



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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ÉCOLE DOCTORALE RP2E
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE RÉACTIONS ET GÉNIE DES PROCÉDÉS

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 14/04/2010
pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL
(Spécialité : Génie des Procédés et des Produits)

par

Olivier AUTHIER
Ingénieur des Industries Chimiques

Etude découplée des phénomènes physicochimiques
impliqués dans les réacteurs de gazéification de la
biomasse. Application au cas d'un lit fluidisé double.

Composition du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Alain KIENNEMANN	Pr Université de Strasbourg
	Patrick GILOT	Pr Université de Haute-Alsace
<i>Examineurs :</i>	Az-Eddine KHALFI	Ingénieur chercheur EDF R&D Chatou
	Jacques LÉDÉ	DR émérite CNRS LRGP Nancy, directeur de thèse
	Jack LEGRAND	Pr Université de Nantes
	Guillain MAUVIEL	MdC INPL Nancy
<i>Membre invité :</i>	Monique FERRER	MdC INPL Nancy (en retraite), codirectrice de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique devenu Laboratoire Réactions et Génie des Procédés en 2010, au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy. J'adresse mes remerciements à Michel Sardin pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie la société EDF pour avoir financé ma thèse. J'exprime mes remerciements aux membres du groupe Nouvelles Filières de Production et Thermochimie de Chatou, particulièrement à Az-Eddine Khalfi pour m'avoir accordé sa confiance, pour nos échanges amicaux ainsi que pour m'avoir proposé de rejoindre EDF R&D en qualité d'ingénieur chercheur en Génie Chimique.

Je remercie vivement Jacques Lédé pour l'encadrement de ma thèse, pour sa disponibilité tout au long de mon avancement, pour nos discussions passionnées, pour l'attention portée aux relectures de mon travail et pour m'avoir fourni des références précieuses.

Je remercie chaleureusement Monique Ferrer, qui a codirigé ma thèse, pour m'avoir aidé par ses encouragements et sur la méthodologie de recherche en Génie Chimique. Je veux également remercier Guillain Mauviel qui m'a apporté un soutien fructueux et un regard scientifique enthousiaste et original, ainsi que Jean-Pierre Corriou pour m'avoir donné le goût d'entrer en thèse et pour son aide compétente en mathématiques appliquées.

Je tiens à remercier Alain Kiennemann et Patrick Gilot pour l'intérêt prêté à cette étude et pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Jack Legrand d'avoir consacré du temps à la lecture de mon manuscrit et d'avoir présidé le jury.

J'exprime ma gratitude aux membres de l'atelier de mécanique du laboratoire pour leur compétence technique et leur sympathie. J'adresse tous mes remerciements au service d'électronique pour leurs réalisations portant sur l'acquisition pendant mes campagnes d'expériences ainsi qu'à l'équipe du secrétariat pour les formalités administratives. Que soient également remerciés Mohamed Bouroukba pour ses conseils en détermination de capacité calorifique, Esteban Saadjan pour ses encouragements sur la détermination de la densité de flux, Bernard Monod pour la mesure des propriétés optiques, Véronique Falk pour l'aide à l'utilisation de la presse automatique, Jean-Marc Commenge pour l'analyse de clichés, Nicolas Dietrich pour le maniement de la caméra rapide et Hélène Guéniot, Yann Le Moullec et Caroline Gentric pour l'utilisation de quelques fonctions avancées de Gambit et Fluent.

Je remercie mes collègues pour la vivante et conviviale atmosphère au bureau, Stefanie, Maud, Eva, Anne, Leticia, Pilar (le cercle n'a pas de commencement), Yoann, Jean-Philippe, Pierre, Mazen, Quentin, Anthony et Thierry. Hélène (camarade !), Sophie, Coralie, Afef, Yann, Abdoulaye, Jean-Noël, Olivier, Anthony et Guillaume, je vous remercie chaleureusement pour nos échanges généreux, agréables et animés, au laboratoire et en dehors.

Je suis reconnaissant à ma famille. Votre présence fut une force reconfortante et joyeuse ! Je remercie chaleureusement celles et ceux de mes amis qui ont pu et qui m'ont fait l'honneur de faire le déplacement le jour de ma soutenance. Un élégant merci à Nou qui a livré mon cœur à la joie.

La Musique m'a encouragé à réaliser ce travail. Je remercie les musiciens rencontrés à Nancy pour les moments partagés en ensembles, à l'orchestre de l'INPL, avec la chorale d'Elie Cartan éphémère entre mes mains, à l'université du Luxembourg pour quelques soirs au milieu des livres, avec Gradus ad Musicam, souvenirs colorés de Dogora, du Stabat Mater et de la Passion selon St Matthieu, avec la chorale universitaire de Nancy et en compagnie de Sine Nomine, compagnons lumineux de chœur, à nos verres, vers et balades solaires au vert. En musique de chambre quelques temps en compagnie d'un piano inspiré, promenades et rêves dans les portées de Fauré et Chopin et accompagné des cordes d'un sympathique violoncelliste belfortain.

Sommaire

Chapitre I Introduction générale	1
I.1 Contexte énergétique mondial.....	3
I.2 Définition et potentiels de la biomasse en France.....	3
I.3 Quelques généralités sur la composition chimique du bois.....	5
I.4 Voies thermochimiques de valorisation du bois.....	6
I.4.1 Bref historique.....	6
I.4.2 Voies actuelles de valorisation thermochimique du bois.....	7
I.4.3 Principales voies de valorisation du gaz de gazéification.....	9
I.5 Procédé de gazéification DFB de Güssing.....	11
I.5.1 Principe de fonctionnement du procédé DFB de Güssing.....	11
I.5.2 Transformation thermochimique du bois dans le réacteur de gazéification du procédé DFB de Güssing.....	12
I.6 Positionnement et principales étapes de la thèse.....	13
I.6.1 Positionnement de la thèse.....	13
I.6.2 Principales étapes de la thèse.....	14
Chapitre II Pyrolyse rapide de bois	16
II.1 Objectifs.....	19
II.2 Matériels et méthodes.....	20
II.2.1 Pyrolyse rapide dans un four à image.....	20
II.2.1.1 Principe du four à image.....	20
II.2.1.2 Justification de l'usage d'un four à image pour l'étude de la pyrolyse rapide de bois.....	22
II.2.1.3 Caractérisation de la densité de flux incident au four à image.....	24
II.2.1.4 Réacteur de pyrolyse.....	26
II.2.1.5 Dispositifs de récupération des produits de pyrolyse.....	27
II.2.1.6 Description des matériaux utilisés.....	29
II.2.1.7 Méthodes de caractérisation des produits de pyrolyse.....	30
II.2.1.8 Formules de calcul.....	32
II.2.2 Etude complémentaire de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire.....	32
II.2.2.1 Principe du réacteur tubulaire.....	32
II.2.2.2 Réacteur de pyrolyse.....	33
II.2.2.3 Dispositifs de récupération des produits de pyrolyse.....	33
II.2.2.4 Description des matériaux utilisés.....	33
II.2.2.5 Formules de calcul.....	34
II.3 Résultats expérimentaux.....	35
II.3.1 Pyrolyse rapide dans un four à image.....	35
II.3.1.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats.....	35
II.3.1.2 Effet de la densité de flux incident.....	35
II.3.1.3 Effet de la structure de l'échantillon.....	46
II.3.1.4 Effet de la nature de l'échantillon.....	48
II.3.1.5 Effet de la teneur initiale en eau.....	50
II.3.1.6 Conclusion partielle sur l'étude de la pyrolyse rapide dans un four à image.....	53
II.3.2 Pyrolyse dans un réacteur tubulaire.....	53
II.3.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats.....	54
II.3.2.2 Effet de la température de référence.....	55

II.3.2.3 Effet du lavage.....	57
II.3.2.4 Conclusion partielle sur l'étude de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire.....	59
II.4 Modélisation de la pyrolyse rapide de bois au four à image.....	60
II.4.1 Choix du schéma de pyrolyse.....	60
II.4.2 Voie associée à la formation des gaz dans le schéma de pyrolyse.....	61
II.4.3 Choix du schéma de séchage.....	62
II.4.4 Caractérisation du régime de pyrolyse par le calcul de temps caractéristiques....	63
II.4.5 Hypothèses de travail.....	66
II.4.6 Approches lagrangienne et eulérienne.....	66
II.4.6.1 Bilan de matière.....	67
II.4.6.2 Bilan d'énergie.....	68
II.4.6.3 Valeurs des paramètres utilisés et résolution numérique du modèle de pyrolyse.....	70
II.4.7 Comparaison des approches lagrangienne et eulérienne [Authier et al. 2009 (ii)]	70
II.4.8 Détermination par méthode d'optimisation des paramètres cinétiques du schéma de pyrolyse à trois voies parallèles.....	72
II.4.9 Résultats du modèle optimisé et comparaison aux données expérimentales obtenues en pyrolyse d'échantillons secs et humides de chêne massif.....	74
II.4.10 Comparaison des paramètres cinétiques avec quelques uns de la littérature.....	76
II.5 Conclusion de l'étude de la pyrolyse rapide de bois.....	78
II.6 Nomenclature.....	81
Chapitre III Vapogazéification du charbon formé par la pyrolyse.....	83
III.1 Objectifs.....	85
III.2 Matériels et méthodes.....	86
III.2.1 Principe du montage d'étude de la vapogazéification du charbon.....	86
III.2.2 Justification de l'usage d'un four à image pour l'étude de la vapogazéification du charbon.....	87
III.2.3 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits.....	88
III.2.4 Description des matériaux utilisés.....	88
III.2.5 Formules de calcul.....	89
III.3 Résultats expérimentaux.....	91
III.3.1 Paramètres d'étude et tableau des résultats.....	91
III.3.2 Effet de la densité de flux incident.....	91
III.3.2.1 Masses des gaz et conversion du charbon.....	91
III.3.2.2 Températures à la surface du charbon.....	92
III.3.2.3 Discussion.....	94
III.3.2.4 Caractérisation du charbon.....	94
III.3.3 Effet de la pression partielle de vapeur d'eau.....	98
III.3.3.1 Masses et composition du gaz.....	98
III.3.3.2 Discussion.....	98
III.3.4 Effet des conditions thermiques de formation du charbon.....	100
III.3.4.1 Masses de gaz et conversion du charbon.....	100
III.3.4.2 Discussion.....	101
III.3.5 Expériences couplées de pyrolyse et de vapogazéification.....	102
III.3.6 Discussion sur la composition du gaz par rapport à l'équilibre thermodynamique.....	103
III.4 Modélisation de la vapogazéification du charbon au four à image.....	105
III.4.1 Lois de vitesse de vapogazéification du charbon.....	105

III.4.1.1 Cinétique intrinsèque de vapogazéification du charbon.....	105
III.4.1.2 Evolution de la structure de l'échantillon au cours de la vapogazéification....	106
III.4.2 Caractérisation du régime de vapogazéification par le calcul de temps caractéristiques.....	107
III.4.3 Modèle de vapogazéification.....	110
III.4.3.1 Hypothèses de travail.....	110
III.4.3.2 Bilan de matière.....	111
III.4.3.3 Bilan d'énergie.....	112
III.4.3.4 Comparaison du modèle à l'expérience en chauffage sous atmosphère inerte d'un échantillon de charbon.....	112
III.4.3.5 Comparaison du modèle aux expériences de vapogazéification au four à image à partir des paramètres cinétiques de la littérature.....	114
III.4.3.6 Etude de sensibilité du modèle de vapogazéification du charbon au four à image.....	118
III.5 Conclusion de l'étude de la vapogazéification du charbon.....	121
III.6 Nomenclature.....	123
Chapitre IV Craquage thermique des vapeurs formées par la pyrolyse.....	125
IV.1 Objectifs.....	127
IV.1.1 Craquage thermique homogène des vapeurs.....	127
IV.1.2 Craquage thermique hétérogène des vapeurs.....	128
IV.2 Etude du craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse....	129
IV.2.1 Matériels et méthodes.....	129
IV.2.1.1 Principe général du dispositif expérimental et du réacteur de craquage.....	129
IV.2.1.2 Pyrolyse en réacteur tubulaire.....	130
IV.2.1.3 Craquage homogène en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux.....	130
IV.2.1.4 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits.....	131
IV.2.1.5 Description des matériaux utilisés.....	132
IV.2.1.6 Formules de calcul.....	132
IV.2.2 Résultats expérimentaux.....	134
IV.2.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats.....	134
IV.2.2.2 Effet de la température de craquage.....	135
IV.2.3 Modélisation du craquage thermique homogène en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux.....	139
IV.2.3.1 Choix du schéma cinétique de craquage thermique homogène.....	139
IV.2.3.2 Détermination des constantes cinétiques de craquage thermique homogène...	140
IV.2.4 Conclusion partielle sur l'étude du craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse.....	144
IV.3 Etude du craquage thermique hétérogène des vapeurs formées par la pyrolyse....	146
IV.3.1 Matériels et méthodes.....	146
IV.3.1.1 Principe général du dispositif expérimental.....	146
IV.3.1.2 Pyrolyse en réacteur tubulaire.....	146
IV.3.1.3 Craquage hétérogène au four à image.....	146
IV.3.1.4 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits.....	148
IV.3.1.5 Description des matériaux utilisés.....	148
IV.3.1.6 Formules de calcul.....	149
IV.3.2 Résultats expérimentaux.....	149
IV.3.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats.....	149
IV.3.2.2 Expériences préliminaires.....	150

IV.3.2.3 Effet de la température de l'olivine.....	151
IV.3.2.4 Effet de la vapeur d'eau.....	157
IV.3.2.5 Effet de la surface d'olivine.....	159
IV.3.2.6 Effet de la fatigue de l'olivine.....	161
IV.3.3 Modélisation du craquage thermique hétérogène au four à image.....	163
IV.3.3.1 Etude de la distribution des temps de séjour dans le réacteur de craquage par mécanique des fluides numérique.....	163
IV.3.3.2 Hypothèses de travail.....	166
IV.3.3.3 Bilan de matière.....	167
IV.3.3.4 Constantes cinétiques de craquage thermique hétérogène et intervalles de confiance.....	167
IV.3.3.5 Comparaison des paramètres cinétiques à ceux de la littérature.....	168
IV.3.4 Comparaison des contributions des réactions de craquage thermique homogène et hétérogène des vapeurs.....	170
IV.4 Conclusion de l'étude du craquage thermique des vapeurs.....	170
Nomenclature.....	173
Chapitre V Formation et consommation du méthane.....	174
V.1 Problématique.....	176
V.2 Voies de formation et de consommation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois.....	178
V.2.1 Voies de formation du méthane.....	178
V.2.1.1 Pyrolyse du bois.....	178
V.2.1.2 Craquage thermique des vapeurs.....	180
V.2.1.3 Méthanation et réaction entre le charbon de bois et l'hydrogène.....	180
V.2.4 Voies de consommation du méthane.....	181
V.2.5 Formation et consommation du méthane dans le réacteur de gazéification du DFB.....	182
V.3 Formation du méthane à partir des principaux constituants du bois.....	185
V.3.1 Formation du méthane en pyrolyse primaire au four à image.....	185
V.3.2 Formation du méthane en pyrolyse au réacteur tubulaire.....	187
V.3.3 Discussion sur la formation du méthane à partir des constituants du bois.....	188
V.4 Effet des conditions opératoires sur le méthane.....	189
V.4.1 Approche thermodynamique.....	189
V.4.2 Effets catalytiques.....	190
V.4.2.1 Mode d'action des catalyseurs.....	190
V.4.2.2 Action catalytique sur les réactions primaires et secondaires.....	190
V.4.2.3 Conclusion partielle sur les effets catalytiques.....	192
V.5 Conclusion.....	193
Chapitre VI Application au modèle du réacteur de gazéification de Güssing....	195
VI.1 Résumé.....	196
Conclusion générale et perspectives.....	197
Bibliographie.....	202
Annexes.....	218

Chapitre I

Introduction générale

Sommaire

Chapitre I.....	1
I.1 Contexte énergétique mondial	3
I.2 Définition et potentiels de la biomasse en France	3
I.3 Quelques généralités sur la composition chimique du bois	5
I.4 Voies thermochimiques de valorisation du bois	6
I.4.1 Bref historique	6
I.4.2 Voies actuelles de valorisation thermochimique du bois.....	7
I.4.3 Principales voies de valorisation du gaz de gazéification.....	9
I.5 Procédé de gazéification DFB de Güssing.....	11
I.5.1 Principe de fonctionnement du procédé DFB de Güssing.....	11
I.5.2 Transformation thermochimique du bois dans le réacteur de gazéification du procédé DFB de Güssing	12
I.6 Positionnement et principales étapes de la thèse	13
I.6.1 Positionnement de la thèse.....	13
I.6.2 Principales étapes de la thèse.....	14

I.1 Contexte énergétique mondial

Afin d'apprécier les problèmes de réserves énergétiques, il importe de noter qu'aujourd'hui, à l'échelle mondiale, l'énergie consommée par les hommes provient du pétrole pour 35 %, du charbon minéral pour 25 %, du gaz naturel pour 21 %, de la biomasse pour 10 %, du nucléaire et de l'hydraulique pour 9 %, le reste étant négligeable [Bobin et al. 2005].

Pétrole, charbon minéral et gaz naturel entrent donc pour plus de 80 % dans le bilan énergétique mondial, dont ils satisfont la plus grande part des usages de carburants et de chaleur directe, et plus de 60 % des usages en électricité. L'exploitation des énergies fossiles est intensive mais, d'une part, leurs réserves ne sont pas inépuisables, et d'autre part, les émissions de gaz à effet de serre associées à leur consommation posent le problème du dérèglement climatique. Si la communauté scientifique ne s'accorde pas sur les causes du réchauffement global [Gerlich et Tscheuschner 2009], elle constate les augmentations de la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et de la température moyenne du globe, la fonte de la calotte glaciaire et l'élévation du niveau des océans.

En outre, la demande énergétique mondiale continue à croître, du fait de l'augmentation de la population mondiale et du développement économique et industrielle de pays émergents comme la Chine, l'Inde, l'Indonésie et le Brésil. Selon le scénario d'évolution le plus restrictif, conditionné par une forte volonté politique et collective, et supposant une croissance nettement ralentie du niveau de production mondiale, la demande d'énergie primaire serait, en 2050, de 40 % plus élevée qu'en 2005 [Bobin et al. 2005].

Dans ce contexte énergétique, environnemental et politique, les énergies renouvelables, quoique diluées pour remplacer les énergies fossiles employées aujourd'hui, présentent des avantages qui justifient leur développement, à condition de les mettre en œuvre pour les utilisations auxquelles elles sont adaptées [Dron 2000].

Les énergies renouvelables proviennent pour la plupart (excepté pour la géothermie et l'énergie marémotrice), directement ou non, du rayonnement solaire : énergies solaire, hydraulique, éolienne, biomasse. Il y a lieu de distinguer celles qui sont intermittentes et aléatoires, comme les énergies solaire et éolienne, de celles qui sont disponibles à tout instant, comme l'hydraulique et la biomasse.

La Terre reçoit du Soleil une densité de flux de 1400 W.m^{-2} dont une partie seulement atteint le sol terrestre, compte tenu de la sphéricité de la terre, de la réflexion et de l'absorption par l'atmosphère. L'assimilation chlorophyllienne n'exploite qu'une faible part de l'énergie solaire : les cultures sucrières, les plus productives en énergie biochimique, fournissent seulement, en moyenne, l'équivalent de $0,6 \text{ W.m}^{-2}$ [Bobin et al. 2005]. Pour autant, la biomasse constitue un important gisement d'énergies renouvelables et présente un fort potentiel de croissance, particulièrement en France avec plusieurs objectifs possibles : production de chaleur, électricité, bio-huiles, biocarburants, gaz naturel de substitution, H_2 , etc.

I.2 Définition et potentiels de la biomasse en France

Selon leurs origines, les ressources en biomasse peuvent être classées en plusieurs catégories :

- le bois, sous forme de bûches, granulés et plaquettes,

- les sous-produits du bois qui recouvrent l'ensemble des déchets produits par l'exploitation forestière (branchage, etc.), par les scieries (sciure, etc.) et par les industries de transformation du bois (menuiseries, fabricants de meubles, etc.),
- les nouvelles plantations à vocation énergétique telles que les taillis à courte rotation (saule, peuplier, miscanthus, etc.),
- les sous-produits de l'industrie, tels que les boues issues de la pâte à papier et les déchets des industries agroalimentaires (marcs de raisin, etc.),
- les produits issus de l'agriculture traditionnelle (céréales, etc.), résidus comme la paille ou la bagasse,
- les déchets organiques, tels que les déchets urbains comprenant les boues d'épuration, les ordures ménagères et les déchets en provenance de l'agriculture (effluents agricoles, etc.).

La biomasse peut être valorisée énergétiquement par trois voies : physicochimique (production d'huiles végétales à partir de graines de plantes oléagineuses, etc.), biochimique (fermentation et hydrolyse de plantes sucrières, digestion anaérobie de biomasse humide, etc.) et thermochimique (pyrolyse, combustion, gazéification) [Bobin et al. 2005]. En France, la biomasse représente (Figure I.1) :

- 50 % environ de la production totale d'énergie renouvelable (sous forme de chaleur, d'électricité et de biocarburants),
- 5 % de la consommation finale d'énergie.

Avec une production annuelle de 11,6 Mtep environ (Figure I.1), la production française de biomasse se répartit de la façon suivante :

- 9,4 Mtep pour le bois-énergie (premier rang européen, une tep ou tonne d'équivalent pétrole représentant environ 2,2 t de bois sec [Bobin et al. 2005]),
- 1,0 Mtep pour les biocarburants (second rang européen),
- 0,9 Mtep pour la valorisation des déchets sous forme d'incinération,
- 0,3 Mtep pour les biogaz.

La récolte annuelle française de bois vaut moins de la moitié de la production biochimique de la forêt [Ser 2008] couvrant 28 % environ de la surface du territoire français (soit 15 millions d'hectares). Le potentiel forestier national est sous-exploité, principalement en raison du morcellement de la propriété forestière.

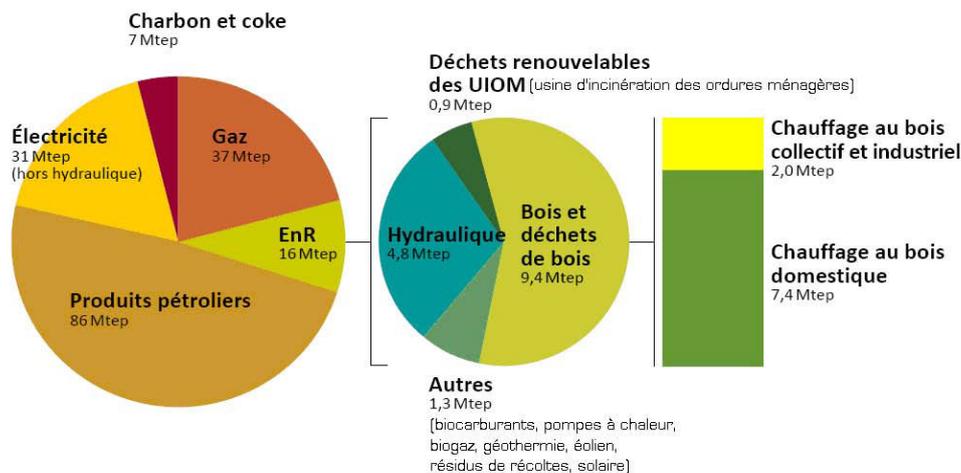


Figure I.1 : Mix énergétique de la consommation finale d'énergie en France [Ser 2008]

La biomasse considérée dans cette étude est la biomasse lignocellulosique (c.-à-d. bois, sous-produits agricoles et forestiers, cultures dédiées) valorisée par voie thermo-chimique (ou voie sèche). Elle représente un gisement relativement homogène et bien réparti, abondant, rapidement disponible, quoique soumis à aléas climatiques et concurrences d'usage. Perçue comme socialement bienvenue dans le secteur agricole et forestier, la biomasse lignocellulosique est également économiquement intéressante, puisque devant concurrencer les hydrocarbures à prix volatils sans entrer en compétition avec les usages alimentaires des produits agricoles. En outre, le dioxyde de carbone émis par sa transformation thermo-chimique est réabsorbé par les végétaux au cours de la photosynthèse. Enfin, la transformation par voie thermo-chimique permet de valoriser l'ensemble de la biomasse (la plante entière) et les procédés thermiques peuvent être autonomes du point de vue des consommations énergétiques.

La valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique sous forme de chaleur, d'électricité et de biocarburants doit permettre à la France de contribuer de manière significative à l'objectif fixé en matière de développement des énergies renouvelables, à savoir une augmentation de la production d'énergie renouvelable de 20 Mtep à l'horizon 2020, pour atteindre une part de 20 % (voire 25 %) d'énergies renouvelables dans la consommation finale d'énergie [Lenoir et al. 2008]. Le comité opérationnel « énergies renouvelables » du Grenelle de l'environnement estime ainsi qu'il conviendrait de viser une augmentation de la production d'électricité et de chaleur à partir de biomasse lignocellulosique de 7,5 Mtep à l'horizon 2020. Cependant, le développement de cette filière soulève le problème d'un changement dans l'utilisation des sols à des fins énergétiques et fait naître, en conséquence, des questions sur les disponibilités réelles de la ressource en natures et en quantités (gestion durable de la forêt et conflits d'usage avec les utilisations plus conventionnelles), les voies techniques pertinentes, leurs impacts environnementaux, leurs articulations avec les technologies existantes, ainsi que leurs conditions socioéconomiques de faisabilité.

Enfin, le bois, plus particulièrement le chêne, est retenu comme type de biomasse lignocellulosique étant donné que cette ressource concentre un fort potentiel d'après l'étude des ressources françaises. Le chêne, couvrant 36 % des forêts de production et petits massifs avec une production de $5,6 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, est l'essence dominante de la forêt française [Fcba 2008]. A titre de comparaison, la production de sapin Douglas est de $19,7 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ mais cette essence ne couvre aujourd'hui que 2 % des forêts françaises de production.

1.3 Quelques généralités sur la composition chimique du bois

Le bois est composé de trois polymères principaux (Figure I.2) que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [Déglise et Lédé 1982] [Déglise et Donnot 2004] :

-la cellulose, polymère à haute masse molaire dont l'élément de base est un motif cellobiose (deux glucoses), se présente sous forme de fibrilles et constitue la structure de la paroi cellulaire du bois. Elle représente de 40 à 50 % de la masse de matière sèche. Sa structure cristalline possède un degré d'ordre élevé, ce qui empêche la plupart des solvants de la dissoudre.

-les hémicelluloses, polymères ramifiés à basse masse molaire, sont constituées de sucres en C_5 (pentoses) ou C_6 (hexoses) et peuvent représenter de 10 à 30 % de la masse de matière sèche. A la différence de la cellulose, la composition de l'hémicellulose diffère d'une essence à une autre.

-la lignine, polymère phénolique, constitue la matrice de la paroi cellulaire et représente de 23 à 33 % de la masse sèche pour les résineux et de 16 à 23 % pour les feuillus.

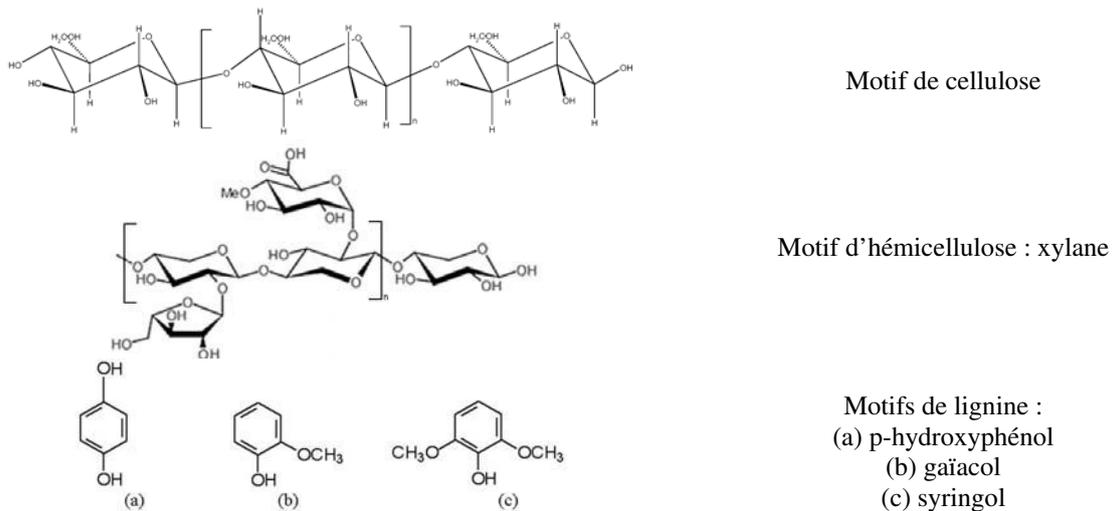


Figure I.2 : Structure chimique des trois polymères principaux du bois

En plus de ces polymères constituant la matrice du bois, ce dernier peut contenir, en masse, de 5 à 30 % d'extractibles (tanins, résines, gomme, etc.), jusqu'à 3 % de constituants inorganiques (à base notamment de Ca, Si, K sous forme de sels ou liés aux espèces organiques) formant les cendres après transformation thermo-chimique, et de l'eau. La composition du bois varie selon l'essence mais également selon de multiples paramètres tels que la nature du sol, les conditions de croissance, l'âge de l'arbre et la période d'abattage. Avant séchage, le bois peut contenir jusqu'à 50 % d'eau. Après séchage naturel à l'atmosphère ambiante, il conserve une humidité relative comprise entre 10 et 20 % suivant les conditions de stockage.

L'analyse élémentaire montre que le bois est constitué en majeure partie de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. A titre d'exemple, les compositions chimiques et élémentaires de chêne sec utilisé dans cette étude sont portées dans le Tableau I.1.

cellulose	hémicel.	lignine	extractibles	cendres	C	H	O	cendres	C	H	O
% mas.					% mas.				% mol.		
45,5	24,6	23,6	4,1	0,5	47,9	5,9	45,1	0,8	31,4	46,3	22,1
[Kohler 2009]					présente étude						

Tableau I.1 : Compositions chimiques et élémentaires du chêne sec

I.4 Voies thermo-chimiques de valorisation du bois

I.4.1 Bref historique

Le bois est évidemment le premier combustible dont l'homme a dû se servir ; il a été le seul à peu près exclusivement employé soit tel quel, soit après carbonisation [Antal et Gronli 2003] jusqu'au moment où l'usage de la machine à vapeur a fait reconnaître la supériorité du charbon minéral. Les principaux modes de valorisation thermique du bois sont connus depuis la fin du dix-neuvième siècle. Damour et al. [1912] ont passé en revue les différents dispositifs imaginés pour effectuer la valorisation thermique du bois et recueillir les sous-produits, parmi lesquels le charbon, les gaz, les goudrons, le jus pyrolytique et les

produits alcooliques. Le français Philippe Lebon fut, à notre connaissance, le premier qui obtint du gaz de bois à partir de sa « thermolampe ou poêles qui chauffent, éclairent avec économie et offrent, avec plusieurs produits précieux, une force motrice applicable à toute espèce de machines », en déposant un brevet d'invention accordé en 1799 : « Sur de nouveaux moyens d'employer les combustibles plus utilement, soit par la chaleur, soit par la lumière, et d'en recueillir les divers produits ». Mais les gaz produits étaient peu éclairants et, non épurés, répandaient une odeur désagréable [Gruner 1875].

A la fin du dix-neuvième siècle, les gazogènes pour gaz à l'eau alimentés en charbon minéral sont utilisés pour le gaz d'éclairage et le gaz de ville [Damour et al. 1912]. Leur fonctionnement est continu (à chauffage extérieur) ou discontinu (alternance de périodes de combustion et de formation de gaz à l'eau) et inclut des appareils d'épuration du gaz pour l'élimination du brouillard de matières goudroneuses observé à la sortie du gazogène. Les gazogènes à gaz mixte sont ceux sur lesquels les constructeurs se sont le plus exercés au dix-neuvième siècle, étant donné qu'ils se pliaient à des emplois permettant aussi bien de très fortes consommations que des productions réduites. Une des applications du gaz mixte, en dehors du chauffage, consistait à la marche de moteurs à explosion.

La transformation thermochimique du bois n'est donc pas une possibilité récente. Elle a été pratiquée avant et après la deuxième guerre mondiale [Wolff 1999], afin de compenser la pénurie des produits pétroliers mais a été abandonnée dès que les carburants d'origine fossile sont redevenus disponibles à faibles prix. Depuis, à chaque crise énergétique, la valorisation thermochimique du bois, particulièrement la gazéification, trouve un regain d'intérêt tant en recherche industrielle qu'académique.

I.4.2 Voies actuelles de valorisation thermochimique du bois

Aujourd'hui, les grandes voies de valorisation thermochimique du bois sont [Digman et al. 2009] :

- la pyrolyse (qui consiste en la décomposition chimique du bois sous l'effet de la chaleur, en atmosphère inerte) pour la production de charbon, de vapeurs condensables et de gaz,
- la combustion (où le bois est oxydé à l'air, idéalement en CO_2 et H_2O) pour la production de chaleur et d'électricité,
- la gazéification (où le bois, chauffé par combustion d'une partie des produits de pyrolyse, est converti sous atmosphère de vapeur d'eau, d'oxygène ou d'air, en gaz combustible chargé en H_2 et CO) pour la production de gaz, de chaleur et d'électricité.

La pyrolyse du bois est la première étape des voies de transformation thermochimique par gazéification et combustion. Elle donne naissance à trois phases dont l'importance relative dépend des conditions opératoires :

- un gaz composé principalement de H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . D'autres hydrocarbures légers tels que C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 sont également obtenus, en proportions variables.
- des vapeurs condensables (liquides à température ambiante), formées d'une phase aqueuse contenant essentiellement de l'eau, et d'une phase organique contenant une grande variété de molécules, notamment des composés oxygénés (aldéhydes, acides carboxyliques, phénols, sucres, etc. [Milne et al. 1998]).
- un résidu solide, le charbon de bois, qui conduit aux cendres après combustion ou gazéification.

Etant donné la complexité chimique des vapeurs condensables produites par la pyrolyse, plusieurs classifications ont été proposées pour les regrouper [Nohazic 2008]. L'une

d'entre elles, établie par Milne et al. [1998] représente la formation et l'évolution des produits organiques en fonction des conditions opératoires (c.-à-d. température et temps de séjour des vapeurs organiques dans le réacteur) :

- produits primaires, dérivés de la pyrolyse entre 400 et 600°C de la cellulose et de l'hémicellulose (lévoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furfural, etc.) et de la lignine (phénols, etc.),

- produits secondaires (phénols, oléfines, etc.) formés entre 600 et 800°C, issus des produits primaires,

- produits tertiaires, composés hydrocarbonés et polyaromatiques (naphtalène, indène, etc.) issus des produits secondaires portés aux températures de 800 à 1000°C.

La complexité de la pyrolyse est principalement liée aux effets :

- du type de bois, dont la composition et les caractéristiques peuvent varier considérablement d'une essence à l'autre,

- des conditions thermiques (c.-à-d. du coefficient de transfert thermique externe et de la température de source chaude),

- de la distribution des temps de séjour de l'échantillon et des matières volatiles dans le réacteur.

On distingue en particulier la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide :

- la pyrolyse lente pour laquelle le coefficient de transfert thermique externe et la température de source chaude faibles induisent la formation lente (c.-à-d. quelques minutes à quelques heures) et significative de charbon de bois.

- la pyrolyse rapide pour laquelle le coefficient de transfert thermique externe élevé favorise la formation rapide (c.-à-d. quelques fractions de secondes) de matières volatiles, au détriment du charbon de bois.

La température et le temps de séjour des matières volatiles dans la zone chaude conditionnent la distribution des matières volatiles en gaz et en vapeurs condensables. Notamment, les vapeurs peuvent subir des réactions dites secondaires de craquage thermique formant majoritairement des gaz ainsi qu'une fraction minoritaire de goudrons (c.-à-d. des hydrocarbures condensables à noyaux aromatiques issus de la maturation des vapeurs et correspondant essentiellement à des produits tertiaires [Milne et al. 1998]).

La gazéification est l'objet principal de notre étude. Les technologies de gazéification de la biomasse ont fait l'objet de synthèses récentes dans la littérature [Bridgwater 2003] [Baumlin 2006 (ii)] [Dufour 2007] [Couhert 2007] [Girods 2008] [Le Dirach 2008] [Ndiaye 2008] [Nohazic 2008]. Les types de technologie se déclinent en lit fixe à co- ou contre-courant, lit fluidisé, lit entraîné, ou encore des variantes de ces trois types de réacteur. Les ordres de grandeur de leurs principales caractéristiques de fonctionnement sont portés dans le Tableau I.2. Chaque technologie possède des données spécifiques en termes de sens de circulation des gaz et des solides, de température du réacteur, d'utilisation de catalyseurs, etc. Le choix d'une technologie dépend notamment de la nature de la biomasse (c.-à-d. humidité, teneur en cendres, granulométrie, etc.), de l'application du gaz produit, de la puissance de l'installation et du coût d'investissement.

		lit fixe à co-courant	lit fixe à contre- courant	lit fluidisé	lit fluidisé circulant	lit entraîné
agent de gazéification		air	air	air	H ₂ O	H ₂ O, O ₂ (~25 bar)
temps de séjour de la biomasse		~ h	~ h	~ min	~ min	~ s
température du réacteur	°C	500-1000	500-1000	800-1000	800-1000	1400-1600
plage de puissance	MW	0,001-1	1-10	1-50	10-100	10-1000
débit de biomasse	kg.h ⁻¹	0,2-200	200-2 000	200-10 000	2 000-20 000	2 000-200 000
granulométrie de la biomasse	mm	20-100	5-100	1-10	1-10	< 1
composition typique à la sortie du réacteur						
H ₂	% mol.	15-21	10-18	15-22	38-45	35
CO		10-22	15-25	13-15	22-25	57
CO ₂		11-13	8-10	13-15	20-23	7
CH ₄		1-5	1-6	2-4	9-12	< 1
C _x H _y		< 2	< 1	< 1	< 3	< 1
N ₂		~ 50	~ 50	~ 50	< 2	< 1
goudrons	g.Nm ⁻³	0-6	1-150	1-50	5-7	< 1
particules fines	g.Nm ⁻³	0,1-10	0,1-10	10-100	5-10	-
exemples de procédés		Lurgi (Schwarze Pumpe, Allemagne) Babcock & Wilcox (Harboore, Danemark)	AEW (Inde)	Eqtec (Movialsa, Espagne) PreCon (Niihama, Japon)	DFB (Güssing Autriche) SilvaGas (Winkleigh, Angleterre)	Carbo V Sigma (Schwedt, Allemagne) FZK (Freiberg, Allemagne)
références		[Baumlin (ii) 2006]	[Dupont 2006] [Dufour 2007]	[Hofbauer 2006]	[Valle Marcos et al. 2008]	

Tableau I.2 : Ordre de grandeur des principales caractéristiques de fonctionnement des réacteurs de gazéification de la biomasse

I.4.3 Principales voies de valorisation du gaz de gazéification

A la sortie d'un réacteur de gazéification, le gaz produit contient H₂, CO, CO₂, des hydrocarbures légers en quantités variables (notamment CH₄, C₂H₄) et des composés indésirables, tels que les goudrons, des particules fines et des métaux alcalins susceptibles de perturber le fonctionnement des dispositifs en aval du réacteur.

Pour la valorisation du gaz de gazéification (Tableau I.3), des systèmes d'épuration sont donc nécessaires. Particulièrement, les goudrons imposent des limitations, du fait de leur condensation, de la formation d'aérosols et de l'encrassement des appareils et, en particulier, des catalyseurs. Les techniques d'épuration développées (goudrons : lavage humide, collecteur électrostatique, craquage thermique catalytique, etc., particules fines : cyclone, filtre à manche, filtre céramique, filtre électrostatique, etc., métaux alcalins : séparés en tant que particules fines ou par dissolution) constituent encore aujourd'hui un enjeu technologique pour l'émergence industrielle des procédés.

Applications	Goudrons (mg.Nm ⁻³)	Particules (mg.Nm ⁻³)
moteur	< 50	< 50
turbine	< 5	< 30
pile à combustible	< 1	< 0,02
synthèse de Fischer-Tropsch	< 1	< 1

Tableau I.3 : Contraintes pour la valorisation du gaz de gazéification [Dufour 2007] [Van de Steen 2007]

La principale application du gaz produit dans un réacteur de gazéification et épuré concerne la cogénération d'électricité et de chaleur, grâce à un couplage avec :

-un moteur : l'utilisation la plus courante est celle du moteur à gaz (puissance de 0,1 à quelques MW_e, rendement électrique : 25 à 35 %).

-une turbine : le choix entre moteur et turbine à gaz entraînant un générateur électrique dépend essentiellement de la puissance (puissances des turbines généralement supérieures à 5 MW_e, rendement électrique : 20 à 40 %) et de l'alimentation en gaz sous pression (10-20 bar) dans une turbine.

-une pile à combustible : la pile à combustible produit de l'électricité à partir de la réaction inverse de l'électrolyse (puissance de 0,001 à 10 MW_e, rendement électrique : 40 à 60 %). La maturité de la technologie de la pile à oxydes solides, pour laquelle CO est également un combustible, n'est pas encore suffisante [Mermoud 2006].

La gazéification permet également la transformation du bois en un vecteur énergétique valorisable chimiquement, entre autres par :

-la synthèse de Fischer-Tropsch : la synthèse d'hydrocarbures linéaires (c.-à-d. d'un biocarburant liquide de substitution aux carburants fossiles) est réalisée à partir de CO et H₂ (Figure I.3) sur catalyseur à base de fer ou de cobalt, par exemple en réacteur slurry (200 à 300°C, 20 à 30 bar [Rauch 2008]).



Figure I.3 : Réaction de Fischer-Tropsch

-la synthèse de gaz naturel de substitution : la transformation du gaz produit dans le réacteur de gazéification et épuré en gaz répondant aux exigences du gaz naturel, donc à même d'être injecté dans le réseau de gaz naturel a par exemple été suggérée par Gazobois SA. L'exécution technique de la méthanation (c.-à-d. la conversion catalytique de CO et H₂ en un mélange riche en méthane (Figure I.4)) s'est notamment appuyée sur l'installation DFB de Güssing (Dual Fluidized Bed, lit fluidisé double) en collaboration avec l'Institut Paul Scherrer à Villigen en Suisse. Un réacteur de méthanation mobile (300 à 350°C, 1 à 5 bar [Rauch 2008]) a été construit et testé à Güssing [Seeman et al. 2005]. La durée de vie du catalyseur à base de fer puis de nickel a cependant été réduite et imputée à un empoisonnement par des traces de composés organiques soufrés [Ashrafi et al. 2008].



Figure I.4 : Réaction de méthanation

-la synthèse d'hydrogène, par conversion du CO en H₂ par adjonction de vapeur d'eau (réaction dite de gaz à l'eau) puis purification sur lit de tamis moléculaires de type PSA (Pressure Swing Absorber) ou par membranes.

I.5 Procédé de gazéification DFB de Güssing

Pour l'obtention d'un gaz à pouvoir calorifique élevé, la dilution par l'azote de l'air doit être évitée. L'oxygène peut être utilisé au lieu de l'air. L'emploi d'oxygène peut cependant être évité en chauffant un solide caloporteur dans un réacteur de combustion de charbon. Le solide caloporteur, circulant entre le réacteur de combustion et celui de gazéification, apporte la chaleur à la biomasse à gazéifier (Figure I.5). Il peut également être catalytique pour favoriser la production de gaz.

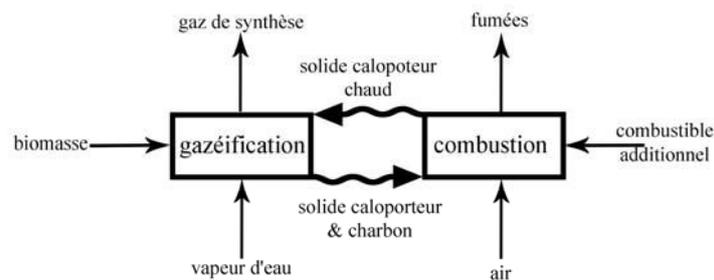


Figure I.5 : Principe de fonctionnement d'un procédé de gazéification avec solide caloporteur [Rauch et al. 2004]

I.5.1 Principe de fonctionnement du procédé DFB de Güssing

Le procédé de gazéification DFB exploité à Güssing en Autriche depuis 2001 et fonctionnant à pression atmosphérique est un procédé basé sur l'utilisation d'un solide caloporteur. L'olivine (orthosilicate de Fe et Mg ($Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$) est utilisé comme solide caloporteur pour sa bonne dureté (6,5-7 dans l'échelle de Mohs [Swierczynski 2004]) et comme support catalytique de réactions hétérogènes [Pfeifer et al. 2004] [Rauch et al. 2004].

Le concept du DFB est la division du procédé en deux sections, une section de gazéification (dans laquelle le bois humide est introduit) constituée d'un lit fluidisé dense surmonté d'une zone de circulation ascendante en phase gazeuse (appelée freeboard), et une section de combustion (lit fluidisé circulant) (Figure I.6). L'olivine circule entre ces deux sections mais les gaz de combustion et de gazéification restent séparés. Le bois humide (plaquettes de 50 mm de côté et 10 mm d'épaisseur environ, débit : 2500 kg.h⁻¹) est introduit dans le réacteur de gazéification, dans le lit d'olivine à 850°C fluidisé par de la vapeur d'eau [Hofbauer et Rauch 2002]. L'olivine, mêlée au charbon formé par la pyrolyse, circule dans le réacteur de combustion. Cette section est alimentée par de l'air, et le charbon de bois y est brûlé [Kaushal et al. 2008]. La réaction exothermique (950°C environ) fournit l'énergie nécessaire aux réactions dans le réacteur de gazéification.

Le gaz de combustion est évacué sans entrer en contact avec le gaz produit dans le réacteur de gazéification, évitant ainsi la diminution du pouvoir calorifique. Cependant, la

présence de goudrons (naphtalène, indène, styrène, acénaphthylène et phénanthrène [Rauch 2008] [Wolfesberger et al. 2009], concentration : 5 à 7 g.Nm⁻³ [Hofbauer 2006]) dans le gaz de sortie du réacteur de gazéification requiert un traitement spécifique en aval du réacteur.

Le gaz produit dans le réacteur de gazéification est refroidi, filtré pour collecter les fines entraînées, puis lavées à l'aide d'un solvant organique (ester méthylique de colza) pour éliminer les goudrons (concentration dans le gaz épuré : 10 à 40 mg.Nm⁻³ [Rauch 2008]). Une part du gaz purifié est renvoyée dans le réacteur de combustion ; le complément alimente un moteur à gaz permettant de produire 2 MW_e, le reste étant brûlé. En sortie du moteur à gaz et du brûleur, les gaz sont refroidis au contact du réseau urbain d'eau chaude avant d'être rejetés à l'atmosphère. Les fumées du réacteur de combustion sont refroidies puis filtrées et rejetées à l'atmosphère. La chaleur fournie au chauffage urbain représente environ 4,5 MW_{th}. L'efficacité globale du DFB (somme des efficacités chimique et thermique) est de l'ordre de 80 % [Rauch 2008]. L'efficacité globale nette de l'installation (somme des efficacités électrique et thermique) vaut 68 % environ [Le Dirach 2008].

Enfin, le pilote de Güssing a fait l'objet d'études techniques complémentaires pour la valorisation chimique du gaz produit par le réacteur de gazéification [Rauch 2008].

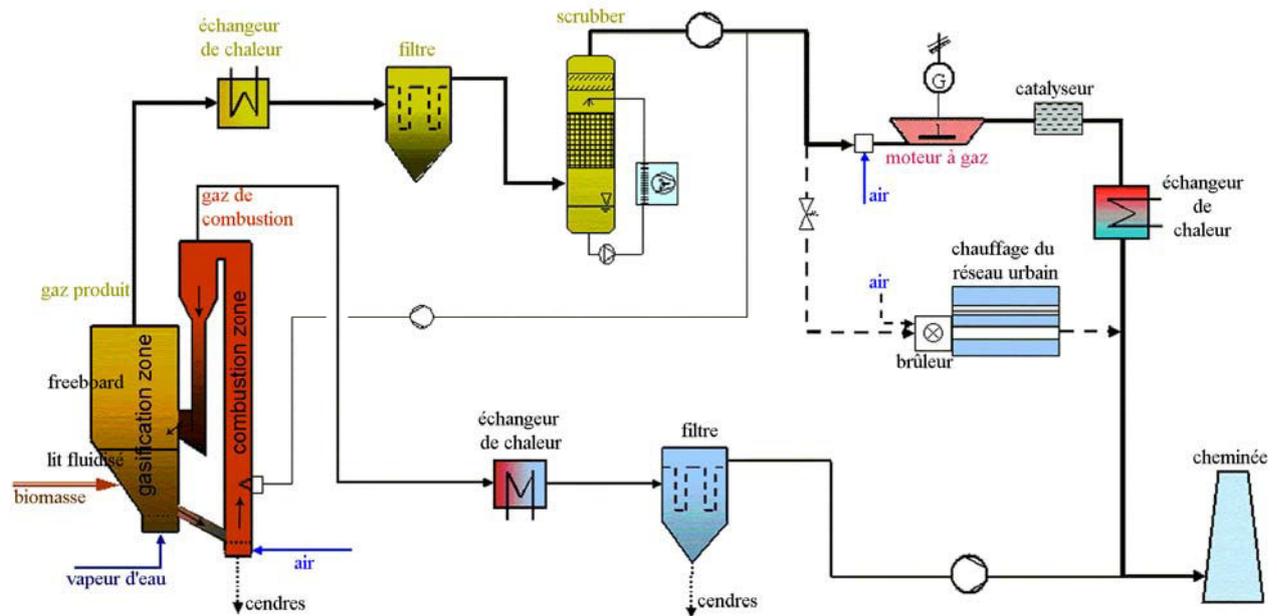


Figure I.6 : Procédé DFB de Güssing [Hofbauer 2006]

I.5.2 Transformation thermochimique du bois dans le réacteur de gazéification du procédé DFB de Güssing

La transformation thermochimique du bois dans le réacteur de gazéification comporte une succession d'opérations. Après l'opération de séchage endothermique [Bryden et Hage 2003], la pyrolyse primaire consiste en la décomposition rapide du bois, qui perd 80 % de sa masse par l'émission de matières volatiles, alors que 20 % de la masse initiale demeure solide, sous forme de charbon [Le Dirach 2008]. La structure et la composition du charbon dépendent particulièrement des propriétés initiales du bois et de l'intensité du transfert de chaleur. L'émission des matières volatiles peut également provoquer la fragmentation de l'échantillon par l'augmentation brutale de la pression dans les pores de l'échantillon [Hastaoglu et al.

2000] [Sreekanth et al. 2008 (ii)]. En outre, les contacts répétés avec le solide caloporteur constituant le lit fluidisé peuvent induire l'abrasion superficielle et l'attrition de l'échantillon [Ravelli et al. 2008]. Les produits primaires formés par la pyrolyse sont transformés par des réactions secondaires ; la gazéification endothermique du charbon dans le lit fluidisé est réalisée par la vapeur d'eau [Kojima et al. 1993]. Dans le même temps, les matières volatiles formées par la pyrolyse réagissent sous l'effet de la température, par craquage thermique homogène [Baumlin 2006 (ii)] et hétérogène [Swierczynski 2004] [Dufour 2007] des vapeurs, et réactions entre les gaz.

I.6 Positionnement et principales étapes de la thèse

I.6.1 Positionnement de la thèse

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans un programme de recherche d'EDF R&D sur la gazéification de la biomasse, pour orienter les choix d'investissement et accompagner la mise en œuvre de projets. L'étude est réalisée dans la continuité des travaux de collaboration entre EDF R&D, le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy et l'Institut de Génie Chimique de l'Université de Vienne en Autriche [Le Dirach 2008]. Réalisée en Autriche et en France, la thèse de doctorat de Le Dirach [2008] a porté sur le développement industriel du procédé DFB par :

- la prise en main des outils d'aide à l'exploitation du procédé DFB,
- l'étude expérimentale et théorique de la pyrolyse rapide du bois,
- le développement d'un modèle global du réacteur de gazéification intégrant le couplage entre l'hydrodynamique, les transferts de chaleur et de matière et les réactions chimiques dans le réacteur.

Les résultats [Le Dirach 2008] ont mis en évidence la complexité des réactions chimiques mises en jeu dans le réacteur de gazéification et le manque, dans la littérature, de données fiables sur les cinétiques intrinsèques des réactions chimiques. A notre sens, les besoins en recherche fondamentale pour la compréhension des phénomènes dans un réacteur de gazéification de la biomasse en lit fluidisé concernent encore principalement:

- l'effet des propriétés de la biomasse (humidité, teneur en cendres, granulométrie, etc.) sur le fonctionnement du réacteur,
- le comportement hydrodynamique d'échantillons réactifs riches en matières volatiles et de dimensions variables introduits dans le lit fluidisé,
- les interactions entre les échantillons réactifs et ceux constituant le lit fluidisé,
- les cinétiques intrinsèques des réactions chimiques.

L'analyse de ces opérations, notamment des réactions chimiques au sein du lit fluidisé, est difficile dans la mesure où elles surviennent simultanément dans le réacteur, ce qui ne permet pas leur étude intrinsèque in situ. C'est pourquoi les opérations principales, plus particulièrement les réactions chimiques, sont découplées et étudiées séparément les unes des autres.

Cette thèse de doctorat vise à l'amélioration de la compréhension des phénomènes physicochimiques élémentaires impliqués dans le fonctionnement du réacteur de gazéification du DFB, par l'étude découplée des réactions mises en jeu lors de la conversion thermochimique du bois (c.-à-d. pyrolyse rapide du bois et vapogazéification du charbon à l'échelle de l'échantillon isolé, craquage thermique homogène et hétérogène des vapeurs formées par la pyrolyse). Plus particulièrement, les mécanismes de formation et de décomposition du méthane doivent être identifiés pour permettre de proposer des solutions

pour en minimiser la fraction (optique de synthèse de Fischer-Tropsch) ou la maximiser (optique de production de gaz naturel de substitution).

La détermination des paramètres cinétiques des réactions chimiques est réalisée en reproduisant au laboratoire les conditions opératoires du réacteur industriel de Güssing. Au préalable, la caractérisation expérimentale des réactions requiert de limiter le contrôle de la conversion par les transferts de chaleur et de matière. Lorsque la mise en place expérimentale de telles conditions est difficile, les processus physiques limitants sont pris en compte dans les modèles associés à la détermination des paramètres cinétiques.

I.6.2 Principales étapes de la thèse

Le manuscrit s'articule de la manière suivante :

-Chapitre II Pyrolyse rapide de bois : Dans ce chapitre, l'étude expérimentale de la pyrolyse primaire du bois est réalisée sur deux dispositifs complémentaires en termes de conditions thermiques de pyrolyse, un réacteur tubulaire (condition de température de source chaude imposée) et un four à image (densité de flux incident imposée), ce dernier permettant de reproduire la densité de flux incident au cours de la pyrolyse dans un lit fluidisé. Les deux dispositifs expérimentaux permettent de récupérer les produits de pyrolyse (c.-à-d. gaz, vapeurs condensables et charbon) pour des bilans de matière complets, établis en fonction des conditions opératoires. Une étude paramétrique est menée en faisant varier la densité de flux incident/température de référence, et la structure, la nature, la teneur initiale en eau et la teneur en cendres de l'échantillon. Un modèle de pyrolyse rapide, dont les hypothèses sont discutées sur la base des valeurs des temps caractéristiques associés à la pyrolyse, est développé pour le calcul théorique des masses de produits de pyrolyse formés en fonction du temps. Deux approches de modélisation unidimensionnelle de la pyrolyse rapide, de types lagrangienne et eulérienne, sont proposées et comparées. Les résultats du modèle sont confrontés à ceux obtenus en fonction du temps au four à image. Les paramètres cinétiques de pyrolyse sont finalement optimisés dans une gamme de densités de flux incident correspondant à celle d'un lit fluidisé.

-Chapitre III Vapogazéification du charbon formé par la pyrolyse : Le chapitre III présente l'étude expérimentale et théorique de la vapogazéification du charbon formé par la pyrolyse rapide. L'étude est réalisée au four à image pour que le charbon soit formé dans des conditions analogues à celles du réacteur industriel. Une étude paramétrique portant sur la conversion de l'échantillon et les masses de gaz est réalisée en faisant varier la densité de flux incident, la pression partielle de vapeur d'eau et les conditions thermiques de formation du charbon par la pyrolyse. Pour déterminer les interactions entre pyrolyse et vapogazéification, les deux phénomènes sont également étudiés simultanément au four à image. L'évolution des propriétés du charbon au cours de la réaction est caractérisée, pour témoigner de l'effet de la vapeur d'eau sur la structure de l'échantillon. Les données de l'étude paramétrique sont confrontées aux résultats d'un modèle de vapogazéification adapté aux conditions opératoires des expériences au four à image. De par l'abondance des cinétiques intrinsèques de vapogazéification de charbon de bois dans la littérature, les résultats expérimentaux sont confrontés à ceux du modèle, afin d'identifier les paramètres cinétiques de la littérature en accord avec ce travail.

-Chapitre IV Craquage thermique des vapeurs formées par la pyrolyse : Dans le réacteur industriel de gazéification, le craquage thermique des vapeurs formées par la pyrolyse primaire résultent d'une part de réactions homogènes en phase gazeuse, d'autre part de réactions hétérogènes à la surface des grains d'olivine et de charbon. Afin de déterminer les paramètres cinétiques associés aux réactions de craquage, deux dispositifs expérimentaux

sont utilisés pour découpler et caractériser indépendamment les réactions de craquage thermique homogène et hétérogène. Les phases de pyrolyse et de craquage thermique sont également découplées.

Les expériences de craquage thermique homogène sont menées dans un Réacteur Parfaitement Auto-Agité par jets gazeux (RPAA) [Baumlin et al. 2005] [Baumlin 2006 (ii)], de température et composition uniformes de la phase gazeuse, sur des vapeurs supposées primaires produites par pyrolyse dans un réacteur tubulaire. L'étude de l'effet de la température de craquage sur la distribution des produits de craquage (vapeurs organiques et gaz) est réalisée pour déterminer les paramètres cinétiques du craquage thermique homogène des vapeurs organiques pour un schéma à une réaction.

Les expériences de craquage thermique hétérogène sont réalisées en plaçant, au foyer du four à image, un échantillon d'olivine exposé au rayonnement concentré et à un courant de vapeurs supposées primaires produites par pyrolyse dans un réacteur tubulaire, dans les mêmes conditions que celles de l'étude du craquage thermique homogène. La température moyenne de la phase gazeuse dans le réacteur de craquage est significativement inférieure à celle de l'échantillon d'olivine exposé au rayonnement (effet de trempe), ce qui permet l'étude sélective du craquage hétérogène. Une étude paramétrique est réalisée en faisant varier la température de surface de l'olivine, l'atmosphère, la surface d'olivine et la fatigue de l'échantillon. Les paramètres cinétiques du craquage hétérogène, rapportés à l'unité de surface apparente d'olivine, sont calculés pour un schéma à une réaction.

Finalement, les contributions des réactions homogènes et hétérogènes au cours du craquage thermique des vapeurs sont comparées aux résultats de la littérature.

-Chapitre V Formation et consommation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois : A notre connaissance, la compréhension des mécanismes de formation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois à pression atmosphérique n'est pas clairement établie dans la littérature. La formation et la consommation du méthane dans le réacteur de gazéification du DFB ne peuvent pas être expliquées à partir d'un mécanisme simple. Les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse permettent de déterminer les voies de formation du méthane et leur importance. L'origine du méthane parmi les trois principaux constituants du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) ainsi que le rôle des inorganiques sont également étudiés lors de la pyrolyse primaire. Les voies de consommation du méthane sont identifiées à partir des travaux de la littérature. Enfin, l'effet des conditions opératoires sur le méthane est discuté.

-Chapitre VI Application au modèle du réacteur de gazéification de Güssing : Le travail accompli sur le modèle du réacteur de gazéification de Güssing nécessite la présentation de données confidentielles relatives au fonctionnement du procédé DFB. En conséquence, toutes les actions réalisées dans le cadre de cette thèse sont résumées succinctement dans ce chapitre.

-Conclusion générale : Finalement, des conclusions sont tirées et quelques perspectives proposées.

Chapitre II

Pyrolyse rapide de bois

Sommaire

Chapitre II	16
II.1 Objectifs.....	19
II.2 Matériels et méthodes	20
II.2.1 Pyrolyse rapide dans un four à image.....	20
II.2.1.1 Principe du four à image.....	20
II.2.1.2 Justification de l'usage d'un four à image pour l'étude de la pyrolyse rapide de bois	22
II.2.1.3 Caractérisation de la densité de flux incident au four à image	24
II.2.1.4 Réacteur de pyrolyse	26
II.2.1.5 Dispositifs de récupération des produits de pyrolyse	27
II.2.1.6 Description des matériaux utilisés	29
II.2.1.7 Méthodes de caractérisation des produits de pyrolyse	30
II.2.1.8 Formules de calcul.....	32
II.2.2 Etude complémentaire de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire	32
II.2.2.1 Principe du réacteur tubulaire.....	32
II.2.2.2 Réacteur de pyrolyse	33
II.2.2.3 Dispositifs de récupération des produits de pyrolyse	33
II.2.2.4 Description des matériaux utilisés	33
II.2.2.5 Formules de calcul.....	34
II.3 Résultats expérimentaux.....	35
II.3.1 Pyrolyse rapide dans un four à image.....	35
II.3.1.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats	35
II.3.1.2 Effet de la densité de flux incident	35
II.3.1.3 Effet de la structure de l'échantillon.....	46
II.3.1.4 Effet de la nature de l'échantillon.....	48
II.3.1.5 Effet de la teneur initiale en eau	50
II.3.1.6 Conclusion partielle sur l'étude de la pyrolyse rapide dans un four à image	53
II.3.2 Pyrolyse dans un réacteur tubulaire.....	53
II.3.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats	54
II.3.2.2 Effet de la température de référence.....	55
II.3.2.3 Effet du lavage.....	57
II.3.2.4 Conclusion partielle sur l'étude de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire	59
II.4 Modélisation de la pyrolyse rapide de bois au four à image	60
II.4.1 Choix du schéma de pyrolyse.....	60
II.4.2 Voie associée à la formation des gaz dans le schéma de pyrolyse	61
II.4.3 Choix du schéma de séchage	62
II.4.4 Caractérisation du régime de pyrolyse par le calcul de temps caractéristiques.....	63
II.4.5 Hypothèses de travail.....	66
II.4.6 Approches lagrangienne et eulérienne.....	66
II.4.6.1 Bilan de matière.....	67
II.4.6.2 Bilan d'énergie	68
II.4.6.3 Valeurs des paramètres utilisés et résolution numérique du modèle de pyrolyse	70
II.4.7 Comparaison des approches lagrangienne et eulérienne [Authier et al. 2009 (ii)].....	70
II.4.8 Détermination par méthode d'optimisation des paramètres cinétiques du schéma de pyrolyse à trois voies parallèles	72
II.4.9 Résultats du modèle optimisé et comparaison aux données expérimentales obtenues en pyrolyse d'échantillons secs et humides de chêne massif	74
II.4.10 Comparaison des paramètres cinétiques avec quelques uns de la littérature	76
II.5 Conclusion de l'étude de la pyrolyse rapide de bois	78

II.6 Nomenclature..... 81

II.1 Objectifs

La connaissance du rendement en vapeurs condensables produites par la pyrolyse de bois est essentielle, notamment lorsque la pyrolyse est rapide et forme principalement, dans ces conditions, des matières volatiles, composées de vapeurs condensables et de gaz permanents. Pour ce faire, il est nécessaire d'isoler les réactions primaires de pyrolyse, c'est-à-dire les réactions au sein de l'échantillon, de celles dites secondaires, homogènes en phase gazeuse, et hétérogènes, à la surface du charbon de bois par exemple. En conséquence, l'étude de la pyrolyse primaire implique que les matières volatiles subissent une trempe efficace après leur éjection hors de l'échantillon, c'est-à-dire que leur temps de séjour dans la zone chaude du réacteur d'étude soit inférieur aux temps caractéristiques des réactions secondaires. En outre, les réactions des matières volatiles au sein de l'échantillon lui-même peuvent être limitées avec des échantillons de faible épaisseur.

Les deux bancs d'essai de laboratoire utilisés pour l'étude de la pyrolyse, un four à image et un réacteur tubulaire, sont particulièrement appropriés pour l'analyse des réactions primaires. Au four à image, les matières volatiles sont trempées par un jet froid de gaz vecteur à la surface de l'échantillon exposé à un rayonnement concentré. Au réacteur tubulaire, le temps de séjour des matières volatiles dans la zone chaude est minimisé, en plaçant le creuset contenant l'échantillon à l'une des extrémités du four. Les dispositifs sont également complémentaires en termes de conditions thermiques de pyrolyse. Le réacteur tubulaire permet de travailler dans des conditions de températures de référence imposées, alors qu'au four à image, l'échantillon est exposé pendant des temps variables et imposés, dans des conditions de grande propreté, sur une surface précise et maîtrisée, à une densité de flux incident contrôlée et ajustable permettant de reproduire, en particulier, les densités de flux disponibles au niveau de la biomasse au cours de la pyrolyse dans un lit fluidisé.

Les deux montages expérimentaux permettent de récupérer les produits de pyrolyse (c.-à-d. gaz, vapeurs condensables et charbon) pour des bilans de matière complets. Enfin, l'étude au four à image permet de déterminer l'évolution, en fonction du temps d'exposition au flux incident, de la perte de masse de l'échantillon et des masses des produits de pyrolyse, alors que seuls les rendements finaux en produits de pyrolyse sont mesurés au réacteur tubulaire.

Les objectifs de l'étude expérimentale consistent à déterminer l'effet des paramètres ci-dessous sur la distribution des produits de pyrolyse et sur la composition du gaz de pyrolyse :

- densité de flux incident/température,
- structure de l'échantillon (massif, sciure comprimée),
- nature de l'échantillon (chêne, paille de blé),
- teneur initiale en eau de l'échantillon (sec, humide),
- teneur en inorganiques de l'échantillon (lavage).

Les produits formés au four à image sont spécifiquement récupérés et caractérisés, afin de déterminer, d'une part l'évolution des propriétés de l'échantillon au cours de la pyrolyse, et d'autre part les valeurs de paramètres nécessaires à la résolution numérique d'un modèle de pyrolyse, utilisé pour le calcul théorique des masses de produits de pyrolyse formés en fonction du temps. En effet, la littérature fournit peu de données sur les propriétés physicochimiques des réactifs et des produits de pyrolyse du bois.

Le régime de pyrolyse au four à image est préalablement identifié par le calcul de temps caractéristiques des principaux phénomènes associés à la pyrolyse. Deux approches de modélisation unidimensionnelle de la pyrolyse rapide, de types lagrangienne et eulérienne, sont développées et comparées. Les constantes cinétiques de pyrolyse sont finalement optimisées dans une gamme étendue de densité de flux incident, au moyen des données

expérimentales obtenues au four à image. La prise en compte dans l'étude théorique des résultats de pyrolyse au réacteur tubulaire est délicate, dans la mesure où le contrôle et la variation du flux incident sont limités par rapport au four à image.

L'étude cinétique de la pyrolyse du bois est réalisée dans la mesure où, dans de nombreux travaux portant sur la modélisation de réacteurs de gazéification [Jiang et Morey 1992] [Fiaschi et Michélini 2001] [Corella et Sanz 2005] [Radmanesh et al. 2006 (ii)], la pyrolyse est supposée instantanée dès l'entrée de l'échantillon dans le réacteur. Une telle hypothèse n'est cependant valable que pour des échantillons fins (c.-à-d. de quelques microns) [Lédé 1994]. En effet, lorsque les dimensions de l'échantillon sont de l'ordre du millimètre, le temps de pyrolyse complète n'est pas négligeable par rapport au temps de séjour de l'échantillon dans le réacteur, même lorsque le transfert thermique externe est intense [Graham et al. 1984] [Di Blasi et Branca 2003] [Sreekanth et al. 2008 (i)]. En outre, les paramètres cinétiques de pyrolyse utilisés pour la modélisation doivent être déterminés, autant que possible, dans des conditions thermiques reproduisant celles du réacteur modélisé. Or, les paramètres cinétiques de pyrolyse utilisés dans quelques modèles de lit fluidisé, par exemple dans les travaux de Semino et Tognotti [1998] et Oevermann et al. [2009], ont été établis en conditions de pyrolyse lente.

Une partie de cette étude a donné lieu à trois communications [Authier et al. 2008] [Authier et al. 2009 (i) (iv)] et deux publications [Authier et al. 2009 (ii) 2010].

II.2 Matériels et méthodes

II.2.1 Pyrolyse rapide dans un four à image

II.2.1.1 Principe du four à image

Le principe du four à image consiste à former au moyen d'un système optique l'image d'une source de brillance élevée. Le schéma de principe du four à image construit au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique [Boutin et al. 1998] [Boutin 1999 (i)] est représenté sur la Figure II.1. Il est constitué de deux miroirs elliptiques possédant en commun un foyer primaire (F_3). Selon une propriété géométrique des ellipses, un rayon partant d'un foyer, lorsqu'il est réfléchi, passe par l'autre foyer. La source de lumière est placée au foyer proche (F_1) de l'un des miroirs (miroir dichroïque, hauteur : $3,8 \times 10^{-1}$ m, profondeur : $2,2 \times 10^{-1}$ m, l'orifice central permettant le positionnement de la source de lumière) et l'échantillon à chauffer au foyer secondaire (F_2), proche du deuxième miroir (hauteur : $4,7 \times 10^{-1}$ m, profondeur : $6,0 \times 10^{-2}$ m) qui concentre le flux de lumière. L'échantillon peut également être disposé au foyer commun (F_3) des miroirs.

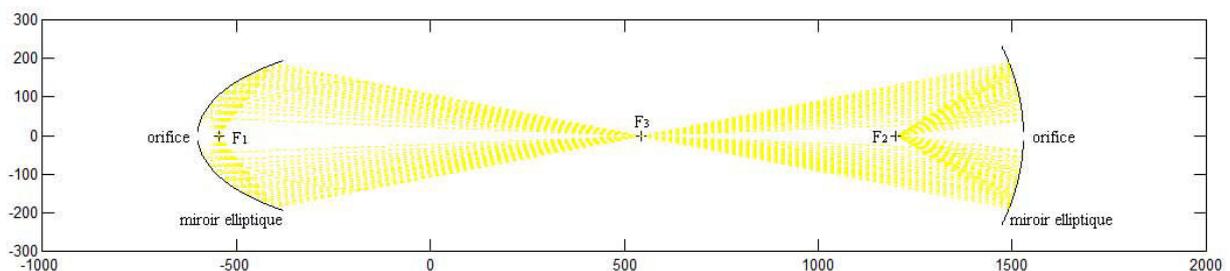


Figure II.1 : Schéma de principe du four à image à miroirs elliptiques (cotes en mm)
Tracé obtenu en considérant deux points M et M' sur chaque miroir elliptique, pour lesquels les bissectrices des secteurs angulaires (F_1MF_3) et ($F_2M'F_3$) sont perpendiculaires aux tangentes respectivement en M et M'

Dans sa configuration originelle [Boutin 1999 (i)], les expériences de pyrolyse étaient menées au foyer secondaire (F_2). Dans le cadre de cette thèse, les expériences ont été réalisées au foyer commun (F_3), pour réduire la densité de flux incident reçu par l'échantillon, utiliser des échantillons dont la surface soumise au flux incident est plus importante, et éviter l'occultation d'une partie du flux incident au foyer secondaire (F_2) par le réacteur et ses périphériques, avec l'inconvénient qu'une partie seulement de la zone focale soit chauffée uniformément.

La source lumineuse placée dans un boîtier de lanterne cinématographique (Zénith X6500H Cinemeccanica) est une ampoule au xénon sous une pression de 9 atm (Osram XBO 5000 W/H CL OFR) émettant un rayonnement continu dans une gamme spectrale de 0,2 à $1,6 \times 10^{-6}$ m environ. L'ampoule est alimentée en courant continu par l'intermédiaire d'un redresseur de courant (IREM, Rectifier power supply, N3-X95/150, triphasique 380 V, 50 Hz). Les conditions de fonctionnement se situent vers 140 A et 35 V (soit une puissance électrique de 4900 W environ). Deux ventilateurs (230 V, débit d'air de $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sont utilisés pour refroidir l'ampoule. L'ensemble est fixé sur un châssis métallique qui place le matériel à hauteur de travail.

La Figure II.2 présente de façon générale le principe du montage utilisé pour effectuer les expériences de pyrolyse rapide. Le rayonnement est fourni par la source lumineuse (1) placée dans un boîtier de lanterne cinématographique (2). Sur le trajet des rayons lumineux sont placés deux systèmes : l'un permet de contrôler le flux incident (3) et l'autre le temps d'exposition au rayonnement dont la valeur est mesurée (4). Les rayons lumineux, concentrés à l'aide d'un miroir elliptique (5), convergent au foyer (F_3) où se trouve l'échantillon de bois. Ce dernier est placé dans un réacteur transparent (6) parcouru par une circulation de gaz inerte (7). A la sortie du réacteur se trouve un dispositif pour récupérer les matières volatiles (8) avant évacuation du gaz vecteur (9). Une photographie générale du montage est donnée en annexe II.1.

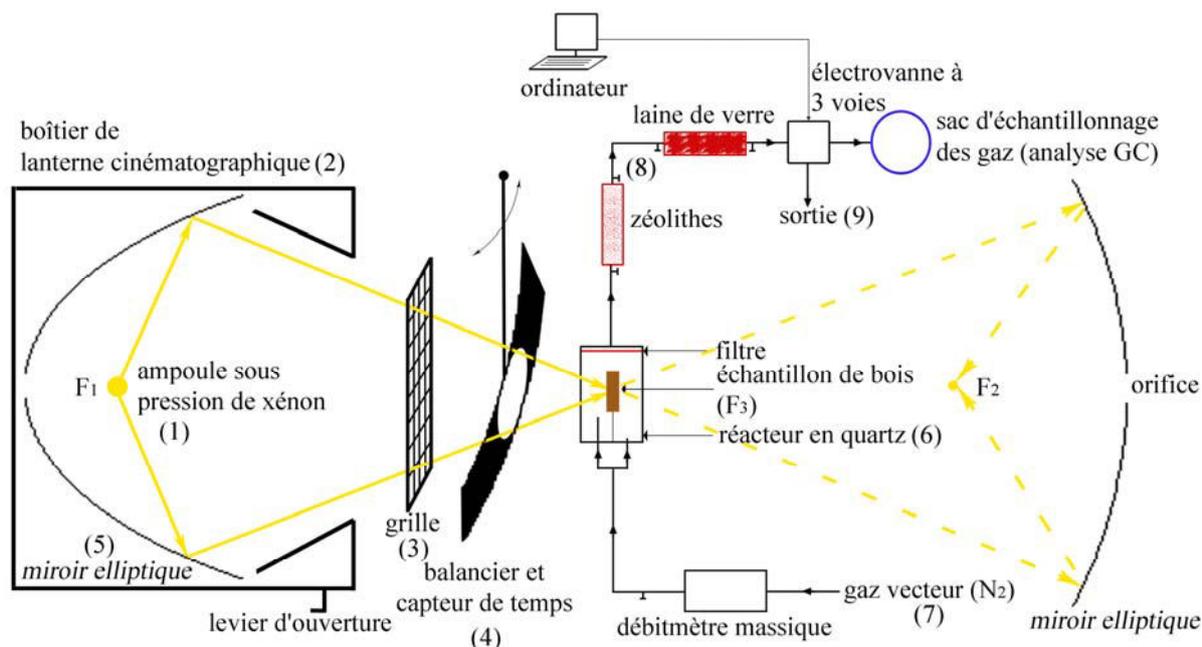


Figure II.2 : Schéma de principe (non à l'échelle) du montage d'étude de la pyrolyse au four à image

Le levier de commande d'ouverture et de fermeture d'un volet métallique (isolé thermiquement) placé sur le boîtier de la lanterne cinématographique permet de contrôler l'émission du rayonnement vers l'échantillon. Le temps pendant lequel l'échantillon est soumis au flux incident est contrôlé au moyen d'un système de balancier (Figure II.3)

constitué d'une plaque métallique percée d'un orifice (diamètre : 8×10^{-2} m). L'acquisition du temps d'exposition au flux incident est réalisée par l'intermédiaire de deux cellules émettrices placées de part et d'autre de l'orifice sur la partie mobile du balancier, et de deux capteurs positionnés sur la partie fixe du balancier [Kohler 2009]. Le signal acquis par les capteurs est traité par un ordinateur sur un programme dédié (Testpoint, précision de la mesure : 0,01 s) (annexe II.1).

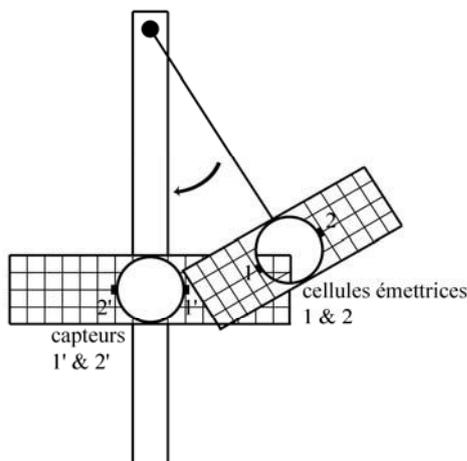


Figure II.3 : Schéma de principe du balancier et du capteur de temps figurant sur la Figure II.2
Début de la mesure : alignement de 1 et 1', fin de la mesure : alignement de 2 et 2'

II.2.1.2 Justification de l'usage d'un four à image pour l'étude de la pyrolyse rapide de bois

Les résultats de la littérature en pyrolyse sont souvent présentés en fonction de la température et/ou de la vitesse de chauffe. Ces paramètres peuvent correspondre à ceux de la source de chaleur, du capteur de température, sans être ceux de l'échantillon. Au contraire, la densité de flux incident est définie comme un critère pertinent de caractérisation des conditions thermiques de pyrolyse [Graham et al. 1984] [Lédé 2003]. Dans le réacteur de gazéification du DFB, la chaleur est apportée aux échantillons de bois conjointement par convection, radiation et conduction par contact avec le solide caloporteur. Les coefficients de transfert thermique, fonction de la position dans le réacteur, dépendent des propriétés des échantillons, de celles du gaz de fluidisation et du réacteur. Cependant, de façon globale, les coefficients de transfert thermique au sein d'un lit fluidisé varient entre 200 et $800 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ [Agarwal 1990] [Dyrness et al. 1992] [Di Blasi et Branca 2003] [Oka 2004]. De par l'efficacité du mélange et du transfert thermique dans le lit fluidisé, sa température peut également être considérée constante et uniforme. Pour une température de lit fluidisé de 850°C [Kaushal et al. 2008], la densité de flux incident à la surface de l'échantillon, fonction du coefficient de transfert thermique variable et de la température de la source de chaleur, varie alors entre 0,2 et $0,9 \text{ MW.m}^{-2}$.

Au four à image, le chauffage de l'échantillon résulte de l'absorption du flux incident émis par le rayonnement de l'ampoule au xénon. L'usage du four à image est pertinent pour l'étude de la pyrolyse rapide du bois (et de tout autre matériau solide) par son aptitude à absorber le rayonnement sur une faible profondeur de pénétration. Cette propriété est liée à la bonne absorptivité du bois comparativement à sa faible qualité de conducteur. Au regard de ses propriétés optiques, le bois peut être considéré comme un milieu opaque de transmittivité nulle dans lequel l'absorption du rayonnement incident s'effectue dans une couche superficielle mince [Gronli 1996] [Boutin et al. 1999 (ii)]. Le four à image, modulable et

contrôlable dans une gamme très étendue de densité de flux incident (0,05 à 6 MW.m⁻² environ, couvrant les conditions thermiques de pyrolyse lente à rapide), est utilisé dans ce présent travail pour reproduire la densité de flux incident au cours de la pyrolyse au sein d'un lit fluidisé [Le Dirach 2008].

A l'échelle du laboratoire, plusieurs outils expérimentaux permettent la caractérisation des réactions mises en jeu lors de la pyrolyse du bois [Dupont 2006]. L'utilisation classique de la thermobalance [Gronli 1996] est plutôt adaptée à l'étude analytique des phénomènes lents, étant donné :

- le temps de réponse de la balance, à notre connaissance inadapté pour l'étude de phénomènes de l'ordre de la seconde,
- les limitations possibles de la vitesse de chauffage de la source de chaleur et au niveau du transfert thermique entre l'échantillon et son environnement,
- le contrôle délicat du temps de séjour des matières volatiles dans la zone chaude du dispositif.

Par rapport aux autres dispositifs classiques d'étude analytique de la pyrolyse rapide de la biomasse (notamment le four à chute [Dupont 2006] [Couhert 2007], le four à grilles [Nunn et al. 1985] [Font et al. 1990], le four à filament [Egsgaard et al. 2006] et le réacteur tubulaire), le four à image permet de :

- contrôler et ajuster la densité de flux incident dans des conditions de grande propreté (en particulier, sans contact avec des surfaces chaudes, des gaz de combustion, etc.),
 - travailler dans des conditions de flux incident reproduisant celles existant dans le procédé qu'il doit simuler,
 - appliquer le rayonnement à un endroit précis et préchoisi de l'échantillon,
 - réaliser des expériences sur des échantillons massifs (de quelques millimètres d'épaisseur),
 - minimiser les réactions secondaires en phase gazeuse des matières volatiles (trempes des matières volatiles in situ),
 - contrôler le temps d'exposition de l'échantillon à la source de chaleur,
 - étudier la distribution des produits de pyrolyse en vue de bilans de matière complets.
- Les contraintes inhérentes à l'utilisation du four à image résultent principalement :
- du chauffage unidirectionnel (fuites thermiques sur les faces et à travers le support de l'échantillon),

- de la faible surface focale (de l'ordre du centimètre au foyer commun (F₃)),
- de la connaissance nécessaire des propriétés optiques de l'échantillon, particulièrement avant la formation de la couche de charbon, et de la difficulté à chauffer des échantillons de réflectivité élevée (comme la cellulose [Boutin et al. 1999 (ii)]),
- de la difficulté à mesurer le profil de températures au sein de l'échantillon, ceci étant inhérent à d'autres systèmes d'étude.

Par rapport au four à image, le réacteur tubulaire, également utilisé comme dispositif dans cette étude, permet de reproduire les conditions de températures externes imposées d'un lit fluidisé. Cependant, les densités de flux de chaleur échangé (défini comme produit du coefficient de transfert thermique global et de la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence) et incident (défini comme produit du coefficient de transfert thermique global et de la température de référence) sont inférieurs à celles d'un lit fluidisé. En effet, le coefficient de transfert thermique global entre l'échantillon et son environnement dans le réacteur tubulaire (annexe II.10) est significativement inférieur à celui dans un lit fluidisé [Agarwal 1990] [Dyrness et al. 1992] [Oka 2004]. Or, le raisonnement en termes de densité de flux de chaleur est retenu comme plus approprié que celui en température pour l'étude des phénomènes de pyrolyse rapide [Graham et al. 1984] [Lédé 2003] [Dupont 2006]. A ce titre, le four à image permet de reproduire la densité de flux de chaleur incident d'un lit fluidisé.

Chaque dispositif d'étude analytique de la pyrolyse rapide, sans être idéal, présente donc des avantages et des inconvénients pour reproduire les conditions de pyrolyse proches de celles d'un lit fluidisé. Enfin, l'ensemble des outils expérimentaux d'étude analytique de la pyrolyse rapide requiert généralement l'écriture et la résolution d'un modèle prenant en compte les phénomènes de transfert pour déterminer les paramètres cinétiques de pyrolyse.

II.2.1.3 Caractérisation de la densité de flux incident au four à image

Les mesures de base nécessaires à la caractérisation du four à image concernent la puissance thermique disponible au foyer, la température du capteur exposé au rayonnement et la distribution radiale de la densité de flux incident. Plus particulièrement, afin de modéliser le comportement thermique d'un échantillon exposé au rayonnement, il est nécessaire de connaître la distribution de densité de flux incident à la surface de l'échantillon. Des techniques ont été développées et adaptées au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique pour réaliser les mesures de densité de flux incident [Boutin 1999] [Elorza Ricart 2002] [Kohler 2009]. Particulièrement, les outils de mesure doivent être adaptés aux dimensions des zones focales F_2 et F_3 petites par rapport à celles des fours solaires traditionnels [Arnaud et al. 1981]. Pour moduler la densité de flux incident, trois grilles en alliages d'inox ont été utilisées :

- une grille circulaire (appelée grille 1, diamètre : $2,15 \times 10^{-1}$ m, mailles : orifices de 10^{-3} m de côté) placée directement en sortie du boîtier de la lanterne cinématographique, d'occultation mesurée de 35 % (l'occultation étant la fraction du flux incident retenu par la grille),

- deux grilles carrées (appelée grille 2 et 3 de $1,6 \times 10^{-1}$ m de côté, mailles de la grille 2 : orifices de 5×10^{-3} m de côté espacé de 2×10^{-3} m, mailles de la grille 3 : orifices de 10^{-3} m de diamètre espacés de $2,5 \times 10^{-4}$ m) d'occultation mesurée respective de 58 et 80 %. Ces grilles sont placées entre le boîtier de lanterne cinématographique et le dispositif de contrôle du temps d'exposition.

II.2.1.3.1 Principe des outils de mesure de la densité de flux incident

Trois outils de mesure originaux représentés sur les Figures II.4 ont été utilisés pour la détermination de la densité de flux incident. Ces outils reposent sur :

- la mesure de la température de surface d'une plaque de graphite par pyrométrie optique (Pymef, Figure II.4 (a)),

- la mesure de la température par thermocouple d'un volume agité d'eau noircie selon une technique mise au point par Kohler [2009] (Komef, Figure II.4 (b)),

- une sonde thermique commerciale (Ophir, Thermal Head 1000 W) donnant la puissance incidente reçue par un capteur spécifique (Ophir, Figure II.4 (c)).

Une autre technique originale (Comef, annexe II.2) conçue au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique [Elorza Ricart 2002] mais non utilisée dans le cadre de cette thèse, est basée sur la variation de conductivité des liquides avec la température (c.-à-d. mesure de la conductivité d'un volume d'eau noircie contenue dans une cellule en téflon par deux électrodes de platine reliées à un conductimètre). A noter que le volume d'eau noircie (utilisé dans les outils Komef et Comef) doit être agitée pour que la température du liquide soit homogène, ce qui n'a pas été réalisé dans les mesures rapportées par Elorza-Ricart [2002] et Kohler [2009].

Pour chaque dispositif, la distribution radiale de la densité de flux incident est obtenue en utilisant des fenêtres, placées sur la zone de chaque capteur exposée au flux incident,

percées d'un orifice de rayon r variable (entre 2 et 7 mm). Ces fenêtres sont réalisées à l'emporte-pièce dans des disques de microfibre de quartz (Whatman). Le principe de fonctionnement des outils de mesure et les méthodes associées de traitement des données expérimentales sont détaillés dans l'annexe II.2. Succinctement, la mesure de l'augmentation de la température du dispositif exposé au rayonnement en fonction de la durée d'exposition fournit une puissance. Cette dernière divisée par la valeur de la surface exposée au rayonnement donne une densité de flux incident. Les valeurs mesurées φ_i sont donc des densités de flux moyennes sur une surface considérée.

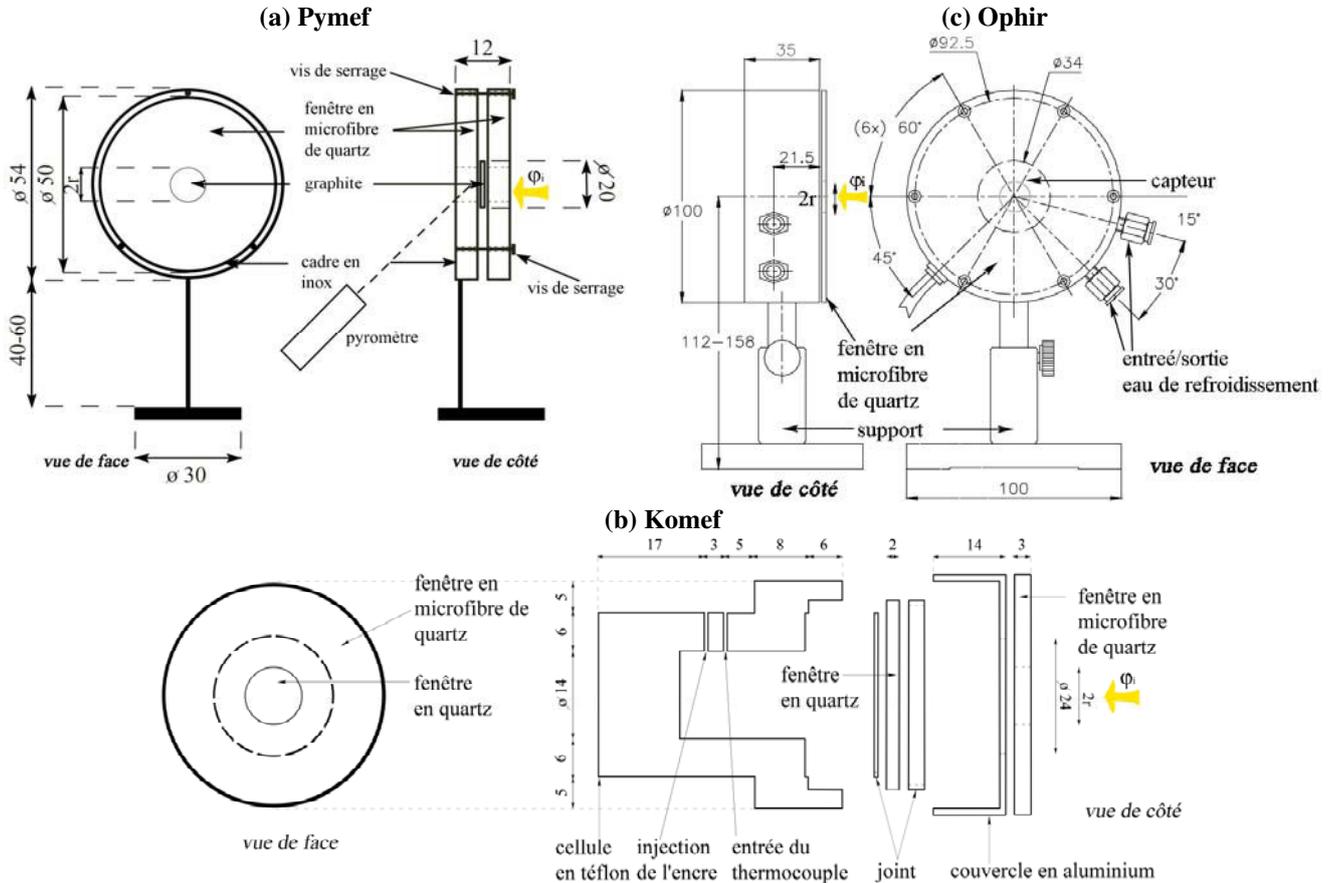


Figure II.4 : Schéma des outils de mesure de la densité de flux incident (cotes en mm)

II.2.1.3.2 Profils de densité de flux incident au four à image

Au foyer commun (F_3), les profils de densité de flux incident portés sur les Figures II.5 (a) et (b) ont été établis avec les trois outils de mesure (Pymef, Komef, Ophir), à densité de flux incident maximale et réduite (grille 3). Les barres d'erreurs sont déterminées à partir des erreurs expérimentales et de celles liées aux mesures des propriétés physiques utilisées pour le calcul de la densité de flux (annexe II.2). Les trois outils de mesure permettent l'obtention de résultats en accord satisfaisant, dans une gamme étendue de densités de flux incident (de 0,10 à 1,1 MW.m⁻² environ). La densité de flux incident moyenne vaut 0,85 MW.m⁻² pour un échantillon de 10 mm de diamètre (diamètre des échantillons utilisés en pyrolyse au four à image).

Au foyer secondaire (F_2), les mesures ont été menées à flux maximal et comparées à des mesures antérieures [Elorza Ricart 2002] [Kohler 2009] (annexe II.2). Les puissances mesurées par la sonde thermique sont rapportées dans le Tableau II.1. A même rayon de

fenêtre, la puissance est plus élevée au foyer secondaire (F₂) qu’au foyer commun (F₃). Pour chaque rayon de fenêtre, la densité de flux avec occultation (grille 3) portée la Figure II.5 (b) vaut environ 0,20 fois celle obtenue sans occultation. Cette valeur d’occultation est également obtenue en comparant les valeurs de puissance, avec et sans grille, données dans le Tableau II.1. Les densités de flux incident associées à chaque dispositif d’occultation (grilles 1 à 3) sont portées dans le Tableau II.2, pour un échantillon de 10 mm de diamètre. Ces valeurs sont utilisées, notamment lors de l’étude de l’effet de la densité de flux incident en pyrolyse au four à image.

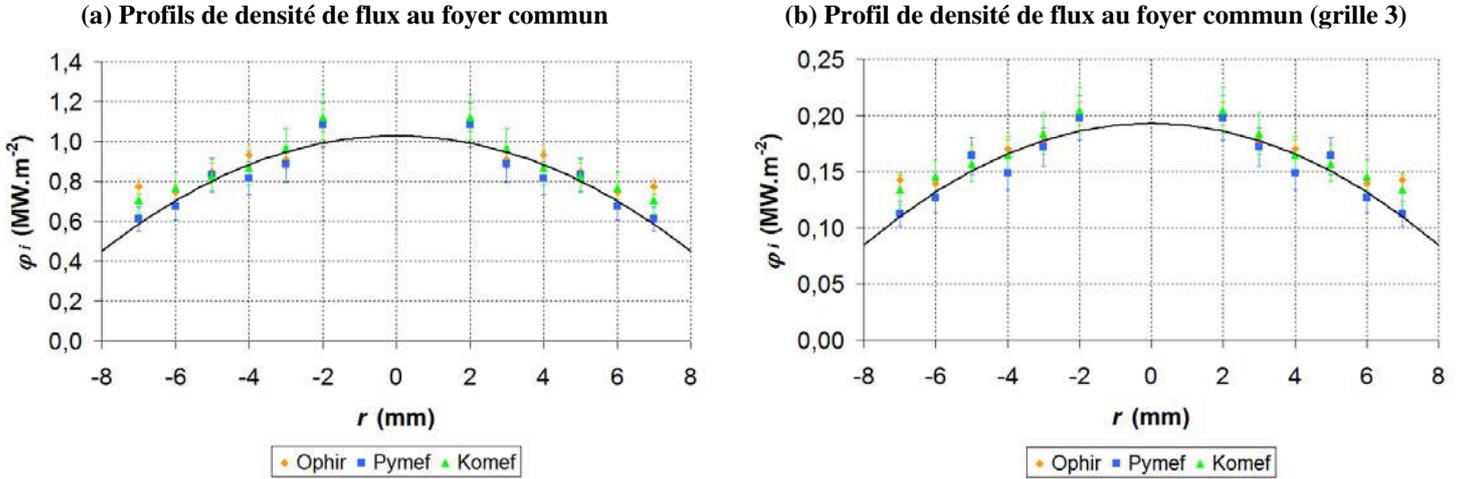


Figure II.5 : Profils de densité de flux au foyer commun (F₃) du four à image
 Courbes moyennes obtenues par régression polynomiale

		r (mm)					
		2	3	4	5	6	7
Foyer	F ₃	13,9	25,8	46,8	66,7	84,6	119,2
	F ₃ (grille 3)	2,5	5,0	8,6	13,1	15,8	22,0
	F ₂	38,0	62,2	95,0	138,8	162,9	218,6

Tableau II.1 : Evolution de la puissance mesurée (W) par la sonde thermique avec le rayon de la fenêtre (Ophir)

Dispositif d’occultation	φ_i (MW.m ⁻²)	Occultation (%)
-	0,85 ± 0,09	-
grille 1	0,55 ± 0,06	35
grille 2	0,36 ± 0,04	58
grille 3	0,17 ± 0,02	80
grilles 1 & 2	0,24 ± 0,02	72
grilles 1 & 3	0,08 ± 0,01	91

Tableau II.2 : Densités de flux incident en fonction du dispositif d’occultation pour un échantillon de 10 mm de diamètre au foyer commun (F₃) du four à image

II.2.1.4 Réacteur de pyrolyse

Le réacteur de pyrolyse (Figures II.6 et II.7) est constitué de deux parties métalliques entre lesquelles est placé un tube vertical en quartz avec évasements (hauteur : 5×10^{-2} m, diamètre intérieur : 3×10^{-2} m, diamètre extérieur : 5×10^{-2} m, épaisseur de la paroi : $1,5 \times 10^{-3}$ m).

m). L'étanchéité de l'ensemble est assurée par deux joints circulaires en silicone entre lesquels est placé un filtre circulaire en microfibre de verre (Whatman, GF/A, $1,6 \times 10^{-6}$ m). Le serrage est réalisé par un système qui maintient les deux parties métalliques du réacteur de part et d'autre du tube en quartz, en répartissant la pression sur ce dernier (Figure II.7 (a)). Le support du réacteur est constitué de trois platines de translation (Omega Dynamic, modèle A2509K) permettant le positionnement de l'échantillon au foyer commun (F_3) (Figure II.7 (b)). Sa position est repérée au moyen d'un système laser He/Ne, fixé sur le châssis et assurant l'alignement de l'échantillon. Ce dernier est placé sur un support métallique adapté à l'intérieur du réacteur. Le support est une aiguille en inox (diamètre : 5×10^{-4} m) sur laquelle est piquée la tranche de l'échantillon, permettant, d'une part de limiter les pertes thermiques par le support, et d'autre part, que toute la surface de l'échantillon soit exposée au flux incident. L'aiguille est maintenue à sa base sur un solide réfractaire (zircone, type ZYFB-6).

Les matières volatiles formées lors de la pyrolyse sont entraînées hors du réacteur par un courant d'azote. Le débit d'azote (fixé à $2,2 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ soit $3,7 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui alimente le réacteur est contrôlé par un débitmètre massique (Brooks Instruments 5850 S), préalablement étalonné au moyen d'une colonne à bulles (volume : 1 L). Le débit de gaz vecteur est soumis à deux contraintes :

- un débit trop fort dilue les gaz formés par la pyrolyse,
- un débit trop faible entraîne une condensation partielle des vapeurs sur les parois du réacteur en quartz.

La valeur de débit fixée permet, dans nos conditions opératoires, de lever ces difficultés. En amont du réacteur de pyrolyse, le courant de gaz vecteur est divisé en deux courants de même débit. Le réacteur est alimenté à sa base par un premier tube (diamètre : $3,2 \times 10^{-3}$ m) pour créer un courant de gaz vecteur ascendant. Un second tube (diamètre : $3,2 \times 10^{-3}$ m) est placé en dessous de l'échantillon pour tremper et entraîner les matières volatiles formées, et éviter ainsi leur dépôt sur les parois froides du réacteur en quartz.

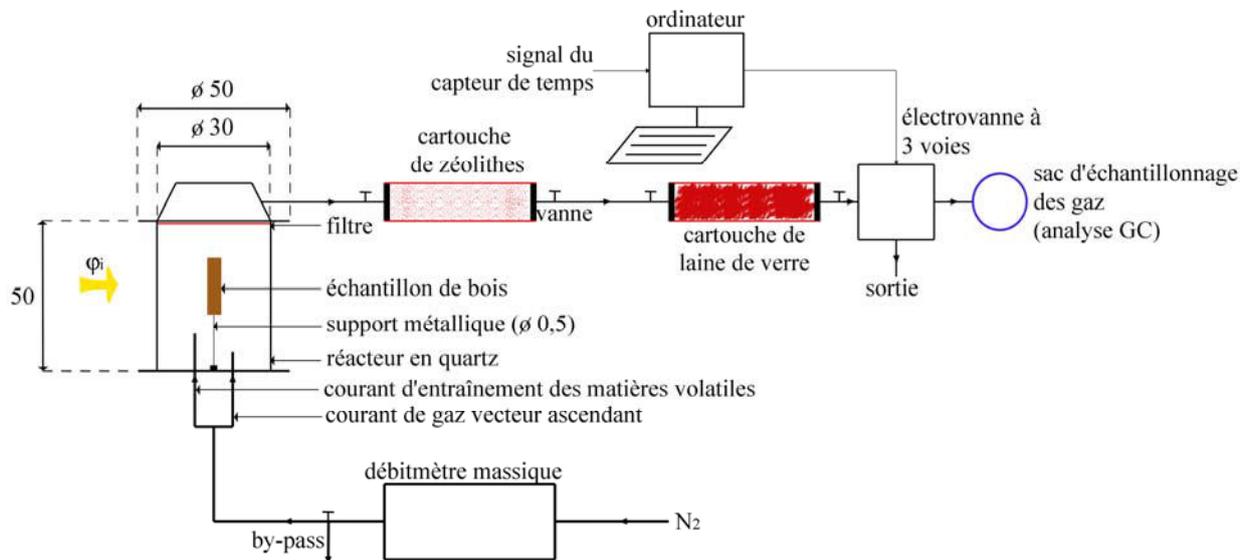


Figure II.6 : Schéma de principe (non à l'échelle) du réacteur et des dispositifs de récupération des produits de pyrolyse au four à image (cotes en mm)

II.2.1.5 Dispositifs de récupération des produits de pyrolyse

Le montage expérimental permet de récupérer l'ensemble des produits de pyrolyse en vue de bilans de matière complets.

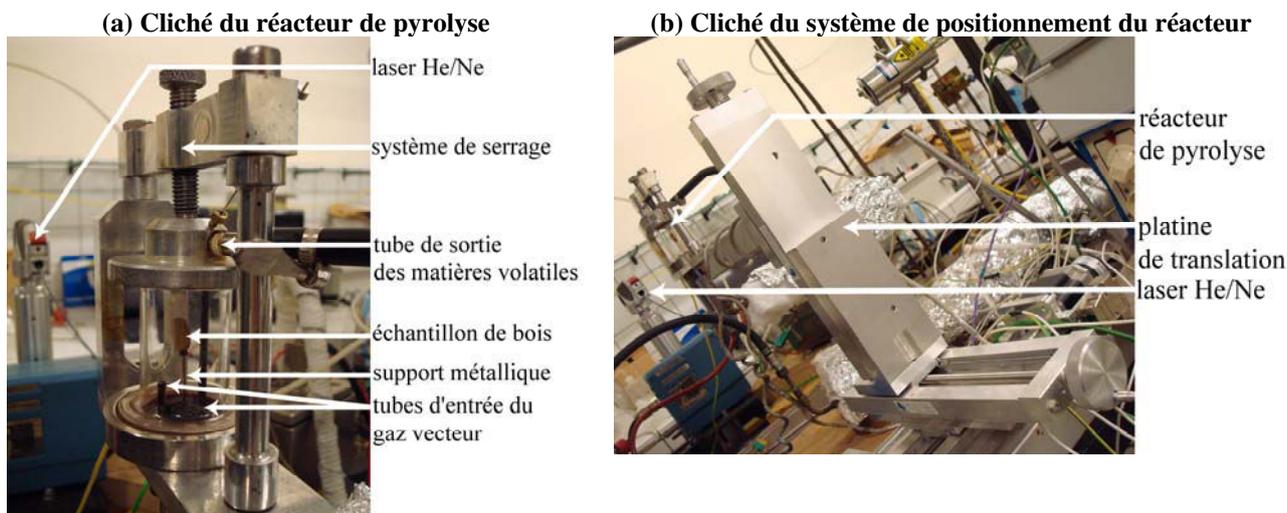


Figure II.7 : Clichés du réacteur de pyrolyse et de son système de positionnement

Le réacteur de pyrolyse est suivi d'un tube en verre (longueur : 2×10^{-1} m, diamètre : 10^{-2} m) contenant des zéolithes (20 g environ, Siliporite G5 P $1,6 \times 10^{-3}$ m) maintenues par de la laine de verre (Fischer Bioblock), pour récupérer les vapeurs condensables (Figure II.6). Les aérosols entraînés par le gaz vecteur sont recueillis dans une deuxième cartouche en verre (longueur : 2×10^{-1} m, diamètre : $1,7 \times 10^{-2}$ m) contenant de la laine de verre et un filtre en microfibre de verre. Préalablement à chaque essai, les deux cartouches sont inertées sous flux de gaz vecteur une vingtaine de minutes. Pour leur pesée, ces cartouches sont isolées de l'atmosphère extérieure au moyen de vannes. L'ensemble des éléments du montage, du réacteur de pyrolyse à la cartouche de laine de verre sur lesquels les vapeurs se condensent, est systématiquement pesé avant et après l'exposition au flux incident, avec une balance de précision au dixième de milligramme (Sartorius SP324S).

Une électrovanne à trois voies (Bürkert, 24 V continu, DN2FPN0-1) commandée par ordinateur permet de collecter le gaz de pyrolyse dans un sac d'échantillonnage (Alltech, tedlar, 2 L) préalablement inerté et mis sous vide (au moyen d'une trompe à eau). Le temps d'ouverture de l'électrovanne vers le sac d'échantillonnage prend en compte le temps d'exposition de l'échantillon au flux incident, déterminé par le système placé sur le balancier, et le temps de séjour moyen de la phase gazeuse entre le réacteur et le sac d'échantillonnage (5 s environ). Pour ne pas entraîner les vapeurs condensées, le balayage de gaz vecteur est arrêté lorsque les gaz de pyrolyse ont été prélevés dans le sac d'échantillonnage.

Le charbon formé sur la face exposée au rayonnement est séparé de l'échantillon par grattage à l'aide d'une lame. La masse de charbon inclut également celle des cendres.

Chaque point expérimental correspond à la pyrolyse d'un nouvel échantillon, exposé pendant un temps variable, inférieur au temps de consommation totale, au flux incident.

Le déroulement d'une manipulation est donné en annexe II.3.

Enfin, l'étude de l'effet de la teneur initiale en eau nécessite de contrôler l'humidité de l'échantillon préalablement à son exposition au flux incident. Or, le gaz vecteur étant introduit dans le réacteur de pyrolyse au-dessous de l'échantillon, sa teneur en eau diminue avant le début de l'essai, par séchage convectif [Le Dirach 2008]. En conséquence, pour la série portant sur les échantillons humides, le gaz vecteur parcourt le réacteur de pyrolyse pendant le seul temps d'exposition au flux incident, afin de limiter le séchage par convection. Une vanne trois voies placée en amont et actionnée manuellement permet le by-pass du gaz vecteur dans le réacteur de pyrolyse (Figure II.6).

II.2.1.6 Description des matériaux utilisés

Lors des expériences au four à image, les échantillons suivants ont été utilisés sous forme de cylindres :

- chêne massif, coupé dans la direction longitudinale (Figure II.8)
- sciure de chêne comprimée (granulométrie : 50 à 500×10^{-6} m)
- sciure de paille de blé comprimée (granulométrie : 50 à 500×10^{-6} m)

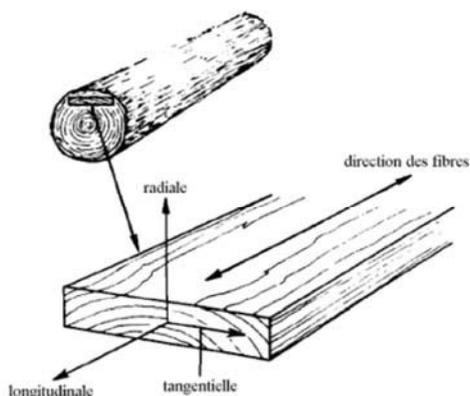


Figure II.8 : Orientation des fibres d'une planche de bois

La sciure de chêne est obtenue au moyen d'un tour à partir d'une planche de chêne. Celle de paille de blé est préparée au moyen d'un broyeur à couteaux (IKA Universalmühle type M20). Après tamisage, le diamètre des grains retenus pour la pyrolyse est compris entre 50 et 500×10^{-6} m. La préparation des échantillons comprimés à partir de sciure est réalisée au moyen d'une presse automatique (Instron Series 5569) dont la commande est effectuée au moyen d'un ordinateur. Le choix de la force appliquée prend en compte le fait que les échantillons ne doivent pas se fragmenter lors de leur manipulation, notamment leur mise en place sur le support métallique dans le réacteur de pyrolyse. Les échantillons comprimés ont un diamètre de 10 millimètres et une épaisseur de 3 millimètres environ. Pour la sciure de chêne, la force appliquée par la presse, maintenue constante pendant deux minutes, est de 3,5 kN. Elle est de 5,5 kN pour la paille de blé. La masse volumique apparente des échantillons sous forme de pastilles sèches vaut alors 760 kg.m^{-3} pour le chêne et 750 kg.m^{-3} pour la paille de blé. Les échantillons à sécher sont placés à l'étuve pendant une nuit à 105°C puis dans un dessiccateur, en présence de cristaux hydrophiles de gel de silice.

Les échantillons de chêne massif (diamètre : 10 mm, épaisseur : 3 mm, masse initiale de l'échantillon sec : 130 mg environ) sont obtenues au moyen d'un tour. Leur masse volumique apparente moyenne correspondante est de 540 kg.m^{-3} . La composition élémentaire des échantillons, déterminée au Laboratoire Centre d'Analyse du CNRS, est donnée dans le tableau II.3.

	C	H	O	N	cendres	C	H	O	N
	% mas.					% mol.			
chêne	47,9	5,9	45,1	< 0,3	0,8	31,4	46,3	22,1	< 0,3
paille de blé	46,7	6,3	40,7	0,5	5,8	30,5	49,3	19,9	0,3

Tableau II.3 : Composition élémentaire d'échantillons secs de chêne et de paille de blé

Les échantillons de sciure comprimée ne pouvant être humidifiées sans se fragmenter, l'effet de la teneur initiale en eau est étudié à partir de bois massif. Le contrôle de l'humidité

des échantillons a été effectué à l'aide d'un récipient à fermeture hermétique. Les échantillons à humidifier sont placés à l'intérieur de celui-ci, en présence d'une source de vapeur d'eau. La source de vapeur est ensuite supprimée afin de laisser l'équilibre s'établir. Durant cette phase, l'humidité à l'intérieur du récipient ne varie pas car celui-ci est étanche. Les échantillons de bois avec une teneur relative en eau X de 18 % ont été préparés ainsi, la teneur relative en eau étant définie par :

$$X = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_B} \quad (\text{II.1})$$

Quelques échantillons plus humides (X : 53 %) ont été obtenus en les plongeant dans un bain d'eau permutée pendant un jour. Les échantillons retirés du bain d'eau sont essuyés délicatement pour retirer l'eau présente sous forme de gouttes à leur surface.

II.2.1.7 Méthodes de caractérisation des produits de pyrolyse

II.2.1.7.1 Analyse des 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_8) au moyen de deux chromatographes :

-Varian CP-3800 à détecteurs à ionisation de flamme (colonne CP-Poraplot U type capillaire, $27,5 \times 0,63 \cdot 10^{-3}$ m) et catharomètre (colonne type carbosphère, $2 \times 2 \cdot 10^{-3}$ m),

-Varian 3900 avec catharomètre (colonne type carbosphère, $2 \times 2 \cdot 10^{-3}$ m).

Le matériel et la procédure pour déterminer la masse de gaz sont décrits dans l'annexe II.4. Pour chaque analyse, un prélèvement est effectué à travers le septum du sac d'échantillonnage à l'aide d'une seringue (Hamilton Gastight, 250×10^{-6} L). L'analyse chromatographique permet de déterminer l'aire de chaque pic de gaz. L'étalonnage préalable dans des gammes de concentrations correspondantes permet de relier l'aire du pic à la masse de gaz.

II.2.1.7.2 Analyse des vapeurs condensables

II.2.1.7.2.1 Teneur en eau

Lors des expériences de pyrolyse réalisées en vue de l'analyse de la teneur en eau des vapeurs condensables, un condenseur (tube en téflon, longueur : 8×10^{-1} m, diamètre : 2×10^{-3} m) refroidi à -10°C dans un mélange de glace et d'eau salée est placé directement en sortie du réacteur de pyrolyse, à la place du dispositif décrit dans la section II.2.1.5. Le condenseur est rincé avec de l'Hydranal Medium K utilisé comme solvant des vapeurs condensables. La teneur en eau des vapeurs condensables est alors mesurée par la méthode de Karl Fischer (ASTM E203) au moyen d'un appareil Radiometer Analtical TIM550. L'Hydranal Composite 5 K est utilisé comme agent titrant.

II.2.1.7.2 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des vapeurs condensables est réalisée au moyen d'un analyseur élémentaire CHON (FlashEA 112, Eager 300, Thermo Scientific). Lors des expériences de pyrolyse réalisées en vue de l'analyse élémentaires des vapeurs condensables, ces dernières sont collectées sur une nacelle métallique (diamètre : 5×10^{-3} m, hauteur : 8×10^{-3} m, Thermo Scientific) placée dans le tube de sortie du réacteur de pyrolyse (Figure II.7 (a)), à température ambiante, sans recourir à l'usage d'un solvant. La nacelle métallique imprégnée des vapeurs condensables est alors injectée dans l'analyseur élémentaire (précision absolue de la mesure : $\pm 0,5$ %) et l'analyse réalisée selon un protocole proposé par Thermo Scientific.

II.2.1.7.3 Analyse du charbon

II.2.1.7.3.1 Etat de surface

La surface d'échantillons métallisés à l'or (pellicule fine conductrice) a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) (JEOL, JSM T330A). Des échantillons non métallisés ont également été caractérisés par microanalyse aux rayons X couplée à l'observation au MEB pour la détermination de leur composition atomique (par exemple, Ca, K, C, O).

II.2.1.7.3.2 Masses volumiques apparente et intrinsèque

La masse volumique apparente ρ_C est déterminée au moyen d'un pycnomètre pour solide avec bouchon capillaire (volume : 25×10^{-3} L). Les échantillons de charbon sont préalablement recouverts d'un vernis durcisseur de masse négligeable pour que leur structure ne soit pas altérée lorsqu'ils sont plongés dans l'eau. La masse volumique apparente de l'échantillon est alors calculée selon :

$$\rho_C = \frac{m_{\text{échantillon}}}{m_{H_2O} + m_{\text{échantillon verni}} - m_{\text{échantillon verni}+H_2O}} \rho_{H_2O} \quad (\text{II.2})$$

Avec $m_{\text{échantillon}}$: 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 ρ_i est mesurée par pycnométrie à l'hélium (Micromeritics Accu Pyc 1330).

II.2.1.7.3.3 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des échantillons de charbon formés par pyrolyse a été réalisée par le Laboratoire Central d'Analyse du CNRS [Jame et al. 2001]. Avant la mesure, les échantillons sont séchés en étant placés une nuit à l'étuve à 105°C .

II.2.1.8 Formules de calcul

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

$$\text{perte de masse} = m_{\text{échantillon}}^0 - m_{\text{échantillon}} \quad (\text{II.3})$$

Les rendements massiques en produits de pyrolyse sont définis par :

$$Y_i = \frac{m_i}{\text{perte de masse} + m_C} \quad (\text{II.4})$$

Avec i : gaz (G), vapeurs condensables (VC), charbon (C)

Le bilan de matière théorique est alors défini selon :

$$\frac{m_G + m_{VC} + m_C}{\text{perte de masse} + m_C} = 1 \quad (\text{II.5})$$

Un bilan de matière peut également être réalisé sur les seules matières volatiles en comparant la masse de vapeurs condensables et de gaz à la perte de masse de l'échantillon. Dans cette étude, le bilan de matière global a été considéré.

Un critère de comparaison des données expérimentales est également la vitesse spécifique de perte de masse (v_s en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) définie comme la pente de la tangente en un point de la courbe de perte de masse en fonction du temps, rapportée à la surface exposée au flux incident. Ce critère permet de comparer des résultats obtenus sur des échantillons de surface exposée au flux incident différente.

II.2.2 Etude complémentaire de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire

L'étude de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire vise à déterminer la distribution des produits de pyrolyse à conversion complète de l'échantillon, dans des conditions thermiques moins sévères qu'au four à image, et à déterminer dans quelle mesure les données obtenues sur les deux bancs d'essai peuvent être recoupées en termes de distribution des produits de pyrolyse.

II.2.2.1 Principe du réacteur tubulaire

L'étude de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire consiste à introduire, sous atmosphère inerte, un échantillon de biomasse dans un creuset placé à l'une des extrémités chaudes d'un four [Caron 2005] [Baumlin 2006 (ii)] [Catherin 2006]. Le temps de séjour des matières volatiles dans la zone chaude du réacteur est limité par la position adéquate du creuset, ce qui permet de minimiser les réactions secondaires. Le montage expérimental permet de récupérer l'ensemble des produits de pyrolyse. Le schéma de principe du montage expérimental est porté sur la Figure II.9.

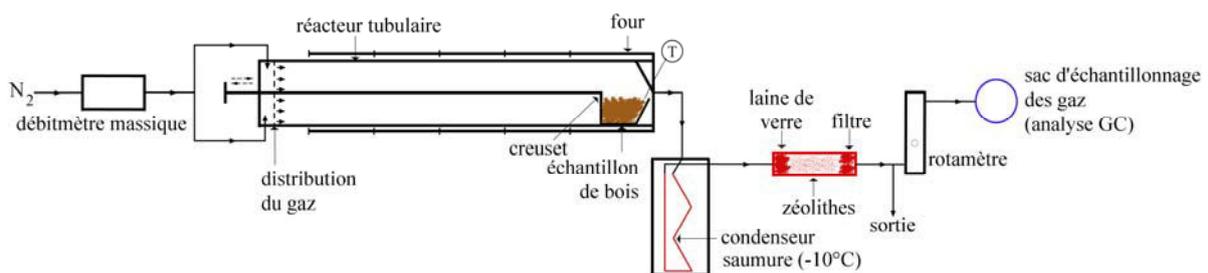


Figure II.9 : Schéma de principe du montage expérimental au réacteur tubulaire

II.2.2.2 Réacteur de pyrolyse

Le réacteur de pyrolyse est un réacteur tubulaire en acier inoxydable (longueur : 9×10^{-1} m, diamètre intérieur : $2,2 \times 10^{-2}$ m) placé dans un four tubulaire (Carbolite, 3000 W). 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'un embout dévissable assurant la répartition radiale uniforme du flux de gaz [Baumlin 2006 (ii)]. Avant le début de l'expérience, l'échantillon est placé dans un creuset (longueur : $4,4 \times 10^{-2}$ m, largeur : 2×10^{-2} m, hauteur : 9×10^{-3} m) dans une zone froide à l'entrée du réacteur tubulaire. Au début de l'expérience, le creuset est déplacé le long de l'axe du réacteur à l'une de ses extrémités chaudes (Figure II.9). 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 (West 8010). Le gaz vecteur est de l'argon dont le débit ($1,6 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ soit $2,7 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est régulé par un débitmètre massique (Brooks Instruments 5850 S).

II.2.2.3 Dispositifs de récupération des produits de pyrolyse

Les matières volatiles formées par la pyrolyse de l'échantillon sont entraînées par le gaz vecteur. Les vapeurs sont condensées dans un serpentín métallique plongé un mélange de glace et d'eau salée (-10°C) tandis que les aérosols et les vapeurs résiduelles sont piégés dans une cartouche en polyéthylène (longueur : $1,5 \times 10^{-1}$ m, diamètre : $2,5 \times 10^{-2}$ m) garnie de laine de verre (Fischer Bioblock), de zéolithes (20 g environ, Siliporite G5 P $1,6 \times 10^{-3}$ m) et d'un filtre en microfibre de verre (GF/A, Whatman). La cartouche est inertée préalablement à l'expérience avant la pesée. Chacun des éléments sur lesquels les vapeurs sont susceptibles de se condenser est pesé avant et après l'expérience.

Une fraction constante du gaz (environ un tiers du volume total), contrôlée par un rotamètre à bille (Serv'Instrumentation 1367), est recueillie dans un sac d'échantillonnage (Alltech, tedlar, 5 L). La fraction de gaz non récupérée est envoyée à la hotte. Le matériel et la procédure pour déterminer la masse de gaz pour déterminer la composition et la masse de gaz sont décrits dans l'annexe II.4.

Après un refroidissement de quelques minutes dans la zone froide à l'entrée du réacteur tubulaire, le charbon est récupéré dans le creuset puis pesé.

Le déroulement d'une manipulation est donné en annexe II.5.

II.2.2.4 Description des matériaux utilisés

Les expériences au réacteur tubulaire ont été réalisées avec de la sciure de chêne et de paille de blé (granulométrie : 50 à 500×10^{-6} m) dont la composition élémentaire est portée dans le Tableau II.3. Les échantillons à sécher sont également placés à l'étuve pendant une nuit à 105°C , puis, avant leur utilisation, dans un dessiccateur en présence de cristaux hydrophiles de gel de silice. La masse initiale de sciure sèche de chêne introduite dans le creuset est de 0,75 g environ. Celle de paille de blé lavée ou non est de 1,25 g environ.

De la paille de blé a été partiellement lavée en la plongeant quelques heures dans de l'eau permutée à température ambiante sous agitation. Par ce traitement, la teneur en cendres diminue de 5,8 à 2,9 % [Sans-René 2007] [Auber 2009].

II.2.2.5 Formules de calcul

Les rendements massiques en produits de pyrolyse sont définis par :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_B^0} \quad (\text{II.6})$$

Avec i : gaz (G), vapeurs condensables (VC), charbon (C)

Le bilan de matière théorique est alors défini selon :

$$\frac{m_G + m_{VC} + m_C}{m_B^0} = 1 \quad (\text{II.7})$$

II.3 Résultats expérimentaux

II.3.1 Pyrolyse rapide dans un four à image

II.3.1.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats

L'effet des paramètres ci-dessous est étudié :

- densité de flux incident (φ_i : 0,08-0,17-0,55-0,85 MW.m⁻²),
- structure de l'échantillon (massif, sciure comprimée),
- nature de l'échantillon (chêne, paille de blé),
- teneur initiale en eau de l'échantillon (sec, X : 18 %).

Pour faciliter la lecture et la comparaison des données, quelques résultats (annexe II.6) sont présentés dans le Tableau II.4. La valeur maximale du temps d'exposition au flux incident (t_f), la vitesse spécifique de perte de masse (v_s) supposant une loi linéaire, le temps de début de perte de masse (t_0) déduit de l'intersection de la loi linéaire avec l'axe du temps, les rendements moyens en produits de pyrolyse (Y_i), le bilan de matière et la composition molaire moyenne du gaz de pyrolyse (f_i) sont portés pour chaque série d'expériences, une série représentant les points obtenus à différents temps d'exposition dans les mêmes conditions opératoires. Les moyennes et écarts-types dans le Tableau II.4 sont calculés sur l'ensemble des points de chaque série, comportant chacune une dizaine d'essais.

Les interprétations associées aux résultats expérimentaux présentés dans les paragraphes suivants essaient de tenir compte de l'écart au bilan de matière théorique et des incertitudes expérimentales (annexe II.7). Notamment, la mesure de la masse de vapeurs condensables est délicate dans la mesure où il faut parvenir à condenser la totalité de ces produits puis les peser. La distribution des matières volatiles en vapeurs condensables et en gaz a été mesurée spécifiquement lors de l'étude de la densité de flux incident sur la pyrolyse d'échantillons secs de chêne massif. Elle n'a pas été obtenue avec une précision suffisante pour les autres séries d'expériences.

II.3.1.2 Effet de la densité de flux incident

II.3.1.2.1 Perte de masse et masses de produits de pyrolyse

La pyrolyse s'accompagne de l'émission de matières volatiles sous la forme d'un jet (annexe II.8) et de la formation d'un nuage de matières volatiles (sous forme d'aérosols) dans le réacteur et d'une couche de charbon dans l'échantillon. La perte de masse et les masses de produits de pyrolyse en fonction du temps d'exposition sont portées sur les Figures II.10 (a) à (d). En première approximation, les points représentés suivent une loi linéaire. Par extrapolation des points de perte de masse aux faibles temps (c.-à-d. à l'intersection de la loi linéaire avec l'axe des abscisses), la pyrolyse débiterait quelques instants (0,2 s environ) après l'exposition au flux incident, aux densités de flux incident les plus élevées (0,55 et 0,85 MW.m⁻²). La vitesse spécifique de perte de masse obtenue diminue sensiblement avec la densité de flux incident, passant de 0,19 kg.m⁻².s⁻¹ pour 0,85 MW.m⁻² à 0,034 kg.m⁻².s⁻¹ pour 0,08 MW.m⁻². Ces données recoupent les tendances obtenues par Le Dirach [2008] lors de la pyrolyse d'échantillons de chêne au four à image (0,14 kg.m⁻².s⁻¹ pour 0,9 MW.m⁻²).

biomasse		chêne	chêne	paille de blé	chêne	chêne	chêne	chêne
teneur relative en eau		sec	sec	sec	sec	sec	sec	18 %
structure		massif	sci. comp	sci. comp.	massif	massif	massif	massif
ρ	kg.m ⁻³	540	760	750	540	540	540	660
φ_i	MW.m ⁻²	0,85	0,85	0,55	0,55	0,17	0,08	0,85
t_f	s	6	5	6	6	18	20	5
t_0	s	0,2	0,2	< 0	0,6	2,4	5,3	0,5
v_s	kg.m ⁻² .s ⁻¹	0,163	0,190	0,052	0,129	0,055	0,034	0,197
Y_{VC}	% mas.	62,3 ± 6,2	-	-	62,3 ± 7,1	61,7 ± 5,5	62,0 ± 2,6	-
Y_G	% mas.	20,2 ± 8,2	-	-	19,5 ± 8,7	8,4 ± 5,6	2,2 ± 1,2	-
Y_C	% mas.	11,1 ± 2,1	18,6 ± 3,4	38,1 ± 5,5	12,5 ± 1,4	20,2 ± 2,5	24,0 ± 1,7	6,2 ± 1,5
bilan de matière		94 ± 3	-	-	94 ± 3	90 ± 2	88 ± 3	-
f_{CO}	% mol.	54,0 ± 1,8	53,8 ± 2,7	49,7 ± 3,3	54,5 ± 3,6	60,6 ± 3,7	57,2 ± 3,6	49,6 ± 0,9
	% mas.	59,3 ± 1,2	60,2 ± 1,1	61,7 ± 2,5	59,4 ± 2,4	58,9 ± 2,6	54,1 ± 3,9	60,6 ± 2,5
f_{CO_2}	% mol.	13,6 ± 2,3	11,6 ± 0,8	13,6 ± 2,4	15,3 ± 1,7	19,1 ± 3,1	22,6 ± 3,2	10,5 ± 1,4
	% mas.	23,4 ± 2,9	20,0 ± 0,5	26,4 ± 3,6	26,4 ± 1,7	29,1 ± 3,5	33,1 ± 4,4	60,6 ± 2,5
f_{H_2}	% mol.	14,3 ± 2,7	13,0 ± 4,4	23,2 ± 4,5	14,5 ± 4,4	3,9 ± 3,2	0	21,4 ± 2,8
	% mas.	1,1 ± 0,3	1,1 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,1 ± 0,4	0,3 ± 0,2	0	20,0 ± 1,8
f_{CH_4}	% mol.	10,7 ± 1,2	12,2 ± 2,1	12,9 ± 1,5	9,3 ± 2,5	12,4 ± 0,9	17,4 ± 3,0	10,4 ± 1,0
	% mas.	6,7 ± 0,7	7,3 ± 1,1	9,0 ± 1,2	5,8 ± 0,6	6,9 ± 0,4	9,4 ± 1,9	1,9 ± 0,3
$f_{C_2H_6}$	% mol.	0,7 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1
	% mas.	0,8 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,6	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2	7,2 ± 0,5
$f_{C_3H_4}$	% mol.	5,8 ± 0,8	6,7 ± 0,6	0,3 ± 0,1	4,5 ± 1,6	3,0 ± 1,0	2,0 ± 0,4	6,1 ± 0,5
	% mas.	6,3 ± 1,1	7,9 ± 0,3	0,5 ± 0,3	4,9 ± 1,4	2,9 ± 1,1	1,9 ± 0,4	7,4 ± 0,4
$f_{C_2H_2}$	% mol.	0,9 ± 0,4	1,4 ± 0,7	0	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,5	0	1,0 ± 0,1
	% mas.	0,9 ± 0,5	1,7 ± 0,6	0	0,6 ± 0,3	0,3 ± 0,5	0	1,1 ± 0,1
$f_{C_3H_8}$	% mol.	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,5	0	0,7 ± 0,6	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
	% mas.	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,7	0	1,3 ± 1,0	0,9 ± 0,4	0,4 ± 0,2	1,1 ± 0,2

Tableau II.4 : Tableau de résultats de pyrolyse au four à image

Concernant la distribution des produits de pyrolyse, les vapeurs condensables sont le principal produit (60 % environ) de pyrolyse rapide. Un point remarquable, dans la gamme d'étude, est que le rendement en vapeurs condensables n'est pas significativement affecté par la variation de la densité de flux incident (Tableau II.4). La diminution de la densité de flux entraîne une diminution sensible du rendement en gaz (de 20 à 8 % environ), notamment entre 0,55 et 0,17 MW.m⁻² (Tableau II.4). Dans le même temps, le rendement en charbon augmente, passant de 12 à 20 % environ. La diminution de la densité de flux s'accompagne également d'une augmentation du temps de début de perte de masse et d'une diminution de la vitesse spécifique de perte de masse.

II.3.1.2.2 Composition du gaz de pyrolyse

La composition molaire du gaz de pyrolyse en fonction du temps d'exposition est donnée, pour une densité de flux incident de 0,85 MW.m⁻², sur les Figures II.11 (a) et (b). La composition du gaz ne dépend pas sensiblement du temps d'exposition, ce qui montrerait que les résultats concernent essentiellement des réactions primaires. Cette observation rejoint celle rapportée par Boutin [1999], Baumlin et al. [2006 (i)] et Kohler [2009] au four à image. En

composition molaire, le gaz est composé principalement de CO, CO₂, H₂ et CH₄. Le pourcentage molaire d'autres hydrocarbures est plus faible (< 10 %).

Compte-tenu de la variation mineure de la composition du gaz de pyrolyse en fonction du temps d'exposition (Figures II.11 (a) et (b)), la composition du gaz de pyrolyse en fonction de la densité de flux incident est représentée sur la composition moyenne obtenue pour l'ensemble des points d'une série d'expériences (Figures II.12 (a) et (b)). En tenant compte des incertitudes expérimentales, le pourcentage de certains gaz de pyrolyse est lié à la valeur de la densité de flux incident. Particulièrement, les pourcentages molaires de H₂ et C₂H₄ diminuent à mesure que la densité de flux incident diminue (respectivement de 14 à 0 % environ, et de 6 à 2 %). Dans le même temps, ceux de CO₂ et CH₄ augmentent sensiblement (respectivement de 13 à 23 % et de 10 à 17 % environ).

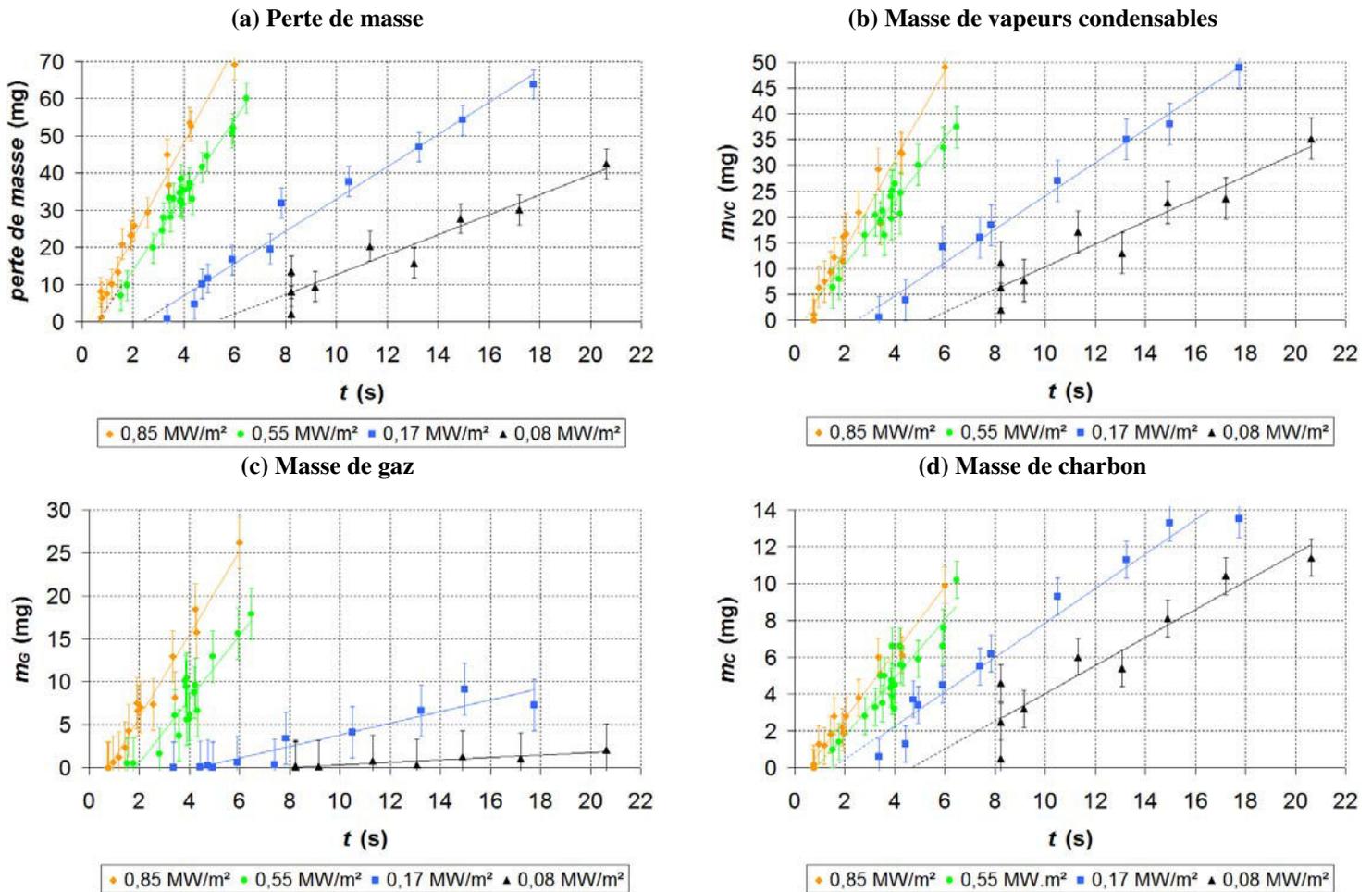


Figure II.10 : Effet de la densité de flux incident sur la perte de masse et les masses de produits de pyrolyse
Echantillons secs de chêne massif

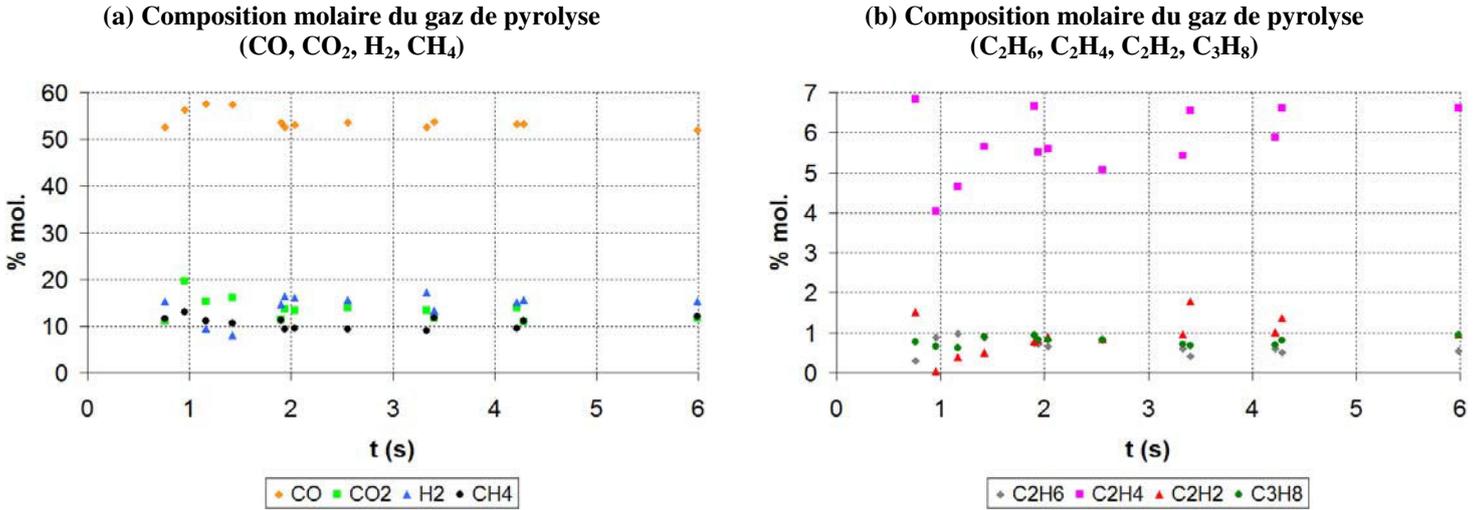


Figure II.11 : Composition molaire du gaz de pyrolyse
Echantillons secs de chêne massif, ϕ : 0,85 MW.m⁻²

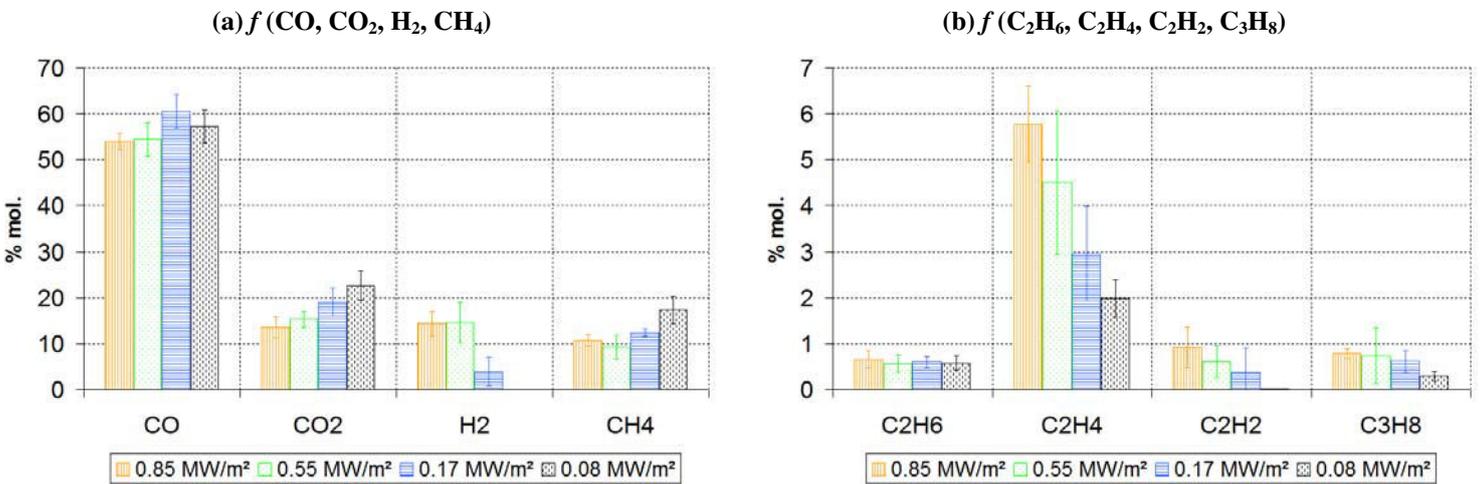


Figure II.12 : Effet de la densité de flux incident sur la composition moyenne du gaz de pyrolyse
Moyennes et écarts-types calculés sur l'ensemble des points de chaque série

II.3.1.2.3 Discussion

Concernant la distribution des produits de pyrolyse en fonction de la densité de flux, les tendances obtenues dans cette étude rejoignent celles de Di Blasi et al. [2001 (i)] lors de l'étude de la pyrolyse d'échantillons de bois également chauffés par rayonnement (dans une gamme inférieure de densités de flux, de 40 à 85 kW.m⁻²). Di Blasi et al. [2001 (i)] observent la diminution du rendement en charbon lorsque la densité de flux augmente. Dans le même temps, le rendement en gaz augmente et celui en vapeurs condensables n'est pas sensiblement affecté. Au contraire, Gronli et Melaen [2000] rapportent que l'augmentation de la densité de flux (de 80 à 130 kW.m⁻²) entraîne la diminution des rendements en charbon et en vapeurs condensables, tandis que celui en gaz augmente. Dans ce cas, la diminution du rendement en vapeurs condensables pourrait résulter de leur craquage partiel dans l'échantillon. En effet, les échantillons de bois utilisés par Gronli et Melaen [2000] sont épais (30 mm) comparativement à ceux utilisés dans cette étude (3 mm). L'augmentation de l'épaisseur de

l'échantillon contribue à augmenter la résistance interne aux transferts de matière et l'effet des réactions secondaires intraparticulaires.

Les vitesses spécifiques de perte de masse obtenues dans cette étude sont largement inférieures à celles obtenues à densité de flux incident plus élevée ($7,4 \text{ MW.m}^{-2}$) au four à image, sur la cellulose ($1,19 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [Boutin et al. 2002], $0,92\text{-}1,06 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [Kohler 2009]) et la lignine Organocell ($0,395 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [Baumlin et al. 2006]).

Il est établi que le rendement en charbon diminue avec l'augmentation de la densité de flux incident. Les résultats obtenus par Boutin [1999 (i)] au four à image pour la cellulose sont particulièrement intéressants dans la mesure où, selon les conditions opératoires, la formation de charbon à la surface de l'échantillon est observée ou non. L'étude de Boutin [1999 (i)], réalisée à des densités de flux incident plus élevées (entre $1,5$ et $7,4 \text{ MW.m}^{-2}$), pourraient mettre en évidence la composition des gaz formés conjointement à la formation de la couche de charbon. Sans formation de charbon (c.-à-d. densité de flux incident comprise entre 5 et $7,4 \text{ MW.m}^{-2}$), une majorité de CO est obtenue dans le gaz de pyrolyse ($40\text{-}50 \%$ environ), puis H_2 ($17\text{-}26 \%$) et les différents hydrocarbures, parmi lesquels CH_4 ($10\text{-}15 \%$) et C_2H_4 ($5\text{-}10 \%$). Pour les cas avec formation de charbon (c.-à-d. densité de flux incident comprise entre $1,5$ et $3,1 \text{ MW.m}^{-2}$), les pourcentages volumiques de CO et H_2 sont plus importants (respectivement de $50\text{-}64 \%$ et $20\text{-}31 \%$). Le méthane est également majoritaire (10%) dans les hydrocarbures. Une différence sensible de composition des gaz entre les cas avec et sans formation de charbon est donc mise en avant [Lédé 2003]. Malheureusement, il est difficile de préciser si cette évolution résulte de la variation de la densité de flux incident et/ou à la présence ou non de charbon, les deux phénomènes étant étroitement liés.

Concernant la composition du gaz de pyrolyse, un point notable est également le pourcentage de H_2 . Ce dernier diminue dans le gaz de pyrolyse à mesure que la densité de flux incident diminue. Certains auteurs indiquent, tant en pyrolyse lente qu'en pyrolyse rapide, que le pourcentage de H_2 , mineur au-dessous d'une température de source chaude de 500°C croît rapidement au-dessus de cette température [Doat et Déglise 1982]. Nunn [1985], Boutin et al. [1997], Fushimi et al. [2003 (i) (ii)] et Broust [2003] suggèrent ainsi que H_2 est un produit des réactions secondaires. Au four à image, un craquage secondaire intraparticulaire serait possible lorsque les matières volatiles s'échappent de l'échantillon au travers de la couche chaude de charbon. Pourtant, le pourcentage de H_2 dans le gaz de pyrolyse ne dépend pas sensiblement du temps d'exposition au flux incident (Figure II.11 (a)), donc de l'épaisseur de la couche de charbon traversée par les matières volatiles. En outre, H_2 est également formé aux densités de flux pour lesquelles il ne se forme pas de charbon, pour la cellulose particulièrement [Boutin 1999 (i)]. Enfin, la trempe des matières volatiles dans le réacteur de pyrolyse limite le rôle des réactions secondaires en phase gazeuse sur la formation de H_2 . Lédé et al. [2002], en accord avec Hopkins et Antal [1984], suggèrent alors une autre voie possible pour la formation de H_2 , à partir de composés intermédiaires liquides. H_2 observé au four à image serait formé ainsi au sein de l'échantillon, à partir de ces composés intermédiaires.

II.3.1.2.4 Caractérisation du charbon

Les propriétés physiques du charbon (état de surface, masses volumiques apparente et intrinsèque, analyse élémentaire, analyse d'images obtenues par microscopie à balayage) sont caractérisées en fonction de la densité de flux incident.

II.3.1.2.4.1 Etat de surface

Les surfaces des charbons obtenus par pyrolyse sont observées par microscopie électronique à balayage pour mettre en évidence l'évolution de l'état de surface en fonction de la densité de flux incident. Le diamètre des pores à la surface du charbon augmente avec la densité de flux incident (Figures II.13 (b) et (c)). L'état de surface est hétérogène, des zones non poreuses alternant avec des zones poreuses. Les macropores à la surface, apparents par rapport à l'état initial de l'échantillon (Figure II.13 (a)) pourraient être formés par le passage de matières volatiles au travers de la couche de charbon. L'échantillon formé à densité de flux élevée révèle le passage par un état liquide probablement visqueux qui donnerait naissance au charbon (Figure II.13 (c)). Le passage par une phase liquide intermédiaire est également observé sur des échantillons de cellulose, hémicellulose et lignine pyrolysés au four à image [Boutin 1999 (i)] [Kohler 2009] [Auber 2009]. A l'interface bois/charbon, la structure fibreuse de l'échantillon est mise en avant par la présence de vaisseaux (Figure II.13 (d)) qui pourraient être ceux du bois initial. Le charbon formé au four à image est également hétérogène par le fait que seule une des ses faces est exposée au rayonnement.

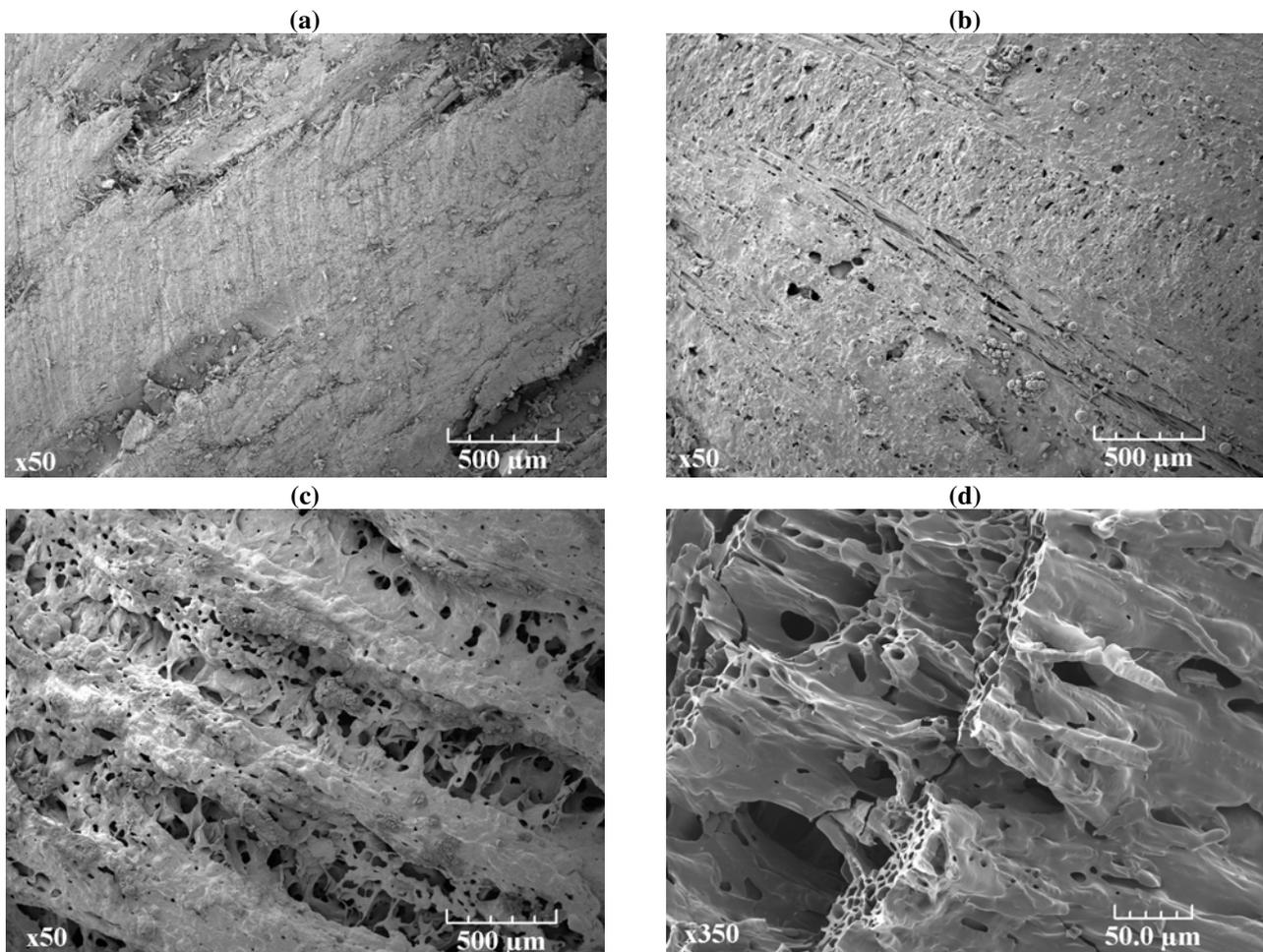


Figure II.13 : Clichés au MEB de la surface de bois massif et de charbon

(a) chêne massif

(b) charbon formé par pyrolyse de chêne massif, ϕ_i : 0,17 MW.m⁻², t_f ~ 60 s

(c) charbon formé par pyrolyse de chêne massif, ϕ_i : 0,85 MW.m⁻², t_f ~ 30 s

(d) interface bois/charbon d'échantillon formé par pyrolyse de chêne massif, ϕ_i : 0,85 MW.m⁻², t_f ~ 10 s

Des éléments s'agglomèrent sous forme de sphères (Figures II.14 (a) et (b)) et de structures originales (figures II.14 (c) et (d)) de quelques microns, distribuées de façon hétérogène sur la surface et paraissant indépendant de la matrice propre de l'échantillon. La nature atomique de ces agglomérats est révélée par microanalyse aux rayons X. Ce sont des matières minérales constituées principalement des éléments Ca, K, Na et Mn (Figure II.15 (b)). La microanalyse aux rayons X effectuée sur une autre zone à la surface du charbon indique principalement la présence des éléments C et O (Figure II.15 (d)). Les autres éléments mentionnés sur les Figures II.15 (b) et (d) sont liés au support métallique sur lequel l'échantillon est maintenu pour la microanalyse.

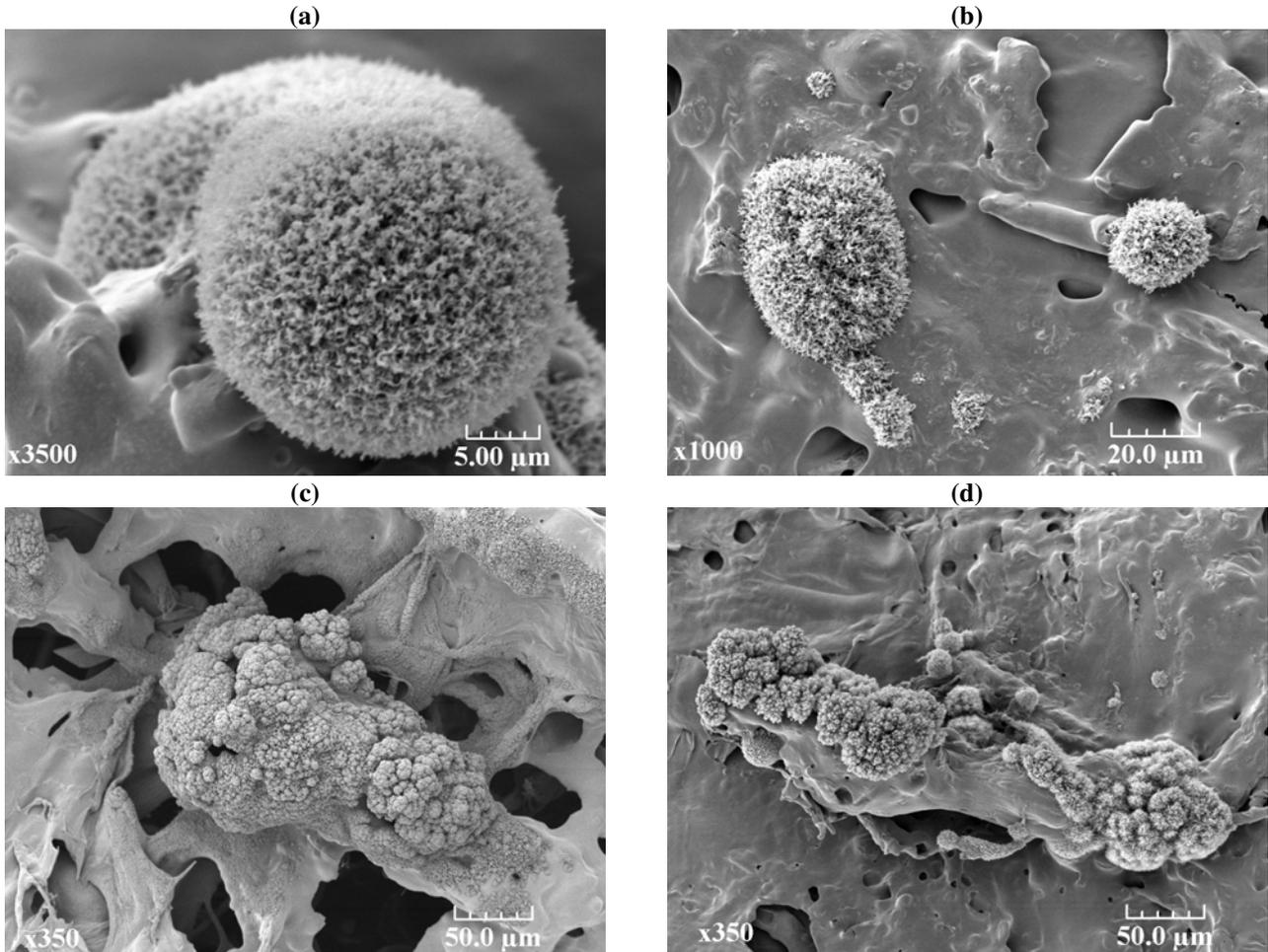
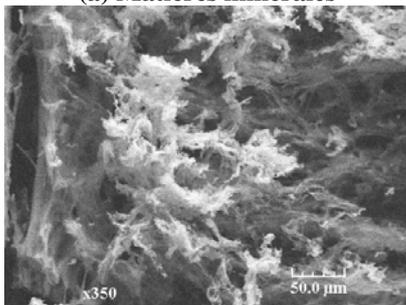
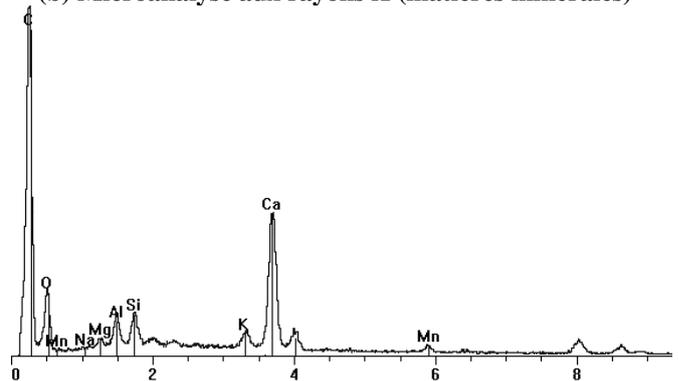


Figure II.14 : Clichés au MEB de matières minérales à la surface du charbon
 (a) (c) charbon formé par pyrolyse de chêne massif, φ_i : 0,85 MW.m⁻², t_f ~ 30 s
 (b) (d) charbon formé par pyrolyse de chêne massif, φ_i : 0,17 MW.m⁻², t_f ~ 60 s

(a) Matières minérales



(b) Microanalyse aux rayons X (matières minérales)



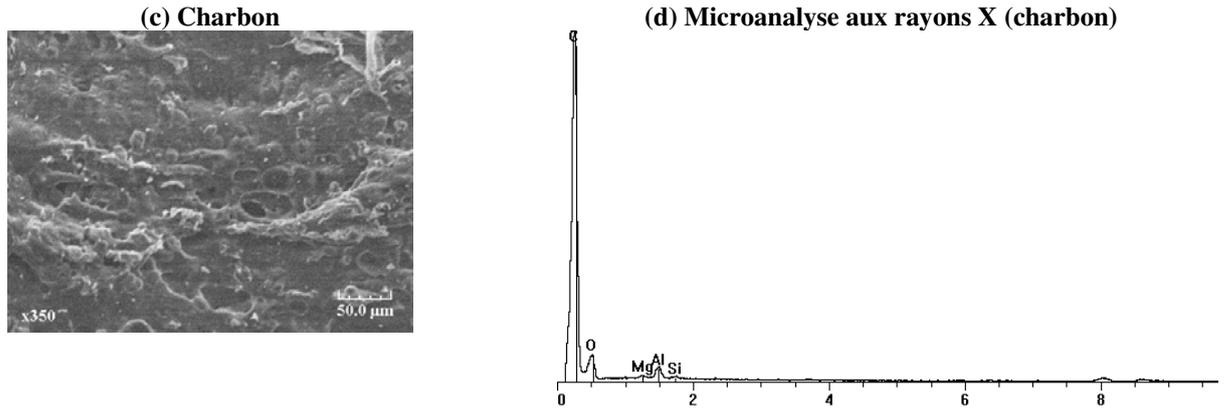


Figure II.15 : Microanalyse à la surface de l'échantillon
Charbon formé par pyrolyse de chêne massif, $\phi_i : 0,17 \text{ MW.m}^{-2}$, $t_f \sim 60 \text{ s}$

Les clichés au plus faible grossissement (c.-à-d. $\times 50$) sont analysés par traitement d'images afin de caractériser la distribution du diamètre des macropores à la surface du charbon. Un exemple de traitement d'images où les pores de diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$ sont identifiés est porté sur les Figures II.16 (a) et (b). L'analyse de chaque pixel du cliché permet de déterminer le nombre de pores, ainsi que le diamètre et la surface de chaque pore identifié. Les pixels correspondant aux pores sont colorés en rouge, les autres pixels sont en vert (Figure II.16 (b)). Les rapports des nombre cumulé/nombre total de pores et de la surface cumulée/surface totale de pores sont portés en fonction du diamètre des pores sur la Figure II.17. La caractérisation d'échantillons obtenus à $0,85 \text{ MW.m}^{-2}$ montre que le diamètre maximal des pores atteint $180 \mu\text{m}$ et que 50 % de la surface des macropores est de diamètre inférieur à $80 \mu\text{m}$. Le diamètre maximal des pores est seulement de $80 \mu\text{m}$ pour les échantillons formés à $0,17 \text{ MW.m}^{-2}$ et 50 % de la surface des macropores est de diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$.

Ces observations au MEB rejoignent celles de Cetin et al. [2004] rapportant que les conditions opératoires de pyrolyse rapide favorisent l'apparition d'une phase fondue dans l'échantillon. La mesure d'aire spécifique [Cetin et al. 2004] met également en avant que l'apparition de macropores, résultant du passage de matières volatiles dans la phase fondue, est favorisée en pyrolyse rapide par rapport à la pyrolyse lente.

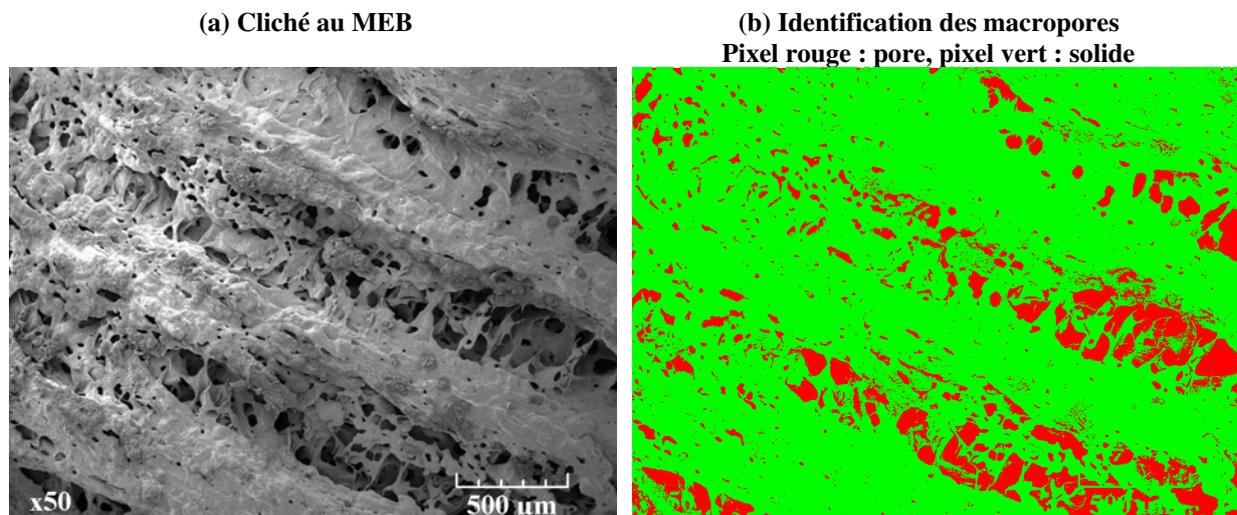


Figure II.16 : Exemple de traitement d'image pour l'identification des macropores à la surface de l'échantillon
Charbon formé par pyrolyse de chêne massif, $\phi_i : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$, $t_f \sim 30 \text{ s}$

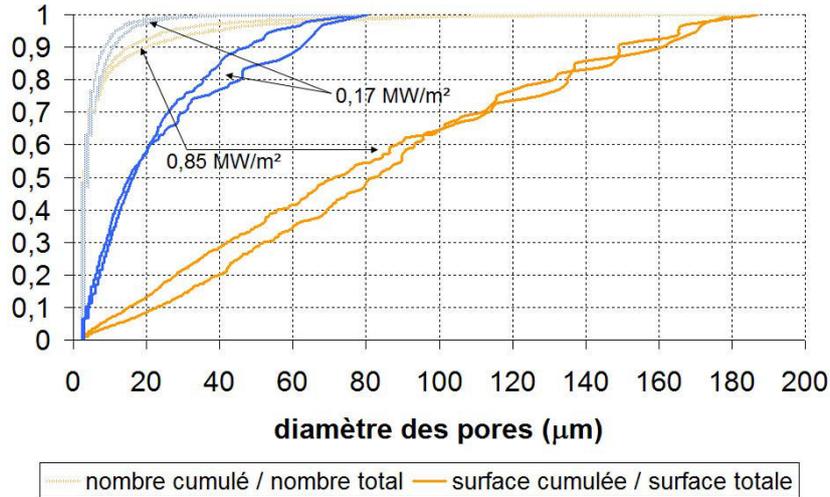


Figure II.17 : Distribution du diamètre des macropores à la surface du charbon en fonction de ϕ_i

II.3.1.2.4.2 Masses volumiques apparente et intrinsèque

Les échantillons caractérisés sont obtenus après pyrolyse complète de chêne massif sec (c.-à-d. jusqu'à arrêt de l'émission de vapeurs condensables, visualisées sous forme d'aérosols dans le réacteur, par l'échantillon exposé au rayonnement). La masse volumique intrinsèque du charbon ne varie pas sensiblement en fonction de la densité de flux incident et vaut :

$$\rho_C^i = 1576 \pm 16 \text{ kg.m}^{-3} \quad (\text{II.8})$$

La masse volumique apparente en fonction de la densité de flux incident est donnée dans le Tableau II.5. Elle diminue avec l'augmentation du flux incident, en accord avec les résultats de l'analyse de l'état de surface.

ϕ_i (MW.m ⁻²)	ρ_C (kg.m ⁻³)
0,85	163 ± 2
0,55	171 ± 1
0,17	178 ± 5
0,08	215 ± 5

Tableau II.5 : Masse volumique apparente du charbon en pyrolyse en fonction de la densité de flux incident

II.3.1.2.4.3 Composition élémentaire

Les échantillons caractérisés sont également obtenus après pyrolyse complète de chêne massif sec. Les analyses élémentaires pour le chêne et le charbon sont portés dans le Tableau II.6. A mesure que la densité de flux incident augmente, le pourcentage de carbone dans le charbon augmente, tandis que celui d'oxygène diminue. L'écart au bilan de matière (somme des pourcentages analysés de C, H, O et cendres) ne permet pas de valider l'évolution apparente de la fraction d'hydrogène. Le pourcentage de cendres ne suit pas d'évolution logique. L'exposition de l'échantillon au flux incident sur chaque face ainsi que l'exposition prolongée de l'échantillon au flux incident induisent l'augmentation du pourcentage de carbone, alors que celui d'oxygène diminue. La composition élémentaire des charbons (Tableau II.6) 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]. La composition élémentaire du charbon est sensiblement différente de celle obtenue par Le Dirach [2008] (C : 66,8 %, H : 3,9 %, O : 25, 1 %) sur la même essence dans des conditions opératoires similaires (φ_i : 0,90 MW.m⁻²), ce qui pourrait résulter du fait que nos échantillons ont été séchés au Laboratoire Central d'Analyse préalablement à l'analyse élémentaire, alors que ceux de Le Dirach [2008] ne l'ont pas été. En outre, les échantillons analysés par Le Dirach [2008] sont issus du grattage d'échantillons partiellement pyrolysés.

φ_i (MW.m ⁻²)	Remarque	C	H	O	cendres	bilan	C	H	O
		% mas.					% mol.		
-	chêne	47,9	5,9	45,1	0,8	99,7	32,1	46,3	21,7
0,85		90,2	1,7	3,7	0,4	95,9	79,9	17,6	2,5
0,55		87,3	1,8	7,1	3,9	100,1	76,7	18,6	4,7
0,17		82,6	2,5	11,1	1,7	97,9	68,5	24,6	6,9
0,08		71,6	3,6	20,5	0,3	96,0	54,8	33,5	11,7
0,55	exposé au flux incident sur chaque face	91,8	1,6	4,6	0,3	98,2	80,7	16,3	3,0
0,17	pyrolyse complète + 120 s exposé au flux incident	88,2	1,8	7,6	1,8	99,3	76,5	18,5	4,9

Tableau II.6 : Composition élémentaire des charbons formés par pyrolyse de chêne massif en fonction de φ_i

II.3.1.2.5 Caractérisation des vapeurs condensables

II.3.1.2.5.1 Teneur en eau

Les vapeurs condensables sont récupérées après pyrolyse complète d'échantillons secs de chêne massif. La pyrolyse de plusieurs échantillons est nécessaire pour que la masse de vapeurs condensables soient suffisantes pour réaliser l'analyse Karl-Fischer. La teneur en eau des vapeurs condensables collectées est portée dans le Tableau II.7. Comprise entre 23 et 32 %, elle augmente sensiblement avec la densité de flux incident. La récupération des vapeurs organiques et de l'eau étant particulièrement délicate, il convient d'être prudent sur la représentativité de ces valeurs.

φ_i (MW.m ⁻²)	Teneur en eau (% mas.)
0,85	32 ± 5
0,17	23 ± 5

Tableau II.7 : Teneur en eau dans les vapeurs condensables formées par pyrolyse au four à image

La teneur en eau dans les vapeurs condensables formées par pyrolyse rapide varie généralement entre 15 et 30 % [Mohan et al. 2006]. Par exemple, la teneur en eau dans les vapeurs condensables formées dans un réacteur cyclone (température de paroi : 630°C environ) est de 18 % [Ndiaye 2008]. En outre, elle dépend pour une grande part de la fraction de vapeurs condensables considérées (condensats légers, lourds, aérosols etc.) [Lédé et al. 2007].

II.3.1.2.5.2 Composition élémentaire

La composition élémentaire des vapeurs récoltées est portée dans le Tableau II.8. Il est probable que les vapeurs condensées sur la nacelle métallique représentent principalement les

vapeurs organiques, étant donné que leur prélèvement a été effectué à température ambiante. Leur pourcentage de carbone, compris entre 51 et 57 %, augmente légèrement avec la densité de flux incident, et celui d'oxygène diminue, de 40 à 35 %. Les variations massiques en hydrogène sont peu sensibles à la densité de flux incident. Il convient également d'être prudent sur ces tendances étant donné les incertitudes.

φ_i (MW.m ⁻²)	C	H	O	N	C	H	O	N
	% mas.				% mol.			
0,85	57,2	5,5	35,3	0,4	38,3	43,8	17,7	0,2
0,17	51,1	5,1	39,8	0,3	35,9	43,0	21,0	0,2

Tableau II.8 : Composition élémentaires des vapeurs formées par pyrolyse au four à image et condensées sur la nacelle métallique

Les compositions élémentaires obtenues sont similaires à celle des vapeurs organiques des procédés de pyrolyse rapide, pour lesquels les teneurs en C, H et O sont respectivement comprises entre 54-58, 5,5-7,0 et 35-40 % [Mohan et al. 2006]. La composition élémentaire des vapeurs organiques dépend également pour une grande part de la fraction de vapeurs considérées (condensats légers, lourds, aérosols etc.) [Lédé et al. 2007].

II.3.1.2.6 Bilan élémentaire global en C, H, O

Les compositions élémentaires de l'échantillon initial et des produits de pyrolyse ont été déterminées, particulièrement aux densités de flux incident de 0,85 et 0,17 MW.m⁻². A partir de ces analyses et des rendements massiques en produits de pyrolyse (Y_i), un bilan élémentaire global en C, H, O peut être réalisé (Tableau II.9) en comparant les masses en C, H et O dans les produits de pyrolyse à celles contenues dans l'échantillon initial sec. La formule brute des gaz est déterminée à partir de leur composition moyenne obtenue par chromatographie (Tableau II.4). Le rendement en vapeurs organiques est déduit du rendement en vapeurs condensables duquel est retirée leur teneur en eau.

	Y_i	C	H	O	C	H	O
	% mas.	% mas.			% mol.		
chêne		47,9	5,9	45,1	31,4	46,4	22,2
$\varphi_i : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$							
charbon	11,1	90,2	1,7	3,7	79,6	18,0	2,4
gaz	20,2	44,9	4,2	50,9	33,6	37,8	28,6
vapeurs org.	42,4	57,2	5,5	35,3	38,2	44,1	17,7
eau	19,9	0	11,1	88,9	0	66,6	33,4
bilan élémentaire*		90	94	98			
$\varphi_i : 0,17 \text{ MW.m}^{-2}$							
charbon	20,2	82,6	2,5	11,1	68,3	24,8	6,9
gaz	8,4	42,4	2,7	54,8	36,6	28,0	35,5
vapeurs org.	47,5	51,1	5,1	39,8	35,9	43,1	21,0
eau	14,2	0	11,1	88,9	0	66,6	33,4
bilan élémentaire*		93	80	85			

Tableau II.9 : Bilan élémentaire global en C, H, O en pyrolyse d'échantillons secs de chêne massif

* : comparaison des masses en C, H et O dans les produits de pyrolyse à celles contenues dans l'échantillon initial sec

Les bilans élémentaires globaux bouclent de 80 à 98 %, ce qui est un accord assez satisfaisant compte-tenu des faibles masses de produits manipulées et des difficultés liées à leur récupération. Ces bilans élémentaires peuvent notamment être rapprochés de ceux réalisés par Broust [2003] lors de l'étude de la pyrolyse rapide de bois dans un réacteur cyclone.

Les résultats montrent que de l'eau serait produite par les réactions de pyrolyse (déshydratation, etc.) dans la mesure où le rendement en eau obtenu à partir de la pyrolyse d'échantillons secs est compris entre 14 et 20 % environ (Tableau II.9).

II.3.1.3 Effet de la structure de l'échantillon

II.3.1.3.1 Perte de masse, masse de charbon et composition du gaz

Les échantillons initiaux se différencient notamment par leur masse volumique apparente, plus faible pour le chêne massif (560 kg.m^{-3} environ) que pour la sciure comprimée de chêne (760 kg.m^{-3} environ). La perte de masse et la masse de charbon obtenues par pyrolyse d'échantillons secs de chêne massif et de sciure de chêne pour une densité de flux incident de $0,85 \text{ MW.m}^{-2}$ sont portées sur les Figures II.18 (a) et (b). En première approximation, les points de perte de masse et de masse de charbon suivent une loi linéaire. Par extrapolation des points de perte de masse aux faibles temps, les temps de début de pyrolyse sont similaires. A même temps d'exposition, les pertes de masse sont sensiblement équivalentes. En effet, la vitesse spécifique de perte de masse vaut $0,19 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour la sciure contre $0,16 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour le bois massif, cet écart étant peu significatif au regard des incertitudes expérimentales. Le rendement moyen en charbon est cependant plus important pour la sciure (19 % environ) que pour le bois massif (11 %) (Tableau II.4).

La composition moyenne du gaz de pyrolyse n'est pas significativement affectée par la variation de la structure initiale de la biomasse (Figures II.19 (a) et (b)).

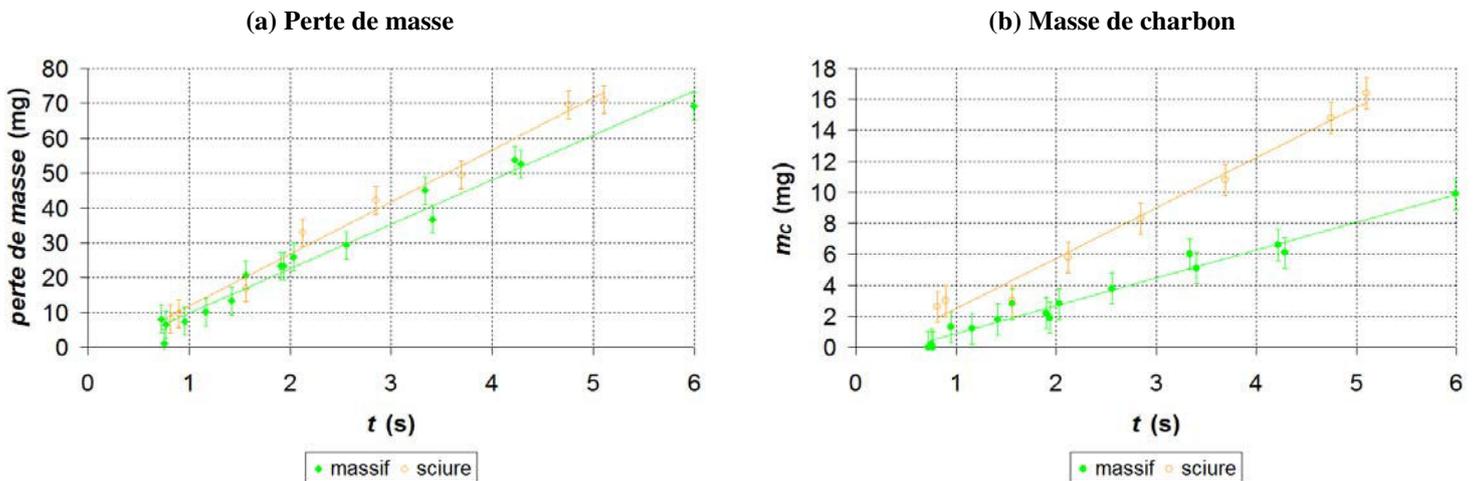


Figure II.18 : Effet de la structure de l'échantillon sur la perte de masse et la masse de charbon ($\phi_i : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$)

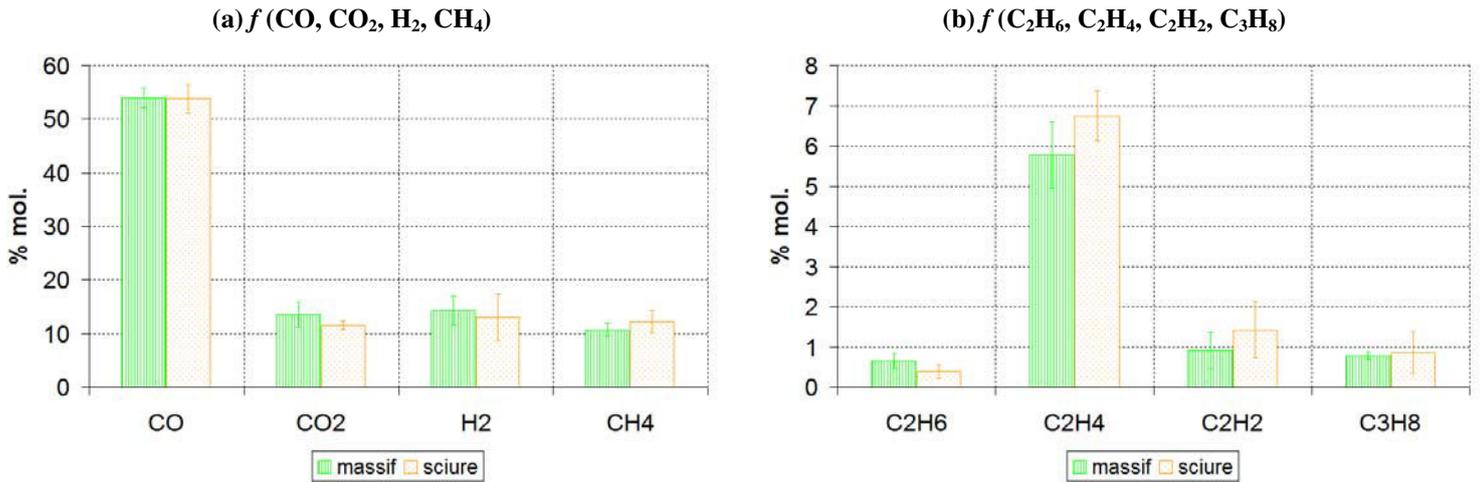


Figure II.19 : Effet de la structure de l'échantillon sur la composition moyenne du gaz de pyrolyse ($\phi_i : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$)

II.3.1.3.2 Discussion

Les résultats obtenus indiquent que la perte de masse de l'échantillon dépendrait, dans une faible mesure, de la masse volumique initiale de l'échantillon. Plus précisément, Chan et al. [1988] note qu'une modification de la masse volumique de l'échantillon de 200 kg.m^{-3} suffit à affecter la distribution des produits de pyrolyse. Un plan d'expériences a montré que cette variation dépend conjointement de l'épaisseur de l'échantillon et de la densité de flux incident. Une masse volumique apparente plus élevée entraîne également l'augmentation du rendement en charbon [Chan et al. 1988]. Le charbon formé pourrait être issu des interactions intraparticulaires entre les matières volatiles et l'échantillon.

D'un point de vue structurale, le chêne est un bois hétérogène, c'est-à-dire dont les différents tissus (vaisseaux et fibres notamment) ne sont pas répartis uniformément dans la masse. Ce bois étant un matériau anisotrope, c'est-à-dire dont les propriétés varient selon la direction considérée, le transfert de chaleur et de matière dans l'échantillon est fonction de l'orientation des fibres, ce qui pourrait affecter la distribution des produits formés lors de la pyrolyse. Notamment, la perméabilité et la conductivité thermique de l'échantillon diminuent quand l'orientation des fibres est respectivement longitudinale, tangentielle et radiale. Le rendement en vapeurs condensables est plus faible lorsque l'orientation des fibres est radiale [Chan et al. 1988]. Les rendements en charbon et en gaz sont alors plus élevés. Cela est lié d'une part à la différence de perméabilité, d'autre part à la rétraction du solide (marquée dans la direction radiale). La variation de la conductivité thermique de l'échantillon, influant sur la vitesse de déplacement de la zone de pyrolyse, pourrait également modifier la distribution des produits de pyrolyse. Pour autant, Le Dirach [2008], lors de l'étude de la pyrolyse d'échantillons de chêne sec au four à image, rapporte que l'effet de l'orientation des fibres est mineur sur la perte de masse en pyrolyse rapide.

II.3.1.3.3 Etat de surface du charbon

Les surfaces de charbons obtenus par la pyrolyse de sciure comprimée sont observées par microscopie électronique à balayage. Comme observé pour le bois massif, la surface des charbons est également plus poreuse que celle de l'échantillon initial (Figures II.20 (a) et (b)).

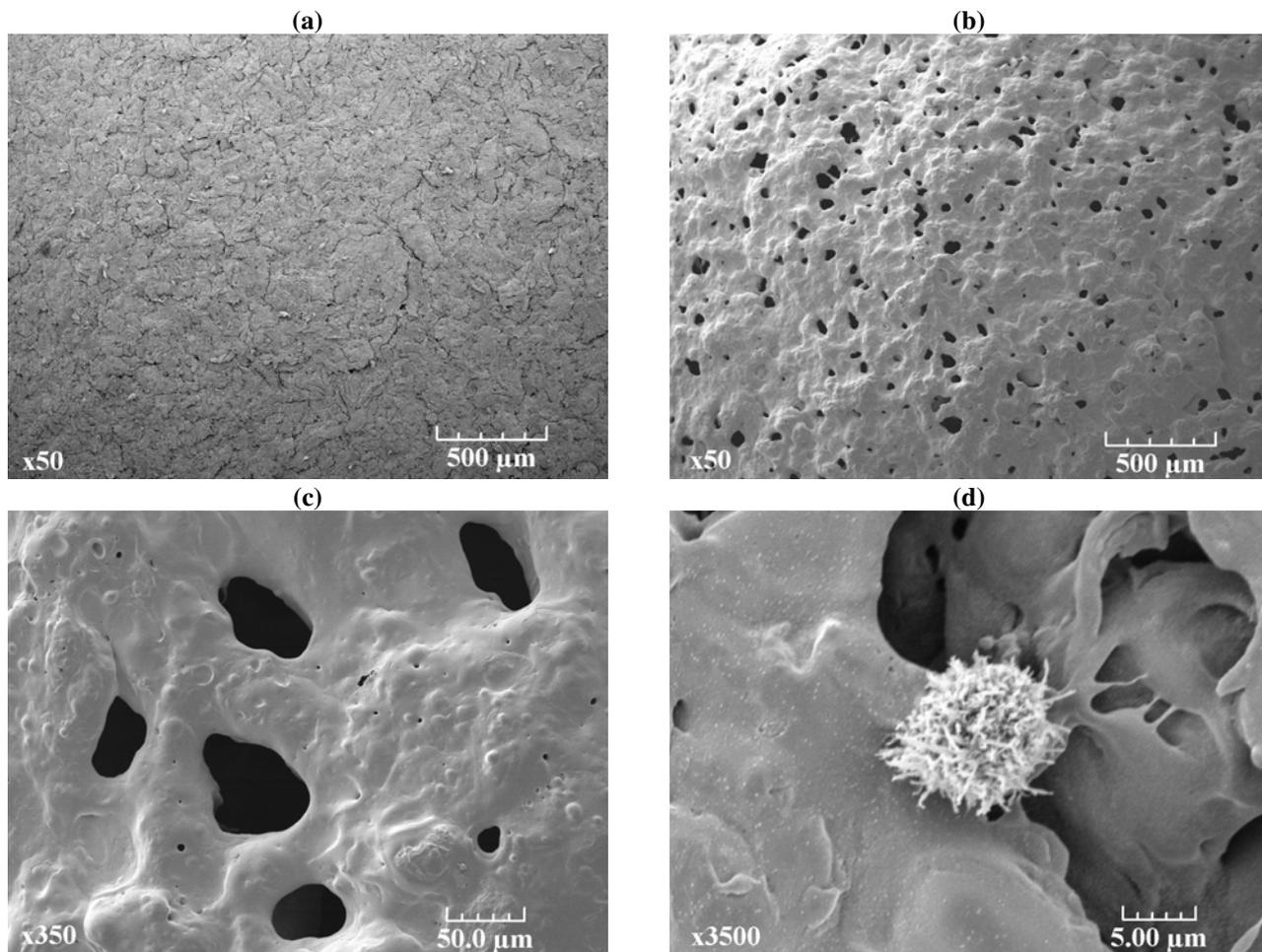


Figure II.20 : Clichés au MEB de charbon

(a) sciure comprimée de chêne

(b) charbon de pyrolyse de sciure comprimée de chêne, $\phi_i : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$, $t_f \sim 30 \text{ s}$

Cependant, la répartition des macropores à la surface semble plus uniforme que pour les échantillons obtenus à partir de bois massif dans les mêmes conditions de flux incident (Figure II.20 (b)). Les clichés témoignent également clairement du passage par un état intermédiaire liquide probablement visqueux (Figure II.20 (c)) et de la présence de matières minérales (Figure II.20 (d)).

II.3.1.4 Effet de la nature de l'échantillon

II.3.1.4.1 Perte de masse, masse de charbon et composition du gaz

L'effet de la nature de l'échantillon est étudié en pyrolyse d'échantillons secs de sciure de chêne et paille de blé pour une densité de flux incident de $0,55 \text{ MW.m}^{-2}$. Les échantillons ont été préparés de telle sorte que leurs masses volumiques apparentes soient du même ordre de grandeur.

La perte de masse et la masse de charbon en fonction du temps sont représentées sur les Figures II.21 (a) et (b). Par extrapolation des points de perte de masse aux faibles temps, le temps de début de pyrolyse est plus faible pour la paille de blé que pour le chêne, ce qui

pourrait être lié à la différence de réflectivité des échantillons ($\alpha_{paille\ de\ blé} < \alpha_{chêne}$). Cependant, le temps de début de perte de masse (t_0) déduit de l'extrapolation linéaire est négatif pour la paille de blé, ce qui incite à limiter l'utilisation d'une telle loi dans les premiers instants de pyrolyse en accord avec les résultats d'Auber [2009]. A même temps d'exposition, la perte de masse est supérieure pour les échantillons de chêne que pour ceux de paille de blé. En effet, la vitesse spécifique de perte de masse vaut $0,10\ kg.m^{-2}.s^{-1}$ pour le chêne contre seulement $0,05\ kg.m^{-2}.s^{-1}$ pour la paille de blé. Le rendement moyen en charbon est également significativement plus important pour la paille de blé (38 %) que pour le chêne (24 %).

Au regard des incertitudes expérimentales, la composition du gaz de pyrolyse n'est pas sensiblement affectée par la variation de la nature de la biomasse (Figures II.22 (a) et (b)).

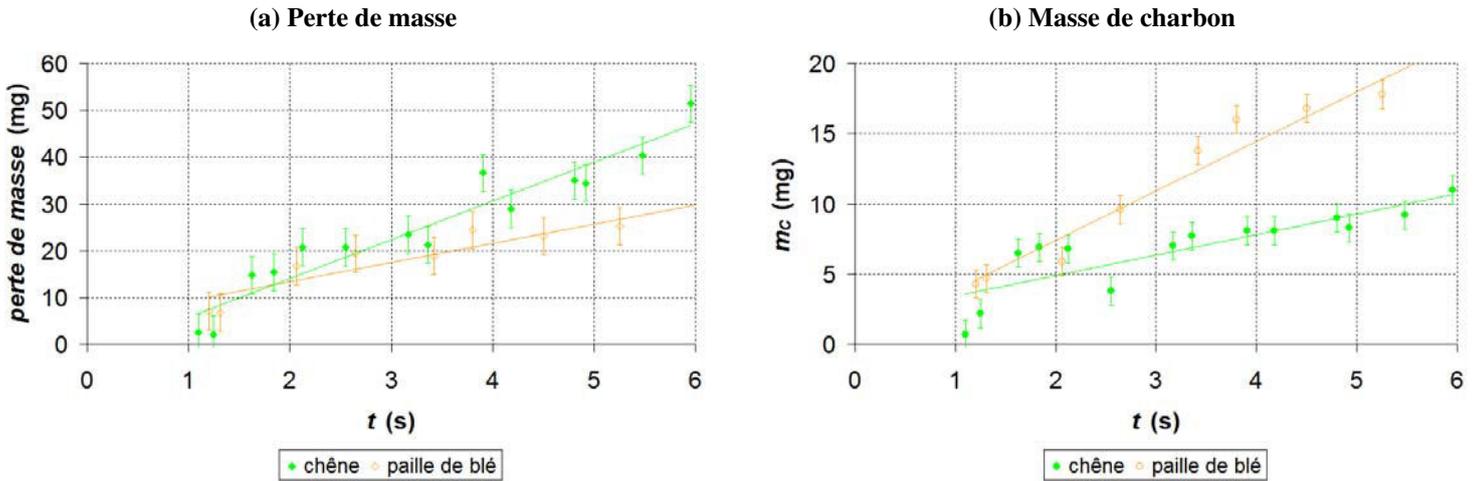


Figure II.21 : Effet de la nature de l'échantillon sur la perte de masse et la masse de charbon ($\phi: 0,55\ MW.m^{-2}$)

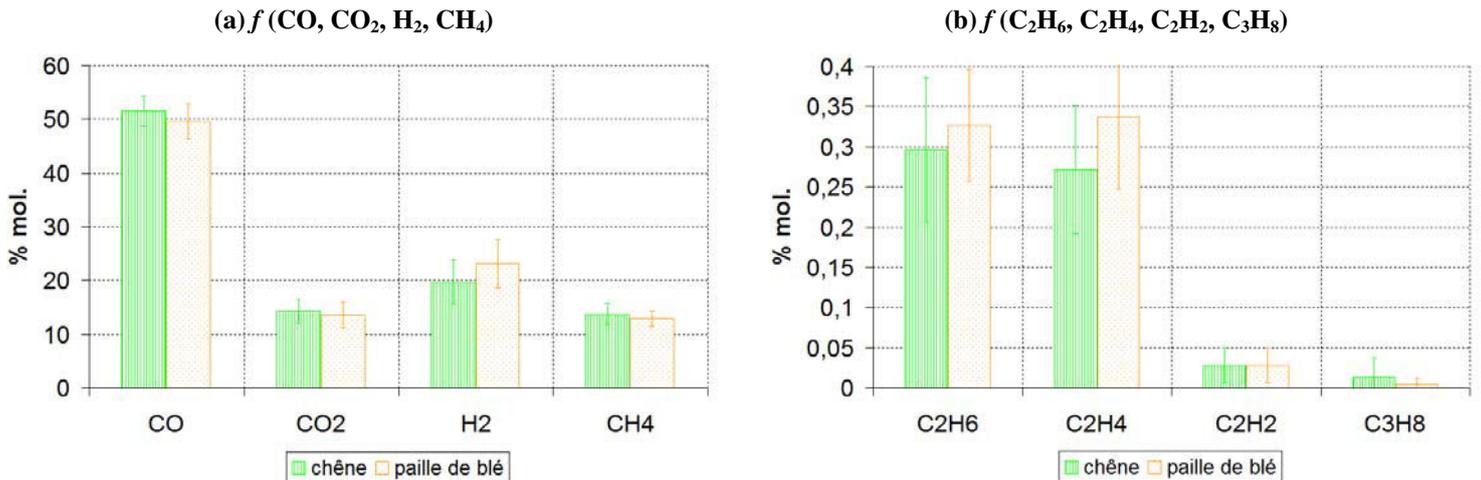


Figure II.22 : Effet de la nature de la biomasse sur la composition moyenne du gaz de pyrolyse ($\phi: 0,55\ MW.m^{-2}$)

II.3.1.4.2 Discussion

La teneur en cendres, plus élevée dans la paille de blé que dans le chêne, pourrait expliquer le rendement en charbon supérieur pour le cas de la paille de blé. En effet, la teneur en cendres affecte la distribution des produits de pyrolyse en augmentant le rendement en charbon [Auber 2009].

Par ailleurs, en pyrolyse rapide d'échantillons de hêtre au four à image à une densité de flux incident plus élevée ($7,4 \text{ MW.m}^{-2}$) [Bazer-Bachi 2002], la composition du gaz de pyrolyse est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans cette étude. Le pourcentage molaire de CO est compris entre 50 et 60 % et celui de H₂ varie de 20 à 35 %. Les pourcentages de CH₄ et de CO₂ sont voisins de 10 %. La nature des biomasses manipulées (chêne, paille de blé et hêtre) ne semble pas avoir d'effet significatif sur la composition du gaz de pyrolyse. Cela pourrait être expliqué par leurs compositions élémentaires, d'un même ordre de grandeur.

II.3.1.5 Effet de la teneur initiale en eau

II.3.1.5.1 Perte de masse, masse de charbon et composition du gaz

La perte de masse et la masse de charbon obtenues par pyrolyse d'échantillons secs et humides ($X : 18 \%$) de chêne massif pour une densité de flux incident de $0,85 \text{ MW.m}^{-2}$ sont portées sur les Figures II.23 (a) et (b). La teneur en eau des échantillons humides est du même ordre de grandeur que celle des plaquettes de bois introduites dans le réacteur de gazéification de Güssing ($X : 22,5 \%$ [Le Dirach 2008]).

Par rapport aux expériences sur échantillons secs, le dégagement de matières volatiles s'accompagne de la projection de fines particules de résidu, ce pourrait être lié à une augmentation de la pression interne différente de celle obtenue pour des échantillons secs et à l'entraînement de fines de charbon. Les vitesses spécifiques de perte de masse et le temps de début de perte de masse ne sont pas sensiblement différents pour les échantillons secs et humides, en accord avec les observations de Le Dirach [2008]. Une diminution significative du rendement en charbon est observée pour les échantillons humides (6 %) par rapport aux échantillons secs (11 %) (Tableau II.4).

La composition molaire du gaz de pyrolyse d'échantillons humides semble sensiblement affectée par rapport à celle d'échantillons secs (Figures II.24 (a) et (b)), notamment le pourcentage de H₂, en moyenne plus élevé pour les échantillons humides (21 % environ) que pour les échantillons secs (14 %). Les pourcentages de CO, de CO₂ et de CH₄ sont légèrement plus faibles pour les échantillons humides. Les variations sur les autres hydrocarbures ne sont pas sensibles au regard des incertitudes expérimentales.

En outre, l'analyse de la composition du gaz obtenu par pyrolyse d'échantillons plus humides ($X : 53 \%$) pour un temps d'exposition au flux incident de 4 s a montré que leur composition molaire est de 47 % de CO, 30 % de H₂, 8 % de CO₂, de 8 % de CH₄ et de 7 % d'autres hydrocarbures. L'augmentation sensible de H₂ observé pour les échantillons à 18 % d'humidité relative est amplifiée.

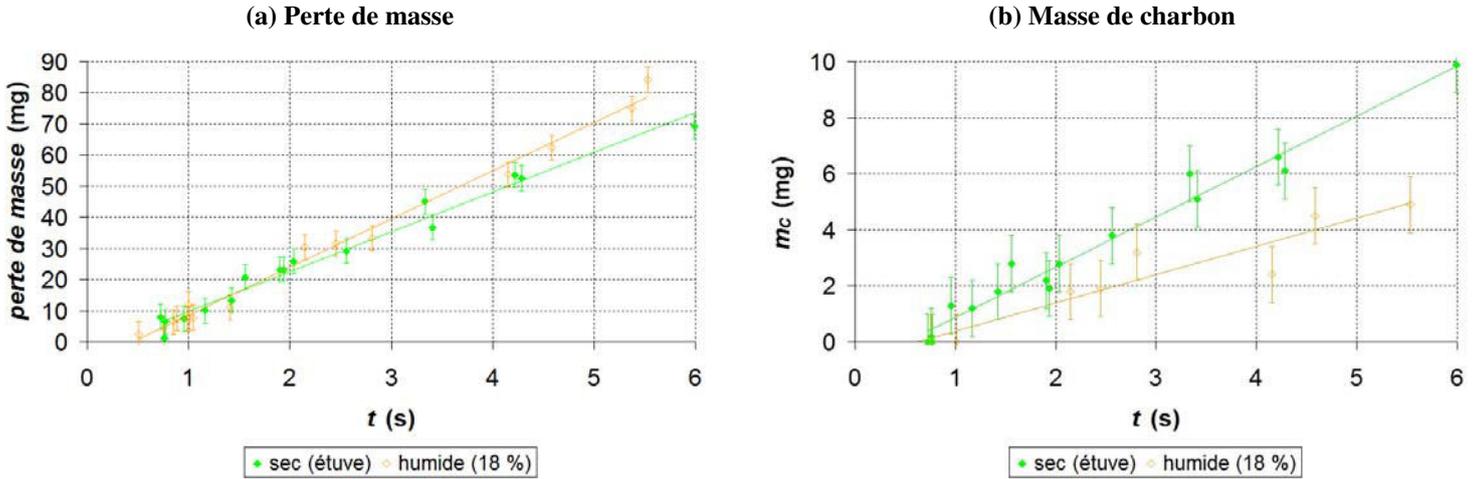


Figure II.23 : Effet de la teneur initiale en eau du bois sur la perte de masse et la masse de charbon ($\phi : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$)

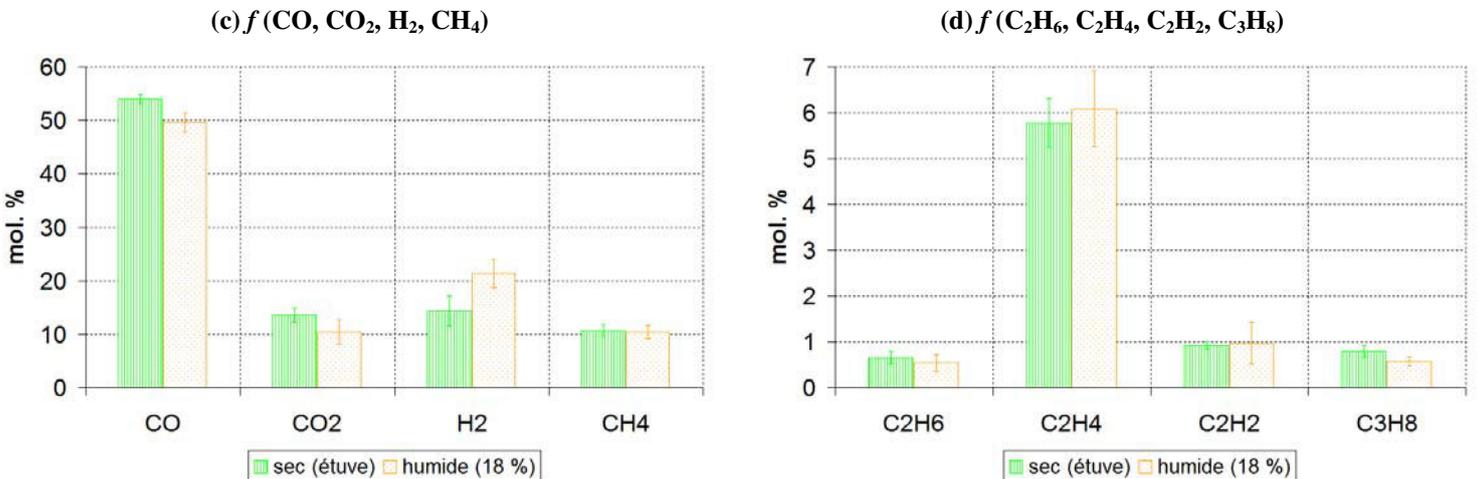


Figure II.24 : Effet de la teneur initiale en eau du bois sur la composition moyenne du gaz de pyrolyse ($\phi : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$)

II.3.1.5.2 Discussion

L'effet de la teneur initiale en eau dans l'échantillon sur la pyrolyse est souligné dans la littérature. De par la disparité des tendances, l'étude fine de l'effet de l'eau peut nécessiter, pour l'interprétation des résultats expérimentaux, l'écriture de modèles tenant compte des phénomènes couplés physiques et chimiques. Par exemple, l'eau favorise le transfert thermique interne. Les tendances dépendent particulièrement des conditions thermiques de pyrolyse, lente ou rapide, et également, pour une grande part, du temps de séjour des matières volatiles dans le réacteur, agissant sur la composition de la phase gazeuse.

En pyrolyse lente, les travaux menés par Antal et al. [1996] montrent que la présence initiale d'eau dans l'échantillon a peu d'effet sur la cinétique de pyrolyse, ceci reposant sur l'hypothèse faite sur le moment du séchage par rapport à celui de la pyrolyse. L'augmentation de la teneur initiale en eau augmenterait légèrement le rendement de charbon, à la différence des résultats obtenus dans cette étude. Gray [1984] (expériences menées dans un lit fluidisé chauffé entre 300 et 400°C) a montré que la surface spécifique d'un charbon formé à partir de bois humide est environ deux fois plus faible que celle obtenue à partir d'échantillons secs. La réduction de la surface spécifique pourrait être liée au piégeage de vapeurs dans l'échantillon,

ou bien à un effet de l'eau sur la viscosité des composés intermédiaires formés lors de la pyrolyse [Gray 1984]. Dans des conditions opératoires de pyrolyse lente, Beaumont et Schwob [1984] (expériences réalisées dans un réacteur tubulaire chauffé à 350°C à la paroi) ont également observé que l'augmentation de la teneur initiale en eau augmente légèrement le rendement en charbon et diminue celui en vapeurs condensables. La composition de ces dernières est également modifiée, notamment les fractions de méthanol, d'acides formique et propionique, d'eau (hors humidité initiale) qui diminuent plus la teneur initiale en eau est élevée.

En pyrolyse rapide, Dupond [2006] (expériences conduites dans un four à chute chauffé entre 800 et 1000°C en phase gazeuse) rapporte que la majorité de l'eau contenue dans l'échantillon est directement évaporée et se retrouve dans le gaz, sans modifier la pyrolyse de l'échantillon et la composition de la phase gazeuse. Ces résultats sont en accord avec ceux de Di Blasi et al. [2000] (expériences menées dans un four à chauffage radiatif par filaments de tungstène entre 27,5 et 80 kW.m⁻²) qui remarquent que le temps de conversion de l'échantillon augmente linéairement avec la teneur initiale en eau et que la distribution en charbon et en matières volatiles, ainsi que la composition des gaz sont peu affectées par la teneur initiale en eau. Au contraire, Rolin [1981] (expériences réalisées dans un four à chute chauffé entre 500 et 1000°C en phase gazeuse) observe que l'effet de la teneur initiale en eau est significatif sur la composition du gaz de pyrolyse. Plus particulièrement, quelle que soit la température de référence, le pourcentage de CO diminue sensiblement, par l'effet du temps de séjour des matières volatiles dans le réacteur et des réactions en phase gazeuse ; ceux de CO₂, H₂ et des hydrocarbures insaturés (C₂H₄ et C₂H₂) augmentent par rapport aux résultats obtenus pour le bois sec. Les variations pour CH₄ et C₂H₆ ne sont pas significatives. En outre, en effectuant la pyrolyse de hêtre imprégnée d'eau lourde, Rolin [1981] montre qu'environ 10 % de H₂ est sous forme deutérée (HD et D₂), tandis que les hydrocarbures ne sont pas deutérés. L'eau contenue initialement dans l'échantillon n'interviendrait donc que faiblement chimiquement sur la vapogazéification et sur les réactions secondaires en phase gazeuse.

Si la variation du pourcentage de H₂ résultait des réactions de vapogazéification du charbon, de gaz à l'eau ou de reformage du méthane, l'augmentation du pourcentage de H₂ dans le gaz devrait s'accompagner de celle conjointe des pourcentages de CO, ou de CO₂. Or, dans la présente étude, la somme des pourcentages molaires de CO et CO₂ dans le gaz de pyrolyse diminue pour les échantillons humides (60 % environ, cf. la dernière colonne du Tableau II.4) par rapport aux échantillons secs (68 %). En conséquence, l'excès de H₂ et la diminution du rendement en charbon pourraient résulter d'une modification de la chimie de pyrolyse.

En pyrolyse rapide, Chan et al. [1988] (expériences conduites dans un four à chauffage radiatif par ampoule sous pression de xénon entre 84 et 252 kW.m⁻²) ont noté que la variation de la teneur en eau initiale peut avoir un effet notable sur la distribution des produits de pyrolyse. En particulier, l'effet de la teneur initiale en eau est le plus prononcé lorsque l'échantillon est épais et la densité de flux incident élevée. L'augmentation de la teneur en eau initiale favorise alors la production de vapeurs condensables et diminue celle de charbon. Nos résultats, ainsi que ceux rapportés par Le Dirach [2008] sur la diminution du rendement en charbon avec la teneur initiale en eau, corroborent ceux établis par Chan et al. [1988]. L'eau contribuerait à la formation d'hydrogène qui stabiliserait les vapeurs organiques de pyrolyse, en réduisant les réactions de condensation menant à la formation de charbon [Chan et al. 1988]. Le gain en hydrogène pourrait provenir de réactions intraparticulaires de déshydrogénation dues à la présence de l'eau in situ.

II.3.1.6 Conclusion partielle sur l'étude de la pyrolyse rapide dans un four à image

Le four à image permet d'exposer l'échantillon, sur une surface précise et maîtrisée, à une densité de flux contrôlée et ajustable, dans des conditions de grande propreté, et pendant des temps variables inférieurs au temps de consommation totale. D'une manière générale, il permet de travailler dans des conditions étendues allant de la pyrolyse lente à rapide. Dans ce présent travail, le four à image est essentiellement utilisé pour reproduire la densité de flux incident au cours de la pyrolyse, au sein d'un lit fluidisé (de 0,2 à 0,9 MW.m⁻² environ).

L'effet de la densité de flux incident en pyrolyse est étudié pour quatre valeurs de la densité de flux incident (de 0,08 à 0,85 MW.m⁻²). Concernant la distribution des produits de pyrolyse, les vapeurs condensables sont le principal produit (60 % environ) de pyrolyse rapide. Un point remarquable est que le rendement en vapeurs condensables n'est pas significativement affecté par la variation de la densité de flux incident. La diminution de la densité de flux entraîne une diminution sensible du rendement en gaz (de 20 à 8 % environ), notamment entre 0,55 et 0,17 MW.m⁻². Dans le même temps, le rendement en charbon augmente, passant de 12 à 20 % environ. La composition du gaz ne dépend pas sensiblement du temps d'exposition, ce qui montrerait que les résultats concernent essentiellement des réactions primaires. L'observation au microscope électronique à balayage révèle que l'échantillon formé au four à image à densité de flux élevée passe par un état liquide probablement visqueux (avec formation de macropores liés au passage de matières volatiles) qui donnerait naissance au charbon.

L'effet de la structure de l'échantillon (massif, sciure comprimée) est mineur sur la perte de masse et la composition du gaz de pyrolyse. Cependant, le rendement en charbon augmente pour la sciure comprimée par rapport au bois massif, en accord avec les données de la littérature.

L'effet de la nature de l'échantillon (chêne, paille de blé) est sensible tant sur la perte de masse que sur la masse de charbon. A même temps de pyrolyse, la perte de masse est plus faible pour la paille de blé que pour le chêne. Le rendement en charbon est également significativement plus important pour la paille de blé que pour le chêne. Ces écarts sont attribués aux différences de propriétés physicochimiques des échantillons, particulièrement la teneur en cendres et la réflectivité, plus élevées dans la paille de blé que dans le chêne. Cependant, la composition du gaz de pyrolyse est d'un même ordre de grandeur.

L'effet de la teneur initiale en eau de l'échantillon (sec, humide) est particulièrement marqué sur la masse de charbon et la composition du gaz de pyrolyse. Une diminution significative du rendement en charbon est observée pour les échantillons humides par rapport aux échantillons secs. Le pourcentage de H₂ dans le gaz de pyrolyse est sensiblement plus élevé pour les échantillons humides. L'analyse des résultats de la littérature révèle que les tendances dépendent particulièrement des conditions thermiques de pyrolyse, lente ou rapide, et également, pour une grande part, du temps de séjour des matières volatiles dans le réacteur, agissant sur la composition de la phase gazeuse.

II.3.2 Pyrolyse dans un réacteur tubulaire

De nombreuses expériences antérieures de pyrolyse de bois ont été réalisées sur ce réacteur tubulaire, particulièrement par Baumlin [2006 (ii)] et Catherin [2006].

A titre d'exemple, un essai de pyrolyse à 360°C dure une vingtaine de minutes alors qu'un essai à 680°C s'étale sur trois minutes environ. La température de référence est la température du gaz vecteur au niveau de la surface de l'échantillon. Le temps de pyrolyse est défini sur la base du temps pendant lequel la formation d'aérosols est observée dans la

cartouche, contenant de la laine de verre et des zéolithes, placée à la sortie du condenseur. A faible température (< 450°C), peu d'aérosols sont observés dans la cartouche. Pour des températures plus élevées, le dégagement d'aérosols transportés par le gaz vecteur est bien plus marqué. Cette différence tient au fait que le temps de pyrolyse est d'autant plus long que la température est basse, ce qui dilue les matières volatiles dans le gaz vecteur, et au fait que les mécanismes de pyrolyse pourraient être différents selon la température. La couleur du dépôt formé dans la cartouche est jaune à marron.

II.3.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats

L'effet des paramètres suivants sur la distribution des produits de pyrolyse est étudié :

- température de référence,
- teneur en inorganiques de l'échantillon (lavage).

Les expériences au réacteur tubulaire sont menées jusqu'à pyrolyse complète de l'échantillon. En conséquence, les résultats (annexe II.9) portés dans le Tableau II.10 (rendements en produits de pyrolyse (Y_i), bilan de matière et composition molaire du gaz de pyrolyse (f_i)) sont donnés pour les valeurs extrêmes de température de référence et de temps de pyrolyse.

biomasse		chêne	paille de blé	paille de blé lavée
teneur en eau		sec	sec	sec
structure		sciure en tas	sciure en tas	sciure en tas
température de référence	°C	360 - 680	400 - 690	410 - 610
temps de pyrolyse	min	3 - 20	3 - 15	3 - 15
Y_{VC}	% mas.	50,7 - 66,2	51,4 - 46,4	67,8 - 60,8
Y_G	% mas.	0,6 - 8,9	5,0 - 28,3	5,5 - 20,4
Y_C	% mas.	40,7 - 21,4	37,8 - 31,5	27,9 - 20,6
bilan de matière	%	92,0 - 96,5	94,3 - 106,1	101,3 - 101,8
f_{CO}	% mol.	75,3 - 54,5	76,3 - 50,6	73,9 - 52,0
	% mas.	67,5 - 61,5	77,8 - 61,0	77,5 - 60,9
f_{CO_2}	% mol.	22,1 - 13,4	9,2 - 15,7	7,9 - 14,4
	% mas.	31,1 - 23,7	14,7 - 29,7	13,0 - 26,5
f_{H_2}	% mol.	0 - 11,6	3,3 - 24,1	4,9 - 19,7
	% mas.	0 - 0,9	0,2 - 2,1	0,4 - 1,6
f_{CH_4}	% mol.	2,5 - 19,2	9,7 - 8,6	11,0 - 10,9
	% mas.	1,3 - 12,4	5,4 - 5,9	6,6 - 7,3
$f_{C_2H_6}$	% mol.	0,1 - 0,2	0,3 - 0,9	2,2 - 1,4
	% mas.	0,1 - 0,2	0,3 - 1,2	2,5 - 1,8
$f_{C_2H_4}$	% mol.	0 - 1,0	1,1 - 0,1	0 - 1,4
	% mas.	0 - 1,1	1,1 - 0,1	0 - 1,6
$f_{C_2H_2}$	% mol.	0 - 0,1	0 - 0	0 - 0
	% mas.	0 - 0,1	0 - 0	0 - 0
$f_{C_3H_8}$	% mol.	0 - 0	0,1 - 0	0 - 0,1
	% mas.	0 - 0	0,2 - 0	0 - 0,2

Tableau II.10 : Tableau de résultats de pyrolyse obtenus au réacteur tubulaire pour les valeurs extrêmes de température de référence et de temps de pyrolyse

II.3.2.2 Effet de la température de référence

II.3.2.2.1 Rendements en produits de pyrolyse et composition du gaz

Les rendements en produits de pyrolyse en fonction de la température de référence sont portés sur la Figure II.25 (a). Le rendement en charbon décroît significativement (de 40 à 21 % environ) avec la température, et celui de gaz augmente (de 1 à 9 %). Le rendement en vapeurs condensables augmente légèrement avec la température.

La composition molaire du gaz de pyrolyse en fonction de la température est représentée sur les Figures II.25 (b) et (c). Le pourcentage de CO diminue sensiblement (de 70 à 50 % environ) avec la température. Le pourcentage de H₂ n'est significatif qu'au-delà de 550°C et augmente alors notablement. Le pourcentage d'hydrocarbures est peu sensible à la température. Enfin, le méthane est le principal hydrocarbure formé en pyrolyse.

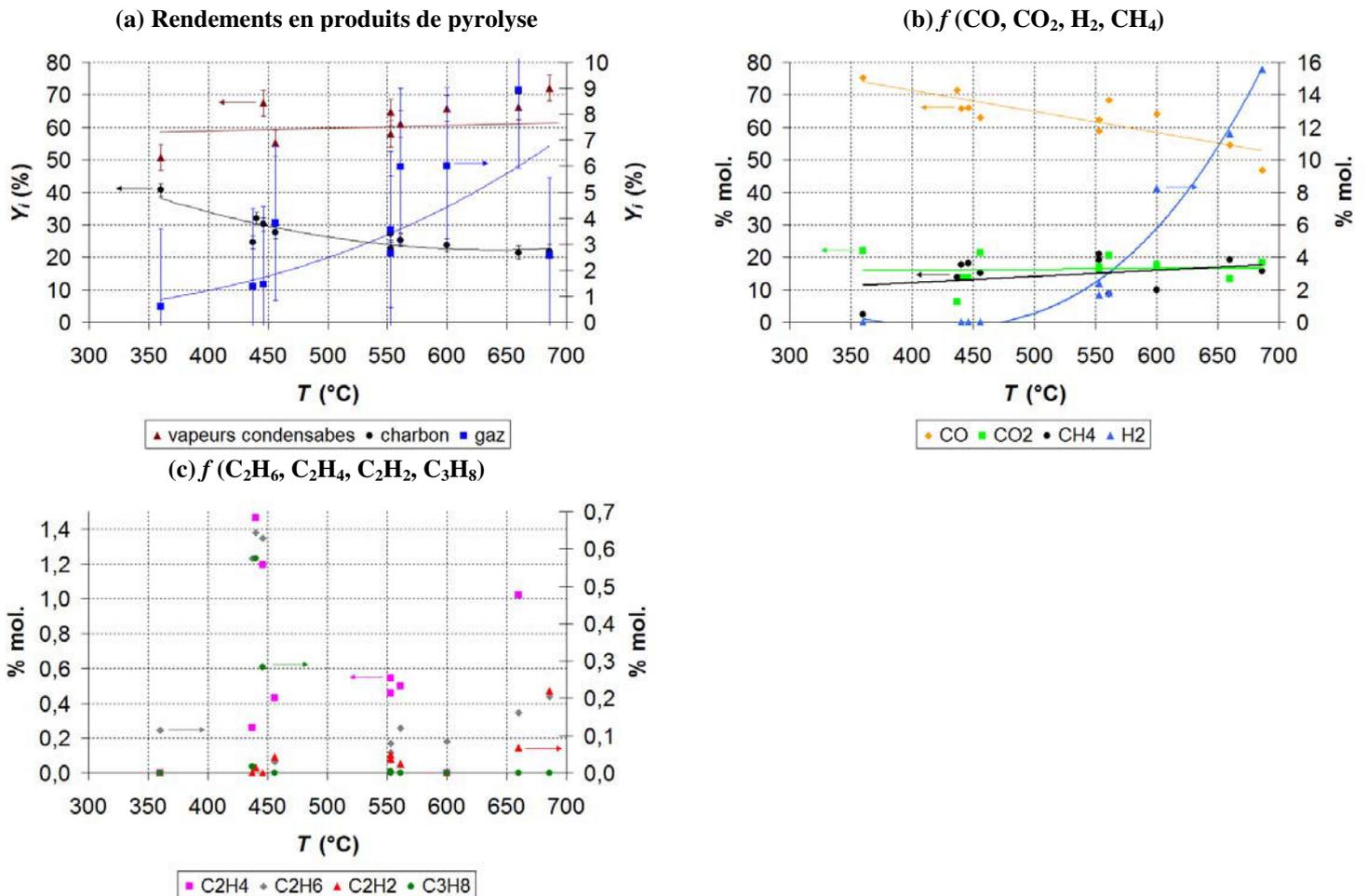


Figure II.25 : Effet de la température de référence sur la pyrolyse au réacteur tubulaire Sciure sèche de chêne

Quelques essais complémentaires ont été réalisés. Un essai a été réalisé à 560°C en doublant la masse initiale de l'échantillon dans le creuset. Les rendements en gaz, vapeurs condensables et charbon sont alors respectivement de 6 %, 61 % et 25 %, sans écart significatif avec les rendements obtenus pour une masse initiale inférieure. Les compositions du gaz de pyrolyse sont également similaires, ce qui indiquerait que la conversion de l'échantillon est contrôlée par les réactions de pyrolyse.

Un essai a été réalisé à 750°C en introduisant le creuset au milieu du réacteur, pour favoriser le craquage des matières volatiles au sein du réacteur tubulaire [Catherin 2006]. Les rendements en gaz, vapeurs condensables et charbon sont alors respectivement de 25 % et 45 % et 18 %. Le rendement en gaz est sensiblement supérieur par rapport aux essais où le creuset est introduit à l'extrémité du réacteur. Le gaz est principalement composé de CO (37 %), CO₂ (26 %), CH₄ (14 %) et H₂ (43 %). La variation de la composition molaire du gaz montre clairement que H₂ est également produit par des réactions secondaires.

Pour certains essais réalisés à 505°C, les gaz ont également pu être collectés dans plusieurs sacs d'échantillonnage, afin d'accéder à l'évolution de la composition du gaz de pyrolyse en fonction du temps. Les premiers gaz émis par l'échantillon sont CO et CO₂. Le pourcentage de CH₄ est mineur et H₂ n'est pas détecté au début de la pyrolyse. A temps plus élevé, CO, CO₂, CH₄ et H₂ sont détectés conjointement. Les hydrocarbures, CH₄ notamment, sont encore émis par l'échantillon alors que les pourcentages de CO et de CO₂ atteignent un palier. L'interprétation de ces données rendue difficile par le fait que la température dans l'échantillon n'est pas mesurée lors de l'expérience.

II.3.2.2.2 Discussion

Des tendances similaires pour le rendement en charbon sont observées tant pour le hêtre [Baumlin et al. 2006 (ii)] que pour la cellulose, la lignine et le xylane [Caron 2005] [Catherin 2006]. Le comportement pyrolytique du bois se situe entre celui de ses constituants principaux.

Entre 400 et 550°C, les rendements en produits de pyrolyse obtenus par Horne et Williams [1996] varient également dans une gamme restreinte, les rendements en vapeurs condensables, gaz et charbon étant respectivement compris entre 65,5 et 67 %, 10,2 et 14,9 %, et 17,3 et 24,1 %. Au-delà de 500°C, les rendements en gaz et en vapeurs condensables rapportés dans la littérature sont généralement respectivement supérieurs et inférieurs à ceux obtenus au réacteur tubulaire. L'échantillon est en effet souvent positionné au milieu du réacteur [Bru et al. 2007] [Strezov et al. 2007] [Dufour 2007] si bien que le craquage des matières volatiles en gaz dans la zone chaude ne peut être exclu.

La composition molaire moyenne du gaz est comparable à celle rapportée par Rolin [1981] lors de la pyrolyse de hêtre à 500°C (CO : 55,5 %, CO₂ : 26,5 %, CH₄ : 11,5 %, H₂ : 2,0 %, HC : 4,5 %).

Les résultats sur l'ordre de formation des gaz en pyrolyse rejoignent ceux de Catherin [2006] obtenus au réacteur tubulaire. Bassilakis et al. [2001] montrent également, par analyse spectrométrique infrarouge, que le dégagement de CO et de CO₂ est marqué entre 200 et 400°C, en pyrolyse lente (30°C.min⁻¹, palier à 900°C). Les hydrocarbures sont majoritairement émis entre 400 et 600°C, les vapeurs condensables entre 200 et 600°C. La vapeur d'eau est émise entre 50 et 150°C dans un premier temps, puis entre 200 et 400°C. Strezov et al. [2007] obtiennent des tendances similaires sur les températures de formation des gaz.

II.3.2.2.3 Comparaison des résultats de pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire

La mise en parallèle des résultats de pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire (c.-à-d. rendements en produits de pyrolyse et composition du gaz) est principalement rendue difficile par le fait que les expériences au réacteur tubulaire correspondent à des conditions de température imposée alors que, lors des expériences au four à image, les échantillons sont

soumis à une densité de flux incident imposée. Les résultats sont néanmoins comparés sur la base de la densité de flux, précisément mesurée au four image. En considérant que l'échantillon est chauffé par convection et par rayonnement dans le réacteur tubulaire (annexe II.10), la densité de flux théorique initiale au réacteur tubulaire, fonction du coefficient de transfert thermique et de la différence entre la température initiale de l'échantillon (considérée à 20°C) et celle de référence (considérée à 550°C), est de l'ordre de 0,04 MW.m⁻².

Les rendements moyens en produits de pyrolyse en fonction de la densité de flux incident sont portés sur la Figure II.26 (a). Les rendements obtenus au four à image à la densité de flux incident la plus basse (0,08 MW.m⁻²) recourent ceux obtenus au réacteur tubulaire (0,04 MW.m⁻²). Dans les conditions opératoires considérées (0,04-0,85 MW.m⁻²), les rendements en gaz et en charbon respectivement augmentent et diminuent quand la densité de flux incident augmente. Ceux en vapeurs condensables sont peu sensibles à la valeur de la densité de flux incident.

Dans le même temps, le temps de pyrolyse complète de l'échantillon diminue avec la densité de flux incident. Autrement dit, plus la densité de flux incident ou la température de référence sont élevées, plus les débits de production des produits de pyrolyse sont importants.

La composition molaire moyenne du gaz de pyrolyse en fonction de la densité de flux incident est portée sur la Figure II.26 (b). La variation relative des principaux gaz de pyrolyse (CO et CO₂) n'est pas significative au regard des incertitudes expérimentales, contrairement à celle de H₂. La variation de composition des gaz sur les deux dispositifs pourrait résulter de la trempe des matières volatiles plus efficace au four à image, étant donné le balayage par le gaz vecteur froid à la surface de l'échantillon exposé au rayonnement.

Enfin, les variations de la composition élémentaire des produits de pyrolyse et de la nature moléculaire des vapeurs condensées sur les deux dispositifs sont discutées dans l'annexe II.11. L'analyse révèle que les deux dispositifs d'étude de la pyrolyse forment principalement des vapeurs primaires au sens de la classification de Milne et al. [1998].

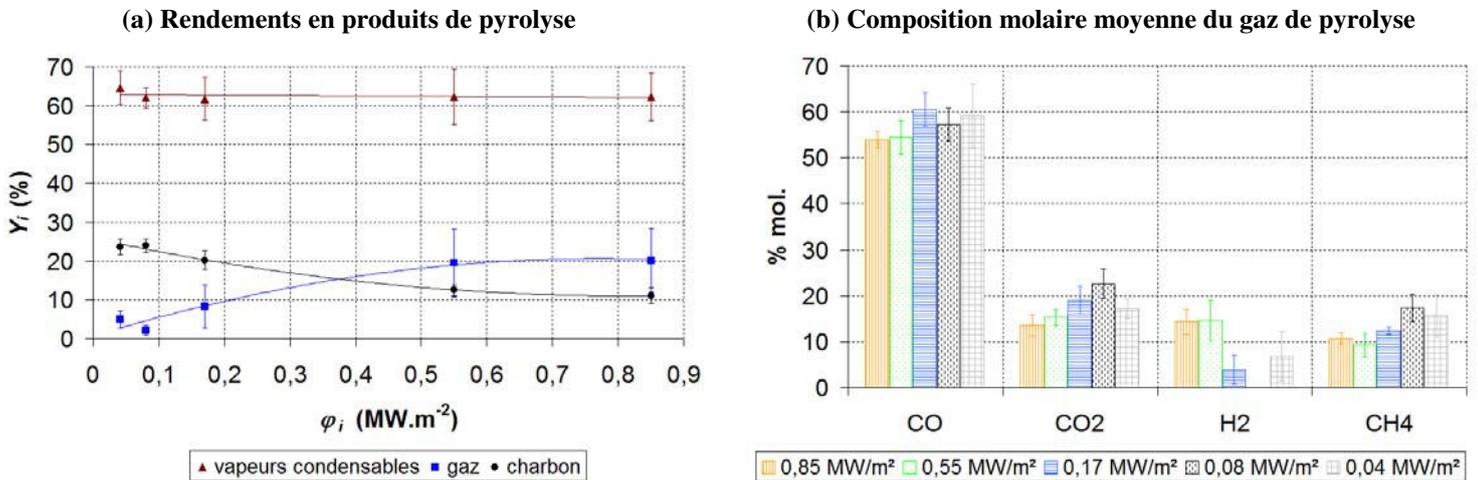


Figure II.26 : Effet de la densité de flux sur les rendements en produits de pyrolyse et la composition du gaz au four à image et au réacteur tubulaire

II.3.2.3 Effet du lavage

II.3.2.3.1 Rendements en produits de pyrolyse et composition du gaz

Les rendements en produits de pyrolyse en fonction de la température du gaz vecteur sont portés sur les Figures II.27 (a) à (c). Le rendement en charbon est significativement

supérieur pour la paille de blé non lavée, ce qui pourrait principalement résulter de la part de cendres plus élevée dans la paille de blé non lavée, et de l'action des matières minérales sur les mécanismes de pyrolyse primaire. Les rendements en matières volatiles (vapeurs condensables et gaz) sont sensiblement plus élevés pour la paille de blé lavée (Figures II.27 (a) et (b)). Dans le même temps, la composition des principaux gaz de pyrolyse est peu modifiée (Figure II.27 (d)).

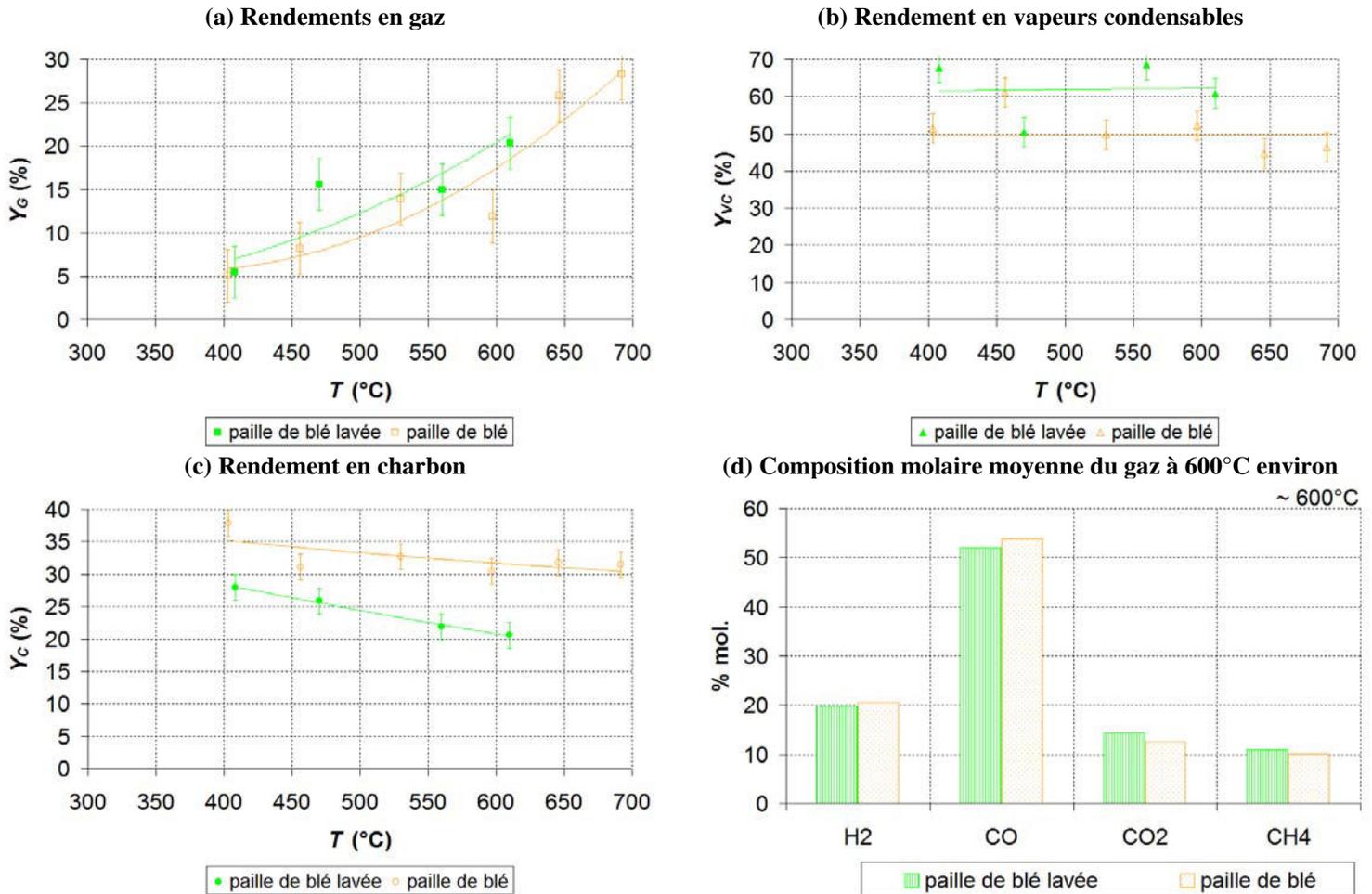


Figure II.27 : Effet du lavage sur la pyrolyse au réacteur tubulaire

II.3.2.3.2 Discussion

Le lavage à l'eau a pour effet une extraction sélective des inorganiques et enlèverait la totalité du potassium et une grande partie du chlore. Les traitements agressifs sont très efficaces pour l'élimination des inorganiques [Auber 2009]. Cependant, un lavage à l'acide entraîne l'élimination d'autres composés que les inorganiques, notamment l'hémicellulose [Vamvuka et al. 2006] par rupture d'une partie des liaisons hydrogène et des ponts oxygénés reliant les monomères entre eux [Auber 2009].

Le lavage provoque une réduction des rendements en charbon et en gaz, à la faveur d'une augmentation de celui en vapeurs condensables [Auber 2009] qui s'enrichissent en composés organiques au détriment de l'eau [Das et al. 2004]. Le lavage provoquerait également une augmentation de la surface spécifique du charbon causée par l'ouverture des pores bloqués par les inorganiques [Das et al. 2004].

II.3.2.4 Conclusion partielle sur l'étude de la pyrolyse dans un réacteur tubulaire

Le réacteur tubulaire permet de travailler dans des conditions de températures de référence imposées. L'effet de la température de référence est étudié au réacteur tubulaire. Dans la gamme d'étude (350 à 700°C), le rendement en charbon décroît significativement (de 40 à 21 % environ) avec la température et celui de gaz augmente (de 1 à 9 %). Le rendement en vapeurs condensables augmente légèrement avec la température. Le pourcentage de CO diminue sensiblement (de 70 à 50 % environ) avec la température. Le pourcentage de H₂ n'est significatif qu'au-delà de 550°C, et augmente alors notablement. Le pourcentage d'hydrocarbures est peu sensible à la température. Enfin, CH₄ est le principal hydrocarbure présent.

La mise en parallèle des résultats de pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire (rendements en produits de pyrolyse et composition du gaz) est rendue difficile par le fait que les expériences au réacteur tubulaire correspondent à des conditions de température imposée alors que, lors des expériences au four à image, les échantillons sont soumis à une densité de flux incident imposée. Les résultats sont néanmoins comparés sur la base de la densité de flux incident, précisément mesurée au four image. Les rendements obtenus au four à image à la densité de flux incident la plus basse (0,08 MW.m⁻²) recourent ceux obtenus au réacteur tubulaire (0,04 MW.m⁻²).

II.4 Modélisation de la pyrolyse rapide de bois au four à image

Deux approches de modélisation unidimensionnelle de la pyrolyse rapide, de types lagrangienne et eulérienne, sont développées et comparées. Le modèle de pyrolyse permet le calcul théorique des masses de produits de pyrolyse en fonction du temps, comparées aux données expérimentales. Les constantes cinétiques de pyrolyse d'un schéma à trois voies parallèles sont finalement optimisées dans une gamme étendue de densités de flux, à partir des résultats expérimentaux obtenus au four à image portant sur l'évolution des masses de produits et de l'échantillon en fonction du temps d'exposition au rayonnement. Les résultats obtenus au réacteur tubulaire ne sont pas utilisés pour la comparaison au modèle dans la mesure où seuls les rendements finaux en produits de pyrolyse ont été mesurés et où l'estimation du flux incident est délicate.

II.4.1 Choix du schéma de pyrolyse

L'analyse des nombreux travaux de la littérature sur les schémas de pyrolyse de la biomasse et de ses constituants a été réalisée par Boutin [1999 (i)] et, récemment, par Kohler [2009] et Auber [2009]. Les premiers schémas de pyrolyse ont été établis pour la cellulose, aux propriétés physicochimiques connues et constituant majoritaire du bois [Boutin 1999 (i)]. Plus particulièrement, la formation de composés intermédiaires liquides a été mise en évidence au four à image [Boutin et al. 1998] [Lédé et al. 1999] [Lédé et al. 2002] et prise en compte dans les schémas de pyrolyse rapide de la cellulose [Luo et al. 2004] [Kohler 2009] [Auber 2009]. La lignine, un autre constituant du bois, passe également par une phase fondue en pyrolyse [Baumlin et al. 2006] [Kohler 2009] [Auber 2009]. En outre, pour le bois, une analogie a été établie entre la pyrolyse rapide et le phénomène de fusion, traduisant le passage d'un état solide à liquide [Lédé et al. 1985] [Lédé et al. 1987]. Cependant, dans le schéma standard de Broido-Shafizadeh [Bradbury et al. 1979] repris par Lédé et al. [1999] prenant en considération la formation de composés intermédiaires, les rendements en charbon et en gaz ne varient pas en fonction des conditions opératoires de pyrolyse (Figure II.28).

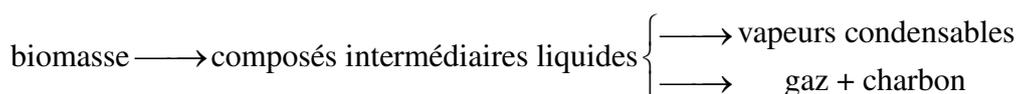


Figure II.28 : Schéma de pyrolyse rapide de la biomasse [Lédé et al. 1999]

Pour représenter ces variations, plusieurs auteurs [Turner et Mann 1981] [Chan et al. 1985] [Font et al. 1990] [Di Blasi et Branca 2001 (ii)] (annexe II.12) ont déterminé les paramètres cinétiques d'un schéma à trois voies parallèles (Figure II.29) initialement proposé par Shafizadeh et Chin [1977]. Ce schéma, comportant trois réactions compétitives formant du gaz, des vapeurs condensables et du charbon, peut être complété par deux réactions secondaires en phase gazeuse des vapeurs, qui peuvent se recombinaison en charbon ou craquer en gaz. Cependant, ces réactions secondaires ne sont pas considérées dans la plupart des travaux portant sur le schéma à trois voies parallèles [Turner et Mann 1981] [Font et al. 1990] [Di Blasi et Branca 2001 (ii)]. En outre, il s'avère qu'une publication [Wagenaar et al. 1993] parfois donnée en référence sur les paramètres cinétiques du schéma à trois voies parallèles, par exemple par Janse et al. [2000], Kersten et al. [2005] et Le Dirach [2008], ne présente pas les valeurs des paramètres cinétiques associés à chaque voie.

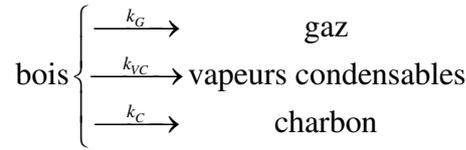


Figure II.29 : Schéma de pyrolyse à trois voies parallèles [Shafizadeh et Chin 1977]

Un schéma de pyrolyse dérivé de ceux de Broido-Shafizadeh et de Shafizadeh et Chin a récemment été proposé par Kohler [2009] et Auber [2009], pour les constituants du bois. Ce schéma réactionnel comporte une voie de formation de composé intermédiaire liquide (ILC [Lédé et al. [1999]) issus de l'échantillon initial, à partir desquels sont formés, par trois voies parallèles, les produits de pyrolyse. Cependant, la littérature fournit peu de données sur les propriétés physicochimiques des composés intermédiaires liquides issus du bois et sur leurs paramètres cinétiques de formation et de dégradation. Cependant, des valeurs de ces constantes, établies notamment à partir des travaux de Lédé et Villermaux [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]. Dans le cadre de cette thèse, le modèle de pyrolyse rapide étant inclus dans un modèle global de réacteur de gazéification, le schéma de pyrolyse à trois réactions parallèles est utilisé pour la modélisation afin de simplifier l'approche théorique.

Sans représenter les mécanismes complexes de pyrolyse (réactions de dépolymérisation, déshydratation, décarboxylation etc.) et la formation de composés intermédiaires, le schéma à trois voies parallèles traduit l'évolution des rendements en produits de pyrolyse en fonction des conditions opératoires, tout en limitant le nombre de paramètres associés au modèle. Les paramètres cinétiques 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'un échantillon. Les valeurs de ces grandeurs diffèrent notablement selon le choix des paramètres cinétiques, notamment fonction de la nature de l'échantillon et des conditions opératoires [Kersten et al. 2005] [Le Dirach 2008], et ont rarement été établis en conditions de pyrolyse rapide [Font et al. 1990]. Les paramètres établis par Chan et al. [1985], souvent utilisés pour modéliser la pyrolyse en régime de contrôle par le transfert thermique interne [Gronli et Melaaen 2000] [Kersten et al. 2005] sont utilisés dans un premier temps (Tableaux II.14 et 15) et discutés dans la section II.4.8. La constante cinétique associée à chaque voie suit la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

II.4.2 Voie associée à la formation des gaz dans le schéma de pyrolyse

Dans le schéma de pyrolyse (Figure II.29), la détermination de la composition de la phase gazeuse peut être précisée en établissant un schéma réactionnel prédictif pour les espèces gazeuses. Le schéma à trois réactions parallèles peut être complété en affectant à chaque gaz formé un pseudo-coefficient stœchiométrique (Figure II.30).

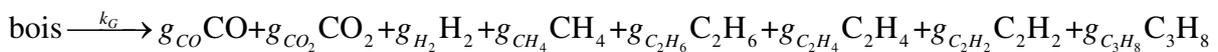


Figure II.30 : Voie de formation des gaz par pyrolyse (g_i : kg de gaz i par kg de gaz)

Un autre schéma cinétique permettant également de représenter l'évolution de la composition de la phase gazeuse est celui à réactions compétitives [Hajaligol et al. 1982]

[Radmanesh et al. 2006 (i)]. Chaque gaz est produit selon une réaction indépendante. Cependant, ce schéma nécessite de déterminer les paramètres d'Arrhenius et les enthalpies de réaction associés à chaque voie (soit 10×2 valeurs de paramètres cinétiques dans notre cas). La complexité en terme de nombre de paramètres d'un tel schéma rend difficile son utilisation dans un modèle global de réacteur. C'est pourquoi un schéma simple à pseudo-coefficients stœchiométriques est adopté.

Dans la mesure où la composition de la phase gazeuse évolue avec la densité de flux incident, les pseudo-coefficients stœchiométriques affectés à chaque gaz ne devraient pas être rigoureusement pris constants. Notamment, la variation relative en H_2 et C_2H_4 est significative (Tableau II.11). Cependant, la variation de la composition est faible pour les trois gaz majoritaires en masse (CO , CO_2 , CH_4) (Tableau II.11). En outre, entre 0,55 et 0,85 $MW.m^{-2}$, densités de flux représentatives au sein d'un lit fluidisé, l'évolution de la composition de la phase gazeuse est mineure. Par conséquent, les pseudo-coefficients stœchiométriques massiques sont pris constants (valeurs à 0,55 $MW.m^{-2}$) en première approximation. Ces coefficients permettent de déterminer, dans le modèle de pyrolyse, l'évolution en fonction du temps de la masse de chaque gaz formé. A noter que le fait de les considérer constants rend le modèle moins prédictif, particulièrement pour les plus faibles valeurs de densités de flux incident qui ne sont pas rencontrées, en général, dans les lits fluidisés.

φ_i ($MW.m^{-2}$)	g_{CO}	g_{CO_2}	g_{H_2}	g_{CH_4}	$g_{C_2H_6}$	$g_{C_2H_4}$	$g_{C_2H_2}$	$g_{C_3H_8}$
0,85	0,593	0,234	0,011	0,067	0,008	0,063	0,009	0,014
0,55	0,594	0,264	0,011	0,058	0,007	0,049	0,006	0,013
0,17	0,589	0,291	0,003	0,069	0,006	0,029	0,003	0,009
0,08	0,541	0,331	0	0,094	0,006	0,019	0	0,004

Tableau II.11 : Pseudo-coefficients stœchiométriques g_i en pyrolyse en fonction de la densité de flux incident (g_i : kg de gaz i par kg de gaz)

II.4.3 Choix du schéma de séchage

Lorsque l'échantillon initial de bois est humide, le modèle de pyrolyse doit inclure un schéma de séchage, préalablement à la pyrolyse du bois sec. L'eau est présente dans le bois sous trois formes : adsorbée, liquide ou à l'état vapeur. L'eau est adsorbée jusqu'à ce que les sites d'adsorption (c.-à-d., groupements hydroxyles) soient occupés [Gronli 1996]. L'eau est alors à l'état liquide dans les pores du bois, en équilibre avec une fraction de vapeur. La modélisation de l'étape de séchage peut être réalisée selon quatre approches [Liedtke 2008] :

- modèle thermique, où l'évaporation se produit dans un front de séchage à $100^\circ C$ (l'approche ne permet pas de représenter la distribution de températures auxquelles se produit le séchage),

- équilibre thermodynamique, où la température d'évaporation est fonction de la teneur en eau du bois (l'approche est discutable pour un échantillon soumis à une densité de flux incident élevée),

- modèle de transfert de matière interne par diffusion et convection dans les pores prenant en compte l'évaporation et la condensation (l'approche requiert la résolution d'un système complexe d'équations algèbro-différentielles),

- modèle cinétique, assimilant le séchage à une réaction chimique (Figure II.31) dont la constante cinétique suit la loi d'Arrhénius.

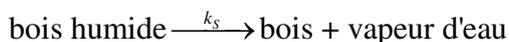


Figure II.31 : Schéma de séchage

L'approche cinétique (Figure II.31) est retenue de par sa capacité à représenter la distribution des températures de séchage et la simplicité de son utilisation dans un modèle global. Les paramètres cinétiques (annexe II.13) et l'enthalpie de séchage sont donnés dans les Tableaux II.14 et 15.

II.4.4 Caractérisation du régime de pyrolyse par le calcul de temps caractéristiques

Selon les conditions opératoires et les propriétés de l'échantillon, la pyrolyse peut être gouvernée par les réactions et/ou par les transferts interne et externe de chaleur et de matière. Le régime de pyrolyse peut être précisé par le calcul de temps caractéristiques, qui reposent sur l'écriture découplée des processus physiques et chimiques, sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre. La question d'un modèle convenablement réduit est cruciale et donne lieu à des modèles différents selon l'objectif poursuivi [Di Blasi 1996] [Gronli et Melaaen 2000] [Janse et al. 2000] [Bryden et Hagne 2003]. En effet, les équations aux dérivées partielles dans les modèles ne sont pas toujours nécessaires lorsque les échelles de temps ont des ordres de grandeur largement différents. En particulier, lorsque le temps physique d'un phénomène est largement supérieur au temps de séjour dans le réacteur, l'intérêt de le représenter est réduit, puisqu'il n'a pas le temps de se produire. Si son échelle de temps est significativement réduite par rapport à celle du temps de séjour, la description du phénomène n'implique pas nécessairement la connaissance précise de sa cinétique. Les principaux temps caractéristiques associés à la pyrolyse sont présentés ci-dessous [Pyle et Zarror 1984] [Chan et al. 1985] [Villiermaux et al. 1986] [Lédé 1994] [Dupont et al. 2007] [Authier et al. 2009 (ii)]. En première approximation, les propriétés de l'échantillon sont celles du bois à 373 K. Les propriétés du charbon ont également été considérées pour le calcul dans Authier et al. [2009 (ii)].

$$\text{-temps de pénétration thermique : } t_{PT} = \frac{\rho_B C_{PB} l^2}{\lambda_B} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{-temps de transfert de matière interne par diffusion : } t_{MD} = \frac{l^2}{D_{MV}} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{-temps de transfert de matière interne par convection : } t_{MC} = \frac{l^2 \mu_{MV}}{P_{MV} K_{MV}} \quad (\text{II.12})$$

$$\text{-temps de transfert thermique externe : } t_{TE} = \frac{\rho_B C_{PB} l}{h} \quad (\text{II.13})$$

$$\text{-temps de séchage : } t_S = \frac{1}{k_S} \quad (\text{II.14})$$

$$\text{-temps de pyrolyse : } t_P = \frac{1}{k_G + k_{VC} + k_C} \quad (\text{II.15})$$

La longueur caractéristique de l'échantillon l est le rapport de son volume à la surface exposée au rayonnement, soit l'épaisseur pour les échantillons utilisés lors des expériences au four à image (c.-à-d. 3×10^{-3} m).

Pour le calcul du temps de réaction, la température de référence est celle de la zone de l'échantillon dans laquelle la réaction se produit. En pyrolyse rapide de bois, peu d'études ont été consacrées à la détermination de la température de pyrolyse, en première approximation

prise égale à la température dite de fusion du bois (740 K environ [Lédé et al. 1987] [Lédé 1994]). En séchage, la température de référence est celle d'ébullition de l'eau à une atmosphère (373 K).

Pour le calcul du temps de transfert thermique externe, la source de chaleur (ampoule sous pression de xénon) est considérée comme un corps noir de température :

$$T_i = \left(\frac{\varphi_i}{\sigma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II.16})$$

Le coefficient de transfert thermique externe h entre la source de chaleur et l'échantillon dans l'Equation (II.13) vaut alors :

$$h = \sigma (T_i + T) (T_i^2 + T^2) \quad (\text{II.17})$$

Les paramètres associés au calcul des temps caractéristiques pour les expériences au four à image sont donnés dans les Tableaux II.13 à 15. Les propriétés des matières volatiles (perméabilité, diffusivité et viscosité dynamique) varient avec la température. En première approximation, elles sont considérées constantes. Les techniques et les difficultés associées aux mesures des propriétés physiques ayant été déterminées sont données dans l'annexe II.14.

Les valeurs des temps caractéristiques définis par les Equations (II.10) à (II.15) sont portées dans le Tableau II.12.

Temps caractéristique	Ordre de grandeur (s)	Nombre adimensionnel	Ordre de grandeur (s)
t_{PT}	$2,3 \times 10$	Pe	10^2
t_{MD}	9	Le	$3,8 \times 10^{-3}$
t_{MC}	9×10^{-2}	Bi	4,6
t_{TE}	5,1	Th_P	3,3
t_S	$3,6 \times 10^{-1}$	Th_S	$6,4 \times 10$
t_P	7,1		

**Tableau II.12 : Valeurs des temps caractéristiques et des nombres adimensionnels associés à la pyrolyse rapide de bois au four à image pour $\varphi : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$
Les propriétés de l'échantillon sont celles du bois à 100°C (373 K)**

La comparaison des temps caractéristiques permet de former des nombres adimensionnels (Tableau II.12) utiles à la détermination du régime de pyrolyse. La classification est qualitative, dans la mesure où les caractéristiques de l'échantillon varient au cours de sa transformation.

$$\text{-nombre de Péclet : } Pe = \frac{P_{MV} K_{MV}}{D_{MV} \mu_{MV}} = \frac{t_{MD}}{t_{MC}} \quad (\text{II.18})$$

$Pe > 1$: les matières volatiles sont transportées principalement par convection dans l'échantillon. Dans un modèle prenant en compte le transfert interne des matières volatiles, le transfert par diffusion serait négligeable par rapport au transport par convection. L'importance du transfert de matière interne comparativement au transfert thermique interne est déterminée par le nombre de Lewis :

$$\text{-nombre de Lewis : } Le = \frac{\mu_{MV} \lambda_B}{P_{MV} K_{MV} \rho_B C_{PB}} = \frac{t_{MC}}{t_{PT}} \quad (\text{II.19})$$

$Le < 1$: le transfert thermique interne est plus lent que le transfert de matière interne des matières volatiles. Le temps opératoire (temps pendant lequel l'échantillon est exposé au flux incident), de l'ordre de une à vingt secondes, est largement supérieur au temps de transfert de matière interne, alors considéré instantané.

$$\text{-nombre de Biot : } Bi = \frac{hl}{\lambda_B} = \frac{t_{PT}}{t_{TE}} \quad (\text{II.20})$$

$Bi > 1$ (la limite $Bi > 0,1$ est souvent donnée dans la littérature [Narayan et Antal 1996]) : les échantillons réagissent dans des conditions où existent de forts gradients thermiques internes.

$$\text{-nombre de Thiele : } Th_p = \frac{\rho_B C_{PB} l^2 k_P}{\lambda_B} = \frac{t_{PT}}{t_P} \quad (\text{II.21})$$

$$Th_s = \frac{\rho_B C_{PB} l^2 k_S}{\lambda_B} = \frac{t_{PT}}{t_S} \quad (\text{II.22})$$

$Th_p > 1$ et $Th_s > 1$: le séchage puis les réactions de pyrolyse se produisent dans une couche mince qui progresse vers l'intérieur de l'échantillon au cours du temps.

La valeur des nombres adimensionnels formés montre que le modèle de pyrolyse rapide de bois au four à image nécessite de considérer le couplage des réactions aux transferts thermiques interne et externe. Le transfert de matière interne peut être considéré instantané par rapport aux autres phénomènes.

Paramètre	Bois	Réf.	Charbon	Réf.	Eau
d (m)	10^{-2}	mesure	10^{-2}	-	-
ρ (kg.m ⁻³)	540	mesure	170	mesure	1000
C_P (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	-436+5,685T	mesure	420+2,09T- 6,85 × 10 ⁻⁴ T ²	[Gronli 1996]	4180
λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) *	0,35	[Gronli 1996]	0,10	[Gronli 1996]	0,63
α	0,63	Mesure	0,06	mesure	-

Tableau II.13 : Propriétés du bois, du charbon et de l'eau
* : à température ambiante

Paramètre	Valeur	Référence
X	0,18	mesure
K_{MV} (m ²)	10 ⁻¹⁴	bois [Kersten et al. 2005]
D_{MV} (m ² .s ⁻¹)	10 ⁻⁶	[Moghtaderi 2006]
μ_{MV} (Pa.s)	10 ⁻⁵	[Moghtaderi 2006]
P_{MV} (Pa)	10 ⁵	[Moghtaderi 2006]
h_∞ (W.m ⁻² .K ⁻¹)	20	écoulement de gaz parallèle à une plaque verticale [Saatdjian 1998]
T_∞ (K)	293	-
ΔH_S (J.kg ⁻¹)	2,44 × 10 ⁶	[Bryden et Hagge 2003]
$\Delta H_G, \Delta H_{VC}, \Delta H_C$ (J.kg ⁻¹)	4,18 × 10 ⁵	[Chan et al. 1985]

Tableau II.14 : Paramètres pour le calcul des temps caractéristiques et le modèle de pyrolyse rapide

Constante de vitesse (s ⁻¹)	E (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	Référence
k_S	60000	7 × 10 ⁸	[Liedtke 2008]
k_G	140000	1,3 × 10 ⁸	[Chan et al. 1985]
k_{MV}	133000	2,0 × 10 ⁸	[Chan et al. 1985]
k_C	121000	1,08 × 10 ⁷	[Chan et al. 1985]

Tableau II.15 : Paramètres cinétiques des réactions du modèle de pyrolyse

II.4.5 Hypothèses de travail

Les hypothèses de modélisation sont les suivantes :

-Le modèle est unidimensionnel, c'est-à-dire que la température est 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.

-Le transfert thermique interne est réalisé par conduction.

-La capacité calorifique est fonction de la température, et 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

-L'échantillon est assimilé à un corps gris [Chéron 1999] pour lequel la réflectivité et l'émissivité sont liées selon :

$$1 - \alpha = \varepsilon \quad (\text{II.23})$$

II.4.6 Approches lagrangienne et eulérienne

Deux approches de modélisation de la pyrolyse sont proposées [Authier et al. 2009 (ii)]. La première, originale par rapport à la littérature, est de type lagrangien [Villermaux et al. 1986] [Boutin et al. 2002] [Le Dirach et al. 2007] [Authier et al. 2009 (ii) 2010]. Les bilans de matière et d'énergie sont écrits en considérant que l'échantillon est constitué de couches distinctes de produits (bois humide, bois sec et charbon) séparées entre elles par une interface qui se déplace, au cours de la réaction, à la vitesse u dans l'échantillon. L'approche lagrangienne est appropriée à cette étude dans la mesure où, d'une part, l'observation d'échantillons partiellement pyrolysés a révélé la formation d'une couche distincte de charbon sur celle de bois sec, et où, d'autre part, la valeur théorique de Th_p (Tableau II.12) indique que l'épaisseur de la zone de pyrolyse est mince. La valeur théorique de Th_s (Tableau II.12) révèle également que l'épaisseur de la zone de séchage est mince. Par conséquent, le bois humide peut être considéré comme formant une couche distincte de celle de bois sec dans l'échantillon.

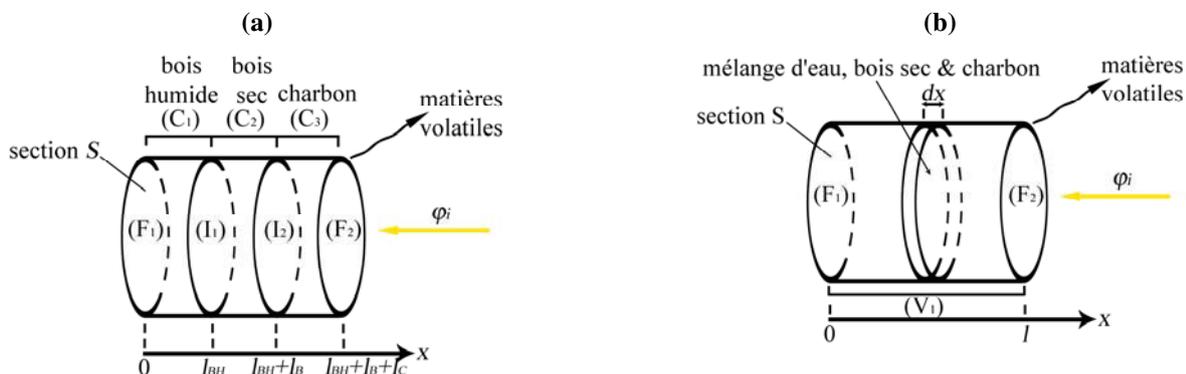


Figure II.32 : Approches lagrangienne (a) et eulérienne (b) de pyrolyse d'un échantillon exposé à un flux de chaleur

La deuxième approche, classique dans la littérature, est de type eulérien [Pyle et Zaror 1984] [Koufopoulos et al. 1991] [Zabaniotou et Damartzis 2007] [Sadhukhan et al. 2008]. Les bilans de matière et d'énergie sont écrits à l'échelle de l'échantillon. Ainsi, à chaque instant, un élément de volume Sdx ayant partiellement réagi est un mélange d'eau, de bois sec et de charbon dont les propriétés sont déterminées par une relation linéaire en fonction des propriétés intrinsèques de l'eau, du bois sec et du charbon. Une représentation simplifiée des deux approches envisagées est portée sur les Figures II.32 (a) et (b).

II.4.6.1 Bilan de matière

Approche lagrangienne	Approche eulérienne
Couche de bois humide (C_1)	Volume (V_1)
$x \in [0, l_{BH}]$	Masse d'eau :
Vitesse de rétrécissement du bois humide :	$\frac{\partial m_{H_2O}}{\partial t} = -k_S X \rho_{BH} S dx$ (II.46)
$\frac{\partial u_{BH}}{\partial x} = -k_S$ (II.24)	$m_{H_2O}(t=0) = m_{H_2O}^0$ (II.47)
$u_{BH}(x, t=0) = 0$ (II.25)	Masse de bois :
$u_{BH}(x=0, t) = 0$ (II.26)	$\frac{\partial m_B}{\partial t} = -(k_G + k_{VC} + k_C) \rho_B S dx$ (II.48)
Masse de bois humide :	$m_B(t=0) = m_B^0$ (II.49)
$\frac{dm_{BH}}{dt} = u_{BH}(x=l_{BH}) \rho_{BH} S$ (II.27)	Masse de vapeur d'eau :
$m_{BH}(t=0) = m_{BH}^0$ (II.28)	$\frac{\partial m_{VE}}{\partial t} = k_S X \rho_{BH} S dx$ (II.50)
Masse de bois :	$m_{VE}(t=0) = 0$ (II.51)
$\frac{dm_B}{dt} = -u_{BH}(x=l_{BH}) \rho_B S$ (II.29)	Masse de gaz :
$m_B(t=0) = 0$ (II.30)	$\frac{\partial m_G}{\partial t} = k_G \rho_B S dx$ (II.52)
Masse de vapeur d'eau :	$m_G(t=0) = 0$ (II.53)
$\frac{dm_{VE}}{dt} = -u_{BH}(x=l_{BH}) \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_{BH}}\right) \rho_{BH} S$ (II.31)	Masse de vapeurs condensables :
$m_{VE}(t=0) = 0$ (II.32)	$\frac{\partial m_{VC}}{\partial t} = k_{VC} \rho_B S dx$ (II.54)
Epaisseur de bois humide :	$m_V(t=0) = 0$ (II.55)
$l_{BH} = \frac{m_{BH}}{\rho_{BH} S}$ (II.33)	Masse de charbon :
Couche de bois (C_2)	$\frac{\partial m_C}{\partial t} = k_C \rho_B S dx$ (II.56)
$x \in [l_{BH}, l_B + l_{BH}]$	$m_C(t=0) = 0$ (II.57)
Vitesse de rétrécissement du bois :	Variation de longueur de l'échantillon :

$$\frac{\partial u_B}{\partial x} = -(k_G + k_{VC} + k_C) \quad (\text{II.34})$$

$$u_B(x, t = 0) = 0 \quad (\text{II.35})$$

$$u_B(x = l_{BH}, t) = 0 \quad (\text{II.36})$$

Masse de bois :

$$\frac{dm_B}{dt} = (-u_{BH}(x = l_{BH}) + u_B(x = l_{BH} + l_B)) \rho_B S \quad (\text{II.37})$$

Masse de gaz :

$$\frac{dm_G}{dt} = \rho_B S \int_{l_{BH}}^{l_{BH} + l_B} k_G(x) dx \quad (\text{II.38})$$

$$m_G(t = 0) = 0 \quad (\text{II.39})$$

Masse de vapeurs condensables :

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = \rho_B S \int_{l_{BH}}^{l_{BH} + l_B} k_{VC}(x) dx \quad (\text{II.40})$$

$$m_{VC}(t = 0) = 0 \quad (\text{II.41})$$

Masse de charbon :

$$\frac{dm_C}{dt} = \rho_B S \int_{l_{BH}}^{l_{BH} + l_B} k_C(x) dx \quad (\text{II.42})$$

$$m_C(t = 0) = 0 \quad (\text{II.43})$$

Épaisseur de bois :

$$l_B = \frac{m_B}{\rho_B S} \quad (\text{II.44})$$

Couche de charbon (C₃)

$$x \in [l_{BH} + l_B, l_{BH} + l_B + l_C]$$

Épaisseur de charbon :

$$l_C = \frac{m_C}{\rho_C S} \quad (\text{II.45})$$

$$\frac{\partial l}{\partial t} = \frac{1}{S} \left(\frac{1}{\rho_B} \frac{\partial m_B}{\partial t} + \frac{1}{\rho_C} \frac{\partial m_C}{\partial t} \right) \quad (\text{II.58})$$

$$l(t = 0) = \frac{m_{BH}^0}{\rho_{BH} S} \quad (\text{II.59})$$

La variation de la masse de chaque gaz contenu dans le gaz de pyrolyse est déterminée à partir de la variation de la masse de gaz de pyrolyse (Equations (II.38) et (II.52)) et du pseudo-coefficient associé à chaque gaz (Tableau II.11), selon :

$$\frac{dm_i}{dt} = g_i \frac{dm_G}{dt} \quad (\text{II.60})$$

Avec i : CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈

II.4.6.2 Bilan d'énergie

Dans l'approche lagrangienne, les équations présentées correspondent au cas pour lequel trois couches sont formées dans l'échantillon. A l'instant initial, seule la couche de bois humide est soumise au flux incident. Une nouvelle couche est formée lorsque son épaisseur est supérieure à 10⁻⁶ m [Boutin et al. 2002]. Elle disparaît alors lorsque son épaisseur est inférieure à 10⁻⁶ m. Les conditions aux limites du bilan d'énergie définies sur les faces de

l'échantillon sont alors adaptées aux couches les constituant [Authier et al. 2009 (ii)]. Plus particulièrement, le modèle lagrangien repose sur la description de trois phases. Au cours de la première phase (Face (F₂) : bois humide), l'absorption du flux incident par l'échantillon provoque l'augmentation de sa température. Lorsque la température dans l'échantillon est suffisante, la réaction de séchage s'amorce et une couche de bois sec est formée à la surface de l'échantillon, ce qui constitue la deuxième phase (Face (F₂) : bois sec). Au cours de la troisième phase, les produits de pyrolyse sont formés à partir du bois sec avec formation de charbon (Face (F₂) : charbon).

Dans l'approche eulérienne, les propriétés de l'échantillon (notamment la conductivité thermique (Equation (II.73)) et les propriétés optiques (Equation (II.75))) sont déterminées par une relation linéaire en fonction des propriétés intrinsèques des constituants de l'échantillon [Gronli et Melaaen 2000] [Sreekanth et al. 2008 (i)].

Approche lagrangienne	Approche eulérienne
Couche de bois humide (C ₁)	Volume (V ₁)
$x \in [0, l_{BH}]$	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{S dx}{\sum_k m_k C_{Pk}} \left(\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \sum_j k_j \rho_j \Delta H_j \right) \quad (\text{II.69})$
$\frac{\partial T_{BH}}{\partial t} = \frac{\lambda_{BH}}{\rho_{BH} C_{PBH}} \frac{\partial^2 T_{BH}}{\partial x^2} - u_{BH} \frac{\partial T_{BH}}{\partial x} - \frac{k_S \Delta H_S}{C_{PBH}} \quad (\text{II.61})$	Avec k : H ₂ O, B, C j : S, G, VC, C
$T_{BH}(x, t = 0) = T_{BH}^0 \quad (\text{II.62})$	$T(x, t = 0) = T^0 \quad (\text{II.70})$
Face (F ₁)	Face (F ₁)
$\left(\lambda_{BH} \frac{\partial T_{BH}}{\partial x} \right)_{x=0} = -\sigma \varepsilon_{BH} (T_{BH}^4 - T_\infty^4) - h_\infty (T_{BH} - T_\infty) \quad (\text{II.63})$	$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = -\sigma \varepsilon (T^4 - T_\infty^4) - h_\infty (T - T_\infty) \quad (\text{II.71})$
Interface (I ₁)	Face (F ₂)
$\left(\lambda_{BH} \frac{\partial T_{BH}}{\partial x} \right)_{x=l_{BH}^-} = \left(\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial x} \right)_{x=l_{BH}^+} \quad (\text{II.64})$	$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=l} = (1 - \alpha) \varphi_i - \sigma \varepsilon (T^4 - T_\infty^4) - h_\infty (T - T_\infty) \quad (\text{II.72})$
Couche de bois (C ₂)	Avec :
$x \in [l_{BH}, l_B + l_{BH}]$	$\lambda = \sum_k \eta_k \lambda_k \quad (\text{II.73})$
$\frac{\partial T_B}{\partial t} = \frac{\lambda_B}{\rho_B C_{PB}} \frac{\partial^2 T_B}{\partial x^2} - u_B \frac{\partial T_B}{\partial x} - \frac{k_G \Delta H_G + k_{VC} \Delta H_{VC} + k_C \Delta H_C}{C_{PB}} \quad (\text{II.65})$	$\eta_k = \frac{m_k}{\sum_k m_k} \quad (\text{II.74})$
Interface (I ₂)	k : H ₂ O, B, C
$\left(\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial x} \right)_{x=l_{BH}+l_B^-} = \left(\lambda_C \frac{\partial T_C}{\partial x} \right)_{x=l_{BH}+l_C^+} \quad (\text{II.66})$	$\varepsilon = \sum_j \eta_j \varepsilon_j \quad (\text{II.75})$
Couche de charbon (C ₃)	j : B, C
$x \in [l_{BH} + l_B, l_{BH} + l_B + l_C]$	$\eta_j = \frac{m_j}{\sum_j m_j} \quad (\text{II.76})$
$\frac{\partial T_C}{\partial t} = \frac{\lambda_C}{\rho_C C_{PC}} \frac{\partial^2 T_C}{\partial x^2} \quad (\text{II.67})$	

$$\left(\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} \right)_{x=l_{BH}+l_B+l_C} = (1-\alpha_c)\varphi_i - \sigma\varepsilon_c(T_c^4 - T_\infty^4) - h_\infty(T_c - T_\infty) \quad (\text{II.68})$$

II.4.6.3 Valeurs des paramètres utilisés et résolution numérique du modèle de pyrolyse

Les valeurs des paramètres nécessaires à la résolution numérique du système algèbro-différentiel sont portées dans les Tableaux II.13 à 15. Les propriétés du bois humide sont calculées selon les équations (II.77) à (II.79). Le calcul de la masse volumique apparente (Equation (II.77)) du bois humide suppose que les volumes de l'échantillon humide et sec sont égaux.

$$\rho_{BH} = \frac{\rho_B}{1-X} \quad (\text{II.77})$$

$$C_{PBH} = (1-X)C_{PB} + XC_{PE} \quad (\text{II.78})$$

$$\lambda_{BH} = (1-X)\lambda_B + X\lambda_E \quad (\text{II.79})$$

La résolution numérique est effectuée au moyen du solveur DDASSL par la méthode des lignes [Schiesser 1991]. L'échantillon est discrétisé en 500 éléments de volume environ.

II.4.7 Comparaison des approches lagrangienne et eulérienne [Authier et al. 2009 (ii)]

En premier lieu, les résultats théoriques des approches lagrangienne et eulériennes sont comparés aux données expérimentales (perte de masse et masses des produits de pyrolyse) obtenues sur les échantillons secs de chêne massif exposés à une densité de flux incident de $0,85 \text{ MW.m}^{-2}$ (Figures II.33 (a) à (d)). Les résultats théoriques sont confrontés aux données expérimentales en pyrolyse d'échantillons humides dans la section II.4.9.

L'accord entre les résultats des approches lagrangienne et eulérienne est remarquable et témoigne de la validité de chacune des approches pour la modélisation de la pyrolyse rapide d'échantillons de bois sec. Les prédictions de la perte de masse et de la masse de vapeurs en fonction du temps sont considérées satisfaisantes par rapport à l'expérience. Les écarts entre valeurs théoriques et expérimentales sont plus significatifs pour les masses de charbon (surestimées par le modèle) et de gaz (sous-estimées par le modèle), aux grands temps. Les temps de début de perte de masse et de formation des produits sont également correctement estimés par le modèle. Les courbes théoriques montrent une augmentation rapide de masse au début de réaction, suivi d'une croissance quasi-linéaire car l'échantillon est peu consommé. La modélisation montre que le comportement pyrolytique n'est pas décrit par une approche strictement linéaire, en accord avec Auber [2009].

La longueur théorique de l'échantillon en fonction du temps est portée sur la Figure II.34 (a). Pour chacune des approches, la longueur de l'échantillon est similaire et diminue en fonction du temps. Dans l'approche eulérienne, la zone de pyrolyse dans l'échantillon est définie comme l'élément de volume dans lequel la conversion (c.-à-d., rapport de la masse ayant réagi à la masse initiale) est comprise entre 0,1 et 0,9. Comme mentionné dans le calcul théorique de Th_P , la pyrolyse se produit dans une couche mince d'épaisseur comprise entre 0,05 et 0,2 mm environ, faible par rapport à l'épaisseur initiale de l'échantillon (3 mm).

La mesure expérimentale de la température de l'échantillon est difficile au four à image. En effet, un thermocouple standard ne peut être placé au foyer du four à image sans absorber une fraction du flux incident, faussant la mesure de température. Une mesure pyrométrique est également rendue difficile par le dégagement vigoureux de matières volatiles au cours de la pyrolyse (annexe II.8) et par le domaine restreint de longueur d'ondes dans lequel la mesure peut être réalisée.

Les températures théoriques sur les faces exposée et non exposée, et celles à l'interface charbon/bois en fonction du temps sont représentées sur la Figure II.34 (b). Les profils de températures sont similaires pour les approches lagrangienne et eulérienne. La température sur la face exposée au flux incident augmente dans un premier temps, par l'absorption d'une fraction du flux incident. Lorsque la température à la surface de l'échantillon est suffisante (550°C environ), la pyrolyse débute. L'augmentation de température à la surface exposée au rayonnement est marquée lorsque la couche de charbon apparaît, dans la mesure où la réflectivité du charbon (0,06) est sensiblement inférieure à celle du bois (0,63). Le temps auquel ce saut de température est observé (Figure II.34 (b)) est également le temps de début de réaction (Figures II.33 (a) à (d)). La température à l'interface des couches de bois et de charbon varie dans une gamme limitée de températures, entre 550 et 700°C environ, en accord avec les travaux de Lédé et al. [1987] sur l'analogie entre la pyrolyse rapide du bois et le phénomène de fusion et ceux de Narayan et Antal [1996] réalisés sur la cellulose. En outre, ces valeurs de températures stabilisées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Lédé et al. [1987] sans formation d'une couche de charbon à la surface de l'échantillon

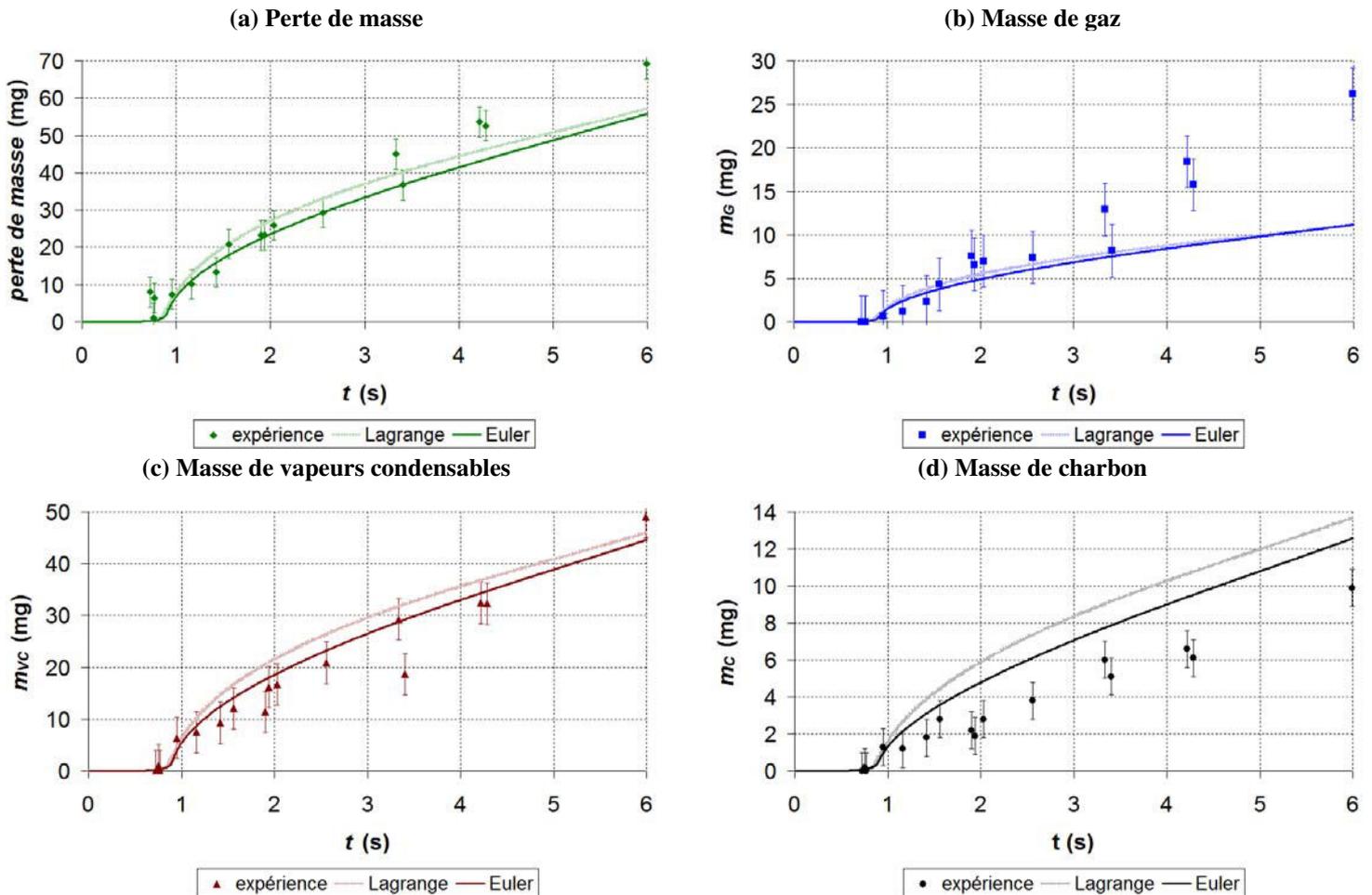


Figure II.33 : Résultats théoriques et expérimentaux de pyrolyse rapide
Echantillons secs de chêne massif, $\varphi_i : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$

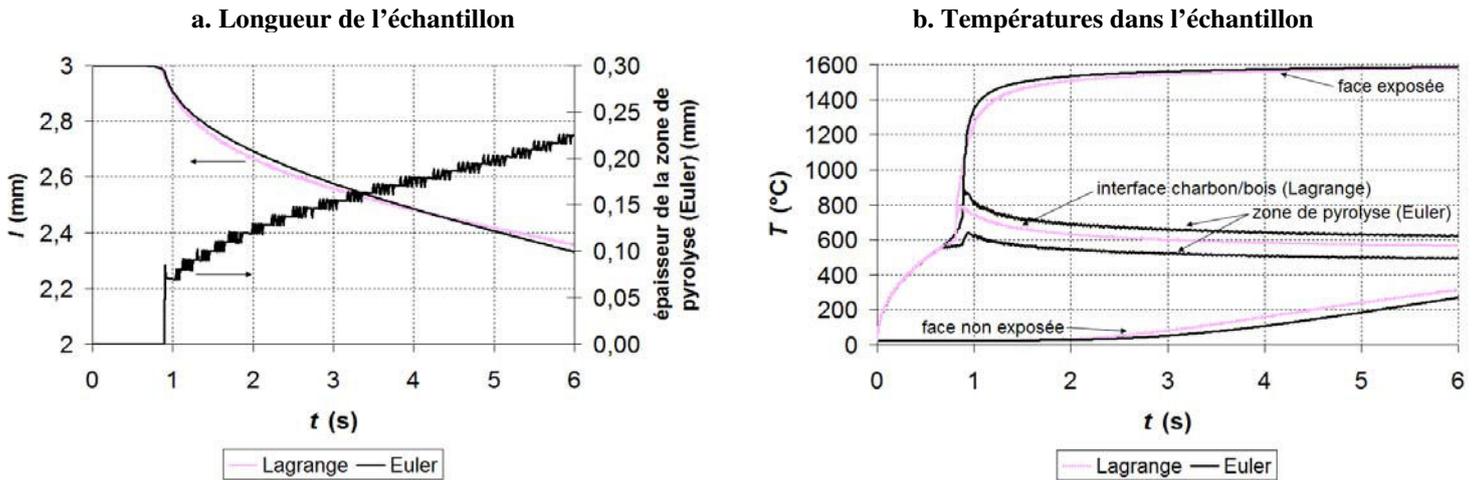


Figure II.34 : Résultats théoriques de pyrolyse rapide
Echantillons secs de chêne massif, ϕ_i : $0,85 \text{ MW.m}^{-2}$

II.4.8 Détermination par méthode d'optimisation des paramètres cinétiques du schéma de pyrolyse à trois voies parallèles

Les masses de produits de pyrolyse prédites par le modèle en fonction du temps sont liées aux paramètres cinétiques, dont les valeurs retenues sont celles de Chan et al. [1985]. Chan et al. [1985] ont déterminé les paramètres cinétiques de formation des matières volatiles (vapeurs condensables et gaz) à partir des résultats d'expériences de pyrolyse de cellulose réalisées dans un réacteur à grilles chauffantes [Hajaligol et al. 1982], dans une gamme de températures pour laquelle les réactions secondaires en phase gazeuse peuvent se produire. Par ailleurs, la température de référence pour le calcul des paramètres cinétiques est celle des grilles chauffantes et pourrait ne pas correspondre à la température effective de l'échantillon. Les paramètres cinétiques de formation du charbon [Chan et al. 1985] sont issus d'une comparaison des résultats de leur modèle à leurs propres données expérimentales. En outre, leur méthode de détermination de l'enthalpie de pyrolyse associée à chaque voie (Tableau II.14) n'est pas expliquée.

Les paramètres cinétiques de Chan et al. [1985] n'ont pas permis de représenter convenablement les masses de produits de pyrolyse formés en fonction du temps, aux densités de flux incident plus faibles au four à image. A titre d'exemple, les résultats des approches lagrangienne et eulérienne sont confrontés aux données expérimentales (pour les échantillons secs de chêne massif sous $0,08 \text{ MW.m}^{-2}$) sur les Figures II.35 (a) à (f). Notamment, les temps de début de perte de masse et de formation des produits ainsi que les masses des produits en fonction du temps sont mal estimés par le modèle. C'est pourquoi, pour que le modèle de pyrolyse soit utilisable dans une gamme étendue de densité de flux incident, les paramètres cinétiques du schéma de pyrolyse à trois voies sont déterminés à partir d'une routine d'optimisation, puis comparées aux données de la littérature.

Une méthode d'optimisation itérative sur les paramètres cinétiques est mise en place à partir des résultats expérimentaux (échantillons secs de chêne massif) pour deux valeurs de la densité de flux incident ($0,17$ et $0,85 \text{ MW.m}^{-2}$). Les autres séries ($0,08$ et $0,55 \text{ MW.m}^{-2}$) sont utilisées pour la validation des paramètres cinétiques obtenus. Etant donné son temps de calcul réduit, le modèle de pyrolyse de type eulérien est utilisé dans le cadre de l'optimisation.

Le critère d'optimisation est la variable J définie à partir de la somme des carrés des écarts normalisés des masses expérimentales et théoriques.

$$J = \sum_i \sum_j \left(\frac{m_{j,E}^i - m_{j,M}^i}{\max(m_{j,E}^i, m_{j,M}^i)} \right)^2 \quad (\text{II.80})$$

Avec $m_{j,E}^i$: masse expérimentale de i pour un temps donné
 $m_{j,M}^i$: masse de i déterminée par le modèle au même temps
 i : gaz, vapeurs condensables, charbon, perte de masse
 j : expérience correspondant à un temps donné

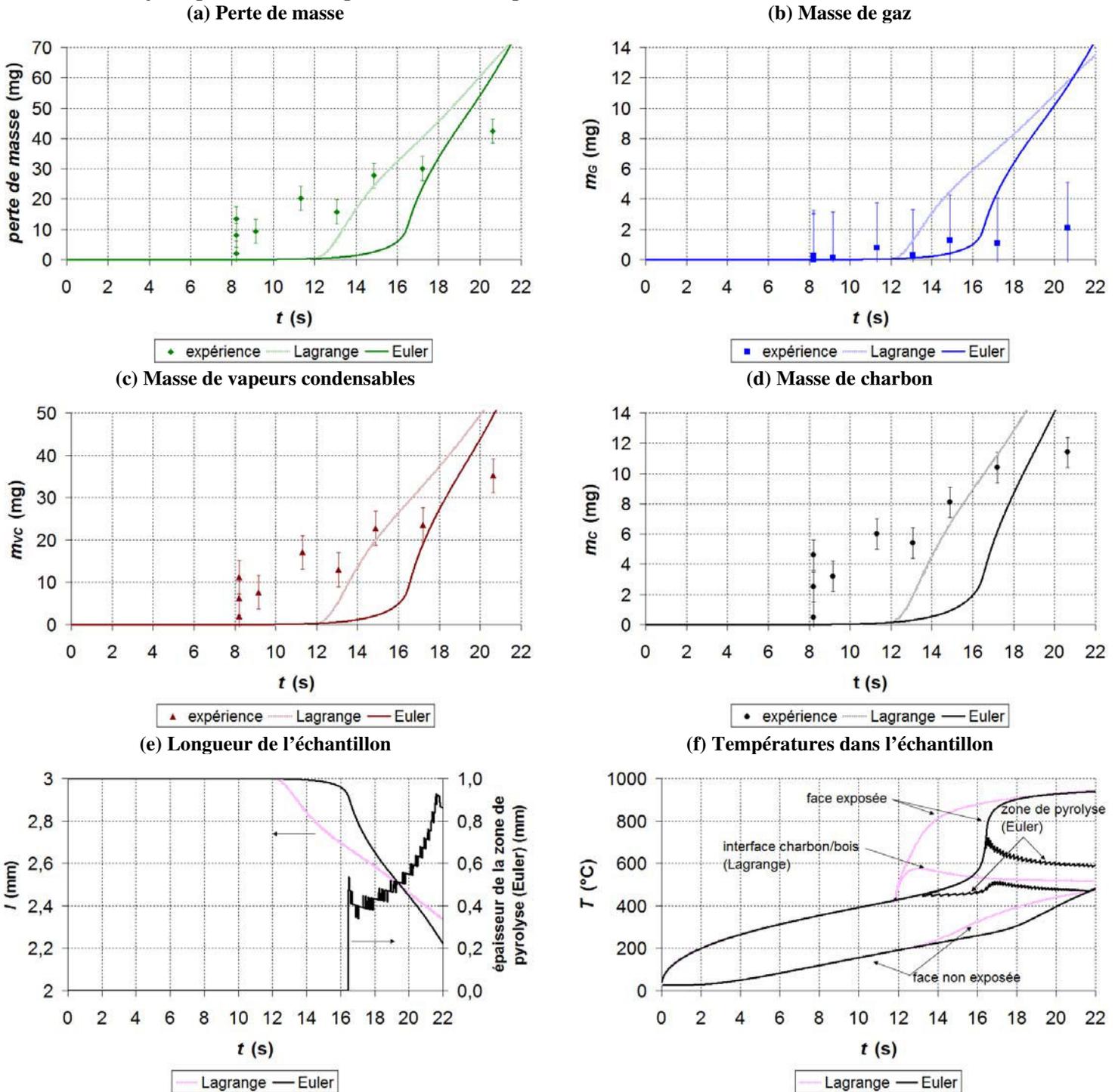


Figure II.35 : Résultats théoriques et expérimentaux de pyrolyse rapide
 Echantillons secs de chêne massif, $\varphi_i : 0,08 \text{ MW.m}^{-2}$

L'optimisation numérique est basée sur la méthode du simplexe [Lagarias et al. 1998], le principe de l'optimisation étant :

- initialisation des variables à optimiser (facteur préexponentiel et énergie d'activation),
- calcul par le modèle de la perte de masse et des masses de produits de pyrolyse pour chaque densité de flux,
- calcul du critère d'optimisation J ,
- réinitialisation du critère d'optimisation par la fonction d'optimisation pour minimiser le critère J .

Le calcul a été mené avec différentes valeurs des paramètres d'initialisation pour valider l'obtention de la valeur minimale de J .

II.4.9 Résultats du modèle optimisé et comparaison aux données expérimentales obtenues en pyrolyse d'échantillons secs et humides de chêne massif

La perte de masse et les masses de produits de pyrolyse obtenues par le modèle optimisé sont comparées aux points expérimentaux (pour les échantillons secs de chêne massif) en faisant varier la densité de flux incident entre 0,08 et 0,85 MW.m⁻² sur les Figures II.36 (a) à (d). L'accord entre modèles et expériences est assez satisfaisant au regard de la gamme étendue de densité de flux.

La finesse des résultats de la modélisation est également liée à la connaissance des propriétés physicochimiques, particulièrement leur évolution en fonction de la température. En effet, les incertitudes expérimentales sur les propriétés physicochimiques induisent une erreur sur la valeur optimisée des paramètres cinétiques. Cependant, un calcul théorique de l'erreur commise sur les paramètres cinétiques de pyrolyse est difficile étant donné le nombre de paramètres (propriétés physicochimiques, enthalpie de réaction, etc.) nécessaires à la résolution du modèle de pyrolyse.

Une étude de sensibilité du modèle de pyrolyse rapide à approche eulérienne a été réalisée (annexe II.15). Le modèle de pyrolyse est sensible aux valeurs des propriétés physicochimiques (masse volumique, capacité calorifique, conductivité thermique, propriétés optiques, dimensions de l'échantillon) mais les variations observées sont dans la marge des erreurs expérimentales. En revanche, la sensibilité aux valeurs des facteurs préexponentiels et d'énergie d'activation du schéma de pyrolyse à trois voies est importante, particulièrement sur la distribution des produits de pyrolyse, en accord avec l'étude de sensibilité menée par Le Dirach [2008].

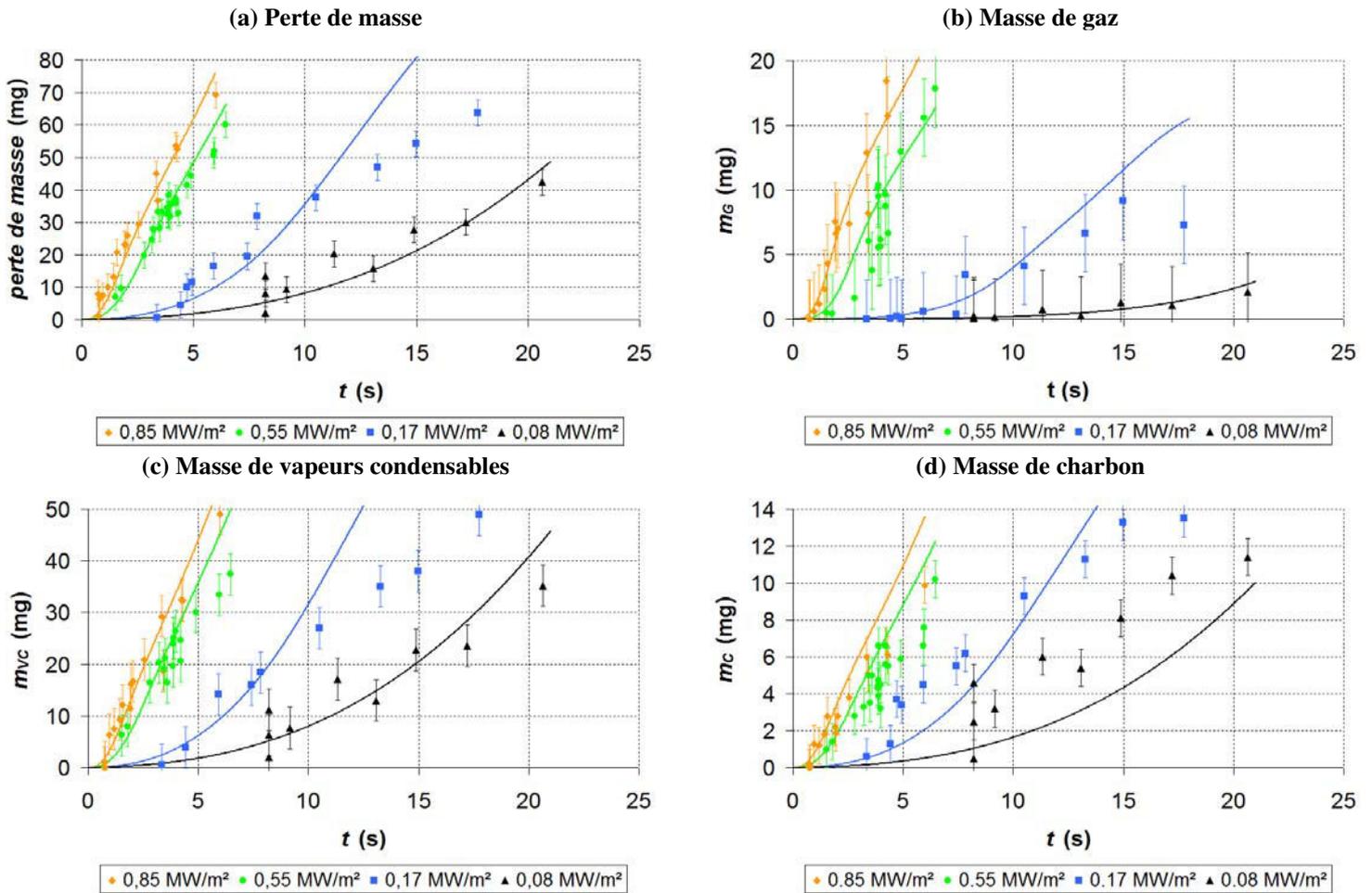


Figure II.36 : Comparaison entre données expérimentales (échantillons secs de chêne massif) et résultats du modèle de pyrolyse (paramètres cinétiques optimisés) en fonction de la densité de flux incident

Les masses de gaz théoriques et expérimentales (CO, CO₂, CH₄, H₂) formés par la pyrolyse en fonction du temps sont portées sur les Figures II.37 (a) et (b) pour deux valeurs de la densité de flux incident (0,55 et 0,85 MW.m⁻²). Dans cette gamme de densité de flux incident, les pseudo-coefficients associés à la formation des gaz (Tableau II.11) permettent de représenter les profils des masses de gaz (Equation (II.60)).

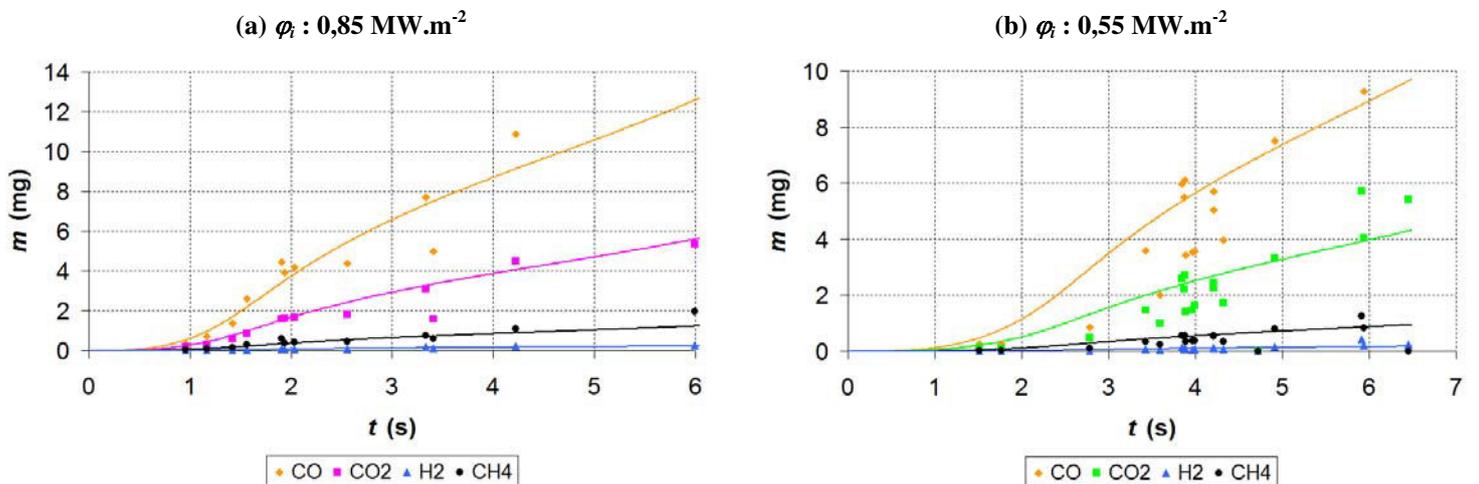


Figure II.37 : Comparaison entre données expérimentales (échantillons secs de chêne massif) et résultats du modèle de pyrolyse pour les masses de gaz (CO, CO₂, CH₄, H₂) en fonction du temps

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus en pyrolyse d'échantillons humides de chêne massif ($X : 18 \%$) portant sur la perte de masse et masse de charbon en fonction du temps sont comparées aux résultats du modèle sur les Figures II.38 (a) et (b). Le temps théorique de début de perte de masse (0,1 s environ (Figure II.38 (a))) est plus faible que celui obtenu sur échantillon sec (0,8 s environ), et résulte du séchage rapide de l'échantillon. L'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux sur la perte de masse est satisfaisant (Figure II.38 (a)) mais l'écart est plus marqué sur la masse de charbon (Figure II.38 (b)). Les masses théoriques de vapeurs condensables, de gaz et de vapeur d'eau portées en fonction du temps sur la Figure II.38 (c) montrent que le séchage du bois humide débute avant la pyrolyse puis que les deux phénomènes sont couplés.

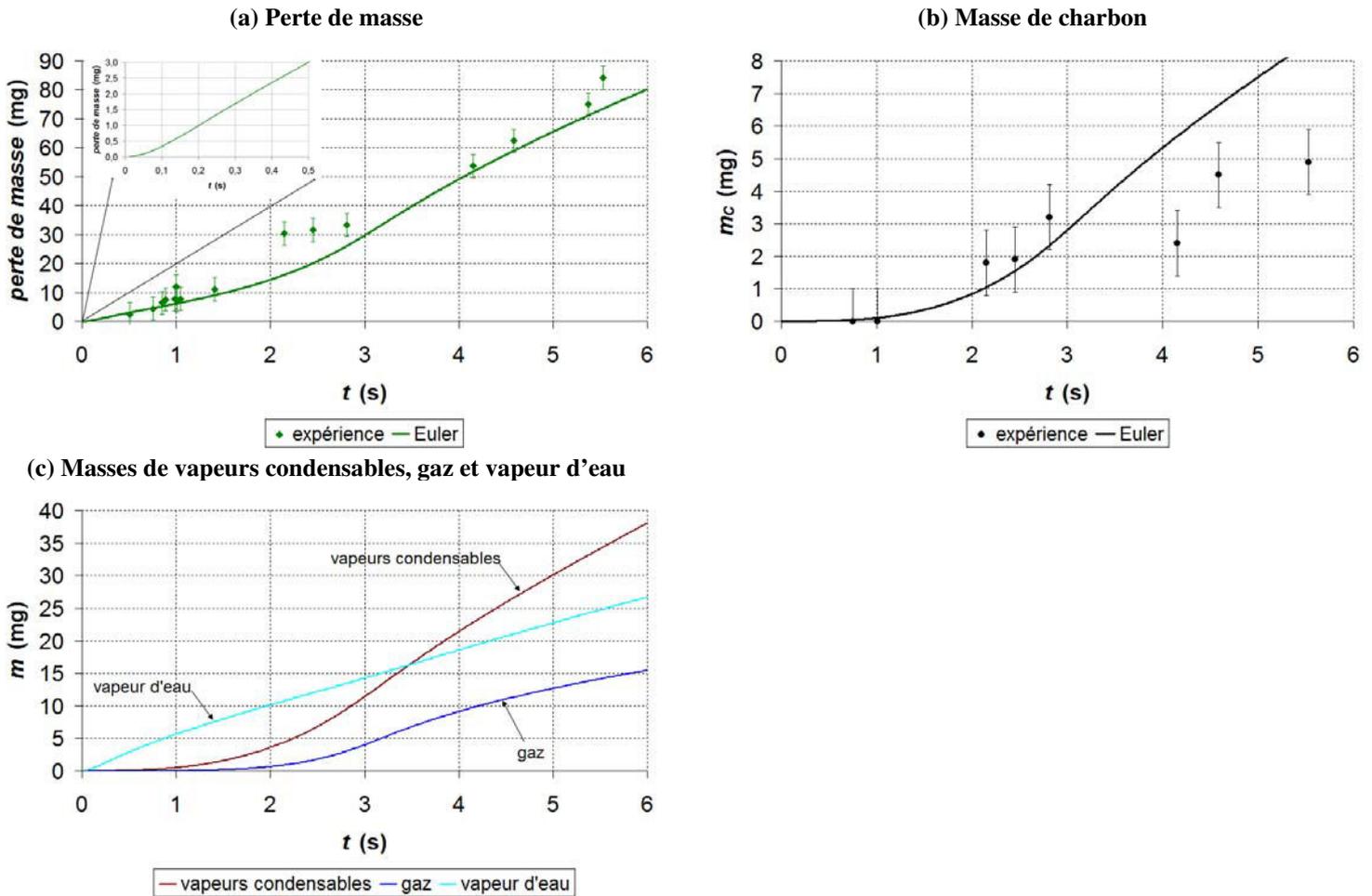


Figure II.38 : Comparaison entre données expérimentales (échantillons humides de chêne massif, $X : 18 \%$, $\phi_r : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$) et résultats du modèle de pyrolyse

II.4.10 Comparaison des paramètres cinétiques avec quelques uns de la littérature

Les valeurs optimisées des paramètres cinétiques du schéma de pyrolyse à trois voies parallèles sont données dans le Tableau II.16 ainsi que quelques uns de la littérature. Les intervalles de confiance des paramètres cinétiques de pyrolyse déterminés dans cette étude ne sont pas calculés dans la mesure où la température de la zone de pyrolyse n'est pas mesurée expérimentalement. Les paramètres cinétiques sont comparés sur la base du temps

caractéristiques de pyrolyse t_p (Equation II.15) et des rapports des paramètres cinétiques (représentatifs de la distribution des produits de pyrolyse), définis selon :

$$\frac{k_i}{k_G + k_{VC} + k_C} = k_i \times t_p \tag{II.81}$$

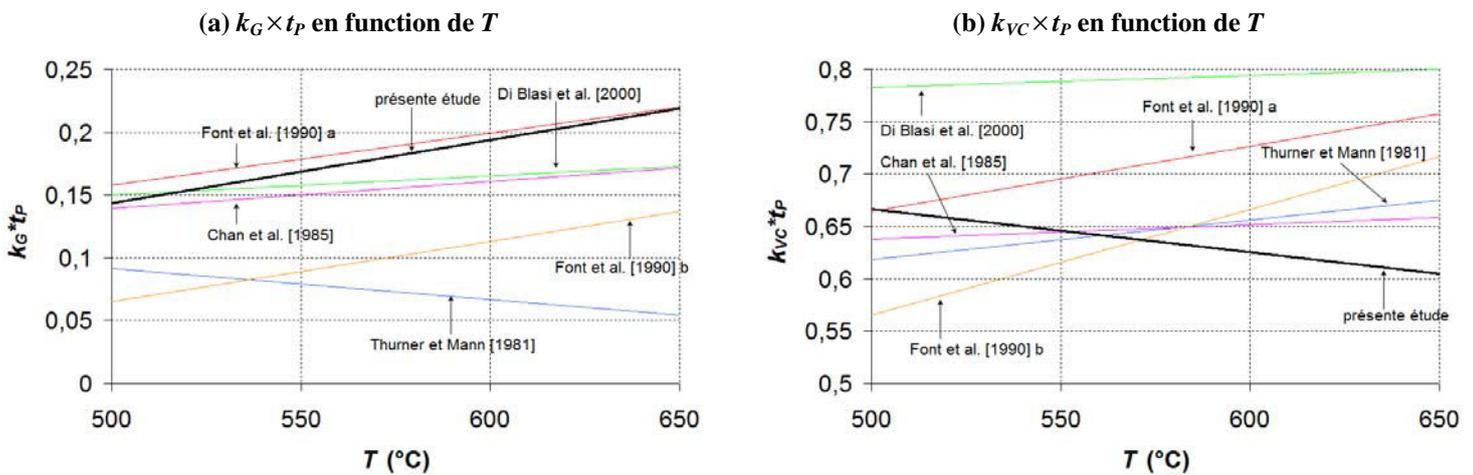
Avec i : gaz (G), vapeurs condensables (VC), charbon (C)

Les paramètres cinétiques obtenus sont également du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans le cadre d'une autre étude de la pyrolyse réalisée au four à image sur l'arbousier sec, une essence méditerranéenne (ANR Modélisation de la propagation et de la lutte contre les feux de forêts [Ferrer 2009]).

A_G (s ⁻¹)	E_G (J.mol ⁻¹)	A_{VC} (s ⁻¹)	E_{VC} (J.mol ⁻¹)	A_C (s ⁻¹)	E_C (J.mol ⁻¹)	Référence
$1,435 \times 10^4$	88600	$4,125 \times 10^6$	112700	$7,377 \times 10^5$	106500	[Thurner et Mann 1981]
$1,3 \times 10^8$	140300	2×10^8	133100	$1,08 \times 10^7$	121000	[Chan et al. 1985]
$6,803 \times 10^8$	156000	$8,219 \times 10^8$	148000	$2,91 \times 10^2$	61000	[Font et al. 1990] a
$1,521 \times 10^7$	139000	$5,851 \times 10^6$	119000	$2,981 \times 10^3$	73000	[Font et al. 1990] b
$4,4 \times 10^9$	152700	$1,1 \times 10^{10}$	148000	$3,3 \times 10^6$	111700	[Di Blasi et Branca 2001 (ii)]
2,5	20019	32,4	26870	339,5	42556	[Ferrer 2009]
47	44000	9	24000	3	25000	Présente étude

Tableau II.16 : Valeurs des paramètres cinétiques du schéma de pyrolyse à trois réactions parallèles

Le temps caractéristique et les rapports des paramètres cinétiques sont tracés en fonction d'une température caractéristique de réaction (prise arbitrairement entre 500 et 650°C) (Figure II.39 (a) à (d)). Les rapports des paramètres sont situés dans ceux de la littérature, ce qui pourrait témoigner d'un effet de compensation [Gronli 1996] établissant que des valeurs significativement différentes de paramètres cinétiques peuvent néanmoins conduire à des valeurs proches de constante de vitesse. A noter que les paramètres cinétiques de Di Blasi et Branca [2001] conduisent à une valeur de $k_C \times t_p$ particulièrement faible. Par rapport aux données de la littérature, le temps caractéristique varie dans une gamme réduite, de l'ordre de la seconde. Les paramètres cinétiques de Di Blasi et Branca [2001] conduisent à une valeur de temps caractéristique de pyrolyse 10 à 100 fois plus faible que celle des autres auteurs.



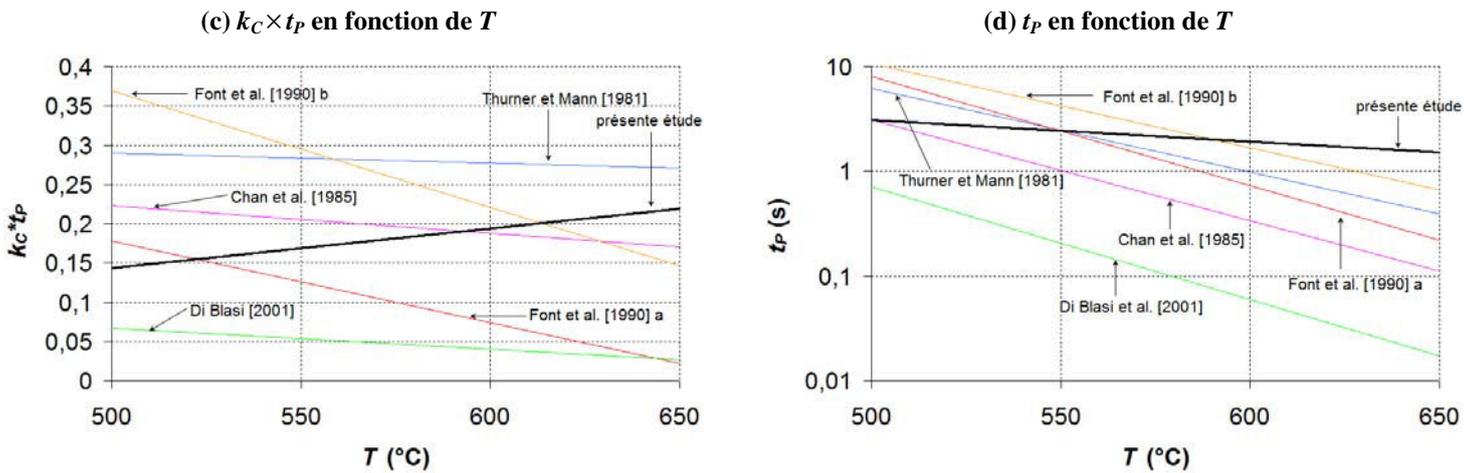


Figure II.39 : Comparaison des paramètres cinétiques avec quelques uns de la littérature

II.5 Conclusion de l'étude de la pyrolyse rapide de bois

Deux bancs d'essai ont été utilisés pour l'étude de la pyrolyse, un four à image et un réacteur tubulaire, particulièrement appropriés pour l'analyse des réactions primaires. Le réacteur tubulaire permet de travailler dans des conditions de températures de référence imposées, alors qu'au four à image, l'échantillon est exposé, sur une surface précise et maîtrisée, à une densité de flux contrôlée et ajustable, dans des conditions de grande propreté, et pendant des temps variables inférieurs au temps de consommation totale. Le four à image est utilisé pour reproduire la densité de flux incident au cours de la pyrolyse au sein d'un lit fluidisé (de 0,2 à 0,9 MW.m⁻² environ). La distribution de la densité de flux incident à la surface de l'échantillon a été caractérisée au four à image aux moyens de trois outils de mesure donnant des résultats en accord satisfaisant, dans une gamme étendue de densité de flux incident.

L'effet de la densité de flux incident en pyrolyse est étudié pour quatre valeurs de la densité de flux incident (de 0,08 à 0,85 MW.m⁻²). Concernant la distribution des produits de pyrolyse, les vapeurs condensables sont le principal produit (60 % environ) de pyrolyse rapide. Un point remarquable est que le rendement en vapeurs condensables n'est pas significativement affecté par la variation de la densité de flux incident. La diminution de la densité de flux entraîne une diminution sensible du rendement en gaz (de 20 à 8 % environ), notamment entre 0,55 et 0,17 MW.m⁻². Dans le même temps, le rendement en charbon augmente, passant de 12 à 20 % environ. La composition du gaz ne dépend pas sensiblement du temps d'exposition, ce qui montrerait que les résultats concernent essentiellement des réactions primaires. Le pourcentage de certains gaz de pyrolyse est lié à la valeur de la densité de flux incident. Particulièrement, les pourcentages molaires de H₂ et C₂H₄ diminuent (respectivement de 14 à 0 % et de 6 à 2 % environ) à mesure que la densité de flux incident diminue. Un point notable est également le pourcentage de H₂. Au four à image, un craquage secondaire intraparticulaire serait possible lorsque les matières volatiles s'échappent de l'échantillon au travers de la couche chaude de charbon. Pourtant, le pourcentage de H₂ dans le gaz de pyrolyse ne dépend pas sensiblement du temps d'exposition au flux incident, donc de l'épaisseur de la couche de charbon traversée par les matières volatiles. H₂ observé au four à image serait ainsi formé au sein de l'échantillon, à partir de composés intermédiaires liquides.

L'observation au microscope électronique à balayage révèle que l'échantillon formé au four à image à densité de flux élevée passe par un état liquide probablement visqueux

(avec formation de macropores liés au passage de matières volatiles) qui donnerait naissance au charbon. Le diamètre des pores à la surface du charbon augmente avec la densité de flux incident et la masse volumique apparente diminue. Dans le même temps, le pourcentage de carbone dans le charbon augmente tandis que celui d'oxygène diminue.

L'effet de la structure de l'échantillon (massif, sciure comprimée) est mineur sur la perte de masse et la composition du gaz de pyrolyse. Cependant, le rendement en charbon augmente pour la sciure comprimée par rapport au bois massif, en accord avec les données de la littérature.

L'effet de la nature de l'échantillon (chêne, paille de blé) est sensible tant sur la perte de masse que sur la masse de charbon. A même temps de pyrolyse, la perte de masse est plus faible pour la paille de blé que pour le chêne. Le rendement en charbon est également significativement plus important pour la paille de blé que pour le chêne. Ces écarts sont attribués aux différences de propriétés physicochimiques des échantillons, particulièrement la teneur en cendres et la réflectivité, plus élevées dans la paille de blé que dans le chêne. Cependant, la composition du gaz de pyrolyse est d'un même ordre de grandeur.

L'effet de la teneur initiale en eau de l'échantillon (sec, humide) est particulièrement marqué sur la masse de charbon et la composition du gaz de pyrolyse. Une diminution significative du rendement en charbon est observée pour les échantillons humides par rapport aux échantillons secs. Le pourcentage de H_2 dans le gaz de pyrolyse est plus élevé pour les échantillons humides. L'analyse des résultats de la littérature révèle que les tendances dépendent particulièrement des conditions thermiques de pyrolyse, lente ou rapide, et également, pour une grande part, du temps de séjour des matières volatiles dans le réacteur, agissant sur la composition de la phase gazeuse. En pyrolyse lente, l'augmentation de la teneur initiale en eau augmente légèrement le rendement de charbon [Gray 1984] [Beaumont et Schwob 1984] [Antal et al. 1996] et diminue celui en vapeurs condensables [Beaumont et Schwob 1984]. En pyrolyse rapide, l'augmentation de la teneur en eau initiale favorise la production de vapeurs condensables [Chan et al. 1988] et diminue celle de charbon [Chan et al. 1988] [Le Dirach 2008].

L'effet de la température de référence est étudié au réacteur tubulaire. Dans la gamme d'étude (350 à 700°C), le rendement en charbon décroît significativement (de 40 à 21 % environ) avec l'augmentation de température, et celui de gaz augmente (de 1 à 9 %). Le rendement en vapeurs condensables augmente légèrement avec la température, en accord avec les résultats antérieurs de Baumlin [2006 (ii)] et Catherin [2006]. Le pourcentage de CO diminue sensiblement (de 70 à 50 % environ) avec la température. Le pourcentage de H_2 n'est significatif qu'au-delà de 550°C et augmente alors notablement. Le pourcentage d'hydrocarbures est peu sensible à la température. Enfin, CH_4 est le principal hydrocarbure présent.

La mise en parallèle des résultats de pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire (rendements en produits de pyrolyse et composition du gaz) est rendue difficile par le fait que les expériences au réacteur tubulaire correspondent à des conditions de température imposée alors que, lors des expériences au four à image, les échantillons sont soumis à une densité de flux incident imposée. Les résultats sont néanmoins comparés sur la base de la densité de flux incident, précisément mesurée au four image. Les rendements obtenus au four à image à la densité de flux incident la plus basse (0,08 MW.m⁻²) recourent ceux obtenus au réacteur tubulaire (0,04 MW.m⁻²).

Deux approches de modélisation unidimensionnelle de la pyrolyse rapide, de types lagrangienne et eulérienne, sont développées et comparées. Le modèle permet notamment le calcul théorique des masses de produits de pyrolyse en fonction du temps. Au préalable, le régime de pyrolyse est précisé par le calcul de temps caractéristiques. Sans représenter les mécanismes complexes de pyrolyse et la formation de composés intermédiaires, un schéma à trois voies parallèles est choisi pour représenter la pyrolyse du bois, afin de simplifier les

travaux. Le schéma à trois réactions parallèles est complété en affectant à chaque gaz formé un pseudo-coefficient stœchiométrique constant pour représenter la composition de la phase gazeuse.

Dans l'approche lagrangienne, les bilans de matière et d'énergie sont écrits en considérant que l'échantillon est constitué de couches distinctes de produits (bois humide, bois et charbon), séparées entre elles par une interface qui se déplace dans l'échantillon au cours de la réaction. Les bilans de matières et d'énergie sont écrits à l'échelle de chaque couche. Au contraire, dans l'approche eulérienne, les bilans de matière et d'énergie sont écrits à l'échelle de l'échantillon.

L'accord entre les résultats des approches lagrangienne et eulérienne est excellent et témoigne de la validité de chacune des approches pour la modélisation de la pyrolyse rapide.

Les constantes cinétiques de pyrolyse d'un schéma à trois voies parallèles sont finalement optimisées dans une gamme étendue de densité de flux, à partir de résultats expérimentaux obtenus au four à image. L'accord entre modèles et expériences est assez satisfaisant au regard de la gamme étendue de densité de flux.

Enfin, les données expérimentales obtenues au four à image et au réacteur tubulaire et portant sur la formation du méthane par la pyrolyse primaire seront discutées dans le chapitre V.

II.6 Nomenclature

A	s^{-1}	facteur préexponentiel
C		couche
C_P	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	capacité calorifique
d	m	diamètre
D	$m^2.s^{-1}$	diffusivité
E	$J.mol^{-1}$	énergie d'activation
f		fraction molaire des espèces gazeuses
F		face
g		fraction massique des espèces gazeuses
h	$W.m^{-2}.K^{-1}$	coefficient de transfert thermique
J		critère d'optimisation
k	s^{-1}	constante de vitesse
K	m^2	perméabilité
l	m	longueur
m	kg	masse
P	Pa	pression
<i>perte de masse</i>	kg	perte de masse
r	m	rayon
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	constante des gaz parfaits (8,314)
S	m^2	section droite
t	s	temps
T	K	température
T_i	K	température de la source de chaleur
u	$m.s^{-1}$	vitesse
v_s	$kg.m^{-2}.s^{-1}$	vitesse spécifique de perte de masse
x	m	abscisse
X		teneur en eau relative
Y		rendement massique

Lettres grecs

α		réflectivité
ΔH	$J.kg^{-1}$	enthalpie de réaction
ε		émissivité
φ_i	$W.m^{-2}$	densité de flux incident sur une surface donnée
λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	conductivité thermique
μ	$Pa.s$	viscosité dynamique
ρ	$kg.m^{-3}$	masse volumique
σ	$W.m^{-2}.K^{-4}$	constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8}$)
η		rapport de masse

Indice

B	bois
BH	bois humide
C	charbon
f	exposition à la densité de flux incident
E	expérimental
G	gaz

H_2O	eau
M	modèle
MC	transfert de matière interne par convection
MD	transfert de matière interne par diffusion
MV	matières volatiles
P	pyrolyse
PT	pénétration thermique
S	séchage
TE	transfert thermique externe
VC	vapeurs condensables
VE	vapeur d'eau
∞	milieu ambiant
0	début de perte de masse

Exposant

0	initial
i	intrinsèque

Nombre adimensionnel

<i>Bi</i>	nombre de Biot
<i>Le</i>	nombre de Lewis
<i>Pe</i>	nombre de Péclet
<i>Th</i>	nombre de Thiele

Chapitre III
Vapogazéification du charbon formé par la
pyrolyse

Sommaire

Chapitre III	83
III.1 Objectifs	85
III.2 Matériels et méthodes.....	86
III.2.1 Principe du montage d'étude de la vapogazéification du charbon.....	86
III.2.2 Justification de l'usage d'un four à image pour l'étude de la vapogazéification du charbon	87
III.2.3 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits	88
III.2.4 Description des matériaux utilisés.....	88
III.2.5 Formules de calcul	89
III.3 Résultats expérimentaux	91
III.3.1 Paramètres d'étude et tableau des résultats	91
III.3.2 Effet de la densité de flux incident.....	91
III.3.2.1 Masses des gaz et conversion du charbon	91
III.3.2.2 Températures à la surface du charbon	92
III.3.2.3 Discussion	94
III.3.2.4 Caractérisation du charbon.....	94
III.3.3 Effet de la pression partielle de vapeur d'eau	98
III.3.3.1 Masses et composition du gaz.....	98
III.3.3.2 Discussion	98
III.3.4 Effet des conditions thermiques de formation du charbon.....	100
III.3.4.1 Masses de gaz et conversion du charbon	100
III.3.4.2 Discussion	101
III.3.5 Expériences couplées de pyrolyse et de vapogazéification.....	102
III.3.6 Discussion sur la composition du gaz par rapport à l'équilibre thermodynamique	103
III.4 Modélisation de la vapogazéification du charbon au four à image.....	105
III.4.1 Lois de vitesse de vapogazéification du charbon	105
III.4.1.1 Cinétique intrinsèque de vapogazéification du charbon	105
III.4.1.2 Evolution de la structure de l'échantillon au cours de la vapogazéification....	106
III.4.2 Caractérisation du régime de vapogazéification par le calcul de temps caractéristiques	107
III.4.3 Modèle de vapogazéification	110
III.4.3.1 Hypothèses de travail	110
III.4.3.2 Bilan de matière	111
III.4.3.3 Bilan d'énergie	112
III.4.3.4 Comparaison du modèle à l'expérience en chauffage sous atmosphère inerte d'un échantillon de charbon	112
III.4.3.5 Comparaison du modèle aux expériences de vapogazéification au four à image à partir des paramètres cinétiques de la littérature	114
III.4.3.6 Etude de sensibilité du modèle de vapogazéification du charbon au four à image	118
III.5 Conclusion de l'étude de la vapogazéification du charbon.....	121
III.6 Nomenclature	123

III.1 Objectifs

Dans le réacteur de gazéification de Güssing, le charbon formé par pyrolyse est gazéifié au contact de la vapeur d'eau (Figure III.1), agent de fluidisation du lit fluidisé. Sa conversion dépend principalement du temps de séjour du charbon dans le réacteur, de la température, de la pression partielle de vapeur d'eau et de la structure de l'échantillon. Dans la gamme de température du réacteur de Güssing, la vitesse de gazéification du charbon par la vapeur d'eau est plus élevée que celle par le dioxyde de carbone, d'un facteur 10 sur la base des résultats de Barrio et al. [2001 (i) (ii)].

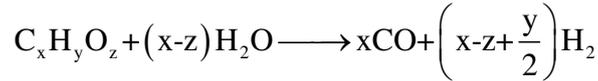


Figure III.1 : Stoechiométrie globale et idéale de la vapogazéification de charbon

Les études de la vapogazéification de charbon de bois rapportées dans la littérature sont moins nombreuses que celles qui ont pour objet les charbons minéraux [Liliedahl et Sjoström 1997] [Molina et Mondragon 1998]. La somme des travaux effectués dans le premier domaine est cependant loin d'être négligeable et les résultats expérimentaux portant sur la cinétique de la vapogazéification sont relativement abondants [Rensfeldt et al. 1978] [Groeneveld et Van Swaaij 1980] [Hawley et al. 1983] [De Groot et Shafizadeh 1984] [Nandi et Onischak 1985] [Hemati et Laguerie 1988] [Wang et Kinoshita 1992] [Kojima et al. 1993] [Barrio et al. 2001 (i)] [Bhat et al. 2001] [Klose et Wölki 2005] [Mermoud 2006] [Paviet et al. 2008]. Cependant, ces travaux ne se sont guère prêtés, jusqu'à présent, à de grandes synthèses bibliographiques [Di Blasi 2009]. A titre d'exemple, à 850°C, le temps caractéristique de vapogazéification est d'un facteur 10 entre les paramètres cinétiques de Kojima et al. [1993] et ceux de Hemati et Laguerie [1988].

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de la gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau, exposé au four à image pendant des temps variables à une densité de flux incident contrôlé. Compte-tenu de l'influence de la structure initiale du charbon sur la vapogazéification [Mermoud 2006], l'étude est réalisée sur des échantillons formés dans des conditions analogues aux conditions industrielles de pyrolyse et dans des conditions thermiques proches de celles de la pyrolyse. L'étude au four à image est originale par :

- les conditions thermiques de formation du charbon par pyrolyse, similaires à celles d'un lit fluidisé en termes de densité de flux incident,

- la trempe in situ des gaz de gazéification. L'évolution de leur composition en phase gazeuse, par la réaction de gaz à l'eau particulièrement, est restreinte par rapport aux dispositifs classiques d'étude dans lesquels la chaleur est apportée à l'échantillon par échange thermique avec un gaz chaud.

Une expérience est reproduite à différents temps pour déterminer l'évolution, en fonction du temps, de la masse de gaz (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈) et de la conversion de l'échantillon. Une étude paramétrique est réalisée sur la composition du gaz de réaction et sur la perte de masse de l'échantillon, en faisant varier :

- la densité de flux incident (c.-à-d., la température de l'échantillon) durant la vapogazéification,

- la pression partielle de vapeur d'eau,

- les conditions thermiques préalables de formation du charbon par pyrolyse.

Pour déterminer les interactions entre la pyrolyse et la vapogazéification, les deux phénomènes sont également étudiés simultanément au four à image. L'évolution des propriétés du charbon au cours de la réaction est caractérisée (état de surface et analyse élémentaire). Les données de l'étude paramétrique sont confrontées aux résultats issus d'un

modèle de vapogazéification. Etant donné l'abondance des cinétiques intrinsèques de vapogazéification de charbon de bois dans la littérature, les résultats expérimentaux obtenus au four à image sont confrontés à ceux du modèle afin d'identifier les paramètres cinétiques en accord avec ce travail.

III.2 Matériels et méthodes

III.2.1 Principe du montage d'étude de la vapogazéification du charbon

Le dispositif d'étude de la vapogazéification du charbon au four à image est représenté sur la Figure III.2. Le débit d'azote en vapogazéification ($1,3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $2,2 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$) contrôlé par un débitmètre massique (Brooks Instrument 5850 S) est divisé avant son introduction dans une colonne d'eau, pour éviter l'entraînement du liquide (sous forme d'aérosols) par l'azote. Ce dernier se sature en eau par barbotage dans la colonne d'eau (hauteur : $1,5 \times 10^{-1} \text{ m}$, diamètre : $4 \times 10^{-2} \text{ m}$, verre fritté : $5 \times 10^{-3} \text{ m}$) dont la température est fixée au moyen d'une double enveloppe. La température de la double enveloppe est régulée par la circulation d'eau issue d'un bain thermostaté chauffé par une résistance de 1000 W. La température en haut de colonne T_{CB} est mesurée au moyen d'un thermocouple (type K). Les tuyaux à la sortie de la colonne sont entourés d'une gaine chauffante (Horst GmbH) jusqu'à l'entrée du réacteur en quartz. La température de la gaine chauffante T_L mesurée à l'entrée du réacteur est fixée à 150°C pour éviter toute condensation de la vapeur d'eau.

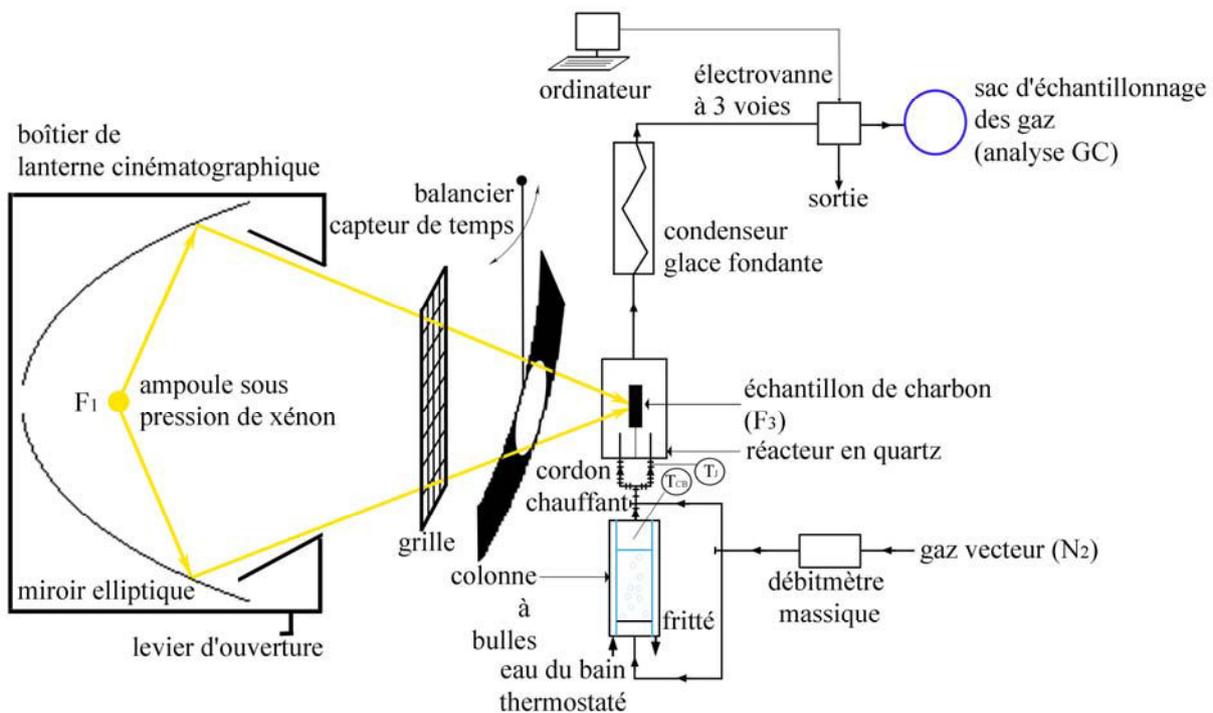


Figure III.2 : Schéma de principe (non à l'échelle) du montage d'étude de la vapogazéification au four à image

L'échantillon de charbon, piqué sur sa tranche sur un support métallique (aiguille en inox de $5 \times 10^{-4} \text{ m}$ de diamètre), est placé au foyer primaire du four à image. Compte-tenu de

la friabilité du charbon, sa conversion ne peut dépasser 60 %. Au-delà, l'échantillon se fragmente et se disperse dans le réacteur. Les échantillons de charbon sont chauffés par rayonnement concentré sous courant de vapeur d'eau et d'azote dans un réacteur en quartz transparent avec évasements (analogue au réacteur d'étude de la pyrolyse rapide au four à image, cf. section II.2.1.4). Deux tubes d'introduction du mélange vapeur d'eau-azote (diamètre : $3,2 \times 10^{-3}$ m) sont placés de part et d'autre de l'échantillon. Le mélange de vapeur d'eau et d'azote n'est introduit dans le réacteur en quartz que lorsque le charbon est à la température de réaction, afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau sur les parois froides du réacteur. Le temps d'exposition au flux incident est déterminé au moyen du dispositif d'acquisition placé sur le balancier, semblable à celui utilisé lors de l'étude de la pyrolyse (<10 s), ou d'un chronomètre (> 10 s).

III.2.2 Justification de l'usage d'un four à image pour l'étude de la vapogazéification du charbon

Les dispositifs classiques d'étude analytique de la vapogazéification du charbon sont principalement la thermobalance ([Rensfeldt et al. 1978] [Groeneveld et Van Swaaij 1980] [Nandi et Onischak 1985] [Hemati et Laguerie 1988] [Barrio et al. 2001 (i)] [Klose et Wölki 2005] [Mermoud 2006]) et le réacteur tubulaire ([Hawley et al. 1983] [De Groot et Shafizadeh 1984] [Bhat et al. 2001] [Paviet et al. 2008]). Quelques expériences analytiques ont également été menées en lit fluidisé [Wang et Kinoshita 1992] [Kojima et al. 1993].

Le principe de la thermobalance [Dupont 2006] consiste à placer un échantillon (de quelques milligrammes) dans un creuset accroché à une balance et plongé dans un four balayé par un gaz réactif, et à mesurer en continu la température et la perte de masse de l'échantillon en fonction du temps. Certains dispositifs, qualifiés de macro-thermobalance, sont adaptés à la mesure de perte de masse sur des échantillons massifs (de quelques grammes), avec cependant des limitations possibles de la conversion de l'échantillon par les transferts interne et externe de chaleur et de matière. Les gaz produits sont rarement analysés.

Dans un réacteur tubulaire, l'échantillon est généralement introduit sous la forme d'un lit fixe de particules au sein duquel circule le gaz réactif. Les conditions opératoires dans le réacteur tubulaire sont difficiles à maîtriser en termes de température de l'échantillon et de temps de séjour des gaz avec également des limitations possibles de la conversion par les phénomènes de transfert.

Enfin, le lit fluidisé permet de reproduire des conditions proches de celles d'un réacteur industriel comme celui de Güssing. L'échantillon est injecté, soit au début de l'expérience, soit en continu dans un lit (inerte ou catalytique) fluidisé par le gaz réactif. Cependant, la maîtrise des temps de séjour de l'échantillon et des gaz dans le réacteur est délicate. En outre, l'intervention de phénomènes liés à l'hydrodynamique peut également rendre difficile une étude cinétique intrinsèque [Dupont 2006].

Par rapport à ces dispositifs d'étude de la vapogazéification du charbon, le four à image permet conjointement de réaliser des expériences sur des échantillons massifs formés par pyrolyse dans des conditions thermiques rapides et de minimiser les réactions secondaires des gaz de gazéification en phase gazeuse. Les principales contraintes inhérentes à l'utilisation du four à image utilisé dans cette étude sont le gradient de température dans l'échantillon, la difficulté à mesurer le profil de température au sein de l'échantillon au cours de l'expérience, et la conversion limitée de l'échantillon (< 60 %) de par sa chute du support.

Enfin, les différents outils expérimentaux d'étude analytique de la vapogazéification du charbon requièrent généralement l'écriture et la résolution d'un modèle complexe pour déterminer les paramètres cinétiques de réaction.

III.2.3 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits

En aval du réacteur, la vapeur d'eau se condense dans un serpentín en verre plongé dans un Dewar contenant de la glace fondante (0°C environ). Les gaz de réaction sont ensuite prélevés dans un sac d'échantillonnage (Alltech, tedlar, 5 L). Le calcul de solubilité des gaz dans l'eau liquide via la loi de Henry montre que CO₂ et C₂H₂ sont les plus susceptibles parmi les gaz d'être piégés dans l'eau liquide. Cependant, la masse de CO₂ recueillie dans le sac de prélèvement n'est pas modifiée lorsque de l'acide sulfurique est introduit dans le condenseur. L'analyse des gaz est réalisée par chromatographie en phase gazeuse (annexe II.4). L'échantillon, retiré du réacteur, est pesé sur son support après la pyrolyse et la gazéification.

L'analyse élémentaire des échantillons de charbon est réalisée au Laboratoire Central d'Analyse. L'état de surface des charbons est observé par microscopie électronique à balayage et la distribution des macropores est caractérisée par analyse d'images.

Les mesures simultanées de température de surface du charbon sont réalisées au moyen de deux pyromètres (Impac, IN 5-H Plus) pointés (diamètre du spot de mesure : 8×10^{-3} m) sur les faces exposée et non exposée de l'échantillon. La mesure de température est effectuée sur chaque face dans la mesure où la vapogazéification se produit dans tout le volume de l'échantillon. Le réacteur en quartz, opaque dans la bande spectrale de mesure des pyromètres (8 à 14×10^{-6} m), est remplacé, pour la mesure de température sur les faces de l'échantillon, par un réacteur en inox (hauteur : 5×10^{-2} m, diamètre intérieur : 3×10^{-2} m, diamètre extérieur : 5×10^{-2} m, épaisseur de la paroi : 2×10^{-3} m) percé de deux orifices (diamètre : $1,5 \times 10^{-2}$ m) permettant la visée des pyromètres et la transmission du rayonnement concentré vers l'échantillon. La température est mesurée sous courant de vapeur d'eau et d'azote pour reproduire les conditions réalisées avec le réacteur en quartz.

La température dans le réacteur a également été mesurée au moyen d'un thermocouple de type K (diamètre : 5×10^{-4} m) placé à cinq millimètres environ de la face de charbon non exposée au flux incident, en veillant à ce que le thermocouple ne soit pas exposé au rayonnement. Lorsque le gaz vecteur est introduit après avoir été préchauffé, cette température (250°C environ) est faible par rapport à la température à la surface de l'échantillon (800°C environ) ce qui témoigne de l'efficacité de la trempe dans le réacteur.

Le détail du protocole d'étude est précisé en annexe III.1.

III.2.4 Description des matériaux utilisés

Dans un premier temps, le charbon est formé par pyrolyse rapide préalablement à la gazéification, dans des conditions opératoires et de densités de flux incident similaires à celles décrites dans la section II.2.1. Les échantillons de charbon sont formés au four à image à partir de cylindres secs de chêne massif (épaisseur : 3 mm, diamètre : 12 mm, coupe dans la direction longitudinale, masse : 180 mg environ) exposés sous balayage d'azote ($3,9 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ soit $6,5 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) au rayonnement (φ_i : $0,55 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$), jusqu'à ce que le nuage de matières volatiles (sous forme d'aérosols) dans le réacteur ne soit plus visible (après 30 s environ). Le débit de gaz vecteur en pyrolyse est supérieur à celui fixé en vapogazéification ($1,3 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ soit $2,2 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour ne pas observer de dépôt (suies, goudrons, etc.) sur les parois du réacteur en quartz en fin de pyrolyse. En outre, le diamètre initial de l'échantillon de chêne massif est supérieur à celui des échantillons utilisés lors de l'étude de la pyrolyse rapide pour augmenter la masse de charbon formé par la pyrolyse (30 mg environ). Les compositions élémentaires du chêne et du charbon de pyrolyse sont portées dans le Tableau III.1.

Chaque point expérimental correspond à la pyrolyse d'un nouvel échantillon ensuite vapogazéifié.

échantillon	C	H	O	N	cendres	C	H	O	N
	% mas.					% mol.			
chêne	47,9	5,9	45,1	< 0,3	0,8	31,4	46,3	22,1	<0,3
charbon	87,3	1,8	7,1	< 0,3	3,9	76,7	18,6	4,7	<0,3

Tableau III.1 : Composition élémentaire des échantillons

III.2.5 Formules de calcul

En premier lieu, le bilan de matière en eau est réalisé en faisant passer dans le système le mélange seul de vapeur d'eau et azote. L'eau liquide recueillie dans le condenseur est alors pesée. A saturation, le débit massique de vapeur d'eau est relié à la pression saturante de vapeur d'eau par :

$$D_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^S}{P_{atm} - P_{H_2O}^S} \frac{M_{H_2O} D_{N_2}}{M_{N_2}} \quad (III.1)$$

$$\text{Avec } P_{H_2O}^S = \exp\left(23,477763 - \frac{3984,92}{T_{H_2O}^S - 39,724}\right) \quad [\text{Lide 1999}] \quad (III.2)$$

Le gaz est saturé aux basses températures (c.-à-d. 11 kPa pour 50°C dans la colonne d'eau) mais la saturation n'est pas atteinte aux températures supérieures (70 au lieu de 85 kPa, pour 95°C dans la colonne d'eau).

Le débit molaire de vapeur d'eau et d'azote ($5 \times 10^{-2} \text{ mol.min}^{-1}$ environ soit $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$) est également largement supérieur au débit de gaz produit par la réaction ($10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}$ environ soit $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$). L'échantillon de charbon est donc considéré plongé dans une atmosphère à pression partielle de vapeur d'eau constante. Le bilan de matière en eau n'est pas réalisé au cours de la réaction dans la mesure où la consommation d'eau (45 mg environ) est très faible par rapport à la masse d'eau recueillie dans le condenseur

La masse des gaz de réaction (m_G) est obtenue notamment à partir de leur composition et du temps de prélèvement dans le sac d'échantillonnage (annexe II.4).

La perte de masse de l'échantillon est obtenue après pesée de l'échantillon gazéifié selon :

$$\text{perte de masse} = m_c^0 - m_c \quad (III.3)$$

La conversion du charbon en vapogazéification est définie par :

$$X_C = \frac{\text{perte de masse}}{m_c^0 - m_c^f} = \frac{m_c^0 - m_c}{m_c^0 - m_c^f} \quad (III.4)$$

Avec m_c^f : masse de cendres (déterminée par l'analyse élémentaire)

En négligeant la masse de cendres, faible dans le chêne (Tableau III.1), l'équation (III.4) devient :

$$X_C = 1 - \frac{m_c}{m_c^0} \quad (III.5)$$

Dans l'hypothèse où la réaction vérifie la stœchiométrie globale et idéale donnée en Figure III.1 (c.-à-d. qu'une mole de charbon réagit avec $x-z$ mole de vapeur d'eau), le bilan de matière global est vérifié selon :

$$BM = \frac{m_G}{(m_C^0 - m_C) \left(1 + (x-z) \frac{M_{H_2O}}{M_C} \right)} \quad (\text{III.6})$$

Avec m_G : masse de gaz produit par la réaction (CO, H₂)

M_C : pseudo-masse molaire du charbon (calculée selon $0,012x+0,001y+0,016z$) associée à la stœchiométrie globale et idéale donnée en Figure III.1

III.3 Résultats expérimentaux

III.3.1 Paramètres d'étude et tableau des résultats

Une étude paramétrique est réalisée sur la composition du gaz de réaction et la perte de masse de l'échantillon, en faisant varier :

- la densité de flux incident durant la vapogazéification (φ_i : 0,24-0,36-0,55 MW.m⁻²),
- la pression partielle de vapeur d'eau (P_{H_2O} : 11-70 kPa),

-les conditions thermiques préalables de pyrolyse de formation du charbon (φ_i : 0,17-0,55 MW.m⁻²).

Expérimentalement, la densité de flux incident est modifiée via l'occultation (Tableau II.2). La température dans la colonne d'eau (Figure III.2) permet de faire varier la pression partielle de vapeur d'eau. Pour étudier les interactions entre pyrolyse et gazéification, les deux phénomènes sont également étudiés simultanément, c'est-à-dire qu'un échantillon sec de chêne massif est exposé au rayonnement sous atmosphère de vapeur d'eau (φ_i : 0,55 MW.m⁻², P_{H_2O} : 11 kPa).

Une part des résultats (annexe III.2) est présentée synthétiquement dans le Tableau III.2. La valeur maximale du temps d'exposition au flux incident (t_f), le bilan de matière global (BM), le temps nécessaire pour atteindre 10 % de conversion de l'échantillon ($t(X_C = 10 \%)$) et la composition molaire moyenne du gaz de gazéification (f_i) sont portés pour chaque série d'expériences, une série représentant les points obtenus à différents temps d'exposition dans les mêmes conditions opératoires. Les moyennes et écarts-types portés dans le Tableau III.2 sont calculés sur l'ensemble des points de chaque série, chacune comportant une dizaine d'essais.

φ_i (pyrolyse)	MW.m ⁻²	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,17
φ_i (gazéification)	MW.m ⁻²	0,55	0,36	0,24	0,55	0,24	0,55
P_{H_2O}	kPa	11	11	11	70	70	11
t_f	s	140	180	220	80	210	140
BM	%	95 ± 2	106 ± 5	108 ± 4	105 ± 2	112 ± 4	101 ± 5
$t(X_C = 10 \%)$	s	~ 10	~ 90	> 220	~ 10	~ 180	~ 10
f_{CO}	% mol.	44,2 ± 5,5	35,8 ± 10,0	29,0 ± 5,0	48,5 ± 6,6	23,5 ± 2,4	41,2 ± 1,5
f_{CO_2}	% mol.	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,2	1,6 ± 0,8	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,3	3,1 ± 2,1
f_{H_2}	% mol.	55,1 ± 5,6	62,3 ± 0,2	65,6 ± 5,1	50,7 ± 6,6	72,3 ± 2,8	49,2 ± 4,6
f_{CH_4}	% mol.	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,5	3,5 ± 1,2	0,6 ± 0,1	2,5 ± 0,5	5,1 ± 2,7

Tableau III.2 : Tableau des résultats de vapogazéification du charbon au four à image

III.3.2 Effet de la densité de flux incident

III.3.2.1 Masses des gaz et conversion du charbon

Les masses de gaz obtenues en faisant varier la densité de flux incident sont représentées sur les Figures III.3 (a) à (d). Les gaz majoritaires sont CO et H₂ (Figures III.3 (a) et (b)), tandis que CO₂, CH₄ et les autres hydrocarbures (C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈) représentent une part mineure des produits formés (Figures III.3 (c) et (d)).

Les masses de gaz majoritaires (CO, H₂) et la conversion de l'échantillon (Figure III.3 (e)) augmentent avec la densité de flux incident et de façon quasi-linéaire en fonction du temps. Comme attendu, l'augmentation de la densité de flux incident favorise celle de la conversion de l'échantillon.

Au contraire, les masses de CH₄ et de HC ne semblent pas sensibles à la densité de flux incident. En conséquence, ces gaz minoritaires pourraient principalement être formés par le charbon exposé au flux de chaleur, alors que CO et H₂ sont formés par la réaction hétérogène entre le charbon et la vapeur d'eau. Le calcul de la part d'hydrocarbures (C₁-C₃) émis lentement par le charbon exposé au flux de chaleur montre que leur part est faible (< 9 % en masse) par rapport à celle formée lors de la pyrolyse primaire (en pyrolyse, pour une densité de flux incident de 0,55 MW.m⁻², un échantillon sec de chêne de 180 mg forme 19,5 % de gaz contenant 13,3 % d'hydrocarbures en masse (Tableau II.4), soit 4,8 mg environ d'hydrocarbures ; en vapogazéification pour une densité de flux incident de 0,55 MW.m⁻², un échantillon forme 0,4 mg d'hydrocarbures environ).

En outre, lorsque le charbon formé en pyrolyse est réexposé sous balayage d'azote au rayonnement, les vapeurs condensables ne sont plus visibles (à l'œil nu) dans le réacteur en quartz, mais l'analyse des gaz révèle que CO, H₂, CH₄ et des hydrocarbures sont émis par l'échantillon. Cependant, leur masse est largement inférieure (d'un facteur 15 environ) à celle obtenue dans les mêmes conditions thermiques en gazéification, hormis pour le méthane et les hydrocarbures dont les masses sont du même ordre de grandeur, ce qui témoigne que les hydrocarbures sont issus du charbon exposé au rayonnement.

Enfin, la composition molaire du gaz de gazéification en fonction du temps d'exposition est donnée, pour une densité de flux incident de 0,55 MW.m⁻², sur la Figure III.3 (f). En composition molaire, le gaz est composé principalement de CO et H₂. La composition en gaz majoritaires (CO et H₂) évolue dans un premier temps, puis ne dépend plus sensiblement du temps d'exposition au-delà de 40 s. L'évolution de la composition en CO₂ et CH₄ en fonction du temps est moins marquée.

III.3.2.2 Températures à la surface du charbon

Les profils de température à la surface du charbon sont portés sur les Figures III.4 (a) et (b). Les échantillons réagissent dans tout leur volume dans des conditions où existent de forts gradients thermiques internes. Un régime stationnaire thermique est atteint en quelques secondes dans l'échantillon exposé au rayonnement. La température sur la face exposée au flux incident peut être considérée quasi-constante, alors que celle sur la face non exposée augmente légèrement en fonction du temps (Figure III.4 (a)). La température sur la face non exposée au flux incident est représentée sur la Figure III.4 (b) pour trois valeurs de la densité de flux incident (de 0,24 à 0,55 MW.m⁻²). L'écart entre les valeurs de température pour ces trois densités de flux incident est de 200°C environ. La température sur la face exposée dépassant la température maximale mesurable (900°C) par le pyromètre ne peut être mesurée pour chaque cas d'étude.

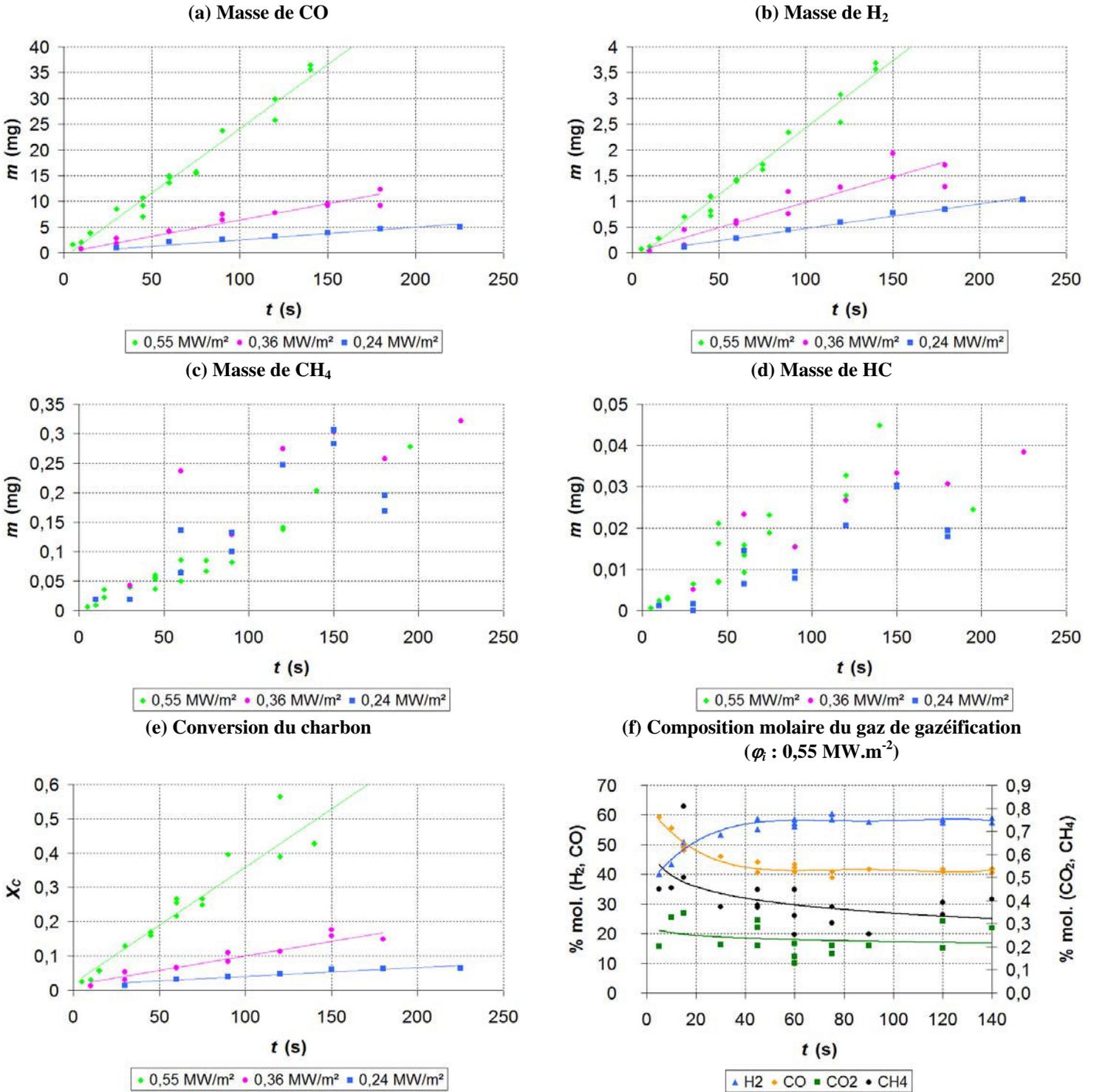
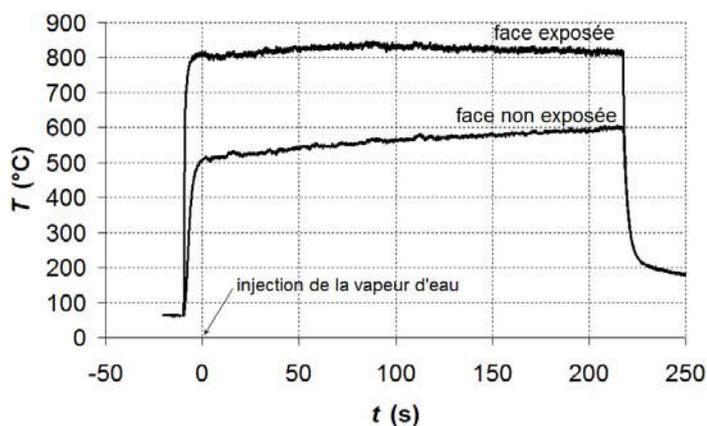


Figure III.3 : Effet de ϕ sur les masses de gaz et la conversion du charbon en fonction du temps

$P_{H_2O} : 11 \text{ kPa}$ & $Q_{N_2} : 1,3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $2,2 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$

(a) Profils de température sur les faces pour $\phi_i : 0,24 \text{ MW.m}^{-2}$



(b) Profils de température sur la face non exposée

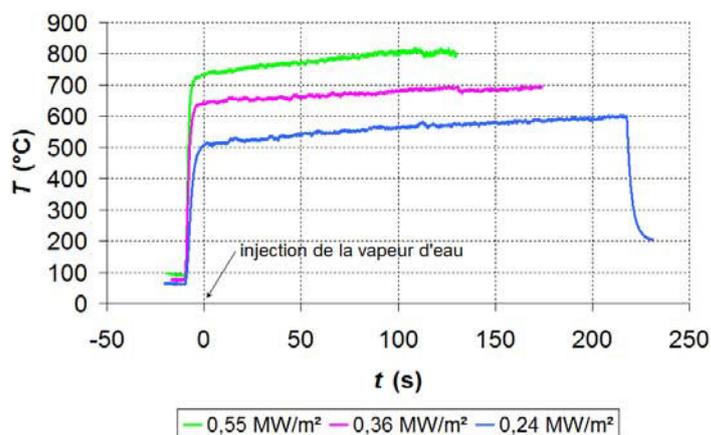


Figure III.4 : Températures sur les faces du charbon en fonction du temps mesurées par pyrométrie

$$P_{H_2O} : 11 \text{ kPa}, Q_{N_2} : 1,3 \text{ NL.min}^{-1} \text{ soit } 2,2 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3.\text{s}^{-1}$$

III.3.2.3 Discussion

La conversion de l'échantillon en vapogazéification augmente avec la densité de flux incident et les phénomènes chimiques sont plus lents que ceux observés en pyrolyse. Pour une densité de flux incident de $0,55 \text{ MW.m}^{-2}$, la durée d'une expérience de pyrolyse est de 30 s environ, alors que la conversion de l'échantillon, dans nos conditions de vapogazéification, est seulement de l'ordre de 50 % après 140 s.

L'augmentation de la densité de flux incident en vapogazéification induit celle des températures sur les faces de l'échantillon. L'effet bénéfique de la température sur la conversion de l'échantillon est souligné dans la littérature [Hemati et Laguerie 1988] [Chaudhari et al. 2003] [Mermoud 2006]. L'augmentation de la température dans le réacteur augmente également le débit de gaz produit par la réaction [Encinar et al. 2002] et permet de se rapprocher de la composition à l'équilibre thermodynamique [Wang et Kinoshita 1992].

III.3.2.4 Caractérisation du charbon

III.3.2.4.1 Etat de surface

L'évolution de l'état de surface de l'échantillon au cours de sa transformation au four à image est présentée sur les clichés de la Figure III.5. Le diamètre de l'échantillon diminue faiblement après pyrolyse complète. Le volume de l'échantillon est conservé dans un premier au cours de la vapogazéification, avec apparition de pores à la surface de l'échantillon.

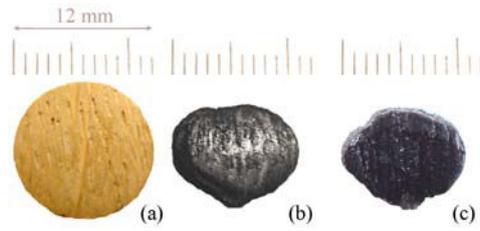


Figure III.5 : Clichés des faces exposées au flux incident (a) de l'échantillon massif de chêne (b) du charbon de pyrolyse rapide ($\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$) et (c) du résidu en vapogazéification ($\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$)

Les surfaces des charbons ont également été observées par microscopie électronique à balayage. Après seulement quelques secondes d'exposition au rayonnement et à la vapeur d'eau, la surface présente de nombreux pores plus abondants et de plus petits diamètres que sur le charbon de pyrolyse (Figures III.6 (a) et (b)). La structure évolue rapidement en vapogazéification (Figure III.7 (c)) avec apparition de phénomène de fracturation pénétrant l'échantillon (Figure III.7 (b)). La diffusion de la vapeur d'eau dans l'échantillon est certainement facilitée par l'apparition de fractures (Figures III.7 (a) à (e)) et toute la surface de l'échantillon semble active lors de la réaction. A noter que la formation de nouveaux pores dans l'échantillon pourrait contribuer à l'augmentation de la surface réactive disponible pour la réaction.

Des éléments s'agglomèrent également sous forme de sphères de quelques microns (Figure III.7 (f)) distribuées de façon hétérogène à la surface. La gazéification ne semble pas plus marquée aux alentours de ces agglomérats, ce qui ne témoigne pas de leur activité catalytique.

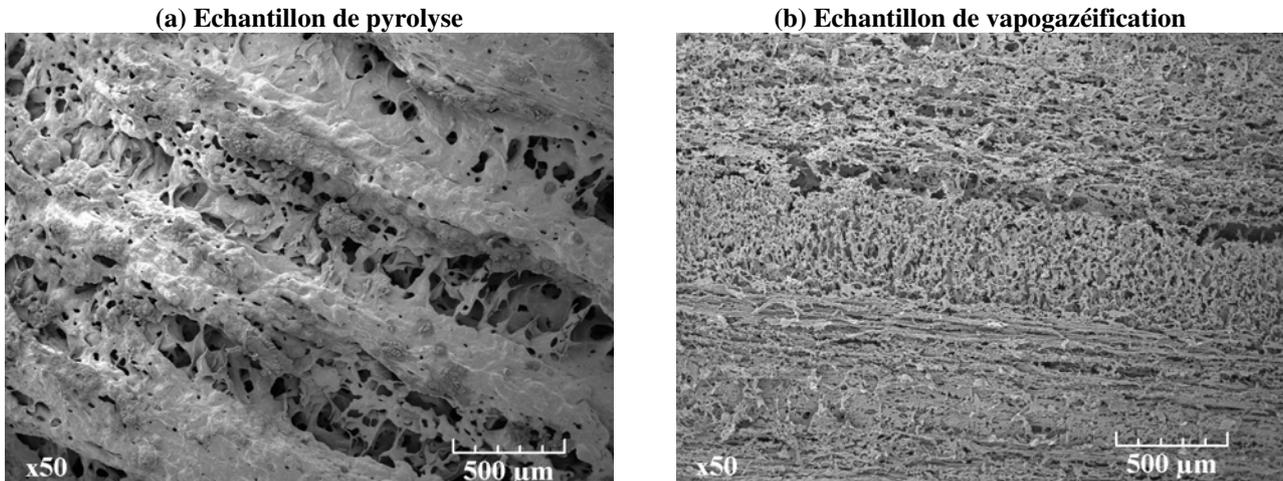


Figure III.6 : Clichés au MEB

(a) charbon formé par pyrolyse de chêne massif, $\varphi_i : 0,85 \text{ MW.m}^{-2}$, $t_f \sim 30 \text{ s}$

(b) charbon de chêne massif formé en vapogazéification, $\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O} : 11 \text{ kPa}$, $t_f \sim 30 \text{ s}$

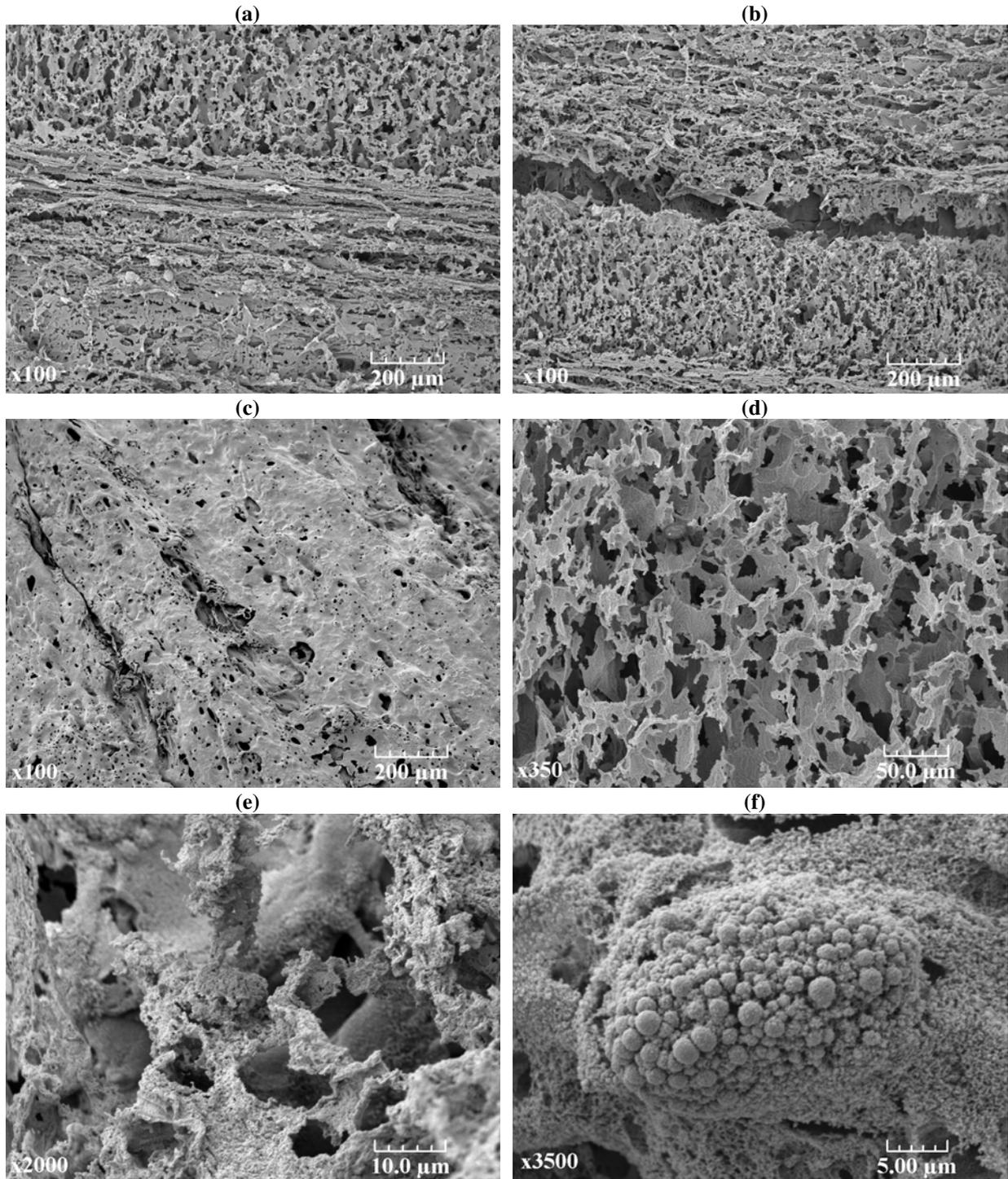


Figure III.7 : Clichés au MEB de charbons obtenus en vapogazéification

- (a) (b) charbon de chêne massif formé en vapogazéification, $\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O} : 11 \text{ kPa}$, $t_f \sim 30 \text{ s}$
- (c) charbon de chêne massif formé en vapogazéification, $\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O} : 11 \text{ kPa}$, $t_f \sim 10 \text{ s}$
- (d) (e) charbon de chêne massif formé en vapogazéification, $\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O} : 11 \text{ kPa}$, $t_f \sim 120 \text{ s}$
- (f) charbon de sciure de chêne massif formé en vapogazéification, $\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O} : 11 \text{ kPa}$, $t_f \sim 30 \text{ s}$

Les clichés au plus faible grossissement (c.-à-d. $\times 50$) sont analysés par traitement d'images (cf. section II.3.1.2.4.1) afin de caractériser la distribution du diamètre des macropores à la surface. L'analyse de chaque pixel du cliché permet de déterminer le nombre

de pores, ainsi que le diamètre et la surface de chaque pore identifié. Les rapports des nombres cumulé/nombre total de pores et de la surface cumulée/surface totale de pores sont portés en fonction du diamètre des pores sur la Figure III.8. La caractérisation montre que le diamètre des macropores diminue par rapport à la pyrolyse.

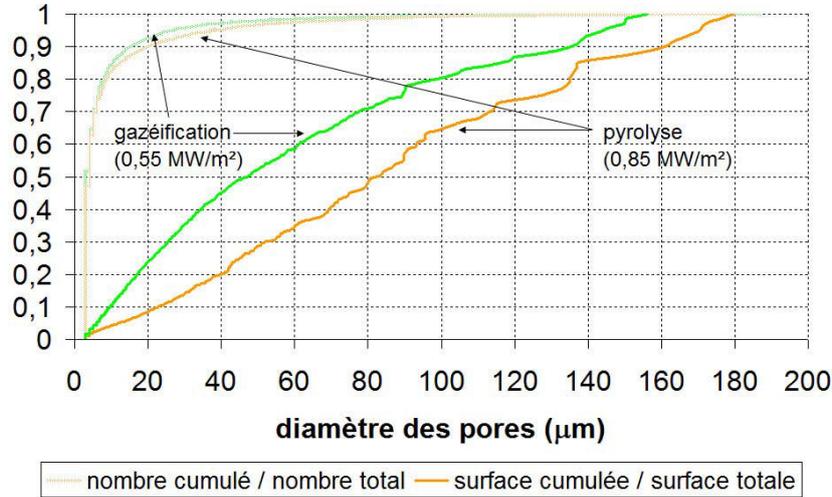


Figure III.8 : Distribution du diamètre des macropores à la surface du charbon

Les phénomènes qui se déroulent dans les pores du charbon dépendent de la géométrie de la matrice, caractérisée par la porosité, la surface spécifique et la distribution des dimensions de pores. La vitesse de vapogazéification est proportionnelle au nombre de sites de surface qui évolue avec l'avancement de la réaction [Graboski 1981]. Les macropores, accessibles au gaz réactif, seraient le support principal de la réaction [Fushimi et al. 2003 (i)].

Les études menées sur la chimisorption d'espèces gazeuses dans le charbon de bois ont montré que l'aire sur laquelle les espèces réactives s'adsorbent ne représente qu'une fraction de l'aire totale de l'échantillon [Graboski 1981], ce qui résulterait des limitations au transfert de matière dans les micropores du charbon. Par exemple, N_2 ne pénètre pas dans les micropores alors que la diffusion de CO_2 dans les micropores est plus aisée. Ainsi, l'aire mesurée par adsorption de CO_2 pourrait être plus justement corrélée à la réactivité du charbon [Graboski 1981]. Cependant, Klose et Wölki [2004] distinguent également la surface active sur laquelle des éléments peuvent s'adsorber au cours de la réaction, de la surface réactive sur laquelle les éléments réagissent. Enfin, Mermoud [2006] précise que les techniques d'analyse de la structure du charbon, comme l'adsorption/désorption ou la porosimétrie au mercure, sont discutables, compte-tenu de la friabilité du charbon. En outre, les masses de charbon manipulées au four à image (30 mg environ) sont faibles pour réaliser ces analyses.

L'identification des pores qui participent réellement à la réaction reste encore sujette à discussion. En outre, la structure poreuse du charbon diffère en fonction de l'atmosphère oxydante. Le dioxyde de carbone favorise ainsi le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [Macias-Garcia et al. 2004].

III.3.2.4.2 Composition élémentaire

La composition élémentaire du charbon et son évolution en fonction du temps au cours de la vapogazéification sont données dans le Tableau III.3. Il n'y a pas de variation

significative de la composition élémentaire du charbon au cours de la réaction, ce qui est en accord avec la faible évolution, en fonction du temps, de la composition du gaz formé par la réaction.

φ_i (MW.m ⁻²)	Remarque								
		C	H	O	cendres	bilan	C	H	O
		% mas.					% mol.		
-	chêne	49,1	5,9	44,2	0,3	99,5	32,1	46,3	21,7
0,55	pyrolyse	87,3	1,8	7,1	3,9	100,1	76,7	18,6	4,7
0,17	pyrolyse	82,6	2,5	11,1	1,7	97,9	68,5	24,6	6,9
0,55	H ₂ O : 11 kPa, $t_f \sim 30$ s	90,3	1,4	4,6	1,5	97,8	81,6	15,3	3,1
0,55	H ₂ O : 11 kPa, $t_f \sim 60$ s	91,6	1,2	4,0	1,6	98,4	83,9	13,4	2,7
0,55	H ₂ O : 11 kPa, $t_f \sim 90$ s	90,6	1,2	4,4	0,9	97,1	83,3	13,7	3,0
0,55	H ₂ O : 11 kPa, $t_f \sim 120$ s	91,1	1,4	6,2	1,2	99,8	81,2	14,7	4,1

Tableau III.3 : Analyse élémentaire des charbons

III.3.3 Effet de la pression partielle de vapeur d'eau

III.3.3.1 Masses et composition du gaz

Pour la valeur la plus élevée de la pression partielle de vapeur d'eau, des gouttes d'eau se forment au dos du réacteur en quartz dans les premiers instants de la réaction, dans la mesure où les parois du réacteur, transparent au rayonnement, sont froides. Après quelques secondes, la température est suffisamment élevée pour que la condensation cesse.

Les masses de gaz majoritaires (CO, H₂) sont représentées sur les Figures III.9 (a) et (b) et la conversion du charbon est portée sur la Figure III.9 (e). Les masses de CH₄ et de HC sont également portées sur les Figures III.9 (c) et (d). Les masses de gaz majoritaires (CO, H₂) et la conversion du solide augmentent avec la pression partielle de vapeur d'eau. Il est difficile d'établir une tendance relative à l'effet de la pression partielle de vapeur d'eau sur les masses de CH₄ et de HC. Comme établi en faisant varier la densité de flux incident, ces gaz seraient issus du charbon.

III.3.3.2 Discussion

L'augmentation de la pression partielle de la vapeur d'eau accroît la conversion de l'échantillon, en accord, avec Mermoud [2006]. En outre, son effet serait plus marqué dans le domaine des faibles valeurs de pression partielle de vapeur d'eau [Hemati et Laguerie 1988] [Encinar et al. 2002].

Kojima et al. [1993] remarquent que l'augmentation du débit de vapeur d'eau provoque l'augmentation des fractions de H₂ et de CO₂ et la diminution de CO, notamment par réaction de gaz à l'eau (la variation du débit de vapeur d'eau modifiant le temps de séjour des gaz en phase gazeuse). La pression partielle de vapeur d'eau permettrait de contrôler le rapport H₂/CO dans le gaz de synthèse. Au contraire, Chaudhari et al. [2003] rapportent que le débit de vapeur d'eau n'affecte pas la composition du gaz de gazéification. Ces écarts pourraient résulter du rôle des réactions secondaires en phase gazeuse.

Le pourcentage de CH₄ dans le gaz est généralement peu affecté par la variation du débit et la pression de vapeur d'eau [Kojima et al. 1993] [Encinar et al. 2002]. Les résultats obtenus au four à image montrent également que CH₄ n'est pas produit par la réaction hétérogène de vapogazéification.

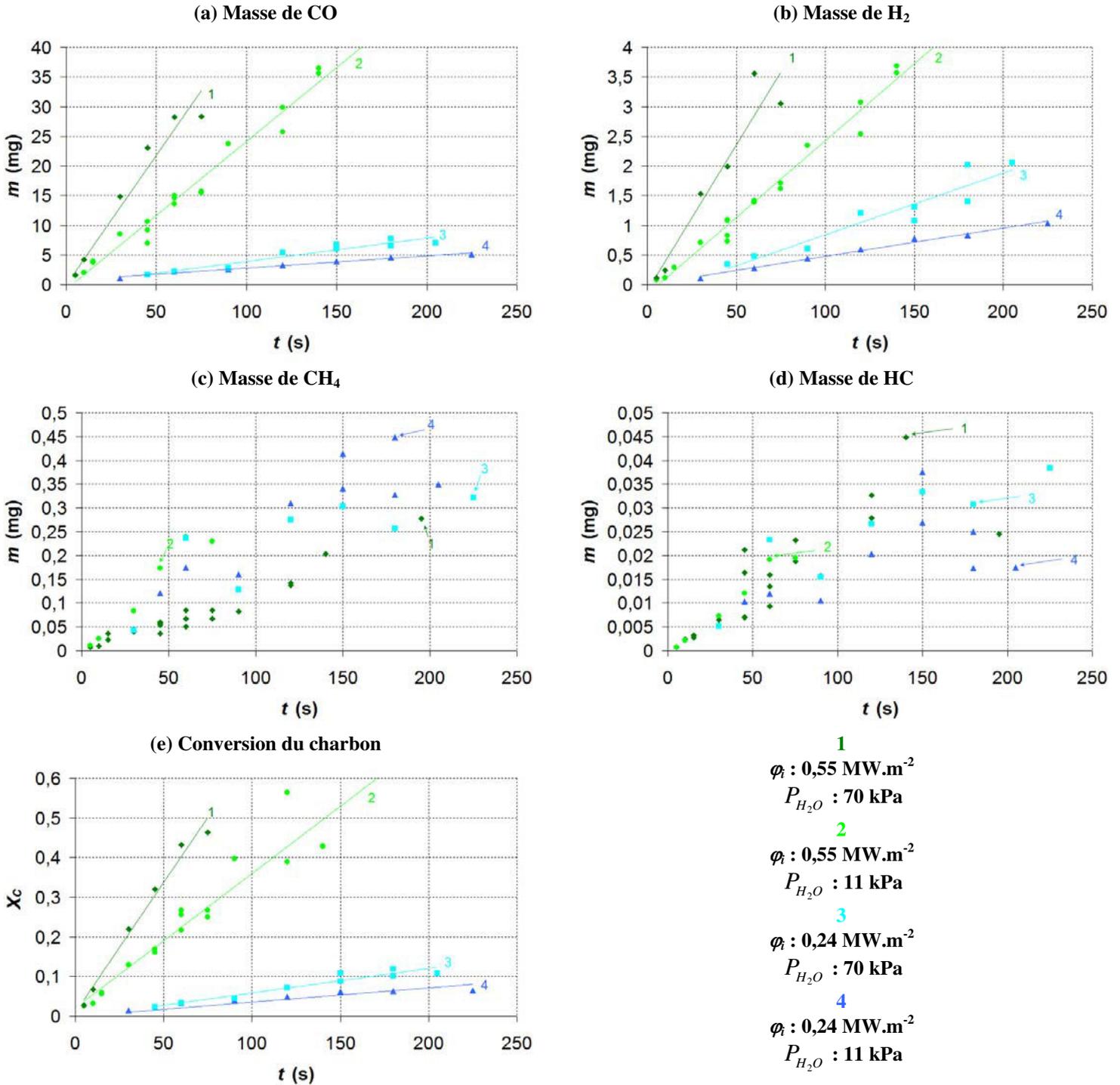


Figure III.9 : Effet de la pression partielle de vapeur d'eau sur les masses de gaz et la conversion du charbon en fonction du temps

Concernant l'effet de la vitesse moyenne de la vapeur d'eau dans le réacteur, Hawley et al. [1983] constatent que la conversion de l'échantillon diminue pour des valeurs élevées de la vitesse moyenne du gaz vecteur. Pourtant, en régime de transfert de matière externe, la réactivité de l'échantillon devrait augmenter avec la vitesse du gaz vecteur. L'auteur attribue cette observation à des erreurs expérimentales. De façon surprenante, Standish et Tanjung [1988] constate également que, dans un premier temps, le temps de conversion augmente quand la vitesse du gaz dans le réacteur croît, puis diminue dans un deuxième temps.

Pourtant, l'auteur indique que le coefficient de transfert de matière externe est suffisant pour le régime soit chimique et que la réaction ne soit pas conduite en régime de transfert de matière. Finalement, de telles observations révèlent la difficulté expérimentale à maîtriser le régime de vapogazéification.

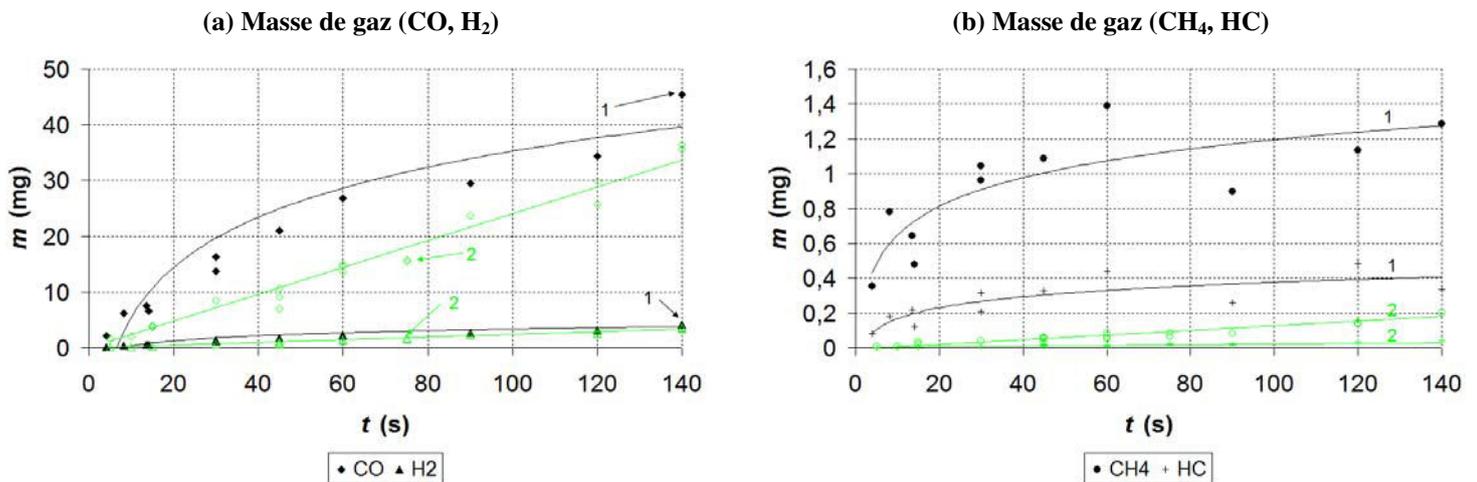
III.3.4 Effet des conditions thermiques de formation du charbon

III.3.4.1 Masses de gaz et conversion du charbon

Dans cette série, la pyrolyse et la vapogazéification ne sont pas réalisées dans les mêmes conditions thermiques, pour étudier l'influence des conditions thermiques préalables de formation du charbon sur la conversion de l'échantillon en vapogazéification. La densité de flux incident en pyrolyse ($0,17 \text{ MW.m}^{-2}$) est plus faible que celle en gazéification ($0,55 \text{ MW.m}^{-2}$).

L'évolution de la masse des gaz (CO , H_2 , CH_4 , HC) en fonction du temps est portée sur les Figures III.10 (a) et (b). Leur composition molaire est donnée sur la Figure III.10 (c). La conversion du charbon en fonction du temps est portée sur la Figure III.10 (d). Les données obtenues à partir de charbon formé dans les mêmes conditions thermiques que celle de gazéification ($\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$) sont également portées sur les figures précédentes.

Les masses de CO et H_2 dégagées sont plus importantes à partir de l'échantillon formé à bas flux. Les masses de CH_4 et HC sont également significativement plus importantes pour le charbon formé à bas flux, ce qui est attribué à la pyrolyse, dans les premiers instants, de l'échantillon, exposé en gazéification à une densité de flux plus élevée qu'en pyrolyse. Ce phénomène est également mis en avant par la variation sensible de la composition volumique en CH_4 et HC au cours du temps (Figure III.10 (c)). La conversion de l'échantillon (Figure III.10 (d)) ne permet pas de mettre en avant, dans la gamme opératoire considérée, un effet des conditions thermiques de formation du charbon sur la vapogazéification.



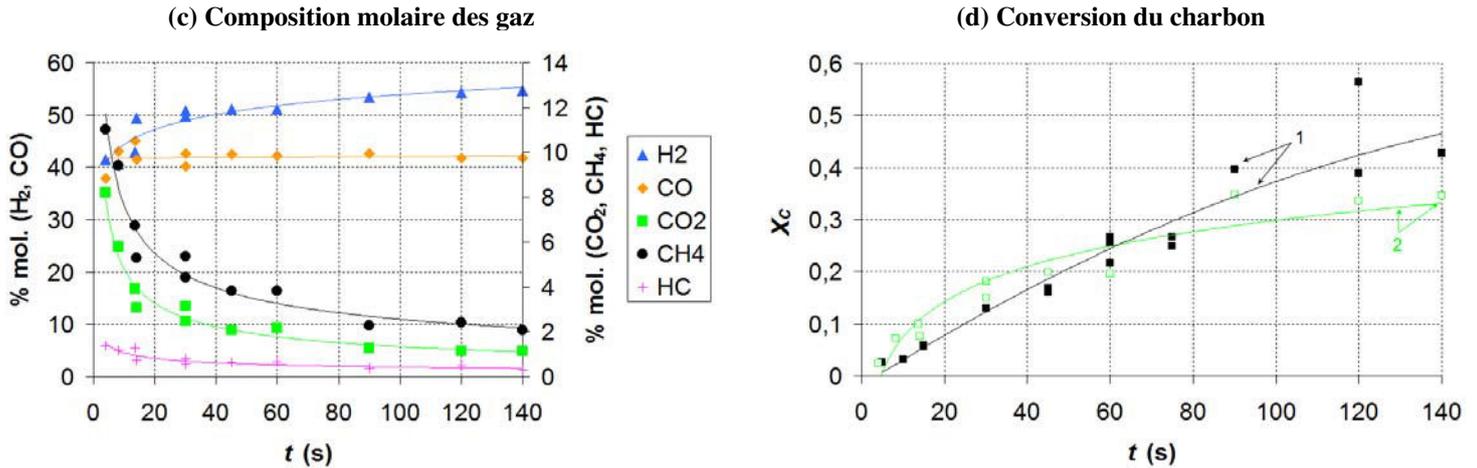


Figure III.10 : Effet des conditions thermiques de formation du charbon sur les masses de gaz et la conversion du charbon en fonction du temps

1 : pyrolyse, φ_i : 0,17 MW.m⁻², vapogazéification, φ_i : 0,55 MW.m⁻², P_{H_2O} : 11 kPa

2 : pyrolyse, φ_i : 0,55 MW.m⁻², vapogazéification, φ_i : 0,55 MW.m⁻², P_{H_2O} : 11 kPa

III.3.4.2 Discussion

L'effet des conditions de formation du charbon sur la vapogazéification est discuté dans la littérature. Barrio et al. [2001 (i)] remarquent que la masse de charbon formé par pyrolyse à 800°C diminue lorsque l'échantillon est porté à 1000°C, préalablement à la gazéification. De Groot et Shafizadeh [1984] suggèrent que ce phénomène puisse être lié à la réactivité des espèces adsorbées dans le charbon, après son stockage à l'air ambiant. Mackay et Roberts [1982] supposent un réarrangement du charbon sous l'effet de la température. Nos résultats indiquent que cette variation de masse résulte de l'émission de matières volatiles non libérées lors de l'étape de pyrolyse, réalisée dans des conditions thermiques moins sévères que celles de gazéification. L'étude cinétique de la gazéification peut donc être sensiblement perturbée par des phénomènes ayant commencé à se produire avant l'établissement de l'équilibre thermique, autrement dit avant les réactions proprement dites entre la vapeur d'eau et le charbon.

Pour les charbons minéraux, la réactivité du charbon en gazéification est principalement liée au transfert thermique à l'échantillon en pyrolyse, au temps pendant lequel l'échantillon est porté à la température finale de pyrolyse et à la teneur et à la composition des cendres [Janse et al. 1998]. L'influence de ces paramètres est également établie en gazéification de charbon de biomasse.

L'augmentation de la température finale de pyrolyse diminue la réactivité du charbon [Mackay et Roberts 1982]. Cependant, ces auteurs constatent que la structure poreuse (c.-à-d. la distribution de tailles pores caractérisée par adsorption/désorption de N₂ et porosimétrie au mercure) serait relativement indépendante des conditions d'obtention du charbon. Les conditions opératoires de Mackay et Roberts [1982] sont celles d'une pyrolyse lente, ce qui pourrait expliquer l'écart par rapport aux observations de ce travail. En outre, un temps de séjour élevé à la température finale de pyrolyse induirait la diminution de la réactivité du charbon [Mermoud 2006], résultant d'une diminution de la surface réactive par ordonnancement de la structure, ou de phénomènes d'agglomération des inorganiques.

L'effet du transfert thermique à l'échantillon en pyrolyse sur la réactivité du charbon en gazéification a particulièrement été étudié par Cetin et al. [2004]. Trois dispositifs de

pyrolyse lente et rapide ont été utilisés pour faire varier le transfert thermique à l'échantillon au cours de la pyrolyse : un réacteur à grilles chauffantes, un réacteur tubulaire et un lit entraîné. La réactivité du charbon en gazéification est d'autant plus élevée que la pyrolyse est rapide [Cetin et al. 2004]. La structure du charbon de pyrolyse rapide est plus éclatée que celle obtenue en pyrolyse lente, en accord avec nos observations. L'effet du transfert thermique à l'échantillon pendant la pyrolyse sur les propriétés et la réactivité du charbon à la vapeur d'eau est également souligné par Mermoud [2006]. Dans nos conditions opératoires, l'effet des conditions thermiques de formation du charbon sur la vapogazéification n'est pas mis en avant.

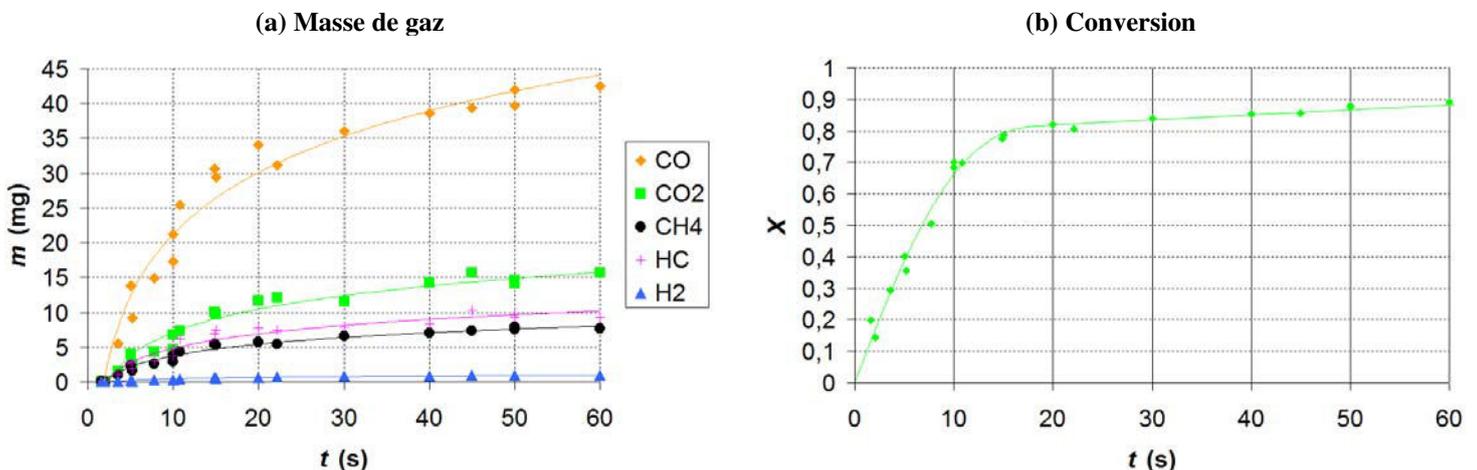
III.3.5 Expériences couplées de pyrolyse et de vapogazéification

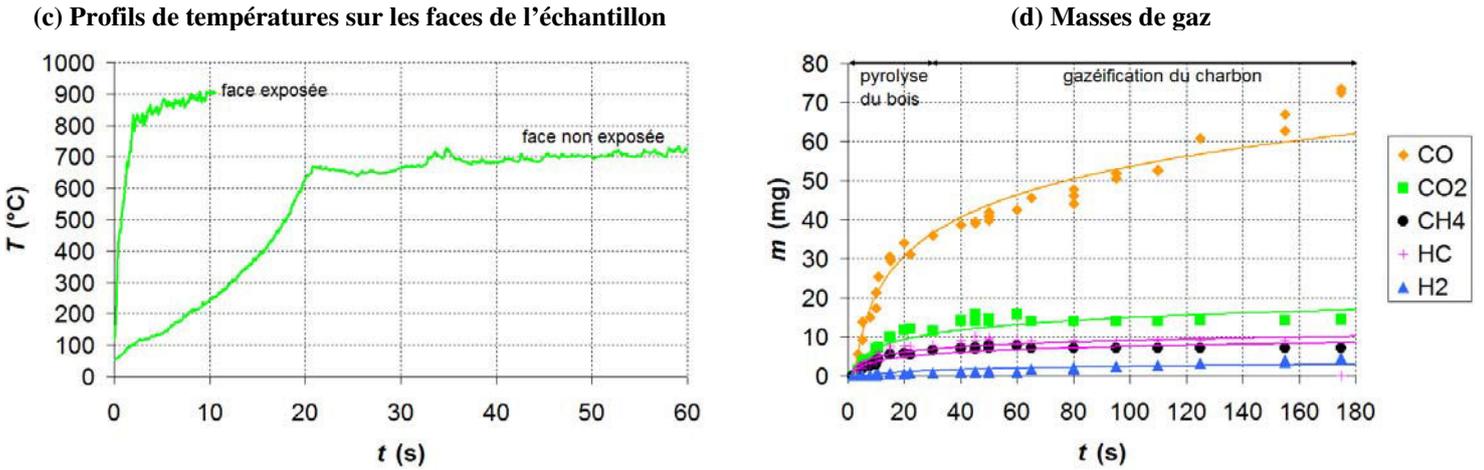
Pour étudier les interactions entre pyrolyse et vapogazéification, les deux phénomènes sont étudiés simultanément, à partir d'un échantillon sec de chêne massif. Le temps opératoire n'a pu atteindre la valeur obtenue (140 s environ) en vapogazéification dans les mêmes conditions de flux incident ($0,55 \text{ MW.m}^{-2}$) dans la mesure où un noircissement des parois du réacteur en quartz est observé après 60 s environ en pyrolyse/gazéification. La masse de vapeurs condensables n'a pas été mesurée de par la difficulté à les récupérer intégralement avec le dispositif de cartouche et de filtre utilisé en pyrolyse. Les masses de l'échantillon, de charbon et de gaz et les températures de surface sont mesurées en fonction du temps.

Le dégagement de matières volatiles diminue sensiblement après 20 à 30 s d'exposition au flux incident, temps correspondant à la pyrolyse du bois et à la formation du charbon sur la face non exposée de l'échantillon (Figures III.11 (a) à (c)). La conversion de l'échantillon (définie comme la perte de masse du solide rapportée à la masse initiale) est donc importante lors de la pyrolyse, puis réduite au cours de la vapogazéification (Figure III.11 (b)). Les matières volatiles sont émises en continu, sous la forme de jets, depuis la surface recevant le rayonnement pendant 20 à 30 s environ, et le transfert externe de vapeur d'eau au charbon est limité au cours de cette période.

Après quelques secondes, la température sur la face exposée au flux est supérieure à 900°C alors que celle sur la face non exposée atteint 700°C après 20 s environ, puis évolue entre 700 et 800°C (Figure III.11 (c)).

En considérant que la vapogazéification débute après 30 s d'exposition au rayonnement, les résultats obtenus en seule gazéification dans les mêmes conditions opératoires peuvent être couplés à ceux obtenus en couplant la pyrolyse et la vapogazéification, ce qui montre clairement que CO, en masse, est le principal gaz formé par la vapogazéification (Figure III.11 (d)).





$$\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}, P_{H_2O} : 11 \text{ kPa}, Q_{N_2} : 1,3 \text{ NL.min}^{-1} \text{ soit } 2,2 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3.\text{s}^{-1}$$

Figure III.11 : Données expérimentales en couplant la pyrolyse et la vapogazéification

III.3.6 Discussion sur la composition du gaz par rapport à l'équilibre thermodynamique

En assimilant le charbon à du carbone, la réaction de vapogazéification conduit à une composition équimolaire en CO et H₂. Le charbon formé par la pyrolyse est également composé d'hydrogène et d'oxygène (Tableau III.3) si bien que, dans la gamme d'étude, la vapogazéification vérifierait la stœchiométrie suivante :

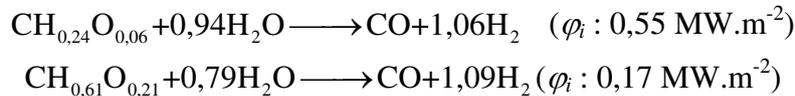


Figure III.12 : Stœchiométrie de la vapogazéification du charbon formé par la pyrolyse

Soit un mélange gazeux composé en volume de 48 % de CO et 52 % de H₂ environ. La composition expérimentale au four à image se rapproche dans une certaine mesure de celle prévue par la stœchiométrie (Tableau III.2). Pour une faible part, le gaz est également composé de CO₂, CH₄ et HC, non prévus par cette stœchiométrie.

La composition du gaz à l'équilibre thermodynamique peut être déterminée par la méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs ou la méthode stœchiométrique (annexe III.3) permettant le calcul des coefficients stœchiométriques des produits de réaction (Figure III.13).

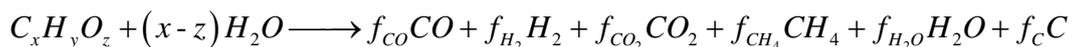


Figure III.13 : Stœchiométrie à l'équilibre de la vapogazéification du charbon

L'évolution de la composition de la phase gazeuse (c.-à-d. hors H₂O et C) à l'équilibre thermodynamique est représentée en fonction de la température de réaction (prise entre 700 et 1100°C) sur la Figure III.14. Aux températures supérieures à 800°C, le gaz à l'équilibre thermodynamique est composé principalement de H₂ et CO. La composition obtenue

expérimentalement au four à image dans cette gamme de température se rapproche de celle de l'équilibre thermodynamique.

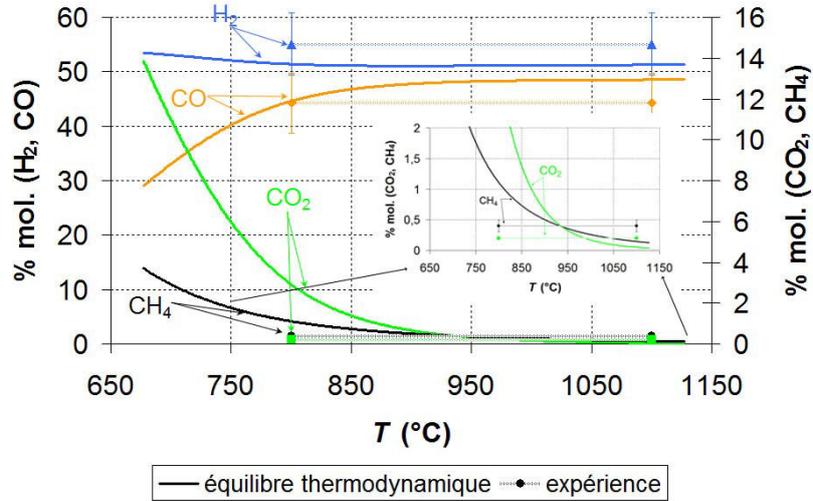


Figure III.14 : Composition de la phase gazeuse en fonction de la température de réaction
Expérience, ϕ_t : 0,55 MW.m⁻², P_{H_2O} : 11 kPa & équilibre thermodynamique, hors H₂O et C

Dans le réacteur cyclone [Broust 2003], le gaz issu de la vapogazéification à 800°C environ de charbon accumulé à la paroi du réacteur est composé, en volume, de 58,9 % de H₂, 13,0 % de CO, 27,7 % de CO₂ et 0,4 % de CH₄. La proportion d'H₂ est semblable à celle obtenue au four à image dans des conditions thermiques similaires ; la répartition différente entre CO et CO₂ dans le réacteur cyclone pourrait résulter d'autres réactions (principalement la réaction de gaz à l'eau).

III.4 Modélisation de la vapogazéification du charbon au four à image

Les données expérimentales (masses de gaz, conversion du charbon et températures à la surface de l'échantillon en fonction du temps) sont comparées aux résultats d'un modèle de vapogazéification couplant bilans de matière et d'énergie. Les paramètres cinétiques de vapogazéification de charbon de bois ont fait l'objet de nombreuses publications (annexe III.4). Compte tenu de l'abondance des paramètres cinétiques de la littérature et du manque, à notre connaissance, de synthèse comparant les paramètres cinétiques [Di Blasi 2009], il paraît pertinent de confronter les résultats expérimentaux obtenus au four à image à ceux du modèle résolu avec les paramètres cinétiques de la littérature, afin d'identifier ceux en accord avec notre travail.

III.4.1 Lois de vitesse de vapogazéification du charbon

La réaction hétérogène est conditionnée à la fois par la transformation chimique se déroulant dans la zone réactionnelle, par le transport de matière, nécessaire pour renouveler les espèces réagissant et pour éliminer les produits de réaction, et par les transferts de chaleur interne et externe.

La vitesse de vapogazéification est exprimée en fonction de la conversion du charbon (Equation (III.5)) selon :

$$r(T, P_i, X_C) = -\frac{1}{m_c - m_c^f} \frac{dm_c}{dt} \sim -\frac{1}{m_c} \frac{dm_c}{dt} = \frac{1}{1 - X_C} \frac{dX_C}{dt} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{III.7})$$

La vitesse $r(T, P_i, X_C)$ est le produit de deux termes [Di Blasi 2009]. L'un, $r_c(T, P_i)$ dépendant des variables intensives du système, température et pressions partielles du gaz, traduit la réaction chimique intrinsèque. Les paramètres dans le terme de vitesse intrinsèque de gazéification sont exprimés selon la loi d'Arrhenius. L'autre terme $f(X_C)$ est lié à la structure de l'échantillon, variable au cours de la réaction. Soit :

$$r(T, P_i, X_C) = r_c(T, P_i) f(X_C) \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Avec } f(X_C) = \frac{S(X_C)}{S_0} \quad [\text{Janse et al. 1998}] \quad (\text{III.9})$$

S : surface active de l'échantillon lors de la réaction (c.-à-d. surface des pores accessibles pour l'adsorption du gaz réactif [Mermoud 2006])

S_0 : surface active initiale de l'échantillon

III.4.1.1 Cinétique intrinsèque de vapogazéification du charbon

La vitesse intrinsèque de vapogazéification peut être représentée par différents modèles [Di Blasi 2009] dont principalement le modèle de Langmuir-Hinshelwood et le modèle d'ordre n. Dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood (Figure III.15), la vitesse de réaction est donnée par :

$$r_c = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_{H_2O} + f(P_{H_2})} \quad (\text{III.10})$$

Avec k_1 : paramètre cinétique ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_2 : paramètre cinétique (s^{-1})

Selon le mécanisme, l'effet inhibiteur de l'hydrogène est représenté par [Barrio et al. 2001 (i)] :

$$f(P_{H_2}) = \frac{k_{-1}}{k_2} P_{H_2} : \text{inhibition par } H_2 \text{ résultant de l'équilibre de dissociation}$$

$$f(P_{H_2}) = \frac{k_3}{k_{-3}} P_{H_2} : \text{inhibition par } H_2 \text{ liée la formation du complexe } C(H)_2^*$$

$$f(P_{H_2}) = \frac{k_4}{k_{-4}} P_{H_2} : \text{chimisorption dissociative de } H_2$$

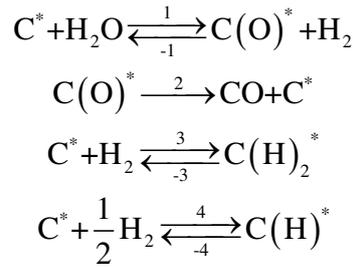


Figure III.15 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood de vapogazéification du charbon

C^* : site d'adsorption pour les gaz réactifs, $C(O)^*$, $C(H)_2^*$, $C(H)^*$: sites à la surface du charbon

La vitesse intrinsèque de vapogazéification peut également être simplement représentée par une loi d'ordre n :

$$r_c = k_g P_{H_2O}^n \quad (III.11)$$

Avec k_g : paramètre cinétique ($s^{-1} \cdot Pa^{-n}$)

III.4.1.2 Evolution de la structure de l'échantillon au cours de la vapogazéification

Le modèle d'évolution de la structure de l'échantillon doit prendre en compte la croissance des pores et leur coalescence éventuelle pour représenter la variation de la surface active de l'échantillon lors de la réaction. L'évolution de la structure de l'échantillon a été représentée par de nombreux modèles, scindés en trois classes [Janse et al. 1998] :

-le modèle de grain : la structure de l'échantillon consiste en un amas de grains sphériques ; le vide entre les grains représente la macroporosité et le vide à l'intérieur des grains forment les micropores.

-le modèle capillaire, pour lequel la structure de l'échantillon est formée d'un réseau de capillaires ; leur dimension augmente avec la conversion, essentiellement par coalescence, c'est-à-dire par disparition des parois entre les pores.

-le modèle discret : la distribution des cavités est aléatoire et leur volume croît selon la vitesse de la réaction.

Les principaux modèles mathématiques permettant de représenter l'évolution de la surface active de l'échantillon sont présentés dans le Tableau III.4. Trivialement, plus le nombre de paramètres du modèle de structure est important, plus le comportement de l'échantillon lors de la réaction est reproduit fidèlement. Cependant, ces paramètres, sans nécessairement avoir un sens physique, sont spécifiques à un échantillon donné et leur détermination systématique peut être délicate.

Modèle	Paramètres	Référence
$f(X_c) = \sqrt{\frac{X_c}{e_0} + 1 - X_c}$	e_0 : porosité initiale	[Simons et Finson 1979]
$f(X_c) = \sqrt{1 - \phi \ln(1 - X_c)}$	ϕ : paramètre structurel	[Bhatia et Perlmutter 1980]
$f(X_c) = \sqrt{1 - \frac{B_0}{2\pi B_1^2} \ln(1 - X_c)}$	B_0 : longueur totale des pores B_1 : surface totale des pores	[Gavalas 1980]
$f(X_c) = \sqrt{1 - \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1 - e_{m0}}\right)} \ln(1 - X_c)}$	e_{m0} : porosité initiale à l'échelle des micropores	[Tseng et Edgar 1989]
$f(X_c) = (1 - X_c)^n$	n : constante	[Kristiansen 1995]
$f(X_c) = \sum_{i=0}^6 a_i X_c^i$	a_i : constante	[Gobel et al. 2001]
$f(X_c) = (1 + (p+1)(bt)^p) \sqrt{1 - \phi \ln(1 - X_c)}$	ϕ : paramètre structurel p, b : constante	[Struis et al. 2002]

Tableau III.4 : Evolution de la surface active de l'échantillon en fonction de la conversion

Dans la mesure où, d'une part, la conversion de l'échantillon n'a pas dépassé 60 % lors des expériences au four à image, et où, d'autre part, l'évolution de sa structure n'est pas représentative de celle des échantillons plongés dans un lit fluidisé (phénomène d'attrition, etc.), l'effet de structure n'est pas considéré en première approximation dans la vitesse de vapogazéification. Soit, en conséquence :

$$f(X_c) = 1 \quad (\text{III.12})$$

III.4.2 Caractérisation du régime de vapogazéification par le calcul de temps caractéristiques

Le régime de vapogazéification peut être précisé par le calcul de temps caractéristiques qui permettent la justification des hypothèses du modèle (par exemple, l'absence de limitation par les transferts interne et externe de matière). Les temps caractéristiques associés à la gazéification sont [Dupont et al. 2007] :

$$\text{-temps de transfert thermique externe : } t_{TE} = \frac{\rho_C C_{PC} l_C}{h} \quad (\text{III.13})$$

$$\text{-temps de transfert de matière externe : } t_{ME} = \frac{\rho_C l_C R T_R}{k'_{H_2O} P_{H_2O} M_C} \quad (\text{III.14})$$

$$\text{-temps de pénétration thermique : } t_{PT} = \frac{\rho_C C_{PC} l_C^2}{\lambda_C} \quad (\text{III.15})$$

$$\text{-temps de transfert de matière interne : } t_{MD} = \frac{l_C^2}{D_{H_2O-N_2}} \quad (\text{III.16})$$

$$\text{-temps de gazéification : } t_g = \frac{1}{k_g} \quad (\text{III.17})$$

Les paramètres requis pour le calcul des temps caractéristiques sont précisés dans les Tableaux III.5 à 7.

Dans le Tableau III.5, les dimensions caractéristiques de l'échantillon (l_C , d_C) sont celles de l'échantillon formé par la pyrolyse (φ_i : 0,55 MW.m⁻²). Les masses volumiques apparente (ρ_C) et intrinsèque (ρ_C^i) permettent de déterminer la porosité de l'échantillon (e). La capacité calorifique du charbon, issue de la littérature [Gronli 1996], est calculée à la température T_C à la surface de l'échantillon exposé au rayonnement. Un des paramètres de la conductivité thermique effective (λ_C) est le diamètre caractéristique des pores de l'échantillon (d_{pC}), difficile à caractériser. Dans la littérature, certains auteurs choisissent la valeur maximale du diamètre des macropores à la surface de l'échantillon (350×10^{-6} m [Larfeldt et al. 2000]) alors que d'autres font l'hypothèse que le diamètre des macropores du charbon vaut deux fois environ celui du bois massif (soit 100×10^{-6} m [Gronli 1996]). La valeur retenue dans cette étude est le diamètre moyen de 50 % de la surface des macropores (80×10^{-6} m environ, Figure III.8). Ainsi, à 1173 K, la conductivité effective de l'échantillon (λ_C) vaut 0,34 W.m⁻¹.K⁻¹ contre 0,10 W.m⁻¹.K⁻¹ à température ambiante. La réflectivité du charbon (α_C) est celle mesurée lors de la caractérisation de la réflectivité du charbon de pyrolyse (φ_i : 0,55 MW.m⁻², annexe II.13). Le calcul du coefficient de transfert de matière externe (k'_{H_2O}) est réalisé à partir d'une corrélation de la littérature sur le nombre de Sherwood (Sh), établie lors de l'écoulement d'un gaz parallèlement à une plaque verticale [Saadtjian 1998]. Cette corrélation est basée sur les nombres de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc). La température T_R est la température de la phase gazeuse dans le réacteur de vapogazéification. Le débit volumique de gaz ($Q(T_R)$) est le débit volumique de vapeur d'eau et d'azote introduit dans le réacteur. Le diamètre d_R est le diamètre interne du réacteur. La masse molaire du charbon (M_C) est déterminée à partir de la composition élémentaire du charbon de pyrolyse (Tableau III.3). Enfin, le coefficient de transfert thermique entre l'échantillon et gaz vecteur (h_∞) est mesuré (cf. section III.4.3.4). Le coefficient de transfert thermique externe (h) entre l'échantillon et la source de chaleur (ampoule sous pression de xénon) est calculé à partir de l'Equation (II.17).

Dans le Tableau III.6, les paramètres cinétiques de vapogazéification retenus en première approximation sont ceux établis par Barrio et al. [2001] (cf. section III.4.3.5). Dans le Tableau III.7 sont portées les valeurs des paramètres pour le calcul des temps caractéristiques de vapogazéification.

Paramètre	Valeur	Référence
l_C (m)	2×10^{-3}	mesure
d_C (m)	10×10^{-3}	mesure
ρ_C (kg.m ⁻³)	170	mesure
ρ_C^i (kg.m ⁻³)	1580	mesure
C_{pC} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	$420 + 2,09T_C - 6,85 \times 10^{-4}T_C^2$	[Gronli 1996]
λ_C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$\lambda_0 + \lambda_r$ Avec $\lambda_r = 4\sigma d_{pC} T_C^3 e / (1 - e)$ $e = 1 - \frac{\rho_C}{\rho_C^i}$ $\lambda_0 = 0,10 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $d_{pC} \sim 80 \times 10^{-6} \text{ m}$	[Gronli 1996] [Panton 1971] - [Gronli 1996] mesure
α_C	0,06	mesure

$D_{H_2O-N_2}$ (m ² .s ⁻¹)	$2,11 \times 10^{-4} \left(\frac{T_R}{1173} \right)^{1,5}$	[Mermoud 2006]
k'_{H_2O} (m.s ⁻¹)	$\frac{Sh D_{H_2O-N_2}}{d_C}$ <p>Avec $Sh = 0,664 Re^{0,5} Sc^{0,33}$</p> $Re = \frac{\rho_{N_2} u d_R}{\mu_{N_2}}$ $Sc = \frac{\mu_{N_2}}{\rho_{N_2} D_{H_2O-N_2}}$ $\rho_{N_2} = \frac{341,08}{T_R}$ $\mu_{N_2} = 6,61 \times 10^{-15} T_R^3 - 2,69 \times 10^{-11} T_R^2 + 5,78 \times 10^{-8} T_R + 2,87 \times 10^{-6}$ $u = \frac{4Q(T_R)}{\pi d_R^2}$ $d_R = 30 \times 10^{-3} \text{ m}$	- [Saadtjian 1998] écoulement de gaz parallèle à une plaque verticale - - loi des gaz parfaits [Lide 1999] - -
ΔH_g (J.kg ⁻¹)	$1,07 \times 10^7$	[Xu et Froment 1989]
M_C (kg.mol ⁻¹)	$0,012x + 0,001y + 0,016z$	-
h_{∞} (W.m ⁻² .K ⁻¹)	20	mesure

Tableau III.5 : Paramètres pour le calcul des temps caractéristiques et le modèle de vapogazéification

E_g (J.mol ⁻¹)	A_g (s ⁻¹ .bar ⁻ⁿ)	n
237000	$2,62 \times 10^8$	0,57

$$k_g = A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT_C}\right) P_{H_2O}^n \quad (s^{-1})$$

Tableau III.6 : Paramètres cinétiques de vapogazéification [Barrio et al. 2001 (i)]
Les unités des paramètres cinétiques sont celles de la publication de référence

T_R K	T_C K	C_{PC} J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	λ_C W.m ⁻¹ .K ⁻¹	M_C kg.mol ⁻¹
423	1173	1930	0,3	$13,2 \times 10^{-3}$
h W.m ⁻² .K ⁻¹	P_{H_2O} kPa	k'_{H_2O} m.s ⁻¹	$D_{H_2O-N_2}$ m ² .s ⁻¹	k_G s ⁻¹
245	11	0,065	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$

Tableau III.7 : Valeurs des paramètres pour le calcul des temps caractéristiques de vapogazéification

Les valeurs des temps caractéristiques dans les conditions des expériences au four à image sont regroupées dans le Tableau III.8.

t_{TE} (s)	t_{ME} (s)	t_{PT} (s)	t_{MD} (s)	t_g (s)
3	17	5	0,1	480

Tableau III.8 : Valeurs des temps caractéristiques en vapogazéification ($T_C : 1173$ K, $T_R : 423$ K)

Les valeurs des temps caractéristiques mènent aux remarques suivantes :

-Dans les conditions opératoires, le temps de gazéification intrinsèque (t_g) est significativement supérieur aux temps de transfert de chaleur (t_{TE} , t_{PT}) et de matière (t_{ME} , t_{MD}). Le régime, contrôlé par la réactivité intrinsèque, serait chimique (c.-à-d. que la conversion de l'échantillon n'est pas limitée par les phénomènes de transferts internes et externes).

-Le temps de pénétration thermique (t_{PT}) est de l'ordre de grandeur du temps de transfert thermique externe (t_{TE}), ce qui signifie que les échantillons réagissent dans des conditions où existent de forts gradients thermiques internes, en accord avec les mesures expérimentales de température sur les faces. Il faut donc tenir compte de la réaction dans tout l'échantillon mais la vitesse de réaction est plus élevée sur la face exposée au rayonnement.

-Le temps caractéristique de transfert de matière externe (t_{ME}) est élevé, sans pour autant que le régime soit de transfert externe, pour lequel la réaction serait limitée par le transfert de vapeur d'eau à l'échantillon. Le dégagement de gaz lors de la gazéification pourrait contribuer à la diminution de la pression partielle de vapeur d'eau autour de l'échantillon. Cependant, le débit molaire de gaz vecteur est également largement supérieur au débit de gaz de gazéification.

III.4.3 Modèle de vapogazéification

Une représentation simplifiée de l'échantillon lors de la vapogazéification au four à image est portée sur la Figure III.16

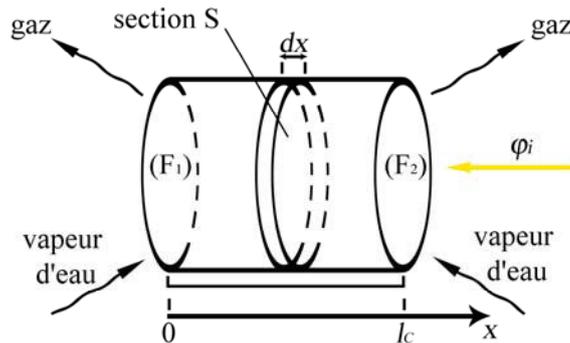


Figure III.16 : Schéma de principe de l'échantillon lors de la vapogazéification au four à image

III.4.3.1 Hypothèses de travail

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

-Le modèle est unidimensionnel.

-Le transfert thermique interne est réalisé par conduction et par radiation entre pores.

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 gaz formés par la réaction s'échappent librement de l'échantillon, sans affecter sa température. Le transfert de matière externe n'est pas limitant.

-Les propriétés thermiques de l'échantillon (capacité calorifique et conductivité thermique) sont fonctions de la température de l'échantillon.

-L'échantillon est assimilé à un corps gris de transmittivité nulle, de telle sorte que le rayonnement est absorbé à la surface de l'échantillon. L'émissivité et la réflectivité sont liées par :

$$1 - \alpha = \varepsilon \quad (\text{III.18})$$

-Le volume apparent de l'échantillon varie au cours de la réaction en fonction de la variation de masse. En première approximation, la masse volumique apparente ρ_C est supposée constante. Les observations expérimentales montrent que l'épaisseur de l'échantillon diminue après une phase pendant laquelle le volume de l'échantillon est conservé avec apparition de pores à la surface de l'échantillon.

L'hypothèse selon laquelle le rayonnement est absorbé à la surface de l'échantillon est particulièrement discutable. En effet, une part du flux incident pourrait être transmise par réflexions internes au travers des pores. En considérant l'échantillon comme un milieu semi-transparent, le flux incident peut être considéré comme absorbé progressivement dans l'épaisseur de l'échantillon, selon une loi de type exponentielle conduisant à :

$$\frac{I(x)}{I_M} = \exp(-Z(l_C - x)) \quad [\text{Boutin 1999 (ii)}] \quad (\text{III.18})$$

Avec x : abscisse (m)

Z : coefficient d'extinction de l'échantillon (m^{-1})

I_M : puissance qui pénètre à la surface de l'échantillon (W)

Les équations du bilan d'énergie avec l'hypothèse de milieu semi-transparent sont présentées dans l'annexe III.5. La connaissance du coefficient d'extinction des échantillons de charbon étant inconnue et sa mesure difficile [Boutin 1999 (ii)], le modèle présenté ci-dessous est écrit en première approximation avec l'hypothèse de transmittivité nulle.

III.4.3.2 Bilan de matière

La variation de la conversion du charbon en fonction du temps est donnée par :

$$\frac{dX_C}{dt} = r_C(T, P_i)(1 - X_C) \quad (\text{III.19})$$

Les approches cinétiques retenues sont celles fréquentes de Langmuir-Hinshelwood avec inhibition par H_2 (Equation III.10) et de réaction d'ordre n , permettant d'exprimer la conversion du charbon selon :

$$\text{-Langmuir-Hinshelwood : } \frac{dX_C}{dt} = \frac{k_1 P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_{-1}}{k_2} P_{\text{H}_2}} (1 - X_C) \quad (\text{III.20})$$

$$\text{-réaction d'ordre } n : \frac{dX_C}{dt} = k_g P_{\text{H}_2\text{O}}^n (1 - X_C) \quad (\text{III.21})$$

La variation de masse dans un élément de volume Sdx (Figure III.16) est donc donnée par :

$$\text{-Langmuir-Hinshelwood : } \frac{dm_C}{dt} = -r_g = -\frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_{H_2O} + \frac{k_{-1}}{k_2}} m_C \quad (\text{III.22})$$

$$\text{-réaction d'ordre n : } \frac{dm_C}{dt} = -r_g = -k_g P_{H_2O}^n m_C \quad (\text{III.23})$$

La masse des gaz de gazéification (CO , H_2) est déduite de la stœchiométrie idéale de la réaction et de la variation de masse de l'échantillon, selon :

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = -\frac{\left(x - z + \frac{y}{2}\right) M_{H_2}}{M_C} \frac{dm_C}{dt} \quad (\text{III.24})$$

$$\frac{dm_{CO}}{dt} = -\frac{x M_{CO}}{M_C} \frac{dm_C}{dt} \quad (\text{III.25})$$

Enfin, la variation de longueur de l'échantillon résulte de sa variation de masse :

$$\frac{dl_C}{dt} = \frac{1}{S \rho_C} \frac{dm_C}{dt} \quad (\text{III.26})$$

Les paramètres utilisés dans le modèle sont rappelés dans les Tableaux III.5 et 6.

III.4.3.3 Bilan d'énergie

L'équation générale du bilan thermique dans un élément de volume Sdx de l'échantillon (Figure III.16) est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho_C S dx C_{PC}} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_C S \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx - r_g \Delta H_g \right) \quad (\text{III.27})$$

La condition initiale porte sur la température de l'échantillon en tout point de l'espace. La température initiale de l'échantillon est celle mesurée par pyrométrie :

$$T(x, t = 0) = T_0 \quad (\text{III.28})$$

Les conditions aux limites sur chaque face de l'échantillon s'écrivent :

$$\text{-face non exposée : } \left(\lambda_C \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = -\sigma \varepsilon_C (T^4 - T_\infty^4) - h_\infty (T - T_\infty) \quad (\text{III.29})$$

$$\text{-face exposée : } \left(\lambda_C \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=l_C} = (1 - \alpha_C) \varphi_i - \sigma \varepsilon_C (T^4 - T_\infty^4) - h_\infty (T - T_\infty) \quad (\text{III.30})$$

La résolution numérique est effectuée par la méthode des lignes [Schiesser 1991], l'échantillon étant discrétisé en 100 éléments de volume environ.

III.4.3.4 Comparaison du modèle à l'expérience en chauffage sous atmosphère inerte d'un échantillon de charbon

Les résultats du modèle thermique sont confrontés aux températures mesurées sur les faces de l'échantillon de charbon, exposé au rayonnement en atmosphère inerte (c.-à-d. sous balayage d'azote). L'équation différentielle III.27 avec III.28 à III.30 est résolue sans prendre en compte le terme de réaction chimique.

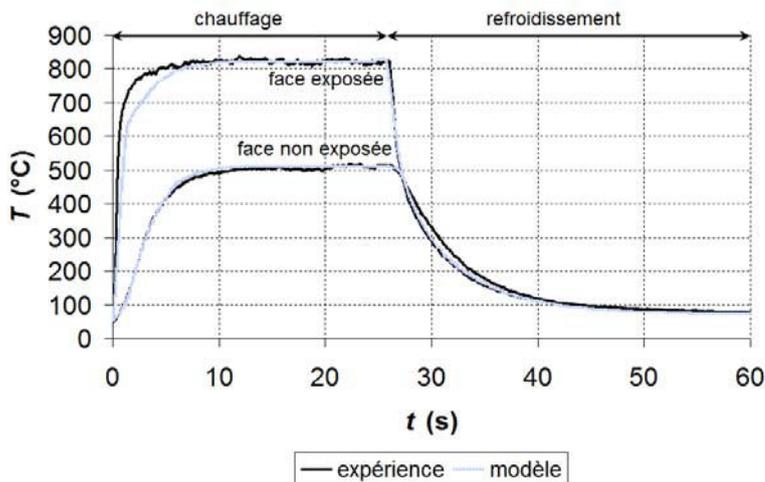
La valeur du coefficient de transfert thermique entre l'échantillon et la phase gazeuse (h_∞) est déterminée par méthode d'optimisation [Lagarias et al. 1998] lors de la période de refroidissement (c.-à-d. après l'exposition au rayonnement concentré) par comparaison des températures expérimentales et théoriques. Le critère minimisé est la variable J définie par :

$$J = \sum_j \left(\frac{T_{j,E} - T_{j,M}}{T_{j,E}} \right)^2 \quad (III.31)$$

Avec $T_{j,E}$: température expérimentale pour un temps donné

$T_{j,M}$: température déterminée par le modèle au même temps

Un exemple de résolution est porté sur la Figure III.17. Le modèle thermique permet de reproduire les températures mesurées sur les faces du charbon en fonction du temps, lors des périodes d'exposition au flux de chaleur (c.-à-d. température croissante) et de refroidissement par le gaz vecteur (c.-à-d. température décroissante). Les températures sur les faces de l'échantillon atteignent une valeur stationnaire en quelques instants (5 à 10 s environ). En régime stationnaire, le gradient thermique dans l'échantillon est de 300°C environ. Dans les conditions opératoires, les pertes radiatives sur la face exposée sont prépondérantes, aux hautes températures, par rapport à la chaleur cédée par convection.



$$\begin{aligned} \phi &: 0,24 \text{ MW.m}^{-2} \\ Q_{N_2} &: 2 \text{ NL.min}^{-1} \\ \text{soit } &3,3 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3.\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Figure III.17 : Températures expérimentales et théoriques les faces de l'échantillon en fonction du temps

Un paramètre fondamental contrôlant le transfert thermique intraparticulaire est la conductivité thermique effective λ_c (Tableau III.5). La conductivité effective de l'échantillon peut être reliée aux conductivités des phases solide et fluide constituant l'échantillon, et aux fractions volumiques de chaque phase, ainsi qu'à la conductivité radiative intraparticulaire [Gronli 1996]. En première approximation, seul le terme de conductivité radiative, relié au diamètre des macropores et à la macroporosité, peut être considéré comme fonction de la température (Tableau III.5). Les valeurs de la conductivité radiative sont distribuées très largement (d'un facteur 20 à 50 pour un diamètre de pores variant de 50 à 180×10^{-6} m) selon le choix du modèle de conductivité radiative [Panton 1971] [Birkebak et Ozil 1979] [Chan et al. 1985] [Curtis et Miller 1988] [Di Blasi 1996] [Janse et al. 2000] [Larfeldt et al. 2000] [Helsen et Van den Bulk 2001]. Le modèle développé par Panton [1971] est retenu étant donné son utilisation fréquente dans la modélisation de la conversion thermochimique de la biomasse [Gronli 1996] [Hagge et Bryden 2002] [Bellais et al. 2003].

III.4.3.5 Comparaison du modèle aux expériences de vapogazéification au four à image à partir des paramètres cinétiques de la littérature

Le bilan d'énergie est couplé au bilan de matière pour confronter les résultats théoriques aux données expérimentales sur la base des paramètres cinétiques de vapogazéification de charbon de bois de la littérature. Neuf jeux de paramètres cinétiques sont utilisés (Tableaux III.9) pour les cinétiques intrinsèques retenues (cf. section III.4.1.1).

Les résultats expérimentaux et théoriques (c.-à-d. masses de CO et de H₂, conversion du charbon et températures à la surface de l'échantillon en fonction du temps) sont représentés pour une série (ϕ_i : 0,55 MW .m⁻², P_{H_2O} : 11 kPa) sur les Figures III.18 (a) à (d).

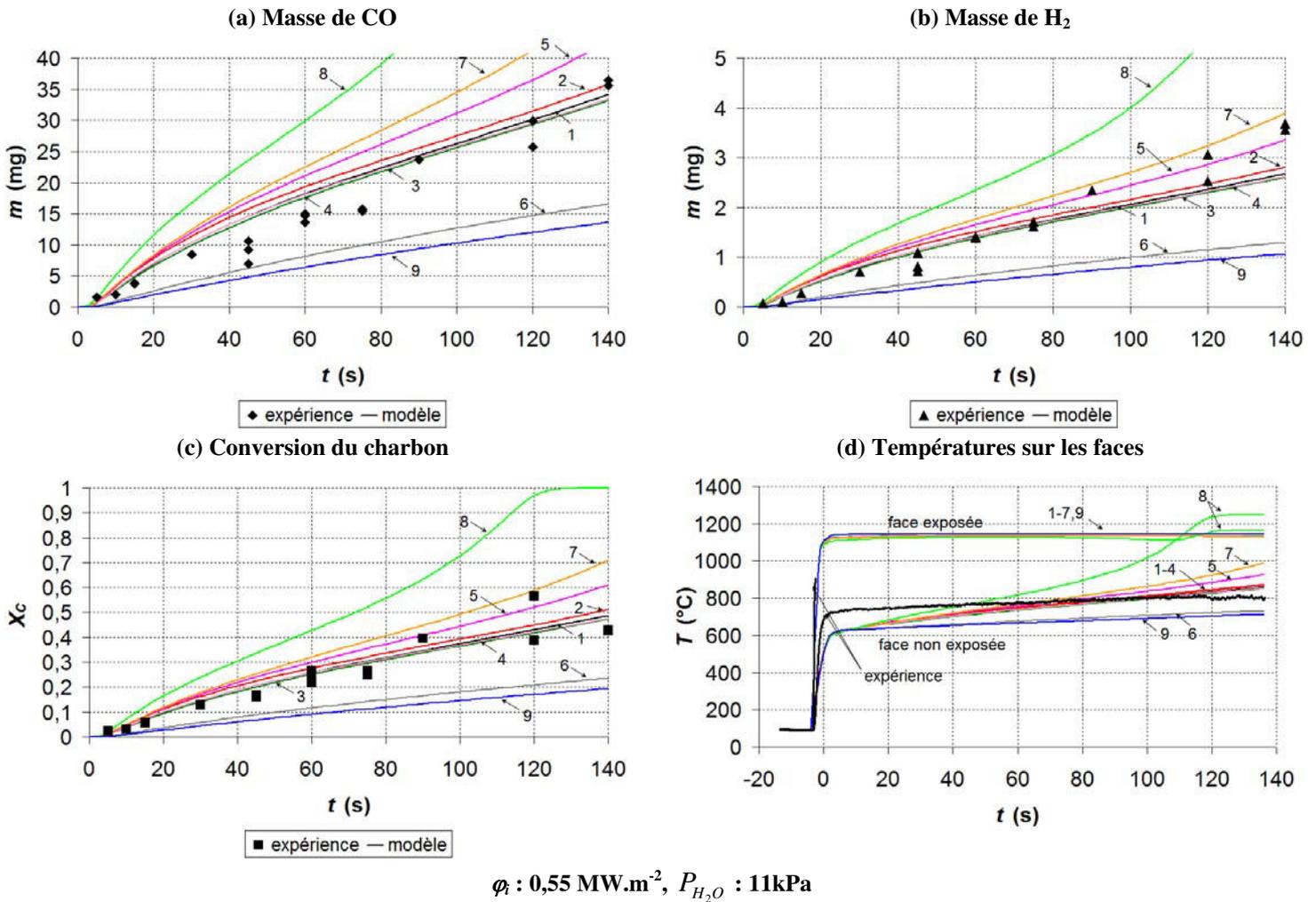


Figure III.18 : Résultats théorique et expérimentaux de vapogazéification au four à image

Des différences sensibles pour les masses de gaz et la conversion du charbon sont observées en fonction des valeurs des paramètres cinétiques. Les paramètres cinétiques 1 à 5 et 7 (Tableau III.9) permettent de représenter de façon satisfaisante les profils expérimentaux, alors que les paramètres 6, 8 et 9 conduisent à des écarts sensibles. Les températures expérimentales à la surface en fonction du temps sont assez bien reproduites par le modèle.

Référence	Essence	Cinétique	Paramètres cinétiques
[Barrio et al. 2001 (i)]	1 hêtre	ordre n	$k_g = 1,71 \times 10^7 \exp\left(-\frac{211000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}$ $n = 0,51$
[Barrio et al. 2001 (i)]	2 bouleau	ordre n	$k_g = 2,62 \times 10^8 \exp\left(-\frac{237000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}$ $n = 0,57$
[Barrio et al. 2001 (i)]	3 hêtre	Langmuir-Hinshelwood	$k_1 = 2,0 \times 10^7 \exp\left(-\frac{199000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ $k_{-1} = 1,8 \times 10^6 \exp\left(-\frac{146000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ $k_2 = 8,4 \times 10^7 \exp\left(-\frac{225000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$
[Barrio et al. 2001 (i)]	4 bouleau	Langmuir-Hinshelwood	$k_1 = 7,6 \times 10^7 \exp\left(-\frac{214000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ $k_{-1} = 2,1 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{284000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ $k_2 = 1,6 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{273000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$
[Hemati et Laguerie 1988]	5 chêne	ordre n	$k_g = 1,23 \times 10^7 \exp\left(-\frac{198000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$ $n = 0,79$
[Kojima et al. 1993]	6 -	ordre n	$k_g = 1,773 \times 10^3 \exp\left(-\frac{179000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-n}$ $n = 0,41$
[Nandi et Onischak 1985]	7 érable	ordre 0	$k_g = 5,55 \times 10^5 \exp\left(-\frac{176800}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$
[Nandi et Onischak 1985]	8 Pin	ordre 0	$k_g = 1,72 \times 10^5 \exp\left(-\frac{170800}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$
[Klose et Wölki 2005]	9 érable	Langmuir-Hinshelwood	$r_C = \frac{2,1 \times 10^7 \exp\left(-\frac{196000}{RT}\right)}{1 + \frac{2,0 \times 10^7}{\exp\left(\frac{35000}{RT}\right) P_{H_2O}}} \text{ s}^{-1}$

Tableau III.9 : Paramètres cinétiques de vapogazéification du charbon de la littérature
Les unités des constantes de vitesse sont celles des publications de référence

Les paramètres cinétiques 1 à 9 sont également retenus pour comparer les données expérimentales à celles du modèle dans d'autres conditions opératoires de pression partielle de vapeur d'eau et de densité de flux incident. Les résultats théoriques obtenus en faisant varier la pression partielle de vapeur d'eau (φ_i : 0,55 MW .m⁻², P_{H_2O} : 70 kPa) sont portés sur les Figures III.19 (a) à (c). Les paramètres cinétiques 1 à 4 et 7 et 8 fournissent des résultats

en bon accord avec les mesures expérimentales. Les résultats obtenus en faisant varier la densité de flux incident ($\varphi_i : 0,24 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$, $P_{H_2O} : 11 \text{ kPa}$) sont représentés sur les Figures III.20 (a) à (c). Les paramètres cinétiques 1 à 4 fournissent également des résultats en accord avec les données expérimentales, hormis pour la masse de H_2 plus importante par l'expérience.

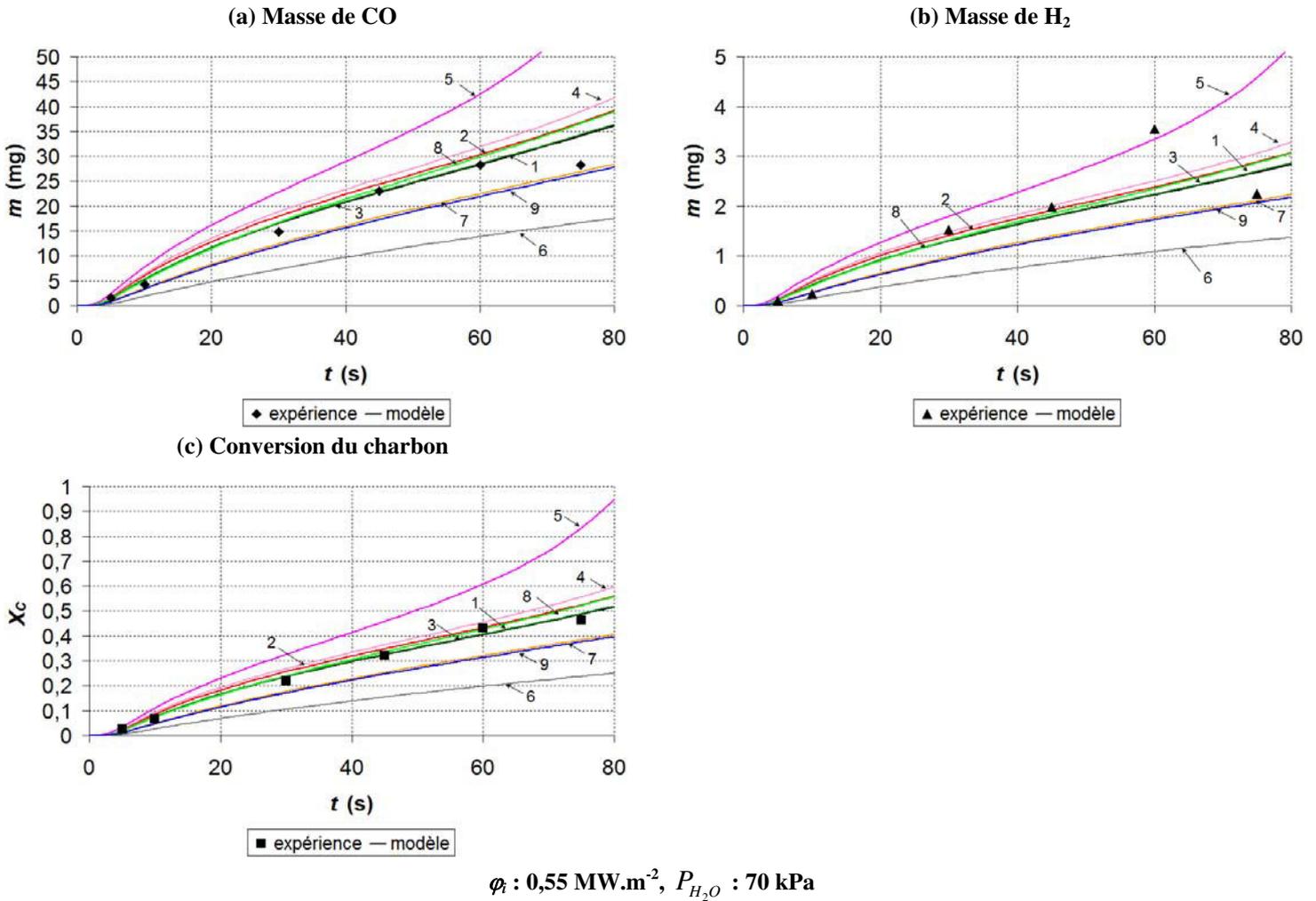
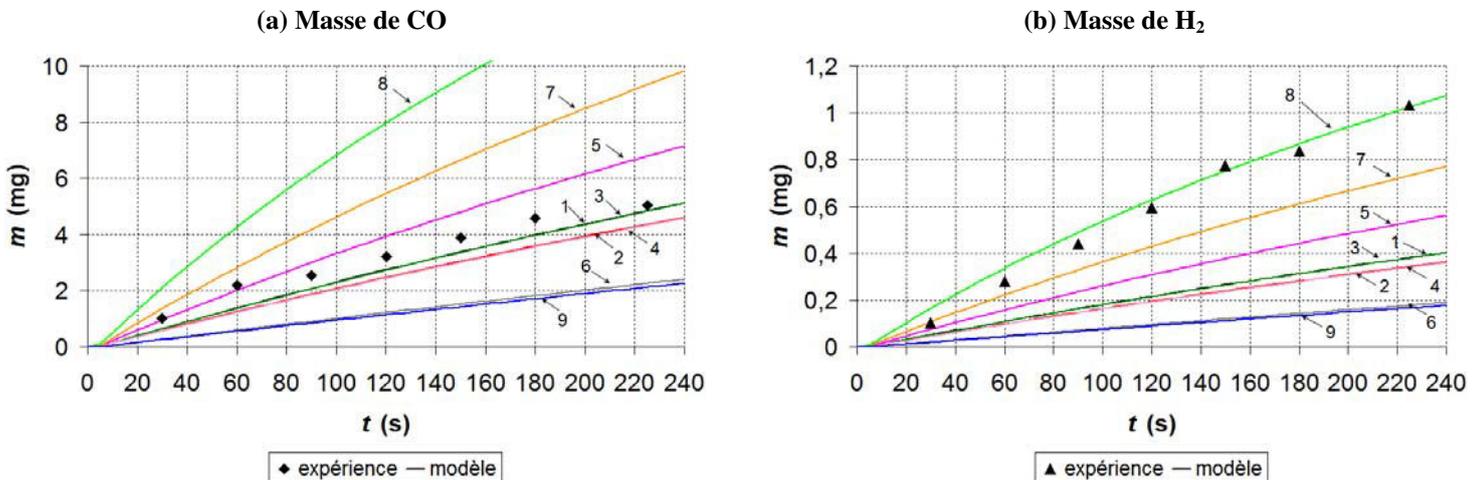


Figure III.19 : Comparaison modèle/expérience en vapogazéification



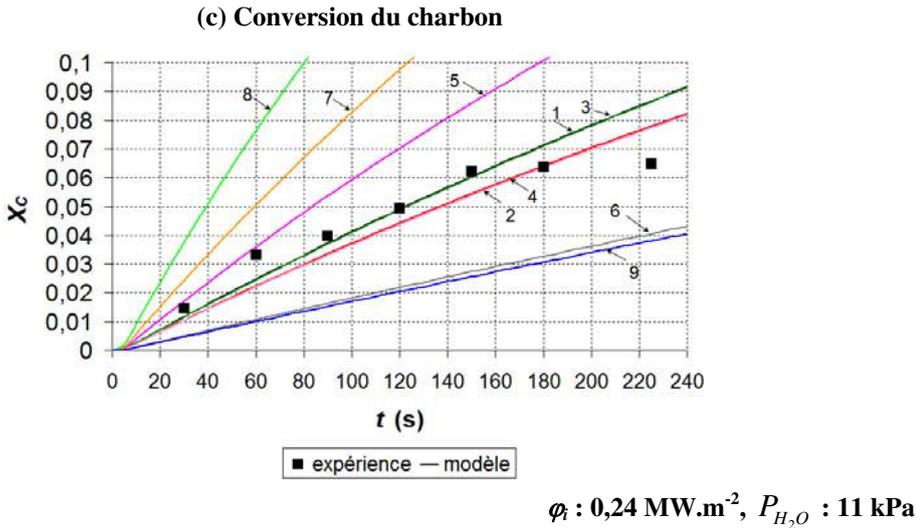


Figure III.20 : Comparaison modèle/expérience en vapogazéification

Les résultats du modèle révèlent la dispersion des valeurs selon la loi de vitesse de vapogazéification et les paramètres cinétiques associés. Cette dispersion peut être attribuée à la nature de la biomasse et aux conditions d'obtention du charbon. Elle peut également résulter du choix du modèle associé à la détermination des paramètres cinétiques de vapogazéification et de l'absence de caractérisation préalable du régime de réaction (régime limité par les transferts, etc.) par les auteurs.

Les paramètres cinétiques établis par Barrio et al. [2001 (i)] lors de l'étude de la vapogazéification de charbon de bouleau avec réaction d'ordre n permettent de reproduire les résultats expérimentaux obtenus au four à image. Dans les expériences de Barrio et al. [2001 (i)], le charbon de bois est obtenu après broyage (45 à 63×10^{-6} m) de cubes formé par la pyrolyse sous azote avec rampe de température de $24^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusque 1000°C . La gazéification est réalisée sous H_2O (5 à 100 kPa), H_2 (10 à 30 kPa) et N_2 , entre 750 et 950°C en suivant la perte de masse de l'échantillon en thermobalance. Le charbon est formé en conditions de pyrolyse lente par rapport à cette étude. Cependant, l'échantillon est porté à haute température (1000°C) avant la vapogazéification, de telle sorte que sa composition élémentaire et sa structure pourraient se rapprocher de celle d'échantillons formés dans nos conditions opératoires.

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus en couplant la pyrolyse et la vapogazéification ($\phi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}, P_{H_2O} : 11 \text{ kPa}$) sont comparés au modèle prenant en compte les deux réactions. Les équations du modèle de pyrolyse à approche eulérienne et celles du modèle de vapogazéification sont résolues conjointement. Les paramètres cinétiques définis dans le chapitre II sont utilisés pour décrire la pyrolyse du bois et ceux de Barrio et al. [2001 (i)] sont utilisés pour la vapogazéification du charbon. La conversion théorique de l'échantillon est représentée en fonction du temps sur la Figure III.21 et montre un accord satisfaisant avec la conversion expérimentale.

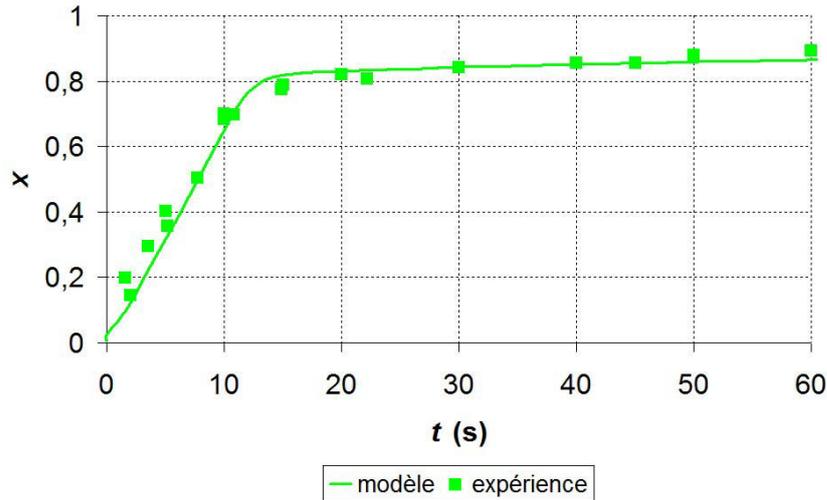


Figure III.21 : Conversion de l'échantillon en couplant la pyrolyse et la vapogazéification
 $\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$, $P_{H_2O} : 11 \text{ kPa}$

II.4.3.6 Etude de sensibilité du modèle de vapogazéification du charbon au four à image

Le Tableau III.10 présente les résultats de la sensibilité du modèle aux principaux paramètres physicochimiques (c.-à-d. la densité de flux incident φ_i , la pression partielle de vapeur d'eau P_{H_2O} , l'enthalpie de vapogazéification ΔH_g , la conductivité thermique effective λ_C via le diamètre des pores d_{pC} , la capacité calorifique C_{pC} , la masse volumique apparente ρ_C , la longueur initiale l_C et le diamètre d_C de l'échantillon). La valeur de chaque paramètre a été étudiée sur la plage d'incertitude du paramètre considéré ou dans une gamme des valeurs de la littérature. Les résultats comparés du modèle sont les temps nécessaires pour atteindre une conversion de l'échantillon de 0,1, 0,2 et 0,4 (respectivement $t(X_C=0,1)$, $t(X_C=0,2)$ et $t(X_C=0,4)$) et les températures correspondantes sur les faces non exposée (F_1) et exposée (F_2) au rayonnement. La première colonne dans le Tableau III.10 indique les résultats théoriques de référence pour les données utilisées jusqu'ici avec les paramètres cinétiques de vapogazéification de Barrio et al. [2001]. Les valeurs données entre parenthèses dans la première colonne correspondent aux données expérimentales. Les nombres donnés sous les temps et les températures indiquent l'écart en % par rapport à la référence.

Les colonnes 2 et 3 indiquent l'influence de la densité de flux incident φ_i . Les variations sont particulièrement sensibles sur la conversion de l'échantillon et, dans une moindre mesure, sur les températures sur les faces. La connaissance précise de la densité de flux incident est donc nécessaire pour déterminer, par le modèle, la conversion de l'échantillon au cours de la réaction. Les colonnes 4 et 5 montrent l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau P_{H_2O} . Les valeurs des paramètres sont proches de celles de la référence. L'influence de l'enthalpie de vapogazéification ΔH_g est présentée dans la colonne 6. Le passage de l'enthalpie de $1,07 \times 10^7 \text{ J.kg}^{-1}$ à 0 entraîne une augmentation sensible de la conversion de l'échantillon et des températures sur les faces. Les colonnes 7 et 8, et 9 et 10 indiquent l'influence respectivement de la masse volumique apparente ρ_C et de la conductivité thermique effective λ_C via le diamètre des pores d_{pC} . Ces paramètres influent tant sur la conversion de l'échantillon que sur les températures sur les faces. La valeur du diamètre des

pores d_{pC} est donc un paramètre sensible du modèle via la conductivité thermique effective. Les colonnes 11 et 12 montrent l'influence de la capacité calorifique C_{pC} . Sa variation modifie peu les valeurs des paramètres par rapport à celles de la référence. L'influence des dimensions de l'échantillon est présentée dans les colonnes 13 et 14 pour la longueur initiale l_C et dans les colonnes 15 et 16 pour le diamètre d_C de l'échantillon. Ces paramètres sont particulièrement sensibles sur la conversion de l'échantillon.

Il faut noter que l'étude de sensibilité met en avant le couplage marqué entre le bilan de matière et le bilan d'énergie. La conversion de l'échantillon est particulièrement sensible aux valeurs de la densité de flux incident φ_i , de la masse volumique apparente ρ_C , du diamètre des pores d_{pC} , de la longueur initiale l_C et du diamètre de l'échantillon d_C . Les valeurs de certains de ces paramètres (ρ_C , d_{pC} , d_C) peuvent varier au cours de la réaction et leur mesure en fonction du temps de réaction est difficile.

En conséquence, compte-tenu des incertitudes sur les paramètres physicochimiques du modèle, de la sensibilité du modèle aux paramètres physicochimiques et des erreurs expérimentales, la détermination de paramètres cinétiques de vapogazéification est particulièrement délicate. Finalement, les paramètres cinétiques de vapogazéification établis par Barrio et al. [2001 (i)] sont retenus dans cette étude étant donné qu'ils permettent de reproduire les résultats expérimentaux obtenus au four à image.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
φ_i	MW.m ⁻²	0,55	+10%	-10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P_{H_2O}	kPa	11	-	-	+10%	-10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΔH_g	J.kg ⁻¹	1,07 × 10 ⁷	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ρ_C	kg.m ⁻³	170	-	-	-	-	-	+15%	-15%	-	-	-	-	-	-	-	-
d_{pC}	µm	80	-	-	-	-	-	-	-	+20%	-20%	-	-	-	-	-	-
C_{PC}	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	420+2,09T _C - 6,85 × 10 ⁻⁴ T _C ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+10%	-10%	-	-	-	-
l_C	m	2 × 10 ⁻³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+10%	-10%	-	-
d_C	m	10 ⁻²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+10%	-10%
$t(X_C=0,1)$	s %	17,1 (23)	11,4 -33,3	25,7 50,3	17,1 0	17,1 0	14,2 -17,0	17,1 0	17,1 0	20,0 17,0	14,3 -16,4	17,1 0	17,1 0	20,0 17,0	17,1 0	17,1 0	17,1 0
$t(X_C=0,2)$	s %	37,1 (47)	25,7 -30,7	57,1 53,9	37,1 0	37,1 0	28,5 -23,2	40 7,8	34,3 -7,5	40,0 7,8	34,3 -7,5	40,0 7,8	37,1 0	42,9 15,6	34,3 -7,5	34,3 -7,5	42,8 15,4
$t(X_C=0,4)$	s %	100,0 (111)	65,7 -34,3	165,3 65,3	97,1 -2,9	105,7 5,7	77,1 -22,9	114,3 14,3	102,9 2,9	85,7 -14,3	120 20,0	103,0 3,0	98,9 -1,1	137,1 37,1	77,1 -22,9	97,1 -2,9	123 23,0
$T(X_C=0,1)(F_1)$	°C %	649 (756)	656 1,1	635 -2,2	649 0	648 -0,2	671 3,4	644 -0,8	636 -2,0	718 10,6	569 -12,3	648 -0,2	651 0,3	618 -4,8	691 6,5	659 1,5	636 -2,0
$T(X_C=0,1)(F_2)$	°C %	1128	1157 2,6	1097 -2,7	1128 0	1129 0,1	1149 1,9	1129 0,1	1134 0,5	1102 -2,3	1180 4,6	1128 0	1129 0,1	1132 0,4	1126 -0,2	1136 0,7	1126 -0,2
$T(X_C=0,2)(F_1)$	°C %	699 (772)	715 2,3	681 -2,6	701 0,3	697 -0,3	719 2,9	692 -1,0	694 -0,7	767 9,7	621 -11,2	704 0,7	701 0,3	663 -5,2	744 6,4	700 0,1	688 -1,6
$T(X_C=0,2)(F_2)$	°C %	1135	1167 2,8	1101 -3,0	1135 0	1135 0	1149 1,2	1136 0,1	1139 0,4	1109 -2,3	1189 4,8	1136 0,1	1135 0	1139 0,4	1132 -0,3	1142 0,6	1132 -0,3
$T(X_C=0,4)(F_1)$	°C %	806 (810)	826 2,5	786 -2,5	806 0	809 0	829 2,9	784 -2,7	791 -1,9	860 6,7	730 -9,4	809 0,4	812 0,7	766 -5,0	853 5,8	792 -1,7	785 -2,6
$T(X_C=0,4)(F_2)$	°C %	1140	1174 3,0	1104 -3,2	1140 0	1140 0,4	1150 0,9	1142 0,2	1143 0,3	1114 -2,3	1189 4,3	1140 0	1146 0,5	1144 0,4	1135 -0,4	1146 0,5	1138 -0,2

Tableau III.10 : Etude de sensibilité de différents paramètres

La première colonne est la référence ; les valeurs entre parenthèses correspondent aux données expérimentales ; un tiret dans les autres colonnes indique une valeur identique à cette colonne

Les nombres donnés sous les temps et les températures indiquent l'écart en % par rapport à la référence

III.5 Conclusion de l'étude de la vapogazéification du charbon

L'étude de la vapogazéification de charbon de bois réalisée au four à image a permis de reproduire les conditions thermiques d'un lit fluidisé en termes de densité de flux incident pour la formation du charbon par pyrolyse. En outre, les réactions en phase gazeuse dans le réacteur d'étude sont restreintes par la trempe in situ des gaz de gazéification.

L'étude de l'effet de la densité de flux incident (c.-à-d. indirectement de la température de l'échantillon) montre que les masses de gaz majoritaires (CO et H_2) et la conversion de l'échantillon augmentent avec la densité de flux incident et de façon quasi-linéaire en fonction du temps. Comme attendu, l'augmentation de la densité de flux incident favorise l'augmentation de la conversion de l'échantillon. Les masses de CH_4 et de HC ne semblent pas sensibles à la densité de flux incident. En conséquence, ces gaz minoritaires pourraient principalement être issus d'une pyrolyse du charbon alors que CO et H_2 sont formés par la réaction hétérogène entre le charbon et la vapeur d'eau.

L'observation de la surface des échantillons met en évidence l'effet de la vapeur d'eau sur la structure du charbon. Après seulement quelques secondes d'exposition au flux incident et à la vapeur d'eau, la surface présente de nombreux pores plus abondants avec apparition de phénomène de fracturation pénétrant l'échantillon.

L'étude de l'effet de la pression partielle de vapeur d'eau indique que les masses de gaz majoritaires (CO , H_2) et la conversion du solide augmentent avec la pression partielle de vapeur d'eau. Comme établi en faisant varier la densité de flux incident, les hydrocarbures ne sont pas sensibles à la pression partielle de vapeur d'eau.

L'étude de l'effet des conditions thermiques de formation du charbon par pyrolyse révèle que les masses de CO , H_2 et des hydrocarbures dégagés lors de la vapogazéification sont plus importantes à partir de l'échantillon formé à bas flux. Cela est attribué à la pyrolyse, dans les premiers instants, de l'échantillon, exposé en gazéification à une densité de flux plus élevé qu'en pyrolyse. Ce phénomène est également mis en avant par la variation sensible de la composition volumique en CH_4 et HC au cours du temps. En revanche, la conversion de l'échantillon ne permet pas de mettre en avant, dans la gamme opératoire considérée, un effet des conditions thermiques de formation du charbon sur la vapogazéification du charbon.

L'étude couplée de la pyrolyse et de la vapogazéification a mis en évidence que la conversion de l'échantillon est importante et rapide lors de la pyrolyse, puis réduite et lente au cours de la vapogazéification. Les matières volatiles sont émises en continu pendant la pyrolyse, sous la forme de jets depuis la surface exposée le rayonnement, ce qui limite le transfert externe de vapeur d'eau au charbon au cours de cette période. La pyrolyse rapide et la vapogazéification peuvent donc être considérées comme deux phénomènes découplés.

Les données expérimentales (masses de gaz, conversion du charbon et températures à la surface de l'échantillon en fonction du temps) sont comparées aux résultats d'un modèle de vapogazéification couplant bilans de matière et d'énergie. Au préalable, le régime de vapogazéification pour les expériences réalisées au four à image est précisé par le calcul de temps caractéristiques. Dans les conditions opératoires, le temps de gazéification intrinsèque est significativement supérieur aux temps de transfert de chaleur et de matière. Cependant, les échantillons réagissent dans des conditions où existent de forts gradients thermiques internes.

Compte tenu de l'abondance des paramètres cinétiques de la littérature et du manque, à notre connaissance, de synthèse comparant les paramètres cinétiques, il a paru pertinent de confronter les résultats expérimentaux à ceux du modèle sur la base des paramètres cinétiques de la littérature, afin d'identifier ceux en accord avec notre travail. La vitesse intrinsèque de vapogazéification est représentée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood ou par une simple loi d'ordre n . En première approximation, l'effet de structure n'est pas considéré dans la

vitesse de vapogazéification dans la mesure où l'évolution de la structure lors des expériences au four à image n'est pas représentative de celle des échantillons plongés dans un lit fluidisé (phénomène d'attrition, etc.).

L'étude de sensibilité du modèle de vapogazéification du charbon révèle que la détermination des paramètres cinétiques est délicate à partir de nos résultats expérimentaux étant donné les incertitudes sur les paramètres physicochimiques du modèle et les erreurs expérimentales. Les paramètres cinétiques établis par Barrio et al. [2001 (i)] lors de l'étude de la vapogazéification de charbon de bouleau avec réaction d'ordre n permettent finalement de reproduire les différents résultats expérimentaux obtenus au four à image. Enfin, les résultats du modèle de pyrolyse couplé à celui de vapogazéification montrent un accord satisfaisant avec la conversion expérimentale de l'échantillon.

III.6 Nomenclature

a		paramètre de modèle de pore
A		facteur préexponentiel
b		paramètre de modèle de pore
B		paramètre de modèle de pore
BM		bilan de matière
C_p	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	capacité calorifique
d	m	diamètre
D	$kg.s^{-1}$	débit massique
$D_{H_2O-N_2}$	$m^2.s^{-1}$	coefficient de diffusion
e		porosité
E	$J.mol^{-1}$	énergie d'activation
f		fraction molaire
h	$W.m^{-2}.K^{-1}$	coefficient de transfert thermique
I	W	puissance
J		critère d'optimisation
k		constante de vitesse
k'	$m.s^{-1}$	coefficient de transfert de matière
l	m	longueur caractéristique
m	kg	masse
M	$kg.mol^{-1}$	masse molaire
n		ordre de réaction
p		paramètre de modèle de pore
P	Pa	pression
Q	$m^3.s^{-1}$	débit volumique
r	s^{-1}	vitesse de réaction
r_g	$kg.s^{-1}$	vitesse de réaction
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	constante des gaz parfaits (8,314)
S	m^2	surface
t	s	temps
T	K	température
u	$m.s^{-1}$	vitesse
x	m	abscisse
X		conversion
Z	m^{-1}	coefficient d'extinction

Lettres grecs

α		réflectivité
ΔH	$J.kg^{-1}$	enthalpie de réaction
ε		émissivité
φ_i	$W.m^{-2}$	densité de flux incident
ϕ		paramètre structurel
λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	conductivité thermique
μ	Pa.s	viscosité dynamique
ρ	$kg.m^{-3}$	masse volumique apparente
σ	$W.m^{-2}.K^{-4}$	constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8}$)

Indice

atm	atmosphérique
carbone	carbone
C	charbon
CB	colonne d'eau
CO	monoxyde de carbone
f	exposition au flux incident
g	gazéification
G	gaz
H ₂	hydrogène
H ₂ O	eau
L	gaine chauffante
m	micropore
M	pénètre la surface de l'échantillon
MD	transfert de matière interne
ME	transfert de matière interne
N ₂	azote
P	pore
PT	pénétration thermique
r	rayonnement intraparticulaire
R	réacteur
TE	transfert thermique externe
x	mol de carbone dans le charbon
y	mol d'hydrogène dans le charbon
z	mol d'oxygène dans le charbon
∞	milieu ambiant

Exposant

0	initial
f	final
i	intrinsèque
S	saturation

Nombre adimensionnel

<i>Re</i>	nombre de Reynolds
<i>Sc</i>	Nombre de Schmidt
<i>Sh</i>	nombre de Sherwood

Chapitre IV
Craquage thermique des vapeurs formées
par la pyrolyse

Sommaire

Chapitre IV	125
IV.1 Objectifs	127
IV.1.1 Craquage thermique homogène des vapeurs.....	127
IV.1.2 Craquage thermique hétérogène des vapeurs.....	128
IV.2 Etude du craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse.....	129
IV.2.1 Matériels et méthodes	129
IV.2.1.1 Principe général du dispositif expérimental et du réacteur de craquage.....	129
IV.2.1.2 Pyrolyse en réacteur tubulaire.....	130
IV.2.1.3 Craquage homogène en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux.....	130
IV.2.1.4 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits	131
IV.2.1.5 Description des matériaux utilisés	132
IV.2.1.6 Formules de calcul	132
IV.2.2 Résultats expérimentaux	134
IV.2.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats	134
IV.2.2.2 Effet de la température de craquage.....	135
IV.2.3 Modélisation du craquage thermique homogène en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux.....	139
IV.2.3.1 Choix du schéma cinétique de craquage thermique homogène	139
IV.2.3.2 Détermination des constantes cinétiques de craquage thermique homogène ..	140
IV.2.4 Conclusion partielle sur l'étude du craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse	144
IV.3 Etude du craquage thermique hétérogène des vapeurs formées par la pyrolyse.....	146
IV.3.1 Matériels et méthodes	146
IV.3.1.1 Principe général du dispositif expérimental.....	146
IV.3.1.2 Pyrolyse en réacteur tubulaire.....	146
IV.3.1.3 Craquage hétérogène au four à image.....	146
IV.3.1.4 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits	148
IV.3.1.5 Description des matériaux utilisés	148
IV.3.1.6 Formules de calcul	149
IV.3.2 Résultats expérimentaux	149
IV.3.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats	149
IV.3.2.2 Expériences préliminaires	150
IV.3.2.3 Effet de la température de l'olivine.....	151
IV.3.2.4 Effet de la vapeur d'eau	157
IV.3.2.5 Effet de la surface d'olivine	159
IV.3.2.6 Effet de la fatigue de l'olivine.....	161
IV.3.3 Modélisation du craquage thermique hétérogène au four à image	163
IV.3.3.1 Etude de la distribution des temps de séjour dans le réacteur de craquage par mécanique des fluides numérique	163
IV.3.3.2 Hypothèses de travail	166
IV.3.3.3 Bilan de matière	167
IV.3.3.4 Constantes cinétiques de craquage thermique hétérogène et intervalles de confiance	167
IV.3.3.5 Comparaison des paramètres cinétiques à ceux de la littérature.....	168
IV.3.4 Comparaison des contributions des réactions de craquage thermique homogène et hétérogène des vapeurs.....	170
IV.4 Conclusion de l'étude du craquage thermique des vapeurs	170
Nomenclature	173

IV.1 Objectifs

Dans le réacteur de gazéification de Güssing, les vapeurs, formées par la pyrolyse du bois alors entouré d'olivine, sont craquées sous l'effet de la température. Le craquage thermique des vapeurs résultent d'une part de réactions homogènes en phase gazeuse, d'autre part de réactions hétérogènes à la surface de fines d'olivine. Les produits formés par le craquage sont majoritairement des gaz (H_2 , CO , CO_2 , C_1 - C_3). Afin de déterminer les constantes cinétiques associées aux réactions de craquage, deux dispositifs expérimentaux sont utilisés pour découpler et caractériser indépendamment les réactions de craquage thermique homogène et hétérogène. La phase de craquage thermique est également découplée de celle de pyrolyse.

IV.1.1 Craquage thermique homogène des vapeurs

De nombreux travaux de la littérature portent sur l'étude cinétique du craquage thermique homogène de vapeurs formées par la pyrolyse de bois [Diebold 1985] [Liden et al. 1988] [Borosan et al. 1989 (i)] [Cozzani et al. 1995] [Lédé 2000] [Fagbemi 2001] [Rath et Staudinger 2001] [Morf et al. 2002] [Broust 2003] [Baumlin et al. 2005] [Baumlin 2006 (ii)] et de ses constituants [Antal 1983] [Baumlin 2006 (ii)]. Les valeurs des paramètres cinétiques de craquage sont fonction :

- de la nature du bois (par exemple, peuplier [Liden et a. 1988], hêtre [Baumlin et al. 2005], etc.),
- des paramètres de pyrolyse (lente [Borosan et al. 1989 (i)], rapide [Lédé 2000], etc.),
- du réacteur de craquage (réacteur tubulaire [Rath et Staudinger 2001], réacteur cyclone [Broust 2003], etc.),
- de la nature du gaz vecteur (vapeur d'eau [Diebold 1985], argon [Baumlin 2006 (ii)], etc.)
- de l'étude du craquage séparément à la pyrolyse ([Baumlin 2006 (ii)], etc.) ou dans le même réacteur ([Liden et al. 1988] [Lédé 2000], etc.),
- du modèle associé à leur détermination (le réacteur piston présentant certaines difficultés en termes de distributions de température et de temps de séjour [Baumlin 2006 (ii)], etc.).

Dans la gamme de température du réacteur de Güssing (850°C environ), les études portant sur le craquage thermique homogène ne dégagent pas de consensus sur la valeur de la constante de vitesse de craquage des vapeurs. A titre d'exemple, à ce niveau de température, l'écart est d'un facteur 100 entre les données de Cozzani et al. [1995] et celles de Lédé [2000]. En outre, l'effet de la vapeur d'eau sur les mécanismes de craquage thermique homogène des vapeurs n'est pas établi clairement dans la littérature.

Dans cette étude, les expériences de craquage thermique homogène ont été menées dans un Réacteur Parfaitement Auto-Agité par jets gazeux (RPAA), de température et de composition uniformes en phase gazeuse, sur des vapeurs de pyrolyse produites dans un réacteur tubulaire. La procédure retenue est celle développée au laboratoire par Baumlin [2005] [2006 (ii)]. Les vapeurs produites par la pyrolyse au réacteur tubulaire sont principalement primaires au sens de la classification de Milne et al. [1998] et leur rendement et leur composition recoupent celles obtenues au four à image en pyrolyse rapide (annexe II.11). Cela permet de justifier, pour une part, l'usage du réacteur tubulaire pour la production de vapeurs représentatives de celles formées par les réactions primaires en conditions thermiques de pyrolyse rapide.

L'effet de la température de craquage sur les rendements en vapeurs condensables et en gaz, et sur la composition du gaz à la sortie du RPAA est étudié, à temps de séjour moyen constant des matières volatiles dans le RPAA. L'analyse est complétée par la mesure de la teneur en eau des vapeurs condensables de pyrolyse et de craquage, afin de distinguer la part d'eau de la part de vapeurs organiques dans les vapeurs condensables. Les paramètres cinétiques du craquage thermique homogène des vapeurs organiques sont calculés pour un schéma à une réaction, puis comparés aux données de la littérature. Une part de cette étude a donné lieu à une communication [Authier et al. 2009 (iii)].

IV.1.2 Craquage thermique hétérogène des vapeurs

Des études antérieures ont également été menées pour déterminer l'effet de l'olivine sur le craquage thermique hétérogène des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse [Rapagna et al. 2000] [Courson et al. 2002] [Swierczynski 2004] [Corella et al. 2004] [Rauch et al. 2004] [Devi et al. 2005 (i) à (iv)] [Sturzenegger et al. 2006] [Pecho 2007] [Kuhn et al. 2008 (i) (ii)] [Pecho et al. 2008] [El-Rub et al. 2008]. Ces travaux ont principalement été effectués sur des composés modèles (par exemple, méthane, toluène, naphthalène) fortement dilués dans des gaz (par exemple, Ar, N₂, H₂O, H₂, CO, CO₂, O₂, H₂S), et non pas à partir de vapeurs réelles formées par pyrolyse. En outre, dans les dispositifs expérimentaux, la température de la phase gazeuse au sein du réacteur de craquage est celle de l'olivine, ce qui induit l'étude couplée des réactions de craquage thermique homogènes et hétérogènes.

Dans cette étude, les expériences de craquage thermique hétérogène ont été réalisées en plaçant, au premier foyer du four à image, un échantillon d'olivine exposé au rayonnement concentré et à un courant de vapeurs primaires produites par pyrolyse dans les mêmes conditions que pour l'étude du craquage thermique homogène. La température moyenne de la phase gazeuse dans le réacteur de craquage est significativement inférieure à celle de l'échantillon d'olivine exposé au rayonnement (effet de trempe), ce qui permet l'étude sélective du craquage hétérogène. Cette approche d'étude de réactions hétérogènes est tout à fait originale dans la littérature. Les objectifs de l'étude expérimentale consiste à déterminer l'effet des paramètres ci-dessous sur le rendement et la composition du gaz à la sortie du réacteur, et l'état de surface de l'olivine :

- température de l'olivine,
- atmosphère (N₂, H₂O),
- surface de l'olivine (variation du diamètre de l'échantillon),
- fatigue de l'olivine.

Les paramètres cinétiques du craquage hétérogène rapportés à l'unité de surface apparente d'olivine sont calculés pour un schéma à une réaction, puis comparés aux données de la littérature. Finalement, les contributions des réactions homogènes et hétérogènes au cours du craquage thermique des vapeurs sont comparées.

IV.2 Etude du craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse

IV.2.1 Matériels et méthodes

IV.2.1.1 Principe général du dispositif expérimental et du réacteur de craquage

Les expériences de craquage thermique homogène sont menées dans un Réacteur Parfaitement Auto-Agité par jets gazeux (RPAA), de température et de composition uniformes en phase gazeuse, sur des vapeurs produites par pyrolyse dans un réacteur tubulaire, à partir de sciure sèche de chêne (Figure IV.1). Développé par David et Matras [1975], le réacteur de craquage, dimensionné par Baumlin [2006 (ii)], est adapté à l'étude de réactions rapides à haute température [Baumlin et al. 2005]. Le gaz d'agitation, introduit par des injecteurs judicieusement placés, obéit aux critères suivants :

- les jets doivent entraîner tout le volume gazeux du réacteur (le nombre de recyclages internes doit être important),

- chaque jet doit être libre (c.-à-d. non confiné) et turbulent,

- la vitesse du jet en sortie de tuyère doit être inférieure à celle du son.

Ces critères (c.-à-d. limite des jets libres, limite de turbulence et limite sonique) se traduisent par la définition d'une gamme de débit d'agitation de fonctionnement en fonction de la température de travail et des caractéristiques des injecteurs et du réacteur (Figure IV.2). En outre, le rapport du rayon de la sphère équivalente du RPAA au diamètre d'injecteur au doit être supérieur à 10. Le gaz d'agitation doit également être préchauffé à la température du RPAA pour que la température de la phase gazeuse soit uniforme dans le RPAA.

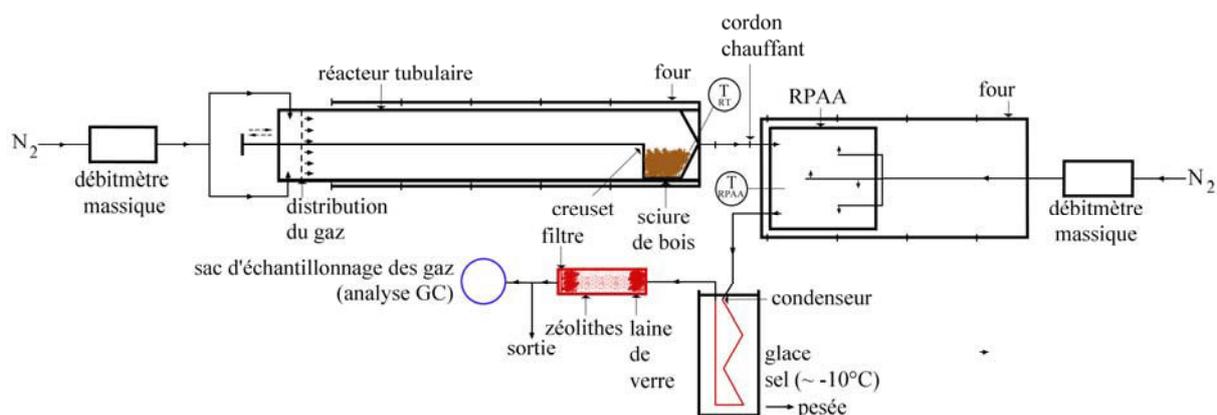


Figure IV.1 : Schéma de principe (non à l'échelle) du montage d'étude du craquage thermique homogène des vapeurs

Dans un premier temps, la distribution des produits de pyrolyse et la composition du gaz de pyrolyse sont déterminées en couplant le réacteur tubulaire aux dispositifs de récupération des produits de pyrolyse. Dans un second temps, l'étude du craquage thermique homogène est réalisée, en associant en série les deux réacteurs et le dispositif de récupération des produits, selon un protocole expérimental établi par Baumlin [2006 (ii)]. Le réacteur tubulaire permet alors de produire, par pyrolyse d'une masse donnée de sciure de chêne, des

matières volatiles entraînées dans le RPAA dans lequel les vapeurs sont craquées à plus haute température. A la sortie du RPAA, les vapeurs condensables et les gaz sont recueillis.

IV.2.1.2 Pyrolyse en réacteur tubulaire

Le réacteur tubulaire est celui utilisé lors de l'étude de la pyrolyse (cf. section II.2.2). Le gaz vecteur est N_2 dont le débit en pyrolyse est fixé à $1,6 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $2,7 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$). La température du gaz vecteur, mesurée au niveau de la surface de l'échantillon, vaut 550°C . Cette température et la position du creuset contenant l'échantillon au cours de la pyrolyse permettent de minimiser le craquage des vapeurs dans le réacteur tubulaire. Le temps de pyrolyse (c.-à-d. d'émission de matières volatiles par l'échantillon) est de quatre minutes environ.

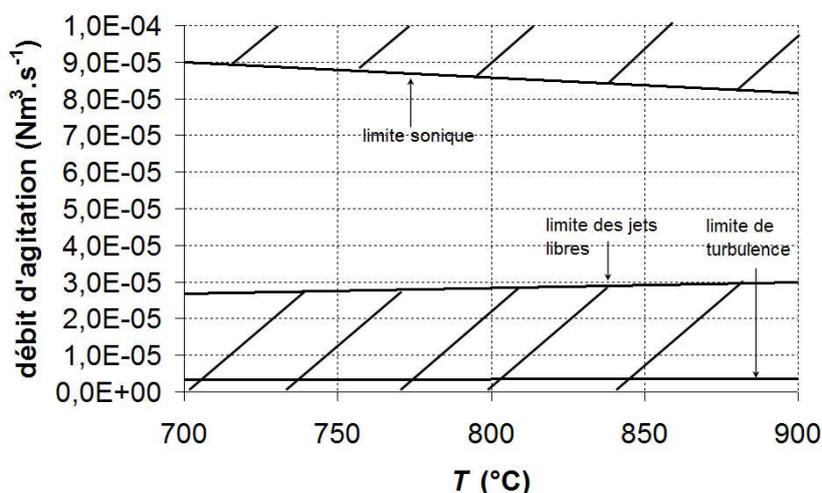


Figure IV.2 : Domaine de fonctionnement du RPAA alimenté en azote établi selon les critères retenus par Baumlin [2006 (ii)]

IV.2.1.3 Craquage homogène en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux

En aval du réacteur de pyrolyse, les vapeurs, introduites dans un RPAA (cylindre de diamètre $5 \times 10^{-2} \text{ m}$, hauteur : $4 \times 10^{-2} \text{ m}$, volume utile : $78 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ [Baumlin 2006 (ii)]) subissent un craquage thermique homogène à pression atmosphérique. Le tube de jonction (longueur : 10^{-1} m) entre les réacteurs de pyrolyse et de craquage est entouré d'un cordon chauffant (Horst GmbH) maintenu à 400°C . Le RPAA en acier réfractaire est placé dans un four (Hermann-Moritz, 3200 W). Les matières volatiles sont entraînées à l'entrée du RPAA par les jets distribués par quatre injecteurs (Figure IV.3). Dans un tube central (longueur : $3,3 \times 10^{-2} \text{ m}$, diamètre externe : $3,2 \times 10^{-3} \text{ m}$), deux orifices (diamètre : $4 \times 10^{-4} \text{ m}$) produisent deux jets de directions opposées dans le même plan. Deux autres tubes (longueur : $2,3 \times 10^{-2} \text{ m}$), 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 [Baumlin 2006 (ii)]. Le gaz d'agitation est préchauffé à la température par passage dans un tube (longueur : $6 \times 10^{-1} \text{ m}$, diamètre : $6 \times 10^{-3} \text{ m}$) placé dans le four du RPAA. Son débit est ajusté (dans la gamme $3,6$ à $6,0 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$) pour maintenir constant le temps de séjour moyen des matières volatiles dans le RPAA.

Le temps de séjour moyen des matières volatiles dans le RPAA est défini selon :

$$\tau = \frac{V_{RPAA}}{Q_{N_2}(T_{RPAA})} \quad (IV.1)$$

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

Q_{RT} : débit de gaz vecteur dans le réacteur tubulaire

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

Etant donné que les gaz formés par pyrolyse sont dilués dans le gaz vecteur (> 95% mol.), leur débit est négligé par rapport au débit total de gaz vecteur. Le temps de séjour moyen du gaz dans le RPAA τ vaut 0,3 s pour nos expériences.

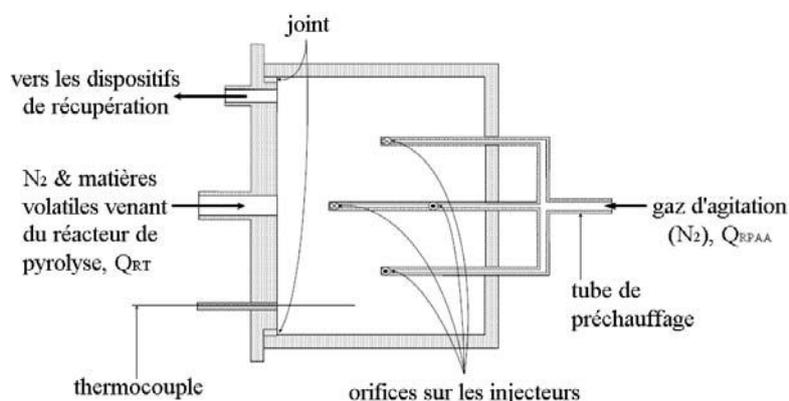


Figure IV.3 : Schéma de principe du RPAA [Baumlin 2006 (ii)]

L'étanchéité du RPAA est assurée par un joint (Garlock Sealing Technology, Cetigraph, $50 \times 58 \times 3,2 \cdot 10^{-3}$ m) (Figure IV.3). Un courant d'azote est également introduit autour du couvercle, à l'extérieur du réacteur, pour limiter, aux hautes températures, l'oxydation du graphite contenu dans le joint. Le couvercle est fixé au réacteur par six vis en acier réfractaire.

La température dans le RPAA est mesurée par un thermocouple (type K) placé à $1,5 \times 10^{-2}$ m du couvercle (Figure IV.3). La température du four est commandée par un régulateur de température (EroElectronics, type MKS).

IV.2.1.4 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits

Les dispositifs de récupération des produits (vapeurs condensables et gaz) en aval du réacteur sont identiques à ceux utilisés au réacteur tubulaire (section II.2.2). Les gaz sont collectés dans un sac d'échantillonnage pendant toute la durée de l'expérience (4 min environ). Pour la détermination de leur masse après pyrolyse et craquage, les vapeurs condensables sont collectées dans un serpentin métallique plongé dans un mélange de glace et d'eau salée (-10°C), tandis que les aérosols et une fraction des vapeurs sont piégés dans une cartouche (longueur : $1,5 \times 10^{-1}$ m, diamètre : $2,5 \times 10^{-2}$ m) garnie de laine de verre, de zéolithes (Siliporite G5 P $1,6 \times 10^{-3}$ m) et d'un filtre (Whatman GF/A $1,6 \times 10^{-6}$ m). Pour l'analyse de la teneur en eau des vapeurs condensables par la méthode de Karl Fischer (Radiometer Analytical, TIM550, ASTM E203), les serpentins métalliques sont remplacés par un tube à essai contenant un solvant approprié pour l'analyse (Hydranal Medium K) dans lequel les vapeurs se condensent. Le détail du protocole d'étude est précisé en annexe IV.1.

IV.2.1.5 Description des matériaux utilisés

Les expériences de craquage thermique homogène sont réalisées avec de la sciure de chêne (granulométrie : 50 à 500×10⁻⁶ m) séchée à l'étuve à 105°C et dont la composition élémentaire est portée dans le Tableau II.4. La masse initiale de sciure sèche de chêne introduite dans le creuset est comprise entre 0,5 et 1 g environ.

IV.2.1.6 Formules de calcul

En pyrolyse, le rendement massique en produits est défini par rapport à la masse de l'échantillon introduit dans le creuset, soit :

$$Y_j^0 = \frac{m_j^0}{m_B^0} \quad (IV.2)$$

Avec j : charbon (C), gaz (G), vapeurs condensables contenant l'eau (VC), eau (H₂O), vapeurs organiques hors eau (VO)

A la sortie du RPAA, pour l'ensemble pyrolyse et craquage, le rendement massique en produits est défini par :

$$Y_j^S = \frac{m_j^S}{m_B^0} \quad (IV.3)$$

Les rendements en vapeurs organiques sont obtenus à partir de ceux en vapeurs condensables et en eau, selon :

$$Y_{VO}^0 = Y_{VC}^0 - Y_{H_2O}^0 \quad (IV.4)$$

$$Y_{VO}^S = Y_{VC}^S - Y_{H_2O}^S \quad (IV.5)$$

Les bilans de matière théoriques pour l'ensemble pyrolyse et craquage sont finalement définis par :

$$Y_G^0 + Y_{VC}^0 + Y_C^0 = 1 \quad (IV.6)$$

$$Y_G^S + Y_{VC}^S + Y_C^0 = 1 \quad (IV.7)$$

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

$$X_{VO} = \frac{m_{VO}^0 - m_{VO}^S}{m_{VO}^0} = 1 - \frac{Y_{VO}^S}{Y_{VO}^0} \quad (IV.8)$$

Un pseudo-rendement en gaz produit dans le RPAA est également défini. Ce critère permet de déterminer l'évolution, en fonction de la température, des gaz effectivement produits par les réactions dans le RPAA, selon :

$$Y_i' = \left(\frac{f_i^S Y_G^S}{M_G^S} - \frac{f_i^0 Y_G^0}{M_G^0} \right) \frac{1}{Y_{VC}^0} \quad (IV.9)$$

$$\text{Avec } M_G^0 = \sum_i f_i^0 M_i \quad \text{et} \quad M_G^S = \sum_i f_i^S M_i \quad (IV.10)$$

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

f_i^0 : fraction molaire de gaz i produit par la pyrolyse

f_i^S : fraction molaire de gaz i à la sortie du RPAA (hors N₂)

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

La composition molaire des gaz produits par les réactions de craquage dans le RPAA (f_i') est déduite du calcul de Y_i' , selon :

$$f_i' = \frac{Y_i'}{\sum_i Y_i'} \quad (\text{IV.11})$$

IV.2.2 Résultats expérimentaux

IV.2.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats

L'effet de la température de craquage (700 à 900°C) sur la composition de la phase gazeuse et sur les rendements en gaz et en vapeurs condensables est étudié, à temps de séjour moyen des matières volatiles constant dans le RPAA (0.3 s). L'étude de l'effet de la température de craquage est déterminante pour la détermination de paramètres cinétiques de craquage (type loi d'Arrhenius).

Quelques résultats obtenus (annexe IV.2) sont portés dans le Tableau IV.1. Les rendements en produits de craquage (Y_j^S), les bilans de matière et la composition molaire du gaz à la sortie du RPAA (f_i^S) sont portés dans le Tableau IV.1 pour les valeurs extrêmes de température de référence (c.-à-d. 700 et 900°C). En pyrolyse, les données du Tableau IV.1 correspondent aux valeurs moyennes et écarts-types obtenus pour la température de référence de 550°C dans le réacteur tubulaire.

Les interprétations associées aux résultats expérimentaux présentées dans les paragraphes suivants essaient de tenir compte de l'écart au bilan de matière théorique et des incertitudes expérimentales.

		pyrolyse		craquage ($\tau : 0,3$ s)			
T_{RT}	°C	550		T_{RPAA}	°C	700	900
Y_G^0	% mas.	$4 \pm 0,5$		Y_G^S	% mas.	28	42
Y_{VC}^0	% mas.	63 ± 3		Y_{VC}^S	% mas.	42	24
Y_C^0	% mas.	25 ± 3		Y_C^0	% mas.	25	25
bilan de matière	% mas.	92 ± 3				95	91
$Y_{H_2O}^0$	% mas.	23 ± 1		$Y_{H_2O}^S$	% mas.	25	22
Y_{VO}^0	% mas.	40 ± 3		Y_{VO}^S	% mas.	17	2
f_{CO}^0	% mol.	$63,2 \pm 0,2$		f_{CO}^S	% mol.	52,8	46,7
$f_{CO_2}^0$	% mol.	$16,0 \pm 0,8$		$f_{CO_2}^S$	% mol.	11,2	11,1
$f_{H_2}^0$	% mol.	$3,8 \pm 0,8$		$f_{H_2}^S$	% mol.	21,1	26,9
$f_{CH_4}^0$	% mol.	$15,1 \pm 0,7$		$f_{CH_4}^S$	% mol.	9,2	9,8
$f_{C_2H_6}^0$	% mol.	$0,7 \pm 0,5$		$f_{C_2H_6}^S$	% mol.	1,1	0,5
$f_{C_2H_4}^0$	% mol.	$0,7 \pm 0,2$		$f_{C_2H_4}^S$	% mol.	3,8	4,1
$f_{C_2H_2}^0$	% mol.	0		$f_{C_2H_2}^S$	% mol.	0,4	0,7
$f_{C_3H_8}^0$	% mol.	$0,5 \pm 0,3$		$f_{C_3H_8}^S$	% mol.	0,4	0,2

Tableau IV.1 : Tableau des résultats de pyrolyse et de craquage thermique homogène

IV.2.2.2 Effet de la température de craquage

IV.2.2.2.1 Rendements en produits et conversion des vapeurs organiques

Les rendements en gaz et en vapeurs condensables en fonction de la température de craquage sont portés sur la Figure IV.4 (a). Dans la gamme de températures de craquage (700-900°C), le rendement en gaz augmente (de 0,25 à 0,48 environ) et celui de vapeurs condensables diminue (de 0,48 et 0,18 environ).

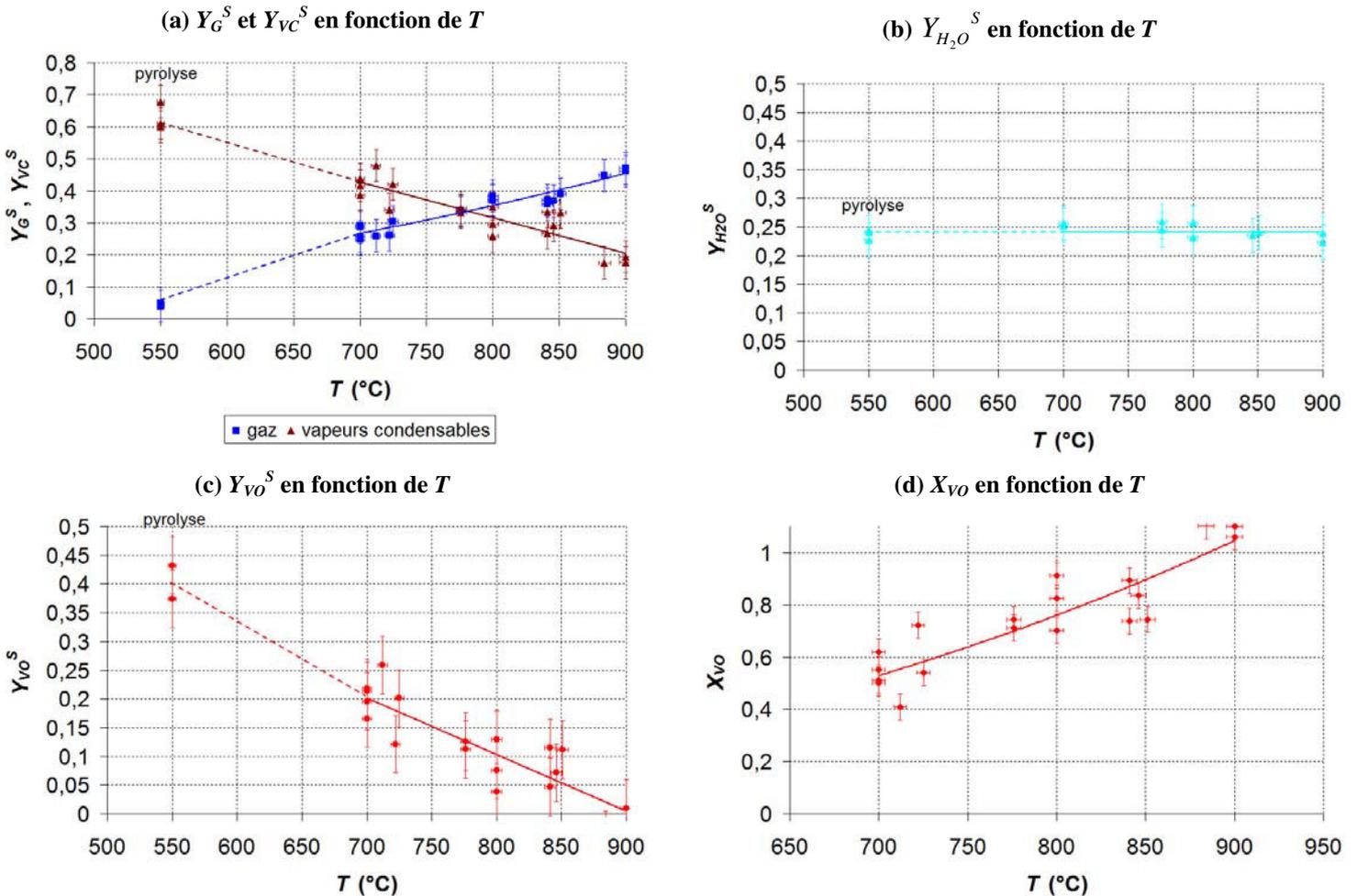


Figure IV.4 : Craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse en fonction de la température de craquage (τ : 0,3 s)

Un résultat notable est que le rendement en eau ne varie pas sensiblement avec la température de craquage (Figure IV.4 (b)), ce qui pourrait résulter de la formation majoritaire de l'eau par l'étape de pyrolyse. La part d'eau est soustraite de la part de vapeurs condensables (Equation IV.5) pour identifier le rendement en vapeurs organiques présenté sur la Figure IV.4 (c). Au-delà de 850°C, la valeur du rendement en vapeurs organiques se situe dans le domaine des erreurs expérimentales (liées à la pesée des éléments du montage, à l'analyse de la teneur en eau etc.).

La conversion des vapeurs organiques en fonction de la température de craquage est donnée sur la Figure IV.4 (d). Dans la gamme de températures et pour le temps de séjour étudié, la conversion varie entre 0,5 et 1 environ. De par l'écart au bilan de matière théorique, la conversion est cependant supérieure à 1 pour une température de craquage de 900°C. Des phénomènes de condensation/maturation des vapeurs organiques sont mis en évidence au cours du craquage par le dépôt mineur de coke (< 0,5 % de la masse initiale de l'échantillon de bois, déterminé en frottant la paroi interne du RPAA après un essai) en forme de feuillets sur la paroi interne du RPAA (Figure IV.5). Cependant, la condensation/maturation des vapeurs organiques est difficilement quantifiable par pesées sur les éléments du montage.

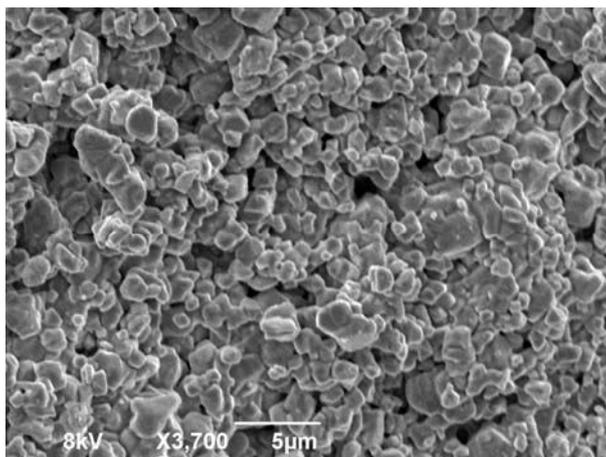


Figure IV.5 : Cliché au MEB du dépôt de coke formé sur les parois du RPAA

IV.2.2.2.2 Composition des gaz produits

La composition molaire des gaz produits dans le RPAA (f_i') en fonction de la température de craquage est tracée sur les Figures IV.6 (a) et (b). L'évolution de composition du gaz de craquage est mineure dans le domaine de températures étudié. Le pourcentage molaire de H₂ (30 % environ) est significativement plus élevé que dans le gaz de pyrolyse (4 % environ) (Figure IV.6 (a)). Le pourcentage molaire de CH₄ diminue dans le gaz de craquage par rapport à la pyrolyse, et celui de HC augmente. Les pseudo-rendements en gaz en fonction de la température sont portés sur les Figures IV.6 (c) et (d). Les espèces gazeuses formées par les réactions dans le RPAA sont principalement CO, CO₂, H₂ et CH₄.

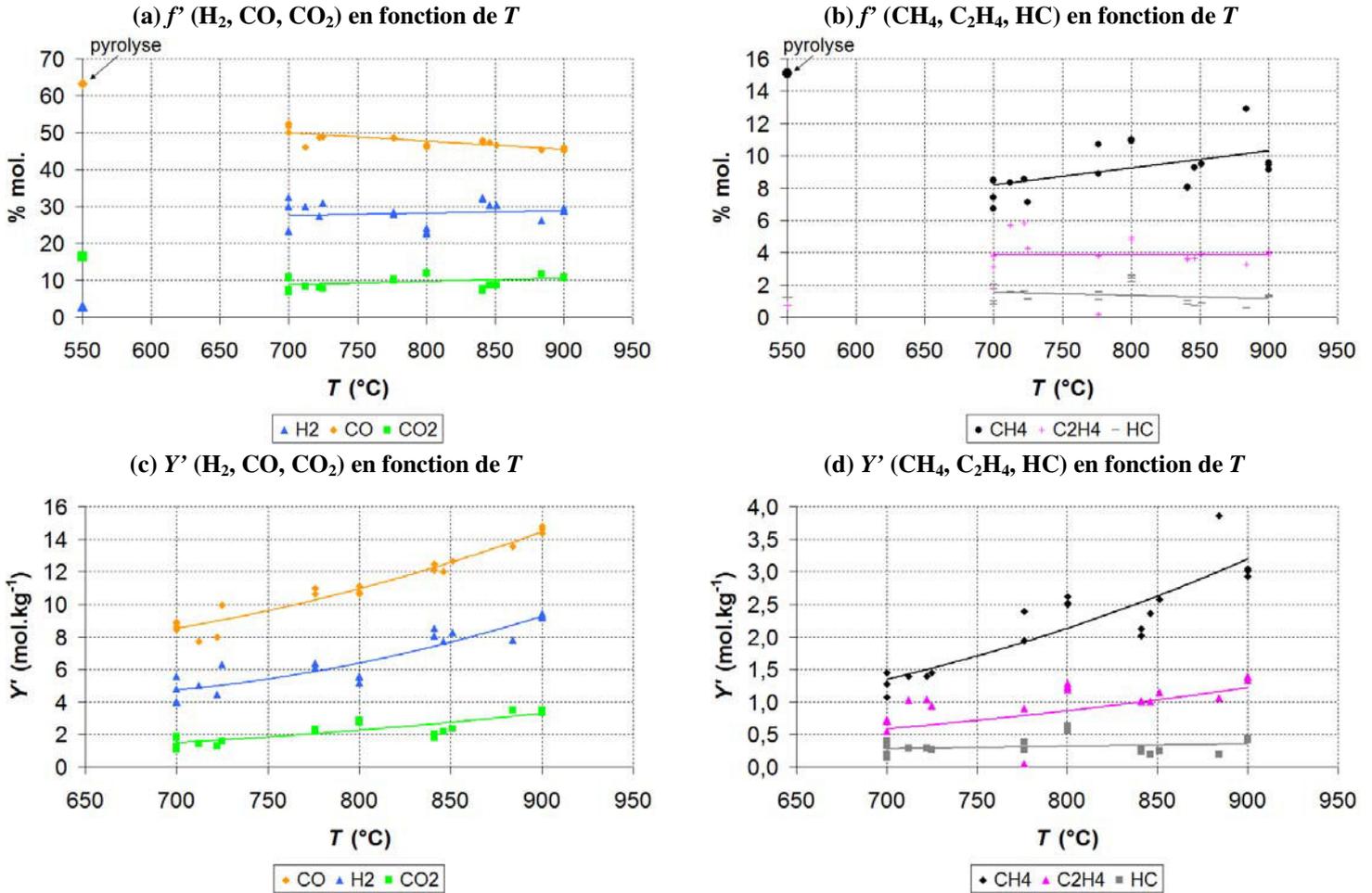


Figure IV.6 : Craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse (τ : 0,3 s)

IV.2.2.2.3 Discussion de l'effet des conditions opératoires

L'évolution des rendements en gaz et en vapeurs condensables en fonction de la température de craquage est d'un même ordre de grandeur que celle obtenue par Baumlin [2006 (ii)], à partir de vapeurs formées par la pyrolyse de sciure de hêtre. A ce titre, Baumlin [2006 (ii)] rapporte que, entre 700 et 900°C et à temps de séjour de 0,3 s dans le RPAA, le rendement en gaz augmente (de 0,30 à 0,50 environ) et que celui en vapeurs condensables diminue (de 0,35 à 0,20 environ). La composition de la phase gazeuse est également relativement similaire à celle obtenue par Baumlin [2006 (ii)], ou par Van Rossum et al. [2007] (CO : 45%, H_2 : 27%, CO_2 : 6%, CH_4 : 15% à 790°C).

Dans nos essais, le rendement en eau étant constant en sortie du RPAA et l'échantillon préalablement séché, l'eau contenue dans les vapeurs condensables peut être considérée comme principalement formée au cours de la pyrolyse, par réactions de déshydratation. La variation mineure du rendement en eau au cours du craquage thermique homogène est également observée par Doat et Déglise [1982], Boroson et al. [1989 (i)] et Dufour [2007].

En pyrolyse, le rendement massique en vapeurs primaires (c.-à-d. dérivées de la pyrolyse entre 400 et 600°C des constituants du bois [Milne et al. 1998]) atteint 0,60 à 0,70. Leur craquage thermique homogène à 900°C conduit à la formation majoritaire de gaz, et à celle minoritaire ($< 0,05$) de vapeurs réfractaires (c.-à-d. de composés hydrocarbonés et polyaromatiques) [Catherin 2006] [Li et Suzuki 2009]. A ce niveau de température, un

catalyseur est généralement nécessaire pour la conversion des vapeurs organiques dont la masse molaire augmente également avec la sévérité du craquage (couple température/temps de séjour), conduisant à la formation de coke [Catherin 2006].

Par exemple, Vassilatos et al. [1990] montrent que le rendement en indène et naphthalène (c.-à-d. composés réfractaires) augmentent significativement entre 800 et 900°C alors que, dans le même temps, le rendement en vapeurs condensables décroît. Temps de séjour et températures élevés augmentent donc la conversion des vapeurs mais conduisent à la formation de composés réfractaires plus difficiles à éliminer par voies thermique et catalytique. La quantification de ces composés requiert des méthodes fines d'analyse de type GC/MS [Milne et al. 1998] [Dufour 2007].

Le résultat du craquage thermique homogène est lié aux trois variables température, temps de séjour et pression (totale et partielle). Notre étude a porté sur l'effet de la température, en maintenant constant le temps de séjour.

Les effets complémentaires du temps de séjour et de la vapeur d'eau au cours du craquage en RPAA ont été particulièrement étudiés par Baumlin [2006 (ii)] et Catherin [2006], à partir de vapeurs formées par la pyrolyse de sciure de hêtre. Entre 700 et 940°C, Baumlin [2006 (ii)] et Catherin [2006] observent un effet mineur du temps de séjour sur la conversion des vapeurs condensables et sur la composition du gaz de craquage, pour un temps de séjour moyen compris entre 0,3 et 1 s. Baumlin [2006 (ii)] montre que l'ajout de vapeur d'eau dans le gaz d'agitation du RPAA augmente légèrement le rendement en gaz (de 0,05 environ) et diminue celui en vapeurs condensables, au-dessus de 900°C particulièrement. Dans le même temps, cet ajout de vapeur d'eau augmente le pourcentage molaire de H₂ (de 20-30% à 35-40%) et diminue celui de CO (de 50 à 40-50%) dans le gaz produit dans le RPAA. Les pourcentages de CO₂ et de HC ne sont pas sensiblement modifiés.

A notre connaissance, l'effet de la vapeur d'eau sur le craquage thermique homogène des vapeurs de pyrolyse-gazéification n'est pas clairement établi dans la littérature. L'ajout de vapeur d'eau lors du craquage réduirait la formation de composés réfractaires, favoriserait la formation de phénol au détriment d'autres composés oxygénés [Milne et al. 1998] mais serait sans effet significatif sur la conversion des composés réfractaires (par exemple, naphthalène, toluène et benzène) [Jess 1996 (i) (ii)]. En reformage de mélanges d'hydrocarbures, la vapeur d'eau est principalement utilisée pour abaisser la pression partielle des hydrocarbures (les pressions élevées favorisant la formation de composés aromatiques et de coke, et les faibles pressions l'obtention de gaz). En outre, l'étude expérimentale et théorique (par le modèle radicalaire Konnov [Konnov et al. 2003]) du reformage du méthane (T : 1200°C, τ : 2 s) a montré que la vapeur d'eau présenterait même un effet inhibiteur sur la conversion du méthane [Dufour 2007]. L'effet mineur de la vapeur d'eau sur la pyrolyse du méthane est également mis en avant par Gordon [1948].

Enfin, il a été montré sur le pilote de Güssing que la conversion de la vapeur d'eau dans le réacteur de gazéification est inférieure à 10% [Hofbauer et Rauch 2001]. Dans les conditions de fonctionnement du réacteur, son rôle est donc limité sur le plan chimique. Cependant, la vapeur d'eau a comme effet bénéfique sa bonne conductivité thermique, améliorant les conditions de transfert thermique.

IV.2.2.2.4 Comparaison de la composition du gaz à l'équilibre thermodynamique

La composition du gaz en sortie du RPAA en fonction de la température est comparée à celle de l'équilibre thermodynamique (annexe III.4) sur la Figure IV.7. Les conditions

d'entrée du modèle thermodynamique (c.-à-d. définition des moles de C (1,0), H (2,5) et O (1,2)) sont relatives à la composition élémentaire des matières volatiles à l'entrée du RPAA, calculées à partir des compositions élémentaires de l'échantillon sec initial et du charbon et du rendement en charbon en pyrolyse. Les produits gazeux formés dans l'approche thermodynamique sont H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O, et le résidu est constitué de carbone pur.

Seuls les gaz permanents sont portés sur la Figure IV.7 (c.-à-d. que les fractions théoriques de C et H₂O dans les produits ne sont pas représentées). Dans la gamme de température (700-900°C), la composition expérimentale du gaz diffère sensiblement de celle de l'équilibre thermodynamique. Cela pourrait résulter de la faible valeur du temps de séjour dans le RPAA (τ : 0,3 s), insuffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

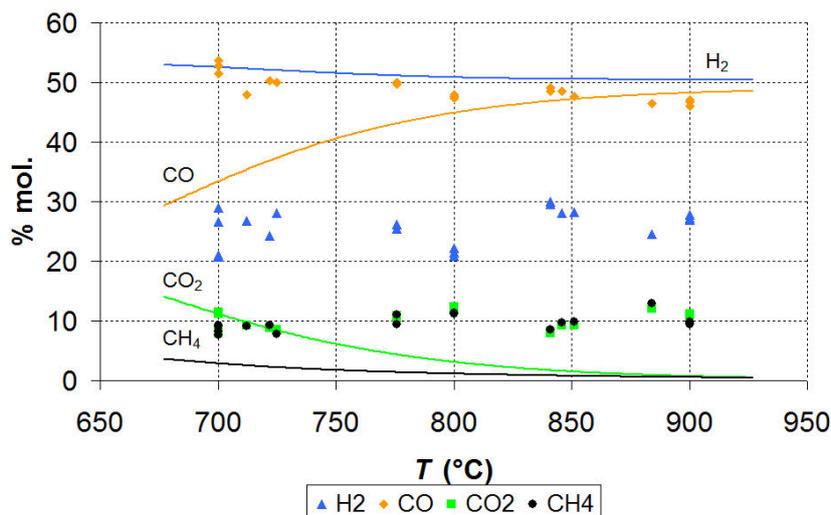


Figure IV.7 : Comparaison de la composition du gaz en sortie du RPAA (points) à celle de l'équilibre thermodynamique (ligne continue)

IV.2.3 Modélisation du craquage thermique homogène en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux

A partir des résultats expérimentaux de craquage thermique homogène, les paramètres cinétiques (c.-à-d. facteur préexponentiel et énergie d'activation) associées à un schéma de craquage avec prédiction de la composition de la phase gazeuse sont déterminés.

IV.2.3.1 Choix du schéma cinétique de craquage thermique homogène

Les schémas réactionnels globaux rendant compte du craquage thermique homogène des vapeurs en gaz et de leur possible évolution en composés plus réfractaires ont été analysés par Baumlin [2006 (ii)]. Un schéma de craquage à deux voies parallèles (Figure IV.8) a été retenu pour la modélisation du craquage thermique, l'une formant des vapeurs réfractaires, l'autre formant des gaz, avec réactions de premier ordre par rapport aux vapeurs organiques [Antal 1983] [Diebold 1985] [Baumlin 2006 (ii)]. Le schéma de craquage à deux voies parallèles a permis de représenter de façon satisfaisante l'évolution des rendements en produits avec la température (annexe IV.3). Cependant, dans nos conditions opératoires, la voie de formation des vapeurs réfractaires peut être négligée par rapport à celle de formation des gaz. En effet, les vapeurs réfractaires, bien que d'une importance majeure en

gazéification, sont minoritaires (quelques % massiques) par rapport aux gaz formés, et difficilement quantifiables expérimentalement par pesées.

Il convient de noter que les paramètres cinétiques de Baumlin et al. [2006 (ii)] obtenus en RPAA ont été déterminés en considérant le craquage des vapeurs condensables (c.-à-d. vapeurs organiques et eau) ce qui explique l'écart par rapport aux résultats obtenus dans cette étude. Notamment, aux températures les plus élevées (1050°C environ), le rendement en vapeurs condensables à la sortie du RPAA mesuré par Baumlin [2006 (ii)] est de 0,20 environ pour un temps de séjour de 0,3 s. Ces dernières ont été majoritairement attribuées aux vapeurs réfractaires alors que nos mesures montrent que les vapeurs condensables sont constituées principalement d'eau après craquage thermique homogène à 900°C (τ : 0,3 s).

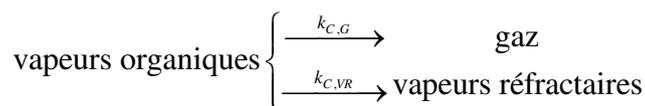


Figure IV.8 : Schéma de craquage à deux voies parallèles

Un schéma global de craquage des vapeurs organiques à une réaction est alors utilisé (Figure IV.9). Compte-tenu de la variation mineure de composition de gaz de craquage avec la température de craquage, des pseudo-coefficients stœchiométriques constants sont utilisés pour représenter la composition de la phase gazeuse (Tableau IV.2). Ces coefficients (g_i) correspondent à la composition massique des gaz produits dans le RPAA et sont déterminés à partir de la composition molaire moyenne des gaz formés par les réactions de craquage dans le RPAA (annexe IV.2).

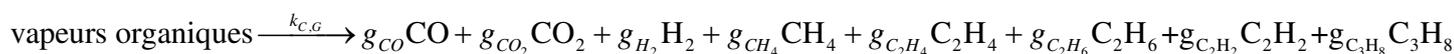


Figure IV.9 : Schéma global de craquage (g_i : kg de gaz i par kg de gaz total)

g_{CO}	g_{CO_2}	g_{H_2}	g_{CH_4}	$g_{C_2H_6}$	$g_{C_2H_4}$	$g_{C_2H_2}$	$g_{C_3H_8}$
$0,635 \pm 0,004$	$0,199 \pm 0,010$	$0,027 \pm 0,004$	$0,069 \pm 0,010$	$0,012 \pm 0,004$	$0,051 \pm 0,016$	$0,005 \pm 0,004$	$0,003 \pm 0,002$

Tableau IV.2 : Pseudo-coefficients stœchiométriques associés aux gaz produits dans le RPAA en craquage thermique homogène

Ecarts-types déterminés à partir de l'ensemble des points expérimentaux (τ : 0,3 s, T_{RPAA} : 700-900°C)

IV.2.3.2 Détermination des constantes cinétiques de craquage thermique homogène

IV.2.3.2.1 Hypothèses de travail

Les caractéristiques du bilan de matière écrit au niveau du réacteur de craquage sont les suivantes :

- le bilan de matière est écrit en régime stationnaire [Baumlin 2006 (ii)],
- la composition et la température de la phase gazeuse sont uniformes dans le réacteur,
- seul le craquage des vapeurs organiques est considéré dans le réacteur (c.-à-d. que les interactions avec le gaz de pyrolyse et la vapeur d'eau sont négligées),

-un schéma global de craquage à une réaction de premier ordre par rapport aux vapeurs organiques est considéré (Figure IV.9).

IV.2.3.2.2 Bilan de matière

Le bilan de matière sur les vapeurs organiques et le gaz (Figure IV.9) dans le RPAA s'écrit :

$$\dot{M}_{VO}^0 - k_{C,G}\tau\dot{M}_{VO}^S = \dot{M}_{VO}^S \quad (IV.12)$$

$$\dot{M}_G^0 + k_{C,G}\tau\dot{M}_{VO}^S = \dot{M}_G^S \quad (IV.13)$$

Avec $k_{C,G}$: constante de craquage homogène suivant la loi d'Arrhenius (s^{-1})

\dot{M} : débit massique ($kg.s^{-1}$)

Les débits massiques de production des vapeurs organiques et de gaz dans le RPAA s'expriment alors selon :

$$\dot{M}_{VO}^S = \frac{\dot{M}_{VO}^0}{1 + k_{C,G}\tau} \quad (IV.14)$$

$$\dot{M}_G^S = \dot{M}_G^0 \left(1 + \frac{k_{C,G}\tau}{1 + k_{C,G}\tau} \frac{\dot{M}_{VO}^0}{\dot{M}_G^0} \right) \quad (IV.15)$$

Les rendements théoriques en vapeurs organiques et en gaz sont déduits du bilan de matière selon :

$$Y_{VO}^S = \frac{\int_0^{t_f} \dot{M}_{VO}^S dt}{m_B^0} = \frac{Y_{VO}^0}{1 + k_{C,G}\tau} \quad (IV.16)$$

$$Y_G^S = \frac{\int_0^{t_f} \dot{M}_G^S dt}{m_B^0} = Y_G^0 \left(1 + \frac{k_{C,G}\tau}{1 + k_{C,G}\tau} \frac{Y_{VO}^0}{Y_G^0} \right) \quad (IV.17)$$

La constante de craquage peut être calculée à partir du bilan de matière sur les vapeurs organiques :

$$k_{C,G} = \frac{Y_{VO}^0 - Y_{VO}^S}{Y_{VO}^S \tau} \quad (IV.18)$$

Le bilan de matière sur les gaz conduit également à la constante de craquage :

$$k_{C,G} = \frac{\chi}{(1 - \chi)\tau} \quad (IV.19)$$

Avec :

$$\chi = \frac{Y_G^0}{Y_{VO}^0} \left(\frac{Y_G^S}{Y_G^0} - 1 \right) \quad (IV.20)$$

Le bilan de matière sur les vapeurs organiques et sur les gaz devrait mener à la même valeur de constante de craquage $k_{C,G}$. Les paramètres cinétiques sont simplement obtenus à partir d'une représentation d'Arrhenius (c.-à-d que le tracé de $\ln(k_{C,G})$ en fonction de $1/T$ doit être une droite de pente $-E_{C,G}/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A_{C,G})$).

IV.2.3.2.3 Constantes cinétiques de craquage thermique homogène et intervalles de confiance

Les représentations d'Arrhenius de la constante de vitesse obtenue par bilans de matière sur les vapeurs organiques et les gaz sont représentées sur la Figure IV.10. Les paramètres cinétiques obtenus à partir des deux représentations sont du même ordre de grandeur étant donné que les droites de régression ont une pente et une ordonnée à l'origine proches. Les paramètres cinétiques moyens de craquage thermique homogène sont portés dans le Tableau IV.3. Les intervalles de confiance des paramètres de la droite au seuil de confiance de 90 % sont également calculés (annexe IV.4).

La comparaison des rendements théoriques en vapeurs organiques et en gaz, calculés selon les équations (IV.12) et (IV.13), aux rendements expérimentaux montre que le modèle permet de reproduire l'évolution des rendements en fonction de la température (Figure IV.11). Les pseudo-rendements en gaz expérimentaux et théoriques en fonction de la température sont portés sur les Figures IV.12 (a) et (b). Dans nos conditions opératoires, un pseudo-coefficient stœchiométrique constant (Tableau IV.2) permet finalement de représenter l'évolution des pseudo-rendements en gaz en fonction de la température.

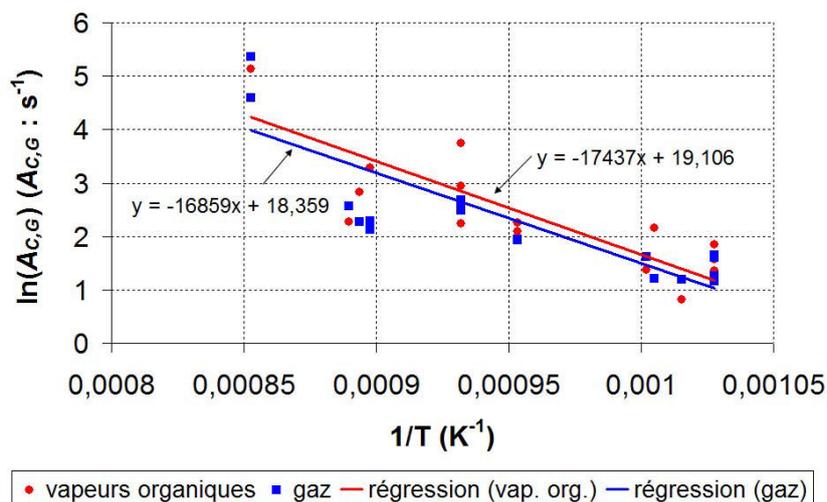


Figure IV.10 : Représentation d'Arrhenius pour la détermination des paramètres cinétiques de craquage thermique homogène à partir des vapeurs organiques et des gaz ($\tau : 0,3$ s)

$E_{C,G}$ (J.mol ⁻¹)	Intervalle de confiance à 90%	$A_{C,G}$ (s ⁻¹)	Intervalle de confiance à 90%
145000	135000-155000	$2,0 \times 10^8$	$5,9 \times 10^7$ - $6,6 \times 10^8$

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques de craquage thermique homogène

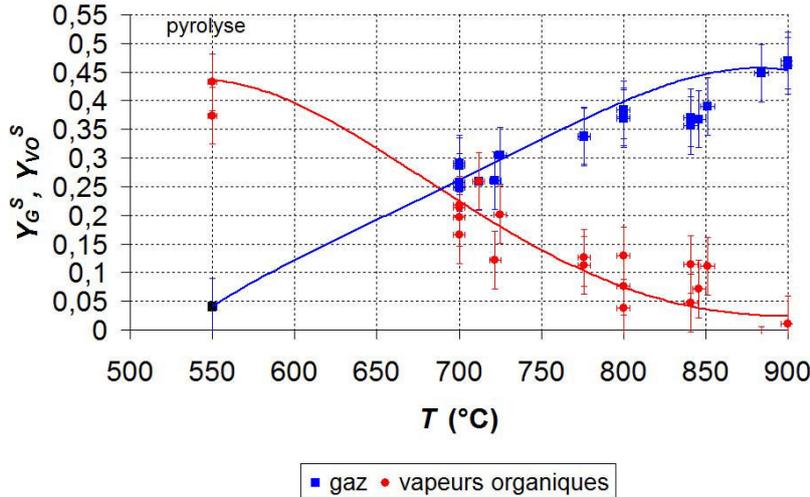
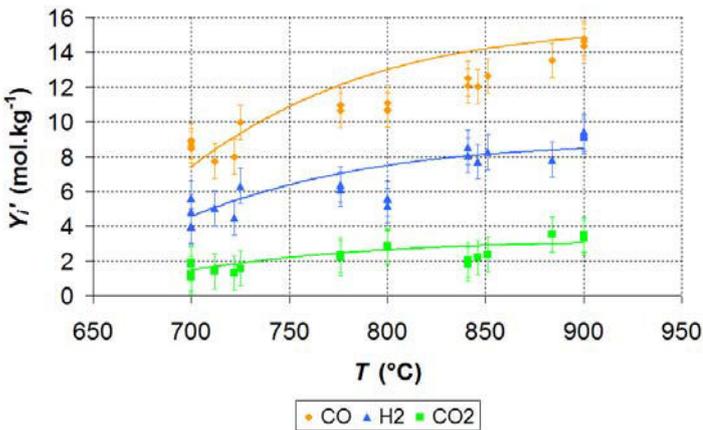


Figure IV.11 : Rendements expérimentaux et théoriques en gaz totaux et en vapeurs organiques en sortie du RPAA en fonction de la température (τ : 0,3 s)

(a) Y' (CO, H₂, CO₂) en fonction de T



(b) Y' (CH₄, C₂H₄, HC) en fonction de T

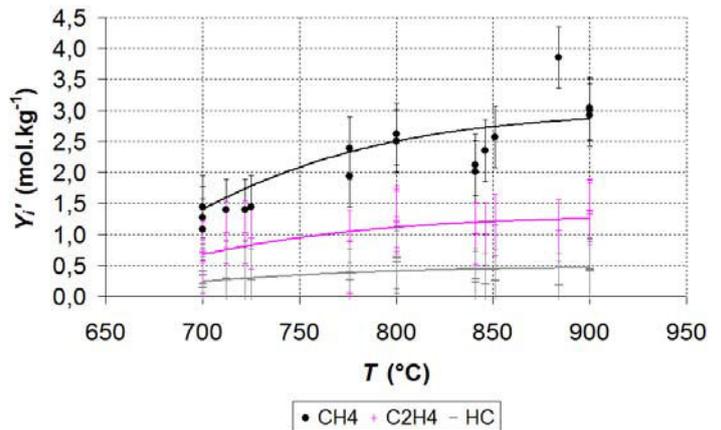


Figure IV.12 : Pseudo-rendements en gaz expérimentaux et théoriques en fonction de la température (τ : 0,3 s)

IV.2.3.2.4 Comparaison aux paramètres cinétiques de la littérature

Le temps caractéristique de la réaction permet de comparer les paramètres cinétiques sur la base d'un critère ayant un sens physique simple à appréhender. Les paramètres cinétiques de craquage thermique homogène sont comparés à ceux de la littérature (annexe IV.5) sur la base du temps caractéristiques de la réaction défini selon :

$$t_{G,C} = \frac{1}{k_{C,G}} \quad (IV.21)$$

Hormis pour les paramètres établis par Cozzani et al. [1995] et Fagbemi et al. [2001], les temps caractéristiques sont d'un même ordre de grandeur et diminuent avec la température (Figure IV.13). Les paramètres cinétiques de Baumlin et al. [2005] obtenus en RPAA ayant été calculés en considérant le craquage des vapeurs condensables (c.-à-d. vapeurs organiques et eau), un écart est observé par rapport aux valeurs des paramètres cinétiques obtenues dans cette étude. La réaction globale de craquage est, dans notre étude, de premier ordre par

rapport aux vapeurs organiques alors que l'ordre est rapporté aux vapeurs condensables dans les travaux de Baumlin [2005] [2006 (ii)].

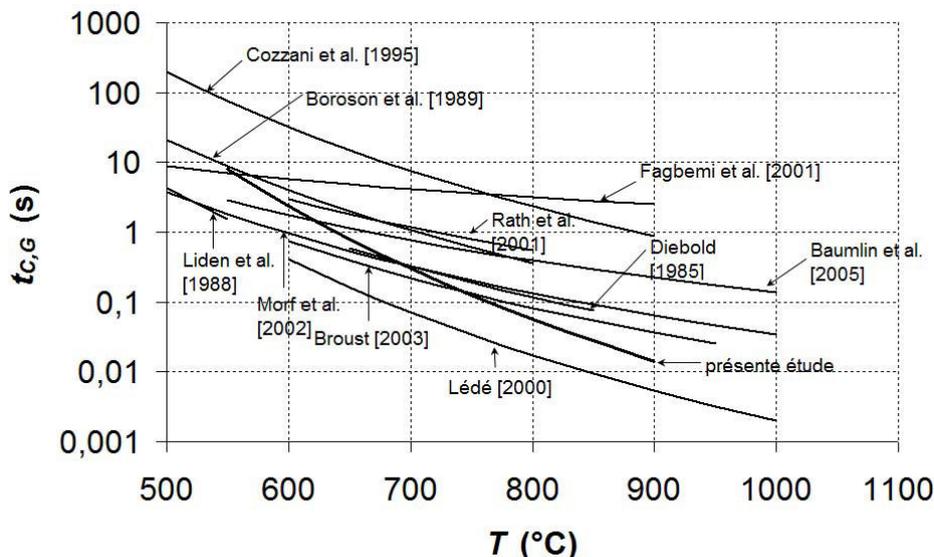


Figure IV.13 : Temps caractéristique de craquage thermique homogène en fonction de la température
Les courbes sont limitées aux domaines de température où ont travaillé les auteurs

IV.2.4 Conclusion partielle sur l'étude du craquage thermique homogène des vapeurs formées par la pyrolyse

Les expériences de craquage thermique homogène sont menées dans un réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA), de température et composition uniformes en phase gazeuse.

L'effet de la température de craquage (700-900°C) sur la composition de la phase gazeuse et sur les rendements en gaz et en vapeurs condensables est étudié, à temps de séjour des matières volatiles constant dans le RPAA (τ : 0.3 s). Dans la gamme de températures de craquage, le rendement en gaz augmente et celui de vapeurs condensables diminue. Un résultat notable est que le rendement en eau ne varie pas sensiblement avec la température de craquage, ce qui pourrait résulter de la formation majoritaire de l'eau par l'étape de pyrolyse. Des phénomènes de condensation/maturation des vapeurs organiques sont mis en évidence au cours du craquage par le dépôt mineur de coke en forme de feuilletés sur la paroi interne du RPAA.

L'évolution de composition du gaz de craquage est mineure dans le domaine de températures étudié. Le pourcentage molaire de H_2 (30 % environ) est significativement plus élevé que dans le gaz de pyrolyse (4 % environ). Les espèces formées par les réactions dans le RPAA sont principalement CO , CO_2 , H_2 et CH_4 . Par ailleurs, les données de la littérature indiquent que, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, le rôle de la vapeur d'eau est limité sur le plan chimique.

A partir des résultats expérimentaux de craquage thermique homogène, les paramètres cinétiques (c.-à-d. facteur préexponentiel et énergie d'activation) sont déterminés. Un schéma global de craquage des vapeurs organiques à une réaction est utilisé. Compte-tenu de la variation mineure de composition de gaz de craquage avec la température de craquage, des pseudo-coefficients stœchiométriques constants sont utilisés pour représenter la composition

de la phase gazeuse. Les paramètres cinétiques obtenus à partir des bilans de matière sur les gaz et les vapeurs organiques sont du même ordre de grandeur et permettent de représenter l'évolution des rendements en produits en fonction de la température.

IV.3 Etude du craquage thermique hétérogène des vapeurs formées par la pyrolyse

IV.3.1 Matériels et méthodes

IV.3.1.1 Principe général du dispositif expérimental

Les expériences de craquage hétérogène sont réalisées en plaçant, au premier foyer du four à image, un échantillon d'olivine exposé au rayonnement concentré et à un flux de vapeurs supposées primaires produites par pyrolyse dans les mêmes conditions que pour l'étude du craquage thermique homogène (Figure IV.14). Afin de favoriser l'uniformisation de la température de la phase gazeuse et de la concentration des matières volatiles dans le réacteur de craquage, le fluide est agité par jets gazeux au moyen d'un tube percé d'orifices (cf. section IV.3.3.1). Ainsi, la température moyenne de la phase gazeuse dans le réacteur d'étude est significativement inférieure à celle du solide catalytique exposé au rayonnement (effet de trempe), ce qui permet l'étude sélective du craquage hétérogène. Cette approche d'étude de réactions hétérogènes est tout à fait originale dans la littérature. Une démarche analogue de découplage des réactions homogènes et hétérogènes a été proposée pour l'étude de l'oxydation catalytique du méthane [Barbé et al. 1994] sans toutefois maîtrise de la température à la surface du catalyseur chauffé par une résistance ni effet de trempe sévère au sein du réacteur.

Dans un premier temps, la distribution des produits de pyrolyse et la composition du gaz de pyrolyse sont déterminées en couplant le réacteur tubulaire aux dispositifs de récupération des produits de pyrolyse. Dans un second temps, l'étude du craquage thermique hétérogène est réalisée, en associant en série les deux réacteurs et le dispositif de récupération des produits (Figure IV.14).

IV.3.1.2 Pyrolyse en réacteur tubulaire

Le réacteur de pyrolyse suit le même principe de fonctionnement que celui utilisé pour l'étude du craquage thermique homogène. L'espace disponible au four à image a nécessité de rendre le système de pyrolyse plus compact. Pour ce faire, le réacteur tubulaire en acier inoxydable (longueur : 6×10^{-1} m, diamètre intérieur : $2,2 \times 10^{-2}$ m) est simplement entouré d'un fil chauffant tressé (Horst GmbH) et de laine de céramique. La température du fil chauffant est commandée par un régulateur thermique. Un thermocouple (type K) mesure la température (T_{RT}) du gaz vecteur à la surface de l'échantillon dans le réacteur tubulaire. Les matières volatiles formées en pyrolyse sont entraînées par le gaz vecteur (N_2) dont le débit ($1,6 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ soit $2,7 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est régulé par un débitmètre massique (Brooks Instrument 5850 S).

IV.3.1.3 Craquage hétérogène au four à image

Le tube de jonction (longueur : 2×10^{-1} m, diamètre interne : 2×10^{-3} m) entre le réacteur tubulaire et le réacteur de craquage est entouré d'un fil chauffant (Horst GmbH) pour le maintien d'une température (T_L : 300°C environ) évitant la condensation des vapeurs. Un

générateur de vapeur d'eau est présent sur le montage (Figure IV.14). Le dosage précis d'eau est réalisé grâce à une pompe asservie à un débitmètre massique (Brooks Instrument, Flowmega 5881). La vaporisation de l'eau mélangée au gaz vecteur est réalisée dans un bloc inox calorifugé (Serv'Instrumentation) équipé de deux crayons chauffants et d'une sonde de température (type Pt100) ($T_E \sim T_L$) associée à un régulateur. Le mélange de vapeur d'eau et d'azote généré est relié au tube de jonction entre les réacteurs.

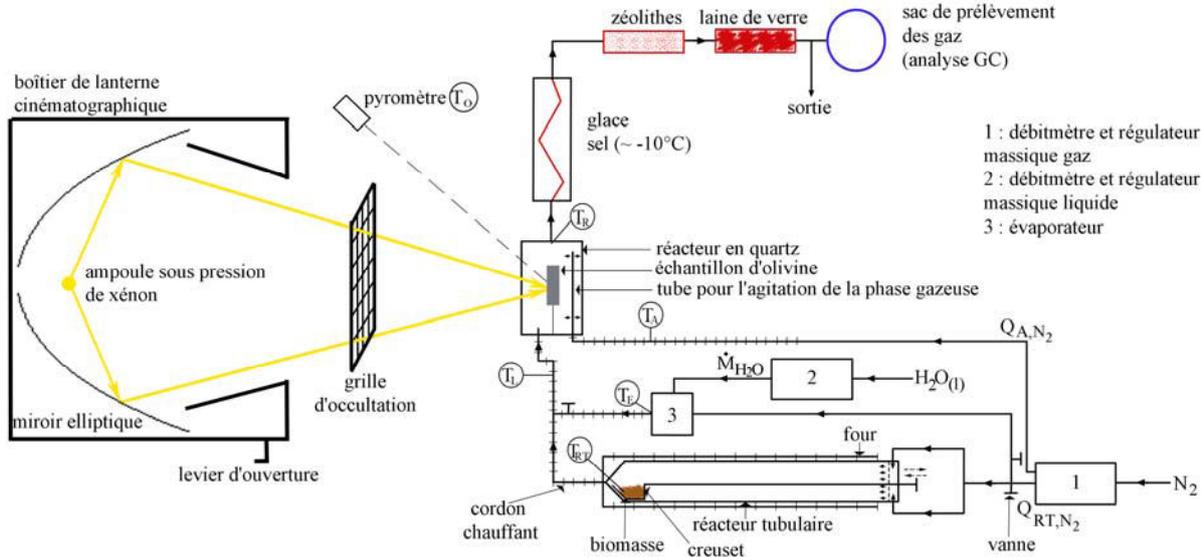


Figure IV.14 : Schéma de principe (non à l'échelle) du montage d'étude du craquage thermique hétérogène des vapeurs

Les matières volatiles pénètrent dans le réacteur de craquage constitué de deux parties métalliques entre lesquelles est placé un réacteur cylindrique vertical en quartz avec évasements (hauteur : 5×10^{-2} m, diamètre intérieur : 3×10^{-2} m, diamètre extérieur : 5×10^{-2} m, épaisseur de la paroi : $1,5 \times 10^{-3}$ m). L'étanchéité de l'ensemble est assurée par deux joints circulaires en graphite. L'échantillon d'olivine est placé sur un support métallique (c.-à-d. une aiguille en inox de 5×10^{-4} m de diamètre) à l'intérieur du réacteur. Sa température de surface (T_0) est mesurée par pyrométrie optique (Ircan Modline 3, modèle 3G-99C15-0-0-0-1, gamme spectrale $1,5$ à $1,6 \times 10^{-6}$ m). La valeur de la température à la surface est ajustée via l'occlusion et l'intensité du redresseur de courant, réglée par un potentiomètre dont la variation, dans une gamme de 105 à 140 A, permet le contrôle fin de la température de surface. La température de la phase gazeuse en sortie de réacteur (T_R), supposée égale à la température à l'intérieur, est mesurée au moyen d'un thermocouple (type K) isolé du rayonnement. Le débit d'agitation (N_2) dans le réacteur est fixé à $1,5 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ (soit $2,5 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). La description du tube d'agitation est détaillée dans la section IV.3.3.1.

Concernant la mesure de température, de par la réflectivité non-nulle de l'olivine, une fraction du flux incident comprise entre $1,5$ et $1,6 \times 10^{-6}$ m et réfléchi par l'olivine est vue par le pyromètre, ce qui ne rend pas possible la mesure directe de température avec notre matériel. Une méthode originale de mesure de température a été utilisée. La température de l'olivine est mesurée préalablement sous rayonnement de l'ampoule au xénon sans réacteur en quartz (opaque au-delà de 4×10^{-6} m environ), avec deux pyromètres (pyromètre A : Impac, modèle IN 5-H Plus, gamme spectrale : 8 à 14×10^{-6} m ; pyromètre B : Ircan Modline 3, modèle 3G-99C15-0-0-0-1, gamme spectrale : $1,5$ à $1,6 \times 10^{-6}$ m). Le pyromètre A réalise la mesure de la température vraie de l'échantillon, dans une gamme spectrale (où le spectre du rayonnement de la lampe est nul) qui ne permet pas la mesure à travers le réacteur en quartz. Le pyromètre B permet la mesure à travers le quartz, transparent de $1,5$ à $1,6 \times 10^{-6}$ m, mais la mesure est

relative de par la réflectivité de l'échantillon. L'étalonnage du pyromètre B permet la mesure de température vraie de l'échantillon pendant l'expérience (annexe IV.6).

Hormis pour la série portant sur l'effet de la vapeur d'eau (c.-à-d. en reformage), les essais sont réalisés sous atmosphère inerte (N₂). Le creuset contenant le bois est introduit dans le réacteur tubulaire après que la température de surface de l'olivine T_O exposée au rayonnement soit stationnaire.

IV.3.1.4 Dispositifs de récupération et méthode d'analyse des produits

Les matières volatiles sont entraînées hors du réacteur de craquage par le gaz vecteur. Les vapeurs condensables sont récupérées dans une série de filtres (serpentin en verre plongé dans un mélange de glace et d'eau salée, filtre circulaire en microfibre de verre GF/A 1,6×10⁻⁶ m de Whatman, cartouches de zéolithes de type Siliporite G5 P 1,6×10⁻³ m et laine de verre). Les cartouches contenant les zéolithes et la laine de verre (longueur : 2×10⁻¹ m, diamètre : 10⁻² m) sont inertées par l'azote préalablement à l'expérience.

Les gaz sont recueillis pendant tout le temps d'expérience (c.-à-d. d'émission de matières volatiles soit 4 minutes environ) dans un sac d'échantillonnage (Alltech, tedlar, 5 L). Lors des essais en pyrolyse seule, les matières volatiles se condensent en partie sous forme d'aérosols dans le réacteur en quartz ; le temps d'émission des matières volatiles est le temps pendant lequel les aérosols sont identifiés visuellement dans le réacteur en quartz. La masse de gaz est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (Varian CP-3800 et 3900) (annexe II.4). Après un refroidissement de quelques minutes à l'extrémité froide du réacteur de pyrolyse à la fin de l'essai, le charbon récupéré dans le creuset est pesé.

La surface des échantillons d'olivine, observée par MEB (JEOL, JSM T330A), est caractérisée par microanalyse aux rayons X pour la détermination de la composition atomique (notamment Mg, Si, Fe, Ni, Al, Cr, Ca, Mn, C).

IV.3.1.5 Description des matériaux utilisés

Les matières volatiles sont produites à partir de sciure de chêne (granulométrie : 50 à 500×10⁻⁶ m) séchée à l'étuve à 105°C (Tableau II.3). La masse initiale de sciure sèche de chêne introduite dans le creuset est de 0,5 g.

L'olivine (de Güssing, c.-à-d. extraite de la mine autrichienne Magnolithe GmbH puis calcinée) a la forme de grains (diamètre : 400 à 600×10⁻⁶ m). Ces grains ne peuvent pas être maintenus en position verticale au four à image. C'est pourquoi ils sont broyés dans un broyeur à couteaux (IKA Universalmühlle type M20) pour former une poudre de granulométrie fine (< 80×10⁻⁶ m). La poudre mélangée à de l'eau permutée forme une pâte déposée sur une face d'un cylindre de zircon (solide réfractaire type ZYFB-6, épaisseur de zircon : 3×10⁻³ m, épaisseur du dépôt d'olivine : 500×10⁻⁶ m environ). Le dépôt d'olivine ainsi formé sur la zircon est résistant au choc thermique au four à image. L'échantillon préalablement séché à l'air ambiant peut être placé en position verticale au foyer du four à image.

Mg	Si	Fe	Ni	Al	Cr	Ca	Méthode d'analyse	Référence
% mas.								
28,5	20,6	6,9	0,3	0,2	0,4	0,6	spectroscopie d'émission atomique avec plasma induit	[Kuhn et al. 2008 (i) (ii)]
30,5	19,6	7,1	0,2	0,1	0,1	0,2	spectroscopie d'absorption atomique	[Swierczynski 2004]

Tableau IV.4 : Composition élémentaire de l'olivine

La composition élémentaire de l'olivine calcinée utilisée à Güssing, de formule globale $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$ est donnée dans le Tableau IV.4. Un nouvel échantillon d'olivine est utilisé pour chaque essai.

IV.3.1.6 Formules de calcul

Le bilan de matière est similaire à celui réalisé dans l'étude du craquage thermique homogène. En pyrolyse, le rendement massique en produit est défini par rapport à la masse de l'échantillon introduit dans le creuset, soit :

$$Y_j^0 = \frac{m_j^0}{m_B^0} \quad (IV.22)$$

Avec j : charbon (C), gaz (G), vapeurs condensables (VC)

A la sortie, pour l'ensemble pyrolyse et craquage, le rendement massique en produit est défini par :

$$Y_j^S = \frac{m_j^S}{m_B^0} \quad (IV.23)$$

Les bilans de matière théoriques en pyrolyse et en craquage sont finalement définis par :

$$Y_G^0 + Y_{VC}^0 + Y_C^0 = 1 \quad (IV.24)$$

$$Y_G^S + Y_{VC}^S + Y_C^0 = 1 \quad (IV.25)$$

Un pseudo-rendement en gaz produit dans le réacteur de craquage est également utilisé :

$$Y_i' = \left(\frac{f_i^S Y_G^S}{M_G^S} - \frac{f_i^0 Y_G^0}{M_G^0} \right) \frac{1}{Y_{VC}^0} \quad (IV.26)$$

$$\text{Avec } M_G^0 = \sum_i f_i^0 M_i \quad \text{et} \quad M_G^S = \sum_i f_i^S M_i \quad (IV.27)$$

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

f_i^0 : fraction molaire de gaz i produit par la pyrolyse

f_i^S : fraction molaire de gaz i à la sortie du réacteur de craquage (hors N₂)

Y_i' : mol de gaz i produit dans le réacteur de craquage par kg de vapeurs condensables à l'entrée du réacteur de craquage

La composition molaire des gaz produits par les réactions dans le réacteur de craquage (f_i') est déduite du calcul de Y_i' , selon :

$$f_i' = \frac{Y_i'}{\sum_i Y_i'} \quad (IV.28)$$

IV.3.2 Résultats expérimentaux

IV.3.2.1 Paramètres d'étude et tableau de résultats

L'effet des paramètres ci-dessus est étudié sur le rendement et la composition du gaz à la sortie du réacteur, et l'état de surface de l'olivine
-température de l'olivine (580 - 1165°C),

- atmosphère (c.-à-d., N₂, H₂O),
- surface de l'olivine (c.-à-d. variation du diamètre de l'échantillon, 10 - 22 mm),
- fatigue de l'olivine.

Quelques résultats (annexe IV.7) sont portés dans le Tableau IV.5. Les rendements en produits de craquage (Y_j^S), le bilans de matière et la composition molaire du gaz à la sortie du réacteur de craquage (f_i^S) sont portés dans le Tableau IV.5 pour les valeurs extrêmes des températures de l'olivine. En pyrolyse, les données du Tableau IV.5 correspondent aux valeurs moyennes obtenus pour la température de référence de 550°C dans le réacteur tubulaire.

		pyrolyse	craquage				
			P_{H_2O}	kPa	0	44	0
			d_O	mm	16	16	22
			T_O	°C	580-1165	590-1065	580-1080
T_{RT}	°C	550			550	550	550
Y_G^0	% mas.	4,6	Y_G^S	% mas.	5,2-11,2	4,7-9,3	4,8-13,8
Y_{VC}^0	% mas.	63	Y_{VC}^S	% mas.	58-56	-	-
Y_C^0	% mas.	25	Y_C^S	% mas.	25	25	25
bilan de matière	% mas.	93			88-92	-	-
f_{CO}^0	% mol.	61,6	f_{CO}^S	% mol.	59,9-53,7	61,1-49,2	58,1-50,2
$f_{CO_2}^0$	% mol.	17,8	$f_{CO_2}^S$	% mol.	19,6-9,7	22,2-10,5	18,5-9,3
$f_{H_2}^0$	% mol.	2,7	$f_{H_2}^S$	% mol.	10,1-29,6	7,2-35,0	13,1-33,6
$f_{CH_4}^0$	% mol.	14,3	$f_{CH_4}^S$	% mol.	9,0-4,6	8,3-3,3	8,4-4,3
$f_{C_2H_6}^0$	% mol.	0,7	$f_{C_2H_6}^S$	% mol.	0,4-0,5	0,4-0,3	0,4-0,5
$f_{C_2H_4}^0$	% mol.	0,9	$f_{C_2H_4}^S$	% mol.	0,7-1,4	0,6-1,0	0,7-1,5
$f_{C_2H_2}^0$	% mol.	0	$f_{C_2H_2}^S$	% mol.	0-0,3	0-0,5	0,5-0,4
$f_{C_3H_8}^0$	% mol.	0,5	$f_{C_3H_8}^S$	% mol.	0,3-0,2	0,2-0,1	0,4-0,2

Tableau IV.5 : Tableau de résultats de craquage thermique hétérogène

Compte-tenu de la variation faible du rendement en vapeurs condensables entre les expériences de pyrolyse seule et de pyrolyse/craquage, les vapeurs condensables n'ont pas été recueillies pour l'ensemble des expériences. La conversion des vapeurs dans le réacteur de craquage est limitée par le court temps de contact entre matières volatiles et olivine et par la faible surface d'olivine exposée aux matières volatiles. La variation relative du rendement en gaz (c.-à-d. le rendement en gaz à la sortie du réacteur de craquage rapporté au rendement en gaz de pyrolyse) est plus significative (Tableau IV.5).

IV.3.2.2 Expériences préliminaires

Quelques expériences préliminaires (Annexe IV.7) ont été conduites pour déterminer les effets des paramètres ci-dessous :

- le rayonnement de l'ampoule au xénon (c.-à-d. sans échantillon d'olivine dans le réacteur de craquage) sur les matières volatiles condensées sous forme d'aérosols dans le réacteur de craquage,

-l'échantillon d'olivine exposé au rayonnement et au seul gaz de pyrolyse (c.-à-d. en ayant condensé les vapeurs entre les réacteurs de pyrolyse et de craquage) sur la composition du gaz.

La série d'expériences réalisées lorsque le réacteur de craquage est exposé au rayonnement, sans échantillon d'olivine, a montré que le seul rayonnement de l'ampoule au xénon n'a pas d'effet significatif sur la distribution des produits de réaction, notamment les gaz et leur composition (Tableau IV.6).

Pour étudier l'effet de l'olivine sur le gaz de pyrolyse, les vapeurs sont collectées dans une série de filtres placées entre les réacteurs de pyrolyse et de craquage. Le gaz de pyrolyse pénètre alors froid dans le réacteur de craquage. La composition du gaz prélevé à la sortie du réacteur de craquage n'est pas sensiblement modifiée par rapport à celle obtenue en pyrolyse (Tableau IV.6). Par ailleurs, il ne se forme pas de coke à la surface de l'olivine. L'ensemble des gaz de pyrolyse peut être considéré stable au contact de l'échantillon d'olivine exposé au rayonnement. En conséquence, l'effet de l'olivine est principalement étudié sur la conversion des vapeurs condensables en gaz.

	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	HC
pyrolyse	61,6	17,8	2,7	14,3	0,9	1,2
rayonnement	64,1	16,8	3,3	14,0	0,9	0,9
gaz seul	61,5	19,0	2,9	14,6	0,8	1,2

Tableau IV.6 : Composition de la phase gazeuse (% mol.)

IV.3.2.3 Effet de la température de l'olivine

IV.3.2.3.1 Rendements et composition en gaz

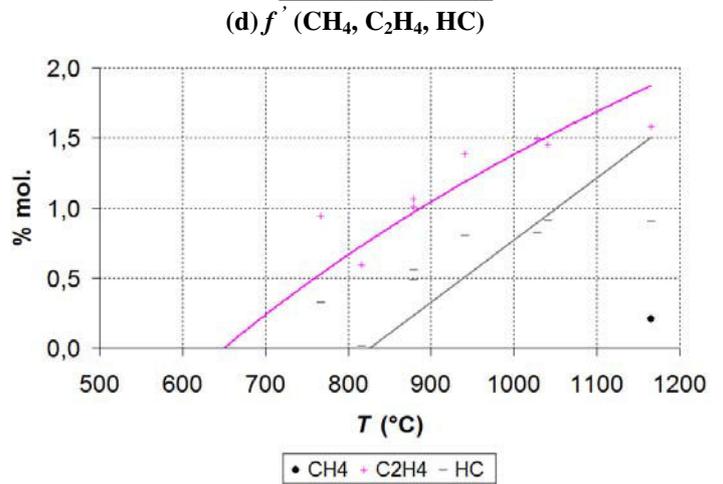
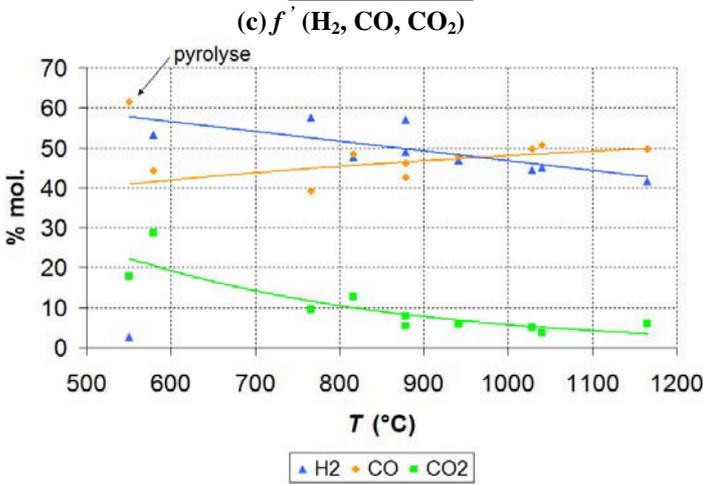
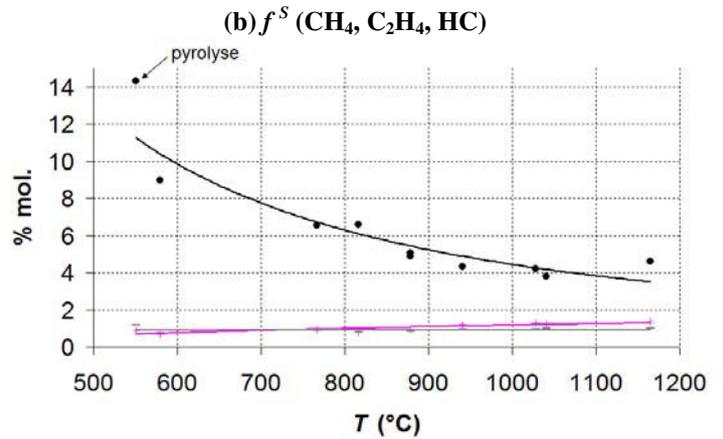
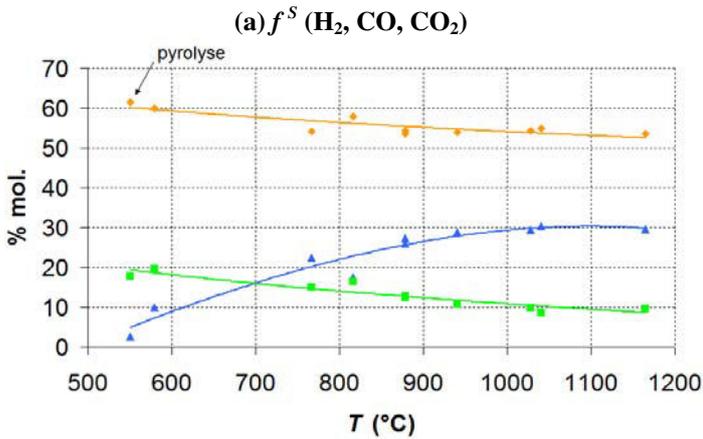
Les points portés à 550°C sont ceux de la pyrolyse seule, ceux aux températures supérieures sont obtenus en pyrolyse et craquage hétérogène (Figures IV.15 (a) à (d)). Les pourcentages molaires f_i de gaz (CO et CO₂) produits par le craquage thermique hétérogène diminuent avec l'augmentation de température alors que ceux de H₂ augmentent (Figures IV.15 (c) et (d)). La variation absolue la plus significative par rapport à la composition du gaz de pyrolyse est celle de H₂. Le rendement en gaz augmente avec la température de surface de l'olivine (Figure IV.15 (g)).

Le tracé des pseudo-rendements en gaz en fonction de la température de craquage (Figures IV.15 (e) et (f)) montre que les principaux gaz formés dans le réacteur de craquage sont CO et H₂. Au contraire, les pseudo-rendements en CO₂ sont peu sensibles à la température de craquage. En outre, les pseudo-rendements en CH₄ prennent des valeurs négatives ou proches de 0, ce qui indiquerait que CH₄ n'est pas produit par les réactions des vapeurs au contact de l'olivine.

IV.3.2.3.2 Etat de surface de l'olivine

Exposée au rayonnement sous balayage de N₂, la teinte de l'olivine est modifiée. Initialement grisé, l'échantillon devient orangé en surface ainsi que dans l'épaisseur (Figure IV.16 (a)), ce qui correspondrait à une modification du degré d'oxydation du fer dans l'olivine (fer (II) en fer (III) [Swierczynski 2004] [Devi et al. 2005 (ii)]).

Les expériences se sont toujours accompagnées d'un cokage de l'olivine (Figures IV.16 (b) à (d)), quelle que soit la température de surface (600 à 1200°C). Le coke est observé sur la surface de l'olivine, non dans l'épaisseur (Figure IV.16 (d)), ce qui est normal comme l'olivine est déposée en faible épaisseur sur la zircone. La récupération du coke formé et la détermination de sa masse sont difficiles, étant donné que les grains d'olivine sont entraînés conjointement avec le coke lors du grattage de la surface de l'échantillon. L'observation au MEB révèle la présence de fines particules agglomérées à la surface d'olivine exposée au rayonnement, ainsi que de filaments (Figures IV.17 (e), (f) et (g)) dont le diamètre est de seulement 100×10^{-9} m environ. L'analyse conjointe de la composition atomique par microanalyse aux rayons X indique la formation de carbone à la surface de l'olivine (Figures IV.17 (b) et (c)), élément absent sur les échantillons initiaux d'olivine (Figures IV.17 (a) et (b)).



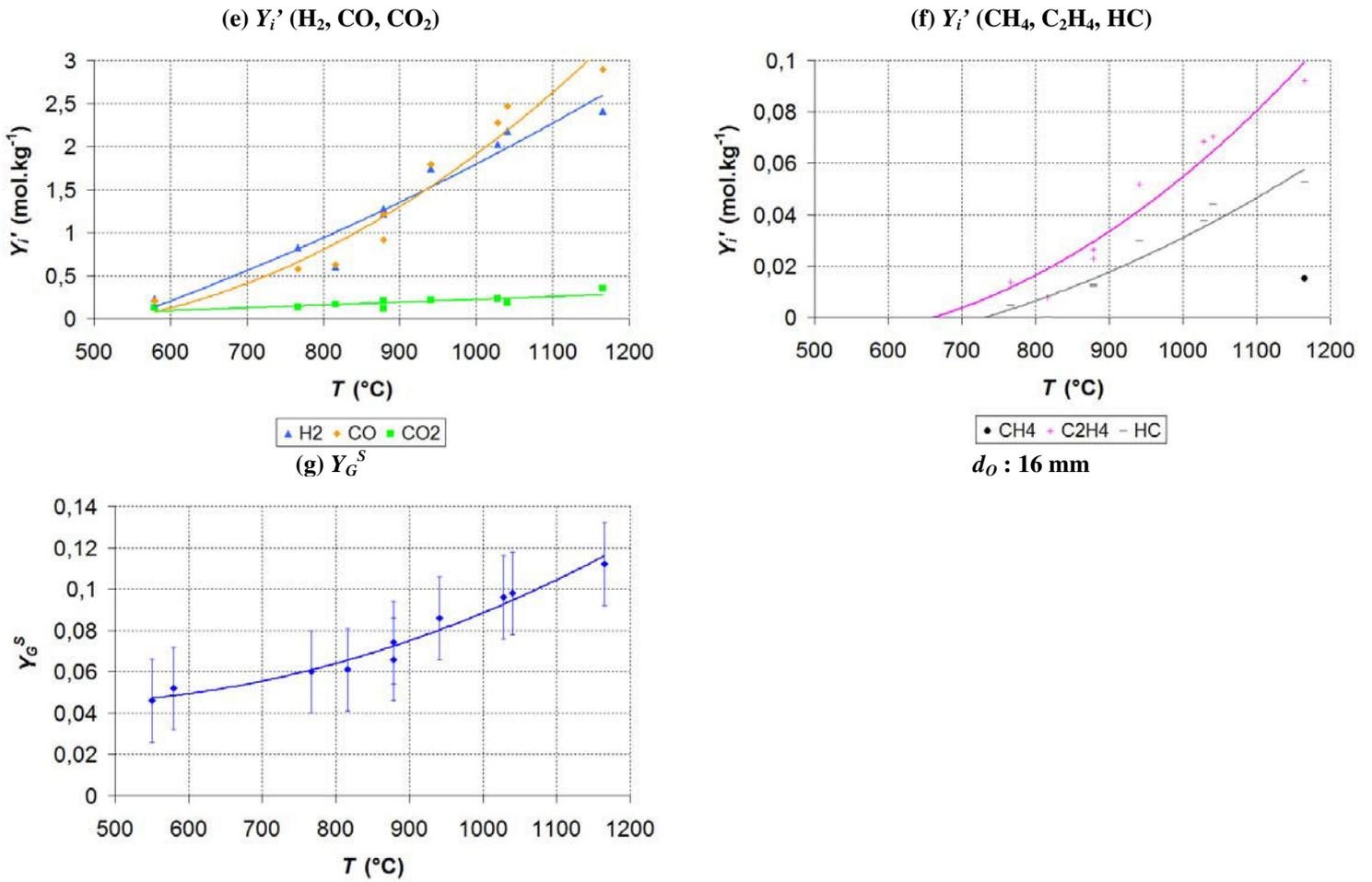


Figure IV.15 : Effet de la température (T_0) sur le craquage thermique hétérogène

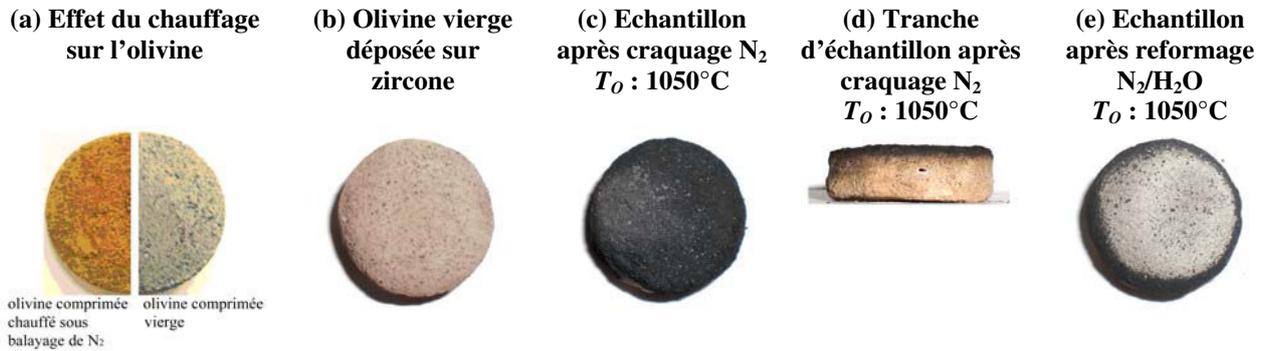


Figure IV.16 : Clichés d'échantillons d'olivine (diamètre : 16 mm)

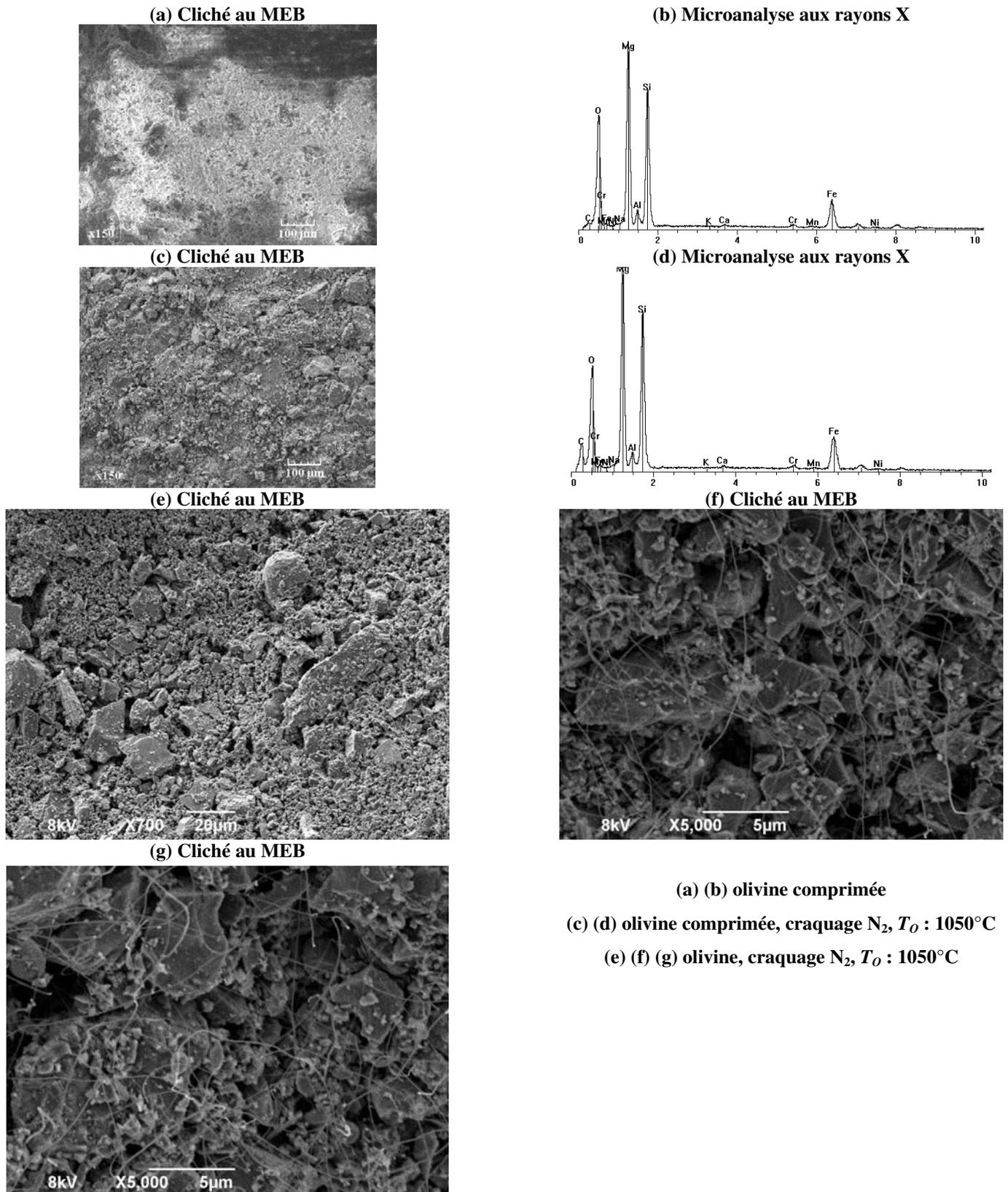


Figure IV.17 : Clichés au MEB d'échantillons d'olivine

IV.3.2.3.3 Discussion

IV.3.2.3.3.1 Action de l'olivine lors du craquage

Nos travaux n'ont pas porté sur l'étude fine de la structure de l'olivine, permettant de caractériser l'origine de son activité sur le craquage des vapeurs. En conséquence, la discussion de l'action de l'olivine lors du craquage s'appuie sur des travaux de la littérature.

La compréhension de l'action de l'olivine lors du craquage des vapeurs requiert l'étude de sa structure (par exemple, par spectroscopie laser Raman, spectroscopie Mössbauer, spectroscopie électronique aux rayons X, diffraction aux rayons X, microscopie électronique à transmission ou oxydation en température programmée [Swierczynski 2004] [Devi et al. 2005 (ii)] [Kuhn et al. 2008 (i) (ii)]). La littérature montre que, par ces analyses, des phases contenant du fer sont identifiées dans l'olivine, notamment $(\text{Mg,Fe})_3\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ (serpentine), MgFe_2O_4 (magnésioferrite), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite) et Fe_3O_4 (magnétite).

L'olivine a fait l'objet d'études particulièrement en reformage du méthane, du toluène et du naphthalène. L'efficacité de l'olivine est soulignée dans la littérature pour la conversion du toluène [Swierczynski 2004] et du naphthalène [Devi et al. 2005 (i) (iv)] [Kuhn et al. 2008 (i) (ii)], significative par rapport à celle du méthane [Kuhn et al. 2008 (ii)]. L'effet bénéfique de la calcination préliminaire sur la structure cristalline de l'olivine est également largement souligné [Swierczynski 2004] [Rauch et al. 2004] [Devi et al. 2005 (i) (iv)] [Pecho 2007] [Kuhn et al. 2008 (ii)]. La calcination initiale de l'olivine (4 heures à 1600°C) favoriserait la diffusion du fer dans l'échantillon, avec formation de phases Fe_2O_3 et Fe, actives pour la rupture de liaisons C-C et C-H. L'olivine favoriserait également la rupture de la liaison O-H dans la mesure où son effet est plus marqué en craquage de méthanol que pour celui d'hydrocarbures (CH_4 et C_2H_4) [Kuhn et al. 2008 (i)]. L'imprégnation bénéfique de l'olivine par le nickel n'a pas été retenue [Courson et al. 2002] [Swierczynski 2004] [Kuhn et al. 2008 (i)] dans le réacteur de gazéification de Güssing, dans la mesure où la présence de nickel dans les cendres (par phénomènes abrasifs dans le lit fluidisé) restreint leur valorisation.

Concernant l'action spécifique de l'olivine dans le réacteur de gazéification du DFB de Güssing, deux théories sont avancées dans la littérature :

-L'olivine subirait un cycle d'oxydoréduction dans le DFB (Figure IV.18) [Sturzenegger et al. 2006] [Pecho 2007] [Pecho et al. 2008]. Le bilan en oxygène à l'échelle du double lits fluidisés suggère que l'olivine transporte de l'oxygène du réacteur de combustion vers celui de gazéification [Pecho 2007] [Pecho et al. 2008]. Dans le réacteur de combustion, l'olivine, exposée à l'oxygène, réagirait en formant SiO_2 (quartz), Fe_2O_3 et Mg_2SiO_4 (forstérite). L'olivine réagirait ensuite dans le réacteur de gazéification avec les hydrocarbures en formant CO, H_2 et FeO (wüstite). Cependant, l'existence d'un tel cycle d'oxydoréduction dans le DFB nécessiterait d'être discutée sur la base d'une comparaison des temps de séjour de l'olivine dans les réacteurs de combustion et de gazéification, et du temps nécessaire à la diffusion de l'oxygène (Figure IV.18) dans la structure de l'olivine, non poreuse [Swierczynski 2004] [Devi et al. 2005 (ii)].

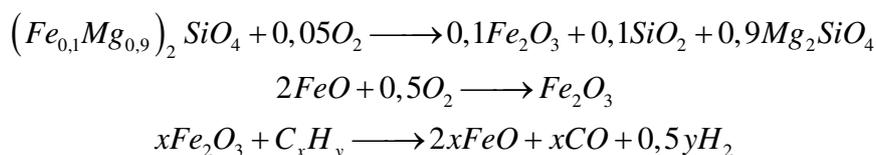


Figure IV.18 : Cycle d'oxydoréduction de l'olivine dans le double lit fluidisé [Pecho et al. 2008]

-La présence de fer dans l'olivine expliquerait son activité catalytique [Swierczynski 2004] [Rauch et al. 2004] [Devi et al. 2005 (i) à (iv)] [Kuhn et al. 2008 (i) (ii)]. Particulièrement, une phase serpentine ((Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄) est localisée au niveau de la surface d'olivine. Sous l'effet de la température, sa décomposition libère du fer libre à la surface [Kuhn et al. 2008 (ii)], actif lors des réactions de craquage et des réactions entre gaz. A noter que l'activité des oxydes de fer, principalement Fe₂O₃ et Fe₃O₄, a été observée sur le craquage thermique du benzène [Tamhankar et al. 1985], et sur la réaction de gaz à l'eau.

Comme observé dans cette étude, l'effet de la température sur le craquage thermique hétérogène est souligné dans la littérature [Rapagna et al. 2000] et la réaction s'accompagne de la formation majoritaire de CO et H₂ [Devi et al. 2005 (i)] [Van Rossum et al. 2007].

IV.3.2.3.3.2 Formation de coke lors du craquage

Nos observations de la surface d'olivine ont révélé le cokage de l'échantillon exposé au rayonnement au cours du craquage. La formation de coke en craquage thermique et reformage de composés aromatiques avec accumulation de coke à la surface n'a été que peu observée sur l'olivine [Devi et al. 2005 (i) (iv)]. Cela pourrait résulter de la forte dilution des composés craqués dans le gaz et de l'étude sur composés modèles.

La quantification du coke formé par craquage thermique hétérogène de vapeurs réelles formées par pyrolyse de bois a été réalisée par Kuramoto et al. [2009], sur un support à base de γ -Al₂O₃ (alumine, aire spécifique : 230 m².g⁻¹). Le coke formé sur le support représente jusque 20 % de la masse initiale de bois à 700°C alors que le dépôt de coke est nul sur la silice. Lorsque l'olivine est imprégnée au nickel (5 % en masse), la formation de carbone n'est pas observée à la surface de l'olivine [Kuhn et al. 2008 (i)], en accord avec Swierczynski [2004].

Le coke est composé de carbone (Figure IV.17 (f)) et d'hydrogène [Bartholomew 2001]. Ses formes peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires tels le graphite, et sont de réactivités différentes. Par exemple, le carbone atomique et le film polymérique de carbone formés à basse température sont plus réactifs que les formes graphitiques [Swierczynski 2004] (la forme du coke pouvant être déterminée par oxydation en température programmée, les structures graphitiques brûlant à des températures plus élevées que les structures non graphitiques).

Trois mécanismes peuvent contribuer à la formation de coke à partir des vapeurs, par :

- réactions hétérogènes catalytiques ; des filaments de carbone porteurs d'atomes de métal issus de la surface catalytique forment une structure poreuse sur le support [Reyniers et al. 1994]. Par exemple, le mécanisme de croissance catalytique des filaments de carbone sur le nickel par phénomène d'élongation/contraction a été étudié par microscopie à transmission in situ [Helveg et al. 2004], l'étape limitante étant la diffusion du carbone à la surface.

- réactions hétérogènes ; le coke, formant des couches graphitiques, est issu de réactions de condensation et de déshydrogénation de composés aromatiques adsorbés sur le support [Bartholomew 2001].

- réactions homogènes ; le coke est formé par réactions radicalaires en phase gazeuse, entre composés aromatiques produisant des aérosols [Reyniers et al. 1994].

L'observation au MEB de la surface des échantillons après craquage révèle que les mécanismes, dans cette étude, seraient hétérogènes catalytiques (Figures IV.17 (f) et (g)) et hétérogènes (Figure IV.17 (e)).

Sous l'effet de la température, les réactions subies par les vapeurs sont, de façon générale, de trois sortes : déshydrogénation (c.-à-d. formation de H₂ sans rupture de liaison C-C), craquage (c.-à-d. rupture de liaisons chimiques) et condensation/maturation (c.-à-d.

formation de chaînes plus longues). Les phénomènes de déshydrogénation, favorisés sur les hydrocarbures à chaînes courtes (C_1 - C_4) et sur les chaînes ramifiées, peuvent conduire, à des températures supérieures à 500°C , à la formation de coke, par l'intermédiaire d'une structure aromatique à plusieurs noyaux condensés [Reyniers et al. 1994]. Les composés aromatiques des vapeurs, notamment ceux dérivés du benzène (anthracène etc.), subissent préférentiellement des réactions de condensation plutôt que de pyrolyse, de par la stabilité des liaisons C-C du noyau benzénique par rapport aux liaisons C-H. La tendance au cokage augmente alors avec le nombre de cycles aromatiques [Bartholomew 2001] et diminue avec l'hydrogénation préalable de ces composés [Kopinke et al. 1993]. La formation d'hydrogène observée dans cette étude et la nature primaire des vapeurs envoyées sur l'olivine sont finalement en accord avec la formation de coke sur l'échantillon.

Enfin, la formation de coke, étudiée en pyrolyse d'isobutane [Bach et al. 1995] est favorisée (d'un facteur 100) sur des supports à base de Fe par rapport à ceux en alliage de Ni et Cr. La masse de coke déposée sur le support à base de Fe augmente avec la température, mais ne varie pas sensiblement sur les supports à base de Ni et Cr. La teneur élevée en Fe dans l'olivine (Tableau IV.4) pourrait donc également contribuer à expliquer le cokage observé au cours de nos expériences.

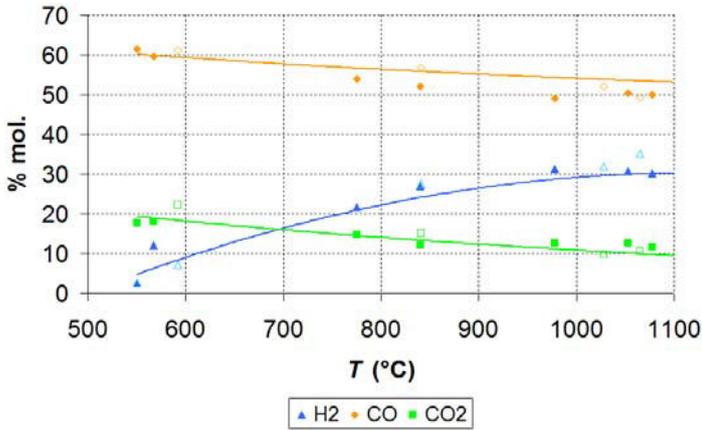
IV.3.2.4 Effet de la vapeur d'eau

IV.3.2.4.1 Rendements et composition en gaz

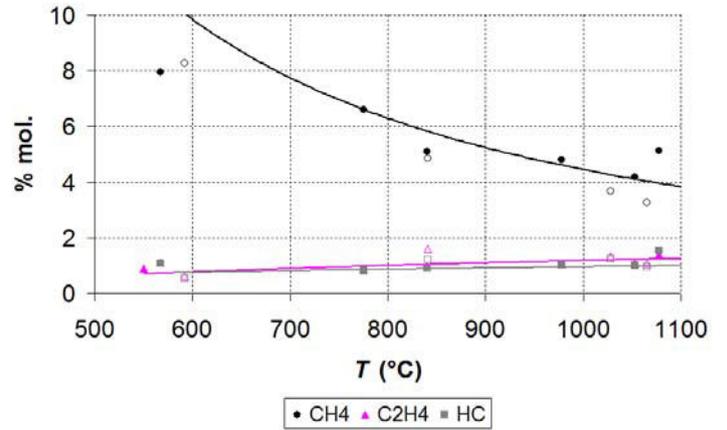
Les vapeurs organiques piégées dans le condenseur sont noyées dans l'eau condensée. La vapeur d'eau est mélangée aux matières volatiles formées en pyrolyse, en amont dans le tube de jonction entre les réacteurs de pyrolyse et de craquage. A noter que le débit de vapeur d'eau réduit le temps de séjour des matières volatiles dans le réacteur (de 0,33 s sous azote à 0,14 s environ sous mélange d'azote et de vapeur d'eau).

Les résultats obtenus pour un mélange de H_2O et N_2 sont présentées sur les Figures IV.19 (a) à (g). L'effet de la vapeur d'eau est mineur sur la composition de la phase gazeuse à la sortie du réacteur de craquage, sur les pseudo-rendements en gaz produits et sur le rendement en gaz. Un point notable est le cokage de la surface d'olivine, réduit sous H_2O , à mesure que la température de craquage augmente. Ainsi, pour l'expérience réalisée à plus haute température sous H_2O (1050°C environ), l'échantillon n'est pas coké à la fin de l'expérience, alors qu'il l'est fortement sous N_2 seul (Figures IV.16 (b) et (d)). Cette diminution du cokage à la surface peut s'expliquer par le fait que la vitesse de vapogazéification du coke est plus rapide que celle de formation du coke à la surface de l'olivine.

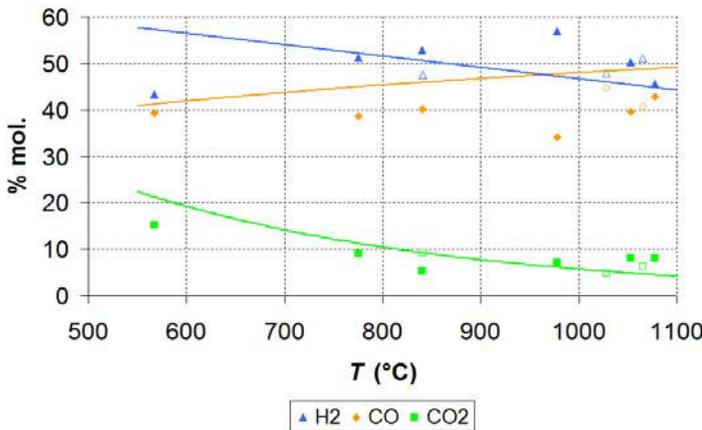
(a) f^{δ} (H₂, CO, CO₂)



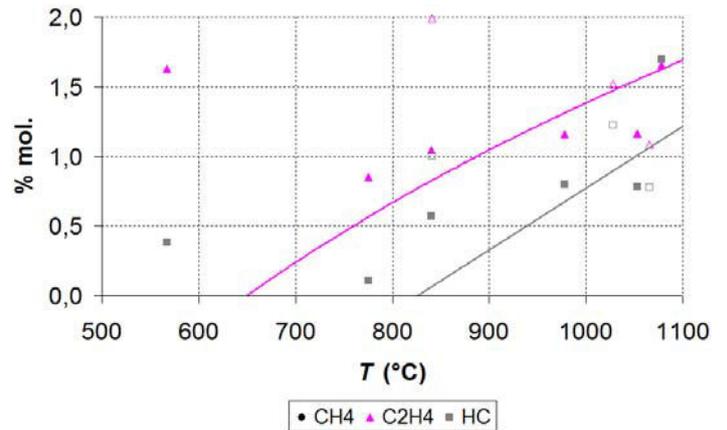
(b) f^{δ} (CH₄, C₂H₄, HC)



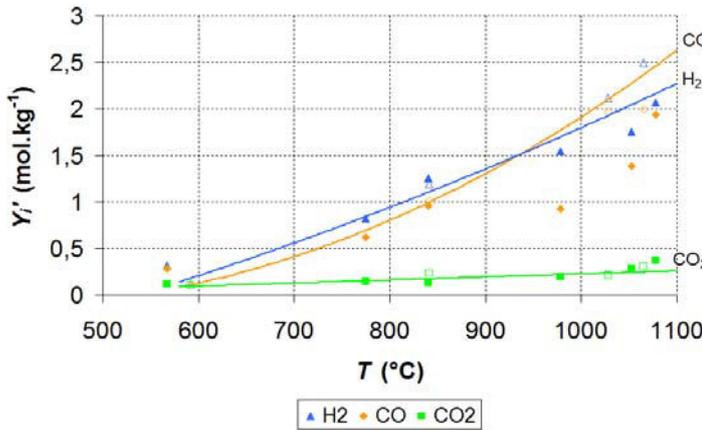
(c) f' (H₂, CO, CO₂)



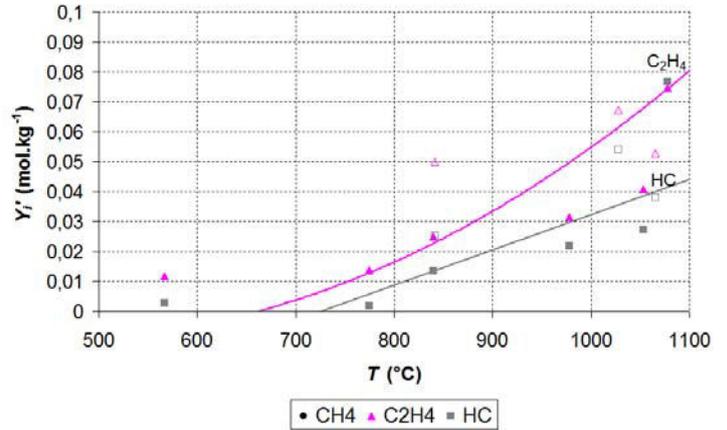
(d) f' (CH₄, C₂H₄, HC)



(e) Y_i' (H₂, CO, CO₂)



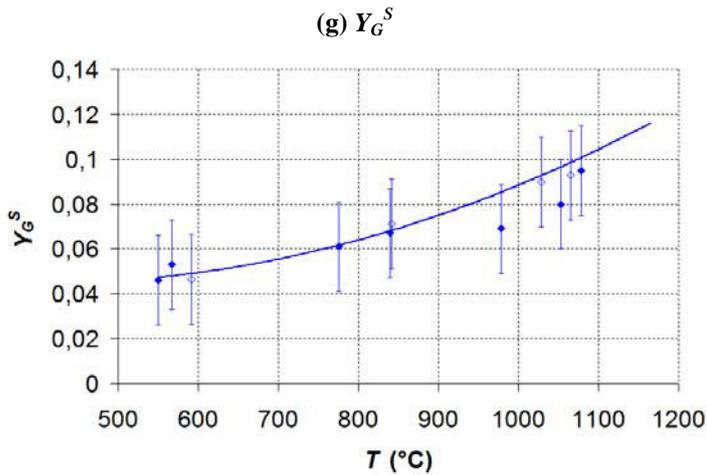
(f) Y_i' (CH₄, C₂H₄, HC)



d_o : 16 mm

ligne continue : atmosphère (N₂ Q_{RT} : 1,6 NL.min⁻¹ ($2,7 \times 10^{-5}$ Nm³.s⁻¹) Q_A : 1,5 NL.min⁻¹ ($2,5 \times 10^{-5}$ Nm³.s⁻¹))

points pleins : atmosphère (N₂ Q_{RT} : 1,6 NL.min⁻¹ ($2,7 \times 10^{-5}$ Nm³.s⁻¹) Q_A : 1,5 NL.min⁻¹ ($2,5 \times 10^{-5}$ Nm³.s⁻¹), \dot{M}_{H_2O} : 1,14



$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (0,019 $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) soit P_{H_2O} : 31 kPa *

points vides : atmosphère (N_2 Q_{RT} : 1,6 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($2,7 \times 10^{-5}$ $\text{Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$) Q_A : 1,5 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($2,5 \times 10^{-5}$ $\text{Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$), \dot{M}_{H_2O} : 1,95

$\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (0,033 $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) soit P_{H_2O} : 44 kPa *

* : calcul par la loi des gaz parfaits

Figure IV.19 : Effet de la vapeur d'eau sur le craquage thermique hétérogène

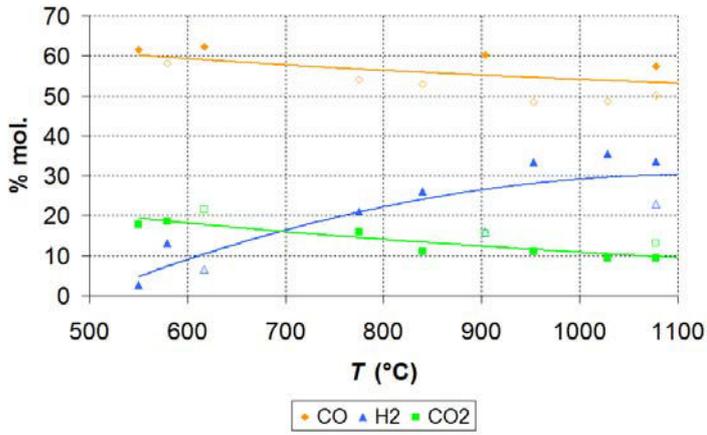
IV.3.2.4.2 Discussion

Lors de l'étude du reformage du naphthalène (concentration : 5 à 7 $\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$, 750 à 900°C), Devi et al. [2005 (i) (iv)] n'observent pas d'effet de la vapeur d'eau sur la conversion du naphthalène, mais principalement sur la composition du gaz à la sortie du réacteur. Pour leurs expériences, cela pourrait être expliqué par un effet de l'olivine sur les réactions des gaz formés par le craquage du naphthalène. Par ailleurs, la sélectivité est orientée vers la formation de composés aromatiques plus lourds. Aucun effet de la vapeur d'eau n'est observé sur la conversion du toluène et sur les sélectivités en CO et CO₂ [Swierczynski 2004]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Rapagna et al. [2000] (étude du reformage de vapeurs de bois sur l'olivine). La formation de coke est également réduite à plus haute température sous vapeur d'eau, en accord avec l'équilibre thermodynamique

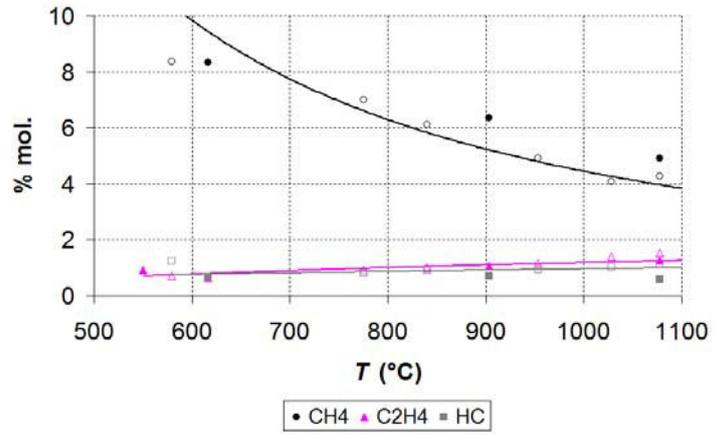
IV.3.2.5 Effet de la surface d'olivine

L'augmentation de la surface d'olivine exposée au rayonnement induit l'augmentation des pseudo-rendements en gaz produits (Figure IV.20 (e) et (f)) et du rendement en gaz (Figure IV.20 (g)), ce qui témoigne de l'effet de la surface sur le craquage thermique hétérogène. L'effet de la surface d'olivine sur la composition du gaz est moins sensible (Figures IV.20 (a) à (d)). Il convient de préciser que l'augmentation de la surface d'olivine peut induire la non-uniformité de la température à la surface de l'échantillon. Les expériences s'accompagnent également du cokage de la surface d'olivine.

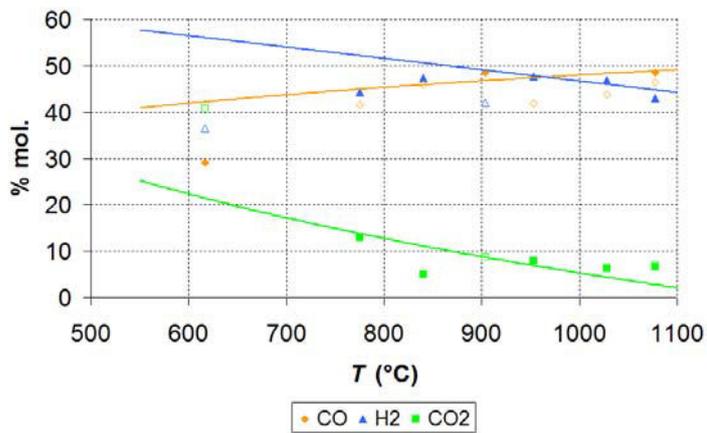
(a) f^s (H₂, CO, CO₂)



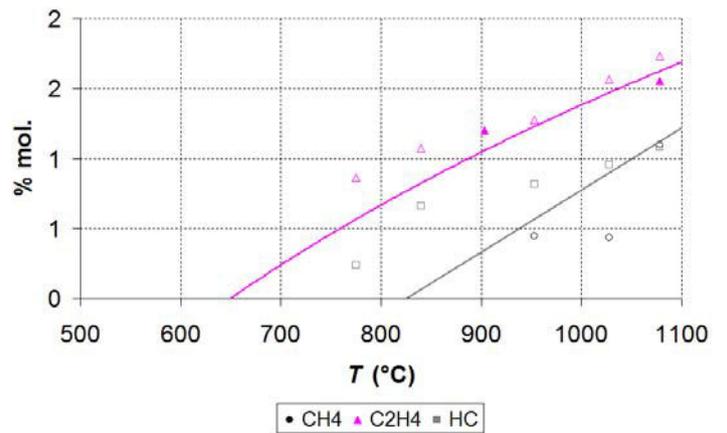
(b) f^s (CH₄, C₂H₄, HC)



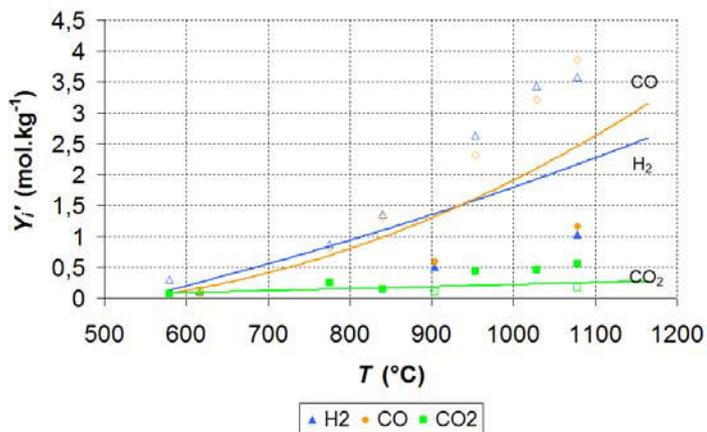
(c) f_i' (H₂, CO, CO₂)



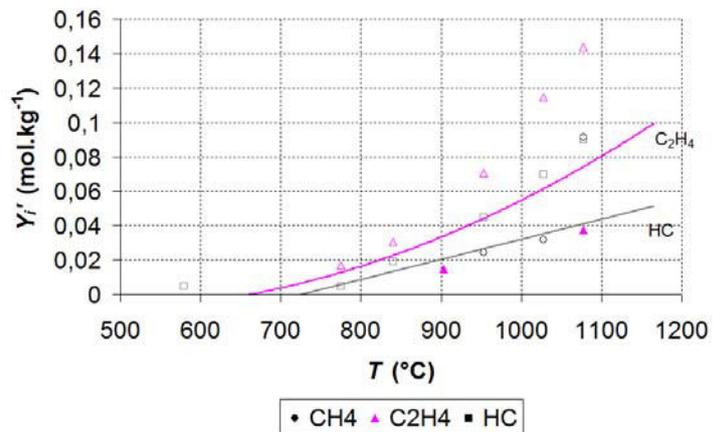
(d) f_i' (CH₄, C₂H₄, HC)



(e) Y_i' (H₂, CO, CO₂)



(f) Y_i' (CH₄, C₂H₄, HC)



ligne continue : d_o : 16 mm
 points pleins : d_o : 10 mm
 points vides : d_o : 22 mm

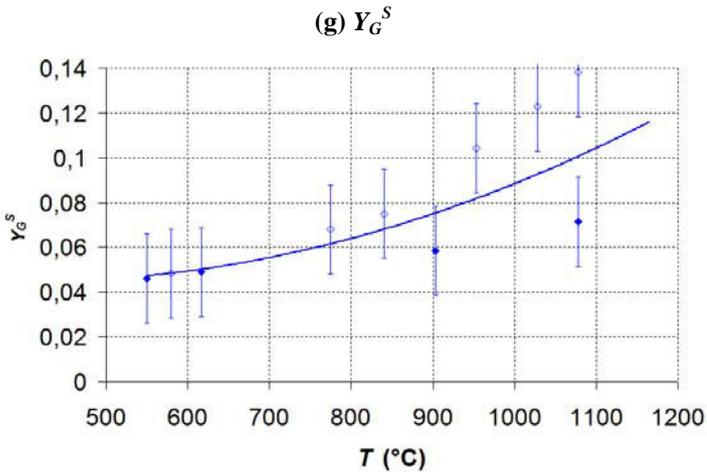


Figure IV.20 : Effet de la surface d'olivine sur le craquage thermique hétérogène

IV.3.2.6 Effet de la fatigue de l'olivine

IV.3.2.6.1 Rendements et composition en gaz

La fatigue de l'échantillon a été testée en répétant un essai dans les mêmes conditions opératoires sur le même échantillon d'olivine, c.-à-d. sans décokage entre les essais. L'expérience qui dure à chaque essai le même temps s'accompagne du cokage de la surface, sans effet significatif sur le rendement en gaz (Figure IV.21 (a)). La composition en gaz en sortie du réacteur de craquage (Figure IV.21 (b)) et du gaz produit par les réactions de craquage (Figure IV.21 (c)) semble affectée, de façon mineure à mesure que l'essai est répété (Figure IV.21 (b)), avec notamment diminution du pourcentage molaire de H_2 .

IV.3.2.6.2 Discussion sur la nature des sites actifs de craquage

La masse de coke formé à la surface de l'olivine ne serait pas un critère suffisant pour témoigner de la désactivation de l'échantillon. Les effets de la nature du coke et de sa forme allotropique seraient déterminants sur l'activité catalytique [Menon 1990]. Ainsi, le coke formé peut développer ses propres sites actifs, notamment pour les réactions de déshydrogénation [Menon 1990].

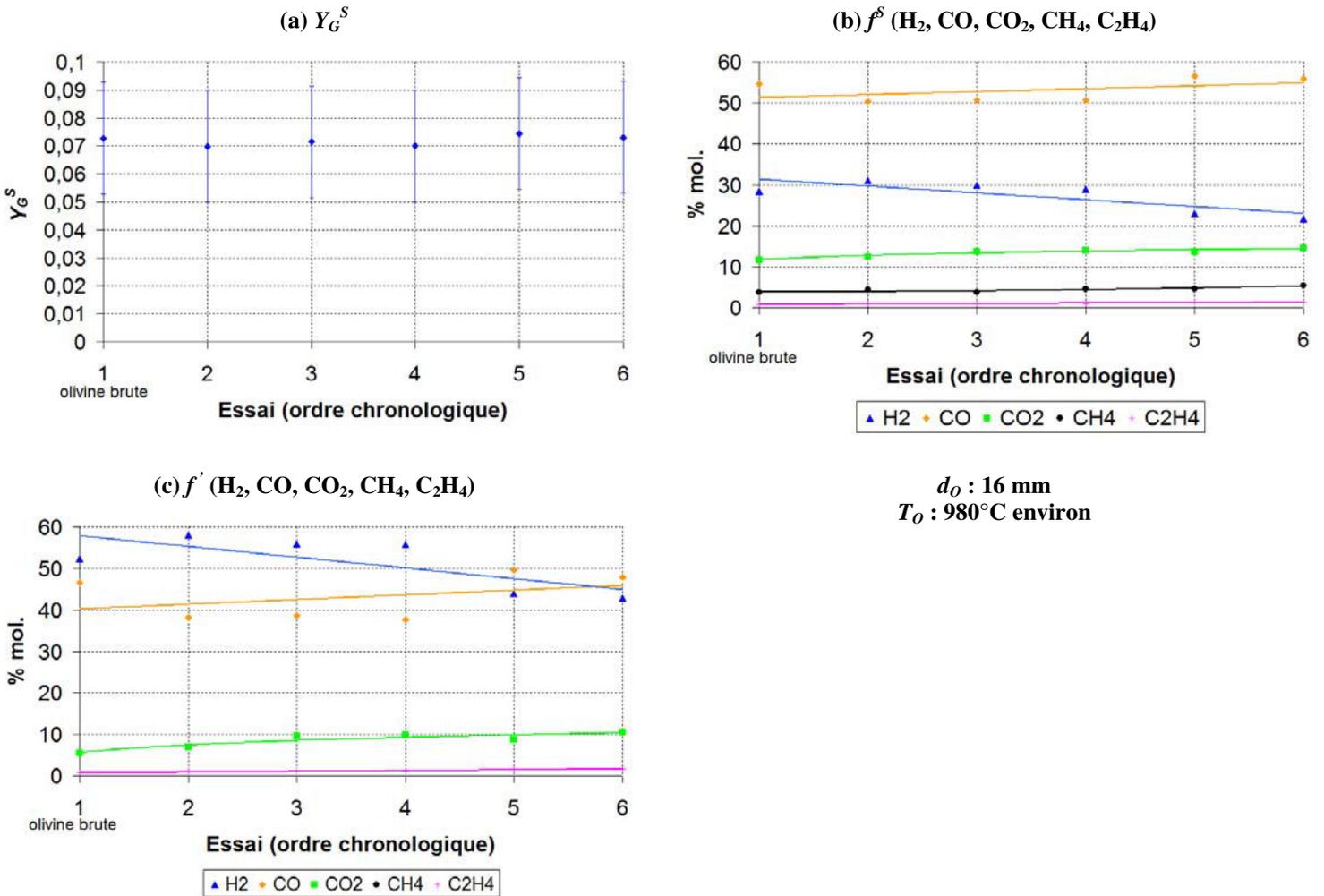


Figure IV.21 : Effet de la fatigue de l'olivine sur le craquage thermique hétérogène, toutes les conditions expérimentales restant identiques

Plus particulièrement, le coke présenterait une activité catalytique liée à son caractère de pseudo-radical résultant de déficits en hydrogène sous l'effet de radicaux présents en phase gazeuse [Reyniers et al. 1994].

Un autre exemple de l'activité de composés carbonés est celle du charbon de bois pour la conversion des hydrocarbures (comme CH_4). Les sites actifs du charbon seraient effectivement liés aux atomes de carbone labiles, et non aux matières minérales contenues dans la matrice solide [Dufour 2007]. Les interactions entre le charbon et les vapeurs organiques, entre 400 et 600°C, permettent la conversion des vapeurs organiques principalement en CO , CO_2 et en noir de carbone [Boroson et al. 1989 (ii)] [Donnot et al. 1991]. A noter qu'une technique ancienne utilisée pour dépouiller le gaz des produits goudronneux consistait à faire passer le gaz à épurer sur une colonne de coke incandescent [Damour et al. 1912]. Le coke pourrait également encapsuler des éléments métalliques de l'olivine, sans induire de perte d'activité catalytique [Swierczynski 2004].

Il ressort de nos observations et des données de la littérature que le coke et le charbon pourraient avoir une action catalytique au même titre que certains éléments de l'olivine (le fer particulièrement).

IV.3.3 Modélisation du craquage thermique hétérogène au four à image

Les paramètres cinétiques de la réaction hétérogène sont calculés pour un schéma à une réaction, puis comparés aux données de la littérature. La cinétique est rapportée à l'unité de surface apparente d'olivine, étant donné sa faible aire spécifique ($< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Swierczynski 2004]). Certaines hypothèses du modèle associé au réacteur de craquage sont préalablement discutées, sur la base de résultats obtenus par simulation de mécanique des fluides numériques (MFN).

IV.3.3.1 Etude de la distribution des temps de séjour dans le réacteur de craquage par mécanique des fluides numérique

Le dispositif d'agitation se différencie de celui utilisé dans le réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (Figure IV.3), principalement de par la position de l'échantillon exposé au rayonnement au centre d'un réacteur en quartz. Il est constitué d'un tube en acier inoxydable (diamètre externe : $3 \times 10^{-3} \text{ m}$) percé de six orifices de $200 \times 10^{-6} \text{ m}$ de diamètre (Figure IV.22 (a)).

L'étude expérimentale de la distribution des temps de séjour dans le réacteur de craquage étant difficile, la modélisation du réacteur sans considération des réactions à la surface de l'échantillon a été effectuée pour déterminer :

- le champ de température de la phase gazeuse dans le réacteur (justification de l'hypothèse d'uniformité de température de la phase gazeuse et de l'effet de trempe),
- la distribution des temps de séjours (justification de l'hypothèse de réacteur agité).

L'ensemble des simulations de mécanique des fluides numérique a été réalisé avec le logiciel Fluent (version 6.3), en régime permanent et en trois dimensions. Les équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie [Fluent 2006] sont résolues sur un système dans lequel est introduit N_2 . La turbulence (c.-à-d. l'énergie cinétique turbulente et la dissipation de la turbulence) est représentée par le modèle $k-\varepsilon$. Les constantes du modèle de turbulence sont données dans le Tableau IV.7. Le réacteur d'étude du craquage et le maillage correspondant (réalisé sous Gambit 2.2.3) sont portés sur les Figures IV.22 (a) à (c). Le réacteur en trois dimensions est représenté avec une légère inclinaison pour permettre de visualiser l'ensemble de ses éléments sur un seul schéma.

C_μ	C_{ε_1}	C_{ε_2}	σ_k	σ_ε
0,09	1,44	1,92	1,0	1,3

Tableau IV.7 : Constantes du modèle $k-\varepsilon$

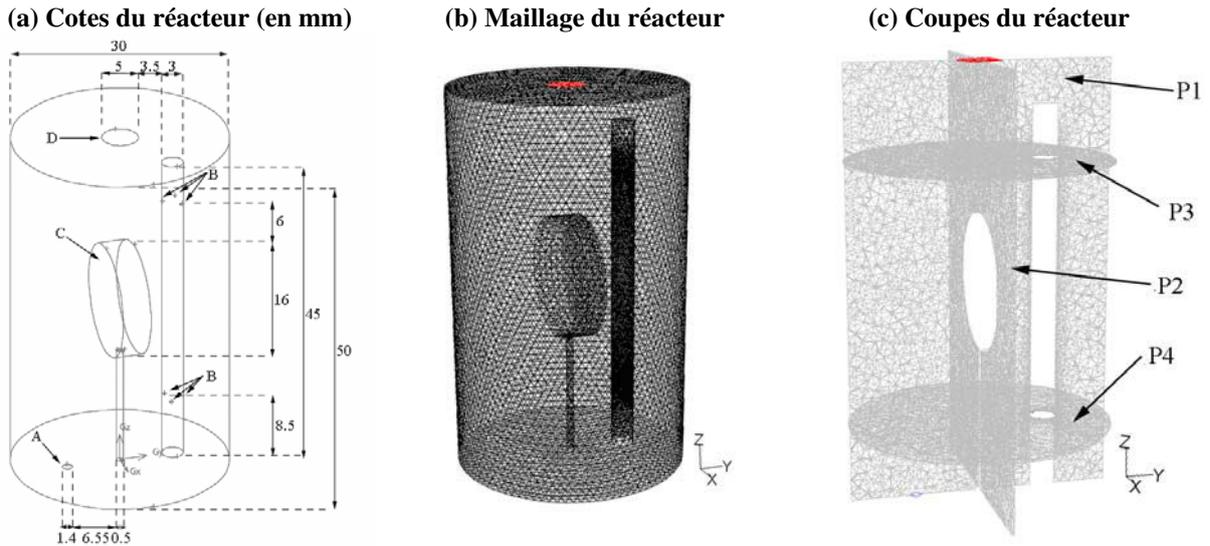


Figure IV.22 : Schémas du réacteur de craquage thermique hétérogène

A : entrée de N_2 , issu du réacteur de pyrolyse ($300^\circ C$, $1,6 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $2,7 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$) (condition de vitesse imposée d'entrée du gaz dans Fluent)

B : entrée de N_2 pour l'agitation de la phase gazeuse ($300^\circ C$, $1,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $2,5 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$) (condition de vitesse d'entrée du gaz imposée dans Fluent)

C : échantillon ($900^\circ C$), (condition de température imposée dans Fluent)

D : sortie (condition de pression imposée dans Fluent)

Plans P_1 à P_4 (c) utilisés pour représenter les profils de températures et les champs de vitesses

Les profils de températures sur les coupes du réacteur sont portés sur la Figure IV.23. Les résultats de la simulation mettent en avant que la température de la phase gazeuse peut être considérée comme quasi-uniforme. La température du jet d'entrée des matières volatiles (plans P_1 et P_4 de la Figure IV.23) est plus faible que la température moyenne de la phase gazeuse. Cette dernière ($400^\circ C$ environ) est significativement inférieure à celle de l'échantillon chaud ($900^\circ C$). Le gradient thermique entre la surface chaude de l'échantillon et la phase gazeuse est limité à une faible épaisseur (10^{-4} m environ sur le plan P_1 de la Figure IV.23). La mesure expérimentale de température en sortie du réacteur T_R indique que cette dernière varie, selon la température de l'olivine, entre 210 et $360^\circ C$. Les pertes thermiques expliquent que la température expérimentale soit inférieure à celle du calcul théorique (le système modélisé étant considéré adiabatique). Les champs de vitesse sur les coupes du réacteur sont représentés sur la Figure IV.24. Chaque jet de gaz semble conserver une structure propre dans le réacteur (valeurs du nombre de Reynolds aux entrées du gaz d'agitation : 1250). En outre, le profil de température du jet d'entrée des matières volatiles (plan P_1 de la Figure IV.23), incliné vers la surface chaude, peut être rapproché de la direction des vecteurs vitesses dans le jet (plan P_1 de la Figure IV.24).

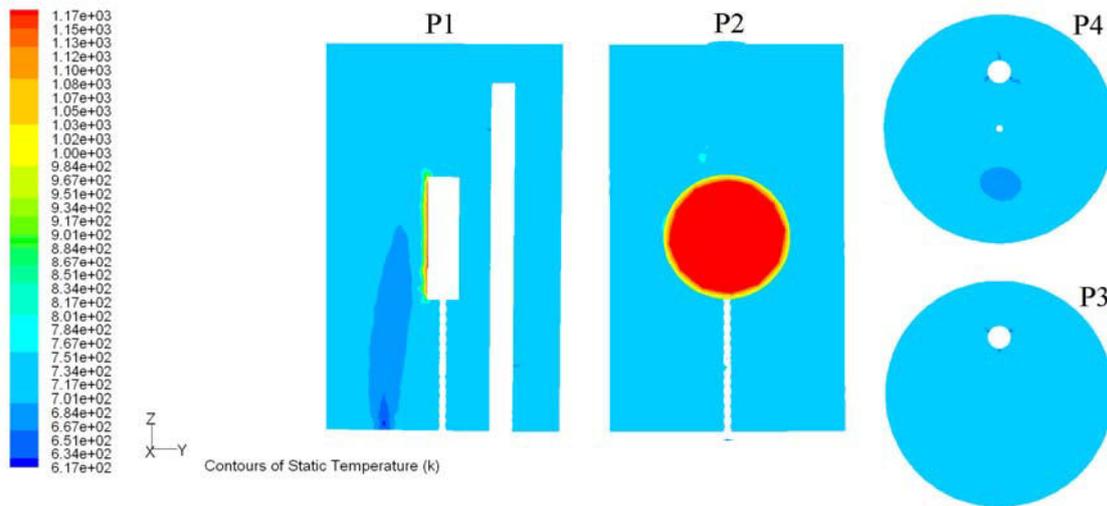


Figure IV.23 : Profils de températures sur les coupes du réacteur (P₁ à P₄)

La distribution des temps de séjour est déterminée à partir des champs de vitesses de l'écoulement établis en régime permanent. Elle est déduite de l'analyse des trajectoires d'un nombre significatif de particules supposées être traceurs parfaits du gaz (1000 particules de diamètre de 10^{-6} m), introduites à l'entrée des matières volatiles dans le réacteur (surface A sur la Figure IV.22 (a)). La trajectoire d'une particule est prédite en intégrant le bilan de forces appliquées sur la particule dans un référentiel Lagrangien [Fluent 2006]. Les particules sont de même densité que le fluide, de sorte que les forces de gravité et d'Archimède soient négligeables par rapport à la force de traînée. La dispersion des particules par la turbulence est prise en compte par une approche stochastique par laquelle la particule interagit avec une succession de tourbillons générés par la turbulence, les vitesses fluctuantes au sein des tourbillons étant isotropes et de distribution gaussienne. La valeur de la constante du modèle de trajectoire de particules C_L à définir dans l'outil de simulation est celle recommandée pour le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ [Fluent 2006] (soit 0.15). Le temps de séjour de chaque particule introduite dans le réacteur est obtenu par la simulation, ce qui permet la représentation de la distribution des temps de séjour (Figure IV.25 (a)).

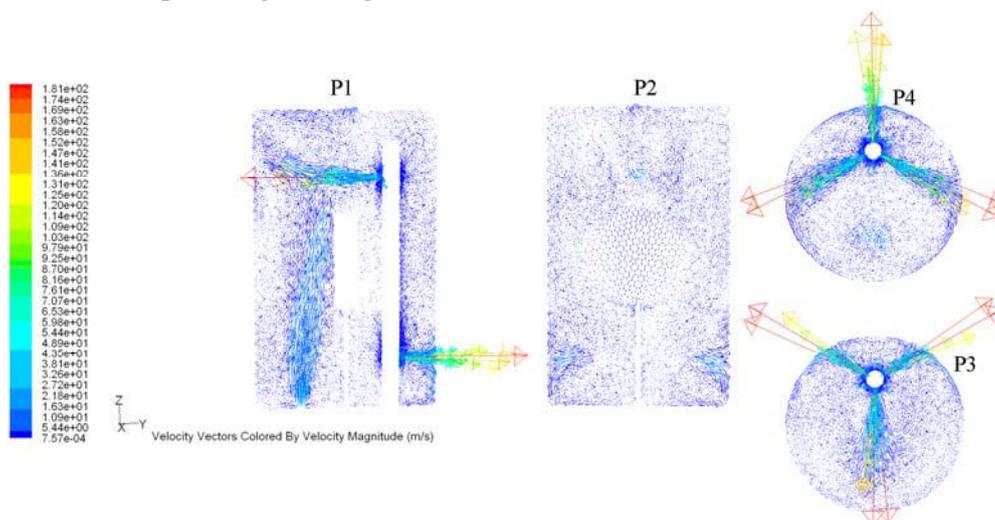


Figure IV.24 : Champs de vitesses sur les coupes du réacteur (P₁ à P₄)

La distribution des temps de séjour obtenue par une approche systémique (annexe IV.8) est également portée sur la Figure IV.25 (a). En première approximation, le réacteur d'étude du craquage est considéré comme parfaitement agité dans la suite de l'étude.

La distribution des temps de séjour sans débit d'agitation (la vitesse d'entrée du gaz sur les surfaces B de la Figure IV.22 est alors fixée à 0) est portée sur la Figure IV.25 (b). Sans le débit d'agitation, la distribution des temps de séjour est étalée entre 0 et 10 s, contre 0 à 2 s lorsque le débit d'agitation est fixé à $1.5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $2,5 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Par ailleurs, la simulation a montré que la température de la phase gazeuse dans le réacteur est moins uniforme sans agitation.

Ces simulations montrent d'une part que la température de la phase gazeuse peut être considérée comme uniforme et significativement inférieure à celle de l'échantillon chauffé, et d'autre part, que le réacteur peut être considéré agité à l'échelle macroscopique. Le gaz d'agitation permet la diminution du temps de séjour dans le réacteur et contribue à l'uniformisation de la température de la phase gazeuse. Cependant, la distribution des temps de séjour obtenue sans débit d'agitation est également proche de celle d'un réacteur agité. En conséquence, dans les autres essais réalisés au four à image dans le cadre de cette thèse, le réacteur peut également être assimilé à un réacteur agité. Enfin, le modèle hydrodynamique pourrait être affiné par une représentation systémique de jets échangeant avec un milieu agité.

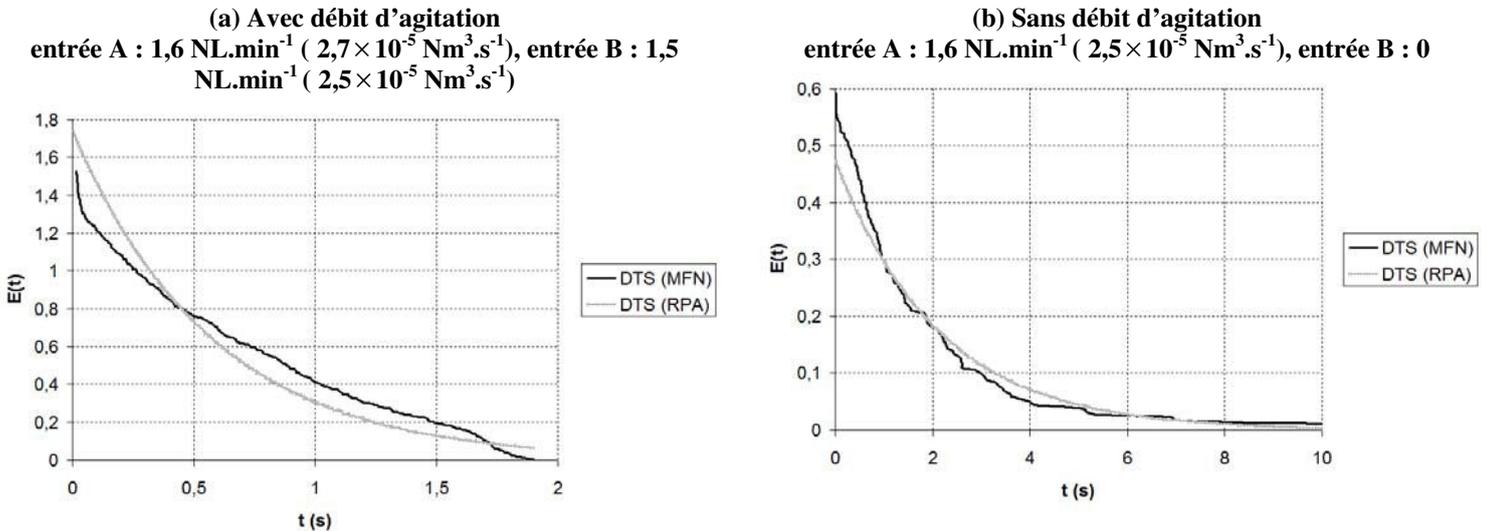


Figure IV.25 : Distribution des temps de séjour dans le réacteur d'étude du craquage hétérogène par mécanique des fluides numérique (MFN) et par approche systémique (RPA)

IV.3.3.2 Hypothèses de travail

Les caractéristiques du bilan de matière écrit au niveau du réacteur sont les suivantes :

- le bilan de matière est écrit en régime stationnaire,
- la composition et la température de la phase gazeuse sont uniformes dans le réacteur,
- la température est uniforme à la surface de l'échantillon d'olivine,
- seules les réactions de craquage hétérogène sont considérées dans le réacteur,
- le transfert de matière vers l'échantillon d'olivine n'est pas limitant (annexe IV.9),
- la part d'eau dans les vapeurs condensables n'ayant pas été mesurée, un schéma global de craquage à une réaction de premier ordre par rapport aux vapeurs condensables est considéré (Figure IV.26).

IV.3.3.3 Bilan de matière

La constante apparente de réaction est la combinaison du transfert de matière à la surface de l'échantillon d'olivine et de la constante de réaction intrinsèque. Le calcul est réalisé dans l'hypothèse où le transfert de matière n'est pas limitant. Cette hypothèse de travail est vérifiée a posteriori (annexe IV.9). Le bilan de matière sur les vapeurs condensables et les gaz s'écrit :

$$\dot{M}_{VC}^0 - k_{CH}(T_O) \frac{\dot{M}_{VC}^S}{Q_{N_2}(T_R)} S_O = \dot{M}_{VC}^S \quad (IV.29)$$

$$\dot{M}_G^0 + k_{CH}(T_O) \frac{\dot{M}_{VC}^S}{Q_{N_2}(T_R)} S_O = \dot{M}_G^S \quad (IV.30)$$

Avec k_{CH} : constante de craquage hétérogène suivant la loi d'Arrhenius ($m_f^3 \cdot s^{-1} \cdot m_O^{-2}$, c.-à-d. m^3 de fluide par s et par m^2 d'olivine, l'olivine étant un catalyseur de surface)

S_O : surface d'olivine exposée au rayonnement (m^2)

$\dot{M}_{VC}^S / Q_{N_2}(T_R)$: concentration en vapeurs condensables dans le réacteur de craquage ($kg \cdot m^{-3}$)

La constante de vitesse rapportée à la surface d'olivine k_{CH} est calculée à la température de l'olivine (T_O), alors que le débit total de gaz (Q_{N_2}) (gaz vecteur de pyrolyse et d'agitation) est déterminé à la température de la phase gazeuse dans le réacteur (T_R). Les rendements en vapeurs condensables Y_{VC}^S et en gaz Y_G^S à la sortie du réacteur de craquage et la constante de vitesse sont déduits de ces bilans de matière selon :

$$Y_{VC}^S = \frac{Y_{VC}^0}{1 + \frac{k_{CH}(T_O) S_O}{Q_{N_2}(T_R)}} \quad (IV.31)$$

$$Y_G^S = Y_G^0 \left(1 + \frac{k_{CH}(T_O) S_O Y_{VC}^0}{(Q_{N_2}(T_R) + k_{CH}(T_O) S_O) Y_G^0} \right) \quad (IV.32)$$

$$k_{CH}(T_O) = \frac{Q_{N_2}(T_R) (Y_G^S - Y_G^0)}{S_O Y_{VC}^S} \quad (IV.33)$$



Figure IV.26 : Schéma de craquage à une réaction

IV.3.3.4 Constantes cinétiques de craquage thermique hétérogène et intervalles de confiance

Les paramètres cinétiques de la réaction sont déterminés par une méthode graphique, en portant le logarithme népérien de la constante de vitesse calculé selon (IV.27) en fonction de l'inverse de la température de l'olivine (Figure IV.27 (a)). Le modèle prévoit l'obtention d'une droite de pente $-E_{CH}/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(k_{CH})$. Les paramètres cinétiques (Tableau IV.8) sont déterminés à partir de la série expérimentale portant sur l'effet de la température. Les intervalles de confiance des paramètres de la droite au seuil de confiance de 90% (annexe IV.4) sont également donnés dans le Tableau IV.8.

Les valeurs du rendement en gaz à la sortie du réacteur de craquage calculés par le modèle sont confrontées aux mesures expérimentales sur la Figure IV.27 (b), en faisant varier la température et la surface d'olivine. Un accord satisfaisant est obtenu en faisant varier la surface d'olivine, ce qui montre le lien entre la surface apparente et la vitesse de craquage thermique hétérogène.

A_{CH}	E_{CH} (J.mol ⁻¹)	Référence	Composés
$3.2 \text{ m}_f^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_O^{-2*}$	47000	présente étude	vapeurs de pyrolyse
$2.1 - 4.9 \text{ m}_f^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_O^{-2*}$	43000 - 50000	int. de conf. à 90%	
$8.7 \times 10^9 \text{ m}_f^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_O^{-1**}$	196000	[Swierczynski 2004]	toluène : 0.4 % vol. dans le gaz
$5.6 \times 10^5 \text{ m}_f^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_O^{-1**}$	187000	[Devi 2005 (i)]	naphtalène : concentration 5 à 7 g.Nm ⁻³ dans le gaz
$1.0 \times 10^3 \text{ m}_f^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_O^{-1**}$	114000	[Devi 2005 (iii)]	vapeurs produites en lit fluidisé à 850°C
$4.7 \times 10^3 \text{ m}_f^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_O^{-1**}$	141000	[El-Rub 2008]	naphtalène : concentration 40 g.Nm ⁻³ dans le gaz

Tableau IV.8 : Paramètres cinétique de craquage hétérogène sur l'olivine
 * : constante de vitesse en m³ de fluide par s et par m² d'olivine
 ** : constante de vitesse en m³ de fluide par kg d'olivine

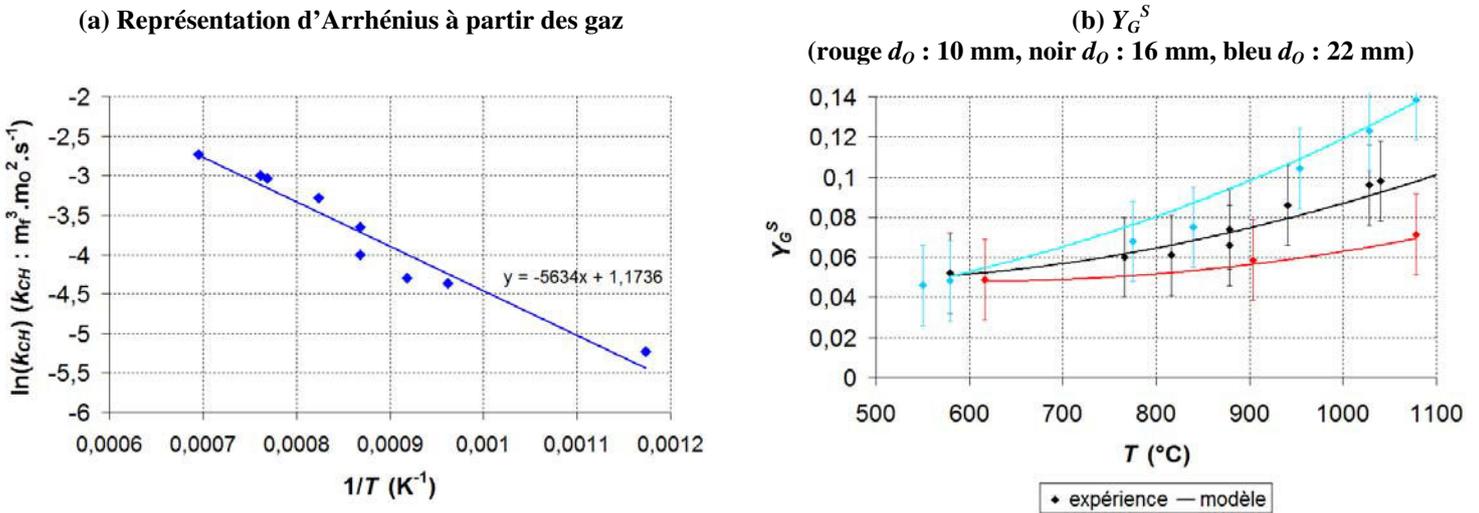


Figure IV.27 : Détermination des constantes cinétiques de craquage thermique hétérogène

IV.3.3.5 Comparaison des paramètres cinétiques à ceux de la littérature

Les constantes cinétiques de craquage thermique hétérogène de la littérature [Swierczynski 2004] [Devi 2005 (i) (iii)] [El-Rub 2008] sont rapportées à la masse d'olivine. Dans la mesure où l'olivine est un catalyseur de surface, la constante proposée dans cette étude est rapportée à l'unité de surface d'olivine. Deux temps caractéristiques de la réaction sont proposés pour la comparaison des valeurs des paramètres cinétiques.

Lorsque la constante cinétique k_{CH} (m³.s⁻¹.m_O⁻²) est rapportée à la surface apparente d'olivine (S_O), le temps caractéristique est :

$$t_{CH} = \frac{V_f}{k_{CH}(T_O)S_O} \tag{IV.34}$$

Avec V_f : volume du réacteur dans lequel est plongée l'olivine

Si la constante cinétique k_{CH} ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_O^{-1}$) est rapportée à la masse d'olivine (m_O), le temps caractéristique peut être calculé selon :

$$t'_{CH} = \frac{V_f}{k_{CH}(T_O)m_O} = \frac{1}{k_{CH}(T_O)c_O} \quad (\text{IV.35})$$

La comparaison des valeurs de t_{CH} et t'_{CH} est réalisée sur la base de la concentration en olivine (c_O) dans le freeboard du réacteur de gazéification du procédé DFB Güssing [Le Dirach 2008]. La surface d'olivine développée par volume de fluide est calculée à partir de la valeur de la concentration en olivine dans cette partie du réacteur (Tableau IV.9), selon :

$$\frac{S_O}{V_f} = \frac{3c_O}{\rho_O r_O} \quad (\text{IV.36})$$

c_O	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	50×10^{-3}
ρ_O	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2500
r_O	m	190×10^{-6}
S_O/V_f	$\text{m}_O^2 \cdot \text{m}_f^{-3}$	0,32

Tableau IV.9 : Paramètres pour le calcul de la surface d'olivine dans le freeboard [Le Dirach 2008]

L'évolution des temps caractéristique de craquage thermique hétérogène t_{CH} (présente étude) et t'_{CH} ([Swierczynski 2004] [Devi 2005 (i) (iii)] [El-Rub 2008]) en fonction de la température de réaction est portée sur la Figure IV.28. La comparaison des valeurs des temps caractéristiques montrent que les vapeurs primaires se décomposent plus facilement sur l'olivine que les vapeurs réfractaires, comme le naphthalène. L'olivine utilisée dans l'étude de Swierczynski [2004] est imprégnée au nickel, ce qui pourrait expliquer sa meilleure efficacité en craquage thermique hétérogène. Par ailleurs, il est établi que la conversion du toluène sur l'olivine est plus rapide que celle du naphthalène [Devi et al. 2005 (i)]. En outre, dans les dispositifs expérimentaux utilisés par Swierczynski [2004], Devi [2005 (i)], Devi [2005 (ii)] et El-Rub [2008], la température de la phase gazeuse au sein du réacteur de craquage est égale à celle de l'olivine, ce qui induit l'étude couplée des réactions de craquage thermique homogène et hétérogène.

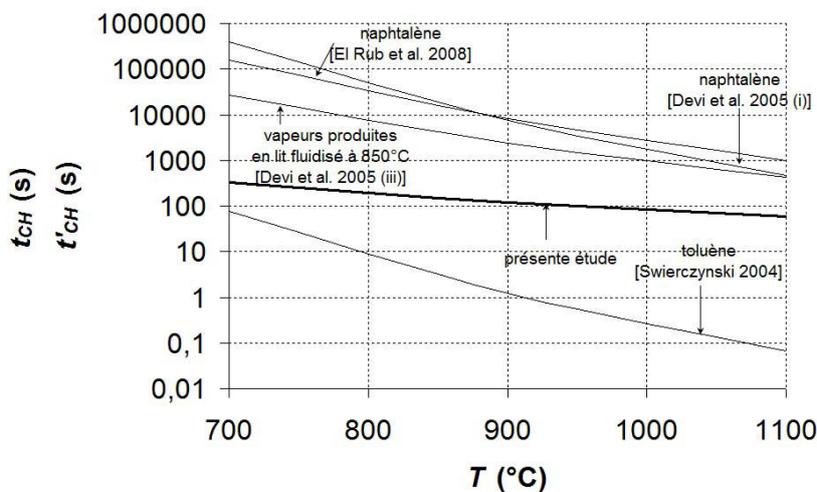


Figure IV.28 : Evolution des temps caractéristique de craquage thermique hétérogène sur l'olivine en fonction de la température de réaction

t_{CH} : constante rapportée à la surface apparente d'olivine, t'_{CH} : constante rapportée à la masse d'olivine

IV.3.4 Comparaison des contributions des réactions de craquage thermique homogène et hétérogène des vapeurs

Les contributions des réactions de craquage thermique homogène et hétérogène des vapeurs sont comparées, sur la base des temps caractéristiques des réactions.

La mise en parallèle des résultats est possible par le calcul des temps caractéristiques selon (IV.17) et (IV.28). La température de réaction pour le craquage thermique homogène est celle de la phase gazeuse dans le réacteur (T_R), et celle de l'olivine (T_O) pour le craquage thermique hétérogène. Dans le cas du craquage thermique hétérogène, l'effet du rapport S_O/V_f est mis en avant en faisant varier sa valeur entre 0,1 et 1000 $m_O^2 \cdot m_f^{-3}$ (valeurs dans nos expériences : 2 à 10 $m_O^2 \cdot m_f^{-3}$ environ).

Les temps caractéristiques $t_{G,C}$ et t_{CH} sont portés en fonction de la température de réaction sur la Figure IV.29. Dans la gamme de température (600 à 900°C), le temps caractéristique de craquage thermique homogène $t_{G,C}$ varie entre 0,1 et 1 s environ. La valeur du temps caractéristique de craquage thermique hétérogène t_{CH} est fonction de la valeur du rapport S_O/V_f . Son augmentation conduit à la diminution de la valeur de t_{CH} . Pour la valeur considérée de S_O/V_f la plus élevée (1000 $m_O^2 \cdot m_f^{-3}$), les valeurs des temps caractéristiques t_{CH} et $t_{G,C}$ sont alors d'un même ordre de grandeur.

Différentes combinaisons pourraient également être expérimentées dans un réacteur ($T_O = T_R$, $T_O \gg T_R$, $T_O \ll T_R$ etc.) permettant le contrôle du craquage des vapeurs par les réactions homogènes ou hétérogènes.

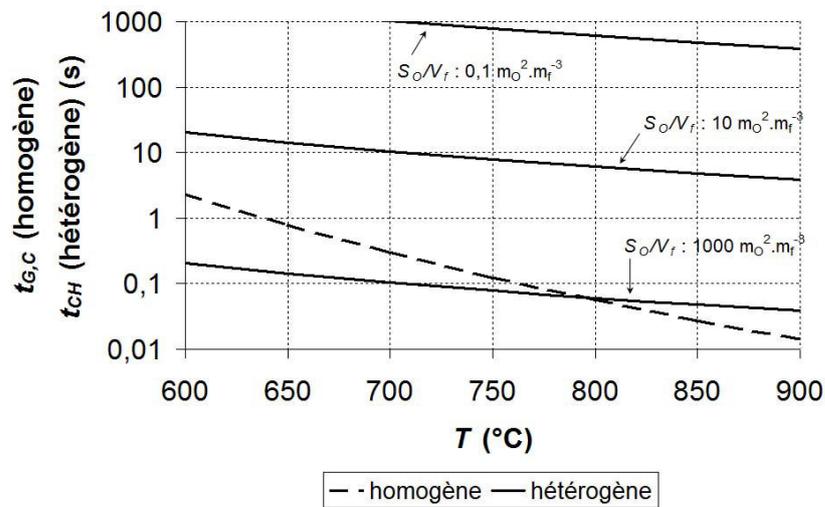


Figure IV.29 : Temps caractéristiques des craquages thermiques homogène et hétérogène en fonction de la température de réaction

$t_{G,C}$: temps caractéristique du craquage homogène des vapeurs organiques, t_{CH} : temps caractéristique du craquage hétérogène des vapeurs condensables

IV.4 Conclusion de l'étude du craquage thermique des vapeurs

Les réactions de craquage thermique homogène en phase gazeuse et hétérogène à la surface de grains d'olivine ont été découplées et caractérisées indépendamment, sur des vapeurs produites par pyrolyse dans un réacteur tubulaire.

Les expériences de craquage thermique homogène sont menées dans un réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA), de température et composition uniformes en phase gazeuse.

L'effet de la température de craquage (700 à 900°C) sur la composition de la phase gazeuse et sur les rendements en gaz et en vapeurs condensables est étudié, à temps de séjour des matières volatiles constant dans le RPAA (τ : 0.3 s). Dans la gamme de températures de craquage, le rendement en gaz augmente (de 0,25 à 0,48 environ) et celui de vapeurs condensables diminue (de 0,48 et 0,18 environ). Un résultat notable est que le rendement en eau ne varie pas sensiblement avec la température de craquage, ce qui pourrait résulter de la formation majoritaire de l'eau par l'étape de pyrolyse. Des phénomènes de condensation des vapeurs organiques sont mis en évidence au cours du craquage par le dépôt mineur de coke (en forme de feuillets) sur la paroi interne du RPAA. La maturation des vapeurs organiques est cependant difficilement quantifiable par pesées sur les éléments du montage. L'évolution de composition du gaz de craquage est mineure dans le domaine de températures étudié. Le pourcentage molaire de H₂ (30 % environ) est significativement plus élevée que dans le gaz de pyrolyse (4 % environ). Les espèces formées par les réactions dans le RPAA sont principalement CO, CO₂, H₂ et CH₄. Par ailleurs, les données de la littérature indiquent que, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, le rôle de la vapeur d'eau est limité sur le plan chimique.

A partir des résultats expérimentaux de craquage thermique homogène, les paramètres cinétiques (c.-à-d. facteur préexponentiel et énergie d'activation) sont déterminés. Un schéma global de craquage des vapeurs organiques est utilisé. Compte-tenu de la variation mineure de composition de gaz de craquage avec la température de craquage, des pseudo-coefficients stœchiométriques constants sont utilisés pour représenter la composition de la phase gazeuse. Les paramètres cinétiques obtenus à partir des bilans de matière sur les gaz et les vapeurs organiques sont du même ordre de grandeur et permettent de représenter l'évolution des rendements en produits en fonction de la température.

Les expériences de craquage thermique hétérogène sont réalisées en plaçant, au premier foyer du four à image, un échantillon d'olivine exposé au rayonnement concentré et à un flux de vapeurs supposées primaires. La température moyenne de la phase gazeuse dans le réacteur de craquage est significativement inférieure à celle de l'échantillon d'olivine exposé au rayonnement (effet de trempe), ce qui permet l'étude sélective du craquage hétérogène. Cette approche d'étude de réactions hétérogènes est tout à fait originale dans la littérature.

Par rapport aux expériences réalisées au RPAA, la conversion des vapeurs dans le réacteur est limitée par le court temps de contact entre matières volatiles et olivine, et par la surface faible d'olivine exposée aux matières volatiles.

L'étude de l'effet de la température de l'olivine (600 à 1200°C) montre que les pourcentages molaires de CO, CO₂ et CH₄ diminuent avec l'augmentation de température et que ceux de H₂ augmentent sensiblement. La variation absolue la plus significative par rapport à la composition du gaz de pyrolyse est celle de H₂ (de 3 à 30 % environ). Le rendement en gaz augmente également avec la température de surface de l'olivine. Les principaux gaz formés dans le réacteur de craquage sont CO et H₂. Au contraire, les pseudo-rendements en CH₄ sont peu sensibles à la température de craquage. CH₄ est produit par les réactions de craquage thermique homogène alors qu'il ne semble pas produit par les réactions au contact de l'olivine.

L'activité de l'olivine en craquage est expliquée dans la littérature par la présence de fer, libre et sous forme d'oxydes, à sa surface. L'activité de ces éléments est également rapportée sur la réaction de gaz à l'eau. Les expériences se sont toujours accompagnées d'un cokage de la surface de l'olivine, quelle que soit la température de surface. Le dépôt, constitué

pour une part de carbone, est formé de particules agglomérées et de filaments fins (100×10^{-9} m environ). Les mécanismes de formation du coke seraient hétérogènes et catalytiques. A noter que la formation d'hydrogène observée dans cette étude et la nature primaire des vapeurs envoyées sur l'olivine sont en accord avec la formation de coke à la surface de l'échantillon.

Dans nos conditions opératoires, l'effet de la vapeur d'eau en reformage est mineur, tant sur la composition de la phase gazeuse que sur le rendement en gaz. Un point notable est cependant que le cokage de la surface d'olivine est réduit sous H_2O , à mesure que la température de craquage augmente. Cette diminution du cokage à la surface peut s'expliquer par le fait que la vitesse de vapogazéification du coke soit alors plus rapide que celle de formation du coke à la surface de l'olivine. L'effet mineur de la vapeur d'eau sur la conversion de composés aromatiques en présence d'olivine est également rapporté dans la littérature.

L'augmentation de la surface d'olivine exposée au rayonnement induit l'augmentation du rendement en gaz et des pseudo-rendements, ce qui témoigne de l'effet de la surface sur le craquage thermique hétérogène.

L'étude de l'effet de fatigue de l'échantillon révèle que le rendement en gaz et la composition du gaz sont affectés de façon mineure à mesure que l'essai est répété. La masse de coke formé à la surface de l'olivine ne serait donc pas un critère suffisant pour témoigner de la désactivation de l'échantillon. D'autres expériences de la littérature montrent également l'effet du coke, notamment pour les réactions de déshydrogénation [Menon 1990] [Reyniers et al. 1994]. Un autre exemple de l'activité de composés carbonés est celle du charbon de bois pour la conversion des hydrocarbures (comme CH_4) [Dufour 2007], ou des vapeurs de pyrolyse [Borison et al. 1989 (ii)] [Donnot et al. 1991].

Les paramètres cinétiques du craquage hétérogène sont calculés pour un schéma à une réaction. La cinétique est rapportée à l'unité de surface apparente d'olivine, étant donné sa faible aire spécifique. Certaines hypothèses du modèle associé au réacteur de craquage (c.-à-d. uniformité de température de la phase gazeuse, effet de trempe, réacteur agité) sont préalablement discutées, sur la base de résultats obtenus par simulation de mécanique des fluides numériques. La comparaison aux paramètres cinétiques de la littérature (rapportés à la masse d'olivine) est effectuée sur la base d'un temps caractéristique. Elle montre que les vapeurs primaires se décomposent plus facilement sur l'olivine que les vapeurs secondaires et tertiaires, comme le naphthalène.

Finalement, la mise en parallèle des résultats obtenus en craquage thermique homogène et hétérogène est réalisée par le calcul des temps caractéristiques des réactions. L'effet du rapport S_O/V_f est particulièrement mis en avant pour juger de l'effet du craquage thermique hétérogène par rapport au craquage thermique homogène.

Nomenclature

A	s^{-1}	facteur préexponentiel
c	$kg.m^{-3}$	concentration
C		constante du modèle k- ε
d	m	diamètre
E	$J.mol^{-1}$	énergie d'activation
f		fraction molaire
g		fraction massique
$k_{C,G}$	s^{-1}	constante de vitesse de craquage homogène
k_{CH}	$m_f^3.m_o^{-2}.s^{-1}$	constante de vitesse de craquage hétérogène
m	kg	masse
M	$kg.mol^{-1}$	masse molaire
\dot{M}	$kg.s^{-1}$	débit massique
r	m	rayon
Q	$m^3.s^{-1}$	débit volumique
S	m^2	surface
t	s	temps
t_f	s	temps d'expérience
T	K	température
V	m^3	volume
X		conversion
Y		rendement massique
Y'	$mol.kg^{-1}$	pseudo-rendement

Lettres grecs

χ		paramètre de calcul
ρ	$kg.m^{-3}$	masse volumique apparente
σ		constante du modèle k- ε
τ	s	temps de séjour moyen

Indice

A	agitation
B	bois
C	charbon
CH	craquage hétérogène
C,G	craquage homogène (gaz)
C,VR	craquage homogène (vapeurs réfractaires)
E	évaporateur
f	fluide
G	gaz
H2O	eau
k	constante du modèle k- ε
L	ligne de jonction
N2	azote
O	olivine
R	réacteur
RPAA	réacteur parfaitement auto-agité

RT	réacteur tubulaire
VC	vapeurs condensables
VO	vapeurs organiques
ε	constante du modèle k- ε
ε_1	constante du modèle k- ε
ε_2	constante du modèle k- ε
μ	constante du modèle k- ε

Exposant

0	pyrolyse
s	pyrolyse et craquage

Chapitre V
Formation et consommation
du méthane lors de la transformation
thermochimique du bois

Sommaire

Chapitre V	174
V.1 Problématique.....	176
V.2 Voies de formation et de consommation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois	178
V.2.1 Voies de formation du méthane.....	178
V.2.1.1 Pyrolyse du bois	178
V.2.1.2 Craquage thermique des vapeurs.....	180
V.2.1.3 Méthanation et réaction entre le charbon de bois et l'hydrogène.....	180
V.2.4 Voies de consommation du méthane.....	181
V.2.5 Formation et consommation du méthane dans le réacteur de gazéification du DFB.....	182
V.3 Formation du méthane à partir des principaux constituants du bois	185
V.3.1 Formation du méthane en pyrolyse primaire au four à image.....	185
V.3.2 Formation du méthane en pyrolyse au réacteur tubulaire	187
V.3.3 Discussion sur la formation du méthane à partir des constituants du bois.....	188
V.4 Effet des conditions opératoires sur le méthane	189
V.4.1 Approche thermodynamique	189
V.4.2 Effets catalytiques	190
V.4.2.1 Mode d'action des catalyseurs	190
V.4.2.2 Action catalytique sur les réactions primaires et secondaires	190
V.4.2.3 Conclusion partielle sur les effets catalytiques	192
V.5 Conclusion.....	193

V.1 Problématique

Parmi les procédés de gazéification de la biomasse développés lors de la conjoncture énergétique défavorable de la fin des années 70, certains d'entre eux ont utilisé la technique de doubles lits séparés à circulation de caloporteur [Corella et al. 2007] mis en place à Güssing.

Par exemple, le procédé BATTELLE (Batelle Columbus Laboratory) a été développé aux Etats-Unis il y a une trentaine d'années. Une de ses caractéristiques principales était l'obtention d'un gaz riche en méthane [Feldmann 1978]. La transformation thermochimique du bois et le chauffage du sable, utilisé comme solide caloporteur, sont effectués dans deux réacteurs séparés à pression atmosphérique (Figure V.1). L'énergie nécessaire au chauffage du sable est fournie par la combustion du charbon formé par la pyrolyse primaire du bois dans le réacteur de gazéification. La température est de l'ordre de 750°C dans le réacteur de gazéification, et de 975°C dans le réacteur de combustion. Le solide caloporteur, le bois et la vapeur d'eau sont introduits à co-courant dans le réacteur de gazéification (lit entraîné à la vapeur d'eau), comme les solides et l'air dans le réacteur de combustion (lit entraîné à l'air).

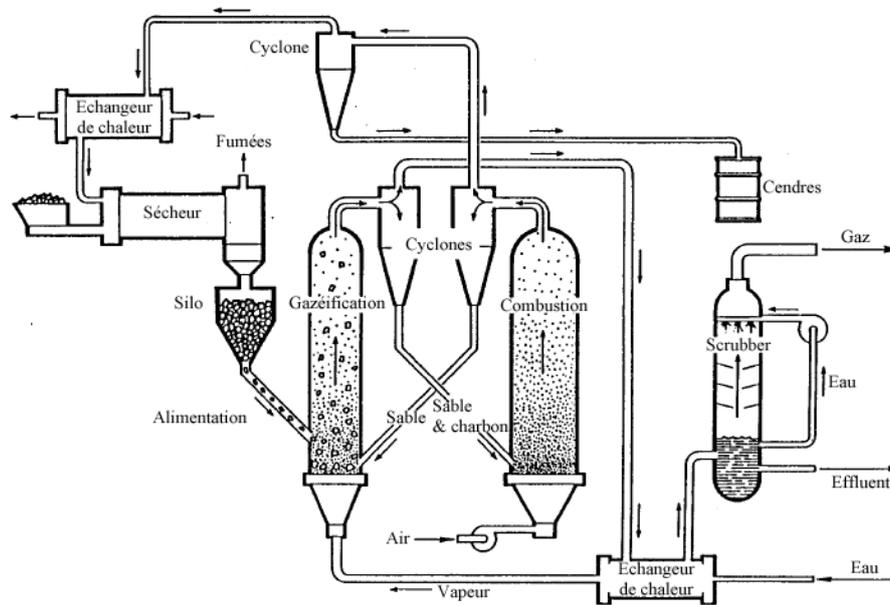


Figure V.1 : Schéma de principe du procédé BATTELLE [Paisley et al. 1990]

Le procédé français TNEE (Tunzini Nessi Entreprises d'Equipements) développé dans les années 80 [Petroff 1982] présente également quelques analogies avec le procédé DFB de Güssing. La pyrolyse primaire du bois et le craquage des vapeurs sont effectués dans un réacteur à lit fluidisé de sable, à pression atmosphérique et à 760°C environ (Figure V.2). Le lit de sable est fluidisé par le recyclage partiel du gaz produit et par de la vapeur d'eau. L'énergie est également apportée au sable par la combustion du charbon formé par la pyrolyse primaire, par de l'air (préchauffé par les fumées de combustion) dans un lit entraîné, à 980°C environ. Le sable chaud est introduit dans le ciel du réacteur de pyrolyse et de craquage, et descend en pluie de grains par l'intermédiaire d'une zone de garnissage, traversée à contre-courant par les matières volatiles formées par la pyrolyse primaire [Gourtay et al. 1987]. Ainsi, le temps de contact entre les matières volatiles et le solide caloporteur dans le freeboard est amélioré. Un point notable est que l'agent de fluidisation n'est pas que de la vapeur d'eau. Le recyclage partiel du gaz produit semble adapté pour l'efficacité du procédé par rapport à

l'utilisation simple de la vapeur d'eau comme agent de fluidisation, dans la mesure où, d'une part les chaleurs de changement d'état et le chauffage de la vapeur d'eau consomment une part d'énergie du procédé, et où, d'autre part, la vapeur d'eau participe peu aux réactions dans les conditions de fonctionnement du réacteur de gazéification [Hofbauer et Rauch 2001].

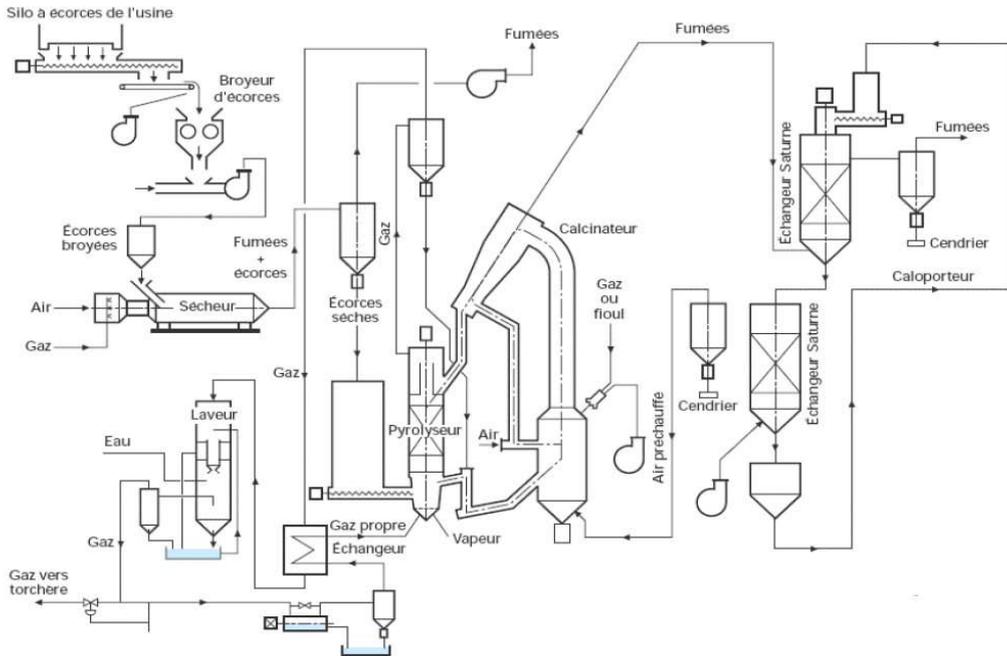


Figure V.2 : Schéma de principe du procédé TNEE [Déglise et Donnot 2004]

Ces procédés de type doubles lits séparés ont en commun la formation d'un gaz composé d'une quantité assez élevée de méthane (10 à 15 % molaire environ) (Tableau V.1). Au contraire, les procédés classiques à simple lit fluidisé avec l'air (ou l'oxygène) comme agent de fluidisation conduisent à la formation d'un gaz dont le pourcentage de méthane est faible. Des courants d'air (ou d'oxygène) secondaires dans le réacteur permettent également un abattement des hydrocarbures et des goudrons. Néanmoins, l'existence de points chauds dans le lit, inhérents aux réactions de combustion à l'air (ou l'oxygène) peut induire la fusion des cendres et la formation problématique de bouchons, perturbant le fonctionnement du réacteur.

Procédé	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	goudrons	Référence
	% mol.						g.Nm ⁻³	
BATTELLE	17,5	50,0	9,4	15,5	6,0	1,6	23-32	[Paisley et al. 2000]
TNEE	22,7	43,0	15,7	17,0	1,2	0,4	38	[Gourtay et al. 1987]
DFB GÜSSING	38-45	22-25	20-23	9-12	-	-	5-7	[Hofbauer 2006]

Tableau V.1 : Composition typique du gaz de procédés de type doubles lits séparés

A notre connaissance, la compréhension des mécanismes de formation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois à pression atmosphérique n'est pas clairement établie. Elle peut permettre de proposer des solutions pour en minimiser la fraction, dans l'optique de la production de biocarburants, par exemple via la synthèse de Fischer-Tropsch, ou pour en maximiser la fraction, pour la production de gaz naturel de substitution. La formation et la consommation du méthane dans le réacteur de gazéification du DFB de Güssing ne peuvent pas être expliquées à partir d'un mécanisme simple.

Les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse permettent de déterminer les voies de formation du méthane, et leur importance. L'origine du méthane parmi les trois principaux constituants du bois (c.-à-d. cellulose, hémicellulose et lignine), ainsi que le rôle des inorganiques sont étudiés lors de la pyrolyse primaire. Les voies de consommation du méthane sont identifiées à partir des travaux de la littérature. Notamment, les mécanismes de consommation du méthane (pour la production d'hydrogène) ont été caractérisés par Dufour [2007]. Enfin, l'effet des conditions opératoires sur le méthane est discuté.

V.2 Voies de formation et de consommation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois

Les principales voies de formation et de consommation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois sont exposées.

V.2.1 Voies de formation du méthane

V.2.1.1 Pyrolyse du bois

Les résultats de pyrolyse présentés dans la littérature incluent souvent les réactions conjointes ou simultanées de pyrolyse primaire et de craquage secondaire des vapeurs. A ce titre, certains auteurs ([Hajaligol et al. 1982] [Nunn et al. 1985] [Bru et al. 2007] [Strezov et al. 2007]) maîtrisent mal l'effet des réactions secondaires en phase gazeuse, et le rôle du temps du séjour des matières volatiles dans la zone chaude du réacteur. Dans nos expériences, les produits formés par la pyrolyse subissent une trempée après leur éjection hors de l'échantillon, ce qui permet de se focaliser sur les seules réactions primaires de pyrolyse.

En pyrolyse rapide, le méthane est le gaz majoritaire parmi les hydrocarbures [Boutin 1999] [Le Dirach 2008] [Kohler 2009]. Au four à image, la diminution de la densité de flux incident induit une augmentation légère du pourcentage de méthane dans le gaz de pyrolyse. Cependant, dans le même temps, le rendement en gaz diminue. Au réacteur tubulaire, le pourcentage de méthane dans le gaz de pyrolyse est sensible à la température de référence et le rendement en méthane est d'autant plus marqué que la température est importante [Doat et Déglise 1982]. La diminution de la densité de flux incident ou de la température de référence favorise celle du rendement en méthane.

La masse finale de méthane est sensiblement la même lorsque la pyrolyse et la vapogazéification sont réalisées au sein du même réacteur, ou séparément [Kojima et al. 1993] [Jand et al. 2006]. Pyrolyse et vapogazéification ont également été réalisées conjointement par Encinar et al. [2002], des expériences préalables ayant permis de déterminer le temps de pyrolyse complète de l'échantillon. Les auteurs rapportent que le méthane, l'éthane et l'éthylène sont détectés pendant la seule phase de pyrolyse. Ces observations rejoignent celles obtenues dans l'étude couplée de la pyrolyse et de la vapogazéification au four à image. Hajaligol et al. [2001] montrent qu'une autre voie de formation de méthane résulte de la dégradation lente du charbon formé par la pyrolyse primaire. Cependant, la part de méthane obtenue par ces réactions, également caractérisée au cours de l'étude de la vapogazéification au four à image, est mineure.

Ces données mettent en avant que le méthane serait produit principalement par la pyrolyse primaire du bois et par le craquage thermique des vapeurs. L'importance de chacune de ces voies sur le rendement en méthane est alors examinée.

Les pourcentages de méthane dans le gaz produit sur différents dispositifs expérimentaux de pyrolyse sont portés dans le Tableau V.2. Pour l'ensemble des conditions opératoires considérées, le pourcentage molaire de méthane dans le gaz de pyrolyse est compris entre 6 et 20 % environ. Les rendements en méthane (c.-à-d. le rapport de la masse de CH₄ formé à la masse initiale de bois sec) ne sont pas comparées sur l'ensemble des ces dispositifs qui peuvent coupler la pyrolyse primaire et le craquage secondaire (par exemple, lors des expériences réalisées en four à chute et en réacteur cyclone).

Dispositif	Essence	CH ₄ (% mol.)	Référence
four à image	chêne	11 (0,85 MW.m ⁻²) 12 (0,17 MW.m ⁻²) densité de flux incident	présente étude
	paille de blé	13 (0,55 MW.m ⁻²) densité de flux incident	présente étude
four à chute	hêtre	11,5 (500°C) 14,5 (800°C) température de paroi	[Rolin 1981]
	pin sylvestre	9,5 (800 à 1000°C) température de gaz vecteur	[Dupont 2006]
cyclone	hêtre	6 - 8 (600-900°C) température de paroi	[Broust 2003]
	hêtre et chêne	8 (710°) température de paroi	[Ndiaye 2008]
réacteur vortex	bois	12 (725°C) température de paroi	[Diebold 1985]
disque tournant	hêtre	13,5 (600°C) 8 (900°C) température de paroi	[Boutin et al. 1997]
cylindre tournant	hêtre	15 (700°C) température de paroi	[Boutin et al. 1997]
four tubulaire	chêne	16 (450°C) 15 (680°C) température du gaz vecteur	présente étude
	paille de blé	10 (450°C) 10 (650°C) température du gaz vecteur	présente étude
		hêtre	4-6 (540 - 550°) température du gaz vecteur
	sapin	15-20 (700 à 1000°C) température du gaz vecteur	[Dufour 2007]

Tableau V.2 : Comparaison du pourcentage molaire de méthane obtenu par pyrolyse

Les rendements en méthane Y_{CH_4} obtenus par l'étude de l'effet de la densité de flux incident en pyrolyse primaire au four à image (Tableau II.4) sont présentés dans le Tableau V.3. Dans nos conditions opératoires, le rendement en méthane en pyrolyse primaire croît avec la densité de flux incident (de 0,2 % à 0,08 MW.m⁻² à 1,4 % environ à 0,85 MW.m⁻²). A titre de comparaison, le rendement en méthane obtenu en pyrolyse de bois tendres secs (hêtre et pin) dans un four à chute est de 1 % à 500°C [Doat et Déglise 1982].

Echantillon	φ_i (MW.m ⁻²)	f_{CH_4} (% mol.)	Y_G (% mas.)	Y_{CH_4} (% mas.)
chêne massif sec	0,85	10,7	20,2	1,35
	0,55	9,3	19,5	1,13
	0,17	12,4	8,4	0,58
	0,08	17,4	2,2	0,21

Tableau V.3 : Rendement massique en méthane Y_{CH_4} par pyrolyse primaire

V.2.1.2 Craquage thermique des vapeurs

Les vapeurs issues de la pyrolyse primaire forment du méthane au cours du craquage thermique homogène (Tableau V.4). Dans nos expériences réalisées au RPAA, le gaz formé par le craquage thermique homogène des vapeurs organiques entre 700 et 900°C, est constitué de 8 à 10 % molaire de CH₄ (f_{CH_4}). Sur la base d'un rendement en gaz de craquage de 42 % (Y_G), le rendement en méthane formé par le craquage thermique homogène des vapeurs (2,9 % environ) est sensiblement supérieur à celui obtenu par la pyrolyse primaire (0,2-1,4 %). Dans nos conditions opératoires, le rendement en méthane est également d'autant plus important que la température est élevée.

Un point notable est que la formation de méthane n'est pas observée lors du craquage thermique hétérogène sur l'olivine.

Echantillon	T (°C)	f_{CH_4} (% mol.)	Y_G (% mas.)	Y_{CH_4} (% mas.)
sciure de chêne sec	900	9,8	42	2,9

Tableau V.4 : Rendement massique en méthane Y_{CH_4} par craquage thermique homogène

Le schéma cinétique pris en compte par Radmanesh et al. [2006 (ii)] dans la modélisation du craquage thermique des vapeurs organiques inclut une étape de formation du méthane à partir des vapeurs organiques, également utilisée par Takeno et al. [2006]. Sur la base des résultats expérimentaux de Boroson et al. [1989 (i)] et de Rath et Staudinger [2001], Wurzenberger et al. [2002] utilisent un schéma global pour le craquage des vapeurs avec formation constante de 9 % mas. de méthane (rapport de la masse de méthane à la masse des produits de craquage).

V.2.1.3 Méthanation et réaction entre le charbon de bois et l'hydrogène

Les réactions de méthanation (Figure V.3) et entre le charbon de bois et l'hydrogène (Figure V.4) sont mineures dans le réacteur de gazéification du DFB de Güssing. En effet, la méthanation est possible thermodynamiquement à un niveau de température relativement bas ($T < 600-700^\circ\text{C}$) sans excès de vapeur d'eau tandis que la réaction hétérogène entre le charbon de bois et l'hydrogène est favorisée par une pression totale et une pression partielle d'hydrogène élevées.



Figure V.3 : Réaction de méthanation

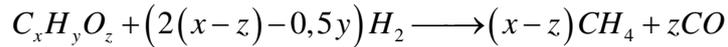


Figure V.4 : Réaction entre le charbon de bois et l'hydrogène

Le terme de méthanation s'applique aux réactions des oxydes de carbone avec l'hydrogène pour former du méthane et de l'eau. Ces réactions peuvent être catalytiques, les catalyseurs de méthanisation étant principalement constitués d'oxyde de nickel [Mazaud 1996]. L'empoisonnement du catalyseur, notamment par le soufre, réduit rapidement l'efficacité de ce dernier [Seemann et al. 2005] [Ashrafi et al. 2008].

Les mécanismes de formation du méthane lors de la réaction de charbon avec l'hydrogène à pression élevée ont été discutés par Blackwood et McCarthy [1966]. La première étape est une hydrogénation des matières volatiles issues du charbon, suivie de l'hydrogénation plus lente du charbon. Le mécanisme détaillé de formation du méthane lors de la réaction entre l'hydrogène et le charbon de bois a par exemple été étudié par Espinal et al. [2005]. Le mécanisme est une chimisorption dissociative résultant d'une scission de l'hydrogène, et de son adsorption sur des sites à la surface du charbon. D'autres hydrocarbures que le méthane sont également formés par la réaction, mais dans une moindre mesure.

L'action de catalyseurs sur la réaction entre le charbon de bois et l'hydrogène a été particulièrement bien traitée par Garg et al. [1988]. Le choix de catalyseurs appropriés permet de contrôler la sélectivité de la réaction et de favoriser la production d'hydrocarbures, notamment à des températures inférieures à 600°C. Ainsi, le carbone contenu dans le bois, mélangé mécaniquement à un catalyseur à base de nickel sur support d'alumine, est converti dans un réacteur à lit fluidisé (procédé de pyrolyse rapide de Waterloo) à 75 % en méthane dans une atmosphère pure d'hydrogène [Garg et al. 1988]. Les conditions optimales pour la production maximale et sélective de méthane correspondent à celles favorisant la production de matières volatiles lors de la pyrolyse, mais nécessitent une pression partielle d'hydrogène élevée.

V.2.4 Voies de consommation du méthane

Les réactions de reformage (Figure V.5) et de craquage thermique (Figure V.6) du méthane sont également mineures dans le réacteur de gazéification du DFB de Güssing. Les vitesses des réactions de reformage homogène et de craquage thermique du méthane sont lentes aux températures de fonctionnement du procédé.



Figure V.5 : Réaction de reformage du méthane

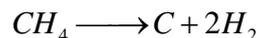


Figure V.6 : Réaction de craquage thermique du méthane

La principale réaction de consommation du méthane est le reformage ($T > 600-700^\circ\text{C}$). La réaction est particulièrement favorisée en présence de catalyseurs, constitués d'oxyde de nickel déposé sur des supports réfractaires qui peuvent être un mélange d'aluminate et de silicate de calcium, des aluminates de calcium, ou des oxydes de magnésium et d'aluminium [Mazaud 1996]. Les matières minérales comme la dolomite ou

l'olivine, utilisées comme catalyseur pour le craquage des vapeurs, sont peu efficaces pour le reformage du méthane [Rapagna et al. 2000]. La cinétique de la réaction est lente par rapport aux autres réactions des gaz, notamment la réaction de gaz à l'eau [Liinanki et al. 1985] [Dupont 2006].

Enfin, le craquage homogène du méthane est négligeable aux températures inférieures à 900°C [Kassel 1932] [Lédé et al. 2004] [Dufour 2007]. L'effet du charbon sur la conversion hétérogène du méthane est souligné dans l'étude de Dufour [2007]. Ainsi, sur un lit fixe de charbon de bois, la conversion du méthane atteint 70 % pour un temps de contact de 0,12 s à 1000°C.

V.2.5 Formation et consommation du méthane dans le réacteur de gazéification du DFB

Les principales réactions se produisant dans le réacteur de gazéification du DFB de Güssing (c.-à-d. séchage, pyrolyse, vapogazéification, craquages thermique homogène et hétérogène, reformage et gaz à l'eau) sont portées dans le Tableau V.5. Les temps caractéristiques de réaction, les rendements massiques et la composition des produits formés par les réactions sont calculés sur la base de nos résultats expérimentaux (pyrolyse, vapogazéification, craquages thermiques homogène et hétérogène) et de ceux de la littérature (séchage [Liedtke 2008], reformage et gaz à l'eau [Le Dirach 2008]). A noter que les limitations par les transferts interne et externe de chaleur et de matière ne sont pas considérées en première approximation.

Pour le calcul des temps caractéristiques de réaction, une température de référence est associée à chaque réaction. Pour chaque réaction, le rendement massique initial en réactif Y_0 (c.-à-d. la masse du réactif considéré rapportée à la masse initiale de bois sec) et sa composition élémentaire sont portés dans le Tableau V.5. Les rendements massiques en produits Y_s , leur composition élémentaire et la composition molaire des gaz formés sont également donnés.

Les données portant sur les produits de pyrolyse (rendements et compositions) sont celles obtenues lors de l'étude au four à image sur des échantillons secs de chêne massif exposés à une densité de flux incident de 0,55 MW.m⁻² (chapitre II). Les compositions des gaz formés par les craquages thermiques homogène et hétérogène sont issues des résultats expérimentaux obtenus au RPAA et au four à image (chapitre IV). Les rendements en produits de vapogazéification, de reformage et de la réaction de gaz à l'eau sont déterminés à partir de la stœchiométrie de ces réactions.

Les temps caractéristiques des réactions sont à comparer aux temps de séjour des solides dans le lit fluidisé et des matières volatiles dans le freeboard (respectivement 30 à 40 s et 5 s [Le Dirach 2008]). Les temps caractéristiques, définis en annexe V.I, sont calculés à partir des paramètres cinétiques obtenus dans ce travail et de ceux de la littérature. Particulièrement, les temps caractéristiques de séchage, de pyrolyse et de vapogazéification sont comparés au temps de séjour des solides dans le lit fluidisé. Ceux associés aux craquages thermiques homogène et hétérogène, au reformage et à la réaction de gaz à l'eau sont comparés au temps de séjour dans le freeboard.

Les réactions de séchage, de pyrolyse, de craquage thermique homogène et de gaz à l'eau ne seraient pas limitantes dans le réacteur de gazéification (Tableau V.5). Au contraire, le rôle des réactions de vapogazéification, de reformage et de craquage thermique hétérogène serait mineur dans la mesure où leurs temps caractéristiques sont supérieurs aux temps de séjour des réactifs correspondants dans le réacteur.

Par conséquent, le méthane, formé par les réactions de pyrolyse et de craquage thermique homogène, n'est consommé que partiellement par le reformage dans les conditions de fonctionnement du réacteur. Le modèle de réacteur de gazéification de Güssing (Chapitre VI) permet alors de quantifier l'évolution du débit de production de méthane dans le réacteur.

Sur la base des données portées dans le Tableau V.5, et en ne considérant pas les réactions limitantes au sein du réacteur (c.-à-d. vapogazéification, reformage et craquage thermique hétérogène), la composition du gaz peut être comparée à celle mesurée à la sortie du DFB de Güssing (Tableau V.6 incluant la vapeur d'eau dans la composition du gaz par rapport au Tableau V.I). Malgré une approche simplificatrice, les compositions sont en relativement bon accord.

Finalement, la composition du gaz à la sortie du réacteur de gazéification est majoritairement déterminée par les réactions de pyrolyse primaire, de craquage thermique homogène et de gaz à l'eau. A noter que la différence de composition de la phase gazeuse (CO/CO_2) à la sortie des procédés de type DFB (Tableau V.I) pourrait être expliquée par la réaction de gaz à l'eau, dont l'équilibre serait déplacé par l'action de l'olivine, et par l'effet du temps de séjour de la phase gazeuse dans le freeboard.

Chapitre V Formation et consommation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois

Réaction	T °C	t s	Référence	Réactif	Y ⁰ mas.	C % mas. dans le réactif	H	O	Produit	Y ^s mas.	C % mas. dans le produit	H	O
séchage	100 (bois humide)	0,4	[Liedtke 2008]	bois humide	128,2	37,8	7,1	55,1	bois	100	48,4	6,0	45,6
									H ₂ O	28,2			
pyrolyse	550 (bois sec)	2,4	présente étude	bois	100	48,4	6,0	45,6	gaz	17,9	44,3	5,4	50,4
									CO	10,6	53,6		
									CO ₂	4,2	13,5		
									H ₂	0,2	13,9	% mol.	
									CH ₄	1,2	10,6		
									C ₂ H ₄	1,1	5,7		
									HC	0,6	2,7		
vapeurs condensables	63,7	37,4	7,3	55,3									
vapeurs organiques	43,3	55,0	5,5	39,5									
H ₂ O	20,4												
charbon	18,4	90,7	1,9	7,4									
vapogazéification	850 (charbon)	403,5	[Barrio et al. 2001]	charbon H ₂ O	18,4 22,4	90,7	1,9	7,4	CO	37,2	48,5	% mol	
									H ₂	2,8	51,5		
									cendres	0,8			
craquage thermique homogène	850 (phase gazeuse)	0,03	présente étude	vapeurs organiques	43,3				gaz	43,3	43,7	5,5	50,8
									CO	27,5	47,9		
									CO ₂	8,6	9,6		
									H ₂	1,2	28,1	% mol.	
									CH ₄	3,0	9,2		
									C ₂ H ₄	2,2	3,9		
									HC	0,8	1,4		
craquage thermique hétérogène	850 (olivine)	151,9	présente étude	vapeurs cond.	43,3				gaz	43,3	37,9	5,7	56,3
									CO	30,4	43,7		
									CO ₂	9,7	8,9	% mol.	
									H ₂	2,3	46,2		
									HC	0,9	1,3		
reformage	850 (phase gazeuse)	21,5	[Le Dirach 2008]	CH ₄	4,2				CO	7,3			
				H ₂ O	4,7				H ₂	1,6			
gaz à l'eau	850 (phase gazeuse)	0,1	[Le Dirach 2008]	CO	38,1				CO ₂	29,1			
				H ₂ O	24,5				H ₂	1,3			
									CO	19,6			
									H ₂ O	12,6			

Tableau V.5 : Temps caractéristiques *t* et bilan de matière des réactions dans le réacteur de gazéification du DFB à partir de nos résultats

Produit	DFB GÜSSING [Le Dirach 2008]	Présente étude
	% mol.	
H ₂	23 - 25,4	24,6
CO	12,8 - 14	12,7
CO ₂	12,7 - 14,1	17,3
CH ₄	5,6 - 6,2	6,4
C ₂ H ₄	0	2,1
H ₂ O	37,9 - 41,9	36,9
	% mas.	
charbon	15 - 17	18

Tableau V.6 : Comparaison de la composition du gaz (incluant la vapeur d'eau par rapport au Tableau V.I) et du rendement en charbon dans le réacteur de gazéification du DFB

V.3 Formation du méthane à partir des principaux constituants du bois

L'origine du méthane en pyrolyse primaire parmi les trois principaux constituants du bois (cellulose, hémicellulose et lignine), ainsi que le rôle des inorganiques sont précisés, sur une base bibliographique et à partir d'expériences menées au réacteur tubulaire.

V.3.1 Formation du méthane en pyrolyse primaire au four à image

Au four à image, les données obtenues par Kohler [2009] sur les trois constituants du bois ont été mises à profit. Les échantillons étudiés par Kohler diffèrent notamment par leur teneur en cendres (Tableau V.7). Le polymère représentant l'hémicellulose est le xylane. Les lignines utilisées diffèrent également par leur mode d'extraction. Les lignines fournies par les sociétés Borregaard Lignotech France (BLF) et MeadWestvaco (MW) sont obtenues par le procédé Kraft, alors que les lignines de la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV) et Organo Cell Lignin (OCL) sont extraites en laboratoire.

Pour chaque constituant, les points expérimentaux sélectionnés dans l'étude de Kohler [2009] sont ceux pour lesquels le bilan de matière est vérifié avec le plus d'exactitude. Le rendement en méthane est le rapport entre la masse de méthane formé et la somme des masses de produits (gaz, vapeurs condensables et charbon), en considérant que les cendres restent dans le charbon. Le rendement en méthane est une valeur moyenne sur l'ensemble des points retenus pour chaque constituant.

Constituant	Cendres (% massique)
cellulose	1,4
xylane	5,0
lignine (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale, CIMV)	0,8
lignine (Organo Cell Lignin, OCL)	2,9
lignine (Borregaard Lignotech France, BLF)	23,8
lignine (AT MeadWestvaco, ATMW)	4,3

Tableau V.7 : Teneur en cendres dans les constituants du bois caractérisés par Kohler [2009]

Le rendement en méthane obtenu lors de la pyrolyse rapide des constituants du bois est porté dans le Tableau V.8.

Constituant	Rendement (% mas.)	Domaine de variation (% mas)
cellulose	2,3	1,7 - 2,7
xylane	1,7	1,4 - 2,4
lignine CIMV	3,9	3,7 - 4,5
lignine OCL	4,7	3,9 - 5,6
lignine BLF	1,2	1,0 - 1,3
lignine ATMW	4,2	3,1 - 4,9

Tableau V.8 : Rendement en méthane des constituants du bois en pyrolyse au four à image [Kohler 2009]

En premier lieu, il faut noter qu'au four à image, le flux absorbé par l'échantillon dépend de sa réflectivité. Dans les premiers instants, le flux absorbé diffère donc selon le constituant. En revanche, en considérant que la réflectivité des charbons de cellulose, d'hémicellulose et de lignine est similaire, les conditions thermiques, en termes de densité de flux absorbés, sont alors assez similaires une fois la couche de charbon formée.

Les résultats obtenus par Kohler [2009] permettent de dégager une tendance significative : le rendement en méthane est significativement plus élevé pour la lignine que pour la cellulose et l'hémicellulose, exception faite de la lignine BLF riche en cendres (Tableau V.8). L'influence de la structure de la lignine sur le rendement en méthane semble mineure, dans la mesure où les lignines CIMV, OCL et ATMW forment du méthane selon le même ordre de grandeur. Au contraire, la lignine très cendreuse (BLF) forme peu de méthane.

En outre, le rendement en charbon le plus élevé est obtenu par pyrolyse de la lignine BLF (Tableau V.9). Les rendements en vapeurs condensables et en gaz sont alors réduits. Comme mis en évidence au cours de l'étude de la pyrolyse au réacteur tubulaire (chapitre II), les mécanismes chimiques de pyrolyse sont modifiés par la présence d'inorganiques.

A titre d'exemple sur la lignine, les réactions primaires de pyrolyse auraient lieu entre radicaux libres issus de la rupture de liaisons éther (R-O-R') et C-C, se recombinaient pour former des composés phénoliques et polyaromatiques de plus en plus condensés, aboutissant au charbon [Britt et al. 1995]. Lorsque la lignine est imprégnée préalablement à la pyrolyse par NiCl₂ et ZnCl₂, le rendement en méthane diminue [Kleen et Gellerstedt 1995]. L'ajout d'un acide catalyse la rupture de la liaison éther [Britt et al. 1995], ZnCl₂ favorise la déshydratation [Evans et al. 1986] et Na favorise les réactions de déshydratation, la déméthoxylation et la décarboxylation [Jakab et al. 1993]. Les données obtenues par Auber [2009], lors de l'étude de l'effet de l'imprégnation sur le comportement pyrolytique de la biomasse, témoignent également de l'effet des inorganiques sur la formation du méthane. Les valeurs portées dans le Tableau V.9 sont fortement changées en pyrolyse catalytique [Auber 2009].

Constituant	Rendement (%)			Domaine de variation (%)		
	vapeurs condensables	gaz	charbon	vapeurs condensables	gaz	charbon
cellulose	58	40	2	51 - 65	35 - 47	1 - 3
xylane	43	38	19	39 - 46	37 - 38	16 - 22
lignine CIMV	48	38	14	45 - 51	36 - 44	11 - 18
lignine OCL	25	50	25	20 - 32	45 - 54	14 - 30
lignine BLF	21	23	56	18 - 24	17 - 29	52 - 59
lignine ATMW	25	49	26	17 - 33	42 - 55	25 - 27

Tableau V.9 : Rendements en produits de pyrolyse des constituants du bois au four à image [Kohler 2009]

V.3.2 Formation du méthane en pyrolyse au réacteur tubulaire

Au réacteur tubulaire, des expériences ont également été menées dans le cadre de notre étude sur les trois principaux constituants du bois (cellulose, xylane, lignines ATMW et BLF). La pyrolyse de l'échantillon étant complète, le rendement en méthane est défini comme le rapport entre la masse de méthane à la masse initiale introduite dans le creuset. Les résultats au réacteur tubulaire obtenus par Baumlin [2006 (ii)] et Catherin [2006] sur les mêmes constituants sont également considérés (Figures V.7 (b) à (d)).

Dans la gamme de températures de référence du réacteur tubulaire (350 à 750°C), le rendement en méthane par pyrolyse est plus élevé pour la lignine peu cendreuse (BLF) que pour la cellulose et l'hémicellulose (Figure V.7 (a)). Ces résultats sont en accord avec ceux de Doat et Déglise [1985] montrant qu'à température de source chaude de 500°C, le rendement en méthane est largement inférieur pour la cellulose (0,1 %) que pour la lignine (1,6 %). De même qu'au four à image, l'augmentation de la teneur en cendres dans la lignine diminue le rendement en méthane.

Aux températures de référence supérieures à 600°C, le rendement en méthane augmente de façon significative pour tous les constituants, et notamment la lignine ATMW, ce qui conduirait à attribuer la formation du méthane au craquage partiel des vapeurs organiques, qu'on ne peut exclure à ces températures dans le réacteur tubulaire.

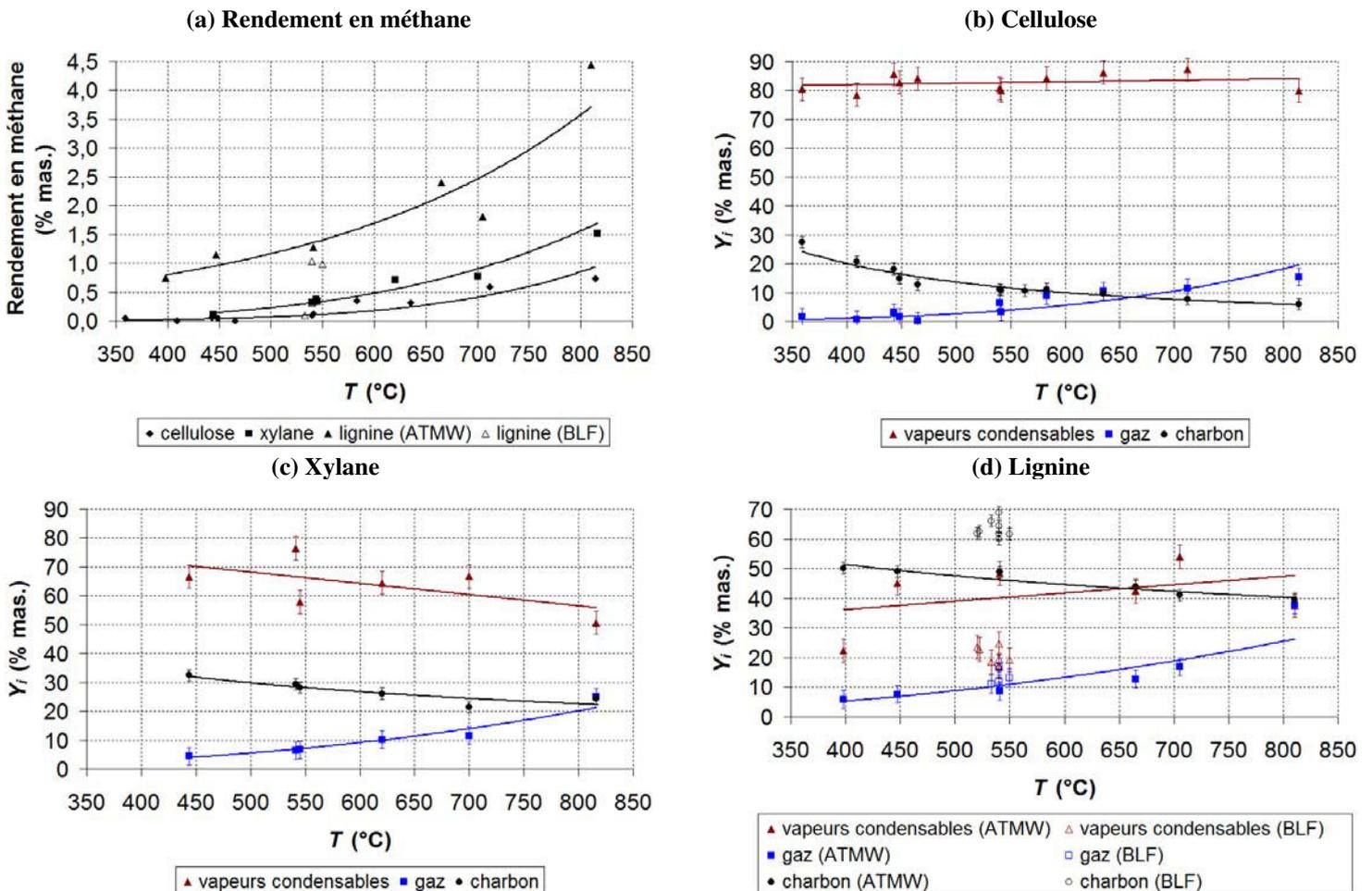


Figure V.7 : Rendement en méthane sur biomasse initiale et répartition des produits de pyrolyse en fonction de la température de référence au réacteur tubulaire [Baumlin 2006 (ii)] [Catherin 2006] & présente étude

V.3.3 Discussion sur la formation du méthane à partir des constituants du bois

Certains groupements fonctionnels contenus dans les constituants du bois ont été reliés aux gaz formés par la pyrolyse [Avni et al. 1985]. Les groupements fonctionnels précurseurs du méthane sont notamment les groupements acétoxy ($-O-CO-CH_3$), méthoxy ($-OCH_3$) et aliphatique ($-CH_3$)

Lors de la pyrolyse primaire, le méthane proviendrait principalement de la coupure des groupements méthoxy ($-OCH_3$) des constituants du bois [Hawley et Aiyar 1922]. Hawley et Aiyar [1922] relie le rendement en méthane à la teneur initiale en groupements méthoxy dans le bois. Le rendement en méthane est plus élevé pour les bois tendres (c.-à-d. résineux) que pour les bois durs (c.-à-d. feuillus).

Or, les bois tendres sont généralement plus riches en lignine que les bois durs. Par exemple, le pourcentage massique de lignine dans le hêtre et le châtaigner (bois durs) est de l'ordre de 20 %, alors qu'il est supérieur à 30 % pour le sapin et le séquoia (bois tendres) [Di Blasi et al. 2001 (i)]. Par comparaison des formules moléculaires développées de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine, on peut également principalement relier les groupements méthoxy à la lignine (Figure V.8). Le motif de type gaïacol porte un groupement $-OCH_3$, alors que celui de type syringol porte deux groupements $-OCH_3$.

Suivant une démarche analogue à celle établie par Hawley et Aiyar [1922] pour le bois, Jakab et al. [1997] relie (par ATG/MS entre 100 et 950°C à 20°C.min⁻¹ dans une gamme de températures dans laquelle des réactions de craquage peuvent se produire) l'intensité en méthane à la teneur initiale en groupement méthoxy dans la lignine. Les lignines pauvres en groupement méthoxy (c.-à-d. riches en motif gaïacol) produisent donc moins de méthane lors de la pyrolyse que celles riches en groupement méthoxy (c.-à-d. riches en motif syringol). A partir de cette analyse, le méthane formé en pyrolyse primaire serait principalement issu des groupements méthoxy de la lignine [Yang et al. 2007].

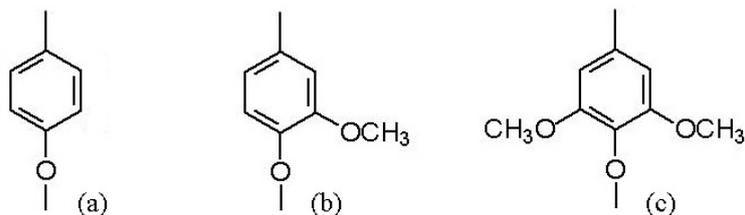


Figure V.8 : Motifs de la lignine, (a) : p-hydroxyphénol, (b) : gaïacol, (c) : syringol

Le lien entre le méthane et la lignine, lors de la pyrolyse primaire, peut également être établi en comparant les températures de pyrolyse des constituants du bois à la température à partir de laquelle le méthane est détecté dans le gaz de pyrolyse [Barneto et al. 2009]. En pyrolyse lente, il est établi que l'hémicellulose se dégrade entre 200 et 260°C, la cellulose entre 240 et 350°C et la lignine entre 280 et 500°C [Mohan et al. 2006]. Le méthane est observé significativement dans le gaz lorsque la température est supérieure à 350°C [Strezov et al. 2007], ce qui correspond aux températures de dégradation de la lignine. Le méthane est également formé à des températures plus élevées que celles des autres gaz [Jakab et al. 1997]. Un second pic de méthane est également observé à 600°C environ. Ce pic est attribué à la dégradation des chaînes de carbone aliphatique et aromatique du charbon issu de la lignine [Biagini et al. 2006]. Au-delà de 600°C, la formation de méthane est négligeable à partir de la lignine.

Par ailleurs, l'analyse élémentaire des vapeurs de lignine montrent que ces dernières sont riches en carbone et en hydrogène, et pauvres en oxygène [Piskorz et al. 1989], ce qui fait également des vapeurs de lignine une source d'hydrocarbures lors du craquage thermique.

Aux températures de réaction supérieures à 600°C, le rendement en méthane augmente sensiblement pour la cellulose et l'hémicellulose (Figures V.7 (b) et (c)), ce qui conduit également à attribuer la formation du méthane aux réactions secondaires de craquage des vapeurs organiques des trois constituants du bois [Doat et Déglise 1982] [Caron 2005] [Catherin 2006].

Par exemple, un des produits, non majoritaire [Lédé et al. 2002], de la pyrolyse rapide de la cellulose est le lévoglucosane (Figure V.9), formé par rupture de la liaison glycosidique (-C-O-C-). Le lévoglucosane produit essentiellement de l'eau, de l'acide formique et de l'acide acétique par craquage [Demirbas 2000]. L'acide acétique est également un produit de décomposition du xylane [Sagehashi et al. 2006], contenant des groupements acétoxy -O-CO-CH₃ susceptibles de générer l'acide acétique. Les composés de type acide acétique forment du méthane et du dioxyde de carbone par décarboxylation [Waldner et Vogel 2005]. L'augmentation de la quantité de méthane avec la température pourrait également provenir pour une part du craquage de composés de type acide acétique issues de la cellulose et de l'hémicellulose. Les vapeurs organiques formées par la pyrolyse sont composées d'un spectre très large de molécules [Milne et al. 1998], ce qui rend difficile une étude systématique de la formation de méthane à partir de chaque molécule.

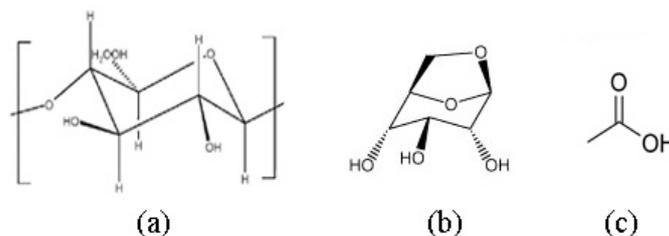


Figure V.9 : Motifs de cellulose (a), lévoglucosane (b) et acide acétique (c)

V.4 Effet des conditions opératoires sur le méthane

V.4.1 Approche thermodynamique

L'étude thermodynamique de la gazéification du bois montre que l'augmentation de la température de réaction et la diminution de la pression totale ont pour effet une diminution de la part de méthane dans le gaz [Boissonnet et Seiler 2003] [Jand et al. 2006]. Ainsi, opérer à basse pression et à température élevée permettrait l'obtention d'un gaz riche en CO et H₂. Pour un gaz riche en hydrocarbures, une pression élevée et une température faible, restant compatible avec les cinétiques de réaction, sont particulièrement indiquées [Jand et al. 2006]. A noter cependant que, dans l'approche thermodynamique, le charbon est assimilé à du carbone pur, et que les vapeurs organiques, riches en oxygène, ne sont pas considérées parmi les produits.

Pour autant, tant lors de l'étude expérimentale de la pyrolyse primaire qu'au cours du craquage thermique homogène, la composition de la phase gazeuse est éloignée de celle établie par l'approche thermodynamique. Cette différence est à attribuer principalement aux temps de séjour des matières volatiles et au temps de contact avec l'échantillon, souvent

insuffisants pour permettre aux équilibres réactionnels d'être atteints (c.-à-d. que les aspects cinétiques sont limitants).

En particulier, aux températures élevées, les pressions partielles de méthane et des autres hydrocarbures dans le gaz ne sont pas négligeables, particulièrement lors de l'étude du craquage thermique homogène, alors qu'elles sont pratiquement nulles à l'équilibre thermodynamique. Concernant la température de réaction, son effet est mineur expérimentalement sur le pourcentage de méthane dans le gaz, notamment en craquage thermique homogène.

Pendant la pyrolyse, l'augmentation de la pression induit celle des rendements en charbon, en CO₂ et H₂, et la diminution de ceux en CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ et C₃H₈ [Mok et Antal 1981], en désaccord avec les prédictions thermodynamiques. Au contraire, lors de la gazéification, l'augmentation de la pression totale favoriserait le rendement en méthane [Liinanki et al. 1985].

La diminution de la part de méthane dans le gaz peut être réalisée par ajout d'oxygène. En effet, l'oxygène est consommé en premier lieu par les réactions de combustion en phase gazeuse [Groeneveld et al. 1980] [Mok et Antal 1981]. A titre d'exemple, Ahrenfeldt et al. [2006] rapportent un pourcentage volumique de méthane de seulement 1,2 % lors de la gazéification de bois dans le procédé Viking (co-courant à deux étages).

V.4.2 Effets catalytiques

L'emploi d'un catalyseur approprié permet d'orienter les réactions vers l'obtention de produits déterminés et de modifier la répartition des produits et leur composition [Auber 2009]. L'effet des catalyseurs lors de transformation thermochimique du bois, sur le méthane particulièrement, est abordé succinctement à partir de travaux de la littérature.

V.4.2.1 Mode d'action des catalyseurs

Les catalyseurs peuvent être utilisés selon trois modes différents [Auber 2009] :

- dépôt par imprégnation à l'aide d'une solution de catalyseur, suivi d'un séchage,
- mélange à l'échantillon du composé utilisé comme catalyseur,
- dépôt du composé catalytique sur un support (c.-à-d. catalyseur supporté).

Une caractéristique fondamentale pour juger de l'utilisation d'un catalyseur dans un réacteur est sa durée de vie. Les principales causes de désactivation sont notamment :

- un phénomène d'agglomération provoquant la diminution de la surface active du catalyseur au cours de la réaction,
- l'attrition, résultant de contraintes physiques trop grandes, comme par exemple le brassage dans le lit fluidisé,
- l'empoisonnement du catalyseur, comme par exemple, par formation de dépôts sulfurés (bien que la teneur en soufre soit généralement peu élevée dans le bois).

V.4.2.2 Action catalytique sur les réactions primaires et secondaires

Tout d'abord, la distinction de l'action catalytique entre les réactions primaires (c.-à-d. la pyrolyse) et les réactions secondaires (c.-à-d. le craquage thermique et la gazéification) n'est pas clairement établie dans la littérature. En outre, Auber [2009] montre que la comparaison des données de la littérature sur l'effet catalytique en pyrolyse de la biomasse et

de ses constituants est délicate, étant donné la variété des biomasses caractérisées, des modes d'utilisation des catalyseurs et des conditions opératoires (en termes de température de référence, de temps de séjour, etc.).

L'effet de catalyseurs sur les réactions primaires est notamment mis en évidence par imprégnation. A ce titre, Auber [2009], en pyrolyse au four à image, montre que les productions de vapeurs condensables et de gaz diminuent sensiblement en présence de catalyseurs ($MgCl_2$, $NiCl_2$ et $ZnCl_2$) imprégnés dans le bouleau, alors que celle de charbon augmente. Dans le même temps, le pourcentage molaire de méthane dans le gaz de pyrolyse diminue faiblement et celui de H_2 augmente sensiblement. Rolin [1981], dans un four à chute, a montré que les carbonates et bicarbonates de sodium et de potassium (K_2CO_3 , $NaHCO_3$, $KHCO_3$) imprégnés dans le bois diminuent le rendement en gaz de pyrolyse. Leur présence augmente le rendement de charbon et produit un gaz appauvri en hydrocarbures, à température inférieure à $700^\circ C$ pour laquelle les réactions de craquage peuvent se produire. Au contraire, Hallen et al. [1985] montrent qu'au-dessous de $550^\circ C$, température pour laquelle les réactions secondaires sont négligeables, les réactions mises en jeu ne sont pas catalysées par de tels composés. Cependant, à des températures supérieures, un effet est rapporté, mais le catalyseur a pu agir sur la pyrolyse et/ou le craquage. Lorsque la biomasse est imprégnée par des catalyseurs à base de nickel et de fer, utilisés pour le reformage, le rendement en méthane n'est que faiblement réduit [Bru et al. 2007]. Dans le même temps, les masses de CO_2 et H_2 augmentent significativement.

Les principaux catalyseurs testés par Feldmann [1978] (CaO , $Ca(NO_3)_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 et cendres de bois) ont également été utilisés par imprégnation des échantillons dans une solution chaude (150 à $200^\circ C$), par imprégnation à température ambiante mais aussi par vaporisation lors du transport de la biomasse dans le réacteur à lit fluidisé et par mélange sec à l'échantillon. Pour chacun des catalyseurs étudiés, le temps nécessaire pour la conversion de l'échantillon est réduit, à $750^\circ C$, jusqu'à un facteur quatre pour K_2CO_3 . Cependant, le catalyseur permettant de concilier un coût faible et une efficacité satisfaisante est les cendres de bois, vaporisées froides sur le bois au cours de son transport dans le réacteur. Les catalyseurs testés sont également efficaces sur la réaction de gaz à l'eau et favorise l'augmentation de la part d'hydrogène dans le gaz, plus la température dans le réacteur est élevée. L'effet sur le méthane est souvent peu sensible.

Les principaux catalyseurs utilisés sont :

- les métaux alcalins,
 - les métaux alcalino-terreux,
 - les métaux de transition, plus particulièrement Ni,
 - les alliages constitués de Ni, associés à d'autres métaux, notamment Cu, Co, Mo, Fe.
- Pour les sels, le rôle du contre-ion n'est pas clairement établi [Auber 2009].

V.4.2.2.1 Catalyseurs à base de métaux alcalins

Les principaux métaux alcalins utilisés pour leur activité catalytique sont Na, K et Cs, utilisés sous forme de carbonates, de bicarbonates et de chlorures. Lors de la transformation thermochimique du bois, le classement suivant, par ordre d'activité décroissante par rapport au rendement en gaz sec produit, est attribué : carbonates, bicarbonates et chlorures d'une part, et K, Na et Cs d'autre part. Leur efficacité est notable sur les réactions de craquage et sur les réactions de gazéification. Les rendements en hydrocarbures diminuent légèrement, sauf celle de l'acétylène dont la teneur est plus élevée quelle que soit le catalyseur utilisé [Rolin 1981]. Na_2CO_3 ferait exception. Aux températures de la zone chaude les plus basses (550 à

650°C), le rendement en CH₄ dépasse celui obtenu en l'absence de catalyseur. Na₂CO₃ est considéré comme catalyseur de méthanation aux environs de 600°C, et comme catalyseur de craquage des hydrocarbures aux plus hautes températures [Hallen et al. 1985].

V.4.2.2.2 Catalyseurs à base de métaux alcalino-terreux

Le calcium et le potassium font partie des composés majoritaires des cendres de la biomasse. Parmi les alcalino-terreux, Ca a notamment retenu l'attention. Testé par imprégnation, le rendement en gaz augmente, notamment aux températures élevées entre 700 et 800°C [Rolin 1981]. De 700 à 900°C, le rendement en CH₄ est plus élevé qu'avec les alcalins.

A noter également que, utilisé sous forme de carbonate imprégné dans la biomasse, CaCO₃ se dissocie dès 600°C en CaO et CO₂. Son efficacité sur la conversion des vapeurs est soulignée [Donnot et al. 1985].

V.4.2.2.3 Catalyseurs à base de métaux de transition

Les métaux de transition utilisés en catalyse sont principalement Ni et Co. Toutefois, l'activité de Ni est supérieure à celle de Co et les études expérimentales portent principalement sur Ni. Testé en imprégnation, sous forme de particules de métal brut ou encore déposé sur support, c'est sous cette dernière forme qu'il manifeste l'activité la plus intéressante. Cependant, la durée de vie des catalyseurs à base de Ni est généralement réduite, de part le recouvrement de la surface active par une couche de coke.

Aux environs de 550°C, leur propriété est d'augmenter le rendement en CH₄ en favorisant les réactions de craquage des vapeurs et de méthanation. Au-delà de 750°C, ils perdent leur activité en méthanation au profit du craquage des hydrocarbures et de la réaction de gaz à l'eau. Selon Rolin [1981], l'acétate de nickel (Ni(CH₃COO)₂) provoque une très nette augmentation de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, ainsi qu'une diminution notable des hydrocarbures.

Font et al. [1988] observent également que le rendement en hydrocarbures légers diminue significativement entre 750 et 900°C, pour tous les catalyseurs ajoutés par imprégnation. L'effet est le plus marqué après imprégnation de MnCl₂ (14 % en masse). Le rendement en méthane (c.-à-d. rapport de la masse de méthane à la masse initiale de bois) diminue alors de 2,49 % à 0,65 %.

V.4.2.2.4 Catalyseurs à base d'alliages

Ces catalyseurs sont constitués de métaux déposés sur un support, constitué. Les métaux associés permettent l'obtention d'un gaz riche en H₂. Leur durée de vie est en général améliorée par rapport à celle des catalyseurs seulement à base de Ni.

V.4.2.3 Conclusion partielle sur les effets catalytiques

Les données de la littérature mettent en avant les effets de catalyseurs lors de la transformation thermochimique du bois. Cependant, la variété des biomasses, des modes d'utilisation des catalyseurs et des conditions opératoires rend difficile une comparaison des

travaux de la littérature et l'établissement de tendances générales. En outre, les mécanismes réactionnels et la nature des interactions entre réactifs et catalyseurs ne sont pas clairement établis.

L'étude catalytique par imprégnation met en évidence le rôle des catalyseurs sur les réactions primaires, particulièrement la pyrolyse. L'effet de l'imprégnation est sensible sur la distribution des produits de pyrolyse : les rendements en vapeurs condensables et en gaz diminuent alors que celui en charbon augmente, sans effet sensible sur le méthane [Feldmann 1978] [Rolin 1981] [Bru et al. 2007] [Auber 2009]. Pour favoriser la conversion du méthane, les catalyseurs peuvent être utilisés notamment sur les réactions secondaires ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [Rolin 1981], Na_2CO_3 [Hallen et al. 1985], MnCl_2 [Font et al. 1988]).

V.5 Conclusion

Les mécanismes de formation et de consommation du méthane lors de la transformation thermochimique du bois à pression atmosphérique sont analysés pour expliquer la teneur assez élevée en méthane (10 à 15 %) en sortie des procédés de type doubles lits fluidisé séparés à circulation de caloporteur

Les résultats de pyrolyse présentés dans la littérature incluent souvent les réactions conjointes ou simultanées de pyrolyse primaire et de craquage secondaire des vapeurs. Les réactions en phase gazeuse sont souvent mal maîtrisées, de par la difficulté expérimentale à contrôler le temps de séjour des matières volatiles dans la zone chaude. Pour l'ensemble des conditions opératoires considérées, le méthane représente, en volume, entre 6 et 20 % du gaz de pyrolyse et de craquage. Les données mettent en avant que le méthane est produit principalement par la pyrolyse primaire et par le craquage thermique homogène des vapeurs.

Dans nos expériences au four à image et au réacteur tubulaire, les produits formés par la pyrolyse subissent une trempée après leur éjection hors de l'échantillon, ce qui permet de se focaliser sur les réactions primaires. En pyrolyse, le méthane est majoritaire parmi les hydrocarbures dans le gaz primaire et la diminution de la densité de flux incident ou de la température de référence favorise celle du rendement en méthane. L'examen de la formation de méthane révèle que le rendement en méthane formé par le craquage thermique homogène des vapeurs est sensiblement supérieur à celui obtenu par la pyrolyse primaire.

Dans les conditions opératoires du réacteur de gazéification du DFB de Güssing, le méthane formé par la pyrolyse primaire et le craquage thermique homogène est consommé partiellement par le reformage. La comparaison des temps caractéristiques des réactions chimiques aux temps de séjour des réactifs dans le réacteur de gazéification (lit fluidisé et freeboard) met en évidence que les réactions de séchage, de pyrolyse, de craquage thermique homogène et de gaz à l'eau ne sont pas limitantes dans le réacteur. Au contraire, le rôle des réactions de vapogazéification, de reformage et de craquage thermique hétérogène serait mineur. En première approximation, la composition du gaz à la sortie du réacteur de gazéification, et notamment le rendement en méthane, peuvent être estimés à partir de la connaissance des rendements des produits formés par les réactions de pyrolyse primaire, de craquage thermique homogène et de gaz à l'eau.

La formation du méthane à partir du bois ne peut être expliquée par un mécanisme simple, étant donné sa structure complexe. Des liens peuvent être établis entre les groupements fonctionnels présents dans les constituants du bois et le méthane formé. En pyrolyse primaire, le méthane serait formé principalement à partir des groupements méthoxy de la lignine. Lors des réactions secondaires en phase gazeuse, certains composés sont

également susceptibles de former du méthane à partir des vapeurs issus de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. Cependant, les vapeurs organiques formées par la pyrolyse sont composés d'un spectre très large de molécules [Milne et al. 1998], ce qui rend difficile une étude systématique de la formation de méthane à partir de chaque molécule.

L'effet des inorganiques sur la transformation thermochimique du bois est souligné dans la littérature [Auber 2009], et entraîne, de façon générale, une diminution du rendement en méthane [Rolin 1981] [Hallen et al. 1985] [Font et al. 1988].

L'étude thermodynamique indique que l'augmentation de température et la diminution de pression favoriseraient la diminution de méthane dans le gaz. Néanmoins, ces tendances sont à considérer en fonction des temps de séjour des gaz et des solides souvent insuffisants pour atteindre l'équilibre. L'oxydation partielle par l'air ou l'oxygène des matières volatiles permet également de réduire de façon efficace la teneur en méthane dans le gaz, dans la mesure où l'oxygène est consommé en premier lieu par les réactions de combustion en phase gazeuse.

Finalement, les effets des réactions, des paramètres opératoires et des propriétés du bois sur le méthane (c.-à-d. augmentation ou diminution) lors de la transformation thermochimique du bois sont rapportés dans le Tableau V.10.

Réaction de formation de CH ₄	Rôle de la réaction dans le DFB de Güssing	Remarque
pyrolyse primaire rapide	+	
craquage thermique homogène des vapeurs	++	
méthanation	=	limitation thermodynamique
hydrogénation du charbon de bois	=	limitation par faibles pression partielle de H ₂ et temps de contact charbon/H ₂
Réaction de consommation de CH ₄	Rôle de la réaction dans le DFB de Güssing	Remarque
reformage de CH ₄	=	limitation cinétique
craquage thermique de CH ₄	=	limitation cinétique, catalyse par charbon de bois
Paramètres opératoires	Effet sur CH ₄	Remarque
augmentation de température	-	limitation cinétique
augmentation de pression	+	
augmentation du temps de séjour de la phase gazeuse dans la zone chaude	-	
catalyseur (Na ₂ CO ₃ , MnCl ₂ , etc.)	-	
Propriétés du bois	Effet sur CH ₄	
augmentation de teneur en lignine	+	rôle en pyrolyse primaire
augmentation de teneur en inorganiques	-	rôle en pyrolyse primaire

Tableau V.10 : Action sur les paramètres pour l'obtention d'un gaz riche en méthane
+ : augmentation, - : diminution, = : sans effet

Chapitre VI
Application au modèle du réacteur de
gazéification de Güssing

VI.1 Résumé

Le travail accompli sur le modèle du réacteur de gazéification de Güssing nécessite la présentation de données confidentielles relatives au fonctionnement du procédé. En conséquence, toutes les actions réalisées dans le cadre de cette thèse sont résumées succinctement dans ce chapitre.

Un modèle du réacteur de gazéification de Güssing a été développé par Le Dirach [2008]. Le modèle décrit le comportement de plaquettes de bois dans le réacteur de gazéification en prenant en compte le couplage entre l'hydrodynamique, les transferts de chaleur et de matière et les réactions chimiques. Les principales données de sortie du modèle sont :

- la température du lit fluidisé,
- le profil de température dans le freeboard,
- les débits des produits formés par les réactions dans le réacteur,
- la composition du gaz formé dans le réacteur.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont conduit à la détermination des paramètres cinétiques des principales réactions mises en jeu dans le réacteur (c.-à-d. pyrolyse, vapogazéification, craquage thermique homogène et hétérogène sur l'olivine). L'étude a consisté à :

- implémenter les paramètres cinétiques retenus et les données expérimentales portant sur la composition de la phase gazeuse dans le modèle de réacteur,
- simuler le réacteur de gazéification de Güssing.

Les effets des valeurs des paramètres cinétiques de craquage homogène et hétérogène sur la composition des gaz, la concentration des vapeurs, la température en sortie du réacteur et l'efficacité chimique sont particulièrement mis en avant. Leur effet est significatif sur la température en sortie du réacteur.

Les paramètres cinétiques implémentés ont pour effet d'augmenter pour une part importante la température de sortie du réacteur et de diminuer la concentration en vapeurs à la sortie, par rapport aux données mesurées sur le pilote. L'efficacité chimique calculée par le modèle est similaire à celle déterminée expérimentalement sur le réacteur. La composition des gaz en sortie du réacteur peut également être rapprochée de celle obtenue expérimentalement, notamment les débits d'hydrocarbures (CH_4 et C_2H_4). Comme discuté dans le chapitre sur la formation et la consommation du méthane, la diminution du débit de méthane par la réaction de reformage est négligeable dans le réacteur. En revanche, l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau est atteint à la sortie du réacteur. Enfin, la description des processus chimiques, particulièrement dans le freeboard, conditionne finalement pour une grande part les résultats de sortie du modèle global.

Conclusion générale et perspectives

Le premier volet de ce travail consiste en l'étude découplée des processus physicochimiques mis en jeu lors de la transformation thermochimique de la biomasse dans le procédé de gazéification DFB installé à Güssing en Autriche. Les principales réactions chimiques de gazéification du bois (c.-à-d. pyrolyse primaire, craquage thermique homogène en phase gazeuse et hétérogène à la surface d'olivine, vapogazéification) sont étudiées en vue d'aboutir à des lois cinétiques. Afin d'étudier séparément les réactions chimiques de gazéification du bois dans les conditions opératoires du procédé DFB, des outils expérimentaux originaux (four à image, réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux, réacteur tubulaire) sont utilisés et caractérisés pour la mesure de paramètres cinétiques intrinsèques.

L'étude de la pyrolyse primaire au four à image montre que les vapeurs condensables sont le principal produit de pyrolyse rapide. Un point remarquable est que le rendement en vapeurs condensables n'est pas significativement affecté par la variation de la densité de flux incident (de 0,08 à 0,85 MW.m⁻²). Au contraire, la diminution de la densité de flux incident entraîne une diminution sensible du rendement en gaz et une augmentation du rendement en charbon. La composition du gaz ne dépend pas sensiblement du temps d'exposition, ce qui montrerait que les résultats concernent essentiellement des réactions primaires.

L'effet de la température de la source chaude sur les rendements de pyrolyse est étudié au réacteur tubulaire. Dans la gamme d'étude (350 à 700°C), le rendement en charbon décroît significativement avec l'augmentation de température, et celui de gaz augmente. Dans le même temps, le rendement en vapeurs condensables n'augmente que légèrement avec la température. La mise en parallèle des résultats de pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire est rendue difficile par le fait que les expériences au réacteur tubulaire correspondent à des conditions de température imposée alors que, lors des expériences au four à image, les échantillons sont soumis à une densité de flux incident imposée. Cependant, les rendements obtenus au four à image à la densité de flux incident la plus basse recourent ceux obtenus au réacteur tubulaire.

Deux approches de modélisation unidimensionnelle de la pyrolyse rapide, de types lagrangienne et eulérienne, sont développées et comparées. L'accord entre les résultats des approches lagrangienne, originale par rapport à la littérature, et eulérienne est remarquable et témoigne de la validité de chacune des approches pour la modélisation de la pyrolyse rapide. Les constantes cinétiques de pyrolyse d'un schéma à trois voies parallèles sont finalement optimisées dans une gamme étendue de densité de flux, à partir de résultats obtenus au four à image. L'accord entre modèle et expérience est assez satisfaisant au regard de la gamme étendue de densité de flux. Les résultats obtenus au réacteur tubulaire ne sont pas utilisés pour la comparaison au modèle dans la mesure où seuls les rendements finaux en produits de pyrolyse ont été mesurés et où l'estimation du flux incident est délicate.

L'étude de la vapogazéification de charbon de bois réalisée au four à image a permis d'une part de reproduire les conditions thermiques du réacteur de gazéification du DFB pour la formation du charbon par pyrolyse, et d'autre part la trempe in situ des gaz de gazéification. L'observation de la surface des échantillons met en évidence l'effet de la vapeur d'eau sur la structure du charbon. Après seulement quelques instants d'exposition au flux incident et à la vapeur d'eau, la surface présente de nombreux pores plus abondants et de plus petits diamètres que sur le charbon de pyrolyse, avec apparition de phénomène de fracturation pénétrant l'échantillon.

L'étude couplée de la pyrolyse et de la vapogazéification révèle que la conversion de l'échantillon est rapide lors de la pyrolyse puis lente au cours de la vapogazéification. Les matières volatiles sont émises en continu pendant la pyrolyse, sous la forme de jets depuis la

surface exposée le rayonnement et le transfert externe de vapeur d'eau au charbon est difficile au cours de cette période. La pyrolyse rapide et la vapogazéification sont donc deux phénomènes découplés.

Les données expérimentales sont comparées aux résultats d'un modèle de vapogazéification couplant bilans de matière et d'énergie. Les paramètres cinétiques établis par Barrio et al. [2001 (i)] lors de l'étude de la vapogazéification de charbon de bouleau avec réaction d'ordre n permettent de reproduire de façon satisfaisante les différents résultats expérimentaux obtenus au four à image.

Les réactions de craquage thermique homogène en phase gazeuse et hétérogène à la surface de grains d'olivine sont étudiées de façon découplée et caractérisées indépendamment, sur des vapeurs produites par pyrolyse dans un réacteur tubulaire, principalement primaires au sens de la classification de Milne et al. [1998].

Dans la gamme de températures de craquage homogène (700 à 900°C), le rendement en gaz augmente et celui de vapeurs condensables diminue. Les principaux gaz formés dans le réacteur de craquage homogène sont CO, CO₂, CH₄ et H₂. Un résultat notable est que le rendement en eau ne varie pas sensiblement avec la température de craquage. Des phénomènes de maturation des vapeurs sont mis en évidence mais la maturation des vapeurs est cependant difficilement quantifiable. Les paramètres cinétiques déterminés permettent de représenter l'évolution des rendements en produits en fonction de la température.

L'étude de l'effet de la température de craquage hétérogène sur l'olivine (600 à 1200°C) montre que le rendement en gaz augmente avec la température. Par rapport au craquage homogène, les principaux gaz formés dans le réacteur de craquage hétérogène sont CO et H₂. Les expériences se sont toujours accompagnées d'un cokage de la surface de l'olivine, quelle que soit la température de surface. Le dépôt, constitué pour une part de carbone, est formé de particules agglomérées et de filaments fins (100 nm environ). Les mécanismes de formation du coke seraient hétérogènes et catalytiques. L'étude de l'effet de fatigue de l'échantillon révèle que le rendement en gaz et la composition du gaz sont affectés de façon mineure à mesure que l'essai est répété. La masse de coke formé à la surface de l'olivine ne serait donc pas un critère suffisant pour témoigner de la désactivation de l'échantillon. D'autres expériences de la littérature montrent également un effet du coke et du charbon sur les réactions de déshydrogénation. Les paramètres cinétiques déterminés (rapportés à l'unité de surface apparente de l'olivine, non à sa masse) permettent de représenter l'évolution des rendements en produits en fonction de la température. La comparaison aux paramètres cinétiques de la littérature montre que les vapeurs primaires se décomposent plus facilement sur l'olivine que les vapeurs réfractaires comme le naphthalène.

Finalement, les paramètres cinétiques retenus et les données expérimentales portant sur la composition de la phase gazeuse sont implémentés dans un modèle unidimensionnel du réacteur de gazéification du procédé DFB [Le Dirach 2008], donnant notamment la composition et le rendement du gaz à la sortie du réacteur. Ces nouveaux paramètres cinétiques ont pour effet d'augmenter la température de sortie du freeboard et de diminuer la concentration en vapeurs à la sortie, par rapport aux données du pilote. L'efficacité chimique du réacteur est similaire à celle déterminée à partir des résultats expérimentaux. La composition des gaz en sortie du réacteur peut également être rapprochée de celle obtenue expérimentalement, notamment les fractions d'hydrocarbures (CH₄ et C₂H₄). La description des processus chimiques dans le freeboard conditionne finalement pour une grande part les résultats de sortie du modèle global.

Le deuxième volet de la thèse concerne la compréhension de la formation et de la décomposition du méthane lors de la transformation thermochimique du bois à pression atmosphérique, dans l'optique de la production de biocarburants, ou de gaz naturel de substitution. Les mécanismes sont analysés pour expliquer la teneur assez élevée en méthane (10 à 15 % en mol.) en sortie des procédés de type doubles lits séparés avec circulation de caloporteur.

Nos résultats mettent en avant que le méthane est produit principalement par la pyrolyse primaire et par le craquage thermique homogène des vapeurs. En outre, le méthane formé par ces réactions est majoritaire parmi les hydrocarbures (C₁-C₃). Les conditions de pyrolyse lente favorisent un rendement en méthane inférieur à celui observé en pyrolyse rapide. L'examen de la formation de méthane révèle que le rendement en méthane formé par le craquage thermique homogène des vapeurs est sensiblement supérieur à celui obtenu par la pyrolyse primaire. Dans les conditions opératoires du réacteur de gazéification du DFB, la consommation, par le reformage, du méthane formé par la pyrolyse primaire et le craquage thermique homogène est négligeable.

La formation du méthane à partir du bois ne peut être expliquée par un mécanisme simple, étant donné sa structure complexe. Des liens peuvent cependant être établis entre les groupements fonctionnels présents dans les constituants du bois et le méthane formé. En pyrolyse primaire, le méthane serait formé principalement à partir des groupements méthoxy de la lignine. Lors des réactions secondaires en phase gazeuse, certains composés sont également susceptibles de former du méthane à partir des vapeurs issus de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. Cependant, les vapeurs organiques formées par la pyrolyse sont composées d'un spectre très large de molécules, ce qui rend difficile une étude systématique de la formation de méthane à partir des vapeurs.

Des perspectives peuvent être données à ce travail afin d'améliorer la connaissance de la transformation thermochimique de la biomasse :

-Effet du séchage rapide sur les propriétés de l'échantillon

Au cours de la pyrolyse rapide, la structure de l'échantillon dépend pour une grande part de la densité de flux incident. Une étude pourrait être menée sur des échantillons massifs de bois humides pour déterminer dans quelle mesure leur structure est affectée par la densité de flux incident au cours du séchage, en faisant varier l'humidité initiale et la densité de flux incident. Une modification de la structure de l'échantillon par le séchage pourrait induire un comportement modifié en pyrolyse, affectant la distribution des produits de pyrolyse et le temps de conversion de l'échantillon.

-Analyse chimique des vapeurs condensables au cours de la pyrolyse rapide du bois et des craquages thermique homogène et hétérogène

Au cours des expériences, le bilan de matière au niveau des vapeurs condensables a consisté à déterminer la masse des vapeurs condensables, leur teneur en eau et leur composition élémentaire. Il pourrait être intéressant, pour affiner les mécanismes de pyrolyse et de craquage et les modèles développés, de préciser leur nature chimique et de quantifier leurs principaux constituants par des méthodes analytiques appropriées (GC/MS, HPLC/MS, etc.). Les schémas cinétiques pourraient également être plus complexes pour tenir compte de composés intermédiaires observés expérimentalement.

-Effet du solide caloporteur constituant le lit fluidisé sur le charbon formé par la pyrolyse (attrition/fragmentation)

L'observation au microscope électronique à balayage de la surface des charbons formés au cours de la pyrolyse au four à image a révélé que leur état de surface dépend de la

densité de flux incident. Notamment, le diamètre des pores augmente sensiblement avec la densité de flux incident. Il est probable que ces échantillons friables injectés dans un lit fluidisé subissent des contraintes mécaniques provoquant leur attrition et leur fragmentation. Des lois utiles dans un modèle globale de réacteur et représentant l'évolution de la structure de l'échantillon plongé dans un lit fluidisé pourraient être établies, en fonction des propriétés du lit, de l'échantillon et des conditions thermiques de pyrolyse.

-Développement d'un banc d'essai pour l'étude de la vapogazéification

Au cours des expériences de vapogazéification réalisées au four à image, l'échantillon de charbon, exposé verticalement au rayonnement, se fragmente et se disperse dans le réacteur au-delà d'une conversion de 60 %. Il pourrait être utile de développer un dispositif analytique permettant de placer l'échantillon soumis au rayonnement en position horizontale, afin d'étudier sa vapogazéification jusqu'à conversion complète.

-Erreurs sur les paramètres cinétiques des réactions

La détermination des paramètres cinétiques des réactions repose sur des modèles dont la résolution nécessite la connaissance de propriétés physicochimiques, particulièrement en pyrolyse du bois et en vapogazéification du charbon de bois. Il serait utile de réaliser un calcul théorique pour estimer l'effet des incertitudes expérimentales relatives aux propriétés physicochimiques sur la valeur des paramètres cinétiques calculés par le modèle, et préciser les limites éventuelles aux calculs d'optimisation réalisés.

-Effet d'autres matériaux catalytiques sur le craquage thermique hétérogène des vapeurs

L'étude du craquage thermique hétérogène des vapeurs formées par la pyrolyse au four à image a été réalisée sur des échantillons d'olivine. D'autres matériaux catalytiques pourraient être caractérisés sur le dispositif expérimental, le charbon de bois par exemple, pour déterminer leurs interactions avec les vapeurs formées par la pyrolyse primaire.

-Mesures physicochimiques in situ dans le réacteur de gazéification

La comparaison des résultats du modèle global du réacteur de gazéification s'est appuyée sur des mesures réalisées principalement à la sortie du réacteur. Il pourrait être intéressant de développer des méthodes pour réaliser des mesures physiques et chimiques (composition de la phase gazeuse et des goudrons, température, vitesses d'écoulement, ect.) au sein même du réacteur (lit fluidisé et freeboard) afin de comparer les résultats du modèle en différents points du réacteur et permettre sa validation.

-Conduite du réacteur de gazéification du DFB de Güssing

Dans le réacteur de gazéification du DFB de Güssing, le solide caloporteur actuellement réinjecté au sommet du lit fluidisé dense pourrait être introduit au sommet du freeboard (sous forme d'une pluie de grains uniformément répartis radialement) pour augmenter le temps de contact entre la phase gazeuse et le solide caloporteur dans le freeboard, en vue de favoriser les réactions hétérogènes dans cette partie du réacteur. L'augmentation de la surface apparente de solide (olivine et/ou charbon) dans le freeboard pourrait permettre d'augmenter le rôle des réactions hétérogènes lors du craquage des vapeurs. Le système d'injection de la biomasse dans le lit fluidisé pourrait également être adapté pour une injection symétrique radialement.

Bibliographie

Les références bibliographiques citées en annexe sont également données dans la liste ci-dessous.

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, (1990), 1115.

Ahrenfeldt J., Henriksen U., Jensen T.K., Gobel B., Wiese L., Kather A., Egsgaard H., “Validation of a continuous combined heat and power (CHP) operation of a two-stage biomass gasifier”, *Energy & Fuels*, 20, (2006), 2672.

Antal M.J., “Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose -and kraft lignin-derived volatile matter”, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 20, (1983), 482.

Antal M. J., Croiset E., Dai X., DeAlmeida C., Mok W. S. L., Norberg N., Richard J. J., Al Majthoub M., “High-yield biomass charcoal”, *Energy & Fuels*, 10, (1996), 652.

Antal M.J., Gronli M., “The art, science, and technology of charcoal production”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, (2003), 1619.

Arnaud G., Flamant G., Olalde G., Robert J.F., “Les fours solaires de recherche du laboratoire d'énergétique solaire d'Odeillo”, *Entropie*, 97, (1981), 139.

Ashrafi M., Pfeifer C., Pröll T, Hofbauer H., “Experimental study of model biogas catalytic reforming: 2. Impact of sulfur on the deactivation and regeneration of Ni-based catalysts”, *Energy & Fuels*, 22, (2008), 4190.

Auber M., “Effet catalytique de certains inorganiques sur la sélectivité des réactions de pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2009).

Authier O., Ferrer M., Corriou J.P, Mauviel G., Khalfi A.E., Lédé J., “Experimental and theoretical study of wood fast pyrolysis”, 16th European Biomass Conference & Exhibition: From Research to Development, Valencia, Spain, ETA-Renewable Energies Florence Italy, (2008).

Authier O., Le Dirach J., Mauviel G., Ferrer M., Khalfi A.E., Lédé J., “Experimental and theoretical studies of wood fast pyrolysis under thermal conditions of a dual fluidized bed gasification process”, Séminaire de l'Ecole doctorale RP2E, Nancy, (2009 (i)).

Authier O., Ferrer M., Mauviel G., Khalfi A.E., Lédé J., “Wood fast pyrolysis: comparison of Lagrangian and Eulerian modeling approaches with experimental results”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, (2009 (ii)), 4796-4809.

Authier O., Ferrer M., Mauviel G., Khalfi A.E., Lédé J., “Study of the pyrolysis vapours thermal cracking”, 17th European Biomass Conference & Exhibition: From Research to Development, Hamburg, Germany, ETA-Renewable Energies Florence Italy, (2009 (iii)).

Authier O., Ferrer M., Khalfi A.E., Lédé J., “Modélisation adimensionnelle de la pyrolyse de solides par une approche lagrangienne - Application à la pyrolyse rapide de la biomasse”, Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Marseille, Récents Progrès en Génie des Procédés Paris, (2009 (iv)).

Authier O., Ferrer M., Khalfi A.E., Lédé J., “Solid pyrolysis modelling by a Lagrangian and dimensionless approach - Application to cellulose fast pyrolysis”, 8, (2010), A78.

Avni E., Davoudzadeh F., Coughlin R.W., “Flash pyrolysis of lignin”, *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K., Elsevier New York, (1985), 329.

Bach G., Zimmermann G., Kopinke F.D., Barendregt S., Van den Oosterkamp P., Woerde H., "Transfer-line heat exchanger fouling during pyrolysis of hydrocarbons. 1. Deposits from dry cracked gases", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, (1995), 1132.

Barbé P., Li Y., Marquaire P. M., Côme G. M., Baronnet F., "Competitive between the gas and surface reactions for the oxidative coupling of methane 1. "Non-isothermal" results in catalytic jet-stirred reactor", *Catalysis Today*, 21, (1994), 409.

Barneto A.G., Carmona J.A., Alfonso J.E.M., Ferrer J.A.C., "Use of thermogravimetry/mass spectrometry analysis to explain the origin of volatiles produced during biomass pyrolysis", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, (2009), 7430.

Barrio M., Gobel B., Risnes H., Henriksen U., Hustad J.E. ., Sorensen L.H., "Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics", *Progress in thermochemical biomass conversion*, A.V. Bridgwater, Blackwell Science, London, (2001 (i)), 32.

Barrio M., Hustad J.E. ., "CO₂ gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics", *Progress in thermochemical biomass conversion*, A.V. Bridgwater, Blackwell Science, London, (2001 (ii)), 47.

Bartholomew C.H., "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General*, 212, (2001), 17.

Bassilakis R., Carangelo R.M., Wojtowicz M.A., "TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis", *Fuel*, 80, (2001), 1765.

Baumlin S., Broust F., Ferrer M., Meunier N., Marty E., Lédé J., "The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours", *Chemical Engineering Science*, 60, (2005), 41.

Baumlin S., Broust F., Bazer-Bachi F., Bourdeaux T., Herbinet O., Ndiaye F.T., Ferrer M., Lédé J., "Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, (2006 (i)), 2179.

Baumlin S., "Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux", Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2006 (ii)).

Bazer-Bachi F., "Pyrolyse flash de la lignine", DEA, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2002).

Beaumont O., Schwob Y., "Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23, (1984), 637.

Bellais M., Davidsson K.O., Liliedahl T., Sjöström K., Pettersson J.B.C., "Pyrolysis of large wood particles: a study of shrinkage importance in simulation", *Fuel*, 82, (2003), 1541.

Bhat A., Bheemarasetti J.V.R., Rajeswara T.R., "Kinetics of rice hush char gasification", *Energy Conversion and Management*, 42, (2001), 2061.

Bhatia S.K., Perlmutter D.D., "A random pore model for fluid-solid reactions: I. isothermal, kinetic control, *AIChE*, 26, (1980), 379.

Biagini E., Barontini F., Tognotti L., "Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR technique", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, (2006), 4486.

Birkebak R. C., Ozil E., "Theoretical consideration of radiative conductivities in fibrous insulation", *Studies in Heat Transfer*, McGraw-Hill Book Company, (1979), 409.

Blackwood J.D., McCarthy D.J., "The mechanism of hydrogenation of coal to methane", *Australian Journal of Chemistry*, 19, (1966), 797.

Bobin J.L., Huffer E., Nifenecker H., “L’énergie de demain Techniques-Environnement-Economie”, Groupe Energie de la Société Française de Physique, EDP Sciences, (2005).

Boissonnet G., Seiler J.M., “Approche thermodynamique des transformations de la biomasse”, Rapport CEA-R-6025, (2003).

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*, 35, (1989 (i)), 120.

Boroson M. L., Howard J.B., Longwell J.P., Peters W.A., “Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces”, *Energy & Fuels*, 3, (1989 (ii)), 735.

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., Ferrer M., Lédé J., “Radiant flash pyrolysis of cellulose: evidence for the formation of short life time intermediate liquid species”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47, (1998), 13.

Boutin O., “Analyse des processus primaires de la dégradation thermo-chimique de la biomasse”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (1999 (i)).

Boutin O., Lédé J., Olalde G., Ferriere A., “Solar flash pyrolysis of biomass direct measurement of the optical properties of biomass components”, *Journal de Physique IV*, 9, (1999 (ii)), 367.

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.

Bradbury A., Sakai Y., Shafizadeh F., “A kinetic model for pyrolysis of biomass”, *Journal of Applied Polymer Science*, 23, (1979), 3271.

Bridgwater A.V., “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chemical Engineering Journal*, 91, (2003), 87.

Britt P.F., Buchanan A.C., Thomas K.B., Lee S.K., “Pyrolysis mechanisms of lignin: surface-immobilized model compound investigation of acid-catalyzed and free-radical reaction pathways”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 33, (1995), 1.

Broust F., “Le cyclone : un réacteur multifonctionnel, application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (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.

Bruni G., Solimene R., Marzocchella A., Salatino P., Yates J.G., Lettieri P., Fiorentino M., “Self-segregation of high volatile fuel particles during devolatilization in a fluidized bed reactor”, *Powder Technology*, 128, (2002), 11.

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.

Burnham A. K., Braun R.L., “Global kinetic analysis of complex materials”, *Energy & Fuels*, 13, (1999), 1.

Caron S., “Etude du craquage thermique des vapeurs condensables issues de la pyrolyse-gazéification de la biomasse”, Master Recherche, Institut National Polytechnique de Lorraine, CNRS-Nancy Université, (2005).

Catherin S., “Etude du craquage thermique des vapeurs condensables issues de la pyrolyse-gazéification de la biomasse”, Master Recherche, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2006).

Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R., Wall T.F., “Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars”, *Fuel*, 83, (2004), 2139.

Chan W.C.R., Kelborn M., Krieger-Brockett B., “Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle”, *Fuel*, 64, (1985), 1505.

Chan W.C.R., Kelborn M., Krieger-Brockett B., “Single particle biomass pyrolysis: correlations of reactions products with process conditions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, (1988), 2261.

Chaudhari S.T., Dalai A.K., Bakhshi N.N., “Production of hydrogen and/or syngas (H_2+CO) via steam gasification of biomass-derived chars”, *Energy & Fuels*, 2003, (17), 1062.

Chéron B., “Transferts thermiques : résumé de cours, problèmes corrigés”, Ellipses, (1999).

Claudy P., “Analyse calorimétrique différentielle Théorie et application de la d.s.c. ”, Editions Tec&Doc, (2005).

Corella J., Toledo J.M., Padila R., “Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: which is better ?”, *Energy & Fuels*, 18, (2004), 713.

Corella J., Sanz A., “Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers, a pseudo-rigorous model for stationary state”, *Fuel Processing Technology*, 86, (2005), 1021.

Corella J., Toledo J.M., Molina G., “A review on Dual Fluidized-Bed biomass gasifiers”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 6831.

Corriou J.P., “Méthodes statistiques”, ENSIC, Nancy, (2009).

Couhert C., “Pyrolyse flash à haute température de biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse”, Thèse, Ecole des Mines de Paris, (2007).

Courson C., Udron L., Petit C., Kiennemann A., “Grafted NiO on natural olivine for dry reforming of methane”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 3, (2002), 271.

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.

Criado J.M., Perez-Maqueda L.A., Sanchez-Jimenez P.E., “Dependence of the preexponential factor on temperature Errors in the activation energies calculated by assuming that A is constant”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, (2005), 671.

Curtis L.J., Miller D.J., “Transport model with radiative heat transfer for rapid cellulose pyrolysis”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, (1988), 1775.

Damour E., Carnot J., Rengade E., “Tome premier - Les sources de l'énergie calorifique”, *Encyclopédie de Science Chimique appliquée aux Arts Industriels*, Béranger, Paris, (1912).

Das P., Ganesh A., Wangikar P., “Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products”, *Biomass and Bioenergy*, 27, (2004), 445.

David R., Matras D., “Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 53, (1975), 297.

Dégliise X., Lédé J., “Upgrading of the energy of biomass by thermal methods”, *International Chemical Engineering*, 22, (1982), 631.

Dégliise X., Donnot A., “Bois énergie”, *Techniques de l'Ingénieur*, BE 8535, (2004).

De Groot W., Shafizadeh F., “Kinetics of gasification of douglas fir and cottonwood chars by carbon dioxide”, *Fuel*, 63, (1984), 210.

Demirbas A., “Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass”, *Energy Conversion and Management*, 41, (2000), 633.

Devi L., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G., “Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers :investigation using naphthalene as model biomass tar”, *Fuel Processing Technology*, 86, (2005 (i)), 707.

Devi L., Craje M., Thüne P., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G., “Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: catalyst characterization”, *Applied Catalysis A: General*, 294, (2005 (ii)), 68.

Devi L., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G., Van Paasen S.V.B., Bergman P.C.A., Kiel J.H.A., “Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine”, *Renewable Energy*, 30, (2005 (iii)), 565.

Devi L., Ptasiński K. J., Janssen F.J.J.G., “Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, (2005 (iv)), 9096.

Di Blasi C., “Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation”, *Chemical Engineering Science*, 51, (1996), 1121.

Di Blasi C., Hernandez E. G., Santoro A., “Radiative pyrolysis of single moist wood particles”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, (2000), 873.

Di Blasi C., Branca C., Santoro A., Hernandez E.G., “Pyrolytic behavior and products of some wood varieties”, *Combustion and Flame*, 124, (2001 (i)), 165.

Di Blasi C., Branca C., “Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, (2001 (ii)), 5547.

Di Blasi C., Branca C., “Temperatures of wood particles in a hot sand bed fluidized by nitrogen”, *Energy & Fuels*, 17, (2003), 247.

Di Blasi C., “Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, (2009), 121.

Diebold J.P., “The cracking kinetics of depolymerized biomass vapours in a continuous reactor”, *Colorado School of Mines, Golden*, (1985).

Dif B., “Pyrolyse-gazéification de la biomasse : conception et mise au point d’un réacteur à lit fluidisé”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, (1987).

Digman B., Joo H.S., Kim D.S., “Recent progress in gasification/pyrolysis technologies for biomass conversion technologies”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28, (2009), 47.

Doat J., Déglise X., “Gazéification par pyrolyse éclair de quelques bois tropicaux Comparaison entre pyrolyse rapide et pyrolyse lente classique”, *Bois et Forêts des Tropiques*, 198, (1982), 59.

Donnot A., Magne P., Déglise X., “Flash pyrolysis of tar from the pyrolysis of pine bark”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, (1985), 401.

Donnot A., Magne P., Déglise X., “Experimental approach to the catalyzed cracking reaction of tar from wood pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 21, (1991), 265.

Dron D., “Environnement : les défis du prochain siècle”, Ramsès 2001, Dunod, (2000)

Dufour A., “Optimisation de la production d’hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2007).

Dunlap F., “The specific heat of wood”, US Department of Agriculture, Bulletin no. 110, Washington, (1912).

Dupont C., “Vapogazéification de la biomasse : contribution à l’étude de la phénoménologie entre 800 et 1000°C”, Thèse, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2006).

Dupont, C., Boissonnet G., Seiler J.M., Gauthier P., Schweich D., “Study about the kinetic processes of biomass steam gasification”, *Fuel*, 86, (2007), 32.

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.

Egsgaard H., “Flash pyrolysis as an analytical tool in large-scale biomass combustion”, 17th Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Budapest, (2006).

Elorza Ricart E., “Génie des procédés thermochimiques solaires : application à la dissociation thermique, suivie de trempe, de l’oxyde de zinc”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2002).

El-Rub Z. A., Bramer E. A., Brem G., “Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction”, *Fuel*, 87, (2008), 2243.

Encinar J.M., Gonzalez J.F., Gonzalez J., “Steam gasification of cynara cardunculus L.: influence of variables”, *Fuel Processing Technology*, 75, (2002), 27.

Erlich C., Björnbom E., Bolado D., Giner M., Fransson T.H., “Pyrolysis and gasification of pellets from sugar cane bagasse and wood”, *Fuel*, 85, (2006), 1535.

Espinal J.F., Mondragon F., Truong T.N., “Mechanisms for methane and ethane formation in the reaction of hydrogen with carbonaceous materials”, *Carbon*, 43, (2005), 1820.

Evans R. J., Milne T.A., Soltys M.N., “Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels III. Primary pyrolysis of lignin”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9, (1986), 207.

Fagbemi L., Khezami L., Capart R., “Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar”, *Applied Energy*, 69, (2001), 293.

Fcba, “Mémento”, Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-contruction Ameublement, (2008).

Feldmann H.F., “Conversion of forest residues to a methane-rich gas”, Symposium papers, Energy from biomass and wastes, Washington, (1978).

Ferrer M., Rapport final du projet de l’ANR Modélisation de la propagation et de la lutte contre les feux de forêts, (2009).

Fiaschi D., Michélini M., “A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetic model”, *Biomass and Bioenergy*, 21, (2001), 121.

Fluent, “User’s Guide”, Version 6.3, (2006).

Font R., Marcilla A., Devesa J., Verdu E., “Gaseous hydrocarbons from flash pyrolysis of almond shells”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, (1988), 1143.

Font R., Marcilla A., Verdu E., Devesa J., “Kinetics of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with cobalt dichloride in a fluidized bed reactor and in a pyroprobe 100”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29, (1990), 1846.

Fushimi C., Araki K., Yamaguchi Y., Tsutsumi A., “Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. Reactivity of char”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, (2003 (i)), 3922.

Fushimi C., Araki K., Yamaguchi Y., Tsutsumi A., “Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 2. Thermogravimetric-mass spectrometric (TG-MS) Analysis of gas evolution”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, (2003 (ii)), 3929.

Garg M., Piskorz J., Scott D.S., Radlein D., “The hydrogasification of wood”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, (1988), 256.

Gavalas G.R., “A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates”, *AIChE*, 26, (1980), 577.

Gerlich G., Tscheuschner R.D., “The atmospheric CO₂ greenhouse effects within the frame of physics”, *International Journal of Modern Physics B*, 23, (2009), 275.

Girods P., “Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules”, Thèse, Université Henri Poincaré, (2008).

Glaister D.S., “The prediction of chemical kinetics, heat and mass transfer process during the one- and two-dimensional pyrolysis of a large wood pellet”, Msc Thesis, University of Washington, (1987).

Gobel B., Henriksen U., Qvale B., Houbak N., “Dynamic modelling of char gasification in a fixed bed”, *Progress in thermochemical biomass conversion*, A.V. Bridgwater, Blackwell Science, London, (2001), 92.

Gordon A.S., “Pyrolysis of methane flowing through a porcelain tube in the region 1000°C”, *Journal of American Chemical Society*, 70, (1948), 395.

Gourtay F., Nogues J.C., Le Lan A., Déglise X., “Le procédé TNEE de pyrolyse rapide Son application dans l’industrie de la pâte à papier”, *Journées techniques MEI*, Paris, France, (1987).

Graboski M., “Kinetics of char gasification reactions, Biomass gasification: principles and technology”, Reed T.B., Noyes Data Corporation, (1981), 154.

Graham R.G., Bergougnou M.A., Overend R.P., “Fast pyrolysis of biomass”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 6, (1984), 95.

Gray M.R., “The effects of moisture and ash content on the pyrolysis of a wood derived material”, Thesis, California Institute and Technology, (1984).

Groeneveld M.J., Van Swaaij W.P.M., “Gasification of char particles with CO₂ and H₂O”, *Chemical Engineering Science*, 35, (1980), 307.

Gronli M.G., “A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass”, Thèse, Norwegian University of Science and Technology, (1996).

Gronli M.G., Melaaen M.C., “Mathematical Model for Wood Pyrolysis - Comparison of Experimental Measurement with Model Predictions”, *Energy & Fuels*, 14, (2000), 791.

Gruner M.L., “Traité de métallurgie”, Dunod Editeur, Paris, (1875).

Gupta M., Yang J., Roy C., “Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles”, *Fuel*, 82, (2003), 919.

Hagge M.J., Bryden K.M., “Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass”, *Chemical Engineering Science*, 57, (2002), 2811.

Hajaligol M.R., Howard J.B., Longwell J.P., Peters W.A., “Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21, (1982), 457.

Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D., “Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials”, *Fuel*, 80, (2001), 1799.

Hallen R.T., Sealock L.J., Cuello R., “Influence of alkali carbonates on biomass volatilization”, *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K., Elsevier New York, (1985), 157.

Hastaoglu M.A., Kahraman R., Qyed M.Q., “Pellet breakup due to pressure generated during wood pyrolysis”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, (2000), 3255.

Hawley L.F., Aiyar S.S., “Distribution of methoxyl in the products of wood distillation”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, (1922), 1055.

Hawley M.C., Boyd M., Anderson C., De Vera A., “Gasification of wood char and effects of intraparticle transport”, *Fuel*, 62, (1983), 213.

Haykiri-Acma H., Yaman S., Kucukbayrak S., “Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture”, *Energy Conversion and Management*, 47, (2006), 1004.

Helsen L.M.L., Van den Bulk E.V.M., “Study of a new macro-particle model for the low-temperature pyrolysis of dried wood chips”, *Heat and Mass Transfer*, 38, (2001), 165.

Helveg S., Lopez-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Norskov J.K., “Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth”, *Nature*, 427, (2004), 426.

Hemati M., Laguerie C., “Détermination de la cinétique de vapogazéification de charbon de bois en thermobalance”, *Entropie*, 142, (1988), 29.

Hofbauer H., Rauch R., “Stoichiometric water consumption of steam gasification by the FICFB-gasification process”, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater A.V., Blackwell Science, London, (2001), 199.

Hofbauer H., “Gas-cleaning at the Güssing plant update”, *ThermalNet*, Lille, France, (2006).

Hopkins M.W., Antal M.J., “Radiant flash pyrolysis of biomass using a xenon flashtube”, *Journal of Applied Polymer Science*, 29, (1984), 2163.

Horne P.A., Williams P.T., “Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass”, *Fuel*, 75, (1996), 1051.

Hottel H.C., Sarofim A.F., “Radiative transfer”, McGraw Hill Book Company, New York, (1967).

Jakab E., Faix O., Till F., Szekely T., “Effect of cations on the thermal decomposition of lignins”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 25, (1993), 185.

Jakab E., Faix O., Till F., “Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, (1997), 171.

Jame P., Imbert J.L., Merces P., Communication interne du CNRS, référence RC-E2-01, Vernaison, France, (2001).

Jand N., Brandani V., Foscolo P.U., “Thermodynamic limits and actual product yields and composition in biomass gasification processes”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, (2006), 834.

Janse A.M.C., De Jonge H.G., Prins W., Van Swaaij W.P.M., “Combustion kinetics of char obtained by flash pyrolysis of pine wood”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, (1998), 3909.

Janse A.M.C., Westerhout, R.W.J., Prins W., “Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle”. *Chemical Engineering and Processing*, 39, (2000), 239.

Jess A., “Catalytic upgrading of tarry fuel gases: a kinetic study with model components”, *Chemical Engineering and Processing*, 35, (1996 (i)), 487.

Jess A., “Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels”, *Fuel*, 75, (1996 (ii)), 1441.

Jiang H., Morey R. V., “A numerical model of a fluidized bed biomass gasifier”, *Biomass and Bioenergy*, 3, (1992), 431.

Kassel L.S., “The thermal decomposition of methane”, *Journal of American Chemical Society*, 54, (1932), 3949.

Kaushal P., Pröll T., Hofbauer H., “Model for biomass char combustion in the riser of a dual fluidized bed gasification unit: Part II - Model validation and parameter variation”, *Fuel Processing Technology*, 89, (2008), 660.

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 and Engineering Chemistry Research*, 44, (2005), 8773.

Kleen M., Gellerstedt G., “Influence of inorganic species on the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35, (1995), 15.

Klose W., Wölki M., “On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam”, *Fuel*, 84, (2005), 885.

Koch P., “Specific heat of oven-dry spruce pine wood and bark”, *Wood Science*, 1, (1969), 203.

Kohler S., “Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants Application à l'établissement de lois prévisionnelles”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2009).

Kojima T., Assavadakorn P., Furusawa T., “Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed”, *Fuel Processing Technology*, 36, (1993), 201.

Konnov A., Zhu J., Bromly J., Zhang D., “Non-catalytic partial oxidation of methane over a wide temperature range”, *Proceedings of the European Combustion Meeting*, (2003).

Kopinke F.D., Zimmermann G., Reyniers G.C., Froment G.F., “Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. 3. Aromatic hydrocarbons”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32, (1993), 2620.

Koufopoulos C. A., Papayannakos N., Maschio G., Lucchesi A., “Modelling of the pyrolysis of biomass particles Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, (1991), 907.

Kristiansen A., “Understanding coal gasification”, *IEA Coal Research*, (1995).

Kuhn J.N., Zhao Z., Felix L.G., Slimane R.B., Choi C.W., Ozkan U.S., “Olivine catalysts for methane - and tar-steam reforming”, *Applied Catalysis B : Environmental*, 81, (2008 (i)), 14.

Kuhn J.N., Zhao Z., Senefeld-Naber A., Felix L.G., Slimane R.B., Choi C.W., Ozkan U.S., “Ni-olivine catalysts prepared by thermal impregnation: structure, steam reforming activity, and stability”, *Applied Catalysis A: General*, 341, (2008 (ii)), 43.

Kunii D., Levenspiel O., “Fluidization engineering”, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, (1991).

Kuramoto K., Matsuoka K., Murakami T., Tagagi H., “Cracking and coking behaviors of nascent volatiles derived from flash pyrolysis of woody biomass over mesoporous fluidized-bed material”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, (2009), 2851.

Lagarias J.C., Reeds J.A., Wright M.H., Wright P.E., “Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions”, *Journal of Optimization*, 9, (1998), 112.

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.

Lédé J., Panagopoulos J., Li H.Z., Villermaux J., “Fast pyrolysis of wood: direct measurement and study of ablation rate”, *Fuel*, 64, (1985), 1514.

Lédé J., Li H.Z., Villermaux J., Martin H., “Fusion-like behaviour of wood pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10, (1987), 291.

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.

Lédé J., “Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization, application to the fast pyrolysis of biomass”, *Biomass and Bioenergy*, 7, (1994), 49.

Lédé J., Diebold J.P., Peacocke 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, (1999), 51.

Lédé J., “The cyclone: a multifunctional reactor for the fast pyrolysis of biomass”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, (2000), 893.

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.

Lédé J., “Comparison of contact and radiant ablative pyrolysis of biomass”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, (2003), 601.

Lédé J., Broust F., Ferrer M., Ponzoa Pina R.A., Baumlin S., “Production d’hydrogène par voie solaire”, Rapport final du projet integer HYSOL (2002-2004), Programme Energie CNRS-MRNT-DGA, (2004).

Lédé J., Broust F., Ndiaye F.T., Ferrer M., “Analysis of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor”, *Fuel*, 86, (2007), 1800.

Lédé J., Rapport de synthèse finale du projet BIOMASTERS (ECD079), (2008).

Le Dirach J., Hesse B., Mauviel G., Corriou J.P., Ferrer M., Valle Marcos J.C., Khalfi A.E., Lédé J., “Wood fast pyrolysis : experimental study and modelling in thermal conditions close to those encountered in a FICFB gasification process”, *Success & Visions for Bioenergy: Thermal processing of biomass for bioenergy, biofuels and bioproducts*, Salzburg, Austria, (2007).

Le Dirach J., “Contribution à l’industrialisation d’un procédé de gazéification”, Thèse (confidentiel), Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2008).

Lenoir J.C., Liébard A., Dupuis P., Turenne J., Bal J.L., “Plan de développement des énergies renouvelables à haute qualité environnementale”, Grenelle de l’environnement, Comité opérationnel n°10, (2008).

Li C., Suzuki K., “Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, (2009), 594.

Lide D.R., “Handbook of chemistry and physics”, CRC Press, 80th edition, 1999-2000.

Liden A.G., Berruti F., Scott D.S., “A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass”, *Chemical Engineering Communication*, 65, (1988), 207.

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).

Liinanki L., Lindman N., Sjöberg S.O., Ström E., “Methane yield from biomass gasification at high temperature and pressure”, *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K., Elsevier New York, (1985), 923.

Liliedahl T., Sjostrom K., “Modelling of char-gas reaction kinetics”, *Fuel*, 76, (1997), 29.

Lirhmann J. M., “Thermodynamics of the Al₂O₃-Al₄C₃ system I. Thermochemical functions of Al oxide, carbide and oxycarbide between 298 and 2100 K”, *Journal of European Ceramic Society*, (28), (2008), 633.

Liu H., Gibbs B.M., “Modeling NH₃ and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers”, 82, (2003), 1591-1604.

Luo Z., Wang S., Liao Y., Cen K., “Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 43, (2004), 5605.

Macias-Garcia A., Garcia M.J.B., Diaz-Diez M.A., Jimenez A.H., “Preparation of active carbons from a commercial holm-oak charcoal: study of a micro- and meso-porosity”, Wood Science and Technology, 37, (2004), 385.

Mackay D.M., Roberts P.V., “The influence of pyrolysis conditions on the subsequent gasification of lignocellulosic chars”, Carbon, 20, (1982), 105.

Mauviel G., Kies F., Sans René M., Ferrer M., Lédé J., “Attrition-free pyrolysis to produce bio-oil and char”, Bioresource Technology, 100, (2009), 6069.

Mazaud J.P., “Production des gaz de synthèse”, Techniques de l’Ingénieur, J5480, (1996).

Menon P.G., “Coke on catalysts -harmful, harmless, invisible and beneficial types”, Journal of Molecular Catalysis, 59, (1990), 207.

Mermoud F., “Gazéification de charbon de bois à la vapeur d’eau : de la particule isolée au lit fixe continu”, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).

Miller R.S., Bellan J., “A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics”, Combustion Science and Technology, 126, (1997), 97.

Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N., “Biomass gasifiers “tars”: their nature, formation and conversion”, NREL/TP-570-25357, (1998).

Moghtaderi B., “The state-of-the-art in pyrolysis modelling of lignocellulosic solid fuels”, Fire and Materials, 30, (2006), 1.

Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review”, Energy & Fuels, 20, (2006), 848.

Mok W.S., Antal M.J., “Effect of pressure on biomass pyrolysis and gasification”, Final SERI Report, Princeton University, (1981).

Molina A., Mondragon F., “Reactivity of coal gasification with steam and CO₂”, Fuel, 77, (1998), 1831.

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.

Morvan D., Dupuy J.L., “Modeling of fire spread through a forest fuel bed using a multi formulation”, Combustion and Flame, 127, (2001), 1981.

Nandi S.P., Onischak M., “Gasification of chars obtained from maple and jack pine woods”, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Overend R.P. Milne T.A. Mudge L.K. Elsevier New York, (1985), 567.

Narayan R., Antal M.J., “Thermal lag, fusion and the compensation effect during biomass pyrolysis”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 35, (1996), 1711.

Ndiaye T., “Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone - recherche des conditions optimales de fonctionnement”, Thèse de l’Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2008).

Neves D., Thunman H., Seemann M., Ideias P.M.C., Matos M.A.A., Tarelho L.A.C., Gomez-Barea A., “A database on biomass pyrolysis for gasification applications”, 17th European Biomass Conference & Exhibition: From Research to Development, Hamburg, Germany, (2009).

Nohazic F., “Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses”, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).

Nunn T.R., Howard J.B., Longwell J.P., Peters W.A., “Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24, (1985), 844.

Oevermann M., Gerber S., Behrendt F., “Euler-Lagrange / DEM simulation of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor”, *Particuology*, 7, (2009), 307.

Oka S.N., “Fluidized bed combustion Chapter 3. Heat and mass transfer in fluidized beds”, Marcel Dekker, E.J. Anthony, New York, (2004).

Paisley M.A., Litt R.D., Creamer K.S., “Gasification of refuse-derived fuel in a high throughput gasification system”, *Energy from Biomass and Wastes XIV*, Florida, USA (1990).

Paisley M.A., Farris M.C., Black J.W., Irving J.M., Overend R.P., “Preliminary operating results from the BATTELLE/FERCO gasification demonstration in Burlington”, Vermont, USA, 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain, (2000).

Panton R.L., Rittman J.G., “Pyrolysis of a slab of porous material”, *Proceedings of the 13th Symposium on Combustion*, Pittsburgh, (1971), 881.

Parker W.J., Development of a model for the heat release rate of wood - A status report”, NBSIR 85-3163, US department of Commerce, Center for Fire Research, (1985).

Paviet F., Bals O., Antonini G., “Kinetic study of various chars steam gasification”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, (2008), A80.

Pecho J., “Oxygen transfer materials with catalytic properties for biomass gasification”, Thèse, ETH Zürich, (2007).

Pecho J., Schildhauer T.J., Sturzenegger M., Biollaz S., Wokaun A., “Reactive bed materials for improved biomass gasification in a circulating fluidised bed reactor”, *Chemical Engineering Science*, 63, (2008), 2465.

Peters B., Bruch C., “Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, (2003), 233.

Petroff G., “Les constructeurs de gazogènes français”, *Bois et Forêts des Tropiques*, 195, (1982), 61.

Pfeifer C., Rauch R., Hofbauer H., “In-bed catalytic tar reduction in a dual fluidized bed biomass steam gasifier”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, (2004), 1634.

Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Scott D.S., “Conversion of lignins to hydrocarbon fuels”, *Energy & Fuels*, 3, (1989), 723.

Plante P., Roy C., Chornet E., “CO₂ gasification of wood charcoals derived from vacuum and atmospheric pyrolysis”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, (1988), 307.

Pyle D.L., Zaror C.A., “Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids”, *Chemical Engineering Science*, 39, (1984), 147.

Radmanesh R., Courbariaux Y., Chaouki J., Guy C., “A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis”, *Fuel*, 85, (2006 (i)), 1211.

Radmanesh R., Chaouki J., Guy C., “Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor: experiments and modelling, *AIChE*, 52, (2006(ii)), 4258.

Rapagna S., Jand N., Kiennemann A., Foscolo P.U., “Steam-gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles”, *Biomass Bioenergy*, 19, (2000), 187.

Rath J., Staudinger G., “Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood”, *Fuel*, 80, (2001), 1379.

Rauch R., Pfeifer C., Bosch K., Hofbauer H., Swierczynski D., Courson C., Kiennemann, “Comparison of different olivines for biomass steam gasification”, *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Victoria, Canada, (2004).

Rauch R., “Gasification of biomass - Biomass CHP Güssing”, Vienna University of Technology, (2008).

Ravelli S., Perdichizzi A., Barigozzi G., “Description, applications and numerical modelling of bubbling fluidized bed combustion in waste-to-energy plants”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, (2008), 224.

Raznjevik K., “Handbook of thermodynamic tables and charts”, Hemisphere Publishing Corporation, McGraw-Hill Book Company, (1976).

Rensfelt E., Blomkvist G., Ekström C., Engström S., Espenäs B.G., Liinanki L., “Basic gasification studies for development of biomass medium-BTU gasification processes”, *Symposium papers, Energy from biomass and wastes*, Washington, (1978).

Reyniers G.C., Froment G.F., Kopinke F.D., Zimmermann G., “Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons. 4. Modeling of coke formation in naphtha cracking”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33, (1994), 2584.

Rolin A., “Pyrolyse rapide de composés lignocellulosiques de 500 à 1000°C”, Thèse, Conservatoire National des Arts et Métiers, (1981).

Ross R.A., Fikis D.V., “Gasification reactions of chars and modified chars produced from jack pine bark”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58, (1980), 230.

Saadatian E., “Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques”, Polytechnica, (1998).

Sadhukhan A. K., Gupta P., Saha R.K., “Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, (2008), 183.

Sagehashi M., Miyasaka N., Shishido H., Sakoda A., “Superheated steam pyrolysis of biomass elemental components and Sugi (Japanese cedar) for fuels and chemicals”, *Bioresource Technology*, 97, (2006), 1272.

Sans René M., “Densification énergétique de la biomasse”, Master Recherche, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (2007).

Schiesser W.E., “The Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations”, Academic Press, San Diego, (1991).

Seemann M., Biollaz S., Stucki M., Schaub M., Aichernig C., Rauch R., Hofbauer H., Koch R., “Methanation of biosyngas and simultaneous low-temperature reforming: first results of long duration tests at the FICFB gasifier in Güssing”, 14th European Biomass Conference and Exhibition : Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Paris, (2005).

Semino D., Tognotti L., “Modelling and sensitivity analysis of pyrolysis of biomass particles in a fluidised bed”, *Computers and Chemical Engineering*, 22, (1998), S699.

Ser, “La biomasse en France : chiffres clés”, Syndicat des énergies renouvelables, (2008).

Shafizadeh F., Chin P.P.S., “Thermal deterioration of wood”, *ACS Symposium Series*, 43, (1977), 57.

Shrestha D., Cramer S., White R., “Time-temperature profile across a lumber section exposed to pyrolytic temperatures”, *Fire and Materials*, 18, (1994), 211.

Sichina W.J., “Better heat capacity data with the power compensated DSC”, application note, Perkin Elmer, (2000).

Simons G.A., Finson M.L., “The structure of coal char: Part I. Pore branching”, *Combustion Science and Technology*, 19, (1979), 217.

Solimene R., Marzocchella A., Salatino P., “Hydrodynamic interaction between a coarse gas-emitting particle and a gas fluidized bed of finer solids”, *Powder Technology*, 113, (2003), 79.

Sreekanth M., Sudhakar D.R., Prasad B.V.S.S.S., Kolar A.K., Leckner B., “Modelling and experimental investigation of devolatilizing wood in a fluidized bed combustor”, *Fuel*, 87, (2008 (i)), 2698.

Sreekanth M., Prasad B.V.S.S.S., Kolar A.K., Thunman H., Leckner B., “Stresses in a cylindrical wood particle undergoing devolatilization in a hot bubbling fluidized bed”, *Energy & Fuels*, 22, (2008 (ii)), 1549.

Standish N., Tanjung A.F.A., “Gasification of single wood charcoal particles in CO₂”, *Fuel*, 67, (1988), 666.

Stephens F. M., “Gasification of wood pellets”, Hazen Research, Project 4831, (1980).

Strezov V., Patterson M., Zymly V., Fisher K., Evans T.J., Nelson P.F., “Fundamental aspects of biomass carbonisation”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, (2007), 91.

Struis R.P.W.J., Von Scala C., Stucki S., Prins R., “Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena”, *Chemical Engineering Science*, 57, (2002), 3581.

Sturzenegger M., De Souza L., Struis R.P.W.J., Stucki S., “Oxygen transfer and catalytic properties of nickel iron oxides for steam reforming of methane”, *Fuel*, 85, (2006), 1599.

Swierczynski D., “Elaboration et développement d’un catalyseur Ni/olivine pour la production d’hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé”, Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).

Takeno K., Ichinose T., Fukuda N., “Characteristics of the thermal decomposition of biomass and numerical simulation for the gasification of decomposed mixtures”, *Heat Transfer - Asian Research*, 35, (2006), 527.

Tamhankar S.S., Tsuchiya K., Riggs J.B., “Catalytic cracking of benzene on iron oxide-silica: catalyst activity and reaction mechanism”, *Applied Catalysis*, 16, (1985), 103.

Thurner F., Mann U., “Kinetic investigation of wood pyrolysis”, *Industrial and Engineering Chemistry Design and Development*, 20, (1981), 482.

Tseng H.P., Edgar T.F., “The change of physical properties of coal during reaction”, *Fuel*, 68, (1989), 114.

Valle Marcos J.C., Khalfi A.E., Kanniche M., Authier O., Sastre S., Cailloux L., Seiler J.M., “Biomass entrained flow gasifier model - description and results”, 16th European Biomass Conference & Exhibition: From Research to Development, Valencia, Spain, ETA-Renewable Energies Florence Italy, (2008).

Vamvuka D., Troulinos S., Kastanaki E., “The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials”, *Fuel*, 85, (2006), 1763.

Van de Steene L., “Etat de la gazéification de la biomasse : Technologies et verrous”, Srasbourg, (2007).

Van Rossum G., Kersten S.R.A., Van Swaaij W.P.M., “Catalytic and noncatalytic gasification of pyrolysis oil”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 3959.

Vassilatos V., Taralas G., Sjöström K., Björnbom E., “Catalytic cracking of tar in biomass pyrolysis gas in the presence of calcined dolomite”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, (1992), 1008.

Villiermaux J., Antoine B., Lédé J., Soullignac F., “A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis”, *Chemical Engineering Science*, 41, (1986), 151.

Wagenaar B.M., Prins W., Van Swaaij W.P.M., “Flash Pyrolysis kinetics of pine wood”, *Fuel Processing Technology*, 36, (1993), 291.

Waldner M.H., Vogel F., “Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, (2005), 4543.

Wang Y., Kinoshita C.M., “Experimental analysis of biomass gasification with steam and oxygen”, *Solar Energy*, 49, (1992), 153.

Wang Y., Kinoshita C.M., “Kinetic model of biomass gasification”, *Solar Energy*, 51, (1993), 19.

Wolfesberger U., Aigner I., Hofbauer H., “Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification of wood - Influence of temperature and pressure”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28, (2009), 372.

Wolff J., “Le gazogène à bois Imbert”, Association d’Histoire et d’Archéologie de Sarre-Union, (1999).

Wurzenberger J.C., Wallner S., Raupenstrauch H., Khinast J.G., “Thermal conversion of biomass : comprehensive reactor and particle modelling”, *AIChE*, 48, (2002), 2398.

Xu J., Froment G.F., “Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics”, *AIChE*, 35, (1989), 88.

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C., “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, 86, (2007), 1781.

Zabaniotou A., Damartzis T., “Modelling the intra-particle transport phenomena and chemical reactions of olive kernel fast pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, (2007), 187.

Annexes

Sommaire des annexes

Les références bibliographiques citées en annexe sont données dans la bibliographie principale.

ANNEXE II.1 : Compléments sur le four à image.....	220
ANNEXE II.2 : Outils de mesure de la densité de flux incident.....	223
ANNEXE II.3 : Protocole expérimental d'étude de la pyrolyse au four à image.....	231
ANNEXE II.4 : Chromatographie en phase gazeuse.....	232
ANNEXE II.5 : Protocole expérimental d'étude de la pyrolyse au réacteur tubulaire....	235
ANNEXE II.6 : Résultats expérimentaux de pyrolyse au four à image.....	236
ANNEXE II.7 : Calcul des erreurs expérimentales.....	239
ANNEXE II.8 : Caméra rapide.....	241
ANNEXE II.9 : Résultats expérimentaux de pyrolyse au réacteur tubulaire.....	243
ANNEXE II.10 : Estimation de la densité de flux incident réacteur tubulaire.....	244
ANNEXE II.11 : Comparaison des résultats de pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire.....	245
ANNEXE II.12 : Constantes cinétiques de pyrolyse du schéma à trois voies parallèles...	249
ANNEXE II.13 : Constantes cinétiques de séchage.....	250
ANNEXE II.14 : Propriétés physicochimiques des échantillons.....	251
ANNEXE II.15 : Etude de sensibilité du modèle de pyrolyse rapide de bois.....	253
ANNEXE III.1 : Protocole expérimental d'étude de la vapogazéification du charbon au four à image.....	256
ANNEXE III.2 : Résultats expérimentaux de la vapogazéification du charbon au four à image.....	257
ANNEXE III.3 : Approche thermodynamique.....	259
ANNEXE III.4 : Paramètres cinétiques de vapogazéification du charbon de bois.....	260
ANNEXE III.5 : Modèle de transfert thermique en vapogazéification avec charbon semi-transparent.....	265
ANNEXE IV.1 : Protocole expérimental d'étude du craquage thermique homogène.....	266
ANNEXE IV.2 : Résultats expérimentaux du craquage thermique homogène des vapeurs.....	267
ANNEXE IV.3 : Bilans de matière établis sur la base d'un schéma de craquage à deux voies parallèles.....	268
ANNEXE IV.4 : Intervalles de confiance des paramètres cinétiques.....	270
ANNEXE IV.5 : Constantes cinétiques de craquage thermique homogène des vapeurs...	271
ANNEXE IV.6 : Mesure de température par pyrométrie.....	273
ANNEXE IV.7 : Résultats expérimentaux de craquage thermique hétérogène des vapeurs.....	274
ANNEXE IV.8 : Détermination du temps de séjour.....	275
ANNEXE IV.9 : Combinaison du transfert à la surface de l'échantillon et de la réaction intrinsèque.....	277
ANNEXE V.1 : Temps caractéristiques des réactions chimiques.....	279

ANNEXE II.1 : Compléments sur le four à image

Le four à image

Deux rails parallèles, sur lesquels le boîtier de lanterne est fixé, assurent l'alignement du système optique, l'ensemble étant fixé sur un châssis. Une première protection de l'expérimentateur contre le rayonnement de la lampe est assurée par des plaques coulissantes en lexan disposées autour du système. Des lunettes de protection du rayonnement (Athermal 7A1 DIN GS 0196) constituent une seconde protection. Elles sont systématiquement utilisées lors des expériences. Un boîtier de commande électrique permet l'alimentation des ventilateurs et du redresseur. Un schéma (vue de côté) et une photographie générale du four à image sont donnés sur les Figures 1 et 2.

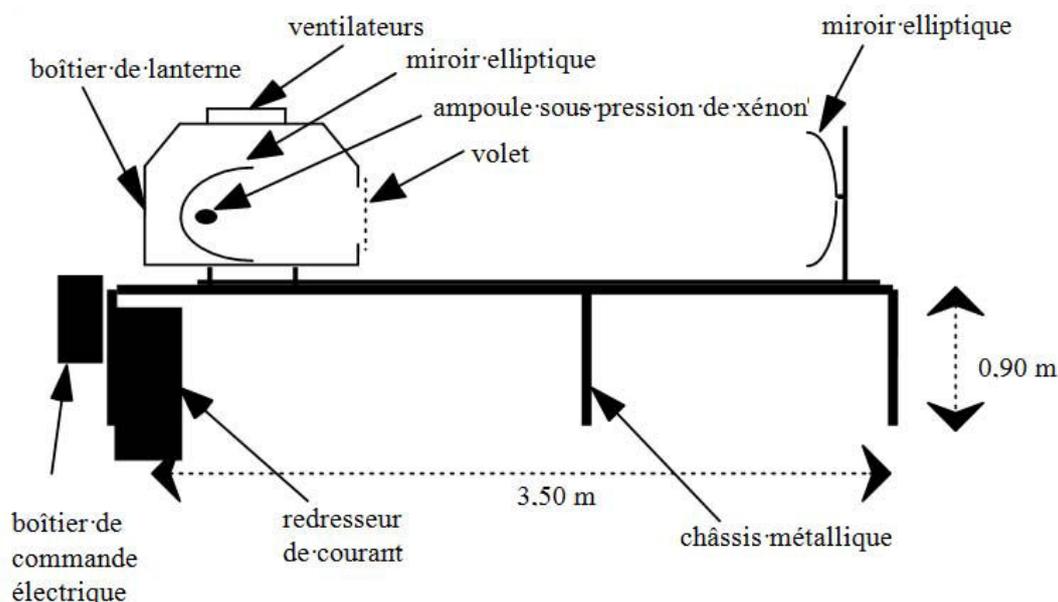


Figure 1 : Schéma (non à l'échelle) du four à image (vue de côté)



Figure 2 : Photographie générale du four à image

Dispositif de balancier au four à image

Le temps pendant lequel l'échantillon est soumis au flux incident est contrôlé au moyen d'un dispositif de balancier (Figure 3). Le système est constitué d'une partie mobile (balancier) et d'un pied fixe. Le balancier est une plaque métallique ayant la forme d'un demi-arc de cercle évidé en son centre (diamètre : 8 cm) et centré sur l'orifice du dispositif d'occultation. Deux cellules émettrices (1' et 2') sont situées sur le pied fixe et deux capteurs sont fixés sur la partie mobile (Figure 4). L'alignement de la cellule émettrice 1' et du capteur 1 déclenche la mesure du temps. La fin de la mesure correspond à l'alignement de la cellule émettrice 2' avec le capteur 2. Le signal délivré par les capteurs est traité par un ordinateur sur un programme dédié (Tespoin) écrit par le service électronique du laboratoire.

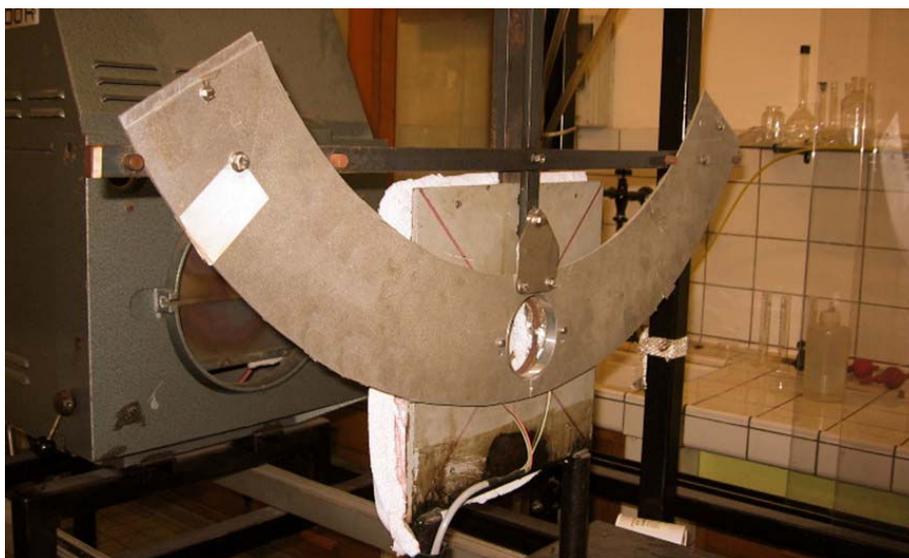


Figure 3 : Photographie du dispositif de balancier au four à image

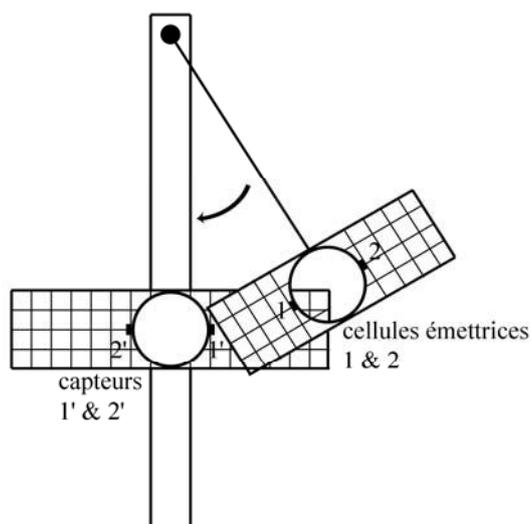


Figure 4 : Schéma de principe du balancier et du capteur de temps

Réacteur de pyrolyse au four à image

Un dessin du réacteur de pyrolyse au four à image est donné sur la Figure 3.

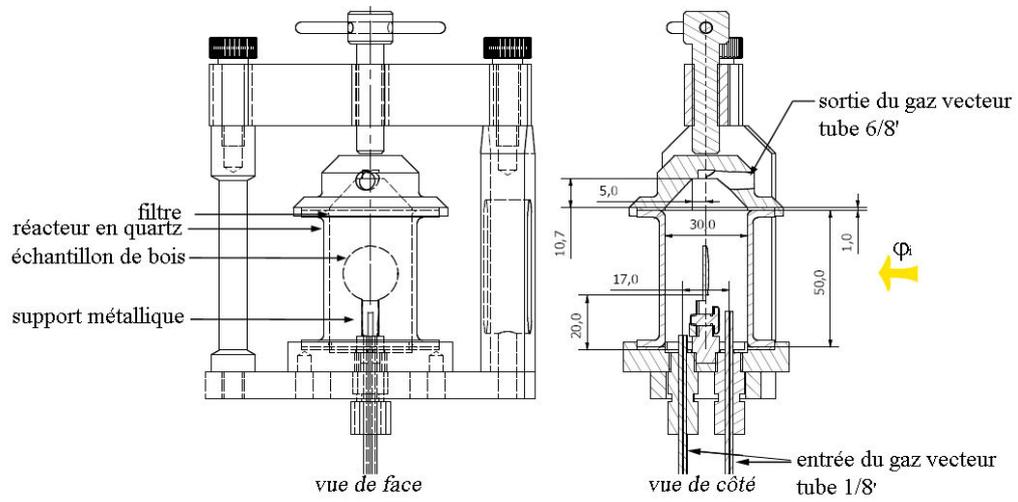


Figure 5 : Schéma du réacteur de pyrolyse au four à image

ANNEXE II.2 : Outils de mesure de la densité de flux incident

Méthode Pymef

Description de la méthode

La densité de flux incident est déterminée à partir de la mesure de la température par pyrométrie optique de la surface d'un matériau exposé sur une face au flux de chaleur (Figure 1). Un modèle physique permet le calcul de la densité de flux incident à partir du profil expérimental de température.

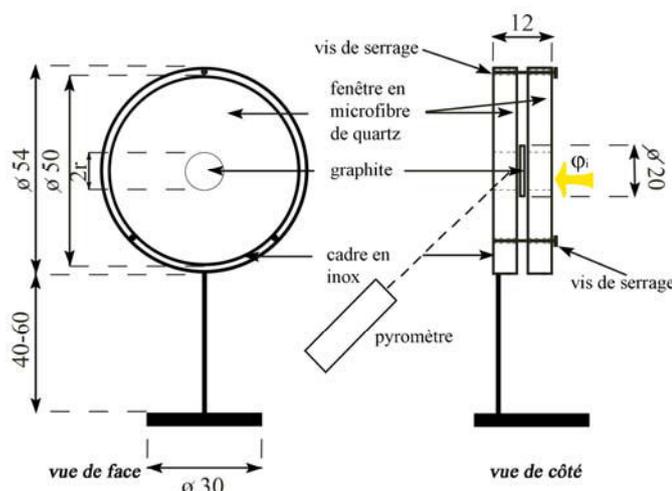


Figure 1 : Système Pymef (cotes en mm)

Le matériau exposé au rayonnement est une pièce de graphite souple de type Papyex (Carbone Lorraine) dont les propriétés sont rapportées dans le Tableau 1. La mesure de la réflectivité hémisphérique directionnelle du graphite a été réalisée au moyen d'une sphère d'intégration couplée à un spectromètre (Cary 500) dans la gamme de longueur d'onde $0,35-2,5 \times 10^{-6}$ m, et à un spectromètre Brücker dans la gamme de longueur d'onde $1,5$ à 12×10^{-6} m. Les valeurs mesurées de la réflectivité dans la gamme UV-visible-proche IR sont utilisées dans le modèle dans la gamme de longueurs d'onde de la lampe au xénon utilisée comme source de rayonnement ($0,2$ à $1,6 \times 10^{-6}$ m environ, annexe II.13). Les valeurs dans la gamme 8 à 12×10^{-6} m sont utilisées pour l'étalonnage du pyromètre optique. Le graphite est assimilé à un corps gris diffus dont la réflectivité et l'émissivité sont indépendantes de la température. Pendant la mesure, la température de la pièce de graphite n'a pas dépassé 400°C pour éviter son oxydation à l'air effective à partir de 550°C , et l'altération de l'état de surface.

Paramètre	Valeur	Référence
épaisseur e (mm)	1	fiche technique
diamètre D (mm)	20	mesure
conductivité thermique longitudinale λ_{\parallel} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$0,0082T+1,6082$	fiche technique 293 à 1273 K
conductivité thermique radiale λ_{\perp} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$-0,0612T+177,94$	fiche technique 293 à 1273 K
masse volumique ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1100	fiche technique
capacité calorifique C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$9,322 \times 10^2 + 9,127 \times 10^{-1}T - 4,077 \times 10^{-7}T^2$	Lide [1999]
réflectivité α (8 à 12×10^{-6} m)	0,20	mesure
réflectivité α ($0,3$ à $1,5 \times 10^{-6}$ m)	0,31	mesure

Tableau 1 : Caractéristiques de la pièce de graphite

La pièce de graphite est placée entre deux feuilles de microfibre de quartz (Whatman) percées d'un orifice de diamètre variable, maintenues dans un cadre métallique. Le support de la pièce de graphite constitue ainsi un bon isolant thermique. La variation du diamètre de l'orifice par lequel pénètre le rayonnement permet la détermination expérimentale du profil de densité de flux. La feuille placée sur la face de graphite non exposée est percée d'un orifice de diamètre fixe pour permettre la mesure par pyrométrie. L'épaisseur des feuilles de microfibre est suffisante pour que la puissance transmise à la pièce de graphite soit négligeable sous rayonnement lorsque le graphite est entièrement recouvert de microfibre de quartz.

Mesure de la température

La température est mesurée au moyen d'un pyromètre optique pointé sur la face non exposée au flux de chaleur (Impac, modèle IN 5-H Plus, bande spectrale : 8 à 12×10^{-6} m, temps de réponse : 10^{-2} s). La distance du pyromètre à la surface du solide est de 0,35 m pour un diamètre du spot de mesure de 6×10^{-3} m. La température au cours du temps est enregistrée. La température est également relevée lors du refroidissement, après l'exposition au flux de chaleur.

Condition d'uniformité de la température du solide

Dans un corps de température uniforme, la résistance interne au transfert de chaleur est négligeable par rapport à la résistance externe. Dans ces conditions, au four à image, le nombre de Biot thermique Bi vérifie :

$$Bi_e = \frac{h_R e}{\lambda_{\parallel}} \quad \text{et} \quad Bi_D = \frac{h_R D}{\lambda_{\perp}} \quad (1)$$

Le coefficient de transfert radiatif h_R est déterminé à partir du flux thermique échangé entre la source de chaleur à la température T_L et le graphite de température T :

$$h_R \sim \sigma (T_L + T) (T_L^2 + T^2) \quad (2)$$

En assimilant la lampe au xénon à un corps noir, la température de la source de chaleur T_L est reliée à la densité de flux incident φ_i selon :

$$T_L \sim \left(\frac{\varphi_i}{\sigma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

Théoriquement, pour l'ensemble des cas considérés (T : 293 à 700°C, φ_i : 0 à 2 MW.m⁻²), le nombre de Biot thermique (Bi_e et Bi_D) est inférieur à un (< 0.2). A chaque instant, la température du graphite peut théoriquement être considérée comme uniforme. L'uniformité de température est confirmée par la mesure expérimentale. La différence de températures entre les deux faces exposée et non exposée au flux incident n'excède pas 15°C lors du chauffage et du refroidissement (Figure 2).

Détermination de la densité de flux incident

La température de la pièce de graphite étant considérée comme uniforme, la variation temporelle de température de l'échantillon exposé au flux de chaleur est donnée par :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{mC_p} \left((1-\alpha)\varphi_i S - h(S+S')(T-T_{\infty}) - \varepsilon(S+S')(T^4 - T_{\infty}^4) \right) \quad (4)$$

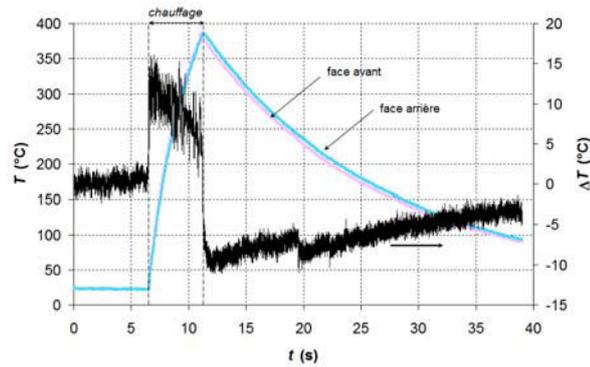


Figure 2 : Mesures simultanées de la température sur les faces avant et arrière du graphite

Lors du refroidissement, la variation temporelle de température de l'échantillon est simplement :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{mC_p} \left(-h(S + S')(T - T_\infty) - \varepsilon(S + S')(T^4 - T_\infty^4) \right) \quad (5)$$

$$\text{Avec } T_\infty = T(t=0) \quad (6)$$

S : surface de graphite exposée au rayonnement

S' : surface de graphite non-exposée au rayonnement

Une méthode d'optimisation basée sur la méthode du simplexe [Lagarias 1998 et al.] est mise en place à partir des profils de température obtenus lors des phases de chauffage et de refroidissement. Dans chaque cas, le critère à minimiser est la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques, c'est-à-dire que le critère d'optimisation est la variable J définie par :

$$J = \sum_i (T_{i,E}(t) - T_{i,M}(t))^2 \quad (7)$$

avec $T_{i,e}(t)$: température expérimentale à un temps donné

$T_{i,m}(t)$: température théorique à un temps donné

Le coefficient de transfert thermique h résulte des pertes thermiques (par convection libre, conduction, etc.). Ce coefficient est déterminé à partir du profil expérimental de température lors du refroidissement. La densité de flux est calculée à partir du profil expérimental de température du solide soumis au flux incident. Un exemple de résolution est présenté sur la Figure 3.

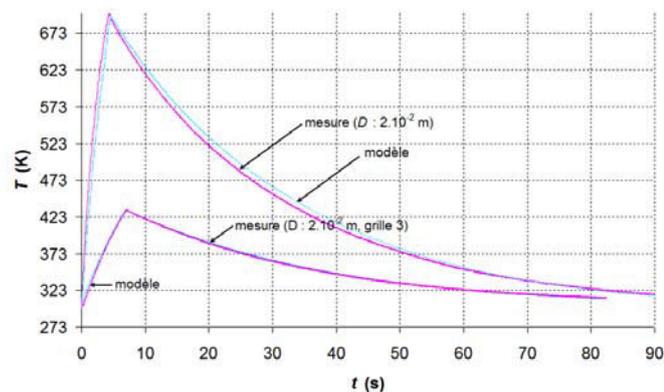


Figure 3 : Profils de température expérimentaux et théoriques au foyer primaire du four à image (Pymef)

Mesure Komef [Kohler 2009]

Description de la méthode

Le dispositif (Figure 4) mis au point par Kohler [2009] est un cylindre de téflon dont une des faces est une fenêtre circulaire en quartz exposée pendant un temps donné au rayonnement. Le récipient est rempli avec de l'eau noircie par de l'encre de Chine dont la proportion est de 30 % en volume d'encre. Par rapport au protocole suivi par Kohler [2009], le fluide est agité magnétiquement par un barreau aimanté pour homogénéiser la température. Les propriétés du mélange sont portées dans le Tableau 2. Un cache en aluminium se place sur la fenêtre en quartz. Percé d'un orifice de diamètre variable, il permet de déterminer la surface par laquelle le flux incident pénètre dans le cylindre. Par rapport au protocole suivi par Kohler [2009], le couvercle en aluminium est également couvert de feuilles de microfibre de quartz pour limiter l'échauffement de la pièce en aluminium exposée au flux incident.

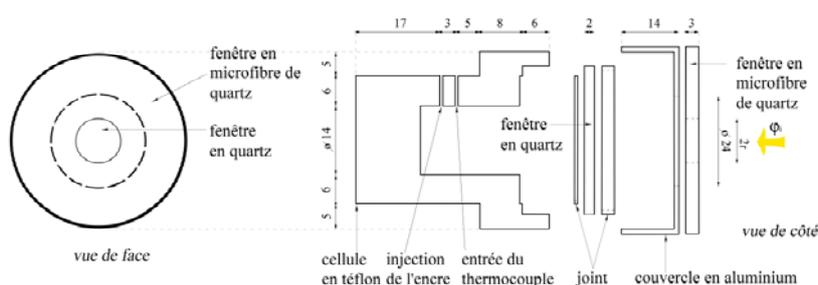


Figure 4 : Système Komef (cotes en mm)

Paramètre	Valeur	Référence
masse m (kg)	3.4×10^{-3}	mesure
capacité calorifique C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	3800 ± 200	mesure 290 à 320 K

Tableau 2 : Caractéristiques de l'eau noircie par l'encre de Chine

Mesure de la température

La température du liquide est mesurée par un thermocouple de type K (diamètre : 5×10^{-4} m, temps de réponse : 3×10^{-2} s) placé dans le mélange eau-encre. Le signal mesuré est enregistré sur un ordinateur puis retranscrit en température après étalonnage.

Le thermocouple est placé hors du faisceau lumineux pénétrant dans le cylindre. La température au cours du temps est enregistrée. La température est également relevée après la fin de l'exposition au flux lors du refroidissement.

Détermination de la densité de flux incident

Un bilan d'énergie sur le mélange eau-encre permet de déterminer la densité de flux à partir du profil de température, les hypothèses de travail étant :

- la température du mélange eau-encre est uniforme (de par l'agitation magnétique),
- le flux incident traversant l'ouverture du couvercle en aluminium est entièrement transmis au mélange eau-encre par la fenêtre en quartz,
- les pertes thermiques sont négligeables (la constante de temps caractéristique du refroidissement du système est significativement supérieur à celle obtenue lors de l'exposition au flux de chaleur).

La densité de flux incident est alors calculé par :

$$\varphi_i = \frac{mC_p}{S} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (8)$$

Avec m : masse du mélange eau-encre

C_p : capacité calorifique du mélange eau-encre

S : surface recevant le flux incident

Un exemple de résolution est présenté sur la Figure 5.

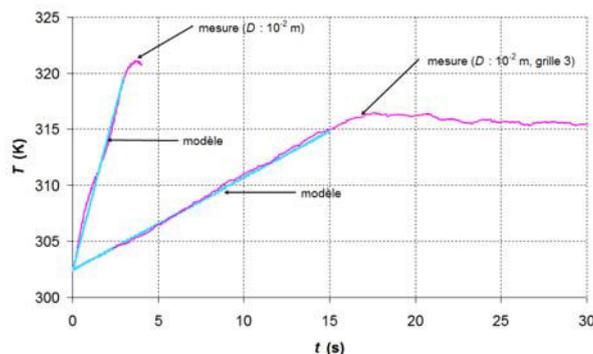


Figure 5 : Profils de température expérimentaux et théoriques au foyer primaire du four à image (Komef)

Mesure Comef [Elorza Ricart 2002]

Description de la méthode

Une autre technique originale (Comef) conçue au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique [Elorza Ricart 2002] et utilisant le cylindre en téflon rempli avec de l'eau noircie par de l'encre de Chine, mais non utilisée dans le cadre de cette thèse, est basée sur la variation de conductivité des liquides avec la température (c.-à-d. mesure de la conductivité d'un volume d'eau noircie contenue dans une cellule en téflon, par deux électrodes de platine reliées à un conductimètre).

Le dispositif (Figure 6) est un cylindre de téflon dont une des deux faces planes est une fenêtre circulaire en quartz poli (collée au téflon) de diamètre 15×10^{-3} m et d'épaisseur 1×10^{-3} m. Sur la deuxième face plane non exposée au rayonnement sont placées deux électrodes de platine reliées à un conductimètre. Deux trous permettent de remplir le récipient avec de l'eau noircie par de l'encre de Chine (30 % environ) supposée absorber tout le rayonnement. Une fois le cylindre rempli, les trous sont fermés avec deux vis. Un cache en aluminium peut être placé sur la fenêtre en quartz et protège ainsi le dispositif lors d'une mauvaise focalisation. Percé d'un orifice de diamètre connu (3, 4, 5, 7, 10 et 12×10^{-3} m), il permet de déterminer avec précision la surface par laquelle pénètre le rayonnement dans le COMEF.

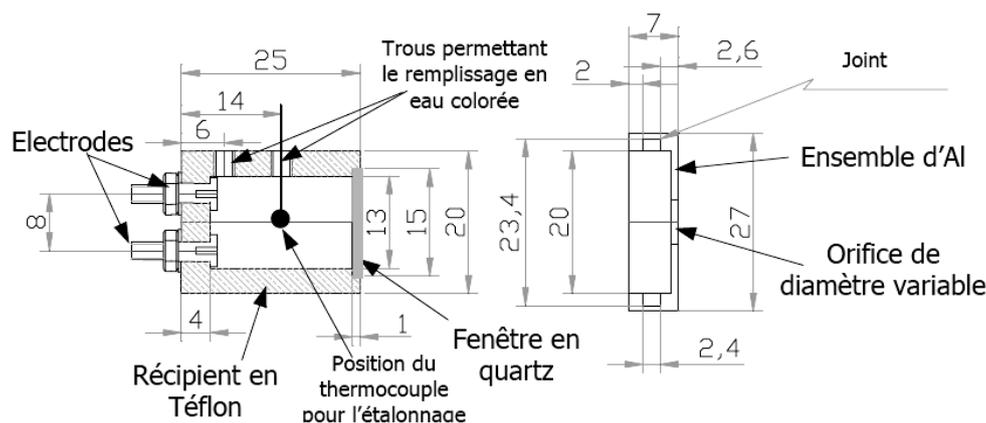


Figure 6 : Système Comef (cotes en mm)

Mesure de la température

La température du mélange est mesurée par l'intermédiaire de deux électrodes de platine reliées à un conductimètre (temps de réponse comprise entre 0,6 et 10 ms). Le signal est traité par une carte d'acquisition (RTI-815 Analog Devices) et enregistré sur ordinateur grâce au logiciel Labtech. Un étalonnage préalable au moyen d'un thermocouple type K (diamètre de la gaine : 5×10^{-4} m, temps de réponse : 5×10^{-2} s) est effectué pour connaître la variation de la conductivité en fonction de la température.

Détermination de la densité de flux incident

Un bilan d'énergie sur le mélange eau-encre permet de déterminer la densité de flux à partir du profil de température, les hypothèses de travail étant :

- la température du mélange eau-encre est uniforme (de par l'agitation magnétique),
- le flux incident traversant l'ouverture du couvercle en aluminium est entièrement transmis au mélange eau-encre par la fenêtre en quartz,
- les pertes thermiques sont négligeables (la constante de temps caractéristique du refroidissement du système est significativement supérieure à celle obtenue lors de l'exposition au flux de chaleur).

La densité de flux incident est alors calculé par :

$$\varphi_i = \frac{m C_p}{S} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (9)$$

Avec m : masse du mélange eau-encre

C_p : capacité calorifique du mélange eau-encre

S : surface recevant le flux incident

Mesure par sonde thermique

La sonde thermique (Figure 7) (diamètre du capteur : 3.4×10^{-2} m, hauteur : 10^{-1} m, épaisseur : 3.5×10^{-2} m) est un outil de mesure de puissance P (0,2 à 1000 W, densité de flux locale jusque 60 MW.m^{-2}) dans une gamme spectrale étendue (0,19 à 20×10^{-6} m), à faible temps de réponse (2.5 s) et précis ($\pm 3 \%$). L'absorptivité du capteur varie peu (0,87 à 0,90) dans la gamme spectrale de l'ampoule sous pression de xénon (0,2 à $1,6 \times 10^{-6}$ m). Une partie du boîtier de la sonde thermique (Ophir, Thermal Head 1000 W) refroidie par circulation d'eau ($> 3 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) est couvert de microfibre de quartz pour limiter son échauffement au

flux de chaleur. La sonde est reliée à un afficheur digital pour mesure de puissance (Nova II, Ophir).

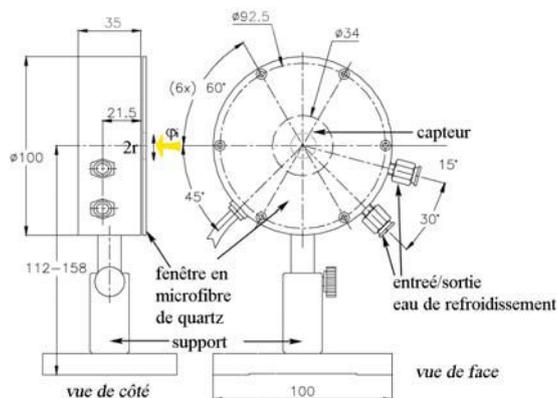


Figure 7 : Système Ophir

A partir de la mesure de puissance incidente, la densité de flux incident est alors calculée par :

$$\varphi_i = \frac{P}{S} \quad (10)$$

Comparaison des mesures au foyer secondaire (F₂)

Au foyer secondaire (F₂) du four à image, les mesures ont été menées dans le cadre de ce travail à flux maximal avec la sonde thermique. Des mesures ont été réalisées par Kohler [2009] au moyen du Komef (Tableau 3), valeurs reprises dans les travaux de Le Dirach [2008] et Auber [2009]. Les puissances obtenues dans les travaux d'Elorza-Ricart [2002] au foyer secondaire (F₂) sont portées dans le Tableau 3.

Les mesures révèlent des écarts significatifs (Tableau 3). Ces écarts peuvent être imputés :

- au remplacement de l'ampoule sous pression de xénon depuis les mesures réalisées par Elorza Ricart [2002],
- à une modification de la position de l'ampoule sous pression de xénon au foyer F₁,
- à la non-uniformité de la température du mélange eau-encre (utilisé dans les outils Komef et Comef), sans dispositif d'agitation,
- à une absorption du flux incident par le cache en aluminium placé sur la fenêtre en quartz des outils Komef et Comef, non recouvert de feuilles de microfibre de quartz, provoquant l'augmentation indirecte de température du mélange eau-encre par conduction,
- à une occultation partielle du rayonnement incident par la sonde thermique placée au foyer secondaire (F₂).

	r (mm)								
	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7
sonde thermique (présente étude)	-	38	-	62	-	95	139	163	219
Comef [Elorza Ricart 2002]	59	105	156	-	284	-	481	612	-
[Le Dirach 2008]*	-	-	124	-	-	-	-	-	-
Komef [Kohler 2009]	44	81	124	-	165	-	215	-	-
[Kohler 2009] modèle de pyrolyse	-	-	49	-	-	-	-	-	-
[Auber 2009]*	-	-	49	-	-	-	-	-	-

Tableau 3 : Evolution de la puissance mesurée (W) avec le rayon de la fenêtre au foyer secondaire (F₂)
* : mesure réalisée par Kohler [2009]

Erreurs

Pour une grandeur x quelconque, l'erreur absolue est définie par Δx et l'erreur relative par $\frac{\Delta x}{x}$. Pour une fonction f telle que $f(x_1, \dots, x_i)$, l'erreur absolue sur f vaut :

$$\Delta f = \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i . \quad (11)$$

Soit par système Pymef, les pertes thermiques étant négligées :

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_i = & \frac{C_p}{S(1-\alpha)} \frac{dT}{dt} \Delta m + \frac{m}{S(1-\alpha)} \frac{dT}{dt} \Delta C_p + \frac{mC_p}{S(1-\alpha)} \Delta \left(\frac{dT}{dt} \right) \\ & + \frac{mC_p}{S^2(1-\alpha)} \frac{dT}{dt} \Delta S + \frac{mC_p}{S(1-\alpha)^2} \frac{dT}{dt} \Delta(1-\alpha) \end{aligned} \quad (12)$$

Soit par système Komef ou Comef :

$$\Delta \varphi_i = \frac{C_p}{S} \frac{\Delta T}{\Delta t} \Delta m + \frac{m}{S} \frac{\Delta T}{\Delta t} \Delta C_p + \frac{mC_p}{S} \Delta \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) + \frac{mC_p}{S^2} \frac{\Delta T}{\Delta t} \Delta S \quad (13)$$

Soit par système Ophir :

$$\Delta \varphi_i = \frac{\Delta P}{S} + \frac{P}{S^2} \Delta S \quad (14)$$

Les erreurs sur chacune des mesures sont calculées à partir des données portées dans le Tableau 4.

Incertitude	Valeur
Δm	$10 \times 10^{-6} \text{ kg}$
ΔC_p	$400 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\Delta \left(\frac{dT}{dt} \right)$	$0,01 \text{ K.s}^{-1}$
ΔS	$4\pi r \times 0,00025 \text{ m}^2$
$\Delta(1-\alpha)$	0,05
ΔP	1 W

Tableau 4 : Estimation des erreurs pour la mesure de la densité de flux incident au four à image

ANNEXE II.3 : Protocole expérimental d'étude de la pyrolyse au four à image

- 1- Placer l'échantillon dans un dessiccateur pour éviter qu'il ne soit exposé à l'air (manipulation effectuée à l'aide d'une pince).
- 2- Monter le réacteur et les filtres sans échantillon pour inertier le filtre contenant la laine et les zéolithes, non séchées, et remplacer l'air contenu dans les cartouches par de l'azote, avant la première pesée. Le dispositif de dérivation permet d'isoler la cartouche de zéolithes.
- 3- Après inertage d'une vingtaine de minutes, les cartouches contenant la laine et les zéolithes (fermée par des vannes et donc isolé de l'atmosphère extérieure), le réacteur en quartz, les tuyaux entre le réacteur et la cartouche, le filtre, le support et l'échantillon sont pesés au moyen d'une balance précise au dixième de milligramme.
- 4- L'échantillon est ensuite placé sur son support dans le réacteur et le dispositif est remonté. Le contenu de la cartouche de zéolithes demeure dans le même temps sous atmosphère inerte.
- 5- Le sac de prélèvement, préalablement inerté et mis sous vide au moyen d'une trompe à eau est placé après l'électrovanne puis ouvert.
- 6- Le temps après lequel l'électrovanne est ouverte après le début de l'exposition au flux incident et la durée du prélèvement sont réglés sur l'ordinateur.
- 7- Le contrôle du temps d'exposition est effectué grâce au balancier, manipulé manuellement. Le balancier est placé en position telle que l'échantillon ne reçoive pas de rayonnement. Le levier du boîtier de lanterne est actionné puis le balancier est manipulé pour déclencher le dispositif d'acquisition du temps. L'électrovanne envoie les gaz provenant du réacteur dans le sac d'échantillonnage, et est fermée au bout d'un temps fixé. Une fois la pyrolyse terminée, le boîtier de lanterne est fermé grâce au levier. Une vanne placée en amont du dispositif permet de stopper la circulation du gaz vecteur dans l'installation.
- 8- Après la pyrolyse, le dispositif est démonté. Le sac d'échantillonnage des gaz est fermé.
- 9- Les cartouches fermées contenant la laine et les zéolithes, le réacteur en quartz, les tuyaux, le filtre et le support avec la pastille sont pesés.
- 10- Après séparation de l'échantillon par grattage, l'échantillon vierge est pesé pour déterminer la masse de charbon.
- 11- Les gaz récupérés dans le sac d'échantillonnage sont analysés par chromatographie gazeuse, après prélèvement d'un volume donné à l'aide d'une seringue (250 μ l), à travers le septum du sac.
- 12- Le réacteur en quartz est lavé à l'éthanol et à l'acétone. Le filtre et le contenu de la cartouche sont remplacés à chaque essai.

ANNEXE II.4 : Chromatographie en phase gazeuse

Détecteur à ionisation de flamme (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈)

La présence dans une flamme H₂-air d'un hydrocarbure produit des ions. Ce courant d'ions est collecté par une électrode portée à un potentiel positif de 200 à 300 volts, puis enregistré et amplifié.

Le chromatographe équipé d'un détecteur FID est le modèle Varian CP-3800, constitué d'une colonne capillaire dont la phase stationnaire est de la silice (CP-Poraplot U, $27,5 \times 0,63 \cdot 10^{-3}$ m). Le gaz vecteur est l'hélium qui circule à un débit de $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La température de l'injecteur est fixée à 220°C . Le bloc détecteur FID est à une température de 250°C . Les débits d'hydrogène et d'air alimentant la flamme sont respectivement de 30 et $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le débit d'argon de compensation, ajouté en sortie de colonne est de $27 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le programme de température du four de la colonne est de 30°C pendant 3 min puis rampe de température de $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 190°C . Cette température est maintenue jusqu'à la fin de l'analyse (durée totale : 12 minutes). Le signal est envoyé sur un ordinateur où un logiciel (Star de Varian) permet l'acquisition des données et leur traitement pour obtenir l'aire de chaque pic. Un exemple de chromatogramme est donné Figure 1.

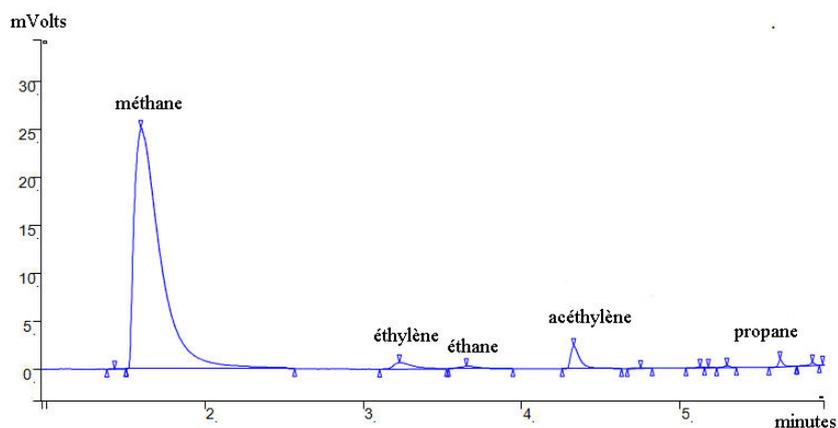


Figure 1 : Exemple de chromatogramme (FID)

Détecteurs catharomètres (CO, CO₂, H₂)

Deux filaments métalliques tungstène-rhénium (thermistors) sont placés dans un bloc métallique thermostaté. L'un est balayé par le gaz vecteur, de forte conductibilité thermique, prélevé en amont de la colonne et l'autre par le gaz en sortie de colonne. Ces deux filaments sont intégrés dans un pont de Wheatstone, alimenté en tension constante. L'éluion d'un gaz se traduit par une variation de la conductibilité thermique du gaz vecteur, donc de sa température et de sa résistance, entraînant le déséquilibre du pont. Le signal de détection est proportionnel à la concentration du soluté pour de très faibles concentrations. La colonne associée à ce détecteur sur les deux chromatographes Varian CP-3800 et Varian 3900 est une colonne remplie de type carbosphère ($2 \times 2 \cdot 10^{-3}$ m), placée dans un four à 40°C . Dans le chromatographe Varian CP-3800, le gaz vecteur est l'hélium (débit : $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Dans le modèle Varian 3900, le gaz vecteur est l'argon (débit : $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). La température de l'injecteur est fixée à 220°C . Le bloc catharomètre est à une température de 200°C et le filament à une température de 280°C . Deux exemples de chromatogramme sont donnés sur la Figure 2.

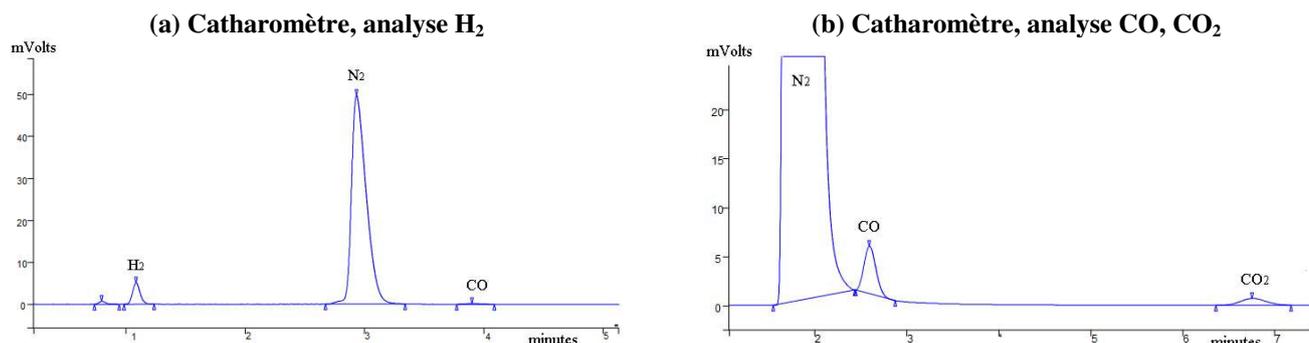


Figure 2 : Exemples de chromatogramme (TCD)

Masse de gaz

L'étalonnage des chromatographes est réalisé au moyen de gaz étalons fournis par Alltech. Des quantités connues de mélange de gaz étalons sont injectés pour identifier la masse des gaz détectés (en fonction de leur temps de rétention) et étalonner la masse du composé détecté (en fonction de l'aire intégrée du pic). L'exploitation des données du chromatogramme permet de déterminer la masse m_{iS} de chacun des gaz contenus dans la seringue d'injection.

La fraction volumique de chacun des gaz i dans la seringue est :

$$y_{iS} = \frac{m_{iS}RT}{PV_S M_i} \quad (1)$$

avec m_{iS} : masse du gaz i dans la seringue (kg), R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T : température (K), P : pression (Pa), V_S : volume de la seringue (m^3), M_i : masse molaire du gaz i ($kg.mol^{-1}$)

La fraction volumique de gaz vecteur y_f dans la seringue est alors :

$$y_f = 1 - \sum_i y_{iS} \quad (2)$$

Par suite, la masse de gaz vecteur contenu dans la seringue est :

$$m_f = \frac{P y_f M_f V_S}{RT} \quad (3)$$

La masse de chacun des gaz dans l'effluent gazeux vaut alors :

$$m_i = \frac{m_{iS}}{m_f} D_f t_p \quad (4)$$

avec D_f : débit massique de gaz vecteur ($kg.s^{-1}$), t_p : temps de prélèvement (s)

La masse totale de gaz est simplement :

$$m_{gaz} = \sum_i m_i \quad (5)$$

Le Tableau 1 rassemble les gaz identifiés sur les chromatogrammes, leurs temps de rétention ainsi que les lois d'étalonnage obtenues. Les lois d'étalonnage sont des droites qui passent par l'origine. L'étalonnage des appareils d'analyse doit être vérifié très régulièrement.

Détecteur	Gaz détecté	Temps de rétention (min)	Domaine de variation de l'aire des pics	Droites d'étalonnage
TCD 3900	H ₂	1,09	500-50000	$m_{H_2} (g) = 7,61.10^{-12} \times \text{Aire}$
TCD 3800	CO	2,60	500-80000	$m_{CO} (g) = 3,84.10^{-11} \times \text{Aire}$
	CO ₂	6,75	500-20000	$m_{CO_2} (g) = 7,14.10^{-11} \times \text{Aire}$
FID 3800	CH ₄	1,6	60000-2000000	$m_{CH_4} (g) = 2,23.10^{-13} \times \text{Aire}$
	C ₂ H ₄	3,23	500-120000	$m_{C_2H_4} (g) = 2,37.10^{-13} \times \text{Aire}$
	C ₂ H ₆	3,65	500-120000	$m_{C_2H_6} (g) = 2,10.10^{-13} \times \text{Aire}$
	C ₂ H ₂	4,33	500-140000	$m_{C_2H_2} (g) = 1,83.10^{-13} \times \text{Aire}$
	C ₃ H ₈	5,63	500-90000	$m_{C_3H_8} (g) = 2,06.10^{-13} \times \text{Aire}$

Tableau 1 : Dernières données utilisées pour l'étalonnage (juillet 2009)

ANNEXE II.5 : Protocole expérimental d'étude de la pyrolyse au réacteur tubulaire

- 1- Allumer le four et fixer la température de consigne.
- 2- Ouvrir l'alimentation de gaz vecteur (4 % soit $0,33 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$).
- 3- Isoler l'entrée et la sortie du réacteur avec de la laine de verre.
- 4- Peser l'échantillon puis l'introduire dans le creuset.
- 5- Insérer le creuset dans la zone froide du réacteur tubulaire et visser l'embout amovible.
- 6- Inerter les deux parties du condenseur, les isoler rapidement puis les peser, ainsi que la cartouche en plastique.
- 7- Préparer la cartouche contenant un filtre, de la laine de quartz et des zéolithes, l'inerté avec le gaz vecteur (une vingtaine de minutes), l'isoler de l'air extérieur puis la peser.
- 8- Faire le vide au moyen d'une trompe à eau dans le sac de prélèvement préalablement inerté avec le gaz vecteur.
- 9- Relier le sac de prélèvement des gaz au rotamètre.
- 10- Préparer un bain de glace et d'eau salée.
- 11- Placer les deux parties reliées du condenseur dans le mélange glacé.
- 12- Connecter le tube isolé en sortie du réacteur au condenseur, le condenseur au tube de jonction, le tube de jonction à la cartouche de zéolithes, et la cartouche au rotamètre.
- 13- Fixer le débit de gaz vecteur à sa valeur nominale lorsque la température s'approche de celle de la consigne et vérifier l'absence de fuites sur le dispositif.
- 14- Fixer le débit de prélèvement à $0,4 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sur le rotamètre.
- 15- Ouvrir le sac de prélèvement et déclencher le chronomètre.
- 16- Translater le creuset à l'extrémité chaude du réacteur puis serrer l'écrou fixé à la tige et relié à l'embout amovible.
- 17- Maintenir le débit de prélèvement des gaz à la valeur fixée par le rotamètre et relever la température.
- 18- Fermer le sac de gaz une fois la pyrolyse terminée (c'est-à-dire une minute environ après que l'on ne visualise plus d'aérosols à l'entrée de la cartouche de zéolithes) et arrêter le chronomètre.
- 19- Desserrer l'écrou et retirer le creuset de la zone chaude en la translatant à l'entrée froide du réacteur.
- 20- Réduire le débit de gaz vecteur.
- 21- Déconnecter le condenseur, le tube de jonction et la cartouche, les isoler rapidement puis les peser.
- 22- Analyser les gaz.
- 23- Arrêter le débit de gaz vecteur et le four.
- 24- Récupérer le charbon dans la creuset et le peser.
- 25- Nettoyer le creuset et les dispositifs de récupération des vapeurs à l'eau et l'éthanol, les sécher puis nettoyer l'intérieur du réacteur à l'air comprimé.

ANNEXE II.6 : Résultats expérimentaux de pyrolyse au four à image

Les résultats sont présentés par ordre chronologique.

	<i>t</i> s	<i>perte de masse</i>	<i>m_{VC}</i> mg	<i>m_G</i>	<i>m_C</i>	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈
									% mol				
0,85 MW.m ⁻² sec chêne massif	2,03	25,9	16,7	7,01	2,8	53,15	13,35	16,09	9,44	0,65	5,60	0,89	0,83
	3,33	45,0	29,3	12,91	6,0	52,62	13,40	17,29	8,99	0,59	5,43	0,96	0,71
	2,56	29,3	20,9	7,38	3,8	53,54	13,99	15,54	9,39	0,81	5,07	0,84	0,82
	4,22	53,6	32,5	18,43	6,6	53,20	13,95	15,17	9,49	0,59	5,88	1,01	0,70
	1,94	23,2	16,2	6,63	1,9	52,62	13,75	16,46	9,27	0,72	5,53	0,82	0,83
	1,42	13,3	9,3	2,33	1,8	57,37	16,09	8,02	10,60	0,88	5,65	0,50	0,90
	1,17	10,1	7,5	1,18	1,2	57,55	15,26	9,47	11,07	0,97	4,65	0,40	0,62
	0,95	7,4	6,4	0,61	1,3	56,29	19,66	5,39	13,02	0,89	4,04	0,05	0,66
	0,76	1,1	1,1	0,00	0,2	52,63	11,13	15,28	11,55	0,31	6,83	1,52	0,76
	4,29	52,6	32,3	15,77	6,1	53,19	10,88	15,54	11,10	0,51	6,61	1,37	0,80
	3,41	36,7	18,7	8,18	5,1	53,80	11,68	13,28	11,81	0,42	6,56	1,79	0,67
	5,99	69,2	49,0	26,23	9,9	51,91	11,81	15,20	12,04	0,54	6,60	0,95	0,94
	1,90	23,2	11,4	7,55	2,2	53,60	11,46	14,58	11,24	0,72	6,66	0,78	0,94
	0,55 MW.m ⁻² sec chêne massif	3,86	32,3	19,7	-	4,4	-	-	-	-	-	-	-
3,21		27,8	20,3	-	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-
3,49		28,1	21,1	-	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-
5,91		50,7	-	-	6,6	51,72	13,02	21,29	7,94	0,40	4,75	0,88	-
3,87		32,5	-	9,48	4,7	54,96	14,18	11,72	9,26	0,67	5,50	0,62	3,07
3,96		31,7	-	5,63	3,2	57,62	15,16	13,99	10,44	0,31	1,94	0,21	0,33
4,21		35,9	20,6	8,75	6,6	50,63	14,34	17,81	9,43	0,54	5,72	0,78	0,76
3,59		33,2	16,5	3,75	5,0	48,41	15,30	16,46	9,85	0,43	6,88	1,53	1,15
3,43		33,3	19,1	6,03	5,0	53,71	13,87	15,75	8,92	0,59	5,58	0,79	0,80
3,88		38,3	25,1	10,36	6,6	53,41	15,02	15,69	8,66	0,56	5,15	0,81	0,70
4,21		37,3	24,7	9,66	5,6	53,15	14,52	15,72	9,40	0,64	5,12	0,71	0,74
3,84		34,6	24,0	10,10	4,3	53,20	14,76	16,09	8,91	0,47	5,21	0,69	0,67
4,32		32,9	-	6,61	5,5	55,58	15,62	14,37	8,51	0,56	4,14	0,52	0,70
3,15		24,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,94		52,0	33,4	15,60	7,6	53,27	14,84	16,82	8,49	0,47	4,73	0,72	0,66
3,89		32,8	25,0	5,57	3,9	53,46	14,13	18,55	9,64	0,67	2,16	0,63	0,76
3,99		35,4	26,4	6,13	4,5	52,96	15,49	14,85	9,81	0,76	4,68	0,74	0,71
4,72		41,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,79		19,8	16,5	1,62	2,8	52,16	18,51	9,58	12,23	0,87	5,28	0,46	0,90
4,91	44,5	30,1	12,93	5,9	51,66	14,52	16,72	9,62	0,63	5,41	0,76	0,68	
6,45	60,1	37,4	17,84	10,2	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,52	7,0	6,3	0,47	1,0	61,05	20,53	0,00	12,99	0,75	3,86	0,02	0,80	
1,77	9,7	8,0	0,45	1,4	59,62	15,26	8,27	12,40	0,63	3,26	0,10	0,46	
0,17 MW.m ⁻² sec chêne massif	7,84	31,9	18,4	3,43	6,2	59,69	17,76	6,14	11,74	0,81	2,98	0,13	0,74
	10,50	37,7	27,0	4,11	9,3	58,93	17,76	4,50	12,17	0,66	3,54	1,64	0,81
	14,97	54,2	38,0	9,14	13,3	57,25	17,13	8,23	11,18	0,68	4,34	0,31	0,88
	13,25	47,0	35,1	6,65	11,3	57,46	18,30	6,04	12,01	0,66	4,38	0,26	0,89
	17,75	63,8	48,9	7,29	13,5	57,27	18,68	6,40	12,23	0,72	3,80	0,17	0,73
	5,91	16,6	14,2	0,61	4,5	64,65	18,84	-	13,65	0,50	1,81	0,12	0,43
	4,43	4,6	3,9	0,06	1,3	58,04	27,32	-	11,82	0,42	2,10		0,30

	7,40	19,5	16,0	0,35	5,5	64,05	19,63	-	13,92	0,49	1,63		0,27
	3,35	0,7	0,6	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	4,94	11,6	-	-	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-
	4,72	10,1	-	0,22	3,7	67,89	16,04		13,05	0,45	2,06	0,02	0,49
<hr/>													
0,08 MW.m ⁻²	11,32	20,3	17,1	0,77	6,0	56,12	24,62	-	16,21	0,28	2,34	0,02	0,40
sec	14,88	27,7	22,8	1,28	8,1	59,69	21,16	-	15,61	0,63	2,47	0,02	0,42
chêne massif	17,21	30,1	23,6	1,08	10,4	59,65	22,09	-	15,87	0,55	1,54	0,01	0,27
	9,16	9,4	7,7	0,14	3,2	49,29	23,85	-	23,44	0,79	2,27	-	0,36
	8,22	8,1	6,3	0,09	2,5	59,87	15,59	-	21,33	0,75	2,18	-	0,27
	8,22	2,1	2,0	0,00	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
	8,22	13,5	11,2	0,26	4,6	54,42	26,63	-	16,46	0,51	1,90	-	0,09
	13,06	15,8	13,0	0,29	5,4	58,03	25,15	-	15,01	0,50	1,17	-	0,14
	20,63	42,4	35,2	2,12	11,4	60,59	21,58	-	14,90	0,61	1,95	0,02	0,35
<hr/>													
0,85 MW.m ⁻²	5,10	71,0	32,3	29,94	16,4	50,96	11,16	16,91	11,26	0,34	6,63	2,20	0,53
sec	2,84	42,2	16,6	14,17	8,3	52,25	11,25	14,97	11,37	0,46	7,33	1,67	0,70
chêne sciure	2,12	32,9	14,5	9,95	5,8	53,90	11,25	14,13	11,22	0,50	7,25	1,47	0,29
	4,75	69,6	32,5	27,41	14,8	51,77	11,21	16,10	11,26	0,29	6,80	2,00	0,57
	1,56	17,1	8,1	3,03	3,0	58,55	11,37	9,14	11,78	0,30	6,84	0,41	1,62
	0,81	8,2	4,3	-	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,69	49,4	20,3	18,16	10,8	52,10	11,22	15,64	11,33	0,13	7,05	1,92	0,60
	0,90	9,6	7,2	0,30	3,0	57,15	13,39	4,03	17,32	0,72	5,33	0,33	1,74
<hr/>													
0,55 MW.m ⁻²	4,18	29,0	18,9	2,97	8,1	50,08	19,73	18,87	11,27	0,05	0,01		
sec	3,91	36,6	21,9	5,86	8,1	51,60	12,61	23,11	10,62	1,39	0,60	0,05	0,02
chêne sciure	2,55	20,8	14,1	2,84	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,62	14,8	10,0	1,14	6,5	48,62	13,48	24,44	12,94	0,23	0,28	-	0,00
	2,12	20,7	14,3	1,66	6,8	48,81	12,75	24,94	13,22	0,14	0,14	-	0,00
	1,84	15,4	12,7	1,26	6,9	47,98	13,08	25,15	12,87	0,22	0,70	0,01	0,00
	4,92	34,5	29,0	3,23	8,3	52,67	12,43	18,88	15,65	0,15	0,21	-	0,00
	3,36	21,3	17,7	1,32	7,7	54,60	12,73	17,50	14,05	0,39	0,73	-	-
	1,25	2,1	1,9	0,06	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	50,83	16,72	15,30	17,07	0,05	0,02	-	0,00
	4,80	35,0	23,5	4,00	9,0	54,28	15,59	13,83	16,24	0,05	0,01	-	0,00
	1,10	2,5	2,2	0,00	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
	5,48	40,3	24,4	4,84	9,2	56,99	14,24	14,86	13,82		0,02		0,08
	3,17	23,5	20,5	0,00	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-
	5,95	51,4	31,2	1,38	11,0	-	-	-	-	-	-	-	-
<hr/>													
0,55 MW.m ⁻²	2,06	16,7	6,2	3,77	5,9	50,08	19,73	18,87	11,27	0,05	0,01	-	-
sec	4,51	23,1	11,1	9,17	16,8	51,60	12,61	23,11	10,62	1,39	0,60	0,05	0,02
paille de blé sciure	8,75	39,8	16,4	10,37	30,6	42,99	11,96	32,40	12,58	0,05	0,03	-	0,00
	3,42	18,9	7,1	3,29	13,8	48,62	13,48	24,44	12,94	0,23	0,28	-	0,00
	2,64	19,4	6,5	3,94	9,6	48,81	12,75	24,94	13,22	0,14	0,14	-	0,00
	3,80	24,5	7,9	5,92	16,0	47,98	13,08	25,15	12,87	0,22	0,70	0,01	0,00
	1,31	6,8	3,0	0,55	4,7	52,67	12,43	18,88	15,65	0,15	0,21	-	0,00
	1,20	7,1	1,5	0,91	4,3	54,60	12,73	17,50	14,05	0,39	0,73	-	-
	5,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<hr/>													
0,85 MW.m ⁻²	5,53	84,2	40,6	20,41	4,9	50,18	9,64	23,14	9,69	0,40	5,60	0,96	0,39
X : 18%	1,00	12,1	7,2	0,18	-	50,34	13,38	15,80	11,59	0,47	6,90	1,07	0,46
chêne brut	3,59	-	31,6	9,72	-	51,08	9,07	23,42	9,07	0,52	5,44	0,84	0,56
	4,58	62,4	28,6	11,44	4,5	49,44	9,51	23,48	9,81	0,43	5,76	1,01	0,56

2,45	31,6	19,6	2,39	1,9	49,57	10,97	19,57	11,15	0,73	6,46	0,88	0,67
2,81	33,4	21,3	3,65	3,2	49,04	10,08	22,16	10,28	0,63	6,11	1,03	0,67
2,15	30,4	19,0	2,08	1,8	47,93	11,60	18,90	12,16	0,74	6,78	1,06	0,84
4,16	53,7	31,5	8,73	2,4	49,04	9,42	24,72	9,37	0,42	5,62	0,94	0,48

ANNEXE II.7 : Calcul des erreurs expérimentales

Pour une grandeur x quelconque, l'erreur absolue est définie par Δx et l'erreur relative par $\frac{\Delta x}{x}$. Pour une fonction f telle que $f(x_1, \dots, x_i)$, l'erreur absolue sur f vaut $\Delta f = \sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i$

Four à image

Au four à image, les erreurs expérimentales sont listées dans le Tableau 1. L'évaluation des incertitudes correspondantes est donnée dans le Tableau 2.

Grandeur	Erreur absolue	Expression
masse de charbon	$\Delta m_{\text{charbon}}$	$2\Delta m_{\text{pesée}} + \Delta m_{\text{expérimentateur}}$
masse de vapeurs	$\Delta m_{\text{vapeurs}}$	$6^* \Delta m_{\text{pesée}} + m_{\text{vapeurs}} \frac{\Delta f_{\text{inertage}}}{f_{\text{inertage}}}$
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	$\Delta m_{\text{perte de masse}}$	$2\Delta m_{\text{pesée}}$

Tableau 1 : Erreurs expérimentales au four à image (* : 3 éléments du montage sont pesés chacun deux fois pour déterminer la masse de vapeurs condensables)

Erreur	Valeur	Remarque
$\Delta m_{\text{pesée}}$	0,5 mg	incertitude de la pesée
$\Delta m_{\text{expérimentateur}}$	1 mg	incertitude sur la récupération du charbon par grattage
$\Delta f_{\text{inertage}} / f_{\text{inertage}}$	0,05	variation de masse des zéolithes (18 à 22 mn d'inertage)
$\Delta Q_{N_2} / Q_{N_2}$	0,005	incertitude du débitmètre massique
$\Delta t_{\text{prélèvement}}$	0,05 s	incertitude de l'électrovanne
$\Delta V_{\text{seringue}} / V_{\text{seringue}}$	0,01	incertitude du volume prélevé dans la seringue
$\Delta f_{\text{analyse}} / f_{\text{analyse}}$	0,05	incertitude sur l'analyse chromatographique

Tableau 2 : Evaluation des erreurs expérimentales au four à image

L'ordre de grandeur des erreurs expérimentales est de 5 mg sur la perte de masse, 4 mg sur la masse de vapeurs, 3 mg sur la masse de gaz et 2 mg sur la masse de charbon. L'erreur sur le temps d'exposition au rayonnement de la lampe t_f par le système d'acquisition est négligeable (0,01 s environ).

Calcul des erreurs expérimentales en pyrolyse au four tubulaire

Au four tubulaire, les erreurs expérimentales sont listées dans le Tableau 3. L'évaluation des incertitudes correspondantes est donnée dans le tableau 4.

Grandeur	Erreur absolue	Expression
masse de biomasse	$\Delta m_{\text{biomasse}}$	$2\Delta m_{\text{pesée}} + \Delta m_{\text{expérimentateur}}$
masse de charbon	$\Delta m_{\text{charbon}}$	$2\Delta m_{\text{pesée}} + \Delta m_{\text{expérimentateur}}$
masse de vapeurs	$\Delta m_{\text{vapeurs}}$	$8^* \Delta m_{\text{pesée}} + m_{\text{vapeurs}} \frac{\Delta f_{\text{inertage}}}{f_{\text{inertage}}}$
masse de gaz	Δm_{gaz}	$m_{\text{gaz}} \left(\frac{\Delta Q_{\text{Ar}}}{Q_{\text{Ar}}} + \frac{\Delta t_{\text{prélèvement}}}{t_{\text{prélèvement}}} + \frac{\Delta f_{\text{rotamètre}}}{f_{\text{rotamètre}}} + \frac{\Delta V_{\text{seringue}}}{V_{\text{seringue}}} + \frac{\Delta f_{\text{analyse}}}{f_{\text{analyse}}} \right)$
rendement en charbon	$\Delta Y_{\text{charbon}}$	$\frac{1}{m_{\text{biomasse}}} \left(\Delta m_{\text{charbon}} + \frac{m_{\text{charbon}}}{m_{\text{biomasse}}} \Delta m_{\text{biomasse}} \right)$
rendement en vapeurs	$\Delta Y_{\text{vapeurs}}$	$\frac{1}{m_{\text{biomasse}}} \left(\Delta m_{\text{vapeurs}} + \frac{m_{\text{vapeurs}}}{m_{\text{biomasse}}} \Delta m_{\text{biomasse}} \right)$
rendement en gaz	ΔY_{gaz}	$\frac{1}{m_{\text{biomasse}}} \left(\Delta m_{\text{gaz}} + \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{biomasse}}} \Delta m_{\text{biomasse}} \right)$

Tableau 3 : Erreurs expérimentales au four tubulaire (* : 4 éléments du montage sont pesés chacun deux fois pour déterminer la masse de vapeurs condensables)

Erreur	Valeur	Remarque
$\Delta m_{\text{pesée}}$	0,2 mg	incertitude de la pesée
$\Delta m_{\text{expérimentateur}}$	5 mg	incertitude sur la récupération du charbon
$\Delta f_{\text{inertage}} / f_{\text{inertage}}$	0,05	variation de masse des zéolithes (18 à 22 mn d'inertage)
$\Delta Q_{\text{Ar}} / Q_{\text{Ar}}$	0,005	incertitude du débitmètre massique
$\Delta t_{\text{prélèvement}}$	1 s	incertitude sur le temps de prélèvement
$\Delta f_{\text{rotamètre}} / f_{\text{rotamètre}}$	0,02	variation du débit de gaz prélevé via le rotamètre
$\Delta V_{\text{seringue}} / V_{\text{seringue}}$	0,01	incertitude du volume prélevé dans la seringue
$\Delta f_{\text{analyse}} / f_{\text{analyse}}$	0,05	incertitude sur l'analyse chromatographique

Tableau 4 : Evaluation des erreurs expérimentales au four tubulaire

ANNEXE II.8 : Caméra rapide

Le suivi de la pyrolyse par imagerie rapide est un moyen permettant d'obtenir des informations de base sur le comportement de phénomènes rapides. C'est la raison pour laquelle des prises d'images des premiers instants de pyrolyse ont été réalisés par cinématographie à haute vitesse, afin d'observer les phénomènes locaux à la surface de la pastille, comme l'éjection d'aérosols ou de fines particules de charbon. Pour cela, un système vidéo (vidéo numérique rapide VNR 950, de Sysma Industrie) pour la prise d'image, constitué d'une caméra numérique rapide de type CCD 255×255 d'une vitesse de prise de vue pouvant aller jusqu'à 950 images par seconde a été utilisé.

Les observations ont été réalisées latéralement par rapport à l'échantillon. Les réflexions multiples sur les parois du réacteur exposé au flux incident ont conduit à réaliser les clichés sans réacteur. L'échantillon est placé sous courant de gaz inerte, de telle sorte que les matières volatiles ne s'enflamment pas à l'air.

Les clichés ont été réalisés au foyer secondaire du four à image, c'est-à-dire dans la configuration originelle du four à image, pour lequel la densité de flux est uniforme sur 5 mm. Le diamètre des échantillons de chêne est de 10 mm, afin de visualiser avec davantage de clarté les phénomènes.

L'échantillon, le porte-échantillon et la buse d'introduction du gaz inerte sont présents sur les photographies de la figure 3.1. Chaque série présente six images successives dans le temps. Lorsque les prises ont été réalisées de biais par rapport à l'échantillon (Figure 1 (a)), la surface exposée au flux est très claire, de par la réflexion sur l'échantillon. Les autres prises réalisées (Figure 1 (b)) permettent de visualiser l'interface entre la surface exposée au rayonnement concentré et le milieu environnant. On visualise peu d'émission de matières tant par la tranche de l'échantillon que par la face arrière. Les matières volatiles sont éjectées de l'échantillon par la face exposée au rayonnement. Les matières volatiles sont donc transportées dans l'échantillon à contre-courant du flux de chaleur, à travers la couche de charbon.

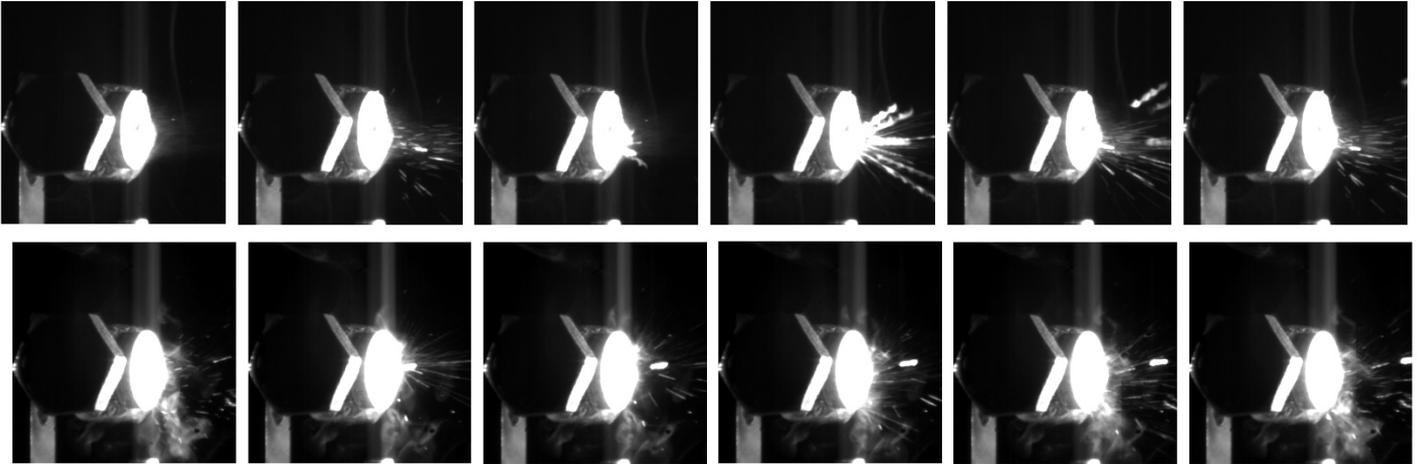
La pyrolyse peut être particulièrement vigoureuse à cette échelle d'observation. On peut penser que les matières volatiles s'accumulent dans les pores de l'échantillon et sont éjectées sous forme de jets d'aérosols irréguliers (volutes observées sur la Figure 1 (b)). L'éjection s'accompagnerait également de la projection de fines particules de résidu carbonneux et d'aérosols.

Selon la vitesse du gaz vecteur inerte léchant la surface de l'échantillon et l'intensité de la pyrolyse, la forme du jet des matières volatiles est variable. A forte vitesse du gaz vecteur, les matières volatiles sont entraînées par ce dernier, et forment un brouillard au dessus de la particule. Ce brouillard résulterait de la trempe des matières volatiles et pourrait être constitué de gouttelettes liquides submicroniques assimilables à un aérosol. A faible vitesse du gaz vecteur, les matières volatiles s'accumulent au voisinage de la surface de la particule. Enfin, les matières volatiles peuvent être éjectées hors du solide sous forme d'un jet continu, perpendiculaire à la surface exposée au flux.

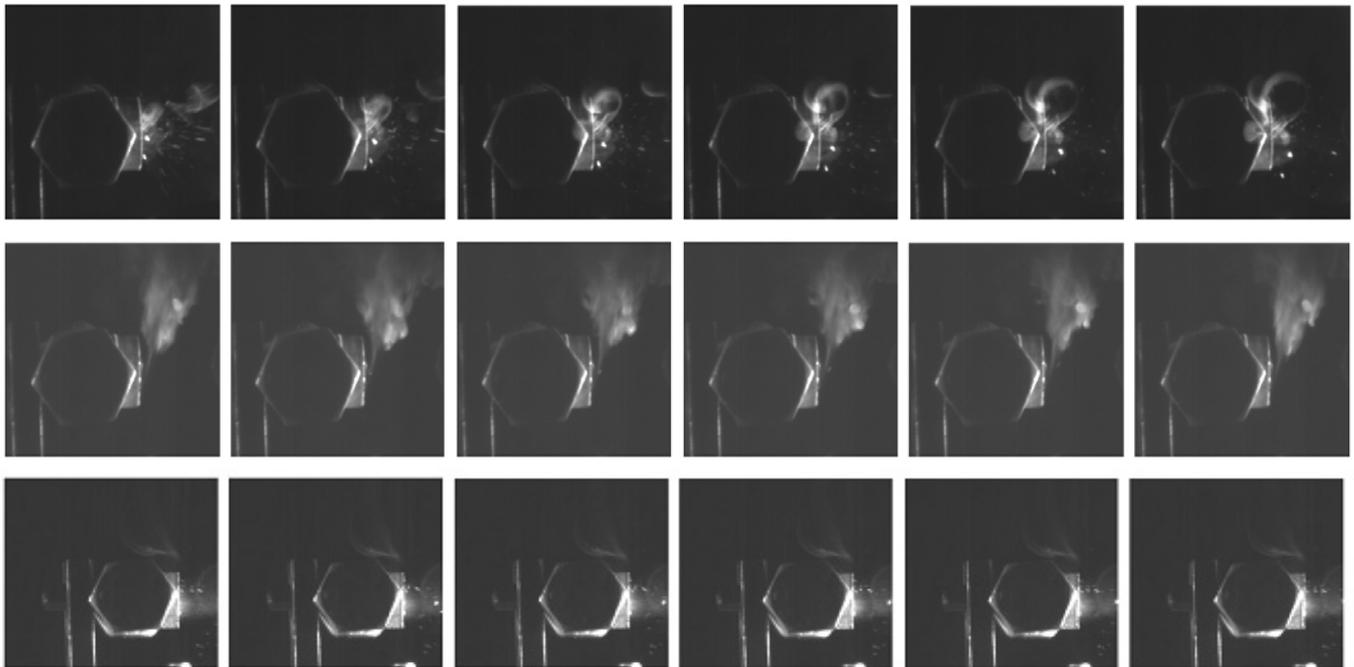
Sur la première série de la Figure 1 (b), la vitesse d'éjection des fines particules et/ou aérosols, calculée en suivant leur déplacement, est de l'ordre de 1,8 m.s⁻¹ (temps de pose : 0,01 s environ). Cette valeur est supérieure à la vitesse théorique des matières volatiles, estimée à partir de :

$$u_f = \frac{v_s RT_f}{P_f M_f} \quad (1)$$

(a) Foyer secondaire du four à image
Débit de gaz vecteur : 2.2 NL.min^{-1}



(b) Foyer secondaire du four à image
Débit de gaz vecteur : 2.2 NL.min^{-1} & occultation : 80%



t $t+0,001 \text{ s}$ $t+0,002 \text{ s}$ $t+0,003 \text{ s}$ $t+0,004 \text{ s}$ $t+0,005 \text{ s}$

Figure 1 : Photographies de la pyrolyse rapide au four à image ($950 \text{ images.s}^{-1}$)

avec v_s : vitesse spécifique de perte de masse ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), R : constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T_f : température (K), P_f : pression (Pa), M_f : masse molaire des matières volatiles (kg.mol^{-1})

En prenant $v_s=0,38 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $T_f=1200 \text{ K}$, $P_f=10^5 \text{ Pa}$ et $M_f=0,2 \text{ kg.mol}^{-1}$, la vitesse moyenne des matières volatiles est seulement de l'ordre de $0,2 \text{ m.s}^{-1}$.

ANNEXE II.9 : Résultats expérimentaux de pyrolyse au réacteur tubulaire

Les résultats sont présentés par ordre chronologique.

	T °C	m_C	m_{VC}	m_G	m_B	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	H ₂	CO	CO ₂
		g				% mol.							
chêne sciure sec	437	0,184	0,619	0,010	0,751	13,84	0,26	0,58	0,00	0,02	-	71,39	6,17
	440	0,239	0,372	0,013	0,748	17,72	1,46	0,64	0,01	0,57	-	65,76	13,83
	446	0,228	0,510	0,011	0,757	18,12	1,19	0,63	0,00	0,28	-	66,05	13,73
	553	0,170	0,436	0,027	0,752	20,93	0,54	0,08	0,05	-	2,36	58,97	17,06
	553	0,203	0,485	0,020	0,750	19,21	0,46	0,05	0,04	-	1,66	62,33	16,25
	600	0,176	0,488	0,045	0,741	10,01	-	0,08	0,00	-	8,25	64,02	17,64
	360	0,302	0,376	0,004	0,742	2,47	-	0,11	0,00	-	-	75,35	22,07
	686	0,166	0,548	0,019	0,760	15,73	3,06	0,21	0,22	-	15,56	46,88	18,36
	456	0,207	0,413	0,029	0,750	15,15	0,43	0,03	0,04	-	-	63,01	21,34
	561	0,311	0,749	0,074	1,227	8,68	0,50	0,12	0,02	-	1,81	68,36	20,50
	660	0,167	0,518	0,070	0,782	19,19	1,02	0,16	0,07	-	11,59	54,52	13,44
paille de blé sec	597	0,356	0,610	0,139	1,169	10,05	2,66	0,37	0,08	0,00	20,44	53,86	12,53
	456	0,412	0,812	0,109	1,327	10,57	1,45	0,37	0,08	0,04	10,29	67,40	9,80
	646	0,413	0,580	0,335	1,300	10,51	1,37	0,09	0,03	0,00	23,45	52,82	11,72
	403	0,497	0,675	0,066	1,314	9,73	1,05	0,34	0,01	0,09	3,32	76,26	9,19
	530	0,449	0,682	0,191	1,372	12,59	2,58	0,52	0,02	0,02	19,85	52,91	11,51
	692	0,387	0,570	0,348	1,229	8,60	0,06	0,93	0,00	0,00	24,15	50,56	15,69
paille de blé lavée à l'eau	408	0,339	0,823	0,066	1,214	11,01	0,05	2,19	-	0,02	4,94	73,90	7,89
	560	0,277	0,871	0,190	1,269	13,69	0,28	2,02	-	0,59	20,19	50,18	13,06
	610	0,259	0,765	0,256	1,258	10,90	1,37	1,44	0,00	0,09	19,73	52,05	14,42
	470	0,317	0,620	0,192	1,228	16,69	2,99	2,65	0,05	1,63	13,27	46,59	16,13

ANNEXE II.10 : Estimation de la densité de flux incident réacteur tubulaire

Le transfert de chaleur à l'échantillon est la combinaison de trois effets : le transfert convectif avec le gaz vecteur, le transfert radiatif avec la paroi du fou et le transfert conductif aux parois du creuset métallique. En première approximation, l'échantillon placé dans le creuset est considéré chauffé par le gaz vecteur (chauffage convectif) et par la paroi du réacteur tubulaire (chauffage radiatif) à la température T_{SC} .

A l'instant initial, le coefficient de transfert thermique radiatif h_r entre la paroi du réacteur tubulaire et l'échantillon est pris égal :

$$h_r = \sigma (T_{SC} + T_0) (T_{SC}^2 + T_0^2) \quad (1)$$

Le coefficient de transfert thermique convectif est déterminé à partir d'une corrélation établie pour un écoulement laminaire parallèle ($Re \sim 60$ dans notre étude) à une plaque plane [Saadtjian 1998] :

$$h_c = \frac{\lambda_f}{L} Nu = \frac{\lambda_f}{L} (0,828 Re^{0,5} Pr^{0,33}) \quad (2)$$

$$Re = \frac{\rho_f (T_{SC}) u_f (T_{SC}) D}{\mu_f (T_{SC})} \quad (3)$$

$$Pr = \frac{\mu_f (T_{SC}) C_{pf} (T_{SC})}{\lambda_f (T_{SC})} \quad (4)$$

Les propriétés utiles au calcul de h_c sont portées dans le Tableau 1.

Propriétés		Valeur
L (longueur du creuset)	m	3×10^{-2}
D (diamètre du réacteur tubulaire)	m	$2,17 \times 10^{-2}$
$\rho_f (550^\circ C)$	kg.m ⁻³	0,58*
$u_f (550^\circ C)$	m.s ⁻¹	0,21*
$\mu_f (550^\circ C)$	Pa.s	$4,7 \times 10^{-5}$ *
$C_{pf} (550^\circ C)$	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	519*
$\lambda_f (550^\circ C)$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,04*

Tableau 1 : Propriétés utiles pour le calcul de h_c (gaz : Ar) au réacteur tubulaire (* : [Lide 1999])

La densité de flux incident est simplement estimée par le produit :

$$\varphi_i \sim (h_r + h_c) T_{SC} \quad (5)$$

Soit à 550°C :

$$h_r \sim 48 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \quad (6)$$

$$h_c \sim 7 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \quad (7)$$

$$\varphi_i \sim 0,04 \text{ MW.m}^{-2} \quad (8)$$

Note* :

$$\rho_f = -4,684 \times 10^{-15} T^5 + 2,244 \times 10^{-11} T^4 - 4,238 \times 10^{-8} T^3 + 4,018 \times 10^{-5} T^2 - 2,007 \times 10^{-2} T + 4,984$$

$$\mu_f = 1,394 \times 10^{-14} T^3 - 4,664 \times 10^{-11} T^2 + 8,476 \times 10^{-8} T + 1,105 \times 10^{-6}$$

$$\lambda_f = -3,814 \times 10^{-15} T^4 + 1,937 \times 10^{-11} T^3 - 4,213 \times 10^{-8} T^2 + 7,000 \times 10^{-5} T - 1,331 \times 10^{-5}$$

ANNEXE II.11 : Comparaison des résultats de pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire

Rendements et composition élémentaire des produits de pyrolyse

Les rendements et la composition élémentaire des produits de pyrolyse formés au four à image (φ_i : 0,17 et 0,85 MW.m⁻²) et au réacteur tubulaire (T : 540°C) sont portés dans les Tableaux 1 et 2. Les analyses élémentaires du charbon et des vapeurs organiques formés par pyrolyse au réacteur tubulaire n'ayant pas été déterminées dans cette étude, les valeurs portées dans les Tableaux 1 et 2 sont issues des travaux de Mauviel et al. [2009] également réalisés au réacteur tubulaire à partir de hêtre sec. Les données relatives au four à image sont obtenues pour du chêne sec.

Les rendements en produits de pyrolyse obtenus au four à image recourent ceux obtenus au réacteur tubulaire (Tableau 1). L'analyse élémentaire des produits formés (Tableau 2) révèle que les produits formés sur chaque dispositif expérimental ont des compositions élémentaires d'un même ordre de grandeur.

	four à image (*)		réacteur tubulaire (**) T : 540°C
	φ_i : 0,85 MW.m ⁻²	φ_i : 0,17 MW.m ⁻²	
charbon	11,1	20,2	17
gaz	20,2	8,4	13
vapeurs org.	42,4	47,5	47
eau	19,9	14,2	19

Tableau 1 : Rendements en produits de pyrolyse (* : présente étude, ** : Mauviel et al. [2009])

	four à image (*)						réacteur tubulaire (**)		
	φ_i : 0,85 MW.m ⁻²			φ_i : 0,17 MW.m ⁻²			T : 540°C		
	C	H	O	C	H	O	C	H	O
charbon	90,2	1,7	3,7	82,6	2,5	11,1	86,3	2,5	9,9
gaz	44,9	4,2	50,9	42,4	2,7	54,8	42,2	3,5	54,3
vapeurs org.	57,2	5,5	35,3	51,1	5,1	39,8	51,0	6,7	40,9

Tableau 2 : Composition élémentaire des produits de pyrolyse (* : présente étude, ** : Mauviel et al. [2009])

Analyse moléculaire des vapeurs condensées produites par pyrolyse par couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse

Les vapeurs condensées à la sortie des dispositifs de pyrolyse (four à image et réacteur tubulaire) sont analysées : le spectre de masse des molécules séparées par la chromatographie gazeuse permet de déterminer leur nature moléculaire. Les constituants identifiés sont répartis en vapeurs primaires, secondaires et tertiaires, selon la classification établie par Milne et al. [1998].

Méthode de prélèvement des vapeurs condensées

L'ensemble du débit de gaz en sortie de chaque réacteur de pyrolyse alimente une série de trois barboteurs en verre (Fischer Scientific) contenant chacun environ 50 mL de méthanol (LC-MS Chromasolv, Sigma Aldrich). Les barboteurs sont au préalable lavés au méthanol. Le premier barboteur sans fritté est placé à température ambiante ; les deux suivants, avec fritté, sont plongés dans un bain maintenu à -10°C. Entre l'expérience et l'analyse, les échantillons sont placés au réfrigérateur (5°C).

Méthode d'analyse par couplage chromatographie-spectrométrie de masse

Un système chromatographique en phase gazeuse (GC-2010, Shimadzu) couplé à un spectromètre de masse (GCMS-QP2010, Shimadzu) est utilisé pour l'analyse des vapeurs condensées dans le méthanol.

La colonne utilisée pour la séparation des vapeurs condensées et du solvant est une colonne capillaire EC-5 (5% phenyl - 95% dimethylpolysiloxane, 30 m×0,25 mm, épaisseur de la phase de 0,25 μm , Alltech). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur, avec un débit constant de 0,81 mL.min⁻¹. La pression dans la colonne est maintenue à 45.5 kPa.

L'injection (d'un volume de 1 μl avec une seringue) est réalisée à 230°C, en mode split (split ratio de 10). La programmation de température du four comporte une phase de chauffage de 70 à 320°C avec rampe de température de 5°C.min⁻¹ suivie d'un maintien à 320°C pendant 5 minutes.

Le spectromètre de masse est utilisé en mode ionisation (énergie d'ionisation de 70 eV). La source d'électrons et la ligne de transfert sont à 220°C. La détection des composés est réalisée en mode SIM (Single Ion Monitoring), avec un scan de m/z de 40 à 350. Le détecteur est arrêté durant les 3 premières minutes nécessaires à l'élution du pic de méthanol.

Résultats de l'analyse

Les conditions opératoires de formation des vapeurs par pyrolyse sont données dans le Tableau 3.

Les chromatogrammes obtenus sont donnés sur la Figure 1. Le pic de début d'analyse (non-représenté, < 3 min) correspond à l'élution du méthanol. Deux pics larges (à environ 18,60 et 22,15 min) observés sur les spectres présentés et sur le blanc (méthanol pur) résultent d'impuretés (diméthyl et diéthylphthalate) encore présentes dans la colonne du système chromatographique, malgré son conditionnement thermique.

Les composés sont identifiés par comparaison avec les spectres de masse d'une bibliothèque informatisée (US National Institute of Standards and Technology) et par interprétation manuelle. Un composé est considéré identifié lorsque le niveau de confiance dans la comparaison entre le spectre obtenu et le spectre du composé pur est supérieur ou égal à 80%.

échantillon	conditions opératoires
P1	réacteur tubulaire (T : 550°C, N_2 : 1,6 NL.min ⁻¹) sciure sèche de chêne
P2	four à image (φ_i : 0,17 MW.m ⁻² , N_2 : 2,6 NL.min ⁻¹) pastille sèche de chêne massif (diamètre : 10 mm)
P3	four à image (φ_i : 0,85 MW.m ⁻² , N_2 : 2,6 NL.min ⁻¹) pastille sèche de chêne massif (diamètre : 10 mm)

Tableau 3 : Conditions opératoires de formation des vapeurs par pyrolyse

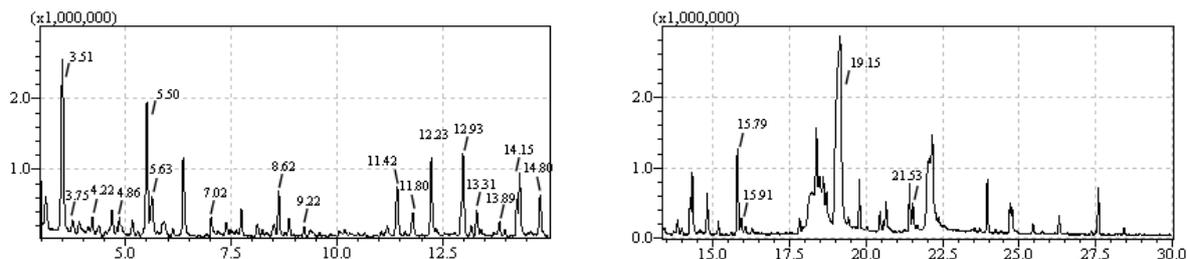
Les constituants identifiés et les temps de rétention correspondants sont portés dans le Tableau 4. Les composés sont répartis en vapeurs primaires, secondaires et tertiaires, selon la classification établie par Milne et al. [1998]. L'aire de chaque pic identifié sur le spectre est déterminée par intégration. Le pourcentage représenté pour chaque pic dans le Tableau 4 est calculé par rapport à la somme des aires des pics identifiés sur un spectre.

L'ensemble des composés identifiés selon la classification de Milne et al. [1998] et obtenus en pyrolyse au four tubulaire est constitué de vapeurs dites primaires. Les vapeurs produites au four à image à densité de flux réduite (0,17 MW.m⁻²) sont également primaires. L'analyse des vapeurs produites à plus haute densité de flux (0,85 MW.m⁻²) révèle la présence

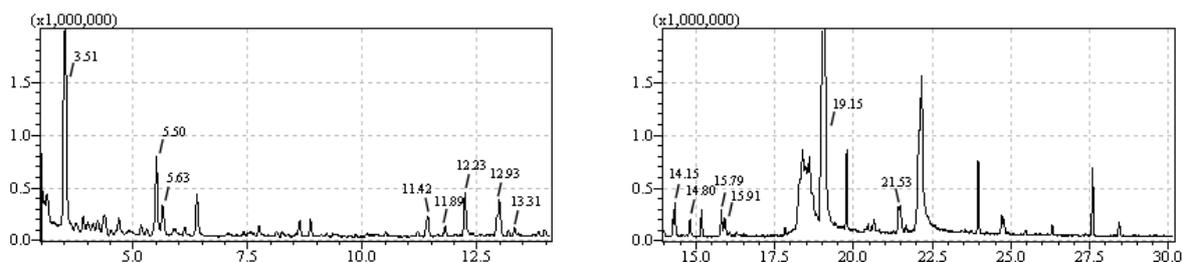
de composés secondaires et tertiaires, notamment l'indène et le naphthalène. Une bonne adéquation dans la composition et la répartition des vapeurs est cependant observée pour les deux densités de flux d'étude au four à image, particulièrement pour les composés majoritaires (levoglucosane et furfural). L'analyse révèle que les dispositifs d'étude de la pyrolyse au four à image et au réacteur tubulaire forment principalement des vapeurs primaires au sens de la classification de Milne et al. [1998].

A noter que l'analyse des vapeurs condensées, particulièrement de composés lourds (oligosaccharides, etc.) pourrait être précisée par le couplage chromatographie en phase liquide à haute performance-spectrométrie de masse [Lédé et al. 2002].

pyrolyse (P1)



pyrolyse (P2)



pyrolyse (P3)

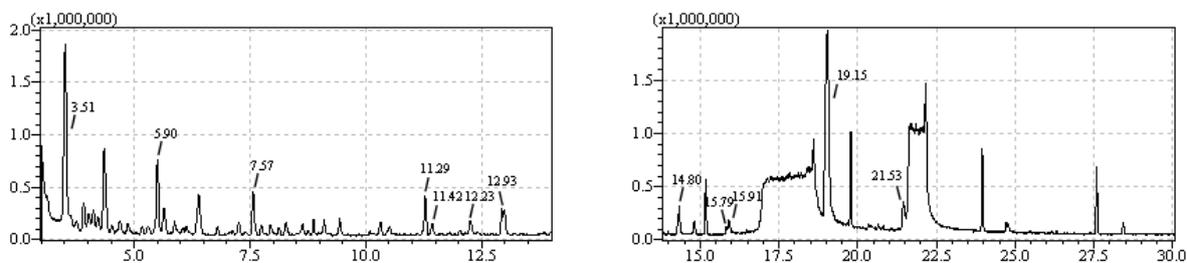


Figure 1 : Chromatogrammes des vapeurs condensées (abscisse : t (min), ordonnée : intensité)

t min	nom	formule brute	M g.mol ⁻¹	classe [*]	pyrolyse					
					P1	%	P2	%	P3	%
3,51	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	1	x	10,91	x	20,98	x	18,20
3,75	2-furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	1	x	0,71				
4,22	dihydro-5-pentyl-2-furanone	C ₉ H ₁₆ O ₂	156		x	0,95				
4,86	3-methylcyclopentanone	C ₅ H ₆ O ₂	98	1	x					
5,50	dimethyl ester 3-cyclobutene-1,2-dicarboxylic acid	C ₈ H ₁₀ O ₄	170		x	7,44	x	5,55	x	6,34
5,63	5-methylfurfural	C ₆ H ₆ O ₂	110	1	x	2,94	x	2,43		
7,02	2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one	C ₆ H ₈ O ₂	112	1	x	1,21				
7,57	indene	C ₉ H ₈	116	2&3					x	3,59
8,62	2-methoxyphenol	C ₇ H ₈ O ₂	124		x	2,36				
9,22	levoglucosenone	C ₆ H ₆ O ₃	126		x	0,49				
11,29	naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	2&3					x	3,15
11,42	2-methoxy-4-methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138		x	3,35	x	1,92	x	1,23
11,80	1,4:3,6,dianhydro- α -d-glucopyranose	C ₆ H ₈ O ₄	144		x	1,67	x	0,86		
12,23	5-hydroxymethyl-2-furaldehyde	C ₆ H ₆ O ₃	126	1	x	4,30	x	3,86	x	1,63
12,93	sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	1	x	5,35	x	1,25	x	2,20
12,98	methyl-3-acetate- β -d-ribose	C ₈ H ₁₄ O ₆	206		x	3,48	x	2,51	x	2,03
13,31	3-methoxy-1,2-benzenediol	C ₇ H ₈ O ₃	140		x	1,40	x	0,66		
13,84	4-ethyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152		x	0,84				
14,80	2-methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150		x	2,42	x	1,22	x	1,92
15,79	2,6-dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	1	x	4,61	x	1,93	x	0,72
15,91	1,6-anhydroglucofuranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	1	x	1,14	x	1,70	x	2,23
19,15	levoglucosane	C ₆ H ₁₀ O ₃	162	1	x	41,91	x	52,16	x	51,71
21,53	1,6-anhydro- α -d-galactofuranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	162		x	2,52	x	2,97	x	5,04

Tableau 4 : Composés identifiés sur les spectres à partir d'une bibliothèque informatisée (* : selon la classification de Milne et al. [1998])

ANNEXE II.12 : Constantes cinétiques de pyrolyse du schéma à trois voies parallèles

Référence	Biomasse	Dispositif expérimental	Constantes cinétiques
Thurner et Mann [1981]	sciure de chêne granulométrie : 0,840 mm	four tubulaire 354 à 392°C N ₂ pression atmosphérique	$A_G=1,435 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ $E_G=88,6 \pm 23,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_{VC}=4,125 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ $E_{VC}=112,7 \pm 29,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_C=7,377 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ $E_C=106,5 \pm 27,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Chan et al. [1985]	cellulose plaquette : 20 × 60 × 0,101 mm	réacteur à grilles 300 à 1100°C He pression : 0.3 bar	$A_G=1,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $E_G=140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_{VC}=2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $E_{VC}=133 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_C=1,08 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ $E_C=121 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Font et al. [1990]	coque d'amande 0,297 à 0,500 mm	lit fluidisé 400 à 460°C N ₂ pression atmosphérique réacteur à grilles 460 à 605°C N ₂ pression atmosphérique	400 à 460°C : $A_G=6,803 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $E_G=156 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_{VC}=8,219 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ $E_{VC}=148 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_C=2,91 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ $E_C=61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 460 à 605°C $A_G=1,521 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ $E_G=139 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_{VC}=5,851 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ $E_{VC}=119 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_C=2,981 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ $E_C=73 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Di Blasi et Branca [2001 (ii)]	sciure de hêtre granulométrie : < 80 μm	thermobalance vitesse de chauffe : 1000°C.min ⁻¹ (élevée par rapport ATG habituelle) température finale : 300 à 435°C N ₂	$A_G=4,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (1,5 × 10 ⁸ à 1,3 × 10 ¹¹ s ⁻¹) $E_G=152,7 \pm 18,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_{VC}=1,1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (4,4 × 10 ⁸ à 2,6 × 10 ¹¹ s ⁻¹) $E_{VC}=148,0 \pm 17,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $A_C=3,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (2,7 × 10 ⁵ à 4,0 × 10 ⁷ s ⁻¹) $E_C=111,7 \pm 14,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

ANNEXE II.13 : Constantes cinétiques de séchage

Il est à déplorer que les méthodes expérimentales et théoriques de détermination des paramètres cinétiques de séchage ne sont pas détaillées dans les articles de référence.

Les paramètres cinétiques de Glaister [1987] sont extraits du manuscrit de Gronli [1996]. Le temps caractéristique de séchage, calculé à 100°C, révèle des écarts considérables (par exemple d'un facteur 10^{10} entre les paramètres cinétiques de Chan et al. [1985] et ceux de Peters et Bruch [2003]). Les paramètres cinétiques de Liedtke [2008], établis à partir d'une étude au four à image, sont retenus.

A_s (s^{-1})	E_s ($J.mol^{-1}$)	$t_s(100^\circ C)$ (s)	Référence
$5,13 \times 10^6$	88000	410943	[Chan et al. 1985]
$4,5 \times 10^3$	43900	312	[Parker 1985]
$4,00 \times 10^2$	25000	8	[Glaister 1987]
$1,00 \times 10^3$	50000	10051	[Shrestha et al. 1994]
$6,05 \times 10^5 \times T^{-0,5}$	49000	216	[Morvan et al. 2001]
$5,13 \times 10^{10}$	88000	41	[Bryden et Hagge 2003]
$5,13 \times 10^6$	24000	4×10^{-4}	[Peters et Bruch 2003]
7×10^8	60000	0,36	[Liedtke 2008]

ANNEXE II.14 : Propriétés physicochimiques des échantillons

Réflectivité

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Énergie et de Mécanique Théorique de Nancy. La réflectivité hémisphérique directionnelle (Figure 1) est mesurée en fonction de la longueur d'onde, à température ambiante, sur des échantillons secs.

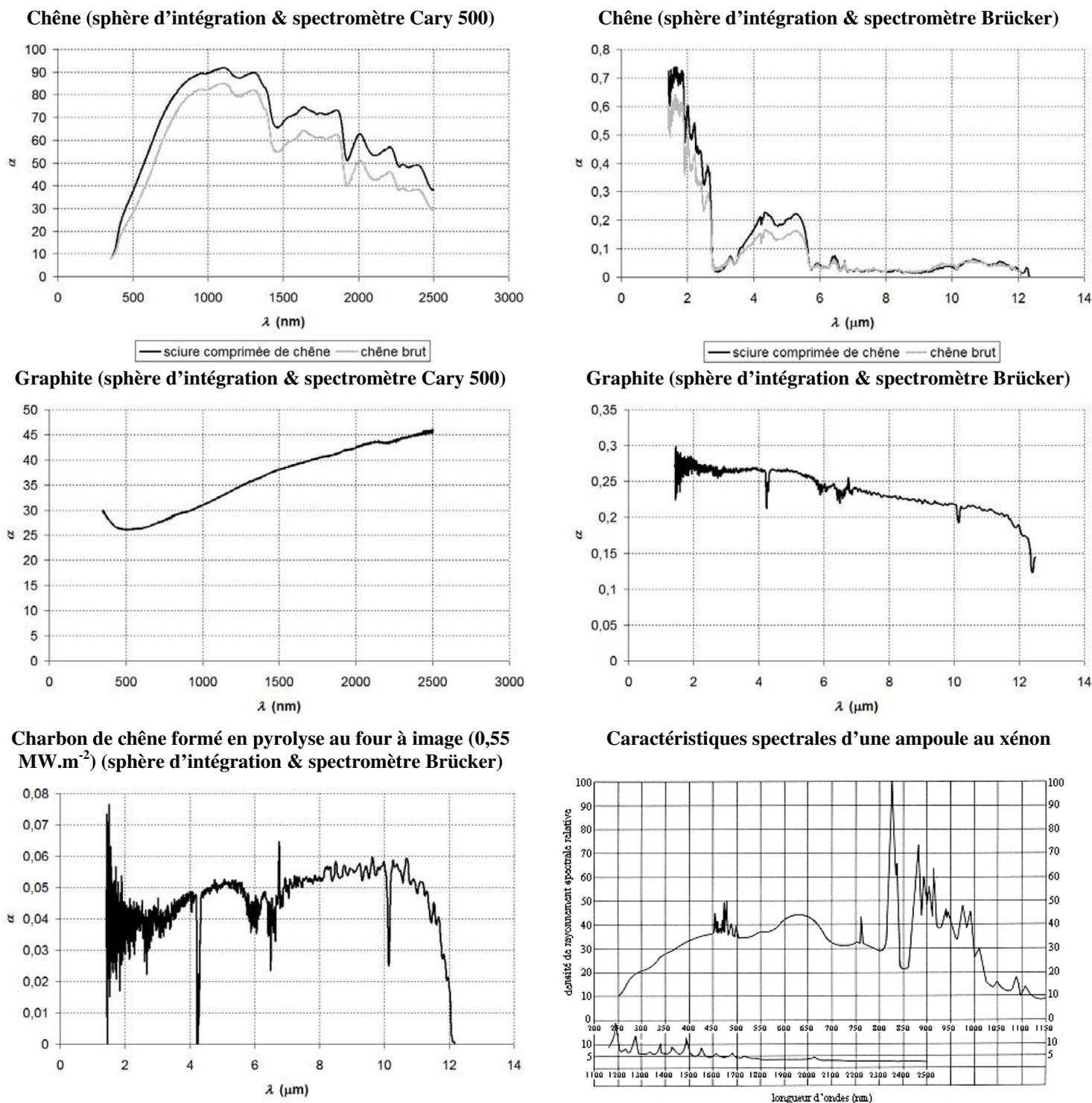


Figure 1 : Mesures de la réflectivité

Capacité calorifique

La mesure de la capacité calorifique a été réalisée sur un calorimètre différentiel (modèle Pyris 1 DSC de PerkinElmer). Elle a été répétée sur un calorimètre différentiel Setaram au Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés de Nancy. La méthode retenue est celle d'un appareil de d.s.c. non étalonné [Claudy 2005]. Elle nécessite trois expériences à la même vitesse de chauffe de la source de chaleur :

- expérience 1 : le creuset est vide
- expérience 2 : même creuset contenant une masse d'un produit de capacité thermique connue. Le solide de référence utilisé est de l'alumine dont l'évolution de la capacité calorifique avec la température est donnée par Lihrmann [2008].
- expérience 3 : même creuset contenant une masse du produit de capacité thermique inconnue.

La mesure des variations de quantités de chaleur lors de la montée en température permet la détermination de sa capacité calorifique massique (masse introduite : 10 à 15 mg, vitesse de chauffage : $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, gamme de température : 20 à 100°C , balayage sous N_2).

Les mesures réalisées sur le chêne (Figure 2) sont en accord avec celles de la littérature, pour divers échantillons [Dunlap 1912] [Koch 1969] [Gupta et al. 2003]. Dans la gamme de température, la capacité calorifique du charbon de chêne varie entre 1000 et $1200 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La relation entre température et capacité calorifique établie entre 293 et 373 K ne semble pas extrapolable à des températures supérieures ; les valeurs de capacité calorifique sont alors très élevées. En conséquence, la corrélation proposée pour le charbon par Raznjevic [1976] sur une gamme large de températures (273 à 1273 K) recoupant les mesures réalisées est retenue pour le charbon de bois :

$$C_p = 420 + 2,09T - 6,85 \times 10^{-4} T^2 \quad (\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

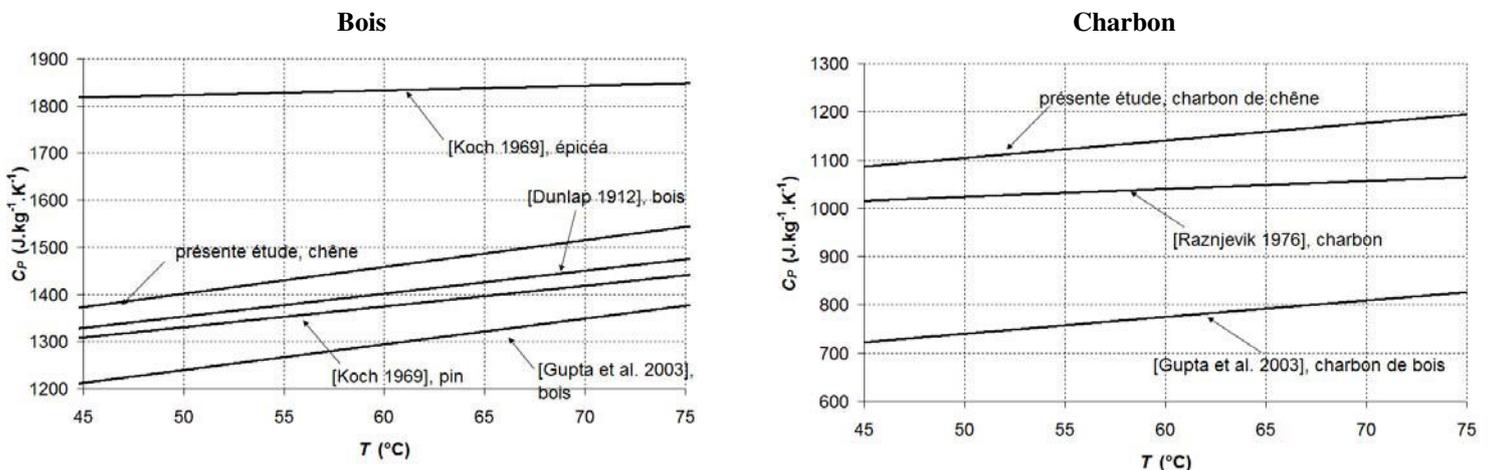


Figure 2 : Mesure de la capacité calorifique

ANNEXE II.15 : Etude de sensibilité du modèle de pyrolyse rapide de bois

Le modèle de pyrolyse de type eulérien est utilisé dans le cadre de l'étude de sensibilité. Le Tableau 1 présente les résultats de la sensibilité du modèle aux principaux paramètres physicochimiques (c.-à-d. les masses volumiques ρ_B et ρ_C , les capacités calorifiques C_{PB} et C_{PC} , les conductivités thermiques λ_B et λ_C , les réflectivités α_B et α_C , la longueur initiale l et le diamètre d de l'échantillon, la densité de flux incident φ_i , le coefficient de transfert thermique par convection h_∞ , les facteurs préexponentiels A_G , A_{VC} , A_C , les énergies d'activation E_G , E_{VC} , E_C et les enthalpies ΔH associés à chaque voie du schéma de pyrolyse). La valeur de chaque paramètre a été étudiée sur la plage d'incertitude du paramètre considéré ou dans une gamme des valeurs de la littérature.

Les résultats comparés du modèle de pyrolyse sont les temps nécessaires pour atteindre une conversion de l'échantillon de 0,01 et 0,5 (respectivement $t(X=0,01)$, $t(X=0,5)$), les rendements en produits de pyrolyse ($Y_G(X=0,5)$, $Y_{VC}(X=0,5)$, $Y_C(X=0,5)$) et les températures ($T(X=0,5)$) sur les faces non exposée (F_1) et exposée (F_2) au rayonnement ainsi que la température moyenne de la zone de pyrolyse ($T_p(X=0,5)$). La conversion de l'échantillon X est définie par :

$$X = 1 - \frac{m_B(t)}{m_B(t=0)} \quad (1)$$

La deuxième ligne dans le Tableau 1 indique les résultats théoriques de référence pour les données utilisées avec les paramètres cinétiques de pyrolyse issus de l'optimisation. Les valeurs données entre parenthèses dans la deuxième ligne correspondent aux données expérimentales.

L'analyse de sensibilité (Tableau 1) révèle que le modèle de pyrolyse rapide de bois présente une sensibilité aux valeurs des propriétés physicochimiques (masse volumique, capacité calorifique, conductivité thermique, propriétés optiques, dimensions de l'échantillon) notamment pour le temps de conversion, mais les variations observées restent dans la marge des erreurs expérimentales, en accord avec l'étude de sensibilité menée par Le Dirach [2008]. En revanche, la sensibilité aux valeurs des facteurs préexponentiels et d'énergie d'activation du schéma de pyrolyse à trois voies est particulièrement importante sur la distribution des produits de pyrolyse et la température moyenne de la zone de pyrolyse. A noter que, dans nos conditions d'étude, l'effet des enthalpies associées à chaque voie du schéma de pyrolyse est mineur sur la distribution des produits de pyrolyse.

propriétés		référence		$t(X=0,01)$ s	$t(X=0,5)$ s	$Y_G(X=0,5)$	$Y_{VC}(X=0,5)$	$Y_C(X=0,5)$	$T(X=0,5) (F_1)$ °C	$T(X=0,5) (F_2)$ °C	$T_P(X=0,5)$ °C
				(~ 1)	(~ 6)	(20)	(62)	(13)			
ρ_B	kg.m ⁻³	540	+10 %	1,21	6,58	19	63	18	262	1391	604
			-10 %	1,08	5,70	20	62	18	295	1389	628
ρ_C	kg.m ⁻³	170	+10 %	1,15	6,12	19	63	18	281	1388	613
			-10 %	1,15	6,17	19	63	18	273	1392	616
C_{PB}	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	-436+5,685T	+10 %	1,21	6,47	19	63	18	267	1390	610
			-10 %	1,08	5,81	20	62	18	290	1389	622
C_{PC}	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	420+2,09T -6,85×10 ⁻⁴ T ²	+10 %	1,15	6,28	19	63	18	278	1384	610
			-10 %	1,15	6,13	19	63	18	277	1390	621
λ_B	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,35	+20 %	1,20	5,98	19	63	18	304	1390	626
			-20 %	1,09	6,47	19	63	18	246	1384	602
λ_C	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,10	+20 %	1,15	6,18	19	63	18	278	1375	610
			-20 %	1,15	6,11	19	63	18	278	1404	621
α_B		0,63	+15 %	1,47	6,99	19	63	18	278	1389	610
			-15 %	0,94	5,63	20	62	18	276	1390	620
α_C		0,06	+15 %	1,15	6,15	19	62	18	277	1388	610
			-15 %	1,15	6,13	19	63	18	277	1390	620
d	m	10 ⁻²	+10 %	1,15	6,14	20	62	18	277	1390	606
			-10 %	1,15	6,14	19	63	18	277	1390	630
l	m	3×10 ⁻³	+10 %	1,19	6,66	19	63	18	252	1395	620
			-10 %	1,10	5,65	19	63	18	308	1383	620
φ_i	MW.m ⁻²	0,55	+15 %	1,01	5,61	21	62	17	274	1458	621
			-15 %	1,32	6,87	18	64	18	281	1313	600
h_∞	W.m ⁻² .K ⁻¹	20	50*	1,19	6,44	19	63	18	266	1352	605
A_G	s ⁻¹	47	+20 %	1,14	6,07	22	60	18	275	1390	618
			-20 %	1,15	6,22	16	65	19	280	1390	612
E_G	J.mol ⁻¹	44000	+15 %	1,16	6,37	11	70	19	285	1392	608

			-15 %	1,09	5,71	35	51	14	260	1394	613
A_{VC}	s^{-1}	9	+20 %	1,09	5,90	17	67	16	266	1387	608
			-20 %	1,22	6,43	23	57	20	290	1393	623
E_{VC}	$J.mol^{-1}$	24000	+15 %	1,39	6,88	27	49	24	311	1399	654
			-15 %	0,84	5,29	12	76	12	228	1376	549
A_C	s^{-1}	3	+20 %	1,13	6,08	19	61	20	267	1392	609
			-20 %	1,17	6,22	20	65	15	289	1387	622
E_C	$J.mol^{-1}$	25000	+15 %	1,21	6,35	21	68	11	307	1384	641
			-15 %	1,03	5,95	17	55	28	236	1396	575
ΔH	$J.kg^{-1}$	4×10^5	0*	1,13	5,48	21	61	18	285	1398	657

Tableau 1 : Etude de sensibilité de différents paramètres
La première ligne est la référence ; résultats obtenus à partir du modèle de pyrolyse rapide de type eulérien
 (* : valeur fixée comme entrée du modèle)

ANNEXE III.1 : Protocole expérimental d'étude de la vapogazéification du charbon au four à image

- 1- Régler la température de la gaine chauffante utilisée en amont du réacteur (150°C).
- 2- Peser l'échantillon de bois et le support.
- 3- Assembler le réacteur, un filtre en fibre de verre au sommet, relié à l'extérieur pour l'évacuation des matières volatiles.
- 4- Exposer l'échantillon au rayonnement concentré sous balayage d'azote (3,90 NL.min⁻¹) jusque disparition du nuage d'aérosols dans le réacteur en quartz; les matières volatiles ne sont pas récupérées pendant cette phase.
- 5- Peser la pastille de charbon et son support.
- 6- Placer la pastille dans le réacteur (parois lavés à l'éthanol).
- 7- Faire passer l'azote dans l'eau liquide après avoir fixé la température du bain thermostaté ; un jeu de vannes permet de rejeter le mélange azote-vapeur d'eau à l'extérieur pendant le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire en température dans la colonne (quelques minutes).
- 8- Exposer l'échantillon au flux incident 10 secondes environ pour monter en température le charbon et le dispositif et éviter ainsi la condensation de la vapeur d'eau sur des points froids du système lors de son introduction dans le réacteur.
- 9- Introduire la vapeur d'eau dans le réacteur et mesurer le temps d'exposition au flux avec le dispositif d'acquisition relié au balancier (< 10 s) ou avec un chronomètre (> 10 s).
- 10- Après la gazéification, le débit de gaz est coupé et le charbon sur son support pesé.
- 11- L'analyse des gaz est réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

ANNEXE III.2 : Résultats expérimentaux de la vapogazéification du charbon au four à image

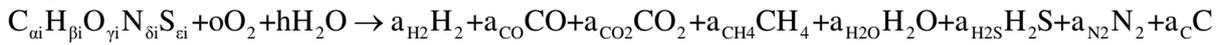
Les résultats sont présentés par ordre chronologique.

	t s	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	X conversion
mg de gaz formé par la vapogazéification										
$\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$ H ₂ O : 11 kPa	140,0	3,57	36,45	0,38		0,01	0,09	0,03	0,01	0,43
	140,0	3,68	35,57		0,20	0,01	0,05	0,01	0,00	0,43
	60,0	1,42	14,68	0,09	0,07	0,00	0,01	0,00	0,00	0,27
	60,0	1,39	15,01	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26
	45,0	0,82	9,20	0,09	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
	120,0	3,08	29,90	0,22	0,14	0,00	0,01	0,01	0,00	0,56
	15,0	0,28	3,89	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
	30,0	0,70	8,49	0,06	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
	15,0	0,28	3,73	-	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
	45,0	1,09	10,62	0,13	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,17
	60,0	1,40	13,60	0,11	0,09	0,00	0,01	0,00	0,00	0,22
	75,0	1,71	15,47	0,13	0,08	0,00	0,01	0,01	0,00	0,25
	10,0	0,11	2,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	75,0	1,62	15,74	0,10	0,07	0,00	0,01	0,01	0,00	0,27
	90,0	2,34	23,72	0,18	0,08	0,00	0,01	0,01	0,00	0,40
	5,0	0,08	1,57	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	120,0	2,53	25,77	0,30	0,14	0,00	0,02	0,01	0,00	0,39
$\varphi_i : 0,36 \text{ MW.m}^{-2}$ H ₂ O : 11 kPa	90,0	1,19	7,47	0,19	0,13	0,00	0,00	0,00	-	0,11
	60,0	0,61	4,17	0,14	0,14	0,01	0,01	0,00	-	0,07
	30,0	0,45	2,85	-	-	-	-	-	-	0,05
	60,0	0,56	4,09	-	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
	90,0	0,76	6,38	0,09	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
	30,0	0,16	1,81	-	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	10,0	0,03	0,77	-	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	120,0	1,27	7,74	-	0,25	0,01	0,01	0,00	0,00	0,11
	150,0	1,93	9,44	-	0,28	0,01	0,02	0,01	0,00	0,16
	180,0	1,29	9,21	-	0,17	0,00	0,01	0,00	0,00	0,15
	150,0	1,46	9,20	0,62	0,31	0,02	0,22	0,05	0,00	0,18
180,0	1,71	12,33	0,20	0,20	0,00	0,01	0,00	0,00	0,15	
$\varphi_i : 0,24 \text{ MW.m}^{-2}$ H ₂ O : 11 kPa	90,0	0,44	2,56	0,21	0,13	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04
	180,0	0,84	4,59	0,35	0,26	0,01	0,01	0,00	0,00	0,06
	225,0	1,03	5,04	0,42	0,32	0,01	0,02	0,00	0,00	0,06
	30,0	0,10	1,02	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	60,0	0,28	2,20	0,10	0,24	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03
	120,0	0,59	3,21	0,29	0,27	0,01	0,01	0,00	0,01	0,05
	150,0	0,78	3,90	0,90	0,30	0,01	0,01	0,00	0,01	0,06
$\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$ H ₂ O : 70 kPa	60,0	3,56	28,27	0,39	0,24	0,00	0,01	0,01	0,00	0,43
	30,0	1,53	14,82	0,14	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22
	45,0	1,99	23,05	0,31	0,17	0,00	0,00	0,01	0,00	0,32
	10,0	0,24	4,23	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
	5,0	0,11	1,63	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	75,0	3,05	28,34	0,21	0,23	0,00	0,01	0,01	0,00	0,46
$\varphi_i : 0,24 \text{ MW.m}^{-2}$	60,0	0,48	2,22	0,30	0,18	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03

H ₂ O : 70 kPa	90,0	0,61	2,79	0,36	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
	45,0	0,34	1,61	0,20	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
	120,0	1,21	5,34	0,49	0,31	0,00	0,01	0,00	0,00	0,07
	180,0	1,39	6,52	0,76	0,33	0,00	0,01	0,00	0,00	0,12
	180,0	2,02	7,73	0,75	0,45	0,01	0,01	0,01	0,00	0,10
	205,0	2,06	6,98	0,64	0,35	0,00	0,01	0,00	0,00	0,11
	150,0	1,31	6,79	0,56	0,41	0,01	0,02	0,00	0,00	0,09
	150,0	1,07	6,03	0,42	0,34	0,01	0,01	0,00	0,00	0,11
	<hr/>									
pyrolyse/gaz.	10,0	0,28	17,36	4,70	2,89	0,46	2,17	0,67	0,43	0,70
	$\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$	20,0	0,62	34,06	11,67	5,71	0,63	4,73	1,73	0,69
H ₂ O : 11 kPa	30,0	0,81	35,97	11,58	6,57	0,89	4,96	1,59	0,43	0,84
	5,0	0,19	13,90	3,98	2,38	0,32	1,70	0,49	0,33	0,40
	10,0	0,37	21,26	6,86	3,77	0,54	2,83	0,81	0,54	0,68
	40,0	0,89	38,62	14,27	7,07	0,74	4,96	1,96	0,69	0,85
	50,0	1,00	41,95	14,56	7,53	0,80	5,00	1,84	2,08	0,88
	60,0	1,03	42,51	15,71	7,67	0,81	5,15	2,09	1,20	0,89
	50,0	0,99	39,73	14,16	7,87	1,05	5,41	1,86	1,01	0,87
	15,0	0,58	29,42	9,77	5,32	0,71	4,32	1,69	0,70	0,79
	3,6	0,09	5,56	1,52	0,92	0,15	0,64	0,15	0,16	0,29
	2,0	0,00	0,31	0,08	0,04	0,01	0,02	0,08	0,01	0,14
	7,7	0,29	14,94	4,30	2,56	0,34	1,78	0,56	0,36	0,51
	10,8	0,47	25,46	7,35	4,30	0,82	3,92	1,20	0,19	0,70
	5,2	0,16	9,16	2,64	1,66	0,19	1,13	0,35	0,24	0,36
	14,9	0,62	30,62	10,02	5,45	0,71	4,52	1,46	0,28	0,78
	22,1	0,76	31,12	12,08	5,43	0,55	4,44	1,71	0,73	0,81
	1,6	0,00	0,25	0,09	0,06	0,01	0,02	0,00	0,07	0,20
	45,0	0,93	39,43	15,71	7,37	0,74	5,71	2,46	1,33	0,86
<hr/>										
Pyrolyse $\varphi_i : 0,17 \text{ MW.m}^{-2}$	60	2,32749	26,8866	2,1838	1,387	0,0663	0,235	0,095	0,04371	0,1965
	$\varphi_i : 0,55 \text{ MW.m}^{-2}$	30	1,24197	13,7394	1,6913	1,045	0,0514	0,1046	0,024	0,0251
H ₂ O : 11 kPa	90	2,64464	29,528	1,3901	0,898	0,0482	0,1496	0,033	0,02848	0,3473
	120	3,185	34,3155	1,4503	1,136	0,0474	0,2029	0,07	0,16355	0,336
	45	1,81225	21,0893	1,6274	1,086	0,0487	0,1835	0,059	0,03509	0,1992
	140	4,24155	45,4608	1,9379	1,287	0,0541	0,1811	0,063	0,03912	0,3458
		3,28258	36,5261	2,8212	1,909	0,0912	0,7736	0,156	0,03	0,4141
	30	1,3568	16,2587	1,4859	0,964	0,0552	0,1758	0,052	0,03318	0,1497
	14,099	0,55673	6,56038	0,7651	0,479	0,0145	0,0644	0,027	0,01392	0,0762
	8,16	0,42082	6,24714	1,3185	0,781	0,0283	0,0922	0,037	0,02165	0,0725
	4,054	0,16636	2,12911	0,725	0,354	0,0156	0,0422	0,012	0,01122	0,0251
	13,6	0,51187	7,5299	1,0298	0,643	0,0347	0,1224	0,044	0,01402	0,0992

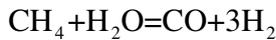
ANNEXE III.3 : Approche thermodynamique

Le problème de l'équilibre chimique peut être abordé selon deux approches. Une première approche appliquée ici, dite stœchiométrique, requiert un mécanisme réactionnel clairement défini. Dans l'approche non stœchiométrique, appliquée dans le modèle de lit entraîné avec équilibre de la phase gazeuse, aucun mécanisme réactionnel n'est requis lors du calcul numérique basé sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. La résolution nécessite la connaissance de la composition élémentaire du mélange et est appliquée aux problèmes pour lesquels le mécanisme réactionnel est mal défini. Soit la réaction :



Les espèces formées sont à l'équilibre selon :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad K_6 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{a_{CO_2} a_{H_2}}{a_{CO} a_{H_2O}}$$



$$K_7 = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} = \frac{a_{CO} a_{H_2}^3 P_g^2}{a_{CH_4} a_{H_2O} (a_{H_2} + a_{CO} + a_{CO_2} + a_{CH_4} + a_{H_2O} + a_{H_2S} + a_{N_2})^2}$$

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad K_8 = \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{a_{CO} a_{H_2} P_g}{a_{H_2O} (a_{H_2} + a_{CO} + a_{CO_2} + a_{CH_4} + a_{H_2O} + a_{H_2S} + a_{N_2})}$$

La composition de la phase gazeuse et la fraction de carbone formé sont déterminées via la résolution du système ci-dessous :

bilan atomique en

$$\left[\begin{array}{l} \alpha i - (a_{CO} + a_{CO_2} + a_{CH_4} + a_C) = 0 \\ \beta i + 2h - (2a_{H_2} + 2a_{H_2O} + 4a_{CH_4} + 2a_{H_2S}) = 0 \\ \gamma i + h + 2o - (a_{CO} + 2a_{CO_2} + a_{H_2O}) = 0 \\ \delta i - 2a_{N_2} = 0 \\ \epsilon i - a_{H_2S} = 0 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{carbone} \\ \text{hydrogène} \\ \text{oxygène} \\ \text{azote} \\ \text{soufre} \end{array}$$

$$\left[\begin{array}{l} a_{CO_2} a_{H_2} - K_6 a_{CO} a_{H_2O} = 0 \\ a_{CO} a_{H_2}^3 P_g^2 - K_7 a_{CH_4} a_{H_2O} (a_{H_2} + a_{CO} + a_{CO_2} + a_{CH_4} + a_{H_2O} + a_{H_2S} + a_{N_2})^2 = 0 \\ a_{CO} a_{H_2} P_g - K_8 a_{H_2O} (a_{H_2} + a_{CO} + a_{CO_2} + a_{CH_4} + a_{H_2O} + a_{H_2S} + a_{N_2}) = 0 \end{array} \right. \text{réactions à l'équilibre}$$

La constante d'équilibre de chaque réaction est déterminée via la relation :

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) \quad (1)$$

Avec $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$ (Tableau 1)

Espèce	$\Delta_f G^0(T)$ (J.mol ⁻¹)
CO	-88.901×T-111008
CO ₂	0.0011×T ² -3.5778×T-393407
CH ₄	104.26×T-83848
H ₂ O	53.429×T-245497

Tableau 1 : Valeurs de l'énergie libre standard de formation de quelques gaz [Lide 1999]

ANNEXE III.4 : Paramètres cinétiques de vapogazéification du charbon de bois

Réf.	Pyrolyse	Dispositif expérimental	Modèle cinétique
Barrio et al. [2001 (i)]	bouleau, hêtre $10 \times 10 \times 10$ mm atmosphère : N_2 pression : 1 bar vitesse de chauffe : $24^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$ température finale : $600^\circ C$ (30 min) broyage du charbon 45 à $63 \mu m$ $200^\circ C$, 30 min vitesse de chauffe : $24^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$ température finale : $1000^\circ C$ (30 min)	thermobalance H_2O : 0,05 à 1 bar H_2 : 0,1 à 0,3 bar N_2 750 à $950^\circ C$	-transformation volumique uniforme : $r = k P_{H_2O}^n \text{ (s}^{-1}\text{)}$ hêtre : $k = 1,71 \times 10^7 \exp\left(-\frac{211000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}\text{)}$ $n = 0,51$ bouleau : $k = 2,62 \times 10^8 \exp\left(-\frac{237000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-n}\text{)}$ $n = 0,57$ -Langmuir-Hinshelwood : $r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_{H_2O} + \frac{k_{-1}}{k_2} P_{H_2}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ hêtre : $k_1 = 2,0 \times 10^7 \exp\left(-\frac{199000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}\text{)}$ $k_{-1} = 1,8 \times 10^6 \exp\left(-\frac{146000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}\text{)}$ $k_2 = 8,4 \times 10^7 \exp\left(-\frac{225000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ bouleau : $k_1 = 7,6 \times 10^7 \exp\left(-\frac{214000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}\text{)}$ $k_{-1} = 2,1 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{284000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}\text{)}$ $k_2 = 1,6 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{273000}{RT}\right) \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Bhat et al. [2001]	cosse de riz atmosphère : N_2 pression atmosphérique température : 600 à $700^\circ C$ broyage du charbon : $10 \mu m$	réacteur tubulaire H_2O CO_2 N_2 750 à $900^\circ C$	-transformation volumique uniforme : grain : $k = 2,41 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{200325}{RT}\right) \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}\text{)}$ sciure : $k = 8,1 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{197141}{RT}\right) \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}\text{)}$ -cœur rétrécissant : sciure : $k = 5,53 \times 10^6 \exp\left(-\frac{82950}{RT}\right) \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

	vitesse de chauffe : 50°C.min ⁻¹ température finale (15 min)		
De Groot et Shafiza feh [1984]	sapin, peuplier 422 à 853 μm atmosphère : N ₂ pression atmosphérique température : 1000°C, 10 min	réacteur tubulaire H ₂ O : 0,08 bar CO ₂ : 0,33 bar N ₂ 700 à 900°C	-transformation volumique uniforme : sapin : $k=4,8 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{258000}{RT}\right)$ (mol.s ⁻¹ .kg ⁻¹) peuplier : $k=8,8 \times 10^8 \exp\left(-\frac{188000}{RT}\right)$ (mol.s ⁻¹ .kg ⁻¹)
Groene veld et Van Swaaij [1980]	bois atmosphère : N ₂ pression : 1 bar température : 980°C (2 heures) broyage du charbon	thermobalance CO ₂ : 0,10 à 2,20 mol.m ⁻³ H ₂ O : 0,05 à 0,30 mol.m ⁻³ N ₂ 800 à 1000°C	transformation volumique uniforme : $r=kC_s (C_{CO_2} + C_{H_2O})^n$ (mol.m ⁻³ .s ⁻¹) $k=10^6 - 10^7 \exp\left(-\frac{217100}{RT}\right)$ (s ⁻¹ .m ³ⁿ .mol ⁻ⁿ) 0 < C _s < 25000 mol.m ⁻³ n=0,7
Hawley et al.[1983]	peuplier 1 à 2 mm de diamètre, 2 à 5 mm de long atmosphère : N ₂ pression atmosphérique température : 700°C, 10 min	réacteur tubulaire H ₂ O : 0,46 à 1 bar N ₂ 550 à 685°C	-transformation volumique uniforme : $r=kP_{H_2O}$ (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹) $k=3,286 \times 10^4 \exp\left(-\frac{156000}{RT}\right)$ (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹ .kPa ⁻¹) -Langmuir-Hinshelwood : $r=\frac{k_1 P_{H_2O}}{1+k_2 P_{H_2O}}$ (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹) à 625°C : $k_1=8,203 \times 10^{-5}$ (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹ .kPa ⁻¹) $k_2=1,315 \times 10^{-2}$ (kPa ⁻¹)
Hemati et Laguerie [1988]	sciure de chêne 250 à 315 μm atmosphère : N ₂ pression atmosphérique	thermobalance H ₂ O : 0,25 à 1 atm N ₂ 650 à 1000°C	-transformation volumique uniforme : $r=kP_{H_2O}^n$ (s ⁻¹) $k=1,23 \times 10^7 \exp\left(-\frac{198000}{RT}\right)$ (s ⁻¹ .atm ⁻ⁿ) n=0,79 -coeur rétrécissant : $r=\frac{3R^2 k P_{H_2O}^n}{R_0^3 C_0}$ (s ⁻¹)

			$k=7,475 \times 10^6 \exp\left(-\frac{197300}{RT}\right)$ (mol.s ⁻¹ .m ⁻² .atm ⁻ⁿ) $n=0,75$
Klose et Wölki [2005]	<p>hêtre</p> <p>atmosphère : N₂</p> <p>pression atmosphérique</p> <p>vitesse de chauffe : 3°C.min⁻¹</p> <p>température finale : 900°C (30 min)</p> <p>broyage du charbon</p>	<p>thermobalance</p> <p>H₂O : 0,10 à 0,70 bar</p> <p>CO₂ : 0.30 à 1 bar N₂</p> <p>720 à 750°C</p>	<p>-Langmuir-Hinshelwood :</p> $r = \frac{k}{1 + \frac{K}{\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) P_{H_2O}}}$ (s ⁻¹) <p> $k=2,1 \times 10^7 \exp\left(-\frac{196000}{RT}\right)$ (s⁻¹) $K=2,0 \times 10^7$ (Pa) $\Delta H=-35000$ (J.mol⁻¹) </p>
Kojima et al. [1993]	<p>sciure de bois</p> <p>granulométrie : 1 à 2 mm</p> <p>atmosphère : N₂, O₂</p> <p>pression atmosphérique</p> <p>température : 900°C à 1000°C</p>	<p>lit fluidisé</p> <p>H₂O : 0 à 0,58 bar N₂</p> <p>900 à 1000°C</p>	<p>-transformation volumique uniforme :</p> $r = k P_{H_2O}^n$ (s ⁻¹) <p> $k=1,773 \times 10^3 \exp\left(-\frac{179000}{RT}\right)$ (s⁻¹.Pa⁻ⁿ) $n=0,41$ </p>
Nandi et Onischa k [1985]	<p>érable et pin</p> <p>1 à 1,40 mm</p> <p>atmosphère : N₂</p> <p>pression : 21,7 bar</p> <p>vitesse de chauffe : 11°C.min⁻¹</p> <p>température finale : 732 à 927°C (30 min)</p>	<p>thermobalance</p> <p>H₂O : 50 %</p> <p>H₂ : 0 à 100 %</p> <p>He, N₂</p> <p>649 à 927°C</p>	<p>-transformation volumique uniforme :</p> <p>érable :</p> $H_2O, N_2 : k=5,55 \times 10^5 \exp\left(-\frac{176800}{RT}\right)$ (s ⁻¹) <p> $H_2O, H_2, He : k=2,96 \times 10^5 \exp\left(-\frac{195600}{RT}\right)$ (s⁻¹) </p> <p>pin :</p> $H_2O, N_2 : k=1,72 \times 10^5 \exp\left(-\frac{170400}{RT}\right)$ (s ⁻¹) <p> $H_2O, H_2, He : k=2,89 \times 10^5 \exp\left(-\frac{177800}{RT}\right)$ (s⁻¹) </p>
Paviet et al. [2008]	<p>papier, bois</p> <p>2,5 mm</p> <p>atmosphère : N₂</p> <p>pression atmosphérique</p> <p>vitesse de chauffe :</p>	<p>réacteur tubulaire</p> <p>H₂O : 0,2 à 0,7 bar</p> <p>N₂</p> <p>900 à 1000°C</p>	<p>-modèle à distribution de pores</p> $r = k \frac{P_{H_2O}}{P} \frac{S_0}{1-\epsilon_0} (1-X) (1-\psi \ln \sqrt{1-X})$ (s ⁻¹) <p> $k=2 \exp\left(-\frac{204000}{RT}\right)$ (m.s⁻¹) $\frac{S_0}{1-\epsilon_0} = 3 \times 10^5$ (m⁻¹) </p>

	100°C.min ⁻¹ température finale : 1000°C (10 min)		$\psi=5$
Rensfeldt et al. [1978]	peuplier, paille et écorce 0,2 à 2 mm atmosphère : Ar pression atmosphérique vitesse de chauffe : 20 à 50°C.min ⁻¹ température finale : 900°C	thermobalance H ₂ O : 0.73 bar Ar 650 à 950°C	-transformation volumique uniforme : $r=k \text{ (s}^{-1}\text{)}$ peuplier : $k=2,00 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E=182000 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$ paille : $k=9,83 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E=182000 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$ écorce : $k=1,52 \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $E=178000 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
Wang et Kinoshita [1993]	bois 1 mm atmosphère : N ₂ , O ₂ pression atmosphérique température : 700°C à 900°C	lit fluidisé H ₂ O/bois : 0,4 à 1 kg.kg ⁻¹ O ₂ /O _{2c} : 0,2 à 0,4 kg.kg ⁻¹ N ₂ 700 à 900°C	Langmuir-Hinshelwood : C+CO ₂ =2CO (1) $r_1 = k_1 \frac{x_{CO_2} - \frac{x_{CO}^2}{P_x K_1}}{\sum_i \left(K_i + \frac{1}{P} \right) x_i} \left(\frac{x_{CO}}{x_C} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{x_C}{\rho d_p} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$ $k_1 = 3,616 \times 10^1 \exp\left(-\frac{77390}{RT}\right) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ C+H ₂ O=H ₂ +CO (2) $r_2 = k_2 \frac{x_{H_2O} - \frac{x_{H_2} x_{CO}}{P_x K_2}}{\sum_i \left(K_i + \frac{1}{P} \right) x_i} \left(\frac{x_{CO}}{x_C} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{x_C}{\rho d_p} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$ $k_2 = 1,517 \times 10^4 \exp\left(-\frac{121620}{RT}\right) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ C+2H ₂ =CH ₄ (3) $r_3 = k_3 \frac{x_{H_2}^2 - \frac{x_{CH_4}}{P_x K_3}}{\sum_i \left(K_i + \frac{1}{P} \right) x_i} \left(\frac{x_{CO}}{x_C} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{x_C}{\rho d_p} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$ $k_3 = 4,189 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{19210}{RT}\right) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ H ₂ O+CH ₄ =CO+3H ₂ (4)

			$r_4 = k_4 \frac{x_{H_2O} x_{CH_4} - \frac{x_{CO} x_{H_2}^3}{P_x^2 K_4}}{\sum_i \left(K_i + \frac{1}{P} \right) x_i} \left(\frac{x_{CO}}{x_C} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{x_C}{\rho d_p} \quad (\text{mol.s}^{-1})$ $k_4 = 7,301 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{36150}{RT}\right) \quad (\text{s}^{-1})$ <p>$i : H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_4, N_2$</p>
--	--	--	--

Les unités des constants de vitesse sont celles des publications de référence

ANNEXE III.5 : Modèle de transfert thermique en vapogazéification avec charbon semi-transparent

Une part du flux incident pourrait se transmettre par réflexions internes au travers des pores. En considérant l'échantillon comme un milieu semi-transparent, le flux incident peut être considéré comme absorbé progressivement dans l'épaisseur de l'échantillon, selon une loi de type exponentielle [Boutin 1999] :

$$\frac{I(x)}{I_M} = \exp(-Z(l_c - x)) \quad (1)$$

Avec x : abscisse (m)

Z : coefficient d'extinction (m^{-1})

La puissance I_M est calculée à partir de l'équation ci-dessous :

$$\int_0^{l_c} I(x) dx = \int_0^{l_c} I_M \exp(-Z(l_c - x)) dx = (1 - \alpha_c) \varphi_i S \quad (2)$$

Soit :

$$I_M = \frac{(1 - \alpha_c) \varphi_i S Z}{1 - \exp(-Z l_c)} \quad (3)$$

L'équation générale du bilan thermique dans un élément de volume $S dx$ de l'échantillon est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho_c S dx C_{PC}} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_c S \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + I(x) dx - r_g \Delta H_g \right) \quad (4)$$

La condition initiale porte sur la température de l'échantillon en tout point de l'espace. La température uniforme est la température initiale de l'échantillon mesurée par pyrométrie :

$$T(x, t = 0) = T_0 \quad (5)$$

Les conditions aux limites sur chaque face du solide s'écrivent :

$$\text{-face non exposée (F}_1\text{)} : \left(\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = -\sigma \varepsilon_c (T^4 - T_\infty^4) - h_\infty (T - T_\infty) \quad (6)$$

$$\text{-face exposée (F}_2\text{)} : \left(\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=l_c} = I(l_c) dx - \sigma \varepsilon_c (T^4 - T_\infty^4) - h_\infty (T - T_\infty) \quad (7)$$

Dans le corps de manuscrit, le modèle est résolu avec l'hypothèse d'absorption du rayonnement à la surface exposée de l'échantillon. A noter que l'hypothèse de transfert par conduction radiative intraparticulaire dans l'échantillon est, dans la littérature, indépendante de celle faite sur les propriétés optiques de l'échantillon. La conduction radiative intraparticulaire est également considérée lorsque l'échantillon est chauffé par convection forcée avec un gaz chaud par Larfeldt et al. 2000.

ANNEXE IV.1 : Protocole expérimental d'étude du craquage thermique homogène

- 1- Allumer les fours et fixer la température de consigne.
- 2- Ouvrir l'alimentation de gaz vecteur (4 % soit $0,33 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$).
- 3- Isoler l'entrée et la sortie du dispositif avec de la laine de verre.
- 4- Peser l'échantillon puis l'introduire dans le creuset.
- 5- Insérer le creuset dans la zone froide du réacteur tubulaire et visser l'embout amovible.
- 6- Inerter les deux parties du condenseur, les isoler rapidement puis les peser, ainsi que la cartouche en plastique.
- 7- Préparer la cartouche contenant un filtre, de la laine de quartz et des zéolithes, l'inertier avec le gaz vecteur (une vingtaine de minutes), l'isoler de l'air extérieur puis la peser.
- 8- Faire le vide au moyen d'une trompe à eau dans le sac de prélèvement préalablement inerté avec le gaz vecteur.
- 9- Relier le sac de prélèvement des gaz au rotamètre.
- 10- Préparer un bain de glace et d'eau salée.
- 11- Placer les deux parties reliées du condenseur dans le mélange glacé.
- 12- Connecter le tube isolé en sortie du réacteur au condenseur, le condenseur au tube de jonction, le tube de jonction à la cartouche de zéolithes, et la cartouche au rotamètre.
- 13- Fixer le débit de gaz vecteur à sa valeur nominale lorsque la température s'approche de celle de la consigne et vérifier l'absence de fuites sur le dispositif.
- 14- Fixer le débit de prélèvement à $0,4 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sur le rotamètre.
- 15- Ouvrir le sac de prélèvement et déclencher le chronomètre.
- 16- Translater le creuset à l'extrémité chaude du réacteur puis serrer l'écrou fixé à la tige et relié à l'embout amovible.
- 17- Maintenir le débit de prélèvement des gaz à la valeur fixée par le rotamètre et relever la température.
- 18- Fermer le sac de gaz une fois la pyrolyse terminée (c'est-à-dire une minute environ après que l'on ne visualise plus d'aérosols à l'entrée de la cartouche de zéolithes) et arrêter le chronomètre.
- 19- Desserrer l'écrou et retirer le creuset de la zone chaude en la translatant à l'entrée froide du réacteur.
- 20- Réduire le débit de gaz vecteur.
- 21- Déconnecter le condenseur, le tube de jonction et la cartouche, les isoler rapidement puis les peser.
- 22- Analyser les gaz.
- 23- Arrêter le débit de gaz vecteur et les fours.
- 24- Récupérer le charbon dans le creuset et le peser.
- 25- Nettoyer le creuset et les dispositifs de récupération des vapeurs à l'eau et l'éthanol, les sécher puis nettoyer l'intérieur du réacteur à l'air comprimé.

ANNEXE IV.2 : Résultats expérimentaux du craquage thermique homogène des vapeurs

Les résultats sont présentés par ordre chronologique.

T_{RPAA} °C	Q_{RPAA} Nm ³ .s ⁻¹	m_B	m_C	m_{VC} g	m_G	m_{H_2O}	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈
% vol. à la sortie du RPAA														
700	6,0x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,22	0,12	0,13	26,68	53,66	7,95	7,72	3,04	0,95		
700	6,0x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,21	0,14	0,13	21,06	52,84	11,22	9,20	3,84	1,14	0,35	0,35
700	6,0x10 ⁻⁵	0,50	0,12	0,19	0,15	-	20,73	52,78	11,47	9,13	3,69	1,10	0,35	0,75
800	5,4x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,18	0,18	0,11	22,23	47,33	12,23	11,19	4,74	0,92	0,74	0,62
800	5,4x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,15	0,19	0,13	21,42	47,65	12,26	11,25	4,94	0,95	0,92	0,60
800	5,4x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,13	0,19	-	20,82	48,00	12,42	11,21	4,92	1,00	0,99	0,63
900	4,8x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,09	0,23	0,12	27,77	46,10	10,81	9,88	4,11	0,44	0,65	0,24
900	4,8x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,10	0,24	0,11	27,16	47,02	11,13	9,48	3,92	0,42	0,66	0,21
900	4,8x10 ⁻⁵	0,50	0,13	0,10	0,24	-	26,87	46,70	11,25	9,76	4,06	0,45	0,68	0,23
846	3,8x10 ⁻⁵	0,85	0,21	0,25	0,31	0,20	28,13	48,47	9,21	9,72	3,70	0,59	0,15	0,05
851	3,8x10 ⁻⁵	0,86	0,23	0,28	0,33	0,21	28,27	47,69	9,26	9,88	3,95	0,81	0,10	0,04
841	3,8x10 ⁻⁵	0,85	0,22	0,28	0,30	-	29,60	49,11	7,90	8,57	3,70	0,75	0,23	0,14
841	3,8x10 ⁻⁵	0,86	0,22	0,23	0,32	-	30,06	48,55	8,29	8,59	3,60	0,72	0,16	0,02
725	4,6x10 ⁻⁵	0,85	0,23	0,36	0,26	-	28,09	50,07	8,48	7,86	4,20	0,71	0,18	0,41
722	4,6x10 ⁻⁵	0,85	0,24	0,29	0,22	-	24,33	50,28	8,83	9,26	5,60	1,19	0,23	0,28
712	4,6x10 ⁻⁵	0,85	0,22	0,41	0,22	-	26,70	47,87	9,24	9,06	5,48	1,16	0,23	0,27
700	4,6x10 ⁻⁵	0,86	0,23	0,37	0,22	-	28,99	51,44	8,32	8,28	1,84	0,99	0,04	0,10
776	4,2x10 ⁻⁵	0,86	0,22	0,29	0,29	0,21	26,17	50,02	10,84	11,04	0,27	1,17	0,18	0,32
776	4,2x10 ⁻⁵	0,84	0,22	0,29	0,28	0,22	25,49	49,68	10,46	9,39	3,76	0,90	0,06	0,27
884	3,6x10 ⁻⁵	0,85	0,22	0,15	0,38	-	24,51	46,43	12,03	13,01	3,35	0,46	0,13	0,08
Pyrolyse														
-	-	0,50	0,13	0,30	0,02	0,11	3,57	63,33	15,90	14,51	0,86	1,09	0,00	0,74
-	-	0,50	0,13	0,34	0,02	0,12	3,66	62,99	15,89	14,75	0,88	1,11	0,00	0,72
-	-	1,00	0,25	0,61	0,05	0,21	2,00	63,33	17,67	16,00	0,50	0,00	0,00	0,00

ANNEXE IV.3 : Bilans de matière établis sur la base d'un schéma de craquage à deux voies parallèles

Un schéma de craquage à deux réactions parallèles (Figure 1) peut être retenu pour la modélisation du craquage thermique des vapeurs supposées primaires formées au réacteur tubulaire, l'une formant des vapeurs réfractaires, l'autre formant des gaz [Baumlin 2006 (i)]. Les réactions sont de premier ordre par rapport aux vapeurs primaires.

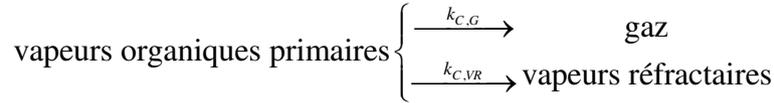


Figure 1 : Schéma de craquage des vapeurs à deux réactions parallèles [Baumlin 2006 (ii)]

En régime stationnaire, les bilans de matière sur les vapeurs organiques (VO) et réfractaires (VR) et les gaz (G) dans le RPAA s'écrivent :

$$\dot{M}_{VO}^0 - (k_{C,G} + k_{C,VR}) \tau \dot{M}_{VO}^S = \dot{M}_{VO}^S \quad (1)$$

$$k_{C,VR} \tau \dot{M}_{VO}^S = \dot{M}_{VR}^S \quad (2)$$

$$\dot{M}_G^0 + k_{C,G} \tau \dot{M}_{VO}^S = \dot{M}_G^S \quad (3)$$

Avec \dot{M} : débit massique ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)

$k_{C,G}$: constante de formation des gaz (s^{-1})

$k_{C,VR}$: constante de formation des vapeurs réfractaires (s^{-1})

τ : temps de séjour moyen (s)

Les rendements en vapeurs organiques et réfractaires et en gaz sont déduits de ces bilans de matière :

$$Y_G^S = Y_G^0 \left(1 + \frac{k_{C,G} \tau}{1 + (k_{C,G} + k_{C,VR}) \tau} \frac{Y_{VO}^0}{Y_G^0} \right) \quad (4)$$

$$Y_{VO}^S = \frac{Y_{VO}^0}{1 + (k_{C,G} + k_{C,VR}) \tau} \quad (5)$$

$$Y_{VR}^S = \frac{k_{C,VR} \tau Y_{VO}^0}{1 + (k_{C,G} + k_{C,VR}) \tau} \quad (6)$$

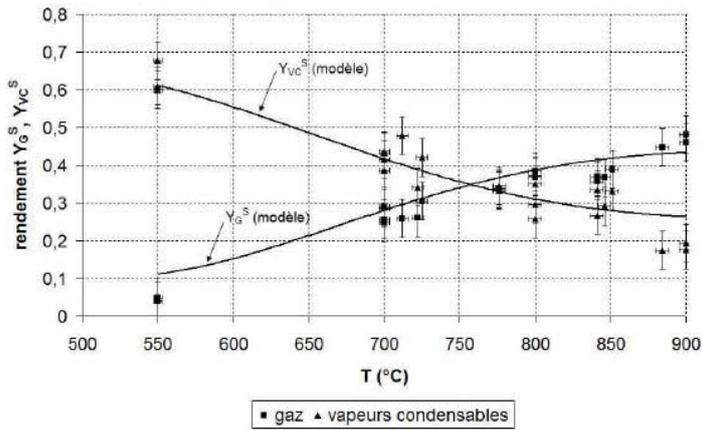
$$Y_{VC}^S = Y_{VO}^S + Y_{VR}^S + Y_{H_2O}^S \quad (7)$$

Le calcul d'optimisation des paramètres cinétiques à partir de nos résultats expérimentaux montre que la voie de formation des vapeurs réfractaires peut être négligée par rapport à celle de formation des gaz dans la mesure où le facteur préexponentiel résultant de l'optimisation numérique est nul (Tableau 1). Le critère d'optimisation est défini par la somme des carrés des écarts normés entre les valeurs théoriques et expérimentales des rendements en gaz et en vapeurs organiques. Le résultat de l'optimisation (portant sur les paramètres cinétiques $A_{C,G}$, $E_{C,G}$, $A_{C,VR}$ et $E_{C,VR}$) est sensible aux valeurs d'initialisation, ce qui témoigne d'un optimum local des valeurs de constantes de craquage. Les valeurs résultant du modèle optimisé de craquage homogène sont confrontées aux mesures expérimentales sur les Figures 2 (a) et (b).

$A_{C,G} (s^{-1})$	$E_{C,G} (J.mol^{-1})$	$A_{C,VR} (s^{-1})$	$E_{C,VR} (J.mol^{-1})$
$8,02 \times 10^5$	98000	0	12000

Tableau 1 : Paramètres cinétiques de craquage thermique homogène issus de l'optimisation basée sur un schéma à deux réactions parallèles

(a) Rendement en gaz et en vapeurs condensables par l'expérience et le modèle en sortie de RPAA



(b) Rendement en gaz, en vapeurs organiques et en eau par l'expérience et le modèle en sortie de RPAA

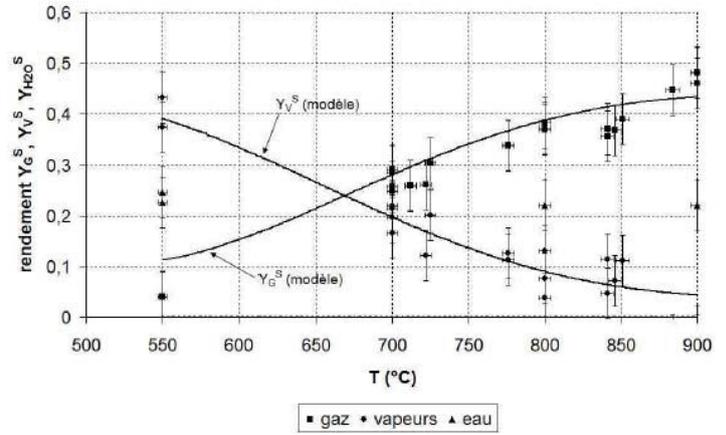


Figure 2 : Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse de bois (τ : 0,3 s) - expériences et modèle

ANNEXE IV.4 : Intervalles de confiance des paramètres cinétiques

Le logarithme de la constante de vitesse représenté en fonction de l'inverse de la température est une droite de pente $-\frac{E}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A)$, selon :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (1)$$

Les intervalles de confiance des paramètres de la droite au seuil de confiance de $1-\alpha$ sont donnés par [Corriou 2009] :

$$-\frac{E}{R} - t_{\alpha, n-2} \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{\bar{T}} \right)^2}} \leq -\frac{E}{R} \leq -\frac{E}{R} + t_{\alpha, n-2} \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{\bar{T}} \right)^2}} \quad (2)$$

$$\ln(A) - t_{\alpha, n-2} s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\left(\frac{1}{\bar{T}} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{\bar{T}} \right)^2}} \leq \ln(A) \leq \ln(A) + t_{\alpha, n-2} s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\left(\frac{1}{\bar{T}} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{\bar{T}} \right)^2}} \quad (3)$$

Avec $\frac{1}{\bar{T}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}$ (moyenne de l'inverse des températures)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\ln(k_i))^2 - \ln(A) \sum_{i=1}^n \ln(k_i) + \frac{E}{R} \sum_{i=1}^n \frac{\ln(k_i)}{T_i}}{n-2}} \quad (\text{estimateur de la variance résiduelle})$$

$t_{\alpha, \nu}$ (valeur de la distribution de Student à ν degrés de liberté ayant la probabilité α d'être dépassée)

ANNEXE IV.5 : Constantes cinétiques de craquage thermique homogène des vapeurs

Réf.	Pyrolyse	Dispositif expérimental	Schéma et paramètres cinétiques
Antal [1983]	cellulose, lignine 100 à 300 mg 500°C atmosphère : H ₂ O four tubulaire	four tubulaire T : 500 à 750°C τ : 0,5 à 12 s τ est le temps de séjour moyen de la phase gaz.	vapeurs \longrightarrow gaz A=3,57×10 ¹¹ s ⁻¹ E=204000 J.mol ⁻¹ vapeurs \longrightarrow vapeurs réfractaires A=1,81×10 ³ s ⁻¹ E=60700 J.mol ⁻¹
Diebold [1985]	bois tendre sciure 625°C atmosphère : H ₂ O réacteur vortex	four tubulaire T : 650 à 825°C τ : < 1 s	vapeurs \longrightarrow gaz A=1,55×10 ⁵ s ⁻¹ E=87600 J.mol ⁻¹
Liden et al. [1988]	peuplier 0,6 à 1,1 mm 450 à 550°C atmosphère : N ₂ , recyclage des gaz de pyrolyse et de craquage lit fluidisé	lit fluidisé T : 450 à 550°C τ : 0,5 à 0,7 s	vapeurs \longrightarrow gaz A=4,28×10 ⁶ s ⁻¹ E=107500 J.mol ⁻¹
Borson et al. [1989 (i)]	bois 0,045 à 0,250 mm 0,2°C.s ⁻¹ , 450°C atmosphère : He four tubulaire	four tubulaire T : 500 à 800°C τ : 0,9 à 2,2 s	vapeurs \longrightarrow gaz A=9,55×10 ⁴ s ⁻¹ E=93300 J.mol ⁻¹
Cozzani [1995]	bois sciure 500 à 900°C atmosphère : He four tubulaire	four tubulaire T : 500 à 900°C τ : 6 à 22 s	vapeurs \longrightarrow gaz A=4,1×10 ⁴ s ⁻¹ E=102300 J.mol ⁻¹
Lédé [2000]	hêtre 0,2 à 1 mm 620 à 1050°C atmosphère : Ar, H ₂ O cyclone	cyclone théorie de couche limite	vapeurs \longrightarrow gaz A=5,9×10 ⁷ s ⁻¹ E=123500 J.mol ⁻¹
Fagbemi et al. [2001]	paille, coque de noix de coco sciure 400 à 900°C atmosphère : He four tubulaire garni d'anneaux métalliques	four tubulaire garni d'anneaux métalliques T : 400 à 900°C τ : 0,3 à 0,4 s	vapeurs \longrightarrow gaz A=4,34 s ⁻¹ E=23400 J.mol ⁻¹
Rath et Staudinger [2001]	épicéa 0,5 à 1 mm 5°C.min ⁻¹ , 1050°C	four tubulaire T : 600 à 800°C τ : 0,5 à 2 s	vapeurs ₁ \longrightarrow gaz A=3,076×10 ³ s ⁻¹ E=66300 J.mol ⁻¹

	atmosphère : N ₂ thermobalance		vapeurs ₂ → gaz A=1,13×10 ³ s ⁻¹ E=109000 J.mol ⁻¹
Morf et al. [2002]	sapin, épicéa 10 à 40 mm 380°C atmosphère : N ₂ four tubulaire	four tubulaire T : 500 à 1000°C τ : < 0,2 s	vapeurs → gaz A=4,0×10 ⁴ s ⁻¹ E=76600 J.mol ⁻¹
Broust [2003]	hêtre 0,2 à 1 mm T : 600 à 950°C atmosphère : N ₂ cyclone	cyclone T : 600 à 950°C	vapeurs → gaz A=1,8×10 ⁵ s ⁻¹ E=85700 J.mol ⁻¹
Baumlin et al. [2005]	hêtre sciure 550°C atmosphère : Ar four tubulaire	réacteur agité T : 560 à 1030°C τ : 0,3 à 0,5 s	vapeurs → gaz A=1,93×10 ³ s ⁻¹ E=59000 J.mol ⁻¹
Baumlin [2006 (ii)]	hêtre sciure 550°C atmosphère : Ar four tubulaire	réacteur agité T : 560 à 1030°C τ : 0,3 à 0,5 s	vapeurs → gaz A=8,0×10 ⁵ s ⁻¹ E=105100 J.mol ⁻¹ vapeurs → vapeurs réfractaires A=6,9×10 ⁴ s ⁻¹ E=87800 J.mol ⁻¹

ANNEXE IV.6 : Mesure de température par pyrométrie

La température à la surface de l'olivine exposée au rayonnement concentré de l'ampoule au xénon est mesurée simultanément avec deux pyromètres sans réacteur en quartz (Impac, modèle IN 5-H Plus, gamme spectrale : 8 à 12×10^{-6} m & Ircon Modline 3, modèle 3G-99C15-0-0-0-1, gamme spectrale : 1,5-1,6 $\times 10^{-6}$ m). La température vraie de l'échantillon est celle mesurée dans la gamme spectrale 8-12 $\times 10^{-6}$ m (Figure 1). Le quartz est considéré transparent au rayonnement de l'ampoule au xénon.

A noter que les propriétés optiques du charbon (annexe II.12) ne sont pas très différentes de celle de l'olivine, ce qui contribue à expliquer que la température mesurée à la surface soit stable (variations de 20°C environ) au cours des expériences de craquage thermique hétérogène des vapeurs, malgré le cokage de l'olivine.

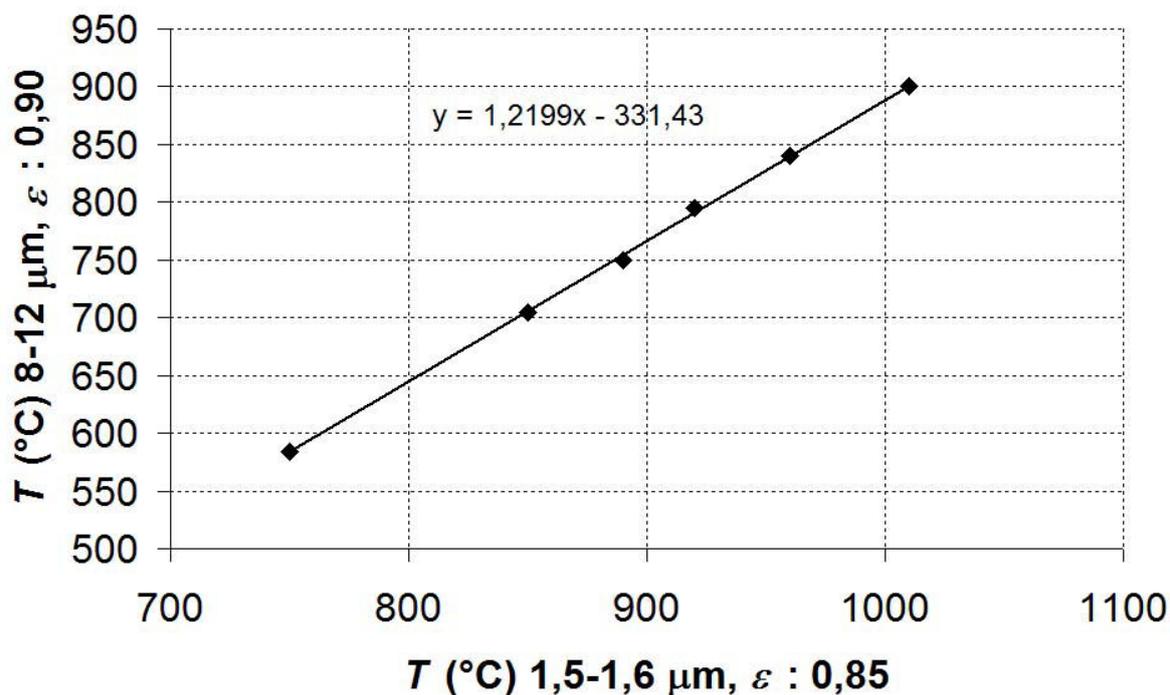


Figure 1 : Mesure de la température à la surface de l'échantillon d'olivine exposée au rayonnement concentré de l'ampoule au xénon

ANNEXE IV.7 : Résultats expérimentaux de craquage thermique hétérogène des vapeurs

Les résultats sont présentés par ordre chronologique.

	T_o °C	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄ % mol.	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	Y_G	Y_{VC}
T	1040	30,37	54,86	8,70	3,79	1,27	0,47	0,29	0,25	0,10	0,57
N ₂	1028	29,36	54,39	9,77	4,22	1,29	0,46	0,27	0,23	0,10	0,56
d_o : 16 mm	940	28,83	53,90	10,78	4,33	1,19	0,45	0,28	0,23	0,09	0,57
	878	27,32	53,53	12,37	4,89	0,98	0,41	0,18	0,32	0,07	0,58
	878	25,97	54,28	12,90	5,04	0,96	0,42	0,18	0,24	0,07	0,58
	579	10,07	59,93	19,60	8,96	0,69	0,40	0,03	0,32	0,05	0,58
	816	17,54	57,92	16,34	6,59	0,81	0,40	0,12	0,29	0,06	0,57
	766	22,40	54,21	15,02	6,56	0,93	0,43	0,13	0,32	0,06	0,60
	1165	29,64	53,66	9,71	4,62	1,38	0,48	0,30	0,21	0,11	0,56
T	1052	30,80	50,40	12,56	4,17	1,08	0,39	0,38	0,22	0,08	-
H ₂ O : 31 kPa	978	31,38	49,03	12,72	4,79	1,06	0,43	0,35	0,24	0,07	-
d_o : 16 mm	840	27,00	52,00	12,00	5,10	0,98	0,41	0,18	0,32	0,07	-
	566	12,08	59,65	18,12	7,96	1,11	0,43	0,05	0,60	0,05	-
	1077	30,17	50,06	11,74	5,12	1,39	0,47	0,64	0,41	0,10	-
	775	21,70	54,00	14,80	6,60	0,90	0,40	0,10	0,30	0,06	-
T	1028,01	35,46	48,67	9,38	4,08	1,40	0,44	0,36	0,22	0,12	-
N ₂	953,24	33,44	48,43	11,13	4,90	1,16	0,46	0,22	0,27	0,10	-
d_o : 22 mm	1077,86	33,56	50,19	9,34	4,26	1,54	0,50	0,39	0,23	0,14	-
	579,38	13,05	58,11	18,51	8,38	0,71	0,41	0,47	0,37	0,05	-
	840,00	26,00	53,00	11,00	6,10	0,98	0,41	0,18	0,32	0,08	-
	775,00	21,00	54,00	16,00	7,00	0,90	0,40	0,10	0,30	0,07	-
T	1052	16,53	61,20	14,50	4,65	1,59	0,50	0,77	0,26	0,09	-
N ₂	940	18,62	58,37	14,32	5,87	1,43	0,56	0,53	0,30	0,07	-
d_o : 16 mm	1195	24,30	58,17	10,59	4,50	1,27	0,41	0,58	0,18	0,11	-
zircone+noir de carbone	591	2,30	64,93	21,53	9,87	0,69	0,42	0,10	0,16	0,05	-
fatigue	940	28,41	54,67	11,68	3,76	0,83	0,30	0,16	0,19	0,07	-
N ₂	965	31,06	50,40	12,47	4,39	0,94	0,38	0,19	0,15	0,07	-
d_o : 16 mm	978	29,85	50,75	13,80	3,84	1,02	0,39	0,19	0,15	0,07	-
	1015	28,93	50,64	14,13	4,53	1,01	0,41	0,17	0,18	0,07	-
	1015	23,11	56,55	13,55	4,63	1,24	0,46	0,27	0,16	0,07	-
	1015	21,78	55,95	14,59	5,38	1,26	0,50	0,29	0,25	0,07	-
T	616	6,59	62,24	21,52	8,34	0,65	0,36	0,05	0,25	0,05	-
N ₂	1077	22,84	57,34	13,05	4,91	1,26	0,48	0,02	0,10	0,07	-
d_o : 10 mm	903	16,03	60,24	15,65	6,35	1,05	0,44	0,17	0,09	0,06	-
T	1065	35,05	49,17	10,52	3,27	1,04	0,32	0,48	0,14	0,09	-
H ₂ O : 44 kPa	841	27,46	56,77	15,10	4,85	1,59	0,29	0,74	0,20	0,07	-
d_o : 16 mm	1028	31,83	52,09	9,85	3,67	1,32	0,50	0,56	0,19	0,09	-
	591	7,23	61,12	22,22	8,27	0,62	0,36	0,02	0,16	0,05	-
pyrolyse	-	2,68	61,59	17,76	14,30	0,90	0,66	0,02	0,50	0,05	-
rayonnement	-	3,31	64,11	16,82	13,96	0,85	0,55	0,05	0,36	0,05	-
hors vapeurs	-	2,93	61,45	19,03	14,61	0,82	0,60	0,01	0,55	-	-

ANNEXE IV.8 : Détermination du temps de séjour

Le temps de séjour est déterminé à partir de la valeur du moment d'ordre 1, selon :

$$t_s = \mu_1 = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (1)$$

Dans l'hypothèse où le réacteur réel est assimilé à une cascade de J réacteurs agités en série de même volume total, la moyenne et la variance sont rigoureusement :

$$t_s = \tau \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \frac{t_s^2}{J} = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (3)$$

Avec σ^2 : variance

μ_2 : moment d'ordre 2

μ_1 : moment d'ordre 1

J : nombre de réacteurs agités en série

$$\text{Et } \mu_2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt \quad (4)$$

Soit :

$$J = \frac{t_s^2}{\sigma^2} \quad (5)$$

La distribution des temps de séjours obéit à la loi :

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \frac{t^{J-1} \exp\left(-\frac{Jt}{\tau}\right)}{(J-1)!} \quad (6)$$

Le temps de séjour de chaque particule introduite dans le réacteur est obtenu par la simulation, ce qui permet la représentation de la distribution de temps de séjour en fonction du temps (Figure 1). Le réacteur d'étude est à deux entrées (c.-à-d. matières volatiles de pyrolyse et gaz vecteur d'une part, gaz d'agitation d'autre part) mais on a supposé uniquement l'entrée des matières volatiles et non du gaz d'agitation.

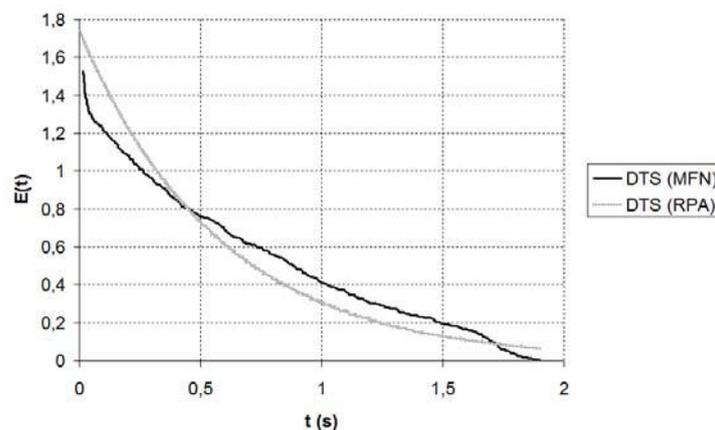


Figure 1 : Distribution des temps de séjour dans le réacteur d'étude du craquage hétérogène par la mécanique des fluides numérique (MFN) et par une approche systémique (RPA)

Le temps de séjour et la variance du signal sont calculés à partir des Equations (1) et (3) :

$$t_s = 0,57 \quad (7)$$

$$\sigma^2 = 0,19 \quad (8)$$

Soit :

$$J = 1,7 \quad (9)$$

La distribution des temps de séjour obtenue par une approche systémique est portée sur la même figure.

ANNEXE IV.9 : Combinaison du transfert à la surface de l'échantillon et de la réaction intrinsèque

La constante apparente de réaction de craquage hétérogène résulte du couplage entre le transfert physique à la surface de l'échantillon et la constante de réaction intrinsèque.

Un temps caractéristique de transfert de matière est calculé à partir de la conductance de transfert selon :

$$t_{TM} = \frac{r}{K_f} \quad (1)$$

Avec r : rayon du réacteur de craquage (m)

K_f : conductance de transfert ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

La conductance de transfert, liée à l'écoulement dans le réacteur, est corrélée par le nombre de Sherwood. Sans corrélation adaptée spécifiquement à notre cas d'étude, le nombre de Sherwood peut être calculé par la relation générale :

$$Sh = \frac{K_f L}{D_{MV-f}} = f(\text{Re}, Sc) = 2 + 0.552 \text{Re}^{0.5} Sc^{0.33} \quad (2)$$

Avec D_{MV-f} : diffusivité des matières volatiles dans le gaz vecteur

L : longueur caractéristique de l'échantillon exposé au rayonnement

Dont le domaine d'application est $0.1 \leq \text{Re} \leq 800$ et $0.6 \leq Sc \leq 2.7$ [Saadtjian 1998]

$$\text{Avec } \text{Re} = \frac{2\rho_f u_f r}{\mu_f} \quad (3)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{MV-f}} \quad (4)$$

La vitesse du fluide u_f est la vitesse moyenne dans le réacteur, calculée à partir du débit volumique total (gaz vecteur de pyrolyse et d'agitation) et de la section du réacteur.

Soit :

$$K_f = \frac{D_{MV-f} Sh}{L} \quad (5)$$

Les propriétés pour le calcul de la conductance de transfert sont données dans le tableau 1.2.

μ_f	Pa.s	$10^{-6} (6.61 \times 10^{-9} T_R^3 - 2.69 \times 10^{-5} T_R^2 + 5.78 \times 10^{-2} T_R + 2.87)$	[Lide 1999]
ρ_f	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$341.08 T_R^{-1}$	[Lide 1999]
D_{MV-f}	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$3.57 \times 10^{-10} T_R^{1.75}$	[Lide 1999]
u_f	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$Q_{N_2} T_R / (273.15 \pi r^2)$	-
Q_T	$\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	3.2	-
r	mm	15	-
L	mm	16	-

Tableau 1 : Propriétés pour le calcul de la conductance de transfert de matière

Pour une température moyenne de la phase gazeuse de 500°C , le temps caractéristique de transfert de matière vaut 0,6 s. La valeur du temps caractéristique de transfert de matière est à comparer à celle du temps caractéristique de réaction calculé selon :

$$t_{CH} = \frac{V_f}{k(T_o)S_o} \quad (6)$$

Dans la gamme d'étude (série expérimentale portant sur l'effet de la température), le temps caractéristique de réaction varie entre 3,5 et 32,8 s. Comme $t_{TM} < t_{CH}$, le transfert de matière à la surface du catalyseur n'est pas limitant.

ANNEXE V.1 : Temps caractéristiques des réactions chimiques

L'écriture des temps caractéristiques repose sur l'écriture découplée des processus physiques et chimiques sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre, de temps caractéristique t_C :

$$\frac{dy(t)}{dt} + \frac{1}{t_C} y(t) + K = 0 \quad (1)$$

Séchage du bois humide :

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = -k_S m_{H_2O} \quad \text{soit} \quad t_S = \frac{1}{k_S} \quad (2)$$

Pyrolyse du bois :

$$\frac{dm_B}{dt} = -(k_G + k_{VC} + k_C) m_B \quad \text{soit} \quad t_P = \frac{1}{k_G + k_{VC} + k_C} \quad (3)$$

Gazéification du charbon :

$$\frac{dm_C}{dt} = -k_g m_C \quad \text{soit} \quad t_g = \frac{1}{k_g} \quad (4)$$

Craquage thermique homogène des vapeurs :

$$\frac{dc_{VO}}{dt} = -k_{C,G} c_{VO} \quad \text{soit} \quad t_{C,G} = \frac{1}{k_{C,G}} \quad (5)$$

Craquage thermique hétérogène des vapeurs :

$$\frac{dc_{VO}}{dt} = -\frac{k_{CH} S_O}{V_f} c_{VO} \quad \text{soit} \quad t_{CH} = \frac{V_f}{k_{CH} S_O} \quad (6)$$

Reformage :

$$\frac{dc_{CH_4}}{dt} = -k_{ref} c_{H_2O} c_{CH_4} \quad \text{soit} \quad t_{ref} \sim \frac{1}{k_{ref} C_{H_2O}^0} = \frac{RT}{k_{ref} P_{H_2O}^0} \quad (7)$$

Gaz à l'eau :

$$\frac{dc_{CO}}{dt} = -k_{ge} \left(c_{CO} c_{H_2O} - \frac{c_{CO_2} c_{H_2}}{K_{eq}} \right) \quad \text{soit} \quad t_{ge} \sim \frac{1}{k_{ge} C_{H_2O}^0} = \frac{RT}{k_{ge} P_{H_2O}^0} \quad (8)$$

Pour les réactions de reformage et de gaz à l'eau, les paramètres cinétiques retenus par Le Dirach [2008] sont utilisés dans cette étude. La pression partielle de vapeur d'eau vaut 10^5 Pa en première approximation.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Alain KIENNEMANN, Professeur, ECPM, Strasbourg

Monsieur Patrick GILOT, Professeur, Université de Haute Alsace, Mulhouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur AUTHIER Olivier

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**« Etude découplée des phénomènes physicochimiques impliqués dans les réacteurs de
gazéification de la biomasse. Application au cas d'un lit fluidisé double »**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 31 mars 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Résumé

Parmi les technologies de gazéification de la biomasse, le gazéifieur à lit fluidisé double permet la production d'un gaz de synthèse contenant du méthane. L'étude des processus physicochimiques impliqués dans le gazéifieur est rendue difficile par le fait qu'ils se produisent simultanément. Dans cette thèse, les principales réactions chimiques sont étudiées de manière découplée, indépendamment les unes des autres à l'aide de dispositifs de laboratoire originaux et dans des conditions thermiques semblables à celles du gazéifieur. Les processus intraparticulaires contrôlant la pyrolyse de la biomasse ainsi que les réactions gaz/solide (vapotgazéification du charbon et craquage thermique et catalytique des vapeurs sur olivine) sont étudiées au moyen d'un four à image. Les expériences de craquage thermique homogène des vapeurs sont réalisées dans un réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux. Tous les produits formés par les réactions sont recueillis et analysés. Les bilans de matière bouclent de façon très satisfaisante. Le régime de chaque réaction est discuté sur la base d'une analyse de temps caractéristiques. Les paramètres cinétiques des réactions sont déterminés par modélisation des processus et optimisation à partir des résultats expérimentaux. Les mécanismes possibles de formation et de consommation du méthane sont identifiés et discutés. Le gazéifieur est modélisé sur la base d'un modèle de grains (réactions primaires de pyrolyse), des réactions secondaires, de l'hydrodynamique des phases solides et gazeuse et des transferts. La méthodologie de découplage est enfin validée par comparaison des résultats du modèle avec des mesures réalisées sur le gazéifieur de 8 MW de Güssing (Autriche).

Mots clés : lit fluidisé double, biomasse, charbon, vapeurs, pyrolyse, gazéification, craquage, catalyse, modélisation, génie des procédés.

Abstract

Among the biomass gasification technologies, the dual fluidized bed gasifier may be used to produce a methane-rich syngas. Analysis of all the physicochemical phenomena involved inside the gasifier is difficult because they all occur simultaneously. In this thesis, the main chemical reactions are decoupled and studied independently one of each other at the scale of original laboratory facilities in thermal conditions close to those encountered in the gasifier. Intraparticle reactions of biomass pyrolysis and gas/solid reactions (char-steam gasification and catalytic thermal cracking of vapors on olivine) are carried out with an image furnace. Experiments related to gas-phase vapors thermal cracking are performed inside a continuous self stirred tank reactor. All the products formed by the reactions are recovered and analyzed. Mass balance closures are achieved accurately. Controlling steps of each reaction are discussed on the basis of a characteristic times analysis. Kinetic parameters are determined according to both processes modelings and optimizations from the experimental results. Different ways of possible methane formation and consumption mechanisms are identified and discussed. The gasifier is modelled by considering a single-particle model (primary pyrolysis reactions), secondary reactions, solids and gas-phase hydrodynamics and transfers. Finally, the decoupling methodology is validated from the comparison of model results with measurements performed at the 8 MW Güssing gasifier (Austria).

Keywords : dual fluidized bed, biomass, char, vapors, pyrolysis, gasification, cracking, catalysis, modeling, chemical engineering.