye la partie haute du réacteur et juste en dessous est placée la zone de sortie des gaz.

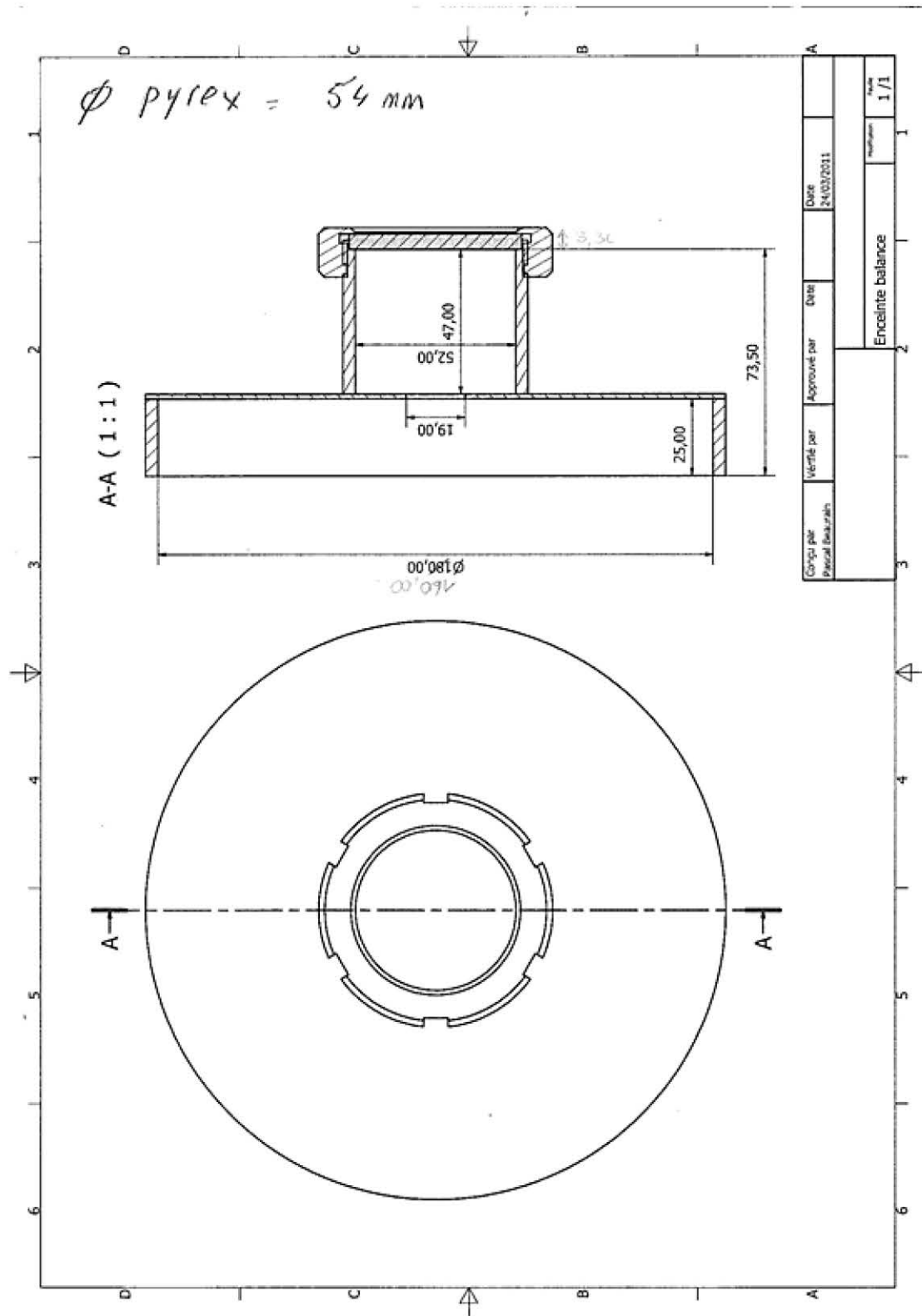


Figure 7. Plan du réacteur dans sa forme d'origine

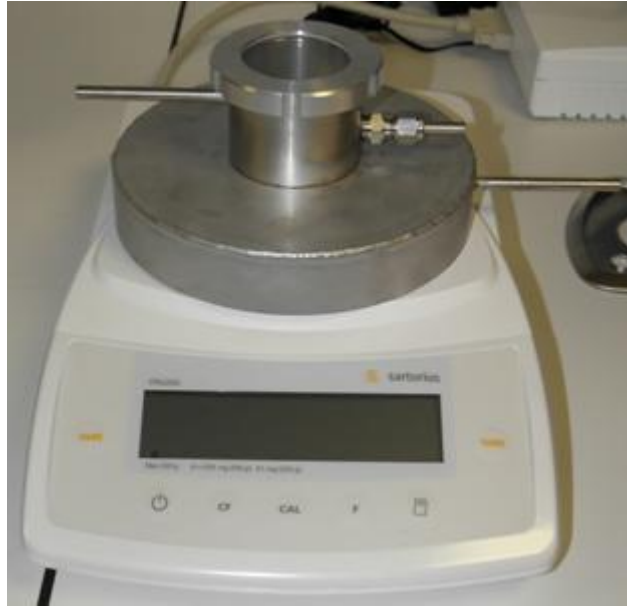


Figure 8. Photo du premier réacteur de pyrolyse sans l'enceinte pour la balance de précision.

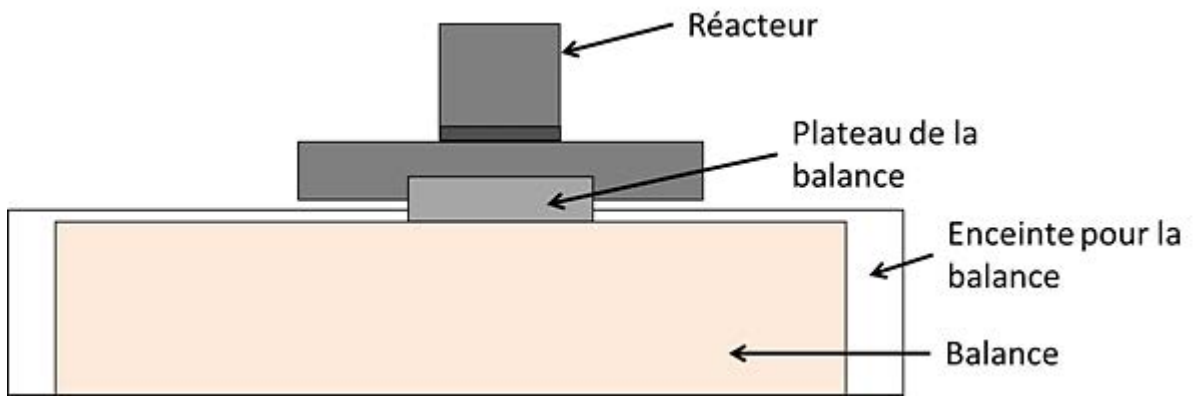


Figure 9. Schéma préliminaire comprenant la balance dans une enceinte hermétique.

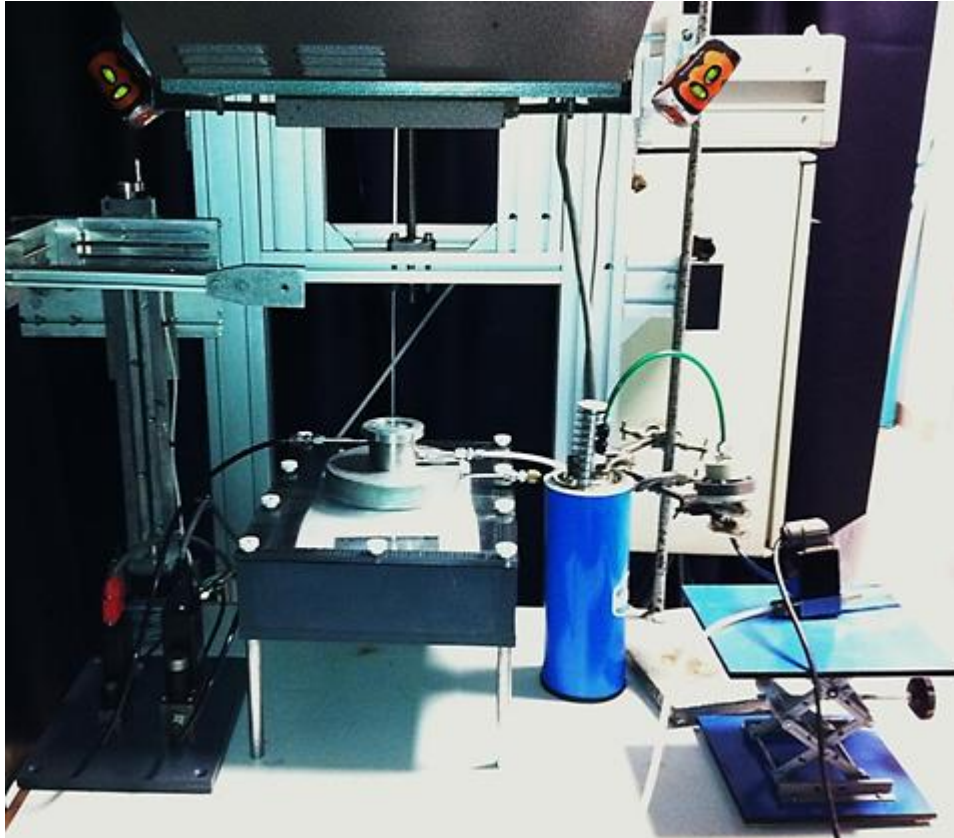


Figure 10. Photo du réacteur de pyrolyse avec l'enceinte pour la balance de précision

La grande quantité de volume mort dans la balance représente alors un verrou technique. Dans cette configuration, pour l'inertage, dans un premier temps le vide est fait dans l'enceinte, puis de l'azote y est introduit pendant 5 cycles d'inertage.

Pour la pesée en ligne, il faut que les supports d'échantillon permettent la pesée et surtout ils doivent isoler thermiquement le plateau de la balance. Différents essais sont menés sur des échantillons de céramiques techniques, le choix se porte finalement sur du silicate d'alumine (silicate d'alumine cuite 1300°C, FINAL ADVANCED MATERIALS).

Cependant, cette version a été rapidement améliorée par l'ajout d'un pyromètre dans le réacteur comme indiqué sur le schéma préliminaire (Figure 11).

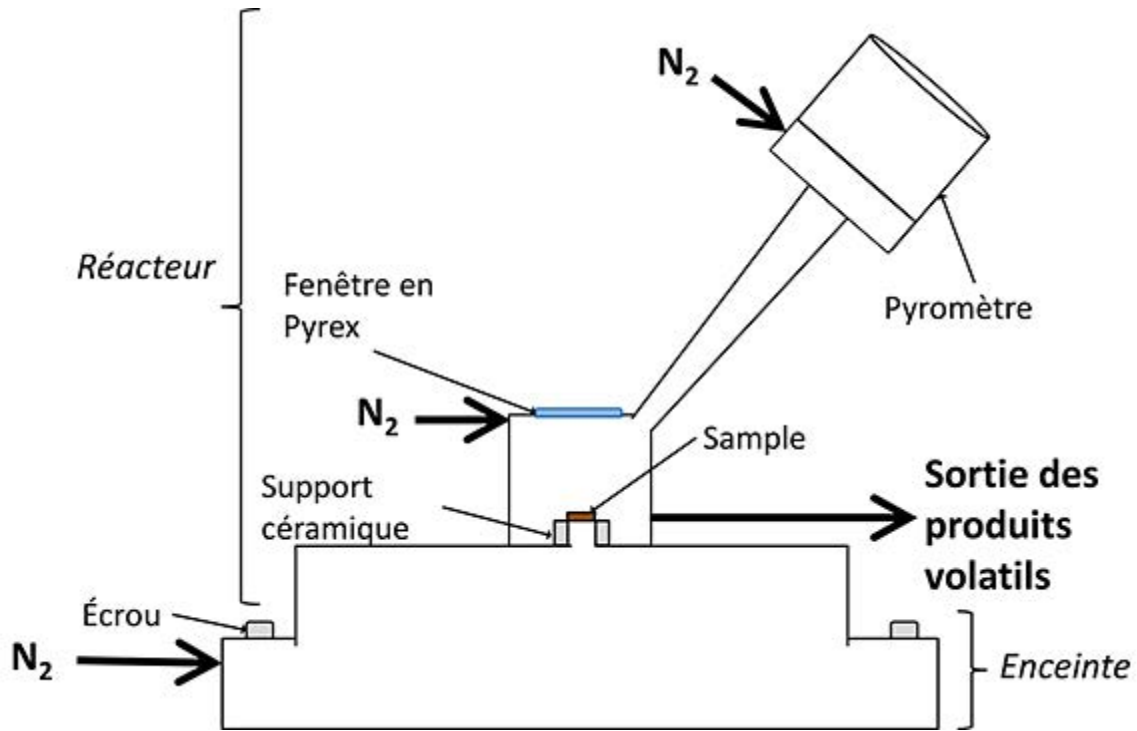


Figure 11. Schéma du réacteur comprenant un seul pyromètre (non à l'échelle).

5.2. Pyromètres inclus dans le réacteur

Pour coller au mieux avec les conditions de transfert de chaleur d'un lit fluidisé, il est choisi de faire correspondre expérimentalement le profil de température d'une particule dans le réacteur à celui de la pastille au four à image. Pour ce faire, dans un premier temps, la température de l'échantillon en surface est mesurée à l'aide d'un pyromètre (Impac IN 5H Plus, gamme température -32 à 900°C , gamme spectrale 8 à $14\ \mu\text{m}$).

Le choix du pyromètre s'est fait en fonction du rayonnement de la lampe à arc xénon. En effet, il risque de parasiter la mesure si la bande spectrale du pyromètre coïncide avec celle de la lampe et le pyromètre peut ainsi prendre en compte une partie de ce rayonnement. La figure 12 représente la distribution spectrale et leur transmittance de lampe flash xénon pulsée (trait continu) ou continue (trait en pointillé), normalisée à 1,0 pour la raie à $236\ \text{nm}$. L'énergie infrarouge varie de $700\ \text{nm}$ à $14\ \mu\text{m}$. Aux longueurs d'ondes de 4 ou $5\ \mu\text{m}$, le rayonnement de la lampe serait de l'ordre d'environ 5% à 10% du total. Pour écarter tout problème de parasitage, un pyromètre dont le domaine spectral est supérieur à $5\ \mu\text{m}$ est choisi. L'énergie infrarouge du spectre de la lampe est alors ignorée dans le calcul pour plus de clarté et de simplicité.

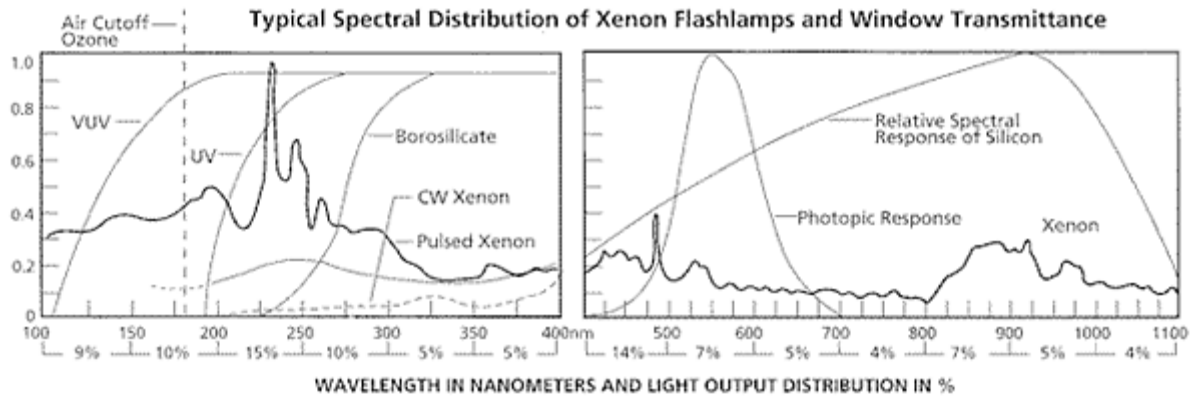


Figure 12. Distribution spectrale des lampes flash xénon [Al Haddad, 2006]

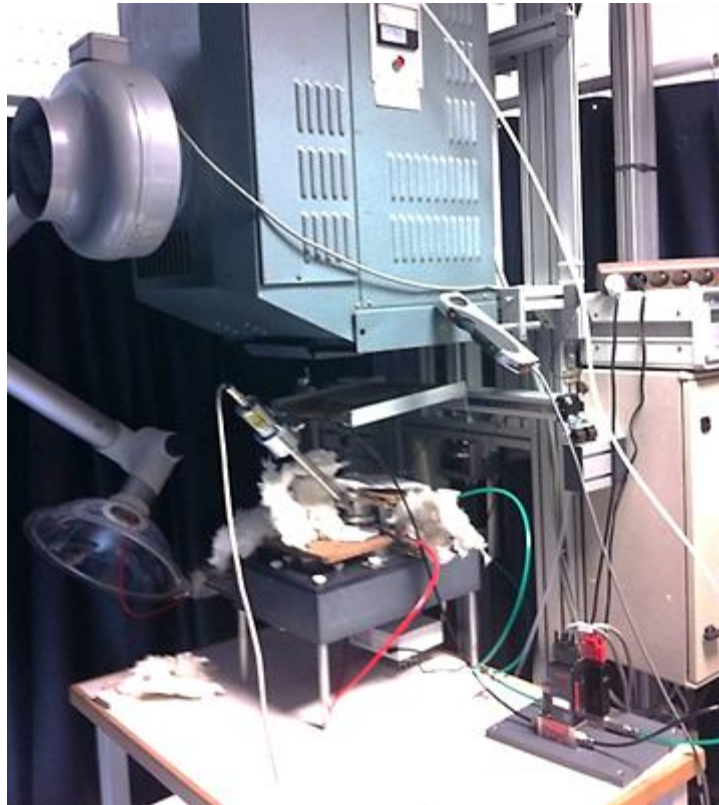


Figure 13. Photo du montage du four à image avec un pyromètre.

Au final, l'idée de pesée en ligne a été abandonnée pour plusieurs raisons :

- La difficulté à inertier le montage. La balance possédait un volume mort très important ainsi que l'enceinte elle-même.
- La difficulté à peser. En effet, lors des pesées avec inertage nous avons constaté que la balance avait de grande difficulté à stabiliser et à répéter ces résultats de pesée.
- La difficulté à assurer l'étanchéité au niveau de l'enceinte de la balance. Au niveau des zones où le Plexiglass® et le métal se joignent, nous n'avons jamais réussi à éviter les fuites.

De surcroît, sont apparus une pollution de la balance par les aérosols et un risque d'abimer le système de pesée. Au vu du prix de la balance, nous avons donc opté pour une pesée hors-ligne des produits de pyrolyse. Nous avons ôté la balance et son enceinte. Lors de ce changement, nous en avons profité pour dessiner de nouveaux plans comprenant un deuxième pyromètre qui permet de

mesurer la température de la face non-exposée au rayonnement. Cette version du réacteur est présentée dans le chapitre II, partie II.1.4.1.

5.3. Pièce anti-aérosols

Voici le plan de la pièce anti-aérosols que nous avons conçue.

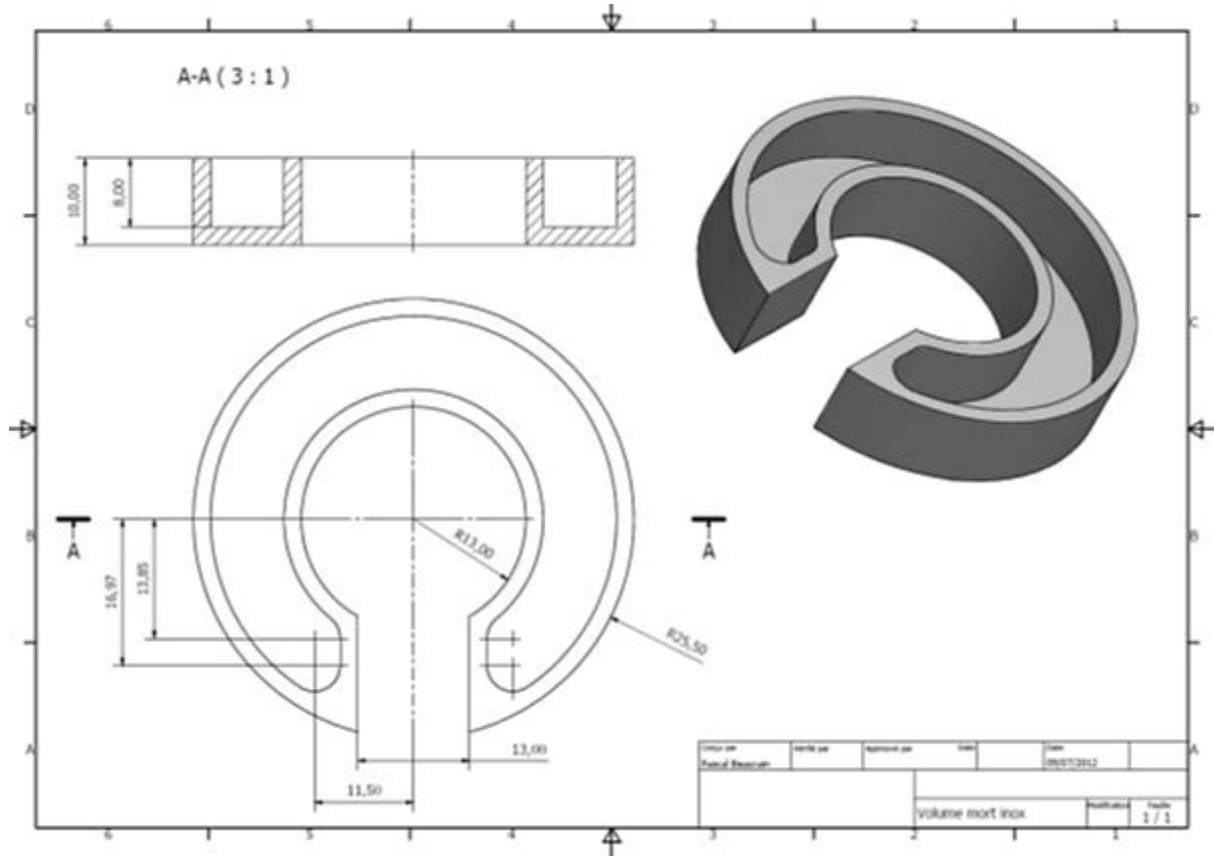


Figure 14. Plan de la pièce anti-aérosols

6. Etalonnage des débitmètres

Trois débitmètres sont utilisés lors des manipulations pour régler le débit du gaz vecteur. Il s'agit de débitmètres Brooks (série 5850). Ces débitmètres ont été fournis par leur constructeur pour être utilisés avec de l'air. Il est alors nécessaire de les étalonner. Ils serviront à régler le débit d'azote. L'étalonnage est réalisé grâce à une colonne à bulles. Les équations d'étalonnage dans les conditions NTP sont les suivantes :

Débitmètre balayant le pyromètre mesurant la face non exposée	Débitmètre balayant le pyromètre mesurant la face exposée	Débitmètre balayant la fenêtre en pyrex du réacteur
$D(N_2) = 0,0781 VA + 0,0605$	$D(N_2) = 0,0114 VA - 0,033$	$D(N_2) = 0,0675 VA + 0,2164$

Avec $D(N_2)$: débit d'azote (NL/min) et VA : valeur affichée sur le débitmètre (%).

Cet étalonnage est valable pour des valeurs du débitmètre comprises entre 1 et 2,5 L/min.

7. Mesure de la densité de flux

La sonde thermique Ophir (Figure 15) (diamètre du capteur : $3,4 \times 10^{-2}$ m, hauteur : 10^{-1} m, épaisseur : $3,5 \times 10^{-2}$ m) est un outil de mesure de puissance P (0,2 à 1000 W, densité de flux locale jusque 60

MW/m²) dans une gamme spectrale étendue (0,19 à 20 x 10⁻⁶ m), à faible temps de réponse (2,5 s) et précis (± 3 %). L'absorptivité du capteur varie peu (0,87 à 0,90) dans la gamme spectrale de l'ampoule à arc xénon (0,2 à 1,6 x 10⁻⁶ m). Une partie du boîtier de la sonde thermique (Ophir, Thermal Head 1000 W) est refroidie par circulation d'eau (>3 x 10⁻⁵ m³/s) et est couverte de microfibre de quartz pour limiter son échauffement au flux de chaleur. La sonde est reliée à un afficheur digital pour la mesure de puissance (Nova II, Ophir).

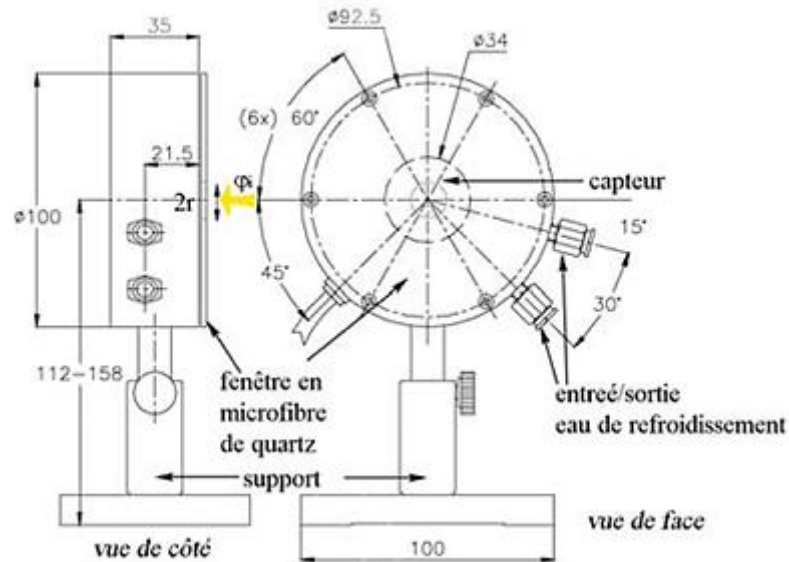


Figure 15. Système Ophir

À partir de la mesure de puissance incidente, la densité de flux incidente est alors calculée par :

$$\varphi_i = \frac{P}{S}$$

Où

P est la puissance (W),

S la surface du capteur (m²),

φ_i la densité de flux mesurée (W/m²).

ANNEXE II. Modèle de pyrolyse pour simuler le comportement thermique d'une pastille dans le lit fluidisé DFB du projet Gaya

Un modèle simple de pyrolyse a été développé pour représenter le comportement d'une particule de biomasse dans le lit fluidisé étudié. Ce modèle sert à obtenir le profil de température de surface de la pastille de biomasse et ainsi aide expérimentalement à reproduire les conditions du DFB.

1. Hypothèses du modèle

Pour modéliser la pyrolyse d'une pastille au four à image ou demi-plaquette dans le lit fluidisé, les hypothèses sont les suivantes :

- Le modèle est unidimensionnel, la température est donc considérée comme uniforme sur chaque tranche de l'échantillon.
- Une seule face de la demi-plaquette est exposée à une densité de flux incident uniforme. Les pertes thermiques convectives et radiatives sont prises en compte sur la face exposée. Les pertes thermiques radiales sont négligées.
- Le transfert thermique interne est réalisé par conduction.
- La capacité calorifique du charbon est fonction de la température [Gronli, 1996], et la masse volumique apparente, la conductivité thermique et la capacité calorifique du bois sont considérées constantes.
- Les vapeurs et les gaz générés au cours de la pyrolyse sont supposés être libérés instantanément à l'extérieur de la pastille, et ce, sans aucune résistance au transfert de matière.
- La masse volumique de la demi-plaquette est constante.
- Le charbon ne subit aucune réaction et s'accumule à la surface de la particule (aucun phénomène d'attrition n'est considéré).
- Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux de Chan et al. [1985]. Les enthalpies de réaction sont négligées et considérées comme nulle.
- Le coefficient de transfert de chaleur est considéré comme constant, $h=500 \text{ W}/(\text{K m}^2)$.
- L'échantillon est assimilé à un corps gris [Chéron, 1999] pour lequel la réflectivité et l'émissivité sont liées selon :

$$\varepsilon = 1 - \alpha \quad (\text{A-1})$$

2. Bilan matière

Le bilan matière est décrit à partir du schéma cinétique choisi dans le chapitre I. La biomasse choisie est du bois de hêtre.

Dans un premier temps la biomasse sèche et lorsque la température de la particule atteint la température de décomposition chimique, la biomasse se pyrolyse et se transforme en charbon et en produits volatils (gaz et vapeurs).

Les variations des concentrations massiques des différents produits formés sont décrites par les équations suivantes :

Masse de bois	$\frac{d\rho_b}{dt} = -(k_g + k_{vap} + k_{ch})\rho_b(t)$	(A-2)
	$\rho_b(t = 0) = \rho_b^0$	(A-3)
Masse de vapeurs condensables	$\frac{d\rho_{vap}}{dt} = k_{vap}\rho_b(t)$	(A-4)
	$\rho_{vap}(t = 0) = 0$	(A-5)
	$\rho_{vap} = \rho_{H_2O,pyro} + \rho_{tar}$	(A-6)
	$\rho_{H_2O} = K\rho_{vap}$ et $\rho_{tar} = (1 - K)\rho_{vap}$	(A-7)
Masse de gaz	$\frac{d\rho_g}{dt} = k_g\rho_b(t)$	(A-8)
	$\rho_g(t = 0) = 0$	(A-9)
Masse de charbon	$\frac{d\rho_{ch}}{dt} = k_{ch}\rho_b(t)$	(A-10)
	$\rho_{ch}(t = 0) = 0$	(A-11)

Les constantes cinétiques nommées k_g , k_{vap} , k_{ch} sont déterminées en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$k_i = A_i \cdot e^{-\left(\frac{E_i}{RT}\right)} \quad (A-12)$$

Avec i = gaz, charbon ou vapeurs condensables.

3. Bilan thermique

La pastille de biomasse est considérée à une dimension, dont le rapport $\frac{\text{épaisseur}}{\text{largeur}} \ll 1$. Le transfert thermique est pris en compte dans le sens perpendiculaire au sens des fibres.

La pastille de biomasse, initialement de température uniforme, est soumise un flux de chaleur sur les deux faces considérées comme parfaitement symétriques. C'est pourquoi nous ne considérons qu'une demi-particule (voir ce qui est écrit sur la description du modèle final).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \sum_i \Delta H_i k_i \rho_b \quad (A-13)$$

En $x=L$, face externe

La face est soumise au flux de chaleur du lit, le transfert de chaleur est généralisé par l'équation suivante (voir chapitre II, partie II.1.7.1)

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} = -h(T - T_0) \quad (\text{A-14})$$

Pour déterminer les propriétés de la biomasse au cours de la pyrolyse, une relation linéaire entre les propriétés intrinsèques du bois et du charbon est défini :

$$\text{Propriétés} = \eta \text{Propriétés}_b + (1 - \eta) \text{Propriétés}_c \quad (\text{A-15})$$

4. Résultat de simulation

Suite à la simulation, nous avons obtenu le profil de température présenté dans la figure 16. C'est à partir de ce profil de température que nous avons mis au point nos expériences au four à image.

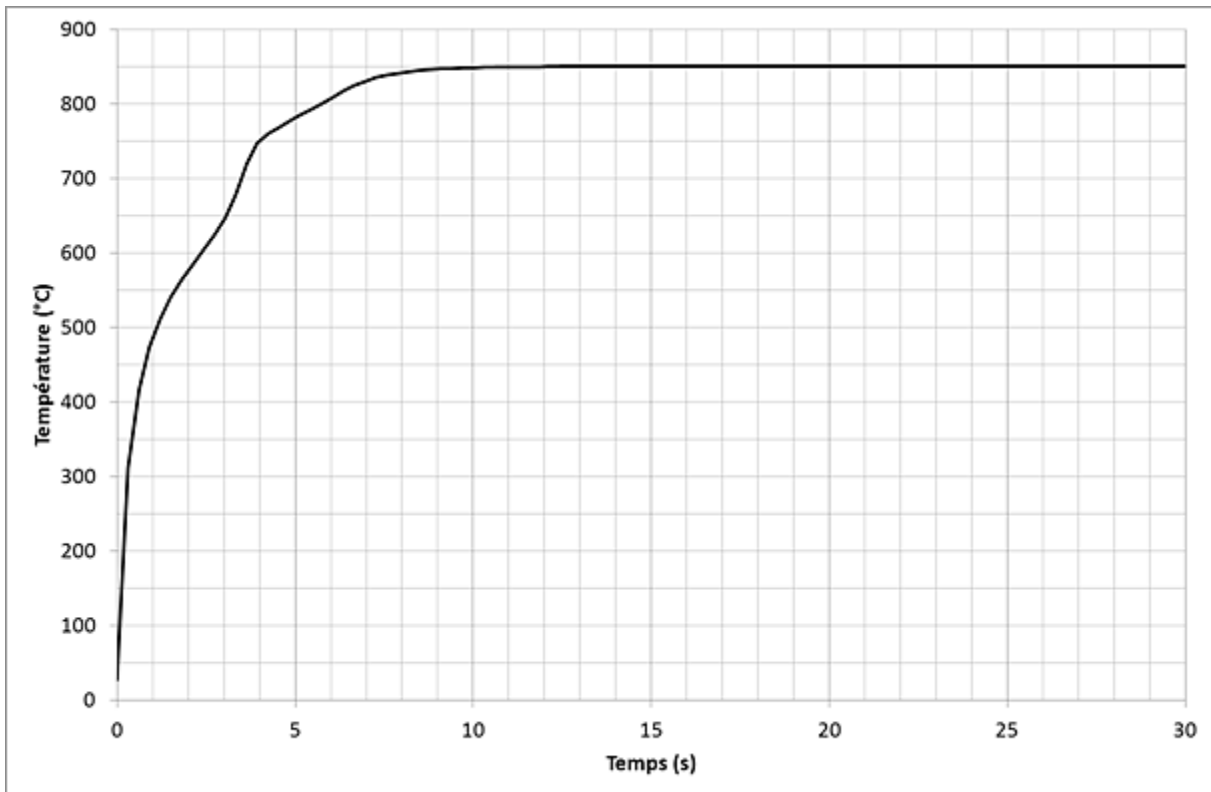


Figure 16. Evolution de la température de surface d'une particule de biomasse dans un lit fluidisé à 850°C.

ANNEXE III. Protocole expérimental d'étude de la pyrolyse au four à image vertical

1. Préparation des échantillons

1. Sur l'une des faces de l'échantillon, à l'aide d'un pinceau, déposer une fine couche de noir de carbone lié dans de l'eau distillée.
2. Mettre l'échantillon à l'étuve à 105°C pendant 24 heures.
3. Placer l'échantillon dans un dessiccateur pour éviter qu'il ne soit exposé à l'air lors de son transport.
4. Peser l'échantillon et mesurer son épaisseur. Le laisser dans le dessiccateur avant sa mise en place dans le réacteur.

2. Préparation du montage expérimental

1. Peser séparément les pièces du montage :
 - Dans le réacteur : pièce aluminium entourant le support céramique et le support céramique.
 - Les tubes en sortie de réacteur : le tube de sortie, les coudes et le condenseur avec ses bouchons.
 - Le filtre aérosols.
2. En parallèle, dans un Dewar (métallique), préparer un mélange isopropanol-azote liquide à une température d'environ -60°C. Noter cette température.
3. Monter l'ensemble du montage expérimental.
4. Mettre le four à une hauteur de 105 mm (en considérant les 4 mm de sécurité pour la hauteur du four).
5. Mettre un petit papier filtre sur le support céramique. Faire concorder le positionnement du point focal et du pyromètre mesurant la température de la face non exposée de l'échantillon. Enlever le papier filtre.
6. Installer l'échantillon. Monter le four à image d'une hauteur égale à l'épaisseur mesurée (105mm + épaisseur). À l'aide des pointeurs lasers, déplacer le réacteur pour que le centre de l'échantillon soit au niveau du point focal.
7. Finir de monter le réacteur. Déplacer le pyromètre mesurant la face exposée afin qu'il mesure le centre de l'échantillon.
8. Mettre le débit de gaz à 5,5 NL/min ($V_{\text{pyrex}} = 2,5 \text{ NL/min}$; $V_{\text{pyromètre face non exposée}} = 2 \text{ NL/min}$; $V_{\text{pyromètre face exposée}} = 1 \text{ NL/min}$). Inerter pendant 10 minutes et vérifier l'absence de fuites sur le dispositif.
9. Remplir le sac de gaz de prélèvement de gaz au bout de 5 minutes en sortie d'électrovanne. Faire le vide à l'aide d'une pompe. Faire cela trois fois de suite avant d'installer le sac pour l'expérience, attention à penser à ouvrir le sac.

3. Déroulement de l'expérience de pyrolyse

1. Installer la protection en céramique au-dessus du réacteur (il faut que le four soit à sa hauteur maximale). Installer le volet d'occultation. Déplacer le four jusqu'à la position zéro.

2. À la fin l'inertage, descendre le débit de gaz jusqu'à 2,5 NL/min ($V_{\text{pyrex}} = 1,3 \text{ NL/min}$; $V_{\text{pyromètre face non exposée}} = 0,5 \text{ NL/min}$; $V_{\text{pyromètre face exposée}} = 0,7 \text{ NL/min}$). Eteindre tous les appareils électroniques à l'aide du boîtier d'alimentation. Eteindre le boîtier de contrôle Brooks.
3. Allumer la lampe du four à image. Allumer le boîtier Brooks ainsi que tous les appareils (ordinateur, moteur du four, freins).
4. Sur le logiciel du four à image (voir guide d'utilisation du manuel), définir la hauteur du four, son déplacement, la vitesse de déplacement, ainsi que le temps d'exposition de l'échantillon et les temps d'ouverture-fermeture de l'électrovanne. Définir les paramètres d'émissivité de l'échantillon.
5. Une fois l'ensemble prêt, commencer l'enregistrement de la température. Ouvrir le volet du four à image et lancer l'expérience.
6. À la fin de l'expérience, fermer le volet, éteindre la lampe. Monter le four jusqu'à sa position la plus haute, enlever les pièces céramiques (cache du réacteur et volet d'occultation).
7. Noter les temps d'ouverture et de fermeture du volet d'occultation.
8. Fermer le sac de gaz. Désassembler le réacteur et les différents éléments du montage. Pour le condenseur, fermer les deux extrémités à l'aide des bouchons. Essuyer les tuyaux et laisser sécher à l'air.
9. Dans le cas d'une pyrolyse incomplète, la biomasse et le charbon sont séparés par grattage à l'aide d'une lame. Après séparation, ou dans le cas d'une pyrolyse totale, peser le résidu de pyrolyse pour déterminer la masse de charbon.
10. Peser l'ensemble des pièces.
11. Les gaz récupérés dans le sac d'échantillonnage sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les gaz permanents sont analysés par micro-GC, où le sac de gaz est directement relié à l'appareil pour prélèvement. Les hydrocarbures légers sont analysés par GC-FID, où un volume (250 μL) est prélevé à l'aide d'une seringue à travers le septum du sac.
12. Les tubes sont pesés et rincés soit à l'isopropanol de qualité LC-MS pour des analyses chromatographique, soit au solvant Medium-K pour une mesure de l'eau par Karl Fischer.
13. Le résidu ainsi que le filtre sont placés dans un flacon et stocké. Le flacon contenant les huiles de pyrolyse est placé au congélateur.

Une fois le montage entièrement démonté, laver les pièces à l'isopropanol et les mettre à sécher à l'étuve pendant au moins 30 minutes.

ANNEXE IV. Analyses

1. Chromatographie en phase gazeuse

1.1. Détecteur catharomètre TCD

Le détecteur catharomètre fonctionne sur l'existence d'une différence de conductivité entre le gaz vecteur et le gaz contenant les éluats. Cette différence est captée par quatre thermistances montées en pont de Wheastone. Ce type de détecteur, non destructif, a l'avantage d'être à réponse universelle et son ordre de sensibilité est adapté à nos expériences (de l'ordre du μg). Il est utilisé pour la détection des gaz permanents tels que H_2 , CO , CO_2 , N_2 . Ce détecteur est utilisé dans la micro-GC (μGC490 , Varian). Ce chromatographe est composé de quatre modules (Tableau 1).

Tableau 1. Modules de la μGC490 dans les conditions normales

	Channel 1	Channel 2	Channel 3	Channel 4
Module	Mol Sieve 5A	Pora Plot Q	Stabilwax 52 wax	Mol Sieve 5A
Gaz vecteur	Argon	Hélium		

Le signal du détecteur est envoyé au logiciel EZChrom Elite, il permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention, l'aire intégrée pour chaque gaz séparés et le pourcentage volumique des gaz.

1.2. Détecteurs FID

Le FID est un détecteur à ionisation de flamme. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées. La buse du brûleur est une des bornes d'un circuit et l'autre borne est l'électrode collectrice. Les ions produits sont captés par l'électrode, permettent le passage du courant et indiquent donc la présence d'un soluté. Ce type de détecteur est sensible (20 à 100 pg/s).

Le chromatographe (GC-FID : Perichrom PR2100) utilisé pour l'analyse des hydrocarbures légers est associé à une colonne « Plot fused silica coating fused silica » (30 m x 0,53 mm, $df = 6 \mu\text{m}$). La colonne est parcourue par de l'argon à une pression constante de 25 kPa. La température de l'injecteur est de 200°C, le split imposé est de 50 : 1 et le volume de gaz injecté est de 250 μL . Le programme de température imposé à la colonne est composé d'une isotherme à 35°C pendant 2 minutes, suivi par une augmentation de la température de 5°C/min jusqu'à 65°C.

Le bloc du détecteur est à une température de 200°C, et le gain est fixé à 12. Les débits d'air et d'hydrogène qui alimentent la flamme sont fixés à une pression constante de 50 kPa.

Le signal du détecteur est envoyé au logiciel Winilab II, et permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention. L'aire est intégrée pour les pics de gaz connus.

La colonne est régénérée après chaque mesure afin d'éliminer les traces d'éventuels composés lourds. Le programme de « nettoyage » consiste à monter la température à une vitesse de 25°C/min jusqu'à 200°C et de maintenir la température pendant 10 minutes.

1.3. Détecteur spectromètre de masse

Le chromatographe (GC-FID-MS) est utilisé pour l'analyse des vapeurs organiques secondaires et tertiaires issues du craquage. L'appareil (Agilent 7890A GC System) appartient à l'équipe KINCOM (LRGP) et a deux détecteurs, un spectromètre de masse (Agilent 5975C inert XL MSD with triple axis detector) et un FID. La spectrométrie de masse est utilisée pour identifier les composés tandis que la

FID est utilisée pour quantifier des composés via la méthode des carbones efficaces (partie 1.4.2.). La colonne utilisée est une colonne HP-5 (30 m x 0,320 mm, $df = 0,25 \mu\text{m}$).

La colonne est parcourue par de l'argon à une pression constante de 20,85 psi (soit 143,73 kPa). La température de l'injecteur est de 250°C, le split imposé est de 100 : 1 et le volume de produit injecté est de 250 μL . Le programme de température imposé à la colonne est composée d'une isotherme à 40°C pendant 10 minutes, suivi par une augmentation de la température de 5°C/min jusqu'à 200°C. Ensuite la température est maintenue à 200°C pendant 25 minutes.

Le spectromètre de masse est à une température de 230°C. La détection se fait en mode SCAN, ce mode consiste à réaliser un balayage sur une gamme de rapport masse sur charge (m/z) fixée à 40-400 dans notre cas. Le détecteur n'est activé qu'au bout de 4,5 minutes pour permettre l'élution du pic du solvant, l'isopropanol.

1.4. Etalonnages

La chromatographie, comme une grande partie des techniques analytiques, ne permet d'accéder à une valeur physique (masse ou fraction volumique) concrète qu'après étalonnage de la réponse du détecteur aux différents composés.

Au vu de la grande diversité de produits à détecter, nous ne pouvons pas réaliser un étalonnage de chaque composé. Les composés analysés sur la micro-GC (μGC490 , Varian) et sur chromatographes (GC-FID : Perichrom PR2100) ont tous été étalonnés au moyen de bouteilles étalons (partie 1.4.1). Les composés analysés sur le chromatographe (Agilent 7890A GC System) ont été analysés grâce à un étalon interne (n-octane) et à la méthode des carbones efficaces.

1.4.1. Etalonnages directs

Les équations d'étalonnage pour les différents gaz identifiés sont regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2. Valeurs des étalonnages en chromatographie en phase gazeuse

Gaz		Temps de rétention (min)			
TCD					
		Channel			
		1	2	3	4
Hydrogène	H ₂	1	-	-	-
Oxygène	O ₂	1,2	-	-	0,65
Azote	N ₂	1,4	-	-	1
Monoxyde de carbone	CO	2	-	-	2,5
Dioxyde de carbone	CO ₂	-	0,36	-	-
Éthylène	C ₂ H ₄	-	0,4	-	-
Éthane	C ₂ H ₆	-	0,42	-	-
Acétylène	C ₂ H ₂	-	0,49	-	-
Propylène	C ₃ H ₆	-	1,06	-	-
Propadiène	C ₃ H ₄	-	1,66	-	-
Propyne ou propane	C ₃ H ₄ ou C ₃ H ₈	-	2,12	-	-
Benzène	C ₆ H ₆	-	-	0,71	-
Eau	H ₂ O	-	-	1,1	-
Toluène	C ₇ H ₈	-	-	1,16	-
p-xylène	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	-	-	1,97	-
o-xylène		-	-	2,04	-
m-xylène		-	-	2,64	-
Méthane	CH ₄	-	-	-	1,3

Gaz		Courbe d'étalonnage Pourcentage volumique (%vol)
TCD		
Hydrogène	H ₂	Channel 1 : $4,50613 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{H}_2)$
Oxygène	O ₂	Channel 1 : $4,49910 \times 10^{-6} \times \text{Aire}(\text{O}_2)$ Channel 4 : $1,39094 \times 10^{-6} \times \text{Aire}(\text{O}_2)$
Azote	N ₂	Channel 4 : $9,72095 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{N}_2)$
Monoxyde de carbone	CO	Channel 4 : $1,30697 \times 10^{-6} \times \text{Aire}(\text{CO})$
Dioxyde de carbone	CO ₂	Channel 2 : $7,63565 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{CO}_2)$
Éthylène	C ₂ H ₄	Channel 2 : $7,36681 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_2\text{H}_4)$
Éthane	C ₂ H ₆	Channel 2 : $6,86536 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_2\text{H}_6)$
Acétylène	C ₂ H ₂	Channel 2 : $8,29964 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_2\text{H}_2)$
Propylène	C ₃ H ₆	Channel 2 : $5,92024 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_3\text{H}_6)$
Propadiène	C ₃ H ₄	Channel 2 : $5,55126 \times 10^{-6} \times \text{Aire}(\text{C}_3\text{H}_4)$
Benzène	C ₆ H ₆	Channel 3 : $1,98192 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_6\text{H}_6)$
Toluène	C ₇ H ₈	Channel 3 : $2,02684 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_7\text{H}_8)$
p-xylène	C ₈ H ₁₀	Channel 3 : $2,14572 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_8\text{H}_{10})$
o-xylène		Channel 3 : $2,12322 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_8\text{H}_{10})$
m-xylène		Channel 3 : $2,37394 \times 10^{-7} \times \text{Aire}(\text{C}_8\text{H}_{10})$
Méthane	CH ₄	Channel 4 : $1,55275 \times 10^{-6} \times \text{Aire}(\text{CH}_4)$

Gaz		Temps de rétention (min)	Courbe d'étalonnage
FID			
			Masse injectée (ng)
Méthane	CH ₄	1,60	5,0193 x Aire(CH ₄)
Acétylène	C ₂ H ₂	3,65	2,3254 x Aire(C ₂ H ₂)
Éthylène	C ₂ H ₄	2,45	3,3974 x Aire(C ₂ H ₄)
Éthane	C ₂ H ₆	2,10	5,6493 x Aire(C ₂ H ₆)

1.4.2. Etalonnage indirect : méthode des carbones efficaces

Pour les composés détectés par le chromatographe (GC-FID-MS : Agilent 7890A GC System), leur coefficient de réponse $C_{r,i}$ est déterminé grâce à la méthode des carbones efficaces (Effective Carbon Number, ECN). À chaque atome (carbone, oxygène) est affectée une valeur qui dépend de son environnement chimique immédiat et de sa fonction (Tableau 3). Pour chaque composé i , nous obtenons un coefficient ECN_i tel que $C_{r,i}/ECN_i$ est une constante. À partir de $C_{r,i}$ et ECN_i , d'au moins un composé, nous pouvons déterminer cette constante et avoir ainsi accès au coefficient de réponse de tous les composés détectés (Tableau 4).

$$\frac{C_{r,i}}{ECN_i} = \frac{C_{r,ref}}{ECN_{ref}} = \text{constante} \quad \text{d'où} \quad C_{r,i} = \frac{ECN_i}{ECN_{REF}} * C_{r,REF} \quad (\text{A-16})$$

Où

$C_{r,i}$: Coefficient de réponse du FID pour un composé i ,

$C_{r,REF}$: Coefficient de réponse du FID pour un composé référence,

ECN_i : Nombre effectif de carbone pour un composé i ,

ECN_{REF} : Nombre effectif de carbone pour le composé référence.

Tableau 3. Contribution au nombre de carbone effectif des atomes d'une molécule

Atome	Type	Contribution à ECN
Carbone	Aliphatique	1,0
	Aromatique	1,0
	Oléfinique	0,95
	Acétylénique	1,3
	Carbonyle (C=O)	0,0
	Nitrile	0,3
Oxygène	Ether	-1
	Alcool primaire	-0,6
	Alcool secondaire	-0,75
	Alcool tertiaire ou ester	-0,25
Azote	Amine	Comme pour l'oxygène dans le cas des alcools

Dans notre cas, le composé de référence est le n-octane. Une quantité connue de n-octane est introduite à chaque fois dans les huiles de pyrolyse à analyser, il sert d'étalon interne.

Tableau 4. Temps de rétention et coefficient ECN_i pour les composés analysés sur le GC-FID-MS

Temps de rétention (min)	Produit	ECN _i
5	acide acétique	0,4
6,1	benzène	6
10,5	toluène	7
12,8	n-octane (étalon interne)	8
14,7	furfural	3
16	furfuran-2-methanol	2,4
17,9	styrène	8
19	crotonolactone	3
19,5	2-hydroxycyclopentan-2-en-1-one	6,4
22	phénol	5,4
25	indène	9
26	p-crésol	8
26,7	gaïacol	5,4
30	naphtalène	10
30,4	phénol m-méthoxy	5,4
31,5	HMF	4,4
33,3	p-éthyl-gaïacol	7,4
33,4	pyrocatechol 3-methyl	5,8
34	benzocycloheptatriène	11
34,2-34,4	o-acétyl-p-crésol	7,4
34,5	2-methyl naphtalène	11
38	phenylfulvène	12
38,2-38,4	isoeugénol	8,4
38,7	acénaphène	12
38-39	lévoglucosane	2,2

2. Mesure de la masse moyenne de la couche de noir de carbone appliquée

Pour les expériences de pyrolyse au four à image, il est nécessaire de recouvrir la pastille de biomasse d'une couche de noir de carbone. En effet, la couche appliquée change l'émissivité de la face de la pastille exposée au rayonnement et permet de monter rapidement en température (voir chapitre II, partie II.1.9.2). À partir du tableau 5, il apparaît que la masse de noir de carbone est négligeable par rapport à la masse d'une pastille de bois (~1%). Par rapport à la masse de charbon, la masse de noir de carbone est équivalente à l'erreur expérimentale (~5% d'erreur expérimentale), nous pouvons donc faire l'hypothèse que cela n'influencera pas les mesures expérimentales.

Tableau 5. Masse de la couche de carbone appliquée sur les pastilles de bois

Échantillon	Masse humide (mg)	Masse sec (mg)	Masse sec + Noir de Carbone	Humidité sur la biomasse sèche	Masse Noir de Carbone (mg)	Pourcentage massique sur la biomasse sèche	Pourcentage massique pour un charbon (rdt = 11%)
1	146,86	139,89	140,6	4,98%	0,71	0,5%	4,6%
2	174,65	166,36	167,04	4,98%	0,68	0,4%	3,7%
3	116,13	110,55	111,48	5,05%	0,93	0,8%	7,7%
4	181,38	172,35	173,43	5,24%	1,08	0,6%	5,7%
5	132,55	126,23	127,43	5,01%	1,20	1,0%	8,6%
6	145,12	138,07	139,1	5,11%	1,03	0,7%	6,78%
7	143,44	136,88	137,95	4,79%	1,07	0,8%	7,11%
					moyenne	0,7%	6,3%

3. Mesure de la réflectivité

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Énergie et de Mécanique Théorique de Nancy. La réflectivité (Figure 17) et la transmittivité (Figure 18) hémisphérique directionnelle est mesurée en fonction de la longueur d'onde, à température ambiante sur des échantillons secs. Les mesures ont été menées sur des échantillons fins (100 μm) et épais (2mm). La réflectivité ne change pas en fonction de l'épaisseur. Par contre, le bois de hêtre d'épaisseur 100 μm transmet le rayonnement jusqu'à 30% sur la gamme de nombre d'onde de 6000 à 3500 cm^{-1} et jusqu'à 15% sur la gamme de nombre d'onde 3000 à 1500 cm^{-1} . Nous ne prenons pas en compte la transmittivité dans notre modèle de pyrolyse.

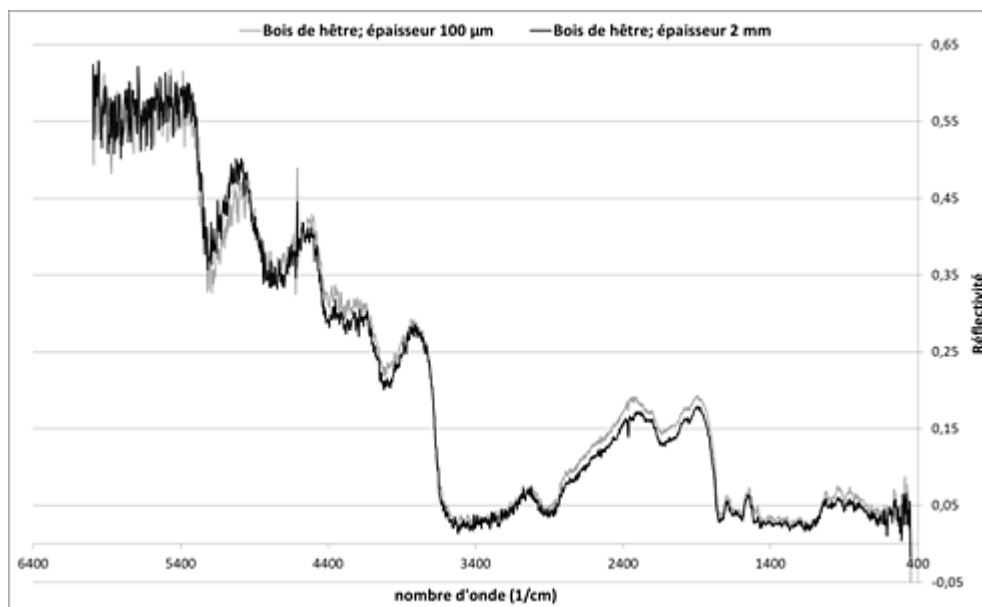


Figure 17. Mesure de la réflectivité du hêtre (sphère d'intégration et spectromètre Cary 500)

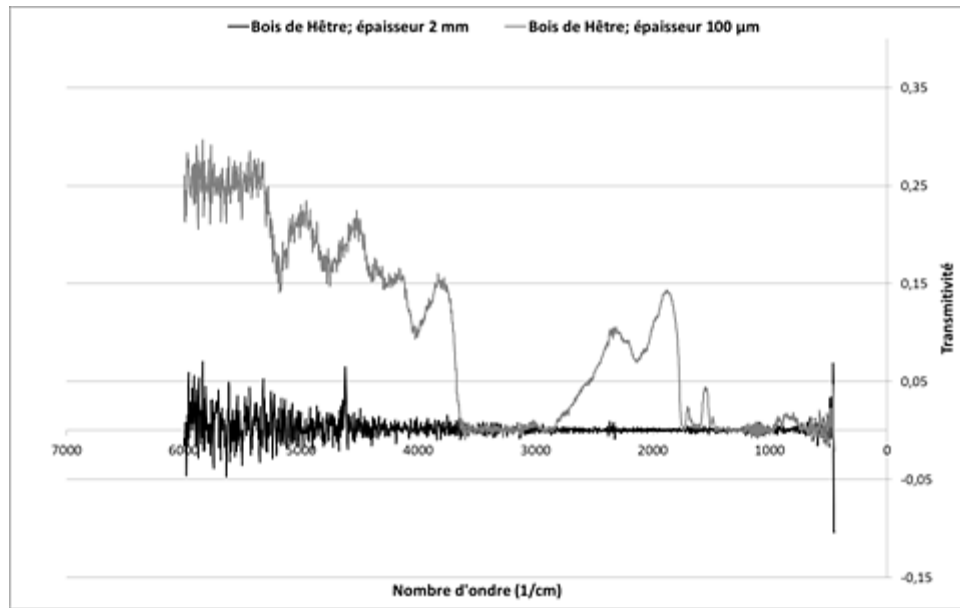


Figure 18. Mesure de la transmittivité du hêtre (sphère d'intégration et spectromètre Cary 500)

4. Estimation de la conductivité thermique

La conductivité thermique effective de la matrice solide lors de la pyrolyse est calculée à partir des corrélations de Thunman et Leckner [2002]. Ils comparent la matrice solide à un circuit électrique composé de résistance (Figure 19).

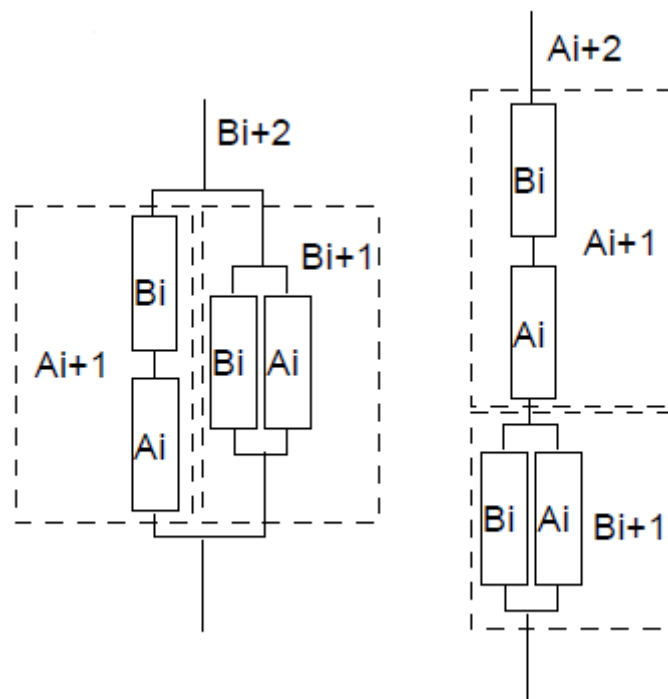


Figure 19. Schéma de la matrice solide dérivé des travaux de Siau [1984] et Saastamoinen et Richard [1996]. A_i est le sens perpendiculaire aux fibres tandis que B_i est le sens parallèle aux fibres.

Pour mieux représenter la conductivité thermique, les auteurs ont choisi de combiner les deux schémas proposés. En effet, le schéma de gauche a tendance à sous-estimer la conductivité

thermique effective tandis que celui de droite la surestime. Cela nous permet d'arriver aux corrélations décrites dans le chapitre IV, partie IV.1.1.3.

5. Mesure de la capacité calorifique

La mesure de la capacité calorifique a été réalisée sur un calorimètre différentiel (modèle DSC 111 de Setaram) au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy. Pour mesurer la capacité calorifique du charbon et du bois (C_p), plusieurs expériences dans les mêmes conditions sont nécessaires:

- Expérience 1: le creuset est vide (qui servira de blanc),
- Expérience 2: même creuset contenant une masse du produit de capacité thermique inconnue,
- Expérience 3: même creuset contenant la masse du charbon de capacité thermique inconnue. Cette expérience permet de caractériser le C_p du charbon.

La mesure des variations de quantités de chaleur lors de la montée en température permet la détermination de sa capacité calorifique massique (masse introduite ≈ 30 mg, vitesse de chauffage : 20°C pendant 10 minutes, suivi d'une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 120°C , suivi d'un deuxième palier de 10 minutes à 120°C , une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 550°C et un dernier palier de 10 minutes à 550°C , balayage sous N_2). Le C_p est déterminé par le calcul :

$$C_p = \frac{h}{m * \frac{\Delta T}{\Delta t}} \quad (\text{A-17})$$

Où

C_p est la capacité calorifique [$\text{J}/(\text{K kg})$],

m est la masse de l'échantillon (kg),

$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ représente la vitesse de chauffe (K/s).

Expérimentalement nous obtenons les valeurs suivantes pour les biomasses étudiées :

Tableau 6. Mesures expérimentales de la capacité calorifique moyenne des bois étudiés sur 50-210°C.

	Cp (J/kg K)
Hêtre	1489
Épicéa	1521

Les mesures réalisées sur le hêtre (Figure 20) sont en accord avec celles de la littérature, faites sur divers bois [Dunlap ,1912] [Gupta et al, 2003]. À partir des résultats expérimentaux, pour le calcul du Cp du bois nous faisons la corrélation suivante:

$$Cp_b = 3,93T(K) + 107,1 \text{ [J/(kg K)]} \quad (A-18)$$

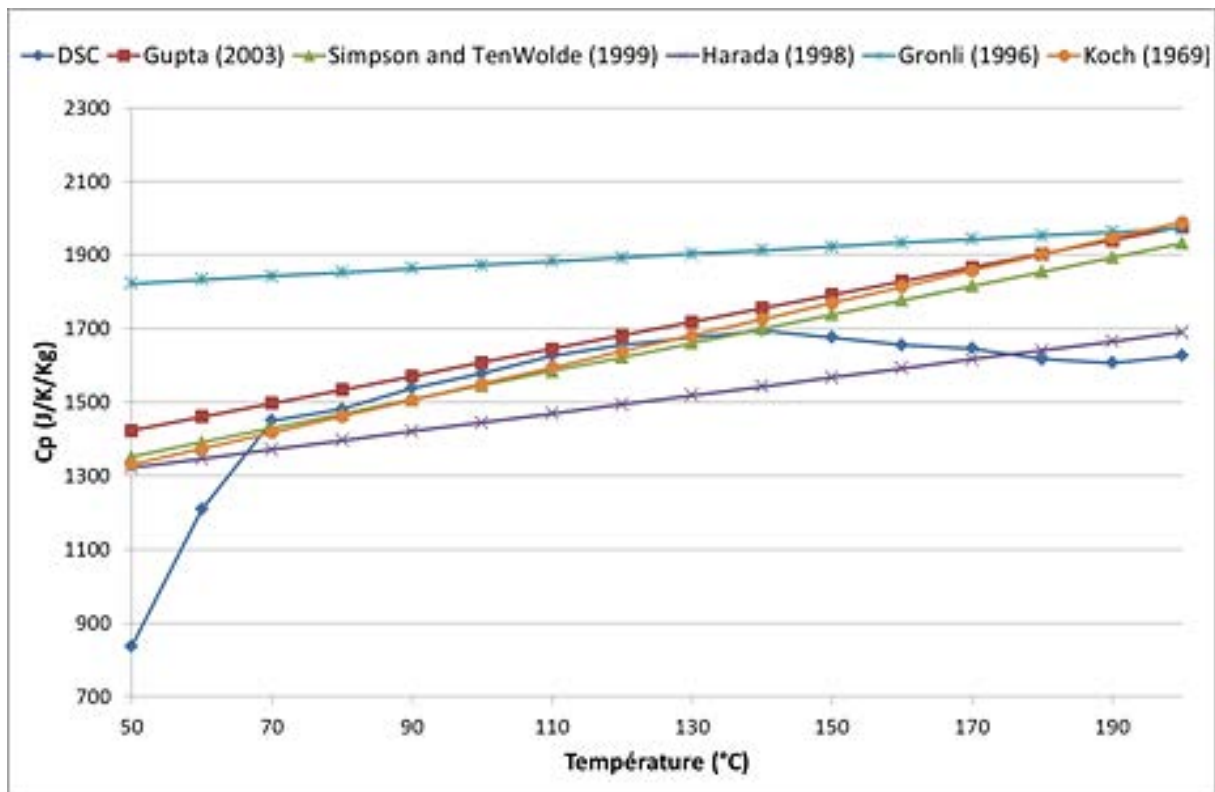


Figure 20. Mesure de la capacité thermique du hêtre.

Dans la gamme de température étudiée, la capacité calorifique du charbon de hêtre varie entre 950 et 1750 (J/K kg) (Figure 21). Les valeurs mesurées sont erratiques et très supérieures aux données de la littérature. Pour le modèle nous retenons la corrélation développée par Gupta [2003]:

$$Cp_c = -3,8 \cdot 10^{-3}T(K)^2 + 5,98 * T(K) - 795,28 \text{ [J/(kg K)]} \quad (A-19)$$

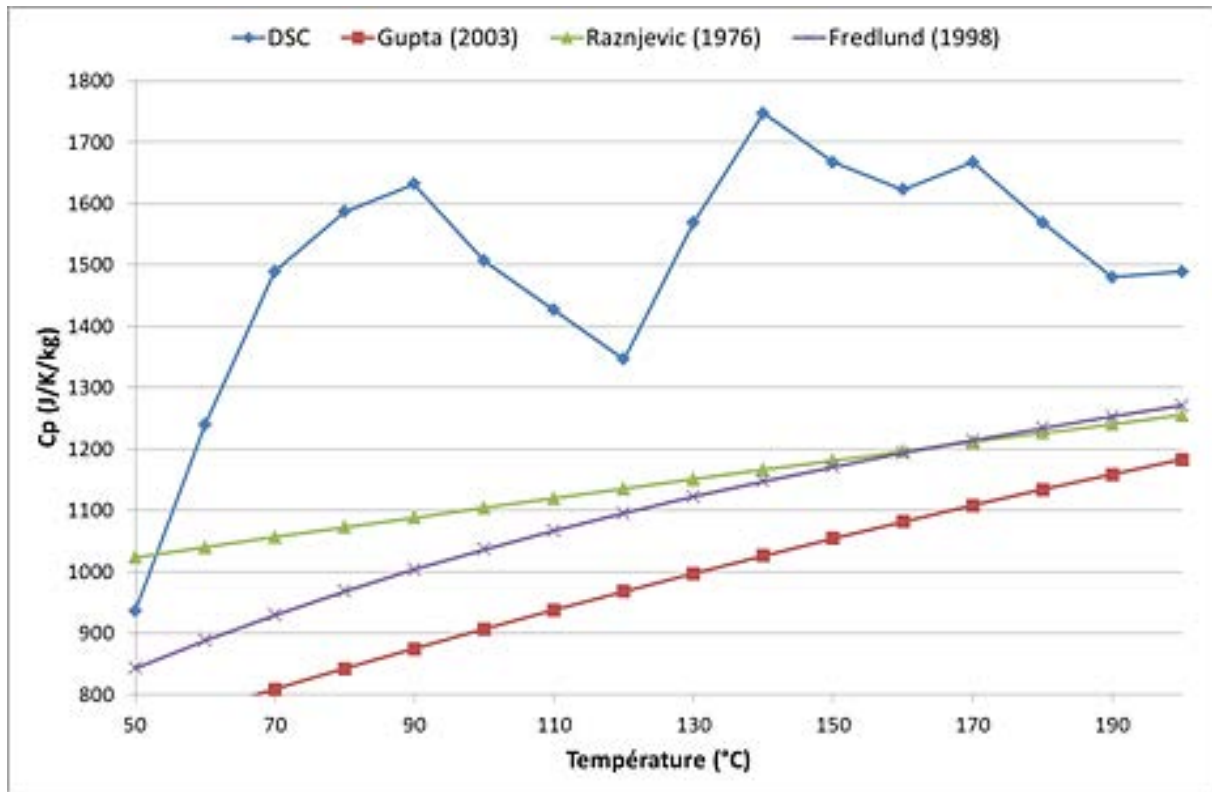


Figure 21. Mesure de la capacité thermique du charbon de hêtre.

ANNEXE V. Calculs de l'erreur expérimentale

Pour une grandeur x quelconque, l'erreur absolue est définie par Δx et l'erreur relative est définie par $\Delta x/x$. Pour une fonction f telle que $f(x_1, \dots, x_j)$, l'erreur absolue sur f vaut :

$$\Delta f = \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (\text{A-20})$$

1. Four à image

Les erreurs expérimentales ainsi que l'évaluation de leurs incertitudes respectives sont résumées dans le tableau 7.

Tableau 7. Erreurs expérimentales des produits de pyrolyse au montage expérimental du four à image

Grandeur	Erreur absolue	Expression
Masse de résidu	$\Delta m_{\text{résidu}}$	$2\Delta m_{\text{pesée}} + \Delta m_{\text{expérimentateur}}$
Masse de vapeurs condensables	$\Delta m_{\text{vap.cond.}}$	nombre de pièces * $2\Delta m_{\text{pesée}}$
Masse de gaz	Δm_{gaz}	$m_{\text{gaz}} \left(\frac{\Delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}} + \frac{\Delta t_{\text{prélèvement}}}{t_{\text{prélèvement}}} + \frac{\Delta V_{\text{seringue}}}{V_{\text{seringue}}} + \frac{\Delta f_{\text{analyse}}}{f_{\text{analyse}}} \right)$
Perte de masse	$\Delta m_{\text{perte de masse}}$	$2\Delta m_{\text{pesée}}$

Erreur	Valeur	Remarque
$\Delta m_{\text{pesée}}$	0,02 mg	Incertitude de pesée
$\frac{\Delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}}$	0,005	Incertitude des débitmètres massiques
$\frac{\Delta t_{\text{prélèvement}}}{t_{\text{prélèvement}}}$	0,05	Incertitude de l'électrovanne
$\frac{\Delta V_{\text{seringue}}}{V_{\text{seringue}}}$	0,02	Incertitude du volume prélevé dans la seringue
$\frac{\Delta f_{\text{analyse}}}{f_{\text{analyse}}}$	0,05	Incertitude sur l'analyse chromatographique

L'ordre de grandeur des erreurs expérimentales est de 2 mg sur la masse de gaz, de 1 mg sur la masse de charbon et de 15 mg sur la masse des vapeurs condensables.

2. Four tubulaire

Tableau 8. Erreurs expérimentales des produits de pyrolyse au montage expérimentale combinant réacteur tubulaire et RPAA

Grandeur	Erreur absolue	Expression
Masse de biomasse	$\Delta m_{biomasse}$	$2\Delta m_{pesée}$
Masse de charbon	$\Delta m_{charbon}$	$2\Delta m_{pesée}$
Masse de vapeurs	$\Delta m_{vapeurs}$	<i>nombre de condenseurs</i> * $2\Delta m_{pesée}$
Masse de gaz	Δm_{gaz}	$m_{gaz} \left(\frac{\Delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}} + \frac{\Delta t_{prélèvement}}{t_{prélèvement}} + \frac{\Delta V_{seringue}}{V_{seringue}} + \frac{\Delta f_{analyse}}{f_{analyse}} \right)$
Rendement en charbon	$\Delta Y_{charbon}$	$\frac{1}{m_{biomasse}} \left(\Delta m_{charbon} + \frac{m_{charbon}}{m_{biomasse}} \Delta m_{biomasse} \right)$
Rendement en vapeurs	$\Delta Y_{vapeurs}$	$\frac{1}{m_{biomasse}} \left(\Delta m_{vapeurs} + \frac{m_{vapeurs}}{m_{biomasse}} \Delta m_{biomasse} \right)$
Rendement en gaz	ΔY_{gaz}	$\frac{1}{m_{biomasse}} \left(\Delta m_{gaz} + \frac{m_{gaz}}{m_{biomasse}} \Delta m_{biomasse} \right)$

Erreur	Valeur	Remarque
$\Delta m_{pesée}$	0,02 mg	Incertitude de pesée
$\frac{\Delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}}$	0,005	Incertitude des débitmètres massiques
$\Delta t_{prélèvement}$	1 s	Incertitude sur le temps de prélèvement
$\frac{\Delta V_{seringue}}{V_{seringue}}$	0,01	Incertitude du volume prélevé dans la seringue
$\frac{\Delta f_{analyse}}{f_{analyse}}$	0,05	Incertitude sur l'analyse chromatographique

ANNEXE VI. Protocole expérimental d'étude du craquage des goudrons de pyrolyse dans le four tubulaire combiné au RPAA

1. Vérifier qu'il n'y ait pas de fuites sur le montage expérimental (au niveau de la cuillère, de la sortie du réacteur).
2. Allumer les fours.
3. Laisser un faible courant d'azote (0,15 NL/min).
4. Pendant le temps de chauffe :
 - a. Inertier le sac de gaz (vider avec la pompe à vide, remplir d'azote, le tout 3 fois).
 - b. Nettoyer les condenseurs, faire attention qu'ils soient bien secs. Mettre la laine de verre dans le condenseur en verre. Les peser avec leurs bouchons.
 - c. Préparer les bains réfrigérants pour les condenseurs : un mélange eau-glace pour le condenseur en verre et un mélange isopropanol refroidi à l'azote liquide pour le condenseur métallique. Il faut qu'il soit bien à -60°C, vérifier la température avec un thermocouple.
 - d. Peser deux morceaux de biomasses de taille et forme similaires. L'un servira pour la pyrolyse, l'autre pour la mesure de la teneur en humidité.
 - e. Mettre à l'étuve, pendant 24h à 100°C, la biomasse de référence qui sert à mesurer la teneur en humidité.
5. Lorsque les fours sont à bonne température, installer les condenseurs et le sac de gaz. Mettre le bon débit d'azote (1,5 NL/min pour le RP et ajuster pour le RPAA) pendant quelques minutes. Introduire la biomasse dans la cuillère. Vérifier qu'il n'y ait toujours pas de fuites.
6. Ouvrir la vanne 3 voies de manière à remplir le sac de gaz. Lancer le chrono en même temps, c'est T0.
7. Introduire la biomasse une vingtaine de secondes après. Prendre le temps, c'est T1.
8. Au bout de 5 minutes, fermer la vanne 3 voies et le sac de gaz. C'est Tf.
9. Retirer la biomasse et la laisser refroidir sous léger flux d'azote.
10. Peser les condenseurs (attention qu'ils soient bien secs !).
11. Analyser les gaz par μ -GC/FID-TCD.
12. Peser le charbon.
13. Arrêter les fours ainsi que le débit de gaz.
14. Analyser les gaz du sac d'échantillonnage.
15. Rincer les condenseurs (avec la laine de verre) avec un minimum d'isopropanol (pour une analyse GC/FID ou GC/MS) ou de l'Hydranal-medium K (pour une analyse Karl Fischer). Mettre la solution au congélateur.
16. Peser la biomasse mise à l'étuve. la biomasse mise à l'étuve.

ANNEXE VII. Résultats expérimentaux au four à image

1. Pollution du signal sur le second pyromètre

Lors des expériences de pyrolyse au four à image, nous pouvons constater que dans les premiers instants la température des deux faces augmente aussi rapidement l'une et l'autre jusqu'à environ 100°C pour la température de la face arrière (Figure 22). Lors du travail de modélisation, nous obtenions des difficultés à reproduire le comportement de la face arrière, notamment durant les premiers instants. Nous avons donc supposé qu'une partie du rayonnement de la lampe parasite la mesure du pyromètre, il surestime ainsi la température de la face non exposée.

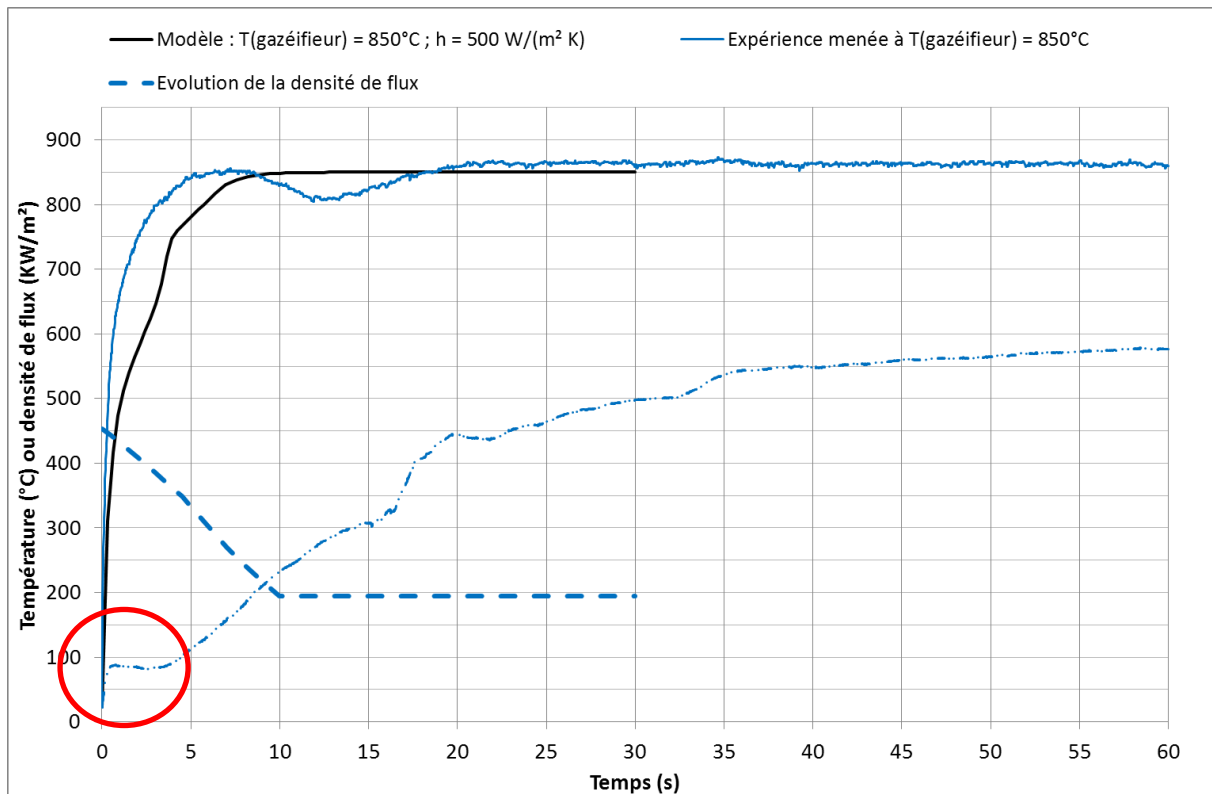


Figure 22. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille de hêtre au four à image (en trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon). Encadré en rouge l'évolution « trop rapide » de la température de la face non exposée.

Pour vérifier qu'il existe bien une pollution sur la mesure de la température de la face non exposée, nous avons mesuré la température de pièces de céramique (silicate d'alumine cuit à 1300°C) de forme et taille (diamètre 10 et 13,2 mm, épaisseur 5 mm) proches d'une pastille de bois. Nous constatons que la température de la face non exposée de la céramique augmente aussi très rapidement dans les premiers instants d'exposition (encadré rouge sur la figure 23). Il est raisonnable de penser que le pyromètre surestime la température de la face non exposée, au moins dans les premiers instants.

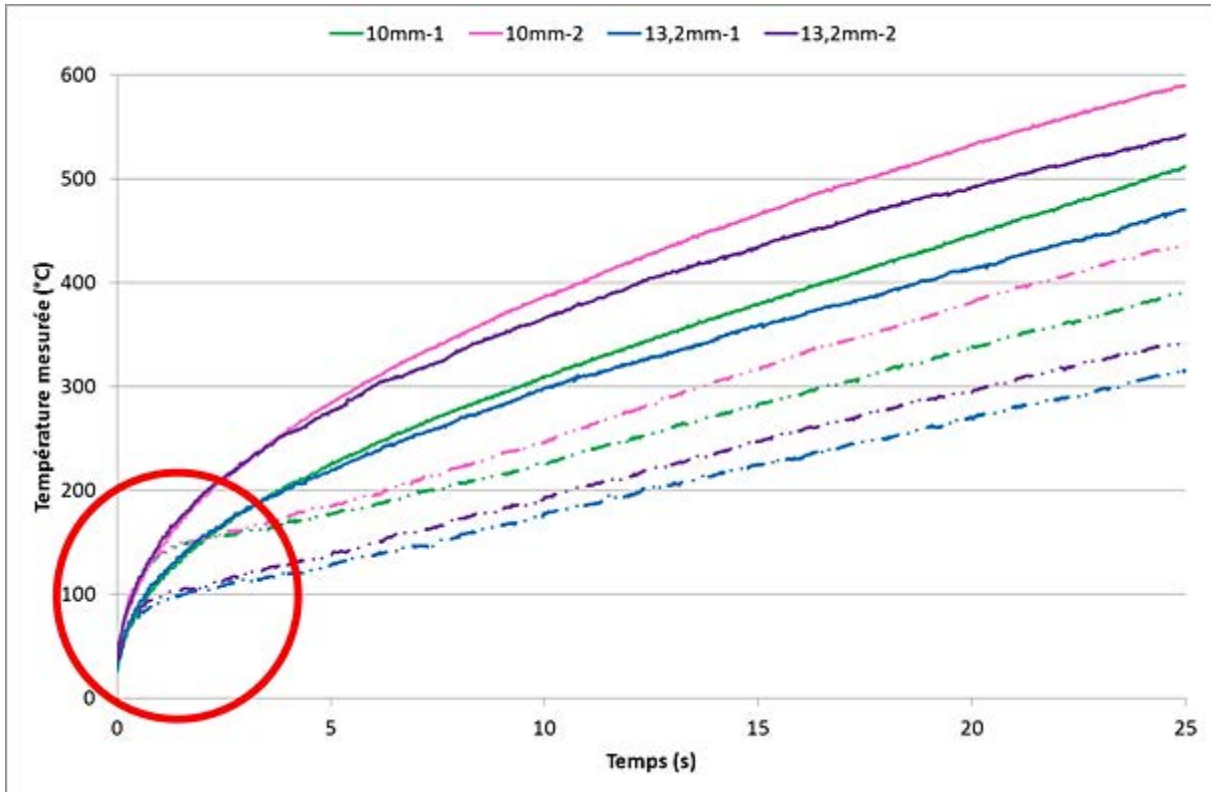


Figure 23. Mesures pyrométriques de la température des surfaces de pastille de céramique au four à image (en trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon). La densité de flux appliquée est égale à 670 KW/m². Encadré en rouge l'évolution « trop rapide » de la température de la face non exposée.

Pour que le modèle de pyrolyse représente au mieux le véritable comportement thermique de la pastille, nous avons mené des expériences de pyrolyse où nous limitons cette pollution issue du rayonnement de la lampe. En effet, l'ouverture qui laisse passer le spot du pyromètre au niveau de la face arrière a un diamètre de 20mm, ce qui est supérieur à la taille de la pastille, il laisse donc passer le rayonnement. Nous avons posé un filtre Whatman avec une ouverture de 10 mm, cela permet de cacher le spot du pyromètre pendant au moins les premiers instants.

Tableau 9. Résultats expérimentaux issus des expériences menées pour éviter le parasitage de la mesure de la température de la face non exposée de l'échantillon.

Bois	Expérience n°	Temps exposition (s)	Masse initiale (mg)	Epaisseur initiale (mm)	Epaisseur finale (mm)	Masse finale (mg)	Char yield (%massique)
Hêtre	1	70	126,26	1,80	1,33	15,07	11,9%
	2	70	130,04	1,91	1,41	16,14	12,4%
Épicéa	3	70	99,49	1,84	1,32	11,18	11,2%
	4	70	103,8	1,82	1,72	13,06	12,6%

Les expériences de pyrolyse réalisées sont présentées ci-après (Figure 24). Les conditions de flux appliquées correspondent à $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$. Néanmoins, l'ajout de ce filtre a changé l'hydrodynamique des gaz dans le réacteur, il est important de noter que la température mesurée est inférieure aux 850°C souhaités. Nous pouvons aussi observer une légère pollution du signal de la température de la face exposée qui est due aux aérosols produits lors de la pyrolyse. Nous constatons néanmoins que ce système permet d'éviter le parasitage de la température de la face non

exposée : la température augmente bien plus progressivement, ce qui correspond aux prédictions du modèle.

Tableau 10. Remarques correspondant aux expériences menées pour éviter le parasitage de la mesure de la température de la face non exposée de l'échantillon.

Expérience n°	Remarques
1	Essai avec cache céramique qui occulte un peu plus du rayonnement de la lampe pour le pyromètre du bas. Diamètre 10mm, Pastille décalée au bout de 15s et fissurée.
2	Essai avec cache céramique qui occulte un peu plus du rayonnement de la lampe pour le pyromètre du bas. Diamètre 10mm, température maximale mesurée = 750°C
3	Essai avec cache céramique qui occulte un peu plus du rayonnement de la lampe pour le pyromètre du bas. Diamètre 10mm. Décrochage de la mesure de la température au bout de 5s. Pastille trop contractée?
4	Essai avec cache céramique qui occulte un peu plus du rayonnement de la lampe pour le pyromètre du bas. Diamètre 10mm. Décrochage de la mesure de la température au bout de 5s. Pastille à moitié tombée soit mesure du pyromètre faussée.

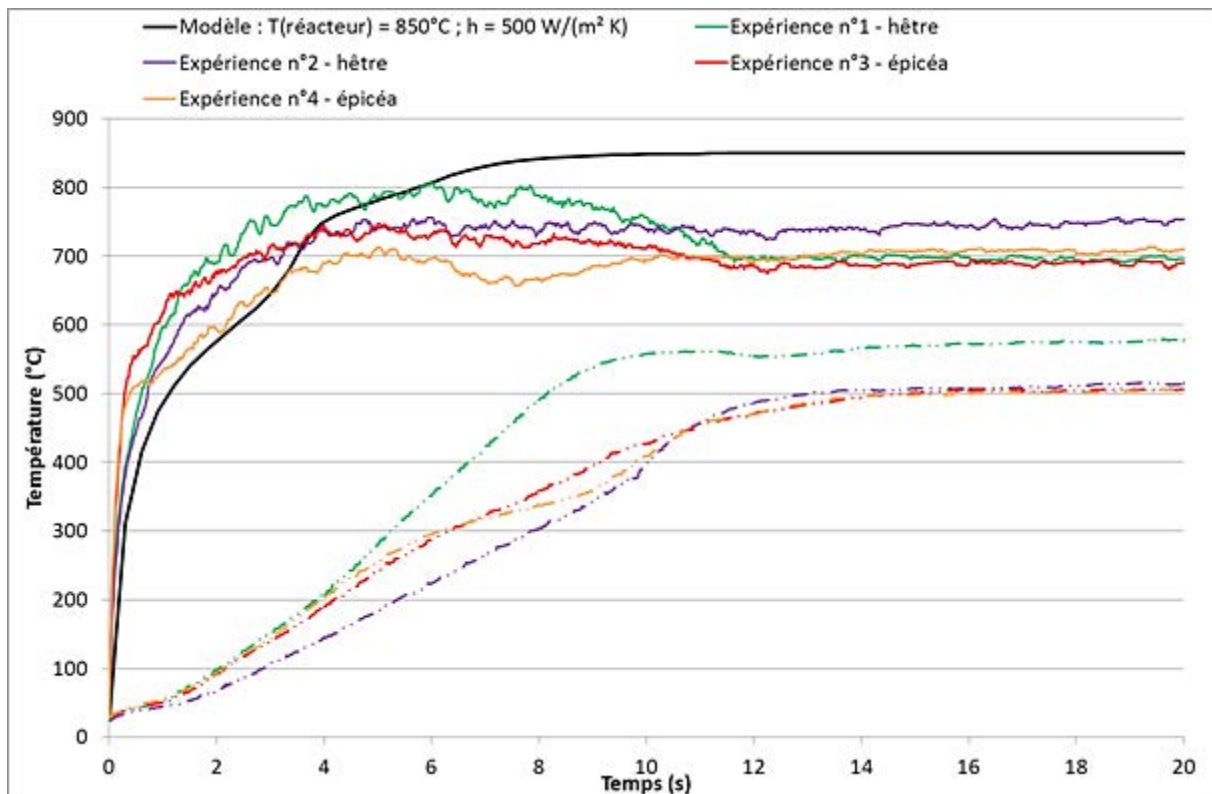


Figure 24. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille de bois au four à image (en trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon). Les conditions expérimentales correspondent à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$, le filtre Whatman de 10mm de diamètre est ajoutée pour éviter une pollution de la mesure de la face non exposée.

2. Expériences de demi-pyrolyse

Pour l'optimisation des paramètres cinétiques dans le modèle de pyrolyse, nous avons réalisé des expériences dites de demi-pyrolyse. En effet, les pastilles de bois sont exposées moins de 10 secondes afin qu'elles ne soient pas entièrement pyrolysées. Après l'expérience, le résidu solide est

recupéré et pesé. Ensuite la couche de charbon formée est enlevée par grattage et le résidu est alors repesé pour obtenir la masse de charbon formée.

Tableau 11. Résultats expérimentaux issus des expériences de demi-pyrolyse.

Bois	Expérience n°	Temps	T(gazéifieur) (°C)	Épaisseur (mm)	Masse biomasse (mg)	Masse résidu (mg)	Masse résidu sans charbon (mg)	Masse charbon (mg)
Hêtre	5	5	850	1,94	136,94	83,58	77,20	6,38
	6	6		2,23	151,89	93,91	89,69	4,22
Épicéa	7	6		2,62	117,63	61,73	56,17	5,56
	8	5		1,72	97,35	40,88	34,64	6,24
	9	5		2,27	105,13	38,3	31,59	6,71
Hêtre	10	7		700	2,06	160,60	116,09	111,44
	11	9	2,24		158,29	96,47	88,14	8,33
	12	8	1,77		126,95	73,87	66,69	7,18
Épicéa	13	9	2,1		94,26	39,06	32,16	6,9
	14	7	2,15		115,21	73,2	67,53	5,67

Tableau 12. Composition élémentaire des résidus et des charbons issus des expériences de demi-pyrolyse. L'azote est considéré comme nul volontairement car il n'est pas pris en compte dans le bilan atomique du modèle de pyrolyse.

Expérience n°	Rendement en charbon sur biomasse consommée	Composition élémentaire résidu (%biomasse sèche)			Composition élémentaire charbon (%biomasse sèche)		
		C	H	O	C	H	O
5	10,7%	47,78%	5,64%	44,98%	77,67%	3,13%	9,14%
6	6,8%	46,69%	5,87%	45,84%	80,22%	2,75%	6,59%
7	9,0%	47,22%	5,57%	46,60%	73,47%	3,45%	21,43%
8	10,0%	51,30%	5,64%	42,45%	78,88%	3,07%	16,02%
9	9,1%	52,33%	5,67%	41,39%	83,78%	2,56%	11,12%
10	9,5%	47,58%	6,09%	44,73%	73,98%	3,60%	14,16%
11	11,9%	47,42%	5,87%	45,11%	76,66%	3,30%	11,48%
12	11,9%	49,31%	5,89%	43,20%	75,12%	3,62%	13,02%
13	11,1%	51,46%	5,70%	42,23%	81,79%	2,84%	13,76%
14	11,9%	49,26%	5,77%	44,36%	77,72%	3,41%	17,83%

Tableau 13. Composition élémentaire des bois pyrolysés.

Biomasse	C (%masse)	H (%masse)	O (%masse)	N (%masse)	Taux de Cendres à 550°C (%masse)
Hêtre	45,95	6,12	47,70	0,23	1,60
Épicéa	48,53	6,27	45,12	0,08	0,61

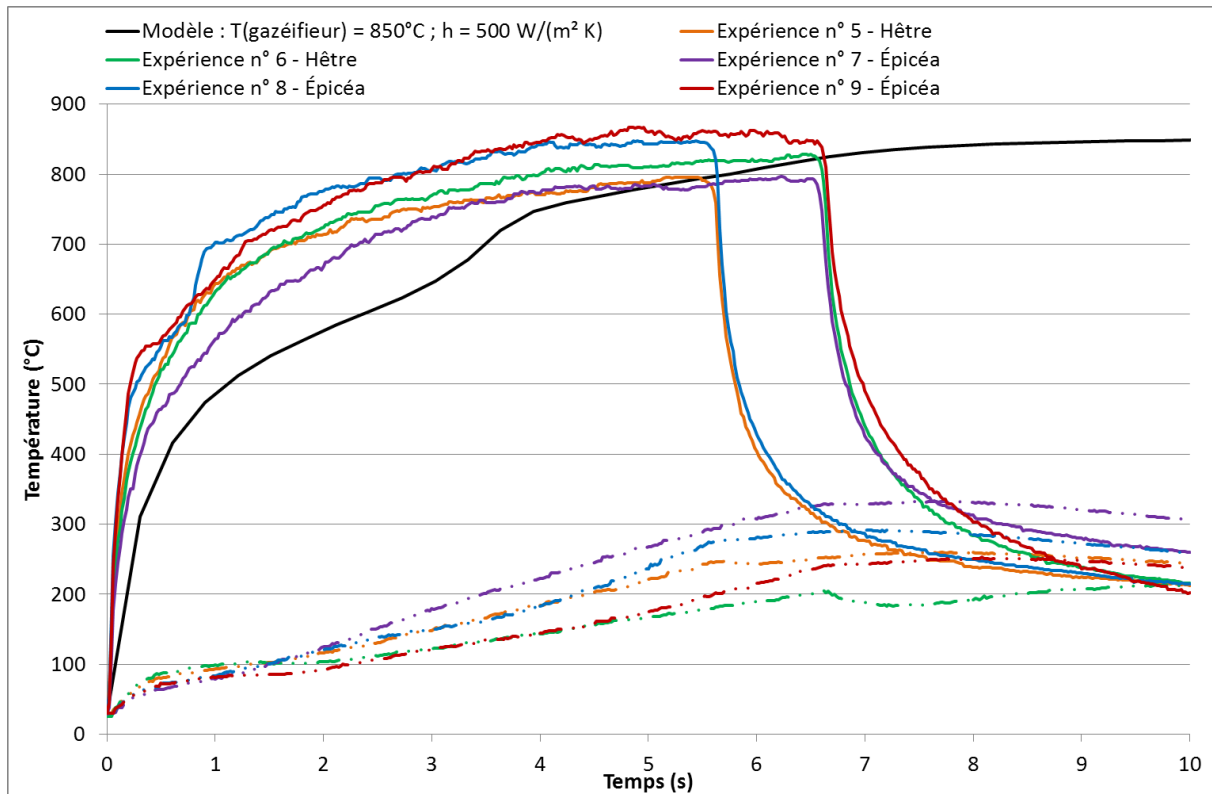
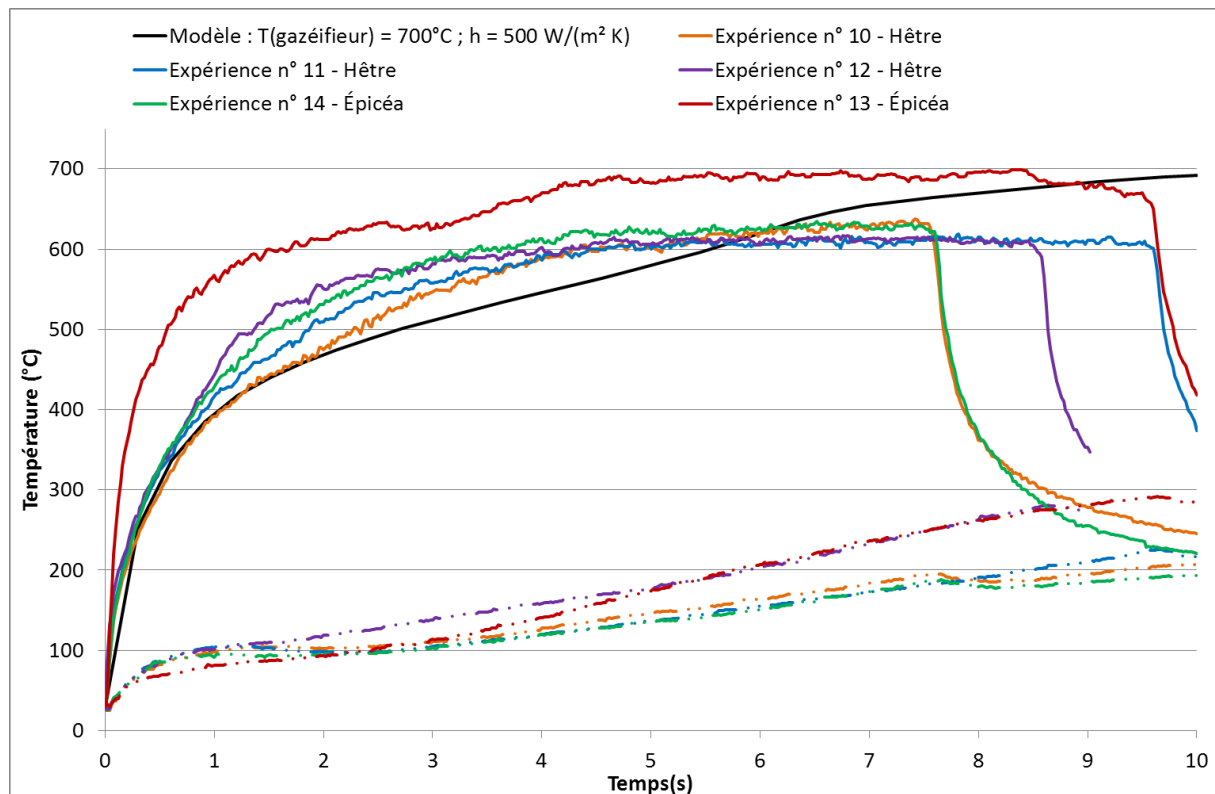


Figure 25. Expérience de demi-pyrolyse pour les conditions $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$. Mesures pyrométriques de la température des surfaces de hêtre ou d'épicéa au four à image (en trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon).

Les températures des faces non exposées présentent le parasitage présenté dans la partie précédente de cette annexe (figures 25 et 26).



3. Expériences de pyrolyse complète

Dans le chapitre III, des expériences de pyrolyse totale sont présentées et exploitées. Dans cette partie, nous présentons le détail de ces expériences, ainsi que le profil de température mesuré.

Pour améliorer l'ajustement des paramètres cinétiques nous avons réalisé des expériences à de faibles densités de flux ($\Phi \leq 100\text{KW}/\text{m}^2$) et nous avons récupéré les produits et analysé les gaz.

3.1. $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$

Dans le tableau ci-dessous, les bilans matières expérimentaux ainsi que les bilans matières corrigés sont présentés. Nous avons indiqué en bleu les rendements obtenus par différence.

Tableau 14. Épaisseur des pastilles de bois utilisés pour les expériences au four à image pour les conditions $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$.

Bois	Hêtre			Épicéa			
	Expérience n°	15	16	17	18	19	20
Épaisseur (mm)		2,38	2,26	2,21	2,02	2,32	2,11
Épaisseur initiale (mm)		1,65	1,23	1,63	1,92	2	2,05
Épaisseur finale (mm)		161,33	138,99	170,74	87,3	111,1	104,03
Masse initiale (mg)		21,96	18,02	25,39	11,94	14,61	18,11
Masse résidu (mg)		1,65	1,23	1,63	1,92	2	2,05

Tableau 15. Bilans matières, expérimentaux et corrigés, des expériences de pyrolyse au four à image pour les conditions $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$.

Expérience n°	Hêtre						
	Char	Vap. cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. cond.	Gaz
15	13,6%	54,8%	30,6%	99,0%	13,6%	55,8%	30,7%
16	13,0%	56,9%	39,9%	109,8%	13,0%	56,9%	30,1%
17	14,9%	58,1%	40,1%	113,1%	14,9%	58,1%	27,0%
	Épicéa						
	Char	Vap. cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. cond.	Gaz
18	13,7%	87,8%	49,6%	151,1%	13,7%	36,7%	49,6%
19	13,2%	88,7%	50,5%	152,4%	13,2%	36,3%	50,5%
20	17,4%	80,9%	29,1%	127,4%	17,4%	53,5%	29,1%

Expérience n°	Hêtre (% massique sur biomasse sèche)									
	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CH ₄	Somme
15	0,029	12,09	15,23	0,94	0,22	0,16	0,00	0,30	1,60	30,6
16	0,040	13,07	12,87	1,38	0,24	0,32	0,00	0,28	1,94	30,1
17	0,021	10,33	11,67	1,57	0,31	0,33	0,05	0,39	2,34	27,0
	Épicéa (% massique sur biomasse sèche)									
	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CH ₄	Somme
18	0,076	29,30	14,93	0,64	0,27	0,93	0,00	0,41	3,05	49,6
19	0,047	26,37	17,74	2,28	0,28	0,67	0,00	0,44	2,67	50,5
20	0,021	11,31	13,29	1,46	0,35	0,04	0,34	0,00	2,29	29,1

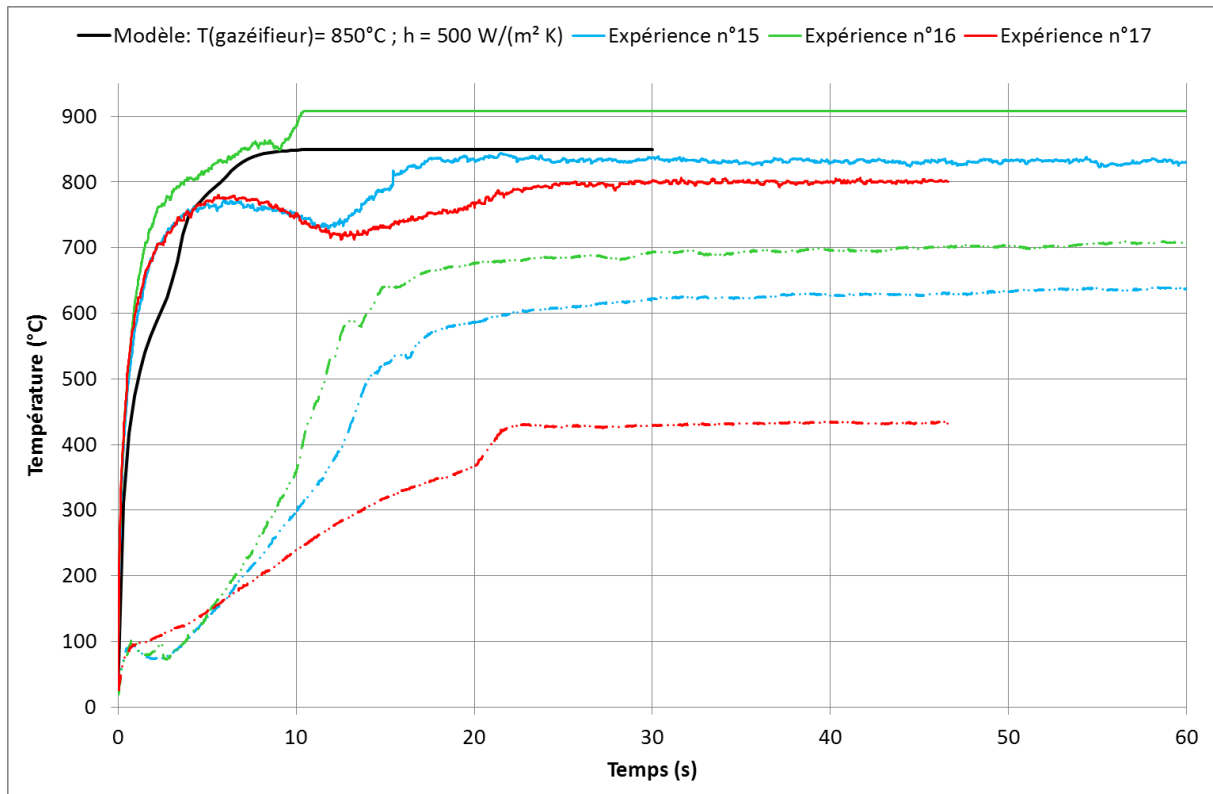


Figure 27. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille de hêtre au four à image pour les conditions $T(\text{gazéfiéur}) = 850^{\circ}\text{C}$. En trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon.

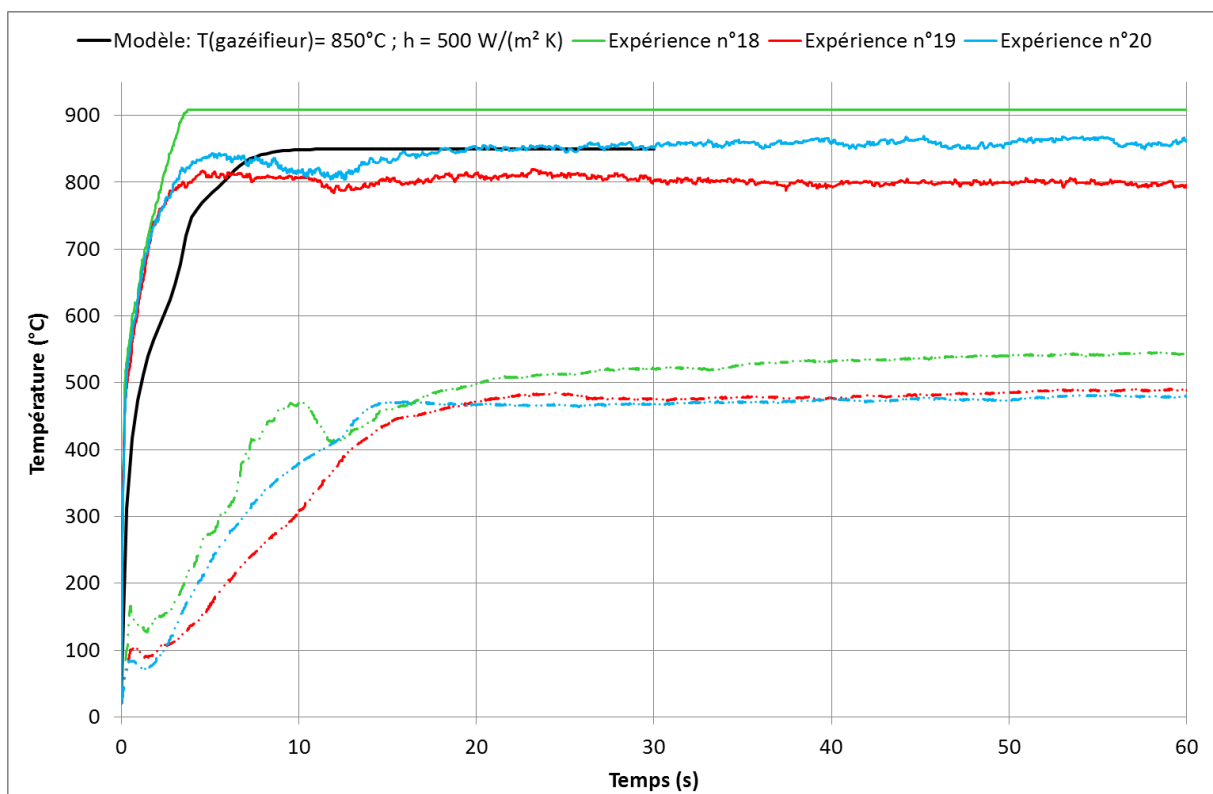


Figure 28. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille de hêtre au four à image pour les conditions $T(\text{gazéfiéur}) = 850^{\circ}\text{C}$. En trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon.

3.2. T(gazéifieur) = 700°C

Dans le tableau ci-dessous, les bilans matières expérimentaux ainsi que les bilans matières corrigés sont présentés. Nous avons indiqués en bleu les produits obtenus par différence.

Tableau 16. Epaisseur des pastilles de bois utilisés pour les expériences au four à image pour les conditions T(gazéifieur) égale à 700°C.

Bois	Hêtre			Épicéa			
	Expérience n°	21	22	23	24	25	26
Épaisseur (mm)		2,26	2,12	2,12	2,19	1,85	2,19
Épaisseur initiale (mm)		1,55	1,05	1,05	2	2,05	1,5
Épaisseur finale (mm)		162,45	136,01	137,15	103,8	84,4	115,6
Masse initiale (mg)		25,13	20,85	25,39	16,63	12,62	18,32
Masse résidu (mg)		1,55	1,05	1,05	2	2,05	1,5

Tableau 17. Bilans matières, expérimentaux et corrigés, des expériences de pyrolyse au four à image pour les conditions T(gazéifieur) = 700°C.

Expérience n°	Hêtre						
	Char	Vap. cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. cond.	Gaz
21	15,5%	67,2%	18,1%	100,7%	15,5%	67,2%	17,3%
22	16,9%	74,5%	15,5%	106,9%	16,9%	67,6%	15,5%
23	15,2%	77,4%	24,4%	117,0%	15,2%	58,1%	26,7%
	Épicéa						
	Char	Vap. cond.	Gaz	Somme	Char	Vap. cond.	Gaz
24	16,0%	74,5%	21,3%	111,8%	16,0%	74,5%	9,5%
25	15,8%	76,8%	12,9%	105,6%	15,8%	71,2%	12,9%
26	15,0%	80,2%	11,1%	106,3%	15,0%	73,9%	11,1%

Tableau 18. Composition massique des gaz des expériences de pyrolyse au four à image pour les conditions T(gazéifieur) = 700°C.

Expérience n°	Hêtre (% massique sur biomasse sèche)									
	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CH ₄	Somme
21	0,003	5,20	9,27	0,73	0,21	0,11	0,05	0,25	1,48	17,3
22	0,008	4,98	8,40	0,54	0,08	0,03	0,18	0,00	1,24	15,5
23	0,011	9,77	14,58	0,43	0,21	0,00	0,00	0,40	1,30	26,7
	Épicéa (% massique sur biomasse sèche)									
	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CH ₄	Somme
24	0,006	3,83	3,49	0,77	0,19	0,02	0,18	0,00	1,02	9,5
25	0,004	4,19	8,24	0,07	0,04	0,00	0,00	0,03	0,33	12,9
26	0,006	4,48	5,38	0,33	0,09	0,05	0,00	0,11	0,69	11,1

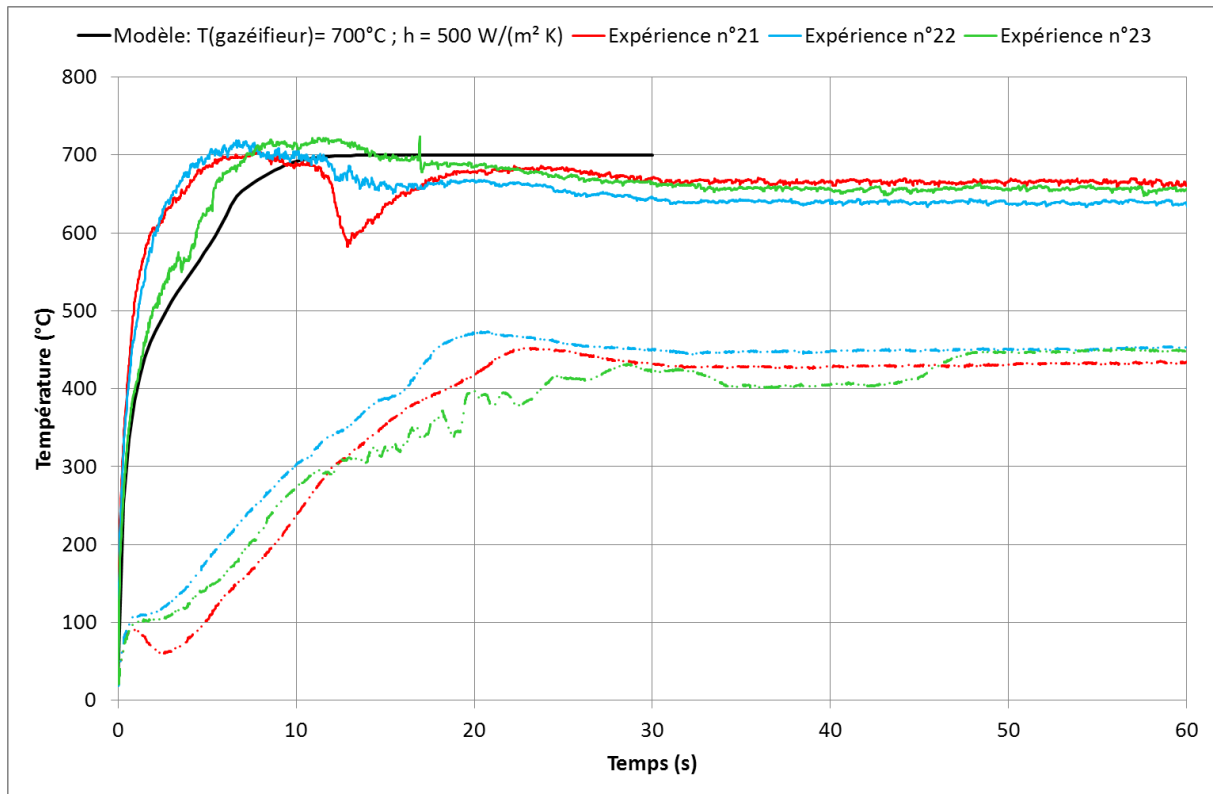


Figure 29. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille de hêtre au four à image pour les conditions $T(\text{gazéfiéur}) = 700^{\circ}\text{C}$. En trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon.

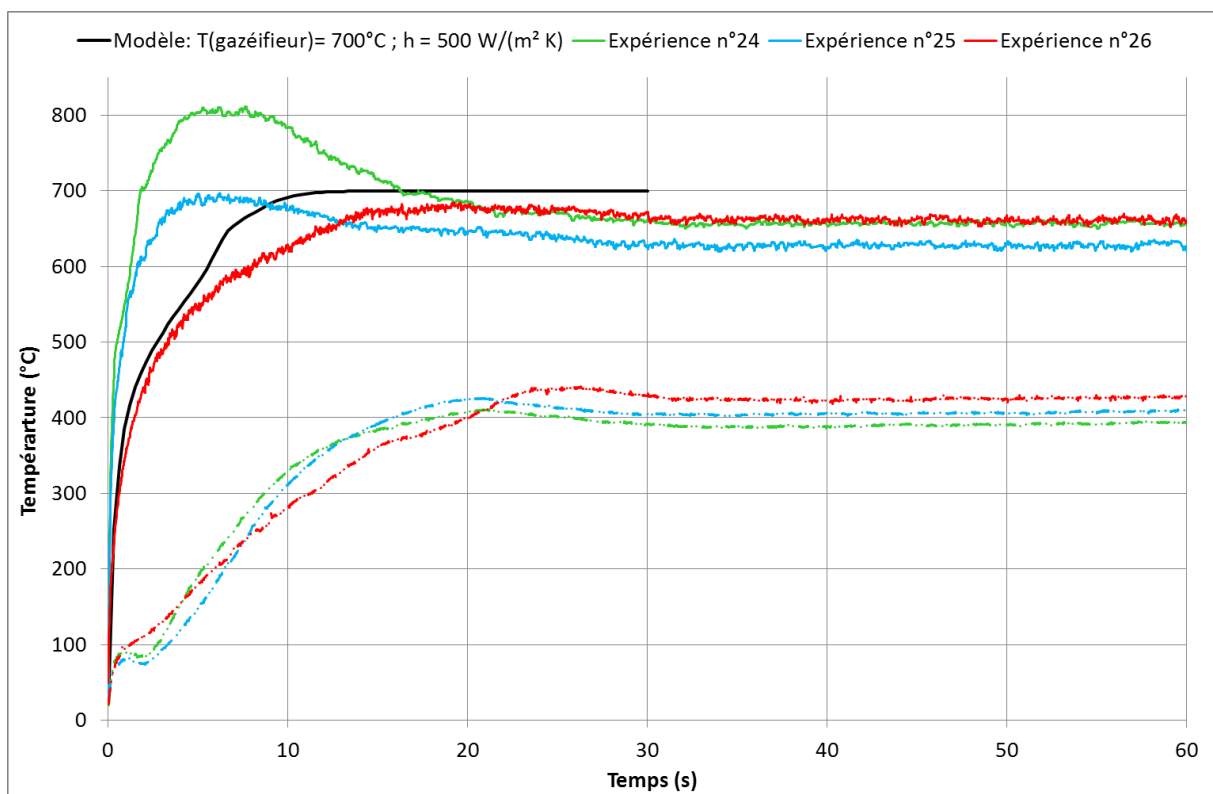


Figure 30. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille d'épicéa au four à image pour les conditions $T(\text{gazéfiéur}) = 700^{\circ}\text{C}$. En trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon.

4. Composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse totale

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse issus des expériences de pyrolyse totale au four à image (Figures 31 à 35). Les barres d'erreurs présentées ici correspondent à l'erreur expérimentale engendrée par les appareils d'analyse.

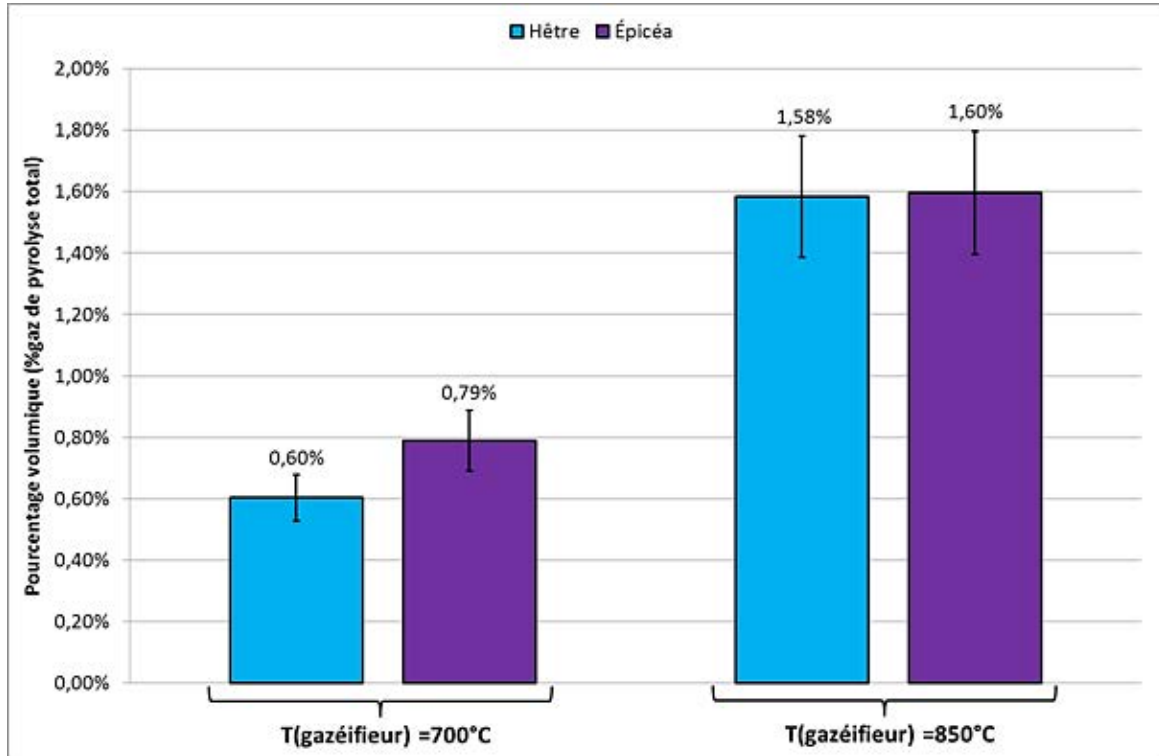


Figure 31. Fraction volumique de l'hydrogène sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences de pyrolyse totale.

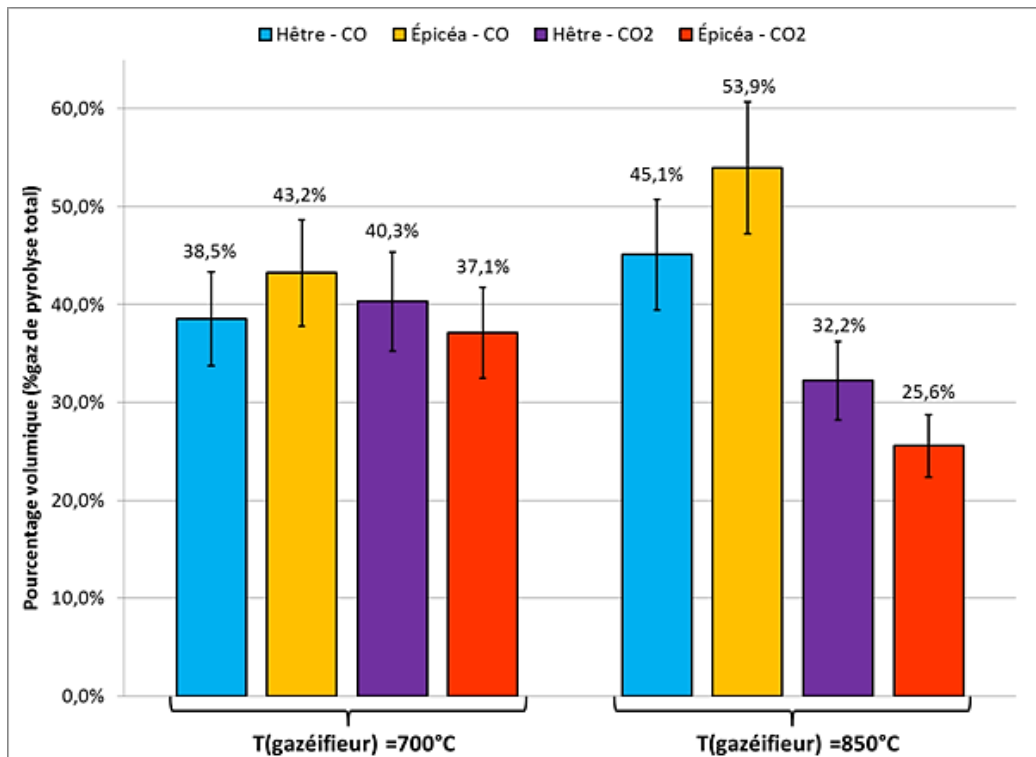


Figure 32. Fraction volumique du monoxyde et dioxyde de carbone sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences de pyrolyse totale.

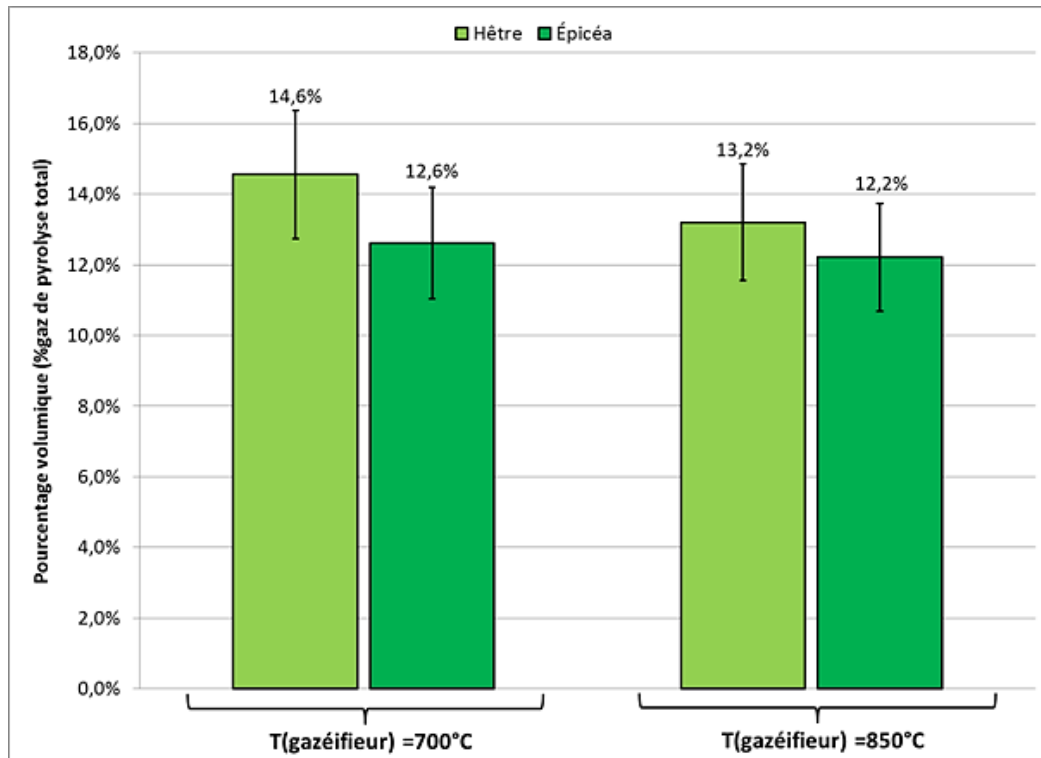


Figure 33. Fraction volumique du méthane sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences de pyrolyse totale.

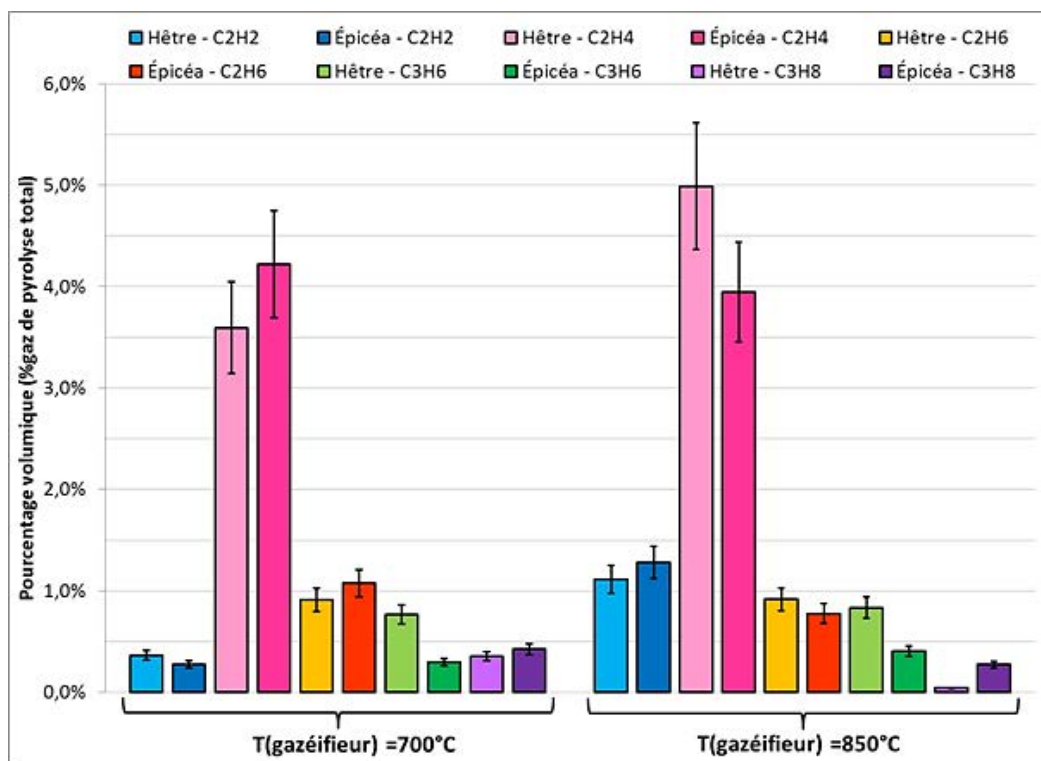


Figure 34. Fraction volumique des hydrocarbures détectés (C₂ & C₃) sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences de pyrolyse totale.

5. Densité de flux constante

Des expériences ont été menées à flux constant et bas afin de permettre au programme de calcul d'ajustement les paramètres sur une plus grande gamme de température.

Tableau 19. Epaisseur des pastilles de bois utilisées pour les expériences au four à image à un flux constant de 60 kW/m².

Bois	Hêtre		Épicéa
Expérience n°	27	28	29
Épaisseur initiale (mm)	1,50	1,79	1,76
Épaisseur finale (mm)	1,50	1,79	-
Masse initiale (mg)	147,92	155,09	89,04
Masse résidu (mg)	31,38	35,08	16,75

Tableau 20. Conditions expérimentales appliquées lors des mesures pyrométriques au four à image.

Expérience n°27 et 28	La densité de flux est maintenue constante à 60 kW/m ² . Le four est placé à une hauteur de 0 mm et la grille 1 est placée sur le trajet du rayonnement de la lampe.
Expérience n°29	

Sur la figure 35, pour l'expérience n°15 nous pouvons remarquer un creux dans la température de la face arrière. Cela peut s'expliquer par une pollution de la mesure du pyromètre par des aérosols.

À partir des résultats du tableau 21, nous pouvons constater la difficulté à récupérer les vapeurs condensables. En effet, lors des expériences à bas flux, les aérosols ont une plus grande tendance à se coller sur les pièces du réacteur, notamment les pièces qui ne sont pas pesées. C'est pourquoi nous corrigeons les bilans sur les vapeurs condensables.

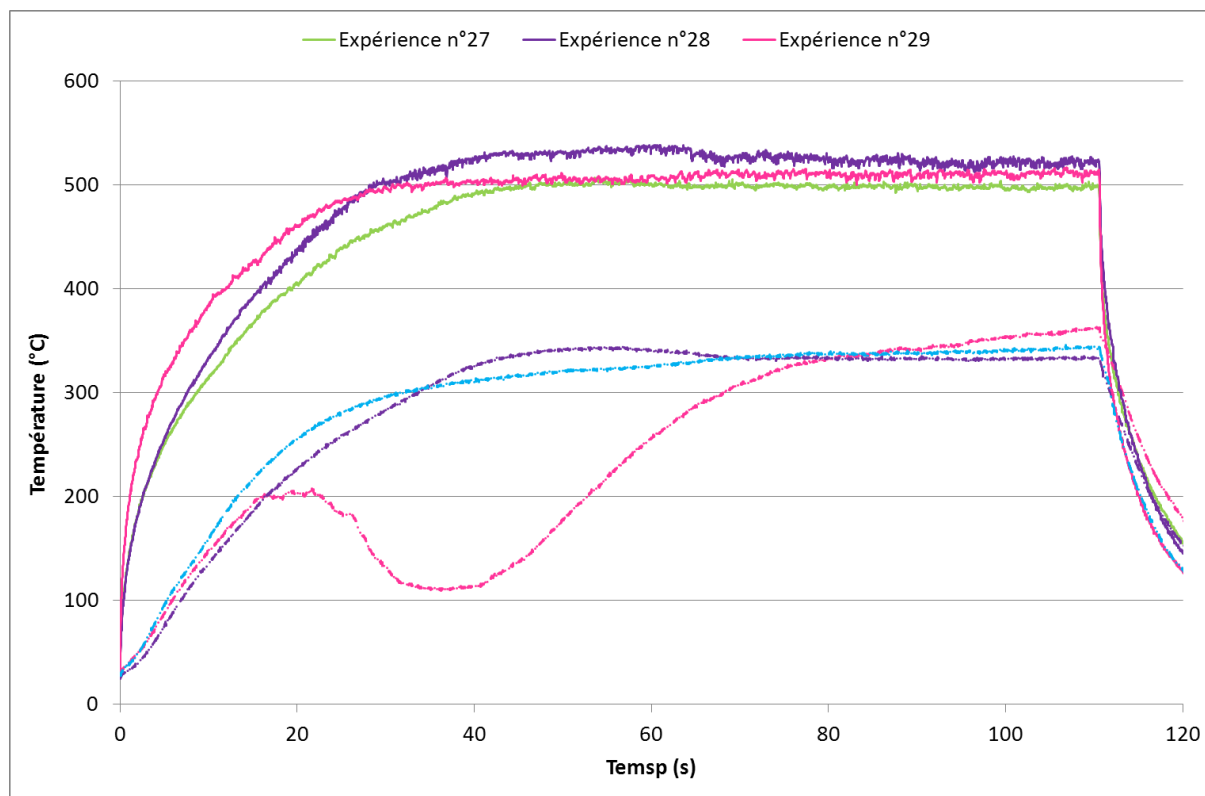


Figure 35. Mesures pyrométriques de la température des surfaces d'une pastille d'épicéa au four à image à un flux constant de 60 kW/m². En trait plein la face exposée et en pointillés la face non exposée de l'échantillon.

Tableau 21. Bilans matières, expérimentaux et corrigés, des expériences de pyrolyse au four à image pour les conditions à flux constant de 60 kW/m².

Expérience n°	Hêtre				
	Char	Vap. cond.	Gaz	Somme	Rendement en vap. cond. corrigé
27	21,2%	-	-	-	-
28	22,6%	75,9%	15,2%	113,7%	62,2%
29	18,8%	76,7%	13,6%	109,1%	67,6%

Tableau 22. Composition massique des gaz des expériences de pyrolyse au four à image pour les conditions T à flux constant de 60 kW/m².

Expérience n°	Hêtre (% massique sur biomasse sèche)								
	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CH ₄
28	0,00	2,92	9,62	0,32	0,26	0,24	0,00	0,00	1,79
29	0,00	3,03	7,72	0,32	0,28	0,34	0,00	0,00	1,92

À cause d'une fuite, nous n'avons pas pu calculer les rendements massiques en vapeurs condensables et en gaz, a fortiori la composition en gaz de l'expérience n°27. Nous utilisons seulement le rendement en charbon comme valeur.

6. Correspondance des numéros d'expériences et des noms des fichiers Matlab®

Les expériences présentées sont utilisées pour ajuster le modèle de pyrolyse. Les noms des fichiers .txt utilisés dans Matlab® sont présentés dans la liste suivante :

Expérience n°	Nom du fichier .txt	Expérience n°	Nom du fichier .txt
Expérience n°1	Hetre_850_1706-11h43	Expérience n°16	Hetre_850_2304
Expérience n°2	Hetre_850_1706-13h54	Expérience n°17	Hetre_850_1906
Expérience n°3	Epicea_850_1806-10h30	Expérience n°18	Epicea_850_0305
Expérience n°4	Epicea_850_1806-11h06	Expérience n°19	Epicea_850_1305
Expérience n°5	Hetre_850_1706-11h43	Expérience n°20	Epicea_850_1605
Expérience n°6	Hetre_850_1706-13h54	Expérience n°21	Hetre_700_1405
Expérience n°7	Epicea_850_1806-10h30	Expérience n°22	Hetre_700_1705
Expérience n°8	Epicea_850_1806-11h06	Expérience n°23	Hetre_700_2305
Expérience n°9	Epicea_850_1706-12h08	Expérience n°24	Epicea_700_1405
Expérience n°10	Hetre_700_1806-11h26	Expérience n°25	Epicea_700_1906
Expérience n°11	Hetre_700_1806-11h44	Expérience n°26	Epicea_700_2805
Expérience n°12	Hetre_700_1806-12h02	Expérience n°27	Hetre_60kW_1807-16h24
Expérience n°13	Epicea_700_1806-16h15	Expérience n°28	Hetre_60kW_1807-10h25
Expérience n°14	Epicea_700_1806-16h32	Expérience n°29	Epicea_60kW_1907-14h28
Expérience n°15	Hetre_850_2204		

ANNEXE VIII. Chromatogrammes réalisées sur les matières volatiles en GC-MS-FID

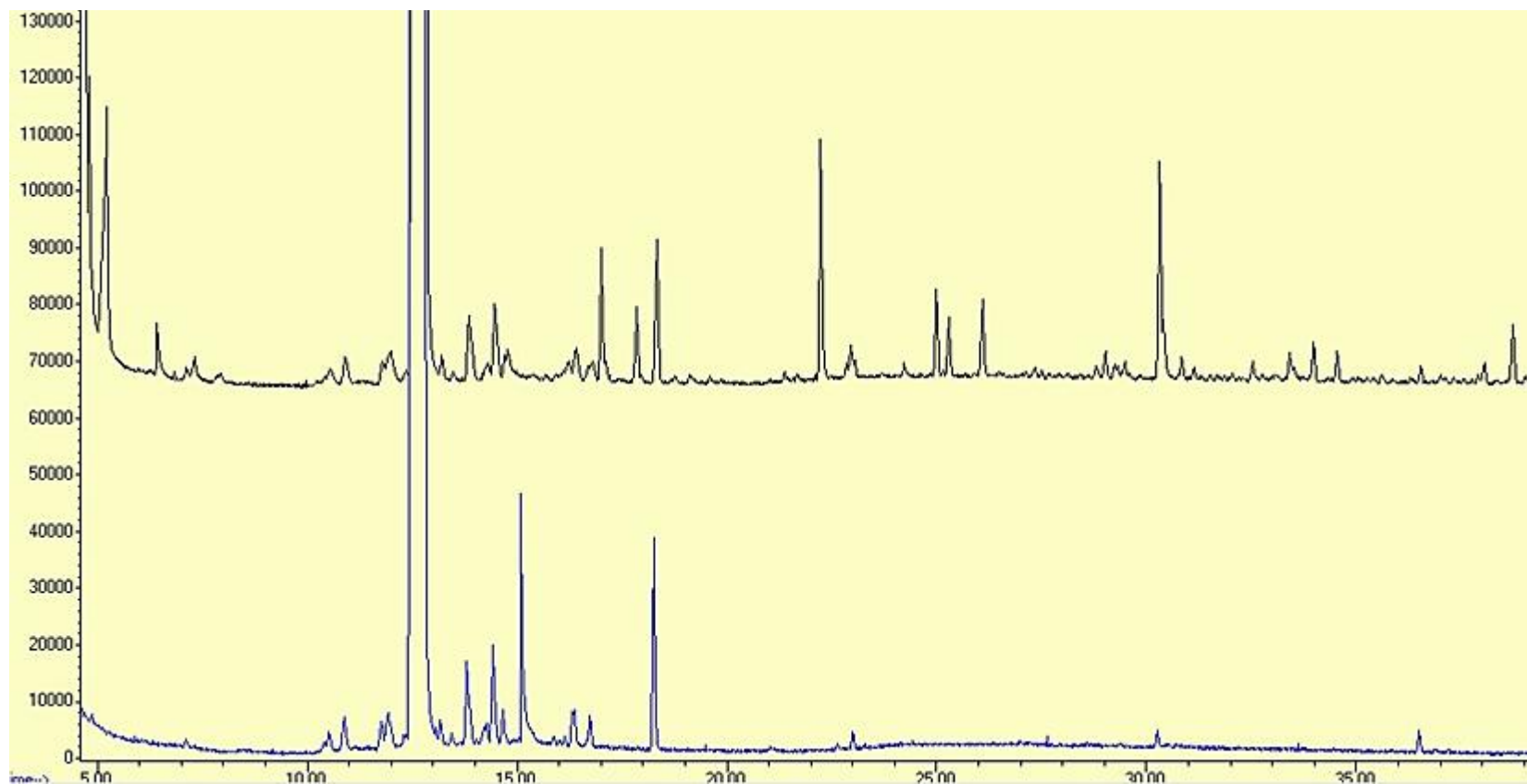


Figure 36. Chromatogrammes (0-40 minutes) GC-FID de l'étalon vs. celui d'huiles de pyrolyse de hêtre produites sur le montage combinant réacteur tubulaire et RPAA à 800°C. Trait bleu : blanc ; trait noir : hêtre.

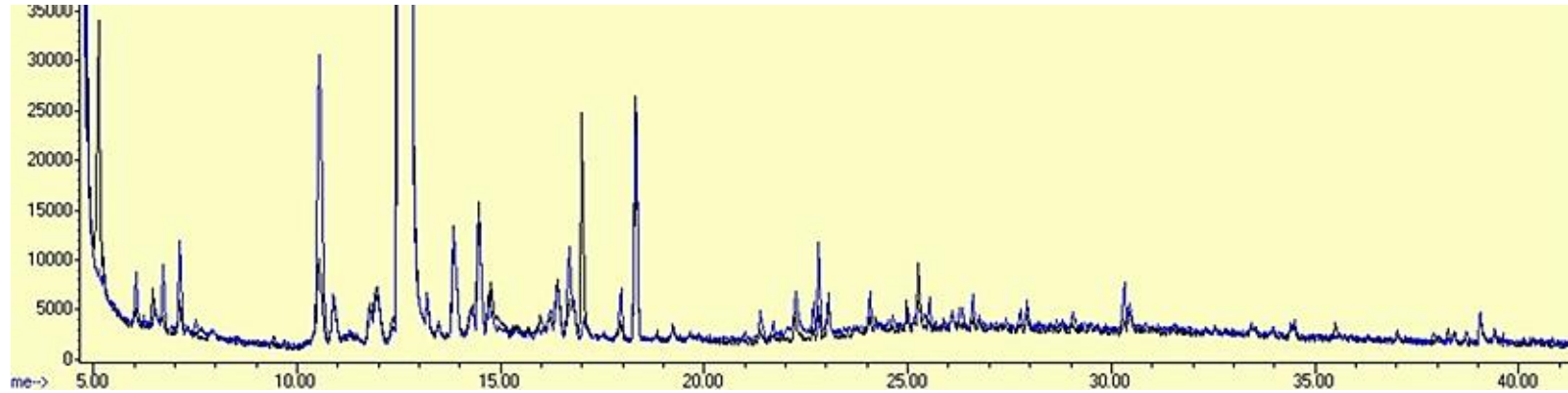


Figure 37. Chromatogramme (0-40 minutes) GC-FID d'huiles de pyrolyse d'écicéa et de hêtre produites au four à image $T(\text{gazéifieur}) = 700^{\circ}\text{C}$.

Trait bleu écicéa ; trait noir : hêtre.

Pour des conditions expérimentales similaires, les chromatogrammes sont comparés pour le hêtre et l'écicéa. La composition globale reste proche. Les pics sont globalement les mêmes.

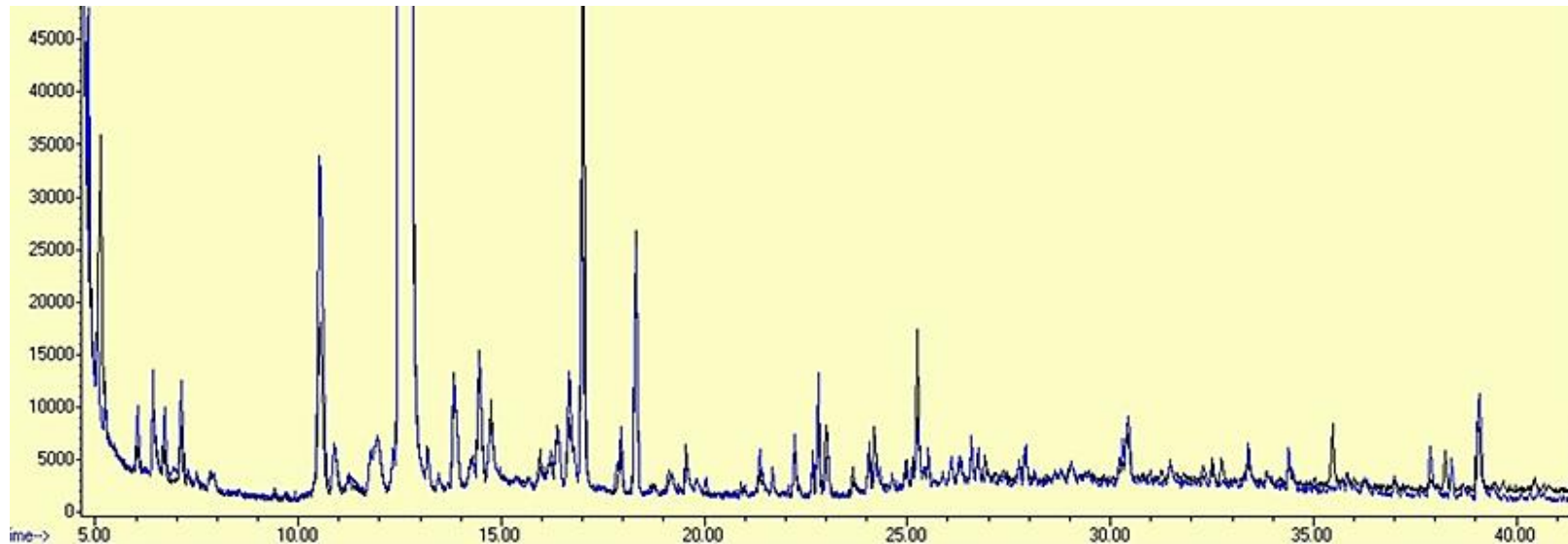


Figure 38. Chromatogramme (0-40 minutes) GC-FID d'huiles de pyrolyse d'écicéa et de hêtre produites au four à image $T(\text{gazéifieur}) = 850^{\circ}\text{C}$. Trait bleu écicéa ; trait noir : hêtre.

ANNEXE IX. Résultats complémentaires des expériences sur le montage four tubulaire couplé au RPAA

1. Effet de dilution dans le RPAA

Pour l'étude de l'effet de dilution, nous travaillons à une température du RPAA plus faible. En effet, les résultats présentés ont été réalisés dans le cadre d'une autre étude avec des conditions de températures différentes. Cependant, cette différence de température n'impacte pas sur les conclusions obtenues dans cette partie.

La pyrolyse est réalisée dans le réacteur tubulaire de pyrolyse, ensuite les produits de pyrolyse volatils vont dans le réacteur de craquage. Afin de vérifier qu'il n'y a pas d'effet de dilution des vapeurs de pyrolyse par le gaz d'agitation du RPAA qui pourrait rendre leur condensation plus difficile et entraînerait une récupération incomplète, deux expériences ont été menées sur le hêtre avec comme température de réacteur $T(RP)=550^{\circ}C$ pour la pyrolyse et $T(RPAA)=400^{\circ}C$.

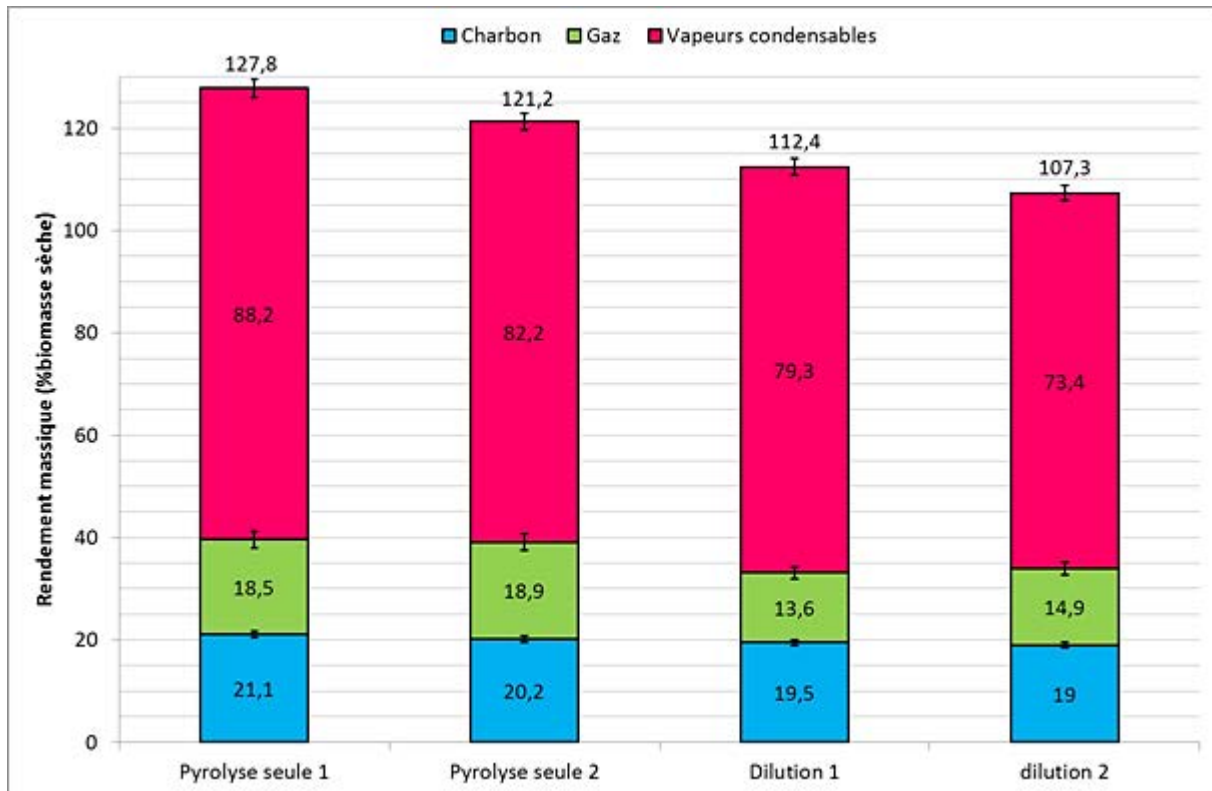


Figure 39. Rendements bruts sur le hêtre sec lors des expériences de dilution menées sur le montage RP-RPAA.

Les rendements ont été calculés pour chaque expérience (Figure 42). Les expériences de pyrolyse sans dilution ont une bonne répétabilité entre elles, cependant elles ont un mauvais bilan massique global (plus de 120%). Cette erreur semble provenir, comme pour le cas du four à image, du rendement en vapeurs condensables qui n'est pas censé excéder 70% [Baumlin, 2006]. L'origine de cette erreur pourrait provenir de l'eau de l'humidité ambiante qui se serait formée sur les condenseurs lors de leur pesée.

D'après les résultats expérimentaux, il semble que la dilution ait un effet sur le rendement en gaz et en matières volatiles. Néanmoins, les mauvais bilans matières ne permettent pas de conclure clairement sur ces observations.

Sur la figure 40, nous comparons la composition molaire moyenne des gaz de pyrolyse. Cela nous permet de nous affranchir des mauvais bilans massiques. A partir de ces résultats, nous constatons que la composition du gaz de pyrolyse n'évolue pas de manière significative entre les conditions expérimentales appliquées. Cela nous permet d'affirmer que le passage des matières volatiles à travers le RPAA à 400°C n'a pas d'influence sur la composition des produits volatils de pyrolyse (gaz et vapeurs condensables). Nous ne pouvons cependant pas exclure un phénomène de dilution qui modifierait l'efficacité de récupération donc de quantification.

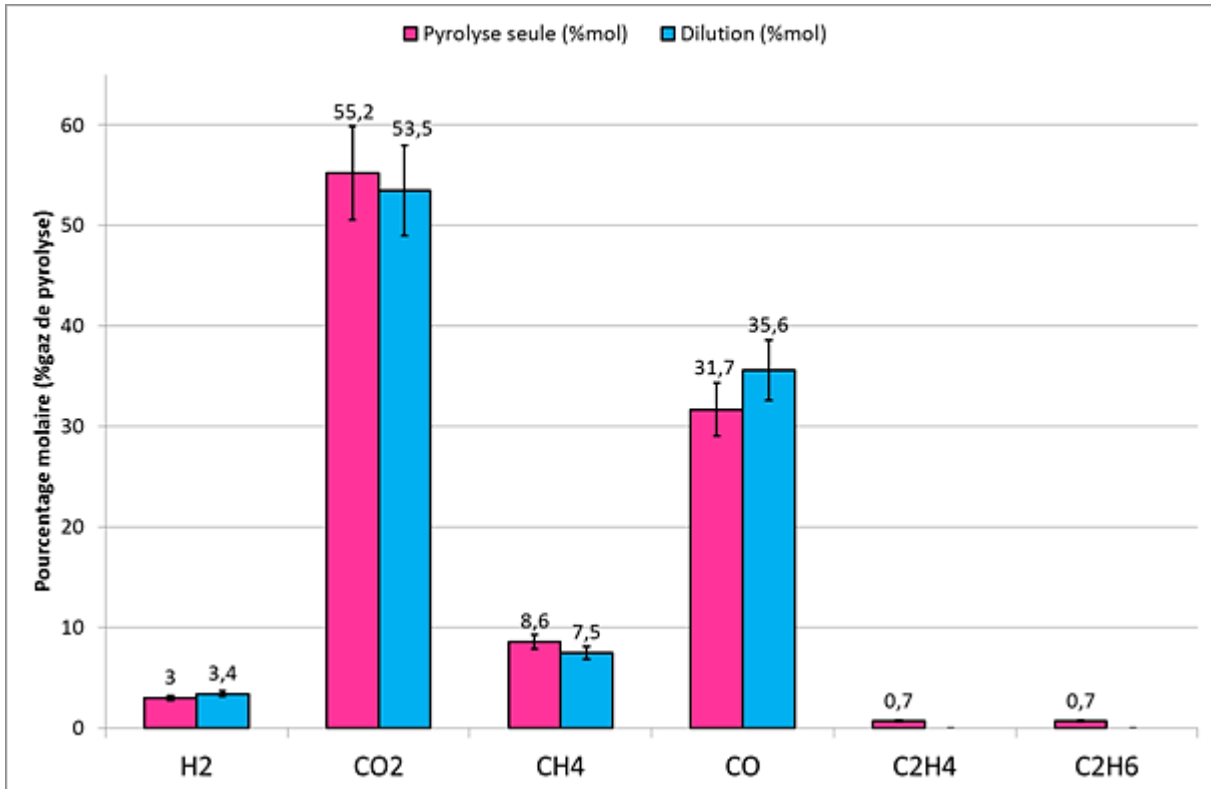


Figure 40. Composition molaire moyenne des gaz de pyrolyse pour les expériences de pyrolyse seule et de dilution.

2. Composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse et de craquage

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la composition volumique moyenne des gaz de pyrolyse issus des expériences de pyrolyse et de craquage sur le montage combinant four tubulaire et RPAA. Les barres d'erreurs présentées ici correspondent à l'erreur expérimentale engendrée par les appareils d'analyse.

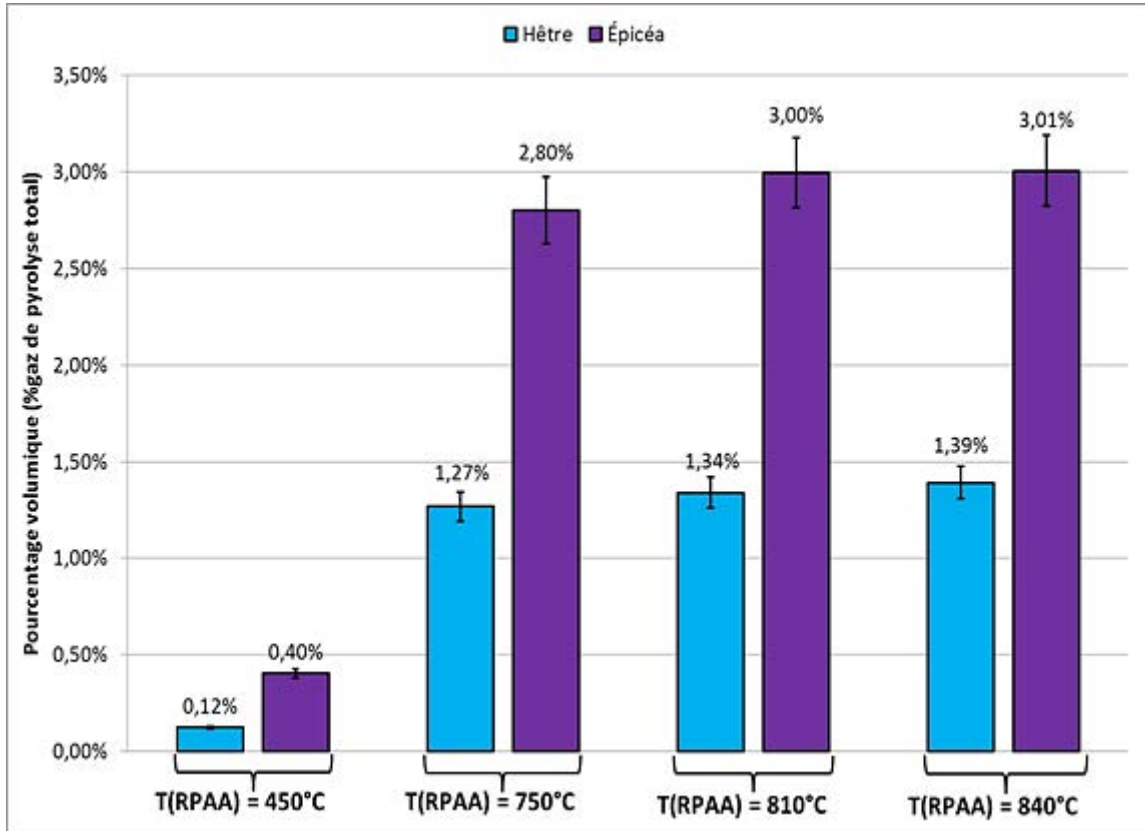


Figure 41. Fraction volumique de l'hydrogène sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

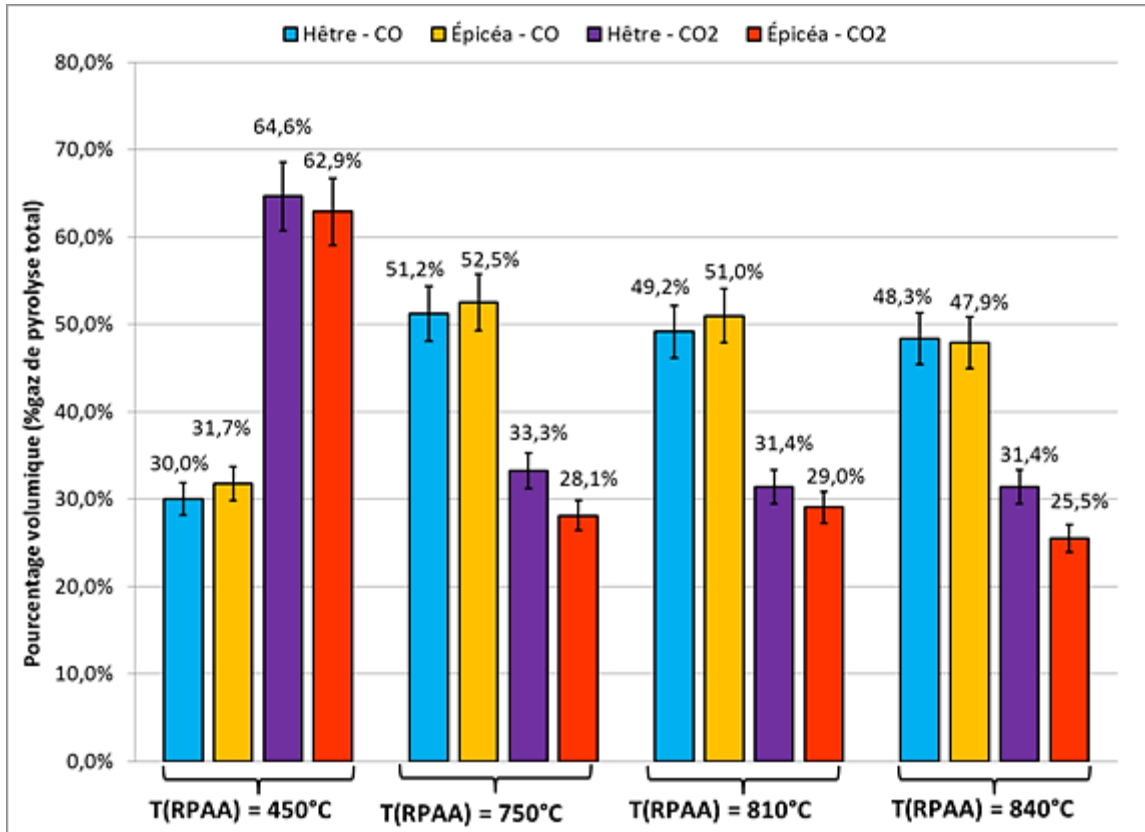


Figure 42. Fraction volumique du monoxyde et du dioxyde de carbone sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

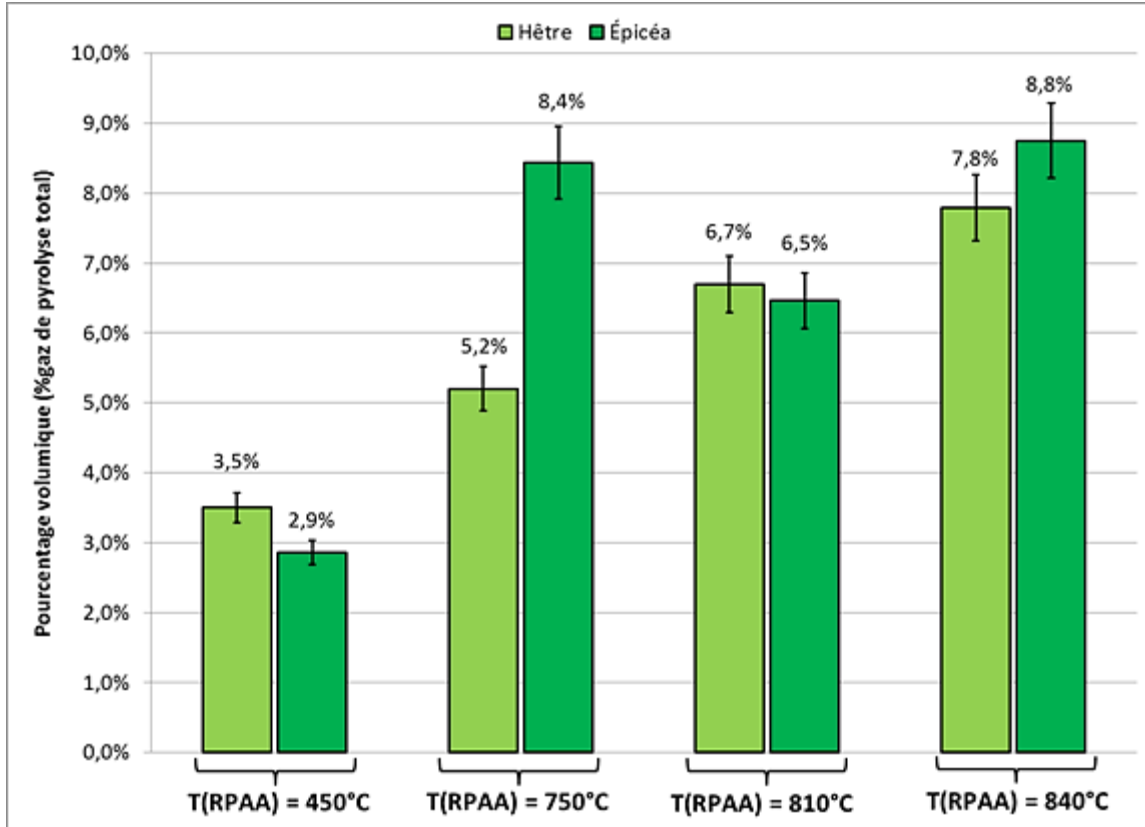


Figure 43. Fraction volumique du méthane sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

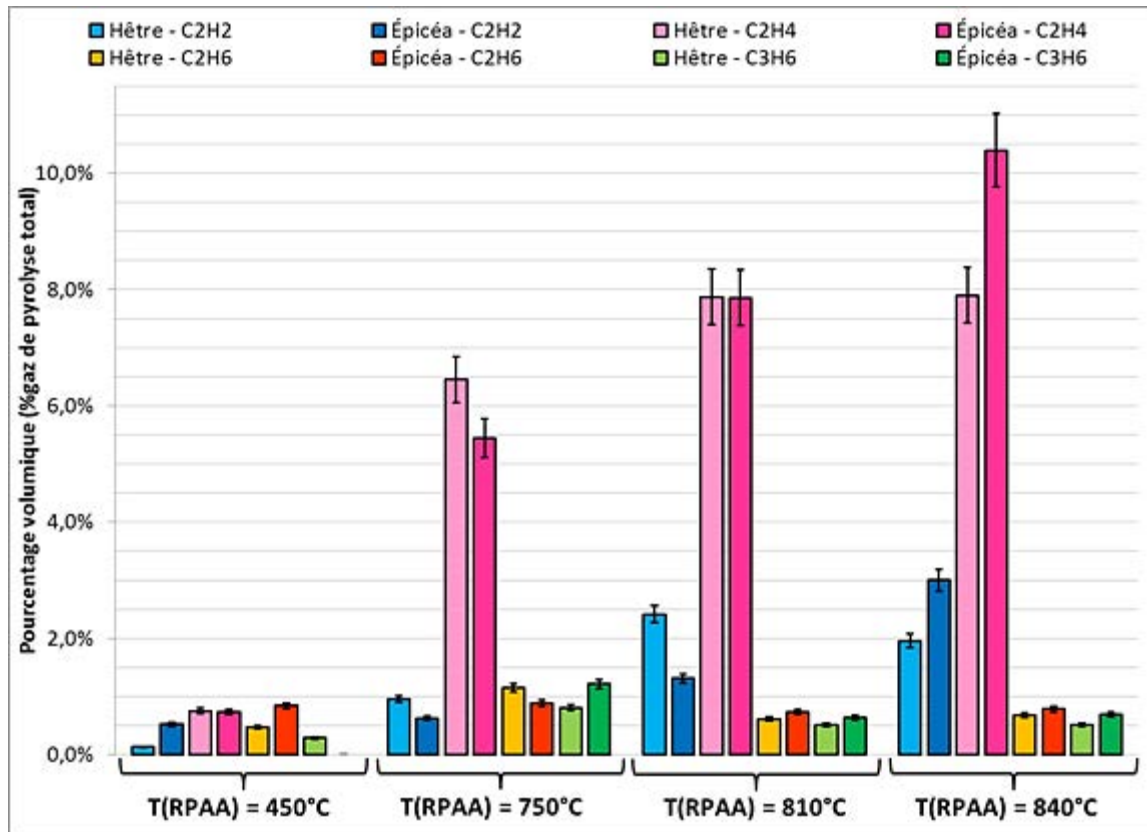


Figure 44. Fraction volumique des hydrocarbures détectés (C_2 & C_3) sur la totalité des gaz de pyrolyse lors des expériences menées sur le montage RP-RPAA.

ANNEXE X. Calcul de la perte d'eau dans les condenseurs dans le montage four tubulaire et RPAA

Dans le chapitre III, partie 4.2, nous faisons l'hypothèse que les faibles rendements en eau que nous obtenons sont en partie dus à l'évaporation d'une partie de l'eau présente dans les condenseurs.

Le débit et la température du gaz issu des réacteurs sont importants (4 NL/min à 450°C minimum), nous pouvons supposer que le gaz a le temps de se refroidir que jusqu'à -4°C dans les condenseurs. Cette température est prise arbitrairement et permet uniquement de donner un ordre d'idée de la quantité d'eau qui s'est évaporée ou sublimée des condenseurs.

Les pressions de vapeur saturante pour l'eau liquide et la glace sont données dans les figures 47 et 48. Nous pouvons constater que les phénomènes de sublimation et d'évaporation se produisent à une pression de vapeur saturante (P_i), à -4°C, de 437,3 Pa (3,28 mmHg) et 454,6 Pa (3,41 mmHg) respectivement.

Nous pouvons calculer à pression atmosphérique (P_{tot}) la fraction molaire de vapeur d'une substance pure, y_i (où i représente l'eau).

$$y_i = \frac{P_i}{P_{total}} \quad (A-21)$$

Alors, nous en déduisons la fraction d'eau qui se sublime et celle qui s'évapore à -4°C.

$$y_{H_2O, evaporation} = \frac{454,6}{10^5} = 4,6 \cdot 10^{-3} \quad (A-22)$$

$$y_{H_2O, sublimation} = \frac{437,3}{10^5} = 4,4 \cdot 10^{-3} \quad (A-23)$$

À partir de la fraction molaire de vapeur, nous pouvons estimer la quantité d'eau perdue par minute en fonction du débit gazeux imposé.

$$Q_{H_2O} = Q_{total} y_{H_2O} \quad (A-24)$$

D'où

$$Q_{H_2O, evaporation} = \frac{1,61l}{min} 4,6 \cdot 10^{-3} = 7,4 \cdot 10^{-3} L/min \quad (A-25)$$

$$Q_{water, sublimation} = \frac{1,61l}{min} 4,4 \cdot 10^{-3} = 7,1 \cdot 10^{-3} L/min \quad (A-26)$$

Soit,

$$Q_{H_2O, evaporation} = \frac{7,4 \cdot 10^{-3}}{1} \times \frac{18}{22,4} = 6,0 \cdot 10^{-3} g/min \quad (A-27)$$

$$Q_{H_2O, sublimation} = \frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{1} \times \frac{18}{22,4} = 5,7 \cdot 10^{-3} g/min \quad (A-28)$$

Nous pouvons remonter à la quantité d'eau moyenne perdue pour une expérience de 5 minutes.

$$Q_{H_2O, \text{évaporation totale}} = \frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{1} \times 5 = 3,0 \cdot 10^{-2} g \quad (\text{A-29})$$

$$Q_{H_2O, \text{sublimation totale}} = \frac{5,7 \cdot 10^{-3}}{1} \times 5 = 2,9 \cdot 10^{-2} g \quad (\text{A-30})$$

À partir de ce calcul, nous pouvons estimer la quantité d'eau évaporée ou sublimée selon nos hypothèses. Nous pouvons ajouter environ 60 mg d'eau à la masse d'eau totale. Il faut savoir que la masse moyenne d'eau trouvée dans les huiles est comprise entre 30 et 40 mg. Si nous ajoutons cette masse théorique, les rendements en eau augmentent et seraient alors plus en accord avec ceux de Authier [2010].

Tableau 23. Rendements expérimentaux et recalculés en eau des vapeurs condensables pour les expériences de pyrolyse sur le four tubulaire combiné au RPAA (% biomasse sèche).

Biomasse	Résultats expérimentaux	Résultats comprenant l'eau qui se serait évaporée ou sublimée
Hêtre	4,92 %	12 %
	8,98 %	22 %
Épicéa	5,40 %	16 %

Evidemment ces résultats sont fortement dépendants de l'hypothèse sur la température de sortie des gaz. Ils nous montrent qu'il est important de bien dimensionner le condenseur pour s'assurer d'une condensation efficace des composés volatils.

t, °C	mmHg									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
-14	1.361	1.348	1.336	1.324	1.312	1.300	1.288	1.276	1.264	1.253
-13	1.490	1.477	1.464	1.450	1.437	1.424	1.411	1.399	1.386	1.373
-12	1.632	1.617	1.602	1.588	1.574	1.559	1.546	1.532	1.518	1.504
-11	1.785	1.769	1.753	1.737	1.722	1.707	1.691	1.676	1.661	1.646
-10	1.950	1.934	1.916	1.899	1.883	1.866	1.849	1.833	1.817	1.800
-9	2.131	2.112	2.093	2.075	2.057	2.039	2.021	2.003	1.985	1.968
-8	2.326	2.306	2.285	2.266	2.246	2.226	2.207	2.187	2.168	2.149
-7	2.537	2.515	2.493	2.472	2.450	2.429	2.408	2.387	2.367	2.346
-6	2.765	2.742	2.718	2.695	2.672	2.649	2.626	2.603	2.581	2.559
-5	3.013	2.987	2.962	2.937	2.912	2.887	2.862	2.838	2.813	2.790
-4	3.280	3.252	3.225	3.198	3.171	3.144	3.117	3.091	3.065	3.039
-3	3.568	3.539	3.509	3.480	3.451	3.422	3.393	3.364	3.336	3.308
-2	3.880	3.848	3.816	3.785	3.753	3.722	3.691	3.660	3.630	3.599
-1	4.217	4.182	4.147	4.113	4.079	4.045	4.012	3.979	3.946	3.913
-0	4.579	4.542	4.504	4.467	4.431	4.395	4.359	4.323	4.287	4.252

Figure 45. Pression de vapeur saturante pour la sublimation de l'eau sous forme de glace entre -14°C et 0°C⁴⁶.

⁴⁶ <http://www.jackzavaleta.galeon.com/presionvapor.pdf> (02/2012).

$t, ^\circ\text{C}$	mmHg									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
-15	1.436	1.425	1.414	1.402	1.390	1.379	1.368	1.356	1.345	1.334
-14	1.560	1.547	1.534	1.522	1.511	1.497	1.485	1.472	1.460	1.449
-13	1.691	1.678	1.665	1.651	1.637	1.624	1.611	1.599	1.585	1.572
-12	1.834	1.819	1.804	1.790	1.776	1.761	1.748	1.734	1.720	1.705
-11	1.987	1.971	1.955	1.939	1.924	1.909	1.893	1.878	1.863	1.848
-10	2.149	2.134	2.116	2.099	2.084	2.067	2.050	2.034	2.018	2.001
-9	2.326	2.307	2.289	2.271	2.254	2.236	2.219	2.201	2.184	2.167
-8	2.514	2.495	2.475	2.456	2.437	2.418	2.399	2.380	2.362	2.343
-7	2.715	2.695	2.674	2.654	2.633	2.613	2.593	2.572	2.553	2.533
-6	2.931	2.909	2.887	2.866	2.843	2.822	2.800	2.778	2.757	2.736
-5	3.163	3.139	3.115	3.092	3.069	3.046	3.022	3.000	2.976	2.955
-4	3.410	3.384	3.359	3.334	3.309	3.284	3.259	3.235	3.211	3.187
-3	3.673	3.647	3.620	3.593	3.567	3.540	3.514	3.487	3.461	3.436
-2	3.956	3.927	3.898	3.871	3.841	3.813	3.785	3.757	3.730	3.702
-1	4.258	4.227	4.196	4.165	4.135	4.105	4.075	4.045	4.016	3.986
-0	4.579	4.546	4.513	4.480	4.448	4.416	4.385	4.353	4.320	4.289

Figure 46. Pression de vapeur saturante pour l'évaporation de l'eau sous forme de glace entre -15°C et 0°C .

ANNEXE XI. Résultats de simulation du modèle de pyrolyse

Les résultats qui sont présentés ci-après ne représentent pas une liste exhaustive des fichiers expérimentaux utilisés pour l'optimisation. Pour les expériences de demi-pyrolyse, il n'y a pas eu d'analyse des gaz, nous nous sommes limités à la mesure du rendement en résidu et en charbon. Il n'est donc pas pertinent de comparer les valeurs des titres en gaz ainsi que les rendements en gaz et en vapeurs condensables. De même, nous n'avons pas réalisé de mesure de la teneur en eau des vapeurs condensables à 60 kW/m², c'est pourquoi la valeur expérimentale présentée est nulle. La composition du résidu n'a pas été analysé à 60 kW/m².

1. Bois de hêtre

1.1. Résultats du modèle optimisés

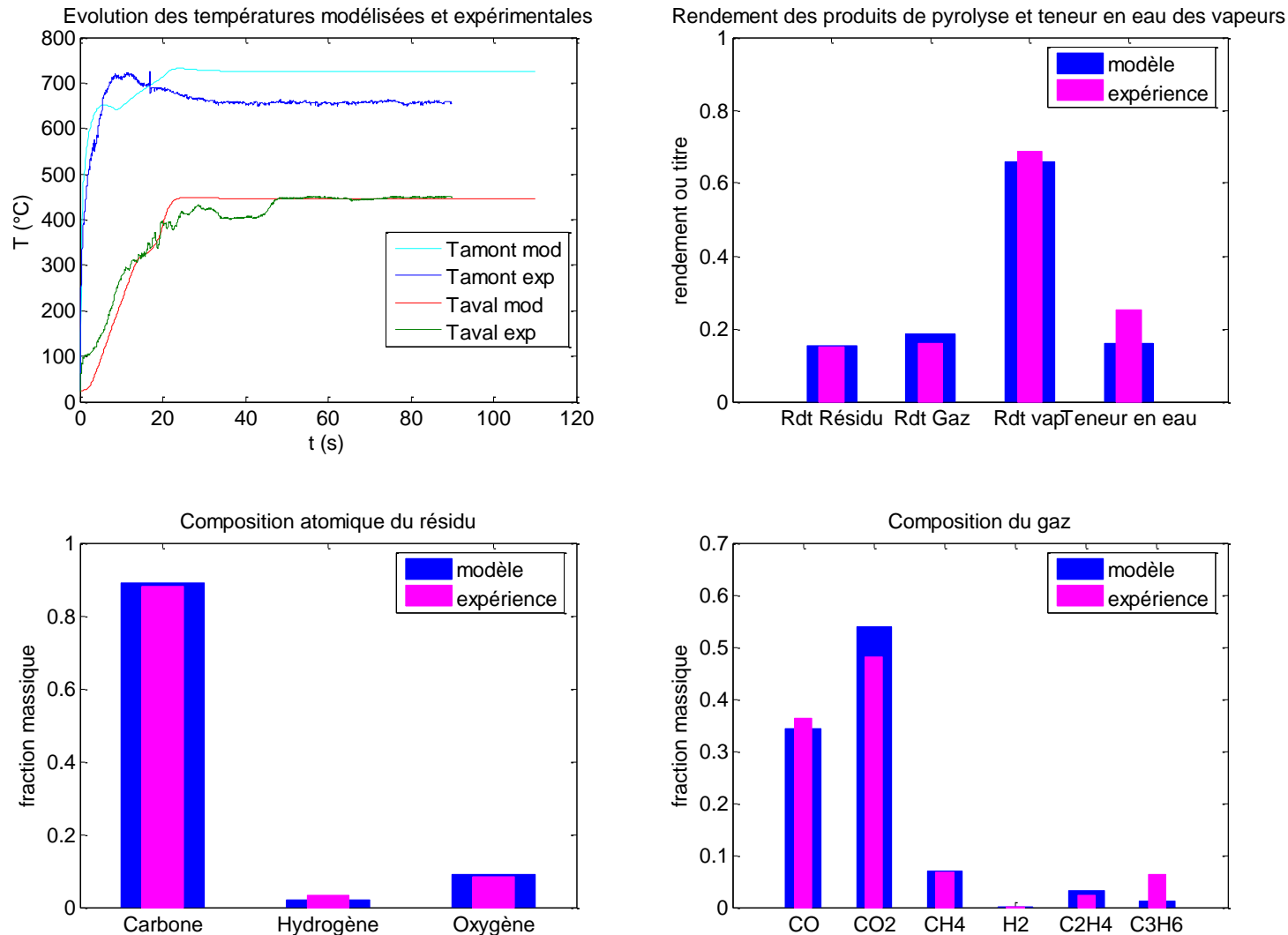


Figure 47. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

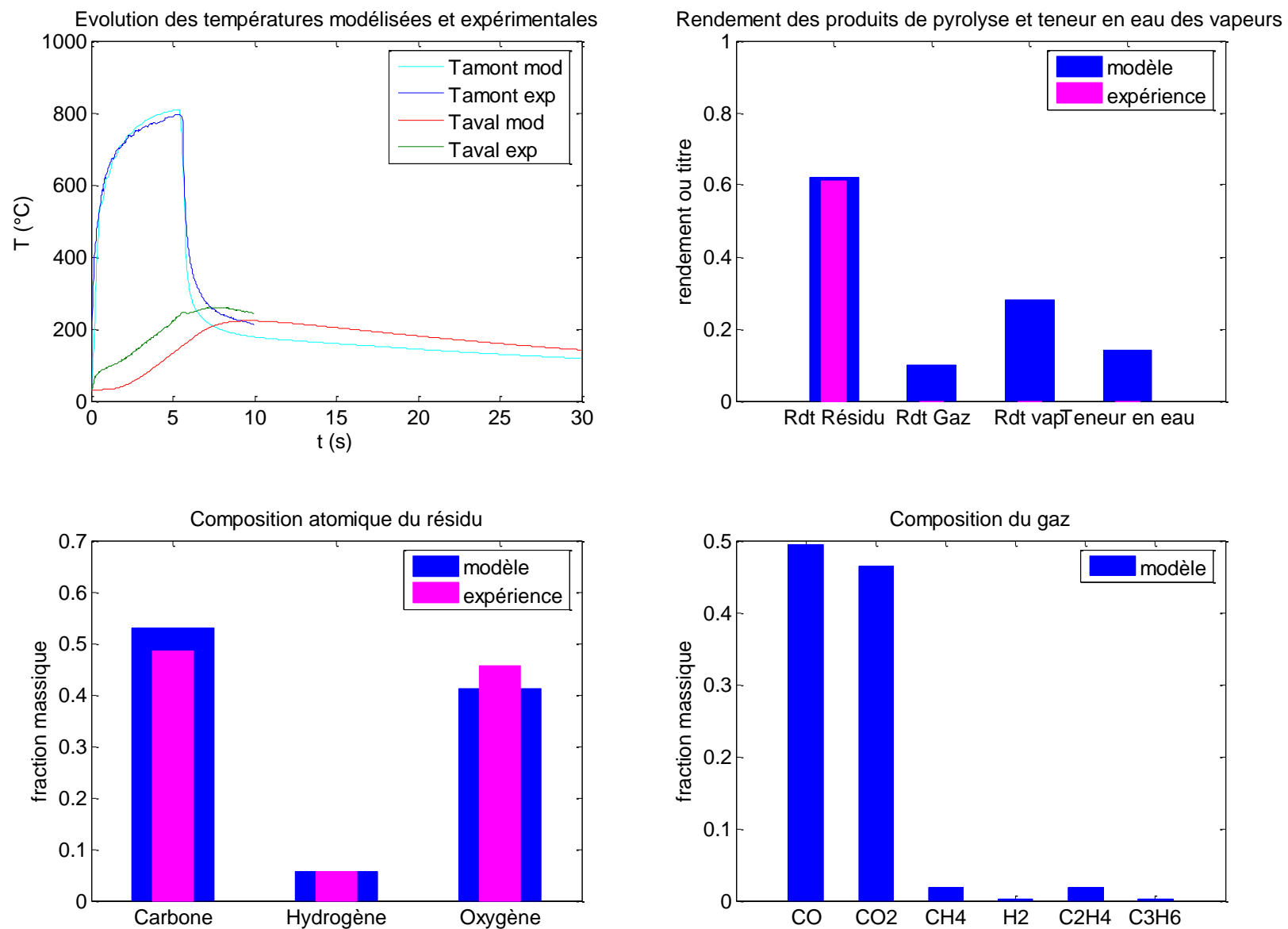


Figure 48. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de demi-pyrolyse dans les mêmes conditions.

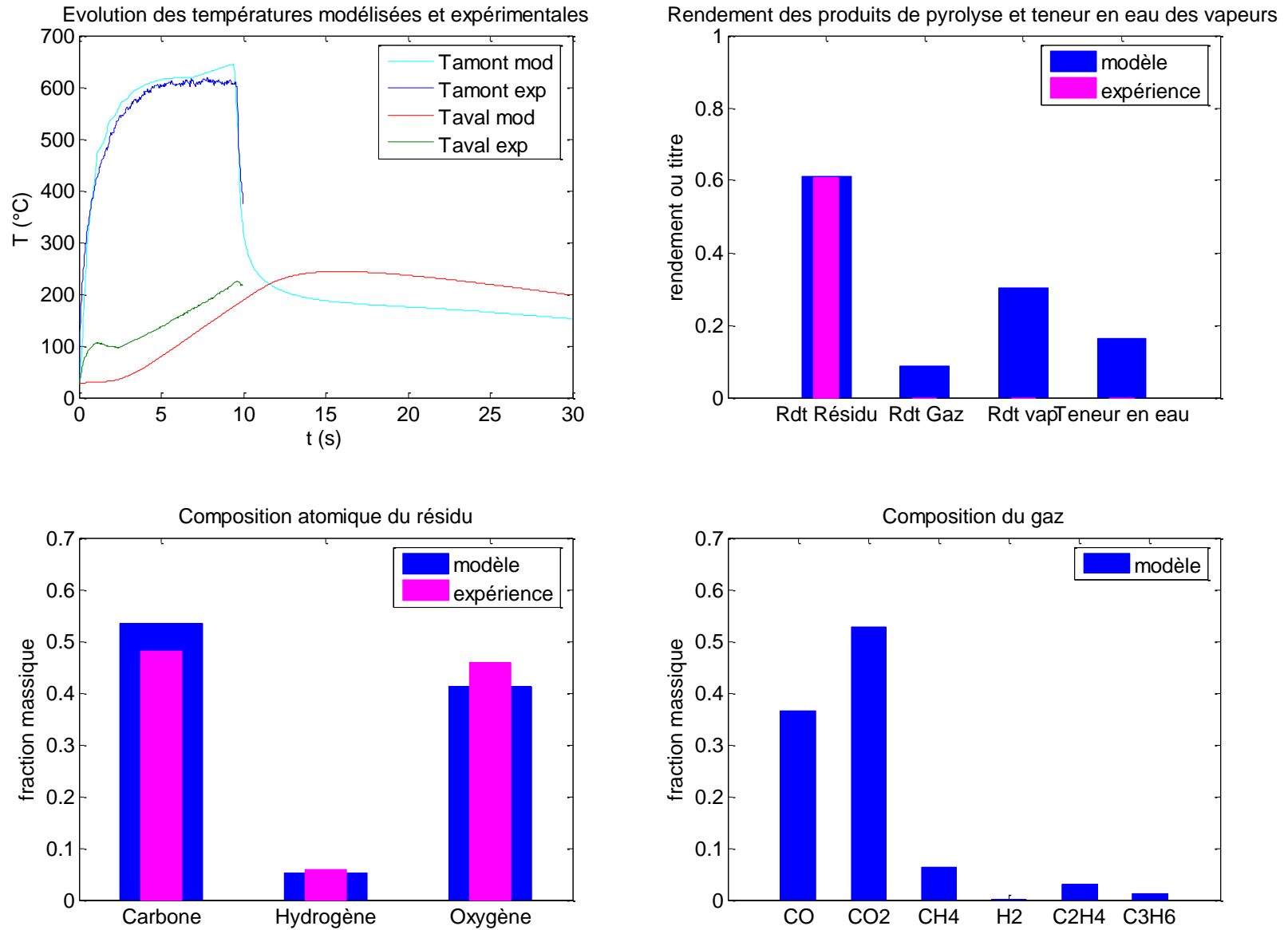


Figure 49. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de demi-pyrolyse dans les mêmes conditions.

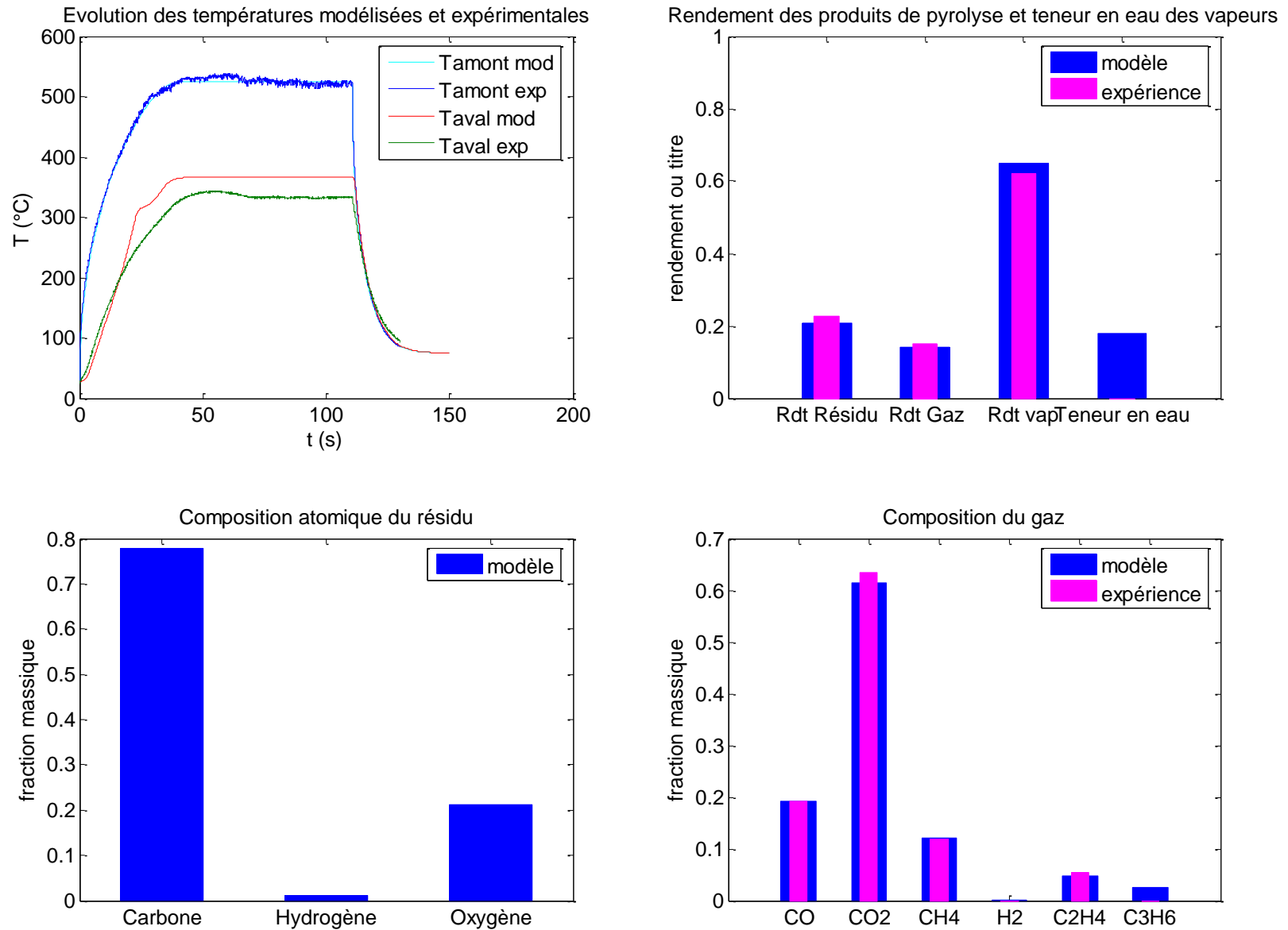


Figure 50. Résultats de modélisation pour les conditions à 60 KW/m² comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

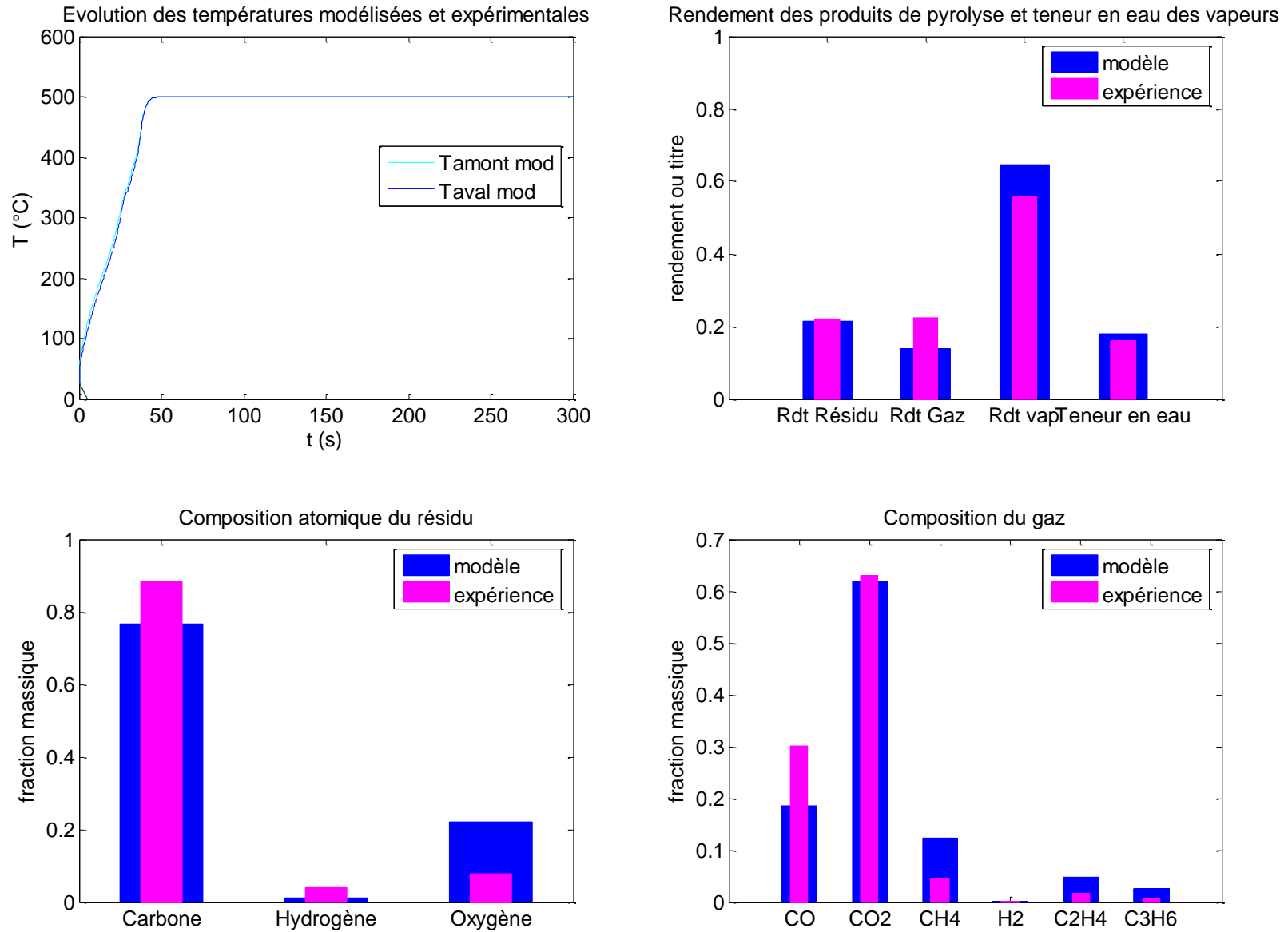
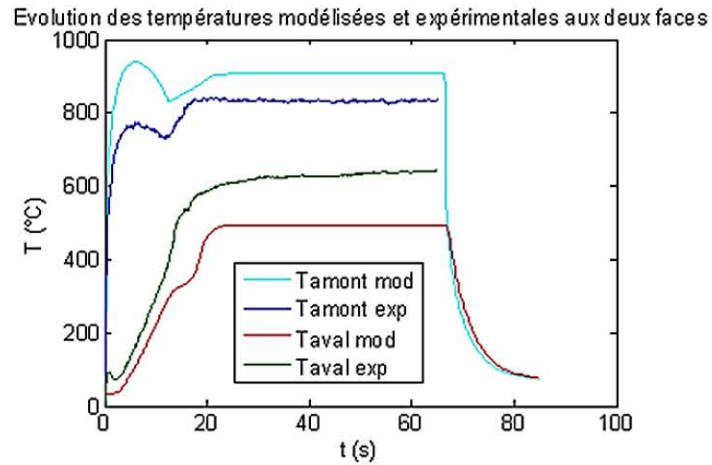


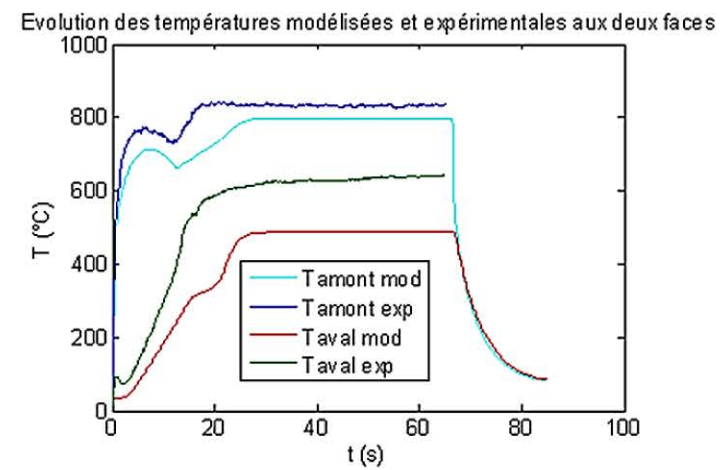
Figure 51. Résultats de modélisation dans le RP à 500°C comparés à une expérience de pyrolyse dans le RP.

1.2. Étude paramétrique

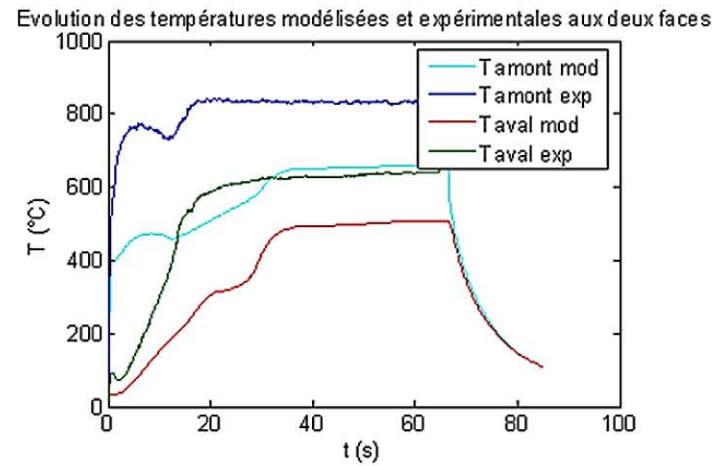
$d_{\text{pore}}/2$



$d_{\text{pore}} * 2$



$d_{\text{pore}} * 10$



$\lambda_b = 0,6$

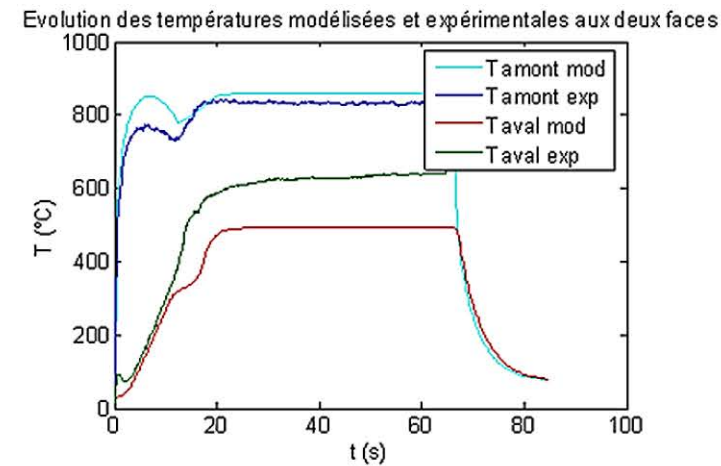
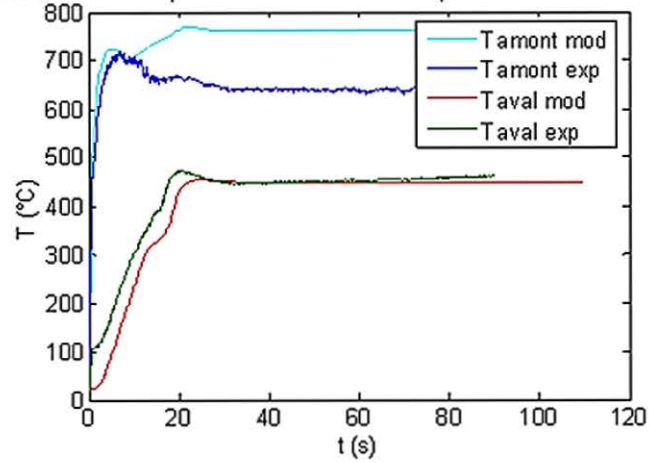


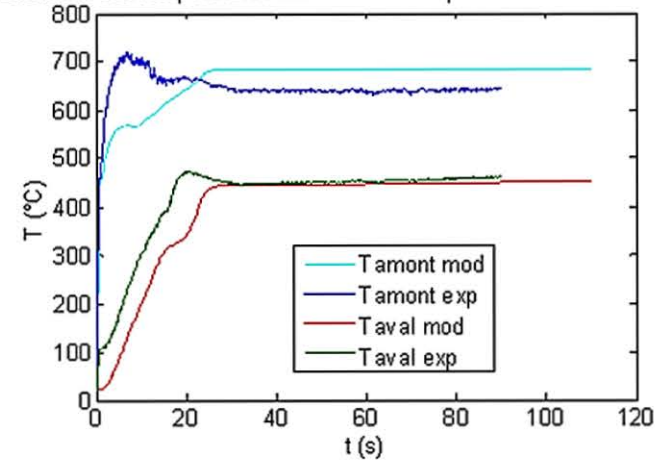
Figure 52. Résultats de l'étude paramétrique pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

$d_{\text{pore}}/2$

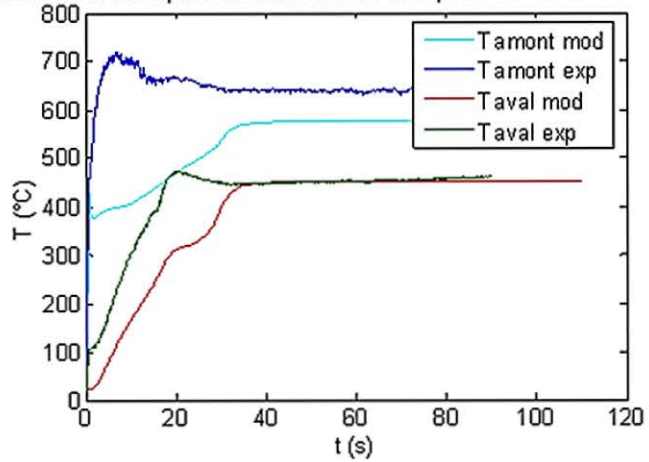
Evolution des températures modélisées et expérimentales aux deux faces

 $d_{\text{pore}} * 2$

Evolution des températures modélisées et expérimentales aux deux faces

 $d_{\text{pore}} * 10$

Evolution des températures modélisées et expérimentales aux deux faces

 $\lambda_b = 0,6$

Evolution des températures modélisées et expérimentales aux deux faces

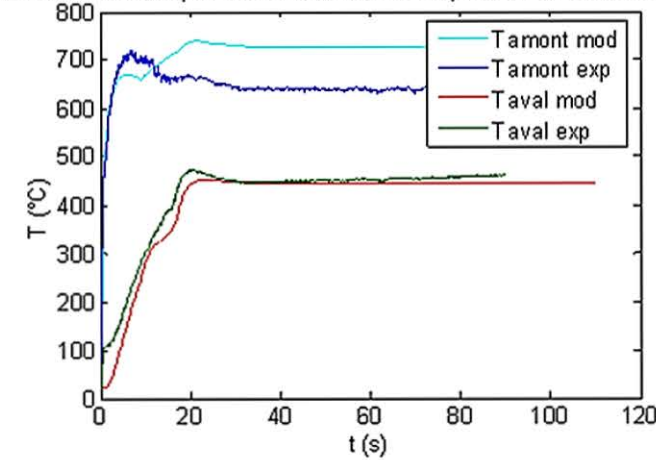
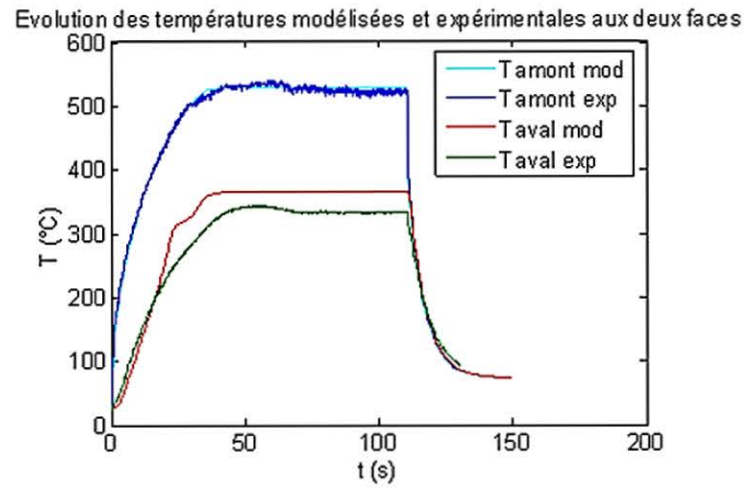
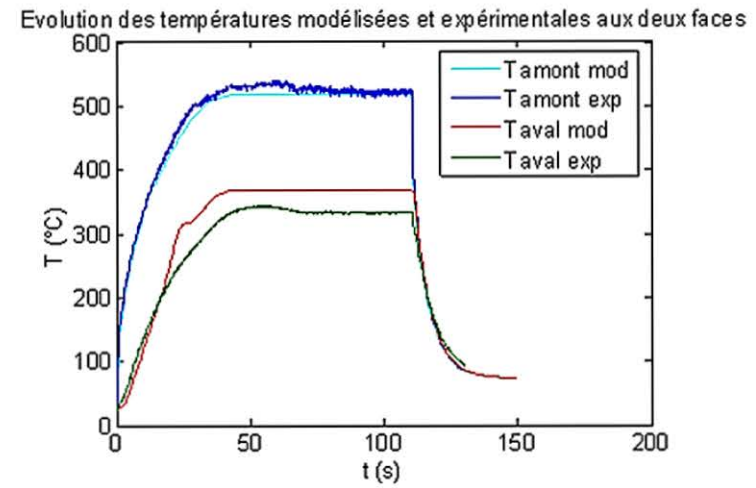


Figure 53. Résultats de l'étude paramétrique pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

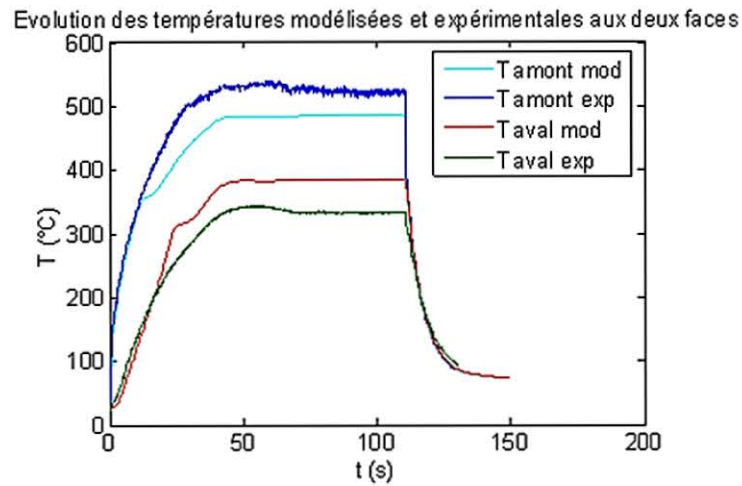
$d_{\text{pore}}/2$



$d_{\text{pore}} * 2$



$d_{\text{pore}} * 10$



$\lambda_b = 0,6$

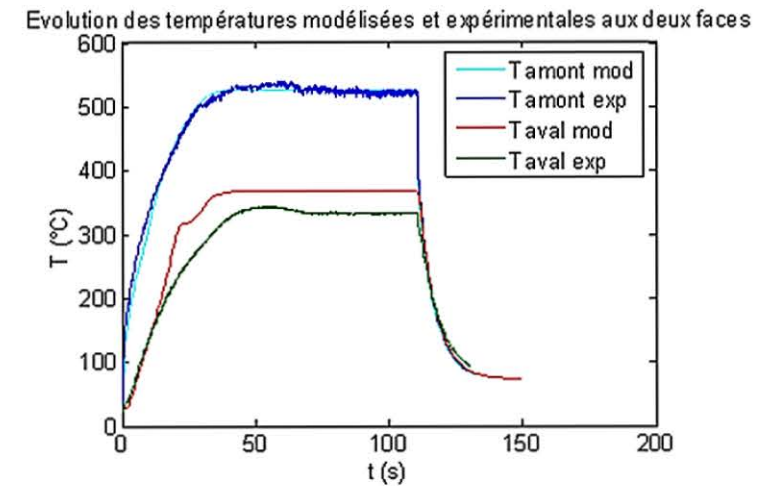


Figure 54. Résultats de l'étude paramétrique pour les conditions à 60 kW/m^2 comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

2. Bois d'épicéa

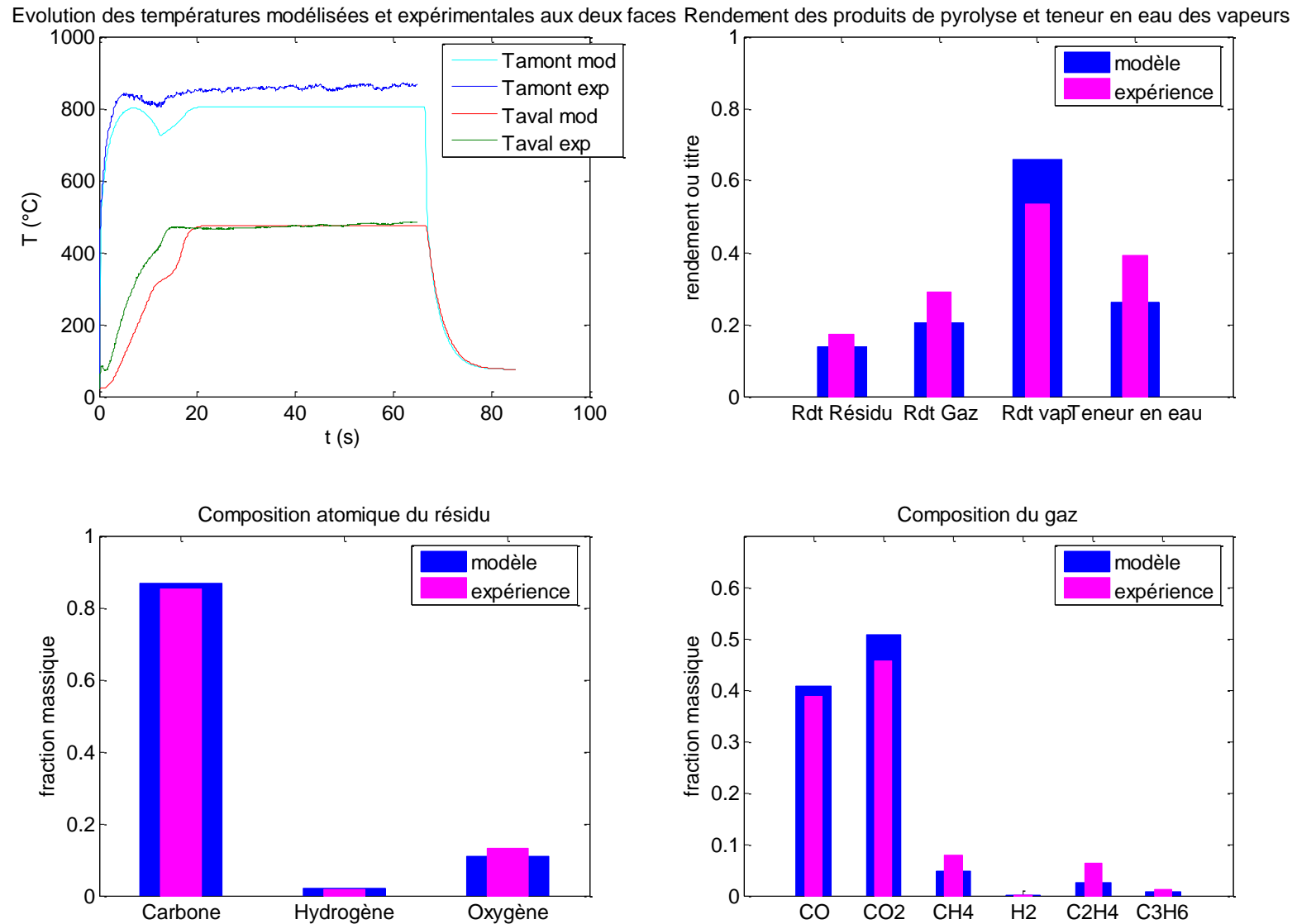


Figure 55. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

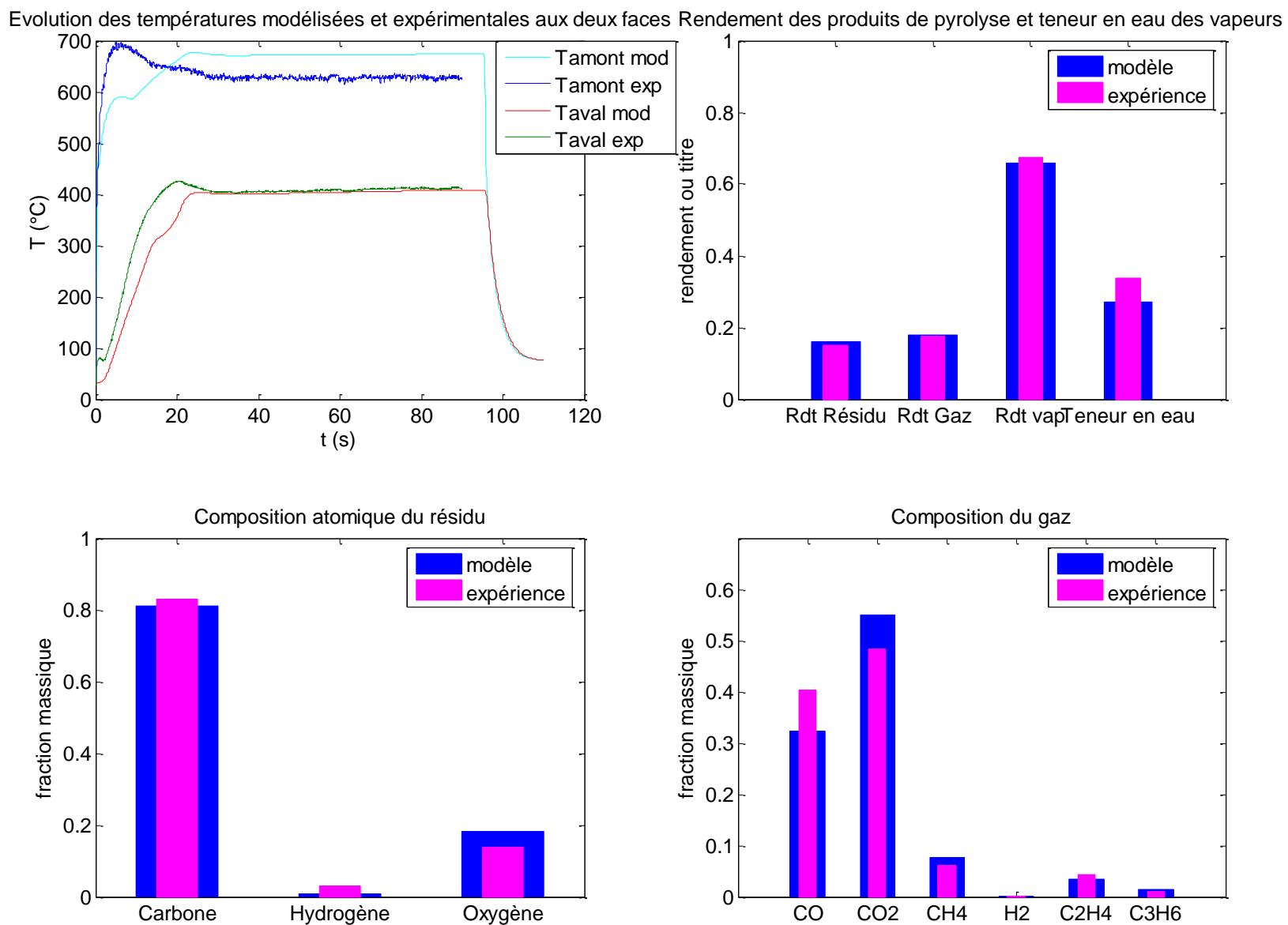


Figure 56. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

Evolution des températures modélisées et expérimentales aux deux faces Rendement des produits de pyrolyse et teneur en eau des vapeurs

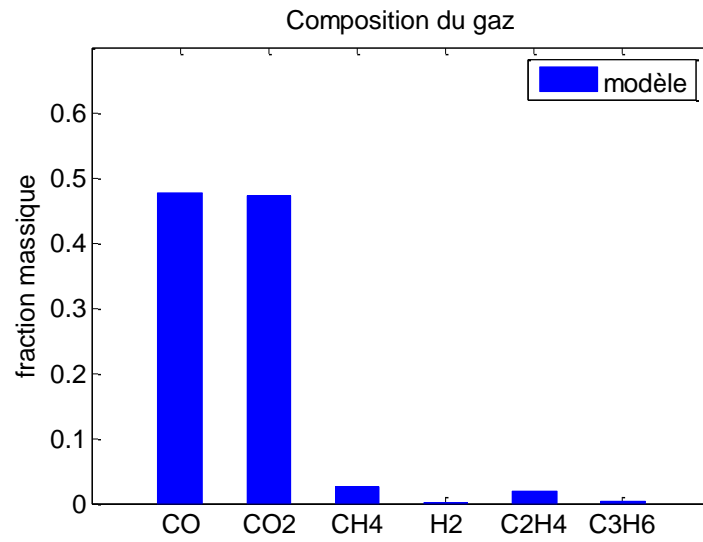
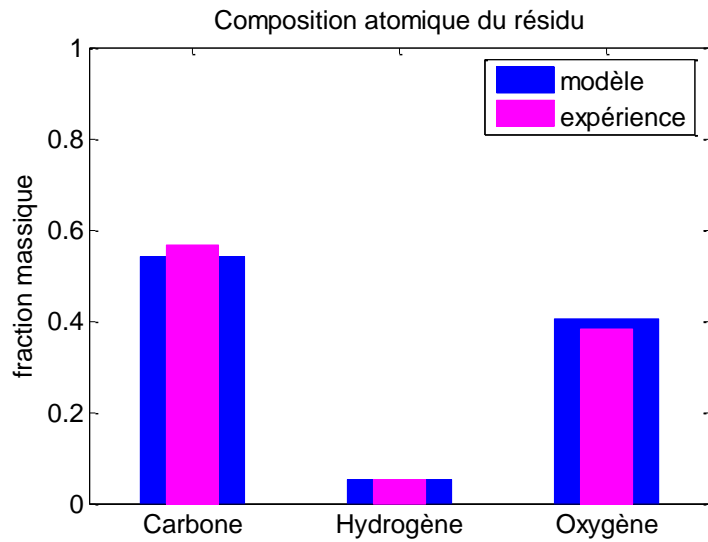
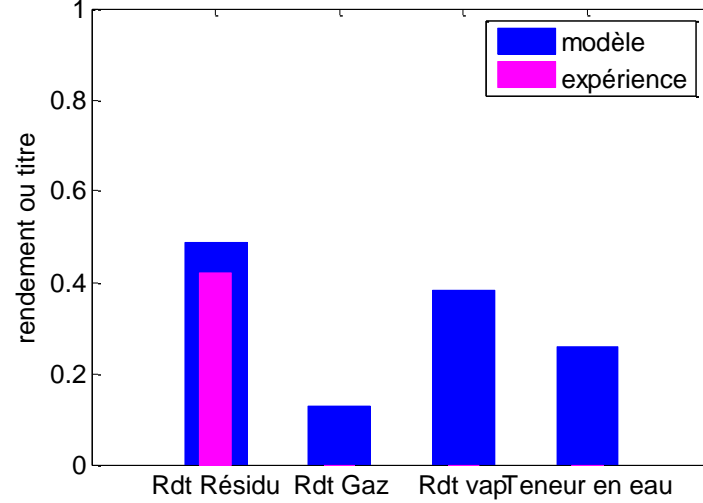
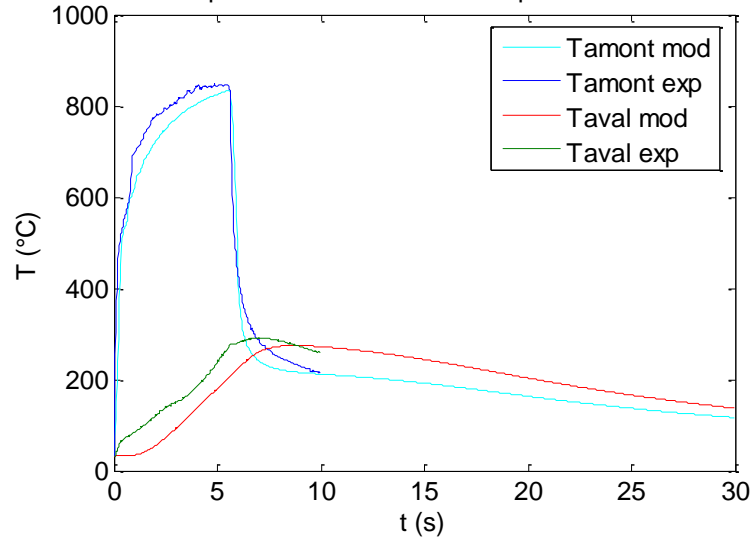


Figure 57. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 850^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de demi-pyrolyse dans les mêmes conditions.

Evolution des températures modélisées et expérimentales aux deux faces Rendement des produits de pyrolyse et teneur en eau des vapeurs

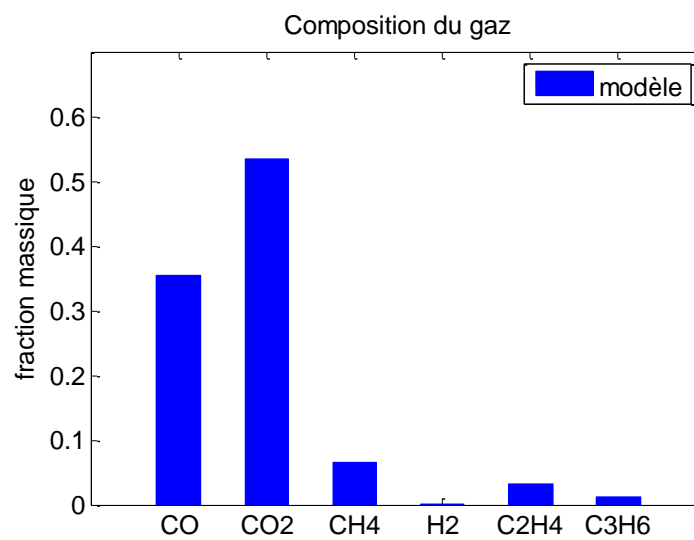
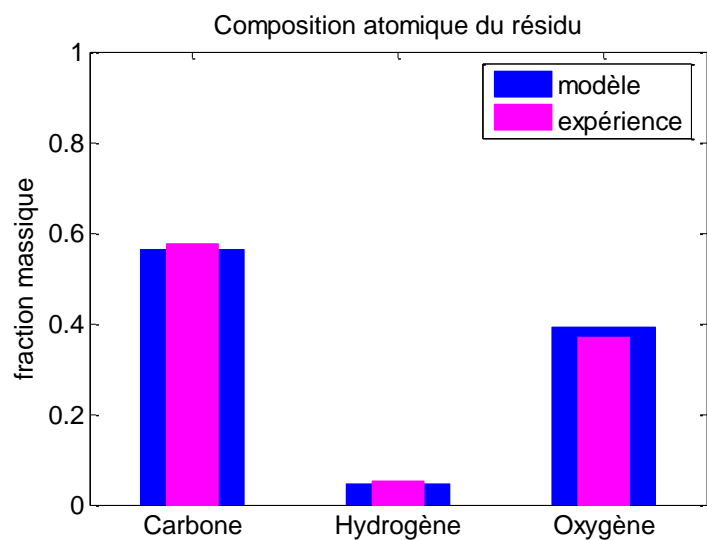
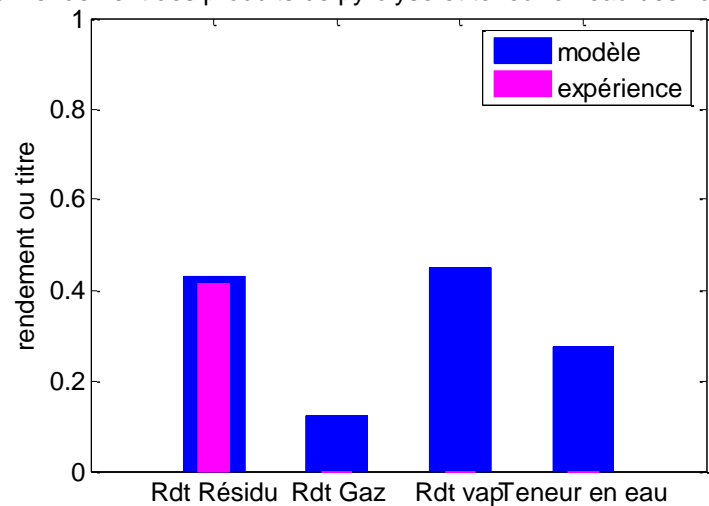
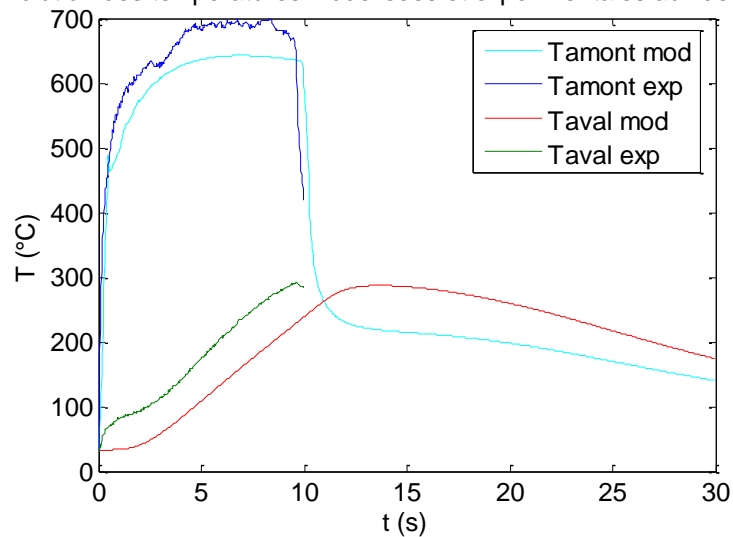


Figure 58. Résultats de modélisation pour les conditions à $T(\text{gazéifieur}) = 700^\circ\text{C}$ comparés à une expérience de demi-pyrolyse dans les mêmes conditions.

Evolution des températures modélisées et expérimentales aux deux faces Rendement des produits de pyrolyse et teneur en eau des vapeurs

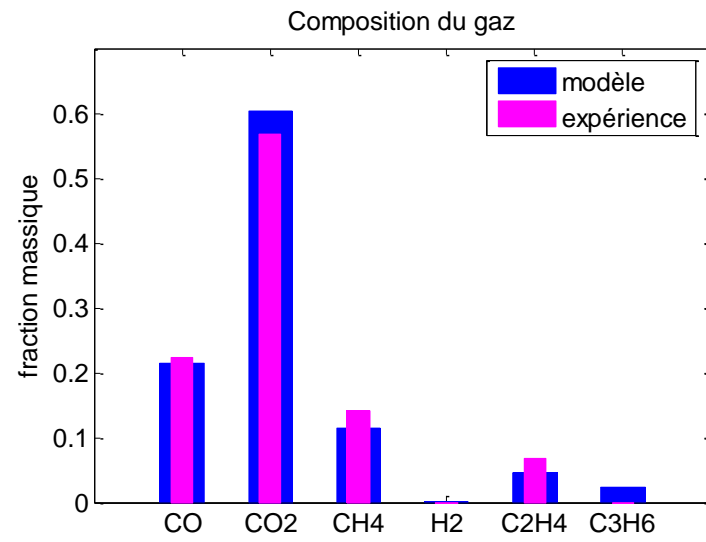
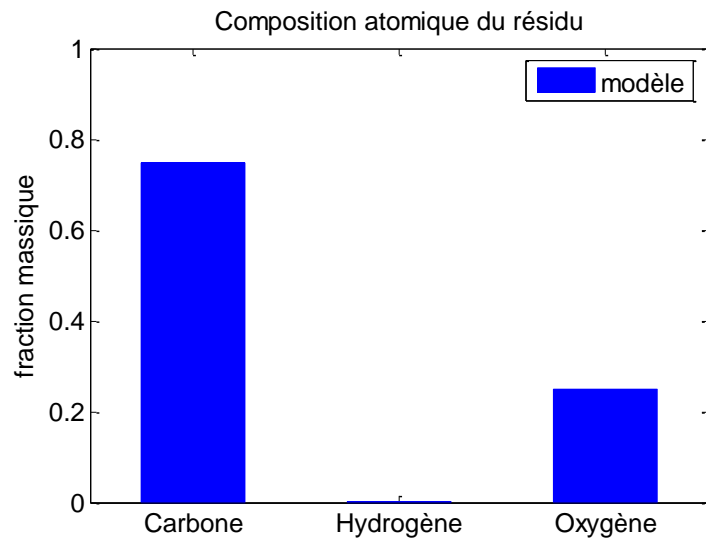
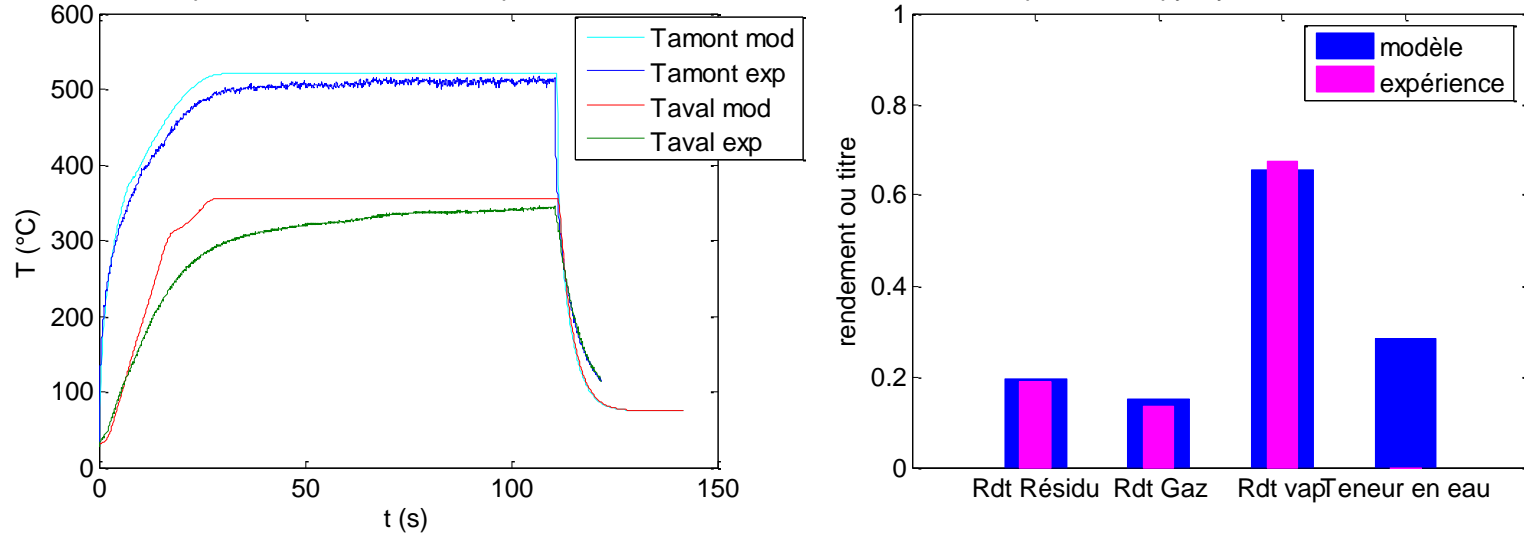


Figure 59. Résultats de modélisation pour les conditions à 60 KW/m² comparés à une expérience de pyrolyse totale dans les mêmes conditions.

ANNEXE XII. Calcul du bilan atomique des expériences de pyrolyse-craquage menées sur le montage du four tubulaire-RPAA

Les expériences utilisées pour les bilans atomiques sont marquées d'un astérisque rouge dans le chapitre III, partie III.2.2.1.

1. Bilan massique et atomiques sur le bois d'épicéa : composition des vapeurs organiques utilisées dans le modèle de pyrolyse

Tableau 24. Bilans massiques et bilans atomiques (sur biomasse sèche sans cendres) d'une expérience de pyrolyse et de craquage d'épicéa sur le four tubulaire de pyrolyse combiné au RPAA.

Pyrolyse à 550°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%biomasse sèche)			
Gaz	17,38%	6,16%	0,36%	10,86%
Goudrons primaires	54,86%	24,28%	4,04%	26,54%
Vapeurs condensables (partie organique)	55,49%	24,66%	4,08%	26,75%
H ₂ O	5,40%	0,00%	0,60%	4,80%
Charbon	21,73%	17,73%	0,69%	3,31%
Biomasse	-	48,56	5,73	45,71
Titre massique				
Vapeurs condensables (partie organique)	Présente étude	44,44%	7,35%	48,21%
	Mauviel et al. [2009]	51,0% ±1	6,7% ±0,5	40,9% ±4

Pyrolyse à 550°C + Craquage à 840°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%biomasse sèche)			
Gaz	58,30%	25,79%	3,70%	28,81%
Goudrons secondaires et tertiaires	2,19%	2,00%	0,16%	0,02%
H ₂ O	17,79%	0,00%	1,98%	15,81%
Charbon	21,73%	17,73%	0,69%	3,31%
Somme	100,00%	45,53%	6,53%	47,94%
Titre massique				
Biomasse		48,56	5,73	45,71

Craquage à 840°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%vapeurs organiques de pyrolyse)			
Gaz	73,74%	35,37%	6,02%	32,35%
Goudrons secondaires et tertiaires	3,84%	3,55%	0,29%	0,00%
H ₂ O	22,32%	0,00%	2,48%	19,84%
Somme	99,90%	38,92%	8,79%	52,19%
Titre massique				
Vapeurs condensables (partie organique)	Présente étude	44,44%	7,35%	48,21%
	Mauviel et al. [2009]	51,0% ±1	6,7% ±0,5	40,9% ±4

En corrigeant le rendement en eau (Tableau 25), la composition en carbone des vapeurs primaires obtenue est supérieure à celle de Mauviel et al [2009] et que celle obtenue dans le tableau 24.

Tableau 25. Bilans massiques et bilans atomiques (sur biomasse sèche sans cendres) d'une expérience de pyrolyse et de craquage d'épicéa sur le four tubulaire de pyrolyse combiné au RPAA après estimations du rendement en eau dans l'expérience de pyrolyse.

Pyrolyse à 550°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%biomasse sèche)			
Gaz	17,38%	6,16%	0,36%	10,86%
Goudrons primaires	42,47%	24,28%	2,67%	15,53%
Vapeurs condensables (partie organique)	43,11%	24,66%	2,70%	15,74%
H ₂ O	17,79%	0,00%	1,98%	15,81%
Charbon	21,73%	17,73%	0,69%	3,31%
Biomasse	-	48,56%	5,73%	45,71%
Titre massique				
Vapeurs condensables (partie organique)	Présente étude	57,21%	6,27%	36,52%
	Mauviel et al. [2009]	51,0% ±1	6,7% ±0,5	40,9% ±4

Craquage à 840°C				
Produits	Rendement massique	C	H	O
	(%vapeurs organiques de pyrolyse)			
Gaz	94,93%	45,54%	7,75%	41,65%
Goudrons secondaires et tertiaires	4,95%	4,57%	0,37%	0,00%
H ₂ O	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Somme	99,87%	50,10%	8,12%	41,65%

De plus, la somme des rendements du craquage est peu affectée par notre hypothèse. Il semble qu'il y ait une légère carence en molécule riche en carbone. Nous donc pouvons supposer qu'elle est directement due à l'erreur expérimentale inhérente dans nos calculs ou qu'il y ait des suies

(molécules carbonées) qui sont formées et qui ne sont pas prises en compte dans le bilan atomique final.

2. Résultats des compositions des vapeurs organiques

Les valeurs expérimentales qui sont présentées ici respectent les hypothèses qui sont énoncées dans le chapitre IV, partie IV.2.1 et que nous rappelons ci-après. Le rendement en eau des expériences de pyrolyse est celui trouvé expérimentalement, il n'est pas ajusté.

Les compositions atomiques utilisées sont celles de la biomasse sans cendres.

- Tous les bilans massiques (charbon + gaz + vapeurs condensables) des expériences de pyrolyse sont ramenés à 100% en ajustant sur les vapeurs condensables.
- Le rendement en charbon de l'expérience de craquage est considéré comme strictement égal à celui de l'expérience de pyrolyse. Les rendements sont corrigés à partir de cette hypothèse.
- Le rendement en eau des expériences de craquage est calculé comme étant la différence à 100%. Cela suppose que l'on mesure correctement l'ensemble des goudrons et gaz.

2.1. Bois de hêtre

Référence de l'expérience

RP-RPAA_550-450_G1_12-06-2013

Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
H ₂	0,0198%	0,0000%	0,0198%	0,0000%
CO ₂	14,0182%	3,8232%	0,0000%	10,1951%
CO	6,7197%	2,8799%	0,0000%	3,8398%
CH ₄	1,0234%	0,7675%	0,2558%	0,0000%
C ₂ H ₂	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
C ₂ H ₄	0,2333%	0,1999%	0,0333%	0,0000%
C ₂ H ₆	0,1344%	0,1075%	0,0269%	0,0000%
C ₃ H ₈	0,0310%	0,0254%	0,0056%	0,0000%
C ₃ H ₆	0,0310%	0,0266%	0,0044%	0,0000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,0774%	0,0484%	0,0032%
Alcool furfuryl	C ₅ H ₆ O ₂	0,0392%	0,0240%	0,0024%
Crotonolactone	C ₄ H ₄ O ₂	0,0461%	0,0263%	0,0022%
2-hydroxycyclopentan-2-en-1-one	C ₅ H ₆ O ₂	0,0907%	0,0555%	0,0056%
Gaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	0,1660%	0,1125%	0,0107%
HMF	C ₆ H ₆ O ₃	0,1170%	0,0668%	0,0056%
Ethyl gaiacol	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,0935%	0,0664%	0,0074%
Pyrocatechol 3-methyl	C ₇ H ₈ O ₂	0,0748%	0,0506%	0,0048%
Eugénol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,0227%	0,0166%	0,0017%
Lévoglucosane	C ₆ H ₁₀ O ₅	0,1757%	0,0781%	0,0108%
Autres	C _x H _y O _z '	47,0272%	20,6865%	3,4074%
H ₂ O		8,9800%	0,0000%	7,9822%
Charbon		20,8789%	18,4481%	1,6321%
Somme		100,0000%	47,5098%	5,6042%

Référence de l'expérience RP-RPAA_550-750_G1_21-05-2013

	Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
	H ₂	0,720%	0,000%	0,720%	0,000%
	CO ₂	20,137%	5,492%	0,000%	14,645%
	CO	31,072%	13,316%	0,000%	17,755%
	CH ₄	1,864%	1,398%	0,466%	0,000%
	C ₂ H ₂	0,333%	0,307%	0,026%	0,000%
	C ₂ H ₄	2,205%	1,890%	0,315%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,300%	0,240%	0,060%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,312%	0,267%	0,045%	0,000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,005%	0,003%	0,000%	0,002%
Benzène	C ₆ H ₆	0,728%	0,672%	0,056%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,005%	0,004%	0,000%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,017%	0,013%	0,001%	0,003%
Styrène	C ₈ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,009%	0,007%	0,001%	0,001%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,013%	0,008%	0,001%	0,003%
Indène	C ₉ H ₈	0,002%	0,002%	0,000%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,004%	0,004%	0,000%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,002%	0,002%	0,000%	0,000%
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	0,004%	0,004%	0,000%	0,000%
Benzocycloheptiene	C ₁₁ H ₁₀	0,003%	0,003%	0,000%	0,000%
	H ₂ O	21,387%	0,000%	2,376%	19,010%
	Charbon	20,879%	18,448%	0,799%	1,632%
	Somme	100,000%	42,081%	4,694%	55,534%

	Nom	Rendement massique (%vapeurs organiques de pyrolyse)	C	H	O
	H ₂	1,463%	0,000%	1,463%	0,000%
	CO ₂	12,778%	3,485%	0,000%	9,293%
	CO	50,859%	21,797%	0,000%	29,062%
	CH ₄	1,756%	1,317%	0,439%	0,000%
	C ₂ H ₂	0,695%	0,641%	0,053%	0,000%
	C ₂ H ₄	4,119%	3,530%	0,588%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,346%	0,277%	0,069%	0,000%
	C ₃ H ₈	-0,065%	-0,053%	-0,012%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,485%	0,415%	0,069%	0,000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,010%	0,006%	0,000%	0,003%
Benzène	C ₆ H ₆	1,520%	1,403%	0,117%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,010%	0,009%	0,001%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,036%	0,027%	0,002%	0,006%
Styrène	C ₈ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,019%	0,015%	0,001%	0,003%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,027%	0,018%	0,002%	0,007%
Indène	C ₉ H ₈	0,005%	0,005%	0,000%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,008%	0,008%	0,001%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,004%	0,004%	0,000%	0,000%
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	0,009%	0,008%	0,001%	0,000%
Benzocycloheptriene	C ₁₁ H ₁₀	0,007%	0,006%	0,000%	0,000%
	H ₂ O	25,911%	0,000%	2,879%	23,032%
	Somme	100,000%	32,918%	5,676%	61,406%
	Somme sans H ₂ O	74,089%	32,918%	2,797%	38,374%
	Kies Mauviel	-	51%	6%	43%

Référence de l'expérience

RP-RPAA_550-800_G1_10-06-2013

	Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
	H ₂	0,934%	0,000%	0,934%	0,000%
	CO ₂	21,832%	5,954%	0,000%	15,878%
	CO	33,382%	14,307%	0,000%	19,075%
	CH ₄	5,747%	4,310%	1,437%	0,000%
	C ₂ H ₂	2,073%	1,914%	0,159%	0,000%
	C ₂ H ₄	6,757%	5,792%	0,965%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,529%	0,423%	0,106%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,443%	0,380%	0,063%	0,000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,006%	0,004%	0,000%	0,002%
Benzène	C ₆ H ₆	1,073%	0,990%	0,083%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,070%	0,053%	0,004%	0,012%
Styrène	C ₈ H ₈	0,030%	0,027%	0,002%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,027%	0,021%	0,002%	0,004%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Indène	C ₉ H ₈	0,029%	0,027%	0,002%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,107%	0,100%	0,007%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	0,029%	0,027%	0,002%	0,000%
Benzocycloheptriene	C ₁₁ H ₁₀	0,016%	0,015%	0,001%	0,000%
	H ₂ O	6,037%	0,000%	0,671%	5,366%
	Charbon	20,879%	18,448%	0,799%	1,632%
	Somme	100,000%	52,793%	5,237%	41,970%

Nom	Rendement massique (%vapeurs organiques de pyrolyse)	C	H	O
H ₂	1,909%	0,000%	1,909%	0,000%
CO ₂	16,318%	4,450%	0,000%	11,868%
CO	55,684%	23,864%	0,000%	31,819%
CH ₄	9,865%	7,399%	2,466%	0,000%
C ₂ H ₂	4,330%	3,997%	0,333%	0,000%
C ₂ H ₄	13,625%	11,678%	1,946%	0,000%
C ₂ H ₆	0,824%	0,659%	0,165%	0,000%
C ₃ H ₈	-0,065%	-0,053%	-0,012%	0,000%
C ₃ H ₆	0,759%	0,651%	0,108%	0,000%
Furfural	C₅H₄O₂	-0,149%	-0,093%	-0,050%
Benzène	C₆H₆	2,240%	2,068%	0,000%
Toluène	C₇H₈	0,000%	0,000%	0,000%
Phénol	C₆H₆O	0,146%	0,112%	0,025%
Styrène	C₈H₈	0,062%	0,057%	0,000%
Crésol	C₇H₈O	0,057%	0,044%	0,008%
Méthoxy phénol	C₇H₁₀O₂	0,000%	0,000%	0,000%
Indène	C₉H₈	0,061%	0,057%	0,004%
Naphtalène	C₁₀H₈	0,223%	0,209%	0,014%
Méthylnaphtalène	C₁₁H₁₀	0,000%	0,000%	0,000%
Acénaphène	C₁₂H₁₀	0,061%	0,057%	0,004%
Benzocycloheptène	C₁₁H₁₀	0,034%	0,031%	0,002%
H₂O	-6,146%	0,000%	-0,683%	-5,463%
Somme	99,838%	55,188%	6,442%	38,208%
Somme sans H₂O	105,984%	55,188%	7,125%	43,671%
Kies Mauviel	-	51%	6%	43%

Référence de l'expérience

RP-RPAA_550-850_G1_27-05-2013

	Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
	H ₂	0,863%	0,000%	0,863%	0,000%
	CO ₂	19,432%	5,300%	0,000%	14,133%
	CO	30,353%	13,008%	0,000%	17,345%
	CH ₄	5,342%	4,006%	1,335%	0,000%
	C ₂ H ₂	1,324%	1,223%	0,102%	0,000%
	C ₂ H ₄	5,504%	4,717%	0,786%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,463%	0,370%	0,093%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,364%	0,312%	0,052%	0,000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,007%	0,005%	0,000%	0,002%
Benzène	C ₆ H ₆	0,862%	0,796%	0,066%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,024%	0,022%	0,002%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,016%	0,012%	0,001%	0,003%
Styrène	C ₈ H ₈	0,034%	0,031%	0,003%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,017%	0,013%	0,001%	0,002%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,011%	0,007%	0,001%	0,003%
Indène	C ₉ H ₈	0,065%	0,060%	0,004%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,009%	0,008%	0,001%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,007%	0,007%	0,000%	0,000%
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	0,005%	0,005%	0,000%	0,000%
Benzocycloheptriene	C ₁₁ H ₁₀	0,027%	0,025%	0,002%	0,000%
	H ₂ O	14,393%	0,000%	1,599%	12,794%
	Charbon	20,879%	18,448%	0,799%	1,632%
	Somme	100,000%	48,376%	5,711%	45,913%

Nom	Rendement massique (%vapeurs organiques de pyrolyse)	C	H	O
H ₂	1,761%	0,000%	1,761%	0,000%
CO ₂	11,307%	3,084%	0,000%	8,223%
CO	49,358%	21,153%	0,000%	28,204%
CH ₄	9,018%	6,764%	2,255%	0,000%
C ₂ H ₂	2,766%	2,553%	0,213%	0,000%
C ₂ H ₄	11,007%	9,435%	1,572%	0,000%
C ₂ H ₆	0,686%	0,549%	0,137%	0,000%
C ₃ H ₈	-0,065%	-0,053%	-0,012%	0,000%
C ₃ H ₆	0,696%	0,596%	0,099%	0,000%
Furfural	C₅H₄O₂	-0,146%	-0,092%	-0,049%
Benzène	C₆H₆	1,801%	1,662%	0,000%
Toluène	C₇H₈	0,050%	0,045%	0,000%
Phénol	C₆H₆O	0,033%	0,025%	0,006%
Styrène	C₈H₈	0,070%	0,065%	0,000%
Crésol	C₇H₈O	0,035%	0,027%	0,005%
Méthoxy phenol	C₇H₁₀O₂	0,023%	0,015%	0,006%
Indène	C₉H₈	0,135%	0,126%	0,000%
Naphtalène	C₁₀H₈	0,019%	0,018%	0,000%
Méthylnaphtalène	C₁₁H₁₀	0,015%	0,014%	0,000%
Acénaphène	C₁₂H₁₀	0,011%	0,010%	0,000%
Benzocycloheptriene	C₁₁H₁₀	0,056%	0,052%	0,000%
	H₂O	11,304%	0,000%	10,048%
	Somme	99,940%	46,049%	46,444%
	Somme sans H₂O	88,635%	46,049%	36,396%
Kies Mauviel	-	51%	6%	43%

1.1. Bois d'épicéa

Référence de l'expérience

RP-RPAA_550-450_G2_15-05-2013

Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
H ₂	0,092%	0,000%	0,092%	0,000%
CO ₂	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
CO	10,770%	2,937%	0,000%	7,833%
CH ₄	5,289%	2,267%	0,000%	3,023%
C ₂ H ₂	0,866%	0,649%	0,216%	0,000%
C ₂ H ₄	0,098%	0,091%	0,008%	0,000%
C ₂ H ₆	0,148%	0,127%	0,021%	0,000%
C ₃ H ₈	0,114%	0,091%	0,023%	0,000%
C ₃ H ₆	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
H ₂	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Furfural	C₅H₄O₂	0,054%	0,034%	0,018%
Alcool furfuryl	C₅H₆O₂	0,027%	0,017%	0,009%
Crotonolactone	C₄H₄O₂	0,032%	0,018%	0,012%
2-hydroxycyclopentan-2-en-1-one	C₅H₆O₂	0,064%	0,039%	0,021%
Gaiacol	C₇H₈O₂	0,116%	0,079%	0,030%
HMF	C₆H₆O₃	0,082%	0,047%	0,031%
Ethyl gaiacol	C₉H₁₂O₂	0,066%	0,047%	0,014%
Pyrocatechol 3-methyl	C₇H₈O₂	0,052%	0,035%	0,014%
Eugénol	C₁₀H₁₂O₂	0,016%	0,012%	0,003%
Lévoglucosane	C₆H₁₀O₅	0,123%	0,055%	0,061%
Autres	C_xH_yO_z'	54,861%	24,279%	26,539%
Total		55,494%	44,441%	48,207%
H₂O		0,000%	0,600%	4,800%
Charbon		17,732%	0,689%	3,307%
Somme		48,556%	5,730%	45,714%

Référence de l'expérience

RP-RPAA_550-750_G2_24-05-2013

	Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
	H ₂	1,578%	0,000%	1,578%	0,000%
	CO ₂	16,246%	4,431%	0,000%	11,816%
	CO	29,175%	12,503%	0,000%	16,671%
	CH ₄	5,152%	3,864%	1,288%	0,000%
	C ₂ H ₂	0,374%	0,345%	0,029%	0,000%
	C ₂ H ₄	2,992%	2,565%	0,427%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,493%	0,395%	0,099%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,604%	0,518%	0,086%	0,000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,024%	0,015%	0,001%	0,008%
Benzène	C ₆ H ₆	0,705%	0,651%	0,054%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,042%	0,039%	0,004%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,066%	0,050%	0,004%	0,011%
Styrène	C ₈ H ₈	0,013%	0,012%	0,001%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,031%	0,024%	0,002%	0,005%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,062%	0,024%	0,005%	0,016%
Indène	C ₉ H ₈	0,016%	0,015%	0,001%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,028%	0,026%	0,002%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	0,010%	0,009%	0,001%	0,000%
Benzocycloheptriene	C ₁₁ H ₁₀	0,010%	0,009%	0,001%	0,000%
	H ₂ O	20,650%	0,000%	2,294%	18,356%
	Charbon	21,728%	17,732%	0,563%	0,086%
	Somme	100,000%	43,227%	6,440%	46,968%

Nom	Rendement massique (%vapeurs organiques de pyrolyse)	C	H	O	
H ₂	2,678%	0,000%	2,678%	0,000%	
CO ₂	9,868%	2,691%	0,000%	7,177%	
CO	43,041%	18,446%	0,000%	24,595%	
CH ₄	7,723%	5,793%	1,931%	0,000%	
C ₂ H ₂	0,497%	0,459%	0,038%	0,000%	
C ₂ H ₄	5,125%	4,392%	0,732%	0,000%	
C ₂ H ₆	0,683%	0,546%	0,137%	0,000%	
C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	
C ₃ H ₆	1,089%	0,933%	0,156%	0,000%	
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	-0,054%	-0,034%	-0,002%	-0,018%
Benzène	C ₆ H ₆	1,271%	1,173%	0,098%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,077%	0,070%	0,007%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,118%	0,090%	0,008%	0,020%
Styrène	C ₈ H ₈	0,023%	0,021%	0,002%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,055%	0,043%	0,004%	0,008%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,112%	0,075%	0,009%	0,029%
Indène	C ₉ H ₈	0,029%	0,027%	0,002%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,051%	0,048%	0,003%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Acénaphtène	C ₁₂ H ₁₀	0,018%	0,017%	0,001%	0,000%
Benzocycloheptriene	C ₁₁ H ₁₀	0,018%	0,017%	0,001%	0,000%
	H ₂ O	27,481%	0,000%	3,053%	24,427%
	Somme	99,9022%	34,8076%	8,8568%	56,2378%
	Somme sans H ₂ O	72,4213%	34,8076%	5,8033%	31,8103%
	Kies Mauviel	-	51%	6%	43%

Référence de l'expérience **RP-RPAA_550-800_G2_13-06-2013_1**

	Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
	H ₂	1,447%	0,000%	1,447%	0,000%
	CO ₂	16,768%	4,573%	0,000%	12,195%
	CO	26,213%	11,234%	0,000%	14,979%
	CH ₄	3,284%	2,463%	0,821%	0,000%
	C ₂ H ₂	0,832%	0,768%	0,064%	0,000%
	C ₂ H ₄	3,876%	3,322%	0,554%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,377%	0,302%	0,075%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,315%	0,270%	0,045%	0,000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,016%	0,010%	0,001%	0,005%
Benzène	C ₆ H ₆	0,948%	0,875%	0,073%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,009%	0,008%	0,001%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,064%	0,049%	0,004%	0,011%
Styrène	C ₈ H ₈	0,019%	0,017%	0,001%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,022%	0,017%	0,002%	0,003%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Indène	C ₉ H ₈	0,022%	0,021%	0,002%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,297%	0,279%	0,019%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,009%	0,009%	0,001%	0,000%
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	0,025%	0,023%	0,002%	0,000%
Benzocycloheptriene	C ₁₁ H ₁₀	0,012%	0,011%	0,001%	0,000%
	H ₂ O	23,715%	0,000%	2,635%	21,080%
	Charbon	21,728%	17,732%	0,563%	0,086%
	Somme	100,000%	41,984%	6,308%	48,359%

	Nom	Rendement massique (%vapeurs organiques de pyrolyse)	C	H	O
	H ₂	2,441%	0,000%	2,441%	0,000%
	CO ₂	10,807%	2,947%	0,000%	7,860%
	CO	37,705%	16,159%	0,000%	21,546%
	CH ₄	4,359%	3,269%	1,090%	0,000%
	C ₂ H ₂	1,323%	1,221%	0,102%	0,000%
	C ₂ H ₄	6,717%	5,757%	0,960%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,474%	0,379%	0,095%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,568%	0,487%	0,081%	0,000%
Furfural	C₅H₄O₂	-0,068%	-0,043%	-0,003%	-0,023%
Benzène	C₆H₆	1,709%	1,577%	0,131%	0,000%
Toluène	C₇H₈	0,017%	0,015%	0,001%	0,000%
Phénol	C₆H₆O	0,115%	0,088%	0,007%	0,020%
Styrène	C₈H₈	0,034%	0,031%	0,003%	0,000%
Crésol	C₇H₈O	0,040%	0,031%	0,003%	0,006%
Méthoxy phenol	C₇H₁₀O₂	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Indène	C₉H₈	0,040%	0,037%	0,003%	0,000%
Naphtalène	C₁₀H₈	0,535%	0,502%	0,033%	0,000%
Méthylnaphtalène	C₁₁H₁₀	0,017%	0,015%	0,001%	0,000%
Acénaphène	C₁₂H₁₀	0,045%	0,042%	0,003%	0,000%
Benzocycloheptriène	C₁₁H₁₀	0,021%	0,020%	0,002%	0,000%
	H₂O	33,004%	0,000%	3,667%	29,337%
	Somme	99,902%	32,537%	8,620%	58,745%
	Somme sans H₂O	66,898%	32,537%	4,952%	29,408%
	Kies Mauviel	-	51%	6%	43%

Référence de l'expérience RP-RPAA_550-850_G2_05-06-2013

	Nom	Rendement massique (%biomasse sèche)	C	H	O
	H ₂	1,877%	0,000%	1,877%	0,000%
	CO ₂	16,028%	4,371%	0,000%	11,657%
	CO	30,015%	12,864%	0,000%	17,151%
	CH ₄	3,836%	2,877%	0,959%	0,000%
	C ₂ H ₂	1,384%	1,278%	0,106%	0,000%
	C ₂ H ₄	4,511%	3,866%	0,644%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,353%	0,283%	0,071%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,296%	0,254%	0,042%	0,000%
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,009%	0,005%	0,000%	0,003%
Benzène	C ₆ H ₆	1,532%	1,415%	0,118%	0,000%
Toluène	C ₇ H ₈	0,066%	0,060%	0,006%	0,000%
Phénol	C ₆ H ₆ O	0,079%	0,061%	0,005%	0,013%
Styrène	C ₈ H ₈	0,034%	0,031%	0,003%	0,000%
Crésol	C ₇ H ₈ O	0,024%	0,019%	0,002%	0,004%
Méthoxy phenol	C ₇ H ₁₀ O ₂	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Indène	C ₉ H ₈	0,047%	0,044%	0,003%	0,000%
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	0,157%	0,147%	0,010%	0,000%
Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	0,172%	0,160%	0,012%	0,000%
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀	0,051%	0,047%	0,003%	0,000%
Benzocycloheptiene	C ₁₁ H ₁₀	0,015%	0,014%	0,001%	0,000%
	H ₂ O	17,786%	0,000%	1,976%	15,810%
	Charbon	21,728%	17,732%	0,689%	3,307%
	Somme	100,000%	45,527%	6,528%	47,945%

	Nom	Rendement massique (%vapeurs organiques de pyrolyse)	C	H	O
	H ₂	3,216%	0,000%	3,216%	0,000%
	CO ₂	9,475%	2,584%	0,000%	6,891%
	CO	44,555%	19,095%	0,000%	25,460%
	CH ₄	5,354%	4,015%	1,338%	0,000%
	C ₂ H ₂	2,317%	2,139%	0,178%	0,000%
	C ₂ H ₄	7,861%	6,738%	1,123%	0,000%
	C ₂ H ₆	0,431%	0,345%	0,086%	0,000%
	C ₃ H ₈	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
	C ₃ H ₆	0,533%	0,457%	0,076%	0,000%
Furfural	C₅H₄O₂	-0,082%	-0,051%	-0,003%	-0,027%
Benzène	C₆H₆	2,762%	2,549%	0,212%	0,000%
Toluène	C₇H₈	0,119%	0,109%	0,010%	0,000%
Phénol	C₆H₆O	0,143%	0,109%	0,009%	0,024%
Styrène	C₈H₈	0,061%	0,056%	0,005%	0,000%
Crésol	C₇H₈O	0,044%	0,034%	0,003%	0,007%
Méthoxy phenol	C₇H₁₀O₂	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
Indène	C₉H₈	0,085%	0,079%	0,006%	0,000%
Naphtalène	C₁₀H₈	0,283%	0,265%	0,018%	0,000%
Méthylnaphtalène	C₁₁H₁₀	0,310%	0,288%	0,022%	0,000%
Acénaphène	C₁₂H₁₀	0,091%	0,085%	0,006%	0,000%
Benzocycloheptriène	C₁₁H₁₀	0,026%	0,025%	0,002%	0,000%
	H₂O	22,320%	0,000%	2,480%	19,840%
	Somme	99,902%	38,921%	8,787%	52,194%
	Somme sans H₂O	77,583%	38,921%	6,307%	32,354%
	Kies Mauviel	-	51%	6%	43%

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le projet français de gazéification de la biomasse : le projet Gaya. C'est un vaste programme R&D partenarial coordonné par GDF SUEZ et soutenu par l'ADEME. L'objectif du projet Gaya est de développer une filière décentralisée de production de bio-méthane à partir de la gazéification de la biomasse selon un procédé thermo-chimique de deuxième génération.

L'objectif de cette thèse est de réaliser un modèle de pyrolyse de biomasse représentatif des conditions du lit fluidisé de gazéification développé dans ce projet. Un pilote expérimental, le four à image, a été développé pour reproduire au mieux les conditions de chauffage d'un lit fluidisé à 850°C. Ce pilote permet de récupérer l'ensemble des produits de pyrolyse pour une analyse ultérieure. De là, les cinétiques des réactions de pyrolyse sont déterminées par modélisation des processus physico-chimiques et optimisation à partir des résultats expérimentaux. Le craquage des vapeurs primaires de pyrolyse éjectées de la particule de biomasse est étudié durant 300 millisecondes après leur éjection de la particule de biomasse. Ces expériences de craquage sont menées sur le montage expérimental combinant un réacteur tubulaire de pyrolyse et un réacteur parfaitement auto-agité de craquage.

Le modèle développé permet de représenter la pyrolyse de la biomasse introduite dans le réacteur de gazéification.

Mots clefs : pyrolyse, biomasse, lit fluidisé, modélisation, four à image, énergies renouvelables, génies des procédés, projet Gaya.

Abstract

This study contributes to the French biomass gasification project: Gaya project. It is a large R&D project financed by ADEME and coordinated by GDF SUEZ. The project GAYA will develop a demonstration platform for a new biomass gasification and methanation process.

In this context, our objective is to build a biomass pyrolysis model, representative of the conditions encountered in the fluidized bed gasifier developed in this project. An experimental machine, the vertical image furnace, has been developed to reproduce the heat conditions of the fluidized bed gasifier at 850°C. This experimental model permits to collect all the pyrolysis products for a later analysis. Then, kinetics parameters are determined from both the physico-chemical process and the optimization of experimental results. The thermal cracking of condensable vapours, is studied during the first 300th milliseconds after their ejection from the biomass particle. For this purpose, cracking experiments are led on the experimental machine which combines a tubular pyrolysis reactor and a continuous self-stirred tank cracking reactor.

The model developed allows us to represent the biomass pyrolysis introduced in the gasification reactor.

Key words: pyrolysis, biomass, fluidized bed, modelling, renewable energies, image furnace, chemical engineering, Gaya project.