



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
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE REACTION ET GENIE DES PROCEDES
ECOLE DOCTORALE RP2E**

THESE

Présentée à

L’Institut National Polytechnique de Lorraine

Pour l’obtention du grade de

DOCTEUR DE L’INPL

Discipline : Génie des Procédés et des Produits

Par

Naoufel JENDOUBI

Master de l’Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III (France)

**Mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés
de pyrolyse rapide de la biomasse. Impacts de la variabilité
des ressources lignocellulosiques sur la qualité des bio-huiles.**

Soutenue le 18 octobre 2011 devant la commission d’examen

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs : M. Olivier BOUTIN
M. Christophe GEANTET

Examineurs : M. François BROUST
M. Michel BOURGOGNE
M. Michel SARDIN (directeur de thèse)
M. Jacques LEDE (co-directeur de thèse)

Invités : Mme Anne-Karine FROMENT
M. Guillain MAUVIEL
M. Jean-Michel COMMANDRE

Remerciements

Ce travail a été réalisé en grande partie au Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement de Montpellier d'une part, ainsi qu'au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy d'autre part. J'adresse mes remerciements à Sylvie Mouras et Gabriel Wild pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif.

Je remercie la fondation Tuck pour avoir financé ma thèse par le fond de recherche Enerbio.

J'adresse mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Michel Sardin de m'avoir accueilli à Nancy, d'avoir pu trouver un financement afin de mener à terme mes travaux, et d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce travail, en particuliers pour la partie modélisation, ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée pendant la réalisation de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Directeur de Recherche Emérite Jacques Lédé pour avoir codirigé ma thèse, pour sa grande disponibilité et surtout pour la patience dont il a dû faire preuve lors de la rédaction de ce manuscrit. Un grand merci pour tous les précieux conseils prodigués tout au long de cette aventure.

Je tiens à remercier particulièrement François Broust, qui a encadré ma thèse au CIRAD, pour son soutien, son aide fructueuse et sa patience. Merci d'avoir cru en moi. La persévérance et la patience sont des arbres dont les racines sont amères mais les fruits doux!

Je remercie également Jean-Michel Commandré et Guillaïn Mauviel pour m'avoir apporté chacun un œil critique très précieux, des idées originales lors des différents comités de pilotage, et pour avoir consacré du temps à la lecture de mon manuscrit et d'avoir participé au Jury.

Ensuite je tiens à remercier Madame Anne-Karine Froment pour ses encouragements, le suivi dont elle a fait preuve durant cette thèse ainsi que pour sa participation et ses conseils dans la partie sur les simulations thermodynamique.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Christophe Geantet, Monsieur Olivier Boutin ainsi qu'à Monsieur Michel Bourgogne pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse mes remerciements aux équipes techniques du CIRAD et du LRGP sans qui l'aboutissement de ce travail serait orphelin. Un grand merci à Ghislaine Volle, Eric Martin, Jérémy Valette, Hélène Poirot, Steeve Pontvianne, Gérard Paternotte, Gisèle Héral-Llimous, merci pour vos compétences et sympathie.

J'exprime ma gratitude aux membres de l'équipe Biomasse-Energie du CIRAD ainsi qu'à l'équipe Greener du LRGP, qui ont contribué de près comme de loin à faire avancer ce travail que se soit par le biais de conseils purement scientifiques ou pour les tâches administratives !! Merci à Muriel Haudot, Laurent Van-de-Steene, Véronique Falk, Véronique Nardini, Gilles Vaitinlingom, Anthony Dufour, Nathalie Iguedlane et Nadine Fourgous.

Je remercie également les stagiaires pour la contribution directe ou indirecte apportée à ma thèse de doctorat : Mickael Alphonsine et Geoffrey Monchaux, bonne continuation à vous deux !!

Je remercie tous mes amis et collègues qui m'ont encouragé et contribué à cette joie de vivre et pour les moments partagés ensembles au laboratoire et en dehors, à Tanina, Mélina, Gabriel, Xavier, Mathieu, Sébastien, J-B, Marjorie, Bruno, Anthony, Jenny et Jessica, Roberto, Julien, Romain, Cyril, Florence, Yohan, Khalifa, Elodie, Manon, Stéphanie, Anthony, Romu, Virginie, Stephan et toute l'équipe du VLM2 !!!

Enfin je remercie toute ma famille des deux rives de la méditerranée pour leur amour et soutien.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	9
NOMENCLATURE – INTRODUCTION GENERALE.....	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE I - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	16
I.1 LA BIOMASSE ET SES CONSTITUANTS.....	17
I.1.1 <i>Qu'est-ce que la biomasse ?</i>	17
I.1.2 <i>Composition chimique de la biomasse lignocellulosique</i>	17
I.1.3 <i>Propriétés physiques</i>	20
I.2 VOIES DE CONVERSION THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE	22
I.2.1 <i>Voies thermochimiques (voies sèches)</i>	22
I.2.2 <i>La filière BtL (Biomass-to-Liquid) : description et points bloquants</i>	23
I.3 PYROLYSE RAPIDE DE LA BIOMASSE.....	28
I.3.1 <i>Processus primaires de pyrolyse</i>	28
I.3.2 <i>Processus secondaires au sein du réacteur de pyrolyse</i>	30
I.3.3 <i>Revue des procédés de pyrolyse rapide existants</i>	30
I.4 LES HUILES DE PYROLYSE.....	36
I.4.1 <i>Qu'est ce qu'une huile de pyrolyse?</i>	36
I.4.2 <i>Caractéristiques chimiques des huiles de pyrolyse</i>	37
I.4.3 <i>Propriétés physiques des huiles de pyrolyse</i>	37
I.5 LES POLLUANTS INORGANIQUES.....	39
I.5.1 <i>Spéciation chimique des inorganiques dans la biomasse</i>	39
I.5.2 <i>Transformations minérales et réactions chimiques</i>	41
I.5.3 <i>Inorganiques et pyrolyse de la biomasse</i>	42
I.5.4 <i>Spéciation chimiques des espèces inorganiques dans les produits de pyrolyse</i>	43
I.6 POSITIONNEMENT ET OBJECTIFS SPECIFIQUES DE LA THESE.....	46
NOMENCLATURE – CHAPITRE I	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE I	50
CHAPITRE II - METHODES ET MATERIELS EXPERIMENTAUX.....	59
II.1 TYPES DE BIOMASSES UTILISEES	60
II.1.1 <i>Origine</i>	60
II.1.2 <i>Propriétés</i>	60
II.2 MONTAGE EXPERIMENTAL : LE LIT FLUIDISE	61
II.2.1 <i>Principe général</i>	61
II.2.2 <i>Le réacteur de pyrolyse</i>	65
II.2.3 <i>Alimentation du réacteur</i>	66
II.2.4 <i>Séparation des produits solides</i>	67
II.2.5 <i>Condensation des liquides</i>	67
II.2.6 <i>Echantillonnage des gaz</i>	69
II.2.7 <i>Instrumentation</i>	70
II.2.8 <i>Déroulement classique d'une expérience sur le pilote de pyrolyse rapide en LF</i>	72
II.3 MONTAGE EXPERIMENTAL : LE FOUR TUBULAIRE.....	73
II.3.1 <i>Principe général</i>	73
II.3.2 <i>Réacteur de pyrolyse</i>	74
II.3.3 <i>Alimentation du réacteur en gaz vecteur et biomasse</i>	74
II.3.4 <i>Séparation des produits gaz/solide</i>	76
II.3.5 <i>Condensation des vapeurs et récupération des liquides</i>	76
II.3.6 <i>Echantillonnage des gaz</i>	77
II.3.7 <i>Instrumentation</i>	77
II.3.8 <i>Déroulement classique d'une expérience sur le banc d'essai laboratoire</i>	78
II.4 DEFINITIONS ET CALCULS DES MASSES MISES EN JEU	79
II.5 TECHNIQUES ANALYTIQUES « CLASSIQUES »	81
II.5.1 <i>Caractérisation des biomasses : utilisation des protocoles bien établis</i>	81
II.5.2 <i>Analyse des produits solides de pyrolyse</i>	82
II.5.3 <i>Analyse des produits liquides de pyrolyse</i>	82

II.6 TECHNIQUES D'ANALYSE DES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX	83
II.6.1 Principe de la méthode	83
II.6.2 Analyses des inorganiques des huiles de pyrolyse.....	84
II.7 CONCLUSION.....	86
NOMENCLATURE – CHAPITRE II.....	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE II.....	91
CHAPITRE III - PYROLYSE RAPIDE EN LIT FLUIDISE.....	92
III.1 INTRODUCTION, PRESENTATION DES EXPERIENCES	93
III.2 INTERVALLES DE VARIATION DES PARAMETRES OPERATOIRES	93
III.3 COMMENTAIRES GENERAUX SUR LES ESSAIS	94
III.3.1 Configuration condensation (système 1)	94
III.3.2 Configuration condensation (système 2)	94
III.4 BILANS DE MATIERE GLOBAUX	94
III.4.1 Bilans de matière dans les conditions référence	95
III.4.2 Rendements en produits obtenus dans les conditions référence.....	96
III.5 ÉTUDE PARAMETRIQUE : IMPACTS DES PARAMETRES SUR LES RENDEMENTS.....	98
III.5.1 Impact de la température sur les rendements en solides.....	98
III.5.2 Impact de la température sur les rendements en liquides	99
III.5.3 Impact de la température sur les rendements en gaz.....	100
III.6 BILANS COMPLEMENTAIRES	102
III.7 DOSAGE DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES BIOMASSES ET LES PRODUITS DE PYROLYSE.....	105
III.7.1 Biomasses	105
III.7.2 Dosage des charbons : impact de la température du lit fluidisé	106
III.7.3 Dosage des liquides : impact de la température du lit fluidisé.....	107
III.8 BILANS EN INORGANQUES ET TAUX DE RECOUVREMENT	112
III.8.1 Définitions	112
III.8.2 Cohérence entre condensation système 1 et système 2.....	112
III.8.3 Résultats des bilans en inorganiques.....	113
III.9 FRACTIONNEMENT DES HUILES DE PYROLYSE.....	116
III.9.1 Teneur en particules solides dans les huiles de pyrolyse et ses fractions.....	117
III.9.2 Relation entre inorganiques et résidus insolubles dans les fractions d'aérosols	119
III.10 CONCLUSION	120
NOMENCLATURE – CHAPITRE III	122
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE III	124
CHAPITRE IV - LE REACTEUR DE PYROLYSE EN FOUR TUBULAIRE.....	126
IV.1 INTRODUCTION.....	127
IV.2 CARACTERISATION DU REACTEUR DE PYROLYSE EN FOUR TUBULAIRE (FT).....	127
IV.2.1 Profil de température des gaz le long du réacteur	127
IV.2.2 Densité de flux de chaleur à la biomasse	128
IV.2.3 Temps de séjour des gaz	128
IV.2.4 Choix d'une température de référence	129
IV.3 CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES	129
IV.4 INTERVALLES DE VARIATION DES PARAMETRES D'ETUDE ET RESULTATS	130
IV.4.1 Intervalles de variation des paramètres d'étude	130
IV.4.2 Résultats : rendements opératoires et bilans de matière globaux	131
IV.4.3 Composition des gaz permanents produits	135
IV.5 QUANTIFICATION DES FINES DE CHARBONS DANS LES HUILES DE PYROLYSE PRODUITES.....	136
IV.6 DOSAGE DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES PRODUITS DE PYROLYSE	138
IV.6.1 Dosage des inorganiques dans les charbons.....	138
IV.6.2 Dosage des inorganiques dans les huiles de pyrolyse.....	139
IV.7 BILANS EN INORGANQUES ET TAUX DE RECOUVREMENT	141
IV.7.1 Définitions	141
IV.7.2 Résultats obtenus	141
IV.8 FRACTIONNEMENT DES HUILES DE PYROLYSE	143
IV.9 CONCLUSION	144
NOMENCLATURE – CHAPITRE IV	146

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE IV.....	148
CHAPITRE V - TENEUR EN INORGANIQUES DANS LES HUILES DE PYROLYSE : TRANSFERT ET COMPORTEMENT DES SELS MINÉRAUX	149
V.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS	150
V.2 APPROCHE THEORIQUE DU PROBLEME	150
V.2.1 Analyse bibliographique	150
V.2.2 Revue et modélisation des processus de transfert susceptibles d'intervenir : définition des temps caractéristiques	153
V.3 APPROCHE EXPERIMENTALE	160
V.3.1 Démarche suivie.....	160
V.3.2 Déroulement d'une expérience : mode opératoire.....	160
V.3.3 Caractérisation des essais expérimentaux.....	162
V.4 RESULTATS DES EXPERIENCES	163
V.4.1 Représentation en termes de concentration en inorganiques dans la solution	163
V.4.2 Représentation en termes de fraction massique résiduelle de sels minéraux initialement présents dans les charbons	165
V.5 MODELISATION DES COMPORTEMENTS OBSERVES	166
V.6 COMPARAISON DES TRANSFERTS DES SELS MINÉRAUX DANS EAU ET DANS HUILE DE PYROLYSE	169
V.7 CONCLUSION	173
NOMENCLATURE – CHAPITRE V	175
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE V	178
CONCLUSION GENERALE, DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES.....	179
NOMENCLATURE – CONCLUSION GENERALE, DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES.....	186
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CONCLUSION GENERALE, DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES	187
ANNEXES	189
A-II.1 PLANS DETAILLES DU REACTEUR DE PYROLYSE RAPIDE EN LIT FLUIDISE (INCLUS LE SYSTEME D'ALIMENTATION EN BIOMASSE)	190
A-II.2 FICHE TECHNIQUE DU SABLE DE FONTAINEBLEAU QUI CONSTITUE LE LIT DU REACTEUR LF	193
A-II.3 CLASSIFICATION DES SOLIDES DE BAEYENS ET GELDART	194
A-II.4 LES CYCLONES SEPARATEURS : COTES STANDARD ET CARACTERISTIQUES	195
A-II.5 PROPRIETES DE L'AGENT DE TREMPÉ (ISOPARV) UTILISE LORS DE LA CONDENSATION EN SYSTEME 1 (PILOTE LF).....	202
A-II.6 ANALYSE DES GAZ PAR MICRO-CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE (MICRO-GC).....	204
A-II.7 PLANS DETAILLES DU REACTEUR DE PYROLYSE RAPIDE EN FOUR TUBULAIRE.....	207
A-II.8 DEFINITIONS ET CALCUL DES MASSES MISES EN JEU : CAS DES PRODUITS GAZEUX	208
A-II.9 PROTOCOLES DETAILLES DE MESURE DU TAUX DE CENDRES DANS LES BIOCOMBUSTIBLES SOLIDES ET CHARBONS DE BOIS.	210
A-II.10 PROTOCOLE DE MESURE DES INSOLUBLES DANS UNE HUILE DE PYROLYSE.	211
A-II.11 MINERALISATION DES CENDRES DE BIOMASSES ET CHARBONS	212
A-II.12 MISE EN PLACE D'UNE METHODE DE MINERALISATION DES HUILES DE PYROLYSE	213
A-II.13 APPLICATION DU PLAN D'EXPERIENCES SUR DES PRODUITS DE REFERENCES	216
A-II.14 CALCINATION ET MINERALISATION DES HUILES DE PYROLYSE	224
NOMENCLATURE – A-II.....	227
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES – A-II.....	230

A-III.1 ÉTUDE DES PARAMETRES DU PILOTE DE PYROLYSE RAPIDE EN LIT FLUIDISE	231
A-III.2 CONDITIONS OPERATOIRES, BILANS DE MATIERE, RENDEMENTS EN PRODUITS OBTENUS ET COMPOSITION DES GAZ DE PYROLYSE.....	235
A-III.3 RESULTATS DES ANALYSES ELEMENTAIRES POUR LE HETRE ET SES PRODUITS DE PYROLYSE.....	238
A-III.4 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT ENTRE LE LIT ET LES PARTICULES DE BIOMASSE	241
A-III.5 BILAN EN EAU SUR ESSAIS REFERENCE	242
A-III.6 DOSAGES DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES BIOMASSES ET LES PRODUITS DE PYROLYSE	244
A-III.7 RESULTATS DES ANALYSES DES DOSAGES ICP D'ISOPARV SATURE	249
A-III.8 CALCULS D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	251
A-III.9 DOSAGE DES VAPEURS RESIDUELLES.....	254
A-III.10 CALCUL D'INCERTITUDE SUR LES RESULTATS DE TAUX DE RECOUVREMENTS ET BILANS EN INORGANQUES.....	256
NOMENCLATURE – A-III	263
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES – A-III	265
A-IV.1 CALCUL DE LA DENSITE DE FLUX DE CHALEUR GLOBALE [1].....	266
A-IV.2 CALCUL DU TEMPS DE SEJOUR MOYEN DES GAZ.....	269
(ENTRE LA ZONE DE DEGRADATION DE LA BIOMASSE ET L'ENTREE DU REFRIGERANT) 269	
A-IV.3 CARACTERISATION DU FOUR TUBULAIRE, PREMIERS ESSAIS	272
A-IV.4 PROCEDURE OPERATOIRE DES TESTS DE TRANSPORT DE FINES DE BIOMASSE	274
A-IV.5 CONDITIONS OPERATOIRES ET DONNEES RELEVES DES ESSAIS REALISES SUR LE REACTEUR DE PYROLYSE EN FOUR TUBULAIRE.....	276
A-IV.6 OBSERVATION AU MICROSCOPE OPTIQUE A CAPTURE D'IMAGE	288
A-IV.7 DOSAGES DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES PRODUITS DE PYROLYSE.....	297
NOMENCLATURE – CHAPITRE IV	299
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – A-IV	302
A-V.1 CONTROLE DE LA DISSOLUTION PAR LA REACTION DE SOLVATATION DE SURFACE	303
DEMONSTRATION DE L'EXPRESSION DU TEMPS CARACTERISTIQUE T_D.....	303
A-V.2 CONTROLE DE LA CINETIQUE DE DISSOLUTION PAR LE TRANSFERT DE MATIERE DANS LA COUCHE LIMITE EXTERNE DU GRAIN DE CHARBON	305
A-V.3 DISSOLUTION INSTANTANEE AU SEIN DE LA MATIERE DU GRAIN ET TRANSFERT PAR DIFFUSION.....	307
ÉVALUATION DU TEMPS CARACTERISTIQUE	307
A-V.4 TAMISAGE DES CHARBONS DE PYROLYSE	310
A-V.5 CAMPAGNE EXPERIMENTALE : BILANS DE MATIERE	311
A-V.6 RESULTATS DE LA MODELISATION	317
NOMENCLATURE – A-V	319
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – A-V	321

Tables des figures et tableaux

Figures

FIGURE I-1 : CONSOMMATION MONDIALE D'ÉNERGIE PRIMAIRE EN MTEP ENTRE 1980 ET 2030 [1]	9
FIGURE I-2 : PROCÉDES DE CONVERSION, PRODUITS ET APPLICATIONS ADAPTE DE [4]	10
FIGURE I-1 : UNITÉS D'ANHYDROGLUCOPYRANOSE [4]	18
FIGURE I-2 : UNITÉ D'ARABINOGLUCURONOXYLANE [6]	18
FIGURE I-3 : MONOMÈRES DE LA LIGNINE : MOTIF PHENOL-PROPANE (C ₉) [10, 11]	19
FIGURE I-4 : SCHEMA DE LA VOIE BIOMASS TO LIQUID, ADAPTE DE [28]	24
FIGURE I-5 : ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DES DIFFÉRENTS PROCÉDES TECHNOLOGIQUES DE PYROLYSE RAPIDE (HORS LIT FLUIDISE)	32
FIGURE I-6 : RÉGIMES DE FLUIDISATION DES PARTICULES SELON LE DIAGRAMME DE REH [114]	33
FIGURE I-7 : SCHEMA DE PRINCIPE DU PILOTE DYNAMOTIVE, WEST LORNE, 4000 KG.H ⁻¹ [134]	36
FIGURE II-1 : PHOTOGRAPHIES DE SCIURE DE HÊTRE (A) ET DE PAILLE DE BLE TAMISÉE (B) (ÉCHELLE: 1/7)	60
FIGURE II-2 : SCHEMA DE PRINCIPE DU MONTAGE EXPERIMENTAL : LE LIT FLUIDISE	62
FIGURE II-3 : SCHEMA DETAILLE DU PROCÉDE DE PYROLYSE RAPIDE EN CONFIGURATION SYSTEME 1	63
FIGURE II-4 : SCHEMA DETAILLE DU PROCÉDE DE PYROLYSE RAPIDE EN CONFIGURATION SYSTEME 2	64
FIGURE II-5 : SCHEMA DU REACTEUR DE PYROLYSE A LIT FLUIDISE	65
FIGURE II-6 : ENREGISTREMENT D'UN PROFIL TYPE DE TEMPERATURE AU COURS D'UNE EXPERIENCE DE PYROLYSE DE HÊTRE A 500°C	71
FIGURE II-7 : ENREGISTREMENT D'UN PROFIL TYPE DE PRESSION AU COURS D'UNE EXPERIENCE DE PYROLYSE DE HÊTRE A 500°C	71
FIGURE II-8 : SCHEMA DE PRINCIPE DU BANC D'ESSAI EXPERIMENTAL : LE FOUR TUBULAIRE	74
FIGURE II-9 : SCHEMA DETAILLE DU BANC D'ESSAI EXPERIMENTAL : LE FOUR TUBULAIRE	75
FIGURE II-10 : PHOTOGRAPHIE DE LA TIGE COULISSANTE D'INSERTION CONSTITUEE DE LA NACELLE (ÉCHELLE : 1/1.8)	76
FIGURE II-11 : ENREGISTREMENT D'UN PROFIL TYPE DE TEMPERATURE AU COURS D'UNE EXPERIENCE DE PYROLYSE DE PAILLE A 500°C	78
FIGURE III-1 : ÉVOLUTION DES RENDEMENTS EN CHARBON EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	99
FIGURE III-2 : ÉVOLUTION DES RENDEMENTS EN LIQUIDES TOTAUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	100
FIGURE III-3 : ÉVOLUTION DES RENDEMENTS EN GAZ PERMANENTS DE PYROLYSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE T4	101
FIGURE III-4 : COMPOSITION DES GAZ (HÊTRE) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4, Q _{N2} ^v = 2 NM3.H ⁻¹	102
FIGURE III-5 : COMPOSITION DES GAZ (PAILLE) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4, Q _{N2} ^v = 2,4 NM3.H ⁻¹	102
FIGURE III-6 : CONCENTRATION EN ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES BIOMASSES ETUDIÉES	106
FIGURE III-7 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES CHARBONS DE HÊTRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	107
FIGURE III-8 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES CHARBONS DE PAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	107
FIGURE III-9 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES HUILES DE PYROLYSE DE HÊTRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	108
FIGURE III-10 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES HUILES DE PYROLYSE DE PAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	109
FIGURE III-11 (A,B,C,D): DISTRIBUTION DES TAUX DE RECOUVREMENT Γ DANS LES PRODUITS DE PYROLYSE DE HÊTRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	115
FIGURE III-12 (A,B,C,D): DISTRIBUTION DES TAUX DE RECOUVREMENT Γ DANS LES PRODUITS DE PYROLYSE DE PAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU LIT FLUIDISE T4	116
FIGURE IV-1 : PROFILS DE TEMPERATURE DU GAZ VECTEUR LE LONG DU REACTEUR DE PYROLYSE EN FOUR TUBULAIRE	127
FIGURE IV-2 : ENREGISTREMENT DES PROFILS TYPE DE TEMPERATURE AU COURS D'UNE EXPERIENCE DE PYROLYSE DE PAILLE DE BLE A 500°C	129

FIGURE IV-3 : IMPACT DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE T_z SUR LA PYROLYSE DE BOIS DE HETRE EN REACTEUR FT	134
FIGURE IV-4 : IMPACT DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE T_z SUR LA PYROLYSE DE PAILLE DE BLE EN REACTEUR FT	134
FIGURE IV-5 : COMPOSITION DES GAZ DE PYROLYSE DU BOIS DE HETRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE	136
FIGURE IV-6 : COMPOSITION DES GAZ DE PYROLYSE DE PAILLE DE BLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE	136
FIGURE IV-7 (A) (B) (C): CLICHES AU MO OBTENUS POUR DES FINES PARTICULES DE CHARBONS DE HETRE (ESSAI FT18 POUR A), (ESSAIS FT1 POUR B) ET (FT14 POUR C) PRESENTES DANS L'HUILE DE PYROLYSE	137
FIGURE IV-8 (A) (B): CLICHES AU MO OBTENUS POUR DES FINES PARTICULES DE CHARBONS DE PAILLE (ESSAI FT5) PRESENTES DANS L'HUILE DE PYROLYSE	137
FIGURE IV-9 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES CHARBONS DE HETRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE.....	139
FIGURE IV-10 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES CHARBONS DE PAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE.....	139
FIGURE IV-11 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES HUILES DE PYROLYSE DE HETRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE	140
FIGURE IV-12 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES ELEMENTS INORGANQUES DANS LES HUILES DE PYROLYSE DE PAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE.....	140
FIGURE IV-13 : DISTRIBUTION DES TAUX DE RECOUVREMENT Γ DANS LES PRODUITS DE PYROLYSE DE HETRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE T_z	142
FIGURE IV-14 : DISTRIBUTION DES TAUX DE RECOUVREMENT Γ DANS LES PRODUITS DE PYROLYSE DE PAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REFERENCE T_z	142
FIGURE V-1 : CLICHES AU MEB DES CHARBONS DE PAILLE DE BLE ET HETRE PRODUIT EN LF	151
FIGURE V-2 : MICROANALYSE AUX RAYONS X DES CHARBONS DE PAILLE DE BLE ET HETRE PRODUIT EN LF	152
FIGURE V-3 : REPRESENTATION D'UN GRAIN DE CHARBON	153
FIGURE V-4 : SCHEMA DU MODELE DE GRAIN DE CHARBON HOMOGENE A CONCENTRATION MOYENNE	157
FIGURE V-5 : REPRESENTATION D'UNE DIFFUSION DES IONS, D'ALVEOLES EN ALVEOLES AU TRAVERS D'UNE MEMBRANE DE CHARBON	159
FIGURE V-6 : PRINCIPE DE LA PROCEDURE EXPERIMENTALE	161
FIGURE V-7 (A, B, C): CONCENTRATION DES ELEMENTS ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX EN SOLUTION AU COURS DU TEMPS	164
FIGURE V-8 (A, B, C) : RESULTATS EXPERIMENTAUX DES FRACTIONS MASSIQUES RESIDUELLES D'ELEMENTS RESTANT DANS LES CHARBONS DE PYROLYSE DE PAILLE ET HETRE (POUR LES DEUX COURBES ALCALINO-TERREUX, ECHELLE Y DE 0.70 A 1).....	166
FIGURE V-9 (A, B, C): RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX DES FRACTIONS MASSIQUES F D'ELEMENTS ALCALINO-TERREUX ET ALCALIN RESTANTES DANS LES CHARBONS DE PYROLYSE AU DU TEMPS (EXPRIME EN KS). IL S'AGIT ICI DE L'ESSAI E1 (PAILLE)	168
FIGURE V-10 : VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN FONCTION DU DIAMETRE MOYEN DES GRAINS DE CHARBON, POUR UN ELEMENT DONNE (ECHELLE LOGARITHMIQUE POUR D_e)	169
FIGURE V-11 (A, B, C): COMPARAISON ENTRE LA FRACTION MASSIQUE DES INORGANQUES RESTANTS DANS LES CHARBONS (RESIDUS AGRICOLES) DANS L'HUILE DE PYROLYSE FILTREE	171
FIGURE V-12 (A, B, C): COMPARAISON ENTRE LA FRACTION MASSIQUE DE MAGNESIUM RESTANTE DANS LES CHARBONS DE HETRE DANS L'HUILE DE PYROLYSE FILTREE.....	172

Tableaux

TABLEAU I-1 : TENEUR DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU BOIS ET DE LA PAILLE [2]	17
TABLEAU I-2: TENEUR EN MINERAUX DE DIFFERENTES BIOMASSES (PRINCIPAUX ELEMENTS EN % MASS. SUR BIOMASSE SECHE)	19
TABLEAU I-3: CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE DIFFERENTES ESSENCES	21
TABLEAU I-4: CONDITIONS OPERATOIRES DES DIFFERENTES TRANSFORMATIONS THERMOCHIMIQUES [26]	23
TABLEAU I-5 : CORRELATIONS DE CALCULS DE COEFFICIENT DE TRANSFERT DE CHALEUR ENTRE LE LIT FLUIDISE ET BIOMASSE [120].....	34
TABLEAU I-6 : CARACTERISTIQUES DES HUILES DE PYROLYSE COMPAREES AUX CARBURANTS CONVENTIONNELS	36
TABLEAU II-1 : COMPOSITION CHIMIQUE DE LA BIOMASSE UTILISEE DANS NOTRE ETUDE	61
TABLEAU II-2 : EXPRESSIONS DES MASSES DES REACTIFS ET DES PRODUITS.....	80
TABLEAU II-3 : LIMITES DE DETECTION DES ELEMENTS DOSES SUR L'APPAREIL ICP DU CIRAD	84
TABLEAU II-4 : CARACTERISTIQUES DU PROTOCOLE RETENU	86
TABLEAU III-1 : CONDITIONS OPERATOIRES SUR PILOTE DE PYROLYSE RAPIDE EN LIT FLUIDISE	93
TABLEAU III-2 : SYNTHESE DES BILANS DE MATIERE HETRE ET PAILLE DANS LES CONDITIONS REFERENCE	95
TABLEAU III-3 : BILAN GLOBAL ELEMENTAIRE POUR L'EXPERIENCE EH6 UTILISANT LE HETRE	104
TABLEAU III-4 : BILAN GLOBAL ELEMENTAIRE POUR L'EXPERIENCE IP3 UTILISANT LA PAILLE	105
TABLEAU III-5 : CONCENTRATION EN INORGANIQUES DANS LES HUILES DE PYROLYSE PRODUITES DANS LES CONDITIONS DE PYROLYSE RAPIDE.....	110
TABLEAU III-6 : TAUX DE RECOUVREMENT DES INORGANIQUES DANS LES HUILES DE PYROLYSE	113
TABLEAU III-7 : BILANS EN ESPECES INORGANIQUES POUR LES ESSAIS REFERENCE	114
TABLEAU III-8: FRACTIONS MASSIQUES D'INORGANIQUE PRESENT DANS CHAQUE CONSTITUANT F _j DES HUILES HETRE ET PAILLE	117
TABLEAU III-9 : TENEUR EN INSOLUBLES DANS LES HUILES DE PYROLYSE.....	118
TABLEAU III-10 : CONCENTRATION EN INSOLUBLES DANS LES HUILES DE PYROLYSE, COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE	119
TABLEAU III-11: TENEUR EN RESIDUS SOLIDES DANS F3, ET CONCENTRATION EN INORGANIQUES DANS LES FRACTIONS F3 BRUTE ET FILTREE.....	120
TABLEAU IV-1 : CONDITIONS OPERATOIRES SUR LE REACTEUR DE PYROLYSE EN FT	130
TABLEAU IV-2 : TABLEAU DE RESULTATS DE PYROLYSE OBTENUS AU REACTEUR FT POUR LES DIFFERENTES GAMMES DE TEMPERATURES DE REFERENCE T _Z ET DE TEMPS DE PYROLYSE	132
TABLEAU IV-3 : FRACTIONS MASSIQUES D'INORGANIQUES PRESENTS DANS LES DEUX FRACTIONS QUI CONSTITUENT LES HUILES HETRE ET PAILLE	144
TABLEAU V-1 : CARACTERISTIQUES DES CHARBONS ET COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF.....	159
TABLEAU V-2 : ORDRE DE GRANDEUR DES DIFFERENTS TEMPS CARACTERISTIQUES ASSOCIES AUX TRANSFERTS DES SELS ENTRE UN SOLIDE (SELS, GRAINS DE CHARBONS) ET UNE PHASE LIQUIDE (EAU)	159
TABLEAU V-3 : CONDITIONS OPERATOIRES EN LIT FLUIDISE	162
TABLEAU V-4 : CARACTERISTIQUES DES TOUS LES ESSAIS REALISES	162
TABLEAU V-5 : VALEURS DES DIFFERENTS TEMPS CARACTERISTIQUES : CAS DES SELS DE POTASSIUM.....	168

Introduction Générale

Introduction générale

Contexte énergétique

Alors que le Centre d'actualités de l'ONU annonce le spectre d'une pénurie des énergies fossiles, les énergies renouvelables s'imposent comme la solution naturelle en plein essor. D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la répartition de l'énergie consommée à l'échelle mondiale en 2007 était organisée de la manière suivante : 34% pour le pétrole, 27% pour le charbon minéral, 21% pour le gaz naturel, plus de 10% pour la biomasse, 6% pour le nucléaire et 3% pour les autres énergies renouvelables (hydraulique, solaire, éolienne ou encore géothermique) [1]. Les réserves mondiales en ressources énergétiques s'amenuisent d'années en années, alors que parallèlement la consommation énergétique ne cesse de croître.

L'AIE a publié en 2009, une estimation de l'évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire [1], et fait état d'une augmentation de la consommation en énergie fossile d'ici 2030, illustrée sur la figure I.1. Toutefois, d'autres prévisions annoncent une consommation mondiale qui pourrait doubler d'ici 2050 [2].

77%, c'est la part des besoins en énergie de l'humanité que pourraient couvrir, en 2050, les sources renouvelables, selon un rapport du Groupe d'experts de l'ONU pour le climat, dont le résumé a été publié le 9 mai 2011 [3].

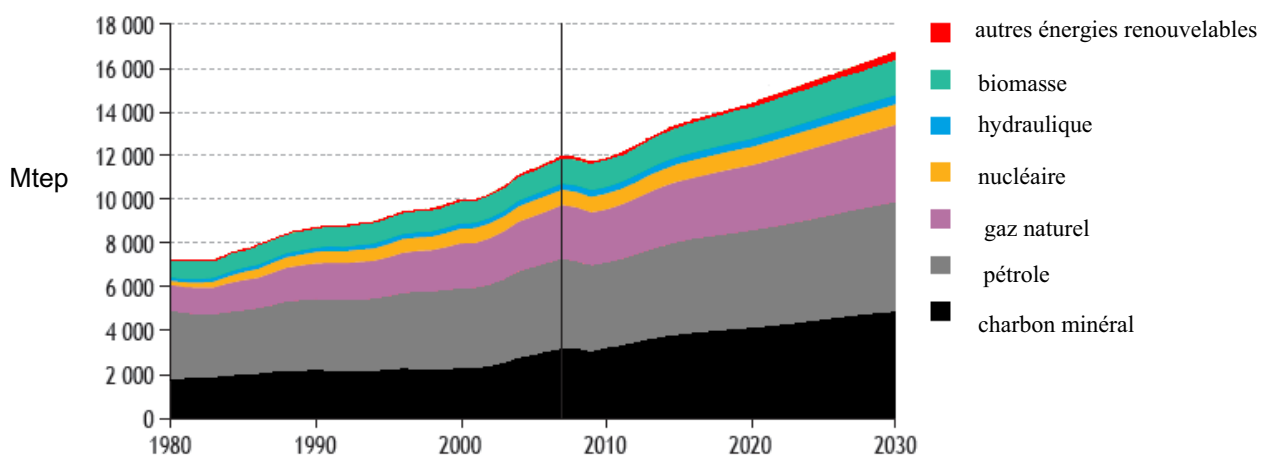


Figure I-1 : Consommation mondiale d'énergie primaire en Mtep entre 1980 et 2030 [1]

Il faut par ailleurs noter que ces prévisions traduisent une demande accrue de la part des pays développés et devient logiquement plus importante dans les nouveaux pays émergents comme la Chine, l'Inde et le Brésil où les secteurs d'activités industriels gourmands en énergie sont particulièrement conséquents.

Potentiels et intérêts globaux de la valorisation énergétique de la biomasse

Dans ce contexte international de tensions sur les énergies fossiles et de sensibilisation aux risques climatiques liés aux émissions de gaz à effet de serre, l'intérêt pour les énergies

renouvelables apparaît comme une alternative essentielle qui contribue à répondre aux défis posés par l'environnement, le changement climatique ou encore les besoins énergétiques sans cesse plus importants. Il est important de noter que la plupart des énergies renouvelables sont constituées à la fois de ressources dispersées, plus ou moins disponibles à tout instant.

La biomasse s'inscrit comme étant une source d'énergie renouvelable très polyvalente, susceptible de fournir de la chaleur, de l'électricité, du gaz ou encore des carburants liquides (cf. figure I.2). Cette énergie est constituée de toutes les matières organiques directement issues du vivant. L'intérêt pour la biomasse devient d'autant plus important qu'elle est potentiellement la seule à pouvoir prétendre satisfaire, de façon pérenne, la demande en carburants pour les transports. Le prix du pétrole et sa tendance chronique à la hausse (le prix du baril de pétrole étant de 99,5\$ depuis mai 2011) éveillent une attention de plus en plus marquée pour la biomasse.

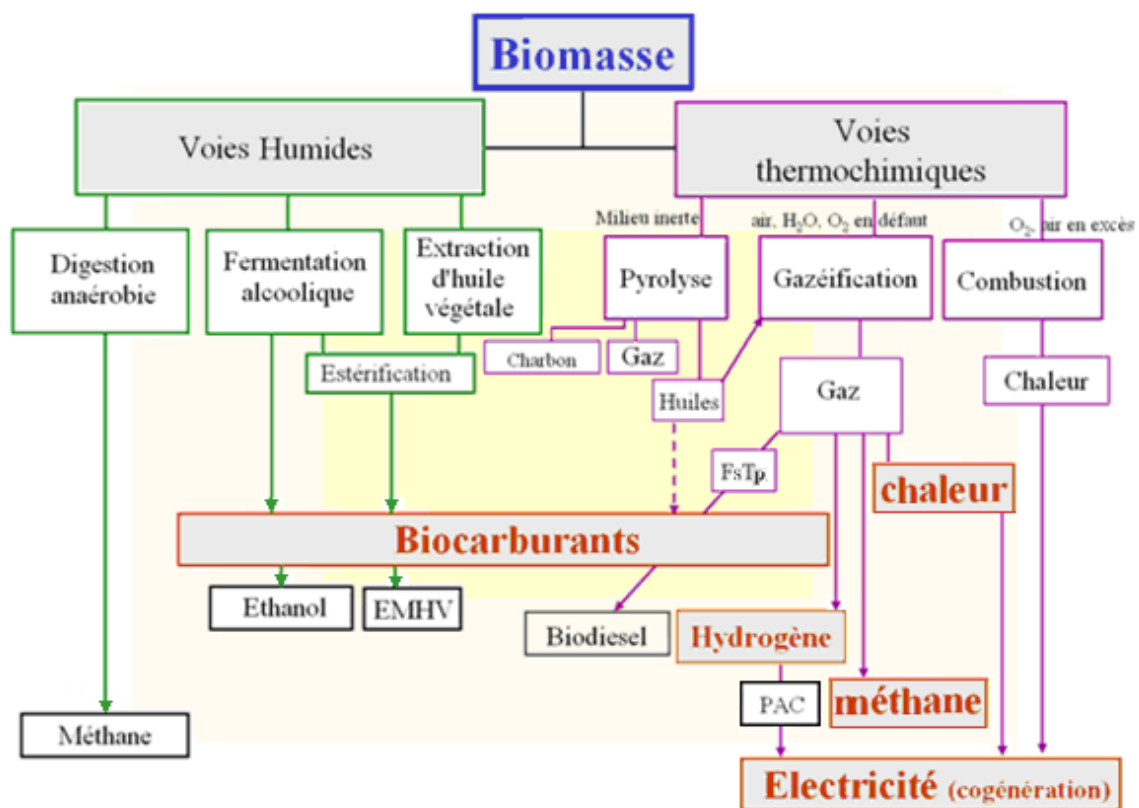


Figure I-2 : Procédés de conversion, produits et applications adapté de [4]

Deux classes distinctes de conversion de la biomasse à des fins énergétiques sont envisagées : les voies humides, principalement destinées à la production de biocarburants de première génération, et les voies sèches (thermochimiques) relatives aux biocarburants de seconde génération, production de chaleur, d'hydrogène, méthane et électricité.

Filières actuelles de biocarburants de première génération : intérêt et limites

On recense aujourd'hui deux grands types de biocarburants de première génération : l'éthanol qui est utilisé dans des moteurs de type "essence" et les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) destinés à un usage dans les moteurs de type "diesel". L'éthanol est le biocarburant dont l'usage est le plus répandu à l'échelle mondiale (en 2006, la production a atteint 31,3 Mt) [5]. En 2010, l'USDA avait annoncé que la production mondiale d'éthanol était en hausse de 16,2% par rapport à 2009 [6].

L'éthanol est aujourd'hui produit à partir de deux grands types de cultures : les plantes sucrières (cannes à sucre, betteraves) et les plantes amylacées¹ (blé, maïs). Ces différentes filières passent toutes par une étape de fermentation, qui transforme les sucres en éthanol, et une étape plus ou moins poussée de distillation qui sépare l'alcool de l'eau. L'éthanol peut être utilisé pur, en mélange sous sa forme éther (ETBE), ou plus généralement à des teneurs plus faibles (entre 5 et 10%). Dans ce dernier cas, aucune adaptation du moteur n'est nécessaire.

Les EMHV sont produits à partir d'huiles végétales issues par exemple de colza, de tournesol, de soja ou même de palme. Les huiles végétales doivent être transformées par une réaction de transestérification avec un alcool, aujourd'hui le méthanol, pour produire des esters méthyliques d'huiles végétales et de la glycérine. L'EMHV peut être utilisé pur ou en mélange.

Dans la même dynamique que les biocarburants de première génération, les filières de la génération « 1bis » mobilisent d'autres types de biomasses et/ou d'autres voies de transformation, on peut citer parmi elles : les esters méthyliques d'huile animale ou végétale, les EEHV², le diesel de synthèse issu du traitement à l'hydrogène des huiles végétales soit en cotraitement (voie mise en avant par Petrobas sous le nom de H-bio), soit dans une unité dédiée (développé par Neste Oil sous le nom de NexBtL[®]) [7].

Les biocarburants issus de la filière de première génération ont été l'un des facteurs d'une crise alimentaire qui a touché les pays en voie de développement et ceux du Tiers monde en 2008, suite aux lobbies générés par les cultures alimentaires. Selon un résumé du rapport de la Banque mondiale, les biocarburants de première génération seraient responsables de 75% de la hausse des prix de ces denrées alimentaires [8], marquant ainsi une concurrence entre le droit à l'énergie et le droit à l'alimentation.

La biomasse se trouve donc à la confluence d'enjeux politiques forts et parfois divergents. Les compagnies pétrolières s'intéressent à de nouvelles filières qui leur permettent de se démarquer du monde de l'agroalimentaire. En ce sens, les filières biocarburants dites de seconde génération (cf. chapitre I) constituent une approche flexible, adaptée aux réalités du marché. Ces dernières sont principalement orientées vers la production d'éthanol dominé par le Brésil et les Etats-Unis (95% de la production mondiale).

Potentiels de la biomasse lignocellulosique et biocarburants de seconde génération

La biomasse lignocellulosique, et plus particulièrement le bois et les résidus agricoles, présente un fort potentiel au regard des plantes sucrières et amylacées ou autres hydrocarbures

¹ Dans le cas des céréales, il faut d'abord une hydrolyse de l'amidon.

² Esters Ethyliques d'Huile Végétale, principalement envisagés en Europe.

fossiles, offre de meilleurs bilans énergétique et environnemental (consommation en eau et engrais réduite), et n'entre pas en compétition avec les cultures alimentaires.

La France possède un taux de boisement de 27%, ce qui constitue près de 16 millions d'hectares [9], d'où un fort potentiel pour le développement de la biomasse énergie. D'après le Grenelle de l'environnement, la valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique devrait permettre à la France de contribuer clairement à la mission qu'elle s'est fixée en matière de développement des énergies renouvelables, soit une augmentation de cette production de 20 Mtep d'ici 2020 afin de parvenir à 25% d'énergies renouvelables dans la consommation finale.

La biomasse lignocellulosique peut être valorisée par hydrolyse puis fermentation. Le produit final principal est l'éthanol cellulosique. Le procédé de production s'articule autour de quatre étapes principales: le prétraitement de la matière lignocellulosique³, la cassure par hydrolyse des molécules d'hémicelluloses et cellulose en sucres, respectivement pentoses et hexoses (glucose), la fermentation éthanolique des sucres et enfin les opérations unitaires⁴ qui permettent d'aboutir au produit anhydre.

L'éthanol cellulosique anhydre peut être utilisé comme biocarburant ou encore produit chimique. Notons par ailleurs que la fraction de lignine récupérée est potentiellement valorisable énergétiquement par voie thermochimique [10].

La filière Biomass-to-Liquid (BtL) est une voie visant la production de carburant gazole et de kérozène par synthèse Fischer-Tropsch (FsTp). Il s'agit d'une des voies dites thermochimiques qui s'articulent autour de quatre grandes étapes : le pré-conditionnement de la biomasse, la gazéification, le traitement du gaz de synthèse, et la synthèse du carburant. La filière BtL présente l'avantage de pouvoir s'accommoder d'un large éventail de ressources (bois, résidus agricoles, rafles, déchets de scieries ou exploitation forestière) avec des productivités à l'hectare importantes (15 à 30 tonnes de matières sèches/ha/an selon les espèces et les climats) [11, 12] puisque l'intégralité de la plante est valorisée.

Les avantages du BtL sont mis en exergues par de meilleurs bilans énergétiques et environnementaux (que la première génération). Une étude ACV annonce une réduction des émissions de gaz à effet de serre, de 28 à 69%, pour les transports en commun utilisant un carburant issu du BtL [13]. Toutefois, cette même étude montre que les impacts environnementaux peuvent être équivalents à ceux des carburants fossiles dans le cas de l'exploitation des résidus agricoles de type paille, si on se base sur l'indice d'évaluation Eco-indicateur 99.

Positionnement de la thèse et objectifs

La voie de pré-conditionnement choisie est la pyrolyse rapide sous forme de charges liquides destinées à la gazéification. Elle présente un fort potentiel prometteur à la fois en termes de densification énergétique de la biomasse (facteur 2 à 10 selon la ressource), de nivellement de la variabilité de la biomasse et d'efficacité (matière/énergie) de transformation.

Cette thèse vise à améliorer la qualité de la charge liquide issue en s'intéressant plus particulièrement aux polluants inorganiques. Les travaux menés ont pour but d'identifier de

³ Permet d'en libérer la fraction hydrolysable.

⁴ Ces opérations unitaires qui consistent à séparer le moût de fermentation de l'éthanol produit, distiller et sécher ce dernier afin d'obtenir un produit anhydre.

façon générale l'origine des polluants inorganiques et leurs distributions dans les charges liquides produites. Compte tenu de ces informations, appuyées par des résultats plus fondamentaux, cette thèse permettra de proposer les options les plus crédibles et les plus pertinentes pour obtenir des charges liquides valorisables dans un gazéifieur. L'analyse bibliographique qui suit nous permettra de mettre en exergue l'ossature, le positionnement ainsi que les objectifs spécifiques de la thèse.

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans un programme de recherche sur les bioénergies, soutenu par le fond Enerbio (Fondation Tuck)⁵, sur le pré-conditionnement et la densification énergétique de la biomasse par pyrolyse rapide, dont l'applicatif sera de produire une charge liquide qui répond aux spécifications des gazéifieurs. Deux laboratoires participent à ces travaux de recherche :

- L'Unité de Recherche Biomasse-Energie du CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) à Montpellier. Le responsable scientifique est François Broust.
- Le LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés), unité propre du CNRS et pôle national en génie des procédés à Nancy. Les responsables scientifiques sont Michel Sardin et Jacques Lédé.

⁵ La fondation Tuck est une fondation reconnue d'utilité publique fondée en 1990 par l'IFP et l'École du pétrole et des moteurs. Ses statuts lui confèrent la dimension de fondation de recherche dans les domaines des hydrocarbures, de la pétrochimie, des moteurs et des activités qui leur sont liées, et de leurs effets sur l'environnement. La Fondation Tuck a récemment entrepris la création de fonds de recherche dédiés, destinés à financer des projets de recherche exploratoire opérés par des industriels et des organismes de recherche français et européens. Enerbio est le premier de ces fonds de recherche dédiés, financé par quatre industriels (Axens, Diester Industrie, Renault et Total) et abondé par l'État.

Nomenclature – Introduction générale

Abréviations

<i>ACV</i>	Analyse du Cycle de Vie
<i>AIE</i>	Agence Internationale de l’Energie
<i>BtL</i>	Biomass to Liquid
<i>EEHV</i>	Esters Ethyliques d’Huile Végétale
<i>EMHV</i>	Esters Méthyliques d’Huile Végétale
<i>ETBE</i>	Ether Tertio Butyl Ethyle
<i>FsTp</i>	Fischer Tropsch
<i>ONU</i>	Organisation des Nations Unis
<i>PAC</i>	Pile à Combustible
<i>USDA</i>	United States Department of Agriculture

Références bibliographiques – Introduction générale

- [1] International Energy Agency, “World Energy Outlook 2009”, IEA Edition, OECD/IEA, (2009).
- [2] Rapport de l’INESTENE, “La Demande d’Énergie en 2050”, (1996).
- [3] Résumé du rapport “Summary for Policymakers, 11th session of working group III of the IPPC Abu Dhabi, UAE 5-8 May 2011”. Disponible sur le site www.srren.ippc-wg3.de, (2011).
- [4] Van De Steene, “ Cours sur la Gazéification de la Biomasse : Technologies et Verrous”, (2009).
- [5] A. Prieur-Vernat, “Filières Agrocarburants de Première Génération en Concurrence à l’Échelle Mondiale”, IFP Séminaire Agrocarburants et Développement Durable, (2008).
- [6] Bulletin USDA, “Bulletin d’Informations sur les Biocarburants et Bioproduit”, revue de juillet, (2010).
- [7] [www.academie-technologies.fr/fileadmin/templates/PDF/Publication/Rapport Biocarburants2.pdf](http://www.academie-technologies.fr/fileadmin/templates/PDF/Publication/Rapport%20Biocarburants2.pdf).
- [8] D. Mitchell, “A Note on Rising Food Prices”, The World Bank Development Prospects Group, pp.17, (2008).
- [9] Inventaire Forestier National, “Évolution de la Surface Forestière en France Métropolitaine”. Technical Report, IFN, (1996).
- [10] P. Girard, F. Broust, L. Van De Steene, “Biocarburants de Seconde Génération”, Les Techniques de l’Ingénieur, référence RE 110-13, (2008).
- [11] A. Préat, “Cours sur Les Energies Renouvelables Géothermie-Hydraulique-Biomasse”, (2009).
- [12] B. Gabrielle, “Biomasse-Bioénergie, Biocarburants”, Présentation UMR-INRA-INA.
- [13] N. Jungbluth, S. Büsser, R. Frischknecht, M. Tuchshmid, “Life Cycle Assessment of Biomass-to-Liquid Fuels, Final Report”, Ökobilanz von Energieprodukten, Programm Biomasse N°. 280006, ESU-services Ltd, (2008).

Chapitre I - Analyse bibliographique

I.1 La biomasse et ses constituants

I.1.1 Qu'est-ce que la biomasse ?

Le terme « biomasse » recouvre différentes entités selon la discipline scientifique considérée. D'une manière générale la biomasse représente la quantité totale de matière vivante (animale ou végétale), donnée en unité de masse, contenue dans un milieu naturel donné. Dans le domaine de l'énergie, la biomasse regroupe l'ensemble des matières organiques mais aussi les résidus organiques engendrés par l'activité humaine (déchets contaminés ou non), potentiellement source d'énergie.

Dans le cas de biomasse végétale, on distingue trois types principaux de ressources auxquels correspondent des procédés de valorisation spécifiques [1] :

- La biomasse lignocellulosique
- La biomasse oléagineuse (colza, palmier à huile...)
- La biomasse à glucides (betteraves sucrières, cannes à sucre, céréales...)

Dans le cadre de notre étude, nous nous focaliserons plus spécifiquement sur la biomasse végétale lignocellulosique, qui désigne divers matériaux tels que le bois, les résidus verts ou encore la paille.

Avant toute chose, il est d'usage d'exprimer les compositions en prenant comme référence la matière sèche. En effet, le bois vert peut contenir plus de 50% d'eau en masse. Il ne se déshydrate jamais complètement à l'air ambiant, et après séchage complet, reprend rapidement une humidité de l'ordre de 10 à 15% suivant l'hygrométrie de l'air. Cette valeur peut être bien supérieure sur des granulés fins en ambiance très humide.

Nous nous proposons de donner ci-après, en prenant comme référence le bois et la paille, un aperçu général concernant les constituants, la composition chimique et les propriétés physiques...

I.1.2 Composition chimique de la biomasse lignocellulosique

La composition chimique de la biomasse lignocellulosique peut se considérer à deux niveaux : les principaux constituants et la composition élémentaire. Les principaux constituants sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, et dans une moindre mesure les extractibles et les éléments inorganiques.

Le tableau I.1 présente la composition de résidu agricole type paille et de différents bois. Il est à noter que globalement la composition chimique pour les résineux et feuillus est sensiblement la même ; la composition de la paille diffère de celle du bois du seul fait que la teneur en lignine est plus faible pour la paille. Notons également que le bois des branches, des racines et des souches n'a pas une composition chimique significativement différente de celle du tronc, en termes de pourcentage massique sur base sèche.

Tableau I-1 : Teneur des principaux constituants du bois et de la paille [2]

unités		Bois résineux	Bois feuillus	Paille
Cellulose	% mass. sur base sèche	40 – 51	40 – 51	~ 40 – 50
Lignine	% mass. sur base sèche	24 – 27	18 – 23	~ 15 – 20
Hémicellulose	% mass. sur base sèche	20 – 27	20 – 33	~ 25 – 30

I.1.2.1 La cellulose

La cellulose est un polymère linéaire à très longue chaîne stéréorégulière formée de maillons de D(+) glucose de formule brute : $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) reliés entre eux par des liaisons éthers [3]. Les carbones des unités glucosidiques sont en conformation chaise (très stable). Les polymères s'associent entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose, et particulièrement cristalline.

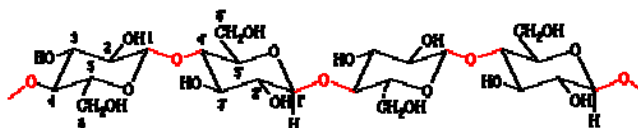


Figure I-1 : Unités d'anhydroglucopyranose [4]

I.1.2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides à structure ramifiée à base de monomères en C_6 : les hexosanes (mannanes, galactanes...) ou en C_5 : les pentosanes (xylanes, arabanes...). La formule brute des hémicelluloses, voisine de celle de la cellulose, est la suivante : $C_6H_{8,9}O_{4,5}$ ⁶. Le rapport C_5/C_6 est différent selon la biomasse étudiée. Les hémicelluloses ne contiennent pas d'aromatiques, sont amorphes, peu stables thermodynamiquement et facilement hydrolysables. Leur degré de polymérisation est compris entre 50 et 300 [5]. Les hémicelluloses de la paille de céréales sont constituées majoritairement d'unités de xylose. Le degré de polymérisation de ces dernières est plus faible que celui des hémicelluloses des bois résineux et des bois feuillus.

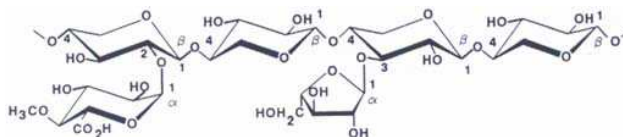


Figure I-2 : Unité d'arabinoglucuronoxylane [6]

I.1.2.3 Les lignines

Les lignines sont des polymères tridimensionnels formés de composés phénoliques. Les formulations des lignines sont très différentes de celles des deux autres biopolymères. La formule de la lignine est la suivante : $C_6H_{6,5}O_{1,9}$ (valeur moyenne). Les polymères de lignine sont constitués de trois types de monomères différents : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique [7,8]. Les lignines sont des polymères réticulés, stables, hydrophobes, présentent un caractère amorphe et ont un haut poids moléculaire. Leur rôle dans la plante permet de rigidifier les cellules entre elles. La proportion de lignines varie selon le type de biomasse (espèce végétale, âge, conditions de croissance...). Les lignines de la paille de blé se distinguent des lignines de bois résineux ou feuillus par leur haute teneur en liaisons esters.

I.1.2.4 Les extractibles

Les extractibles (1 à 3% mass. sur base sèche pour les feuillus et jusqu'à 10% mass. sur base sèche pour les résineux) sont tous les composés pouvant être extraits à l'aide d'un solvant. Ils sont formés de plus de mille molécules différentes parmi lesquelles les tannins, les terpènes, les latex, des pectines... Le rôle des molécules extractibles (types monomères, oligomères, polymères) est multiple. Elles peuvent être utilisées en remplacement du phénol

⁶ Il s'agit là d'une valeur moyenne.

dans les résines pour les matériaux à base de bois [9], comme répulsif vis-à-vis des termites, et présentent des propriétés antioxydantes.

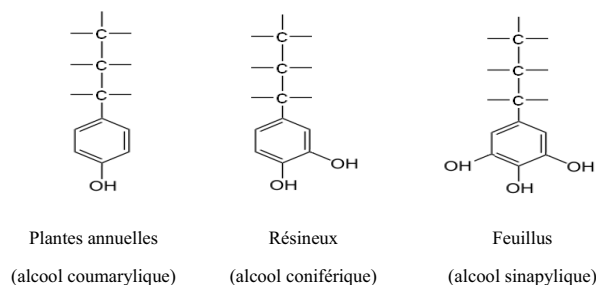


Figure I-3 : Monomères de la lignine : motif phénol-propane (C₉) [10, 11]

I.1.2.5 Les inorganiques

I.1.2.5.1 Définition

Il s'agit des matières minérales naturellement présentes dans la biomasse. Dans la littérature, les éléments minéraux représentent 0,1 à 2% mass. sur base sèche des constituants pour le bois, et entre 4 à plus de 10% mass. sur base sèche pour les résidus agricoles. Ils sont regroupés sous les termes de « cendres » ou « minéraux ». Rigoureusement, les cendres constituent les résidus⁷ issus de la combustion de la biomasse. Les minéraux (inorganiques) définissent l'ensemble des ions (cations et anions) présents dans la biomasse de départ. Leur rôle principal consiste à servir de nutriments à la plante. Les principaux constituants inorganiques de la biomasse sont : K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ et le silicium (forme ionique SiO₃²⁻ principalement). On retrouve aussi d'autres constituants minéraux de façon moins abondante, c'est le cas du Fe²⁺, Fe³⁺, S²⁻, Cl⁻, Mn²⁺, Al³⁺ et le phosphore sous forme d'oxo-anion PO₄³⁻.

I.1.2.5.2 Composition en éléments inorganiques de différentes biomasses

Le tableau I.2 présente des concentrations en éléments inorganiques dans différentes essences de biomasse sèche [12]. Nous pouvons noter que la silice est l'élément le plus abondant dans la majorité des essences présentées. Les biomasses présentées sont également riche en potassium, calcium et magnésium. D'une manière générale, les résidus agricoles, type paille de blé, présentent des concentrations en inorganiques nettement plus élevées que les résidus forestiers. Ces derniers résultats précisent la composition des inorganiques présentées précédemment dans la définition.

Tableau I-2: Teneur en minéraux de différentes biomasses (principaux éléments en % mass. sur biomasse sèche)

[12]	Ca	Fe	Mg	Na	K	P	Si
Bagasse	0,152	0,013	0,626	0,009	0,268	0,028	1,734
Epis de maïs	0,018	0,002	0,169	0,014	0,937	0,045	0,986
Tiges de coton	0,374	0,075	0,492	0,130	0,709	0,074	1,300
Balle de riz	0,179	0,053	0,161	0,013	0,906	0,034	22,069
Paille de blé	0,767	0,013	0,433	0,786	2,893	0,021	4,444
Résidus forestiers	0,500	—	0,080	0,020	0,200	0,050	0,300
Saule (TCR) ⁸	0,500	0,010	0,050	—	0,300	0,080	—

⁷ Composés oxydés tels que la soude, la potasse, la chaux, des carbonates, des oxydes de fer et de manganèse.

⁸ TCR = taillis à courte rotation.

I.1.2.6 Composition élémentaire de la matière organique

L'analyse élémentaire détermine principalement la quantité de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote sans tenir compte de la manière dont les éléments sont combinés. Cette composition, déterminante dans la filière thermochimique est remarquablement constante. Une formule brute moyenne, valable pour la plupart des bois anhydres peut être représentée par $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$ [13]. Les teneurs massiques des principaux éléments constituant les différents types de biomasses sont répertoriés dans le tableau I.3. Les teneurs importantes en oxygène et en azote des biomasses ont la particularité d'affecter négativement leur pouvoir calorifique.

I.1.3 Propriétés physiques

I.1.3.1 Masse volumique

La masse volumique du bois varie selon trois paramètres : l'essence, l'humidité et la granulométrie. On distingue ainsi trois grands groupes d'essences de bois (bois tendres, bois moyens et bois durs). A l'état anhydre on relève des valeurs comprises entre 450 et 550 kg/m^3 pour des bois tendres comme les sapins ou l'épicéa. Les bois durs présentent des valeurs comprises entre 700 et 850 kg/m^3 (cas du chêne dur ; les essences tropicales peuvent être plus denses avec une gamme allant jusqu'à 1300 kg/m^3) [14]. Les résidus agricoles présentent quant à eux des masses volumiques beaucoup plus faibles, de l'ordre de 80 kg/m^3 pour la paille de blé (à l'état anhydre).

I.1.3.2 Pouvoir calorifique

On constate que PCS^9 et PCI^{10} à l'état anhydre varient peu suivant les différentes essences de bois. Pour les feuillus le pouvoir calorifique inférieur anhydre se situe entre 18 et 19 MJ/kg (17280 à 19080 MJ/t) ; pour les conifères, il est légèrement plus élevé compte tenu de la présence de résine [15], alors que pour les résidus agricoles il est généralement plus faible.

➤ Influence de l'humidité

Le taux d'humidité influe sur la conservation du bois, sur la masse volumique et sur le contenu énergétique. Plus le bois est humide, moins il contiendra de matière sèche, donc le PCI diminue, dans la même proportion, aussi bien pour les résineux que les feuillus [16]. Ensuite, l'eau contenue dans le bois consomme une partie des calories disponibles pour être évaporée.

➤ Influence de la teneur en inorganiques

La teneur en inorganiques influence directement sur le contenu énergétique disponible de la biomasse. En effet, plus il y a de matières minérales, moins le contenu énergétique est élevé (diminution du PCS lorsque la teneur en inorganiques totale augmente).

I.1.3.3 Variabilité des propriétés physico-chimiques selon l'essence de biomasse

Les résultats donnés dans le tableau I.3 représentent des valeurs moyennes de quelques propriétés physico-chimiques de plusieurs essences de biomasse.

⁹ Pouvoir Calorifique Supérieur : Quantité de chaleur libérée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible. Cette énergie comprend également la chaleur de condensation de la vapeur d'eau.

¹⁰ Pouvoir Calorifique Inférieur : Quantité de chaleur libérée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible ; la vapeur d'eau étant supposée non condensée.

Tableau I-3: Caractéristiques physico-chimiques de différentes essences

Tableau 1-37: Caractéristiques physico-chimiques de différentes essences								
Mesures		Unités		Paille	Hêtre	Chêne ¹¹	Pin	Miscanthus
Cellulose		% mass. sur biomasse sèche	49 – 54	48	39 – 42	39,4	39 – 45	
Hémicelluloses		% mass. sur biomasse sèche	26 – 32	28	19 – 26	27,8	25 – 30	
Lignine		% mass. sur biomasse sèche	16 – 21	24	25 – 34	32,8	20 – 22	
C		% mass. sur biomasse sèche	46,5	46,3	51,1	51,6	47,9	
H		% mass. sur biomasse sèche	5,3	6,2	5,3	4,9	5,5	
O		% mass. sur biomasse sèche	43,3	43,9	42,7	42,6	41,0	
N		% mass. sur biomasse sèche	1,1	0,1	0,9	0,9	0,5	
S		% mass. sur biomasse sèche	0,1	0				0,1
Cl		% mass. sur biomasse sèche	0,35				0,2	
Éléments inorganiques totaux (cendres après combustion)		% mass. sur biomasse sèche	4 – 9	0,6	0,3	0,5	1,6 - 4,0	
Densité apparente		kg.m ⁻³	80 – 125	600	700 – 800	400 - 800	130 – 150	
PCI sur sec		MJ.kg ⁻¹	16,5	18,5	18,1	20,2	18,0	
Références	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[16]	[22]	[23]

Sur la base de ce tableau I.3, on confirme que la composition chimique reste notablement constante toutes essences confondues. C'est également le cas pour la composition élémentaire. En ce qui concerne le PCI, l'écart maximal, toutes essences confondues, est de 18,3%. Il paraît donc évident que l'essence de biomasse n'a qu'une importance restreinte sur le pouvoir calorifique. La densité apparente varie également en fonction de la biomasse, les bois durs et tendres étant globalement plus denses que les résidus agricoles. Enfin, la teneur en inorganiques quant à elle varie significativement en fonction de l'essence de biomasse. En effet il existe un facteur 13 en moyenne entre la teneur en inorganiques dans les résidus agricoles et le bois. Il s'agit là d'un inconvénient de la biomasse qui se répercute sur les procédés de valorisation qui doivent être flexibles.

¹¹ Quercus robur (chêne du Limousin ou chêne anglais) représente l'espèce de chêne la plus répandue dans toute l'Europe.

I.2 Voies de conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique

Deux voies sont essentiellement envisagées : les voies humides et les voies sèches (voies thermochimiques). Les voies humides, présentées et détaillées en introduction générale, regroupent les filières de valorisation de la biomasse par biométhanisation, hydrolyse et fermentation alcoolique. Ces types de technologies permettent la production de biocarburants¹² de première génération, mais également de seconde génération (éthanol cellulosique). Dans cette partie, nous nous focaliserons uniquement sur les voies de conversions thermochimiques.

I.2.1 Voies thermochimiques (voies sèches)

Les voies de conversions thermochimiques de la biomasse lignocellulosique réunissent l'ensemble des filières de valorisation énergétique qui met en œuvre des procédés tels que la combustion, la pyrolyse, la gazéification et la conversion du gaz de synthèse. Ces filières sont rassemblées sous le terme de conversion thermochimique, faisant référence à un ensemble de processus qui interviennent sous l'action de la chaleur et qui produisent des changements de nature chimique des composés constituant les produits d'origines. Jusqu'à présent ces filières étaient surtout dédiées à la production de chaleur et d'électricité. Toutefois, ces filières présentent des technologies potentiellement adaptées à la production de biocarburants de seconde génération, et à terme d'hydrogène.

I.2.1.1 La pyrolyse

Les processus de pyrolyse constituent les premières étapes des transformations thermochimiques subies par la biomasse lignocellulosique soumise à un flux de chaleur. Ces transformations sont suivies de réactions secondaires plus ou moins avancées. Les produits récupérés dans les procédés de pyrolyse (atmosphère non oxydante) contiennent une fraction de condensables (jus pyroligneux, goudrons, huile de pyrolyse), de gaz incondensables (CO , H_2 , CO_2 , C_xH_y) et une matrice solide résiduelle (charbon de bois), riche en carbone. La répartition gaz/produits condensables/solide et les compositions chimiques des produits dépendent principalement de la densité de flux de chaleur apportée au solide, de la température, de la granulométrie des particules, du temps de séjour des gaz à haute température, de l'essence utilisée et de sa teneur en inorganiques. La distribution de ces produits dépend donc fortement des conditions opératoires. On peut distinguer trois types de pyrolyse selon les conditions de chauffage imposées [24, 25]:

- La torréfaction « pyrolyse ménagée » : production de solide avec des ratios C/H et C/O importants ;
- La pyrolyse lente (carbonisation) : production majoritaire de solide (charbon) ;
- La pyrolyse rapide : production majoritaire de liquide (huile de pyrolyse).

I.2.1.2 La gazéification

La gazéification de la biomasse désigne l'ensemble des transformations subies sous l'action de la chaleur par la biomasse et ses produits de décomposition, en présence d'un réactif oxydant, qui peut être soit de l'air ou de l'oxygène, en défaut par rapport à la stœchiométrie nécessaire à la réaction de combustion, soit de la vapeur d'eau (on parle alors de vapogazéification). Les produits obtenus en sortie sont des gaz permanents (principalement composés de CO , H_2 , CO_2 , et CH_4), un résidu solide (incluant les cendres) et des

¹² La commission générale de terminologie et de néologie (JO du 22-07-2007) a retenu le terme de biocarburant pour tous les carburants issus d'un produit d'origine végétale ou animale. De récentes publications font état du terme « d'agrocarburants » pour décrire les biocarburants.

condensables (eau, goudrons). Les températures de gazéification sont supérieures à 800°C et peuvent atteindre plus de 1300°C en fonction du procédé employé. Il est à noter que la gazéification est une réaction globalement endothermique. Les gaz produits peuvent être valorisés dans différents types d'applications comme par exemple le couplage avec un moteur à gaz pour la cogénération d'électricité et de chaleur (cas le plus courant), ou encore la production d'électricité à l'aide de turbines à vapeur. Ces gaz peuvent également être utilisés comme gaz de synthèse chimique (méthanol...) [26, 27] ou encore pour produire des biocarburants par synthèse Fischer-Tropsch (FsTp).

Il existe de nombreux types de réacteurs de gazéification : lits fixes, lits fluidisés (denses, circulants ou entraînés), procédés étagés [26].

I.2.1.3 La combustion

La combustion du bois est une transformation en présence d'oxygène qui décompose de façon complète le matériau initial carboné en CO_2 et H_2O tout en libérant de l'énergie (il s'agit de l'énergie de combustion). L'agent oxydant employé est toujours de l'oxygène, principalement puisé dans l'air. Tout comme la gazéification, les températures de combustion sont supérieures à 800°C. Les réactions de combustion sont toujours exothermiques. La combustion fournit de la chaleur qui sera utilisée pour le chauffage urbain, la production de vapeur et par suite d'électricité [26].

En guise de bilan sur les voies de conversion thermochimique, le tableau I.4 précise pour chaque transformation les conditions en température et atmosphère ainsi que les produits obtenus.

Tableau I-4: Conditions opératoires des différentes transformations thermochimiques [26]

Transformations thermochimiques	Températures	Atmosphère	Produits
Pyrolyse	< 700°C	Inerte (absence d' O_2)	Solide carboné (charbon) + liquide (goudrons, huile de pyrolyse) + gaz
Gazéification	> 800°C	Gaz réactif Air, O_2 , CO_2 , H_2O , etc	Essentiellement mélange gazeux H_2 , CO , CO_2 et CH_4
Combustion	> 800°C	O_2 (air)	CO_2 + H_2O

I.2.2 La filière BtL (Biomass-to-Liquid) : description et points bloquants

I.2.2.1 Description de la filière

La filière BtL, en anglais Biomass-to-Liquid, est une voie thermochimique qui comporte une succession d'opérations visant à produire un biocarburant liquide, de substitution aux carburants fossiles, à partir de la biomasse lignocellulosique. Cette filière comporte plusieurs étapes (figure I.4) :

- le prétraitement de la biomasse;
- la gazéification;
- l'épuration du gaz de gazéification;
- le conditionnement en gaz de synthèse;
- la synthèse d'hydrocarbures.

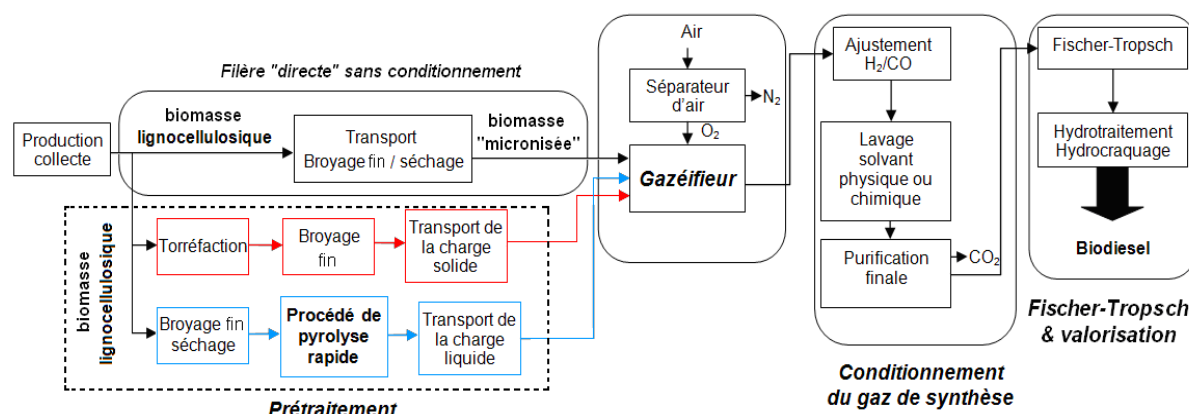


Figure I-4 : Schéma de la voie Biomass to Liquid, adapté de [28]

I.2.2.1.1 Le prétraitement/ conditionnement de la biomasse

La biomasse lignocellulosique peut être injectée directement dans le gazéifieur après avoir subi une série de prétraitements/ conditionnement. La première étape de conditionnement de la biomasse a pour objectif de transformer la ressource végétale en un matériau facilement injectable dans un gazéifieur. Il s'agit le plus souvent de transformations thermiques et mécaniques à travers des opérations de séchage et broyage. Il existe également d'autres voies de traitement thermique plus poussé : la pyrolyse rapide et la torréfaction (souvent complétée par le broyage) dont l'intérêt et le principe seront abordés plus loin.

I.2.2.1.2 La gazéification

Nous avons vu plus haut que la gazéification était destinée à produire un gaz dit de synthèse contenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Les technologies de gazéification peuvent se décliner en : lit fixe, lit fluidisé, lit entraîné, ou encore des variantes de ces trois principes. La technologie à lit (ou flux) entraîné (RFE) est aujourd'hui la plus pertinente pour des applications biocarburants en raison de la qualité des gaz produits.

Les principales caractéristiques d'une gazéification en RFE sont [29] : la température à l'intérieur du réacteur (1200 à 1300°C¹³ en moyenne), le temps de séjour de la charge (de l'ordre de la seconde), une forte pression dans le réacteur imposée par le procédé Fischer-Tropsch (FsTp) en aval (entre 30 et 80 bars).

Les contraintes sur la composition du gaz de synthèse sont plus exigeantes que pour la combustion directe. La production maximum de CO et H₂ est recherchée avec un ratio H₂/CO de l'ordre de 2, adapté à la synthèse FT de carburant [29]. Il faut de plus éliminer les impuretés (inorganiques, goudrons) qui engendrent de nombreux problèmes.

I.2.2.1.3 Épuration et conditionnement du gaz

L'épuration du gaz, en aval du procédé de gazéification, est nécessaire pour éliminer les produits indésirables tels que les goudrons et les inorganiques, et atteindre les spécifications des réacteurs de Fischer-Tropsch.

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

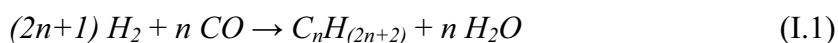
¹³ L'obtention d'un gaz de bonne qualité et non corrosif nécessite l'élimination des acides et des hydrocarbures lourds résultant de la thermolyse. Il faut pour cela porter ces produits aux environs de 1200-1300°C afin de réaliser leur dégradation thermique (craquage) ou effectuer vers 800-900°C une réaction catalysée qui permet d'éviter la fusion et la solidification des sels inorganiques constatées entre 900 et 1000°C.

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 aujourd'hui un enjeu technologique pour l'émergence industrielle des procédés de gazéification. Les inorganiques (alcalins, métaux lourds, composés chlorés, azotés et soufrés) peuvent, pour leur part, être partiellement éliminés par voie humide (lavage), ou bien par voie sèche.

Le conditionnement du gaz vise à obtenir le gaz de synthèse, c'est-à-dire un mélange ($H_2 + CO$) avec un ratio H_2/CO de l'ordre de 2. Dans ce but, le reformage à la vapeur du méthane et des autres hydrocarbures permet de maximiser la quantité d'hydrogène alors que la réaction du gaz à l'eau (water gas shift) permet d'optimiser le ratio H_2/CO . L'élimination du CO_2 par des techniques de séparation est réalisée afin de limiter la teneur en gaz inerte dans le gaz dont la présence limite l'efficacité de la synthèse et augmente les volumes des réacteurs en aval.

I.2.2.1.4 Fischer-Tropsch

La réaction de mise en œuvre du procédé de Fischer-Tropsch (FsTp) (relation (I.1)) tel que découvert par ses deux inventeurs est la suivante :



Cette réaction chimique nécessite l'utilisation de catalyseurs. Deux types de catalyseurs¹⁴ sont possibles soit à base de fer, soit à base de cobalt pour la production d'essence ou de base pour gazole et kérosène. Les produits ainsi obtenus sont exempts de soufre, azote et ammoniacque [30].

Le procédé FstP permet de produire du gazole et du kérosène à partir de CO et H_2 , qui peuvent être produits par gazéification. Ce procédé a déjà été démontré pour la production de carburants, à l'échelle industrielle¹⁵, à partir de gazéification de charbon fossile (CtL) ou de gaz naturel, reformage (GtL). A titre d'exemple, lors de l'embargo pétrolier pendant l'apartheid en Afrique du Sud, 40% du carburant consommé provenait du procédé FstP, CtL et GtL par Sasol. Ailleurs, le GtL est introduit par Shell dans des gazoles haute performance "V-Power" [31]. Des développements d'installations de gazéification de biomasse pour la production de biocarburants ont eu lieu à la fin des années 80 (à l'image de l'unité de démonstration ASCAB de Clamecy en France, ainsi qu'en Allemagne de l'est) [32]. Plus récemment Choren (Allemagne) a construit la première installation industrielle à Freiberg, et produit les premiers litres de "Sundiesel" en avril 2003 [31]. Le procédé FstP est l'application la plus prometteuse et viable économiquement car le diesel synthétique peut être utilisé dans les moteurs diesel habituels, en mélange ou pur, avec les réseaux de distribution existants.

La conversion FstP est un procédé performant en termes de rendement en masse (60 – 70 % m/m du gaz de synthèse converti), mais qui nécessite des investissements très lourds. Le rendement masse (équivalent pétrole/ biomasse sèche) est de l'ordre de 15 – 20 % m/m pour les procédés autothermiques, et peut monter à 50% m/m avec apport d'énergie extérieure [33].

¹⁴ Catalyseurs Fe ou Co supportés sur SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ... Les catalyseurs au fer sont moins actifs, sélectifs en oléfines et alcools, sensibles à la présence d'eau. Leur désactivation (oxydation du catalyseur, dépôt de coke) est plus rapide que celle du cobalt, mais leur coût est plus faible. La catalyse au cobalt permet la production de paraffines saturées allant du C_2 au C_{80} .

¹⁵ Installations de production : Sasol, Shell et Exxon pour ne citer qu'elles.

I.2.2.2 Points bloquants

I.2.2.2.1 Approvisionnement

La filière BtL bénéficie d'un retour d'expérience en gazéification et synthèse FsTp mais la démonstration de la faisabilité industrielle à grande échelle n'est pas encore complètement validée et implique en particulier la maîtrise de la chaîne d'approvisionnement de la ressource lignocellulosique. En effet, pour qu'une unité FsTp soit compétitive, on estime la capacité minimale de traitement de l'unité de gazéification à 3 millions de tonnes de biomasse par an (équivalente à une production de l'ordre de 10 000 barils/jours de gazole de synthèse). La biomasse étant une ressource géographiquement dispersée et énergétiquement peu concentrée, l'approvisionnement en ressources d'une telle unité devrait induire une aire de collecte importante.

I.2.2.2.2 Fischer-Tropsch

Le procédé FsTp n'est pas un point bloquant dans le sens où il est déjà bien maîtrisé lorsque les gaz ont la pureté requise. La présence des inorganiques est rédhibitoire dans une unité de synthèse FsTp. Les alcalins (Na, K), le soufre et le chlore constituent des poisons pour les catalyseurs de la synthèse FsTp [34]. Le potassium et le sodium réduisent fortement l'activité catalytique du cobalt ainsi que la sélectivité du CH₄ [35]. Or, les espèces mineures dominantes dans le gaz de synthèse réducteur sont HCl, H₂S mais également NaCl, KCl et ZnS [35] qui se condensent au-dessus de 400°C et provoquent des phénomènes de scorification et corrosion, comme peuvent le faire à pression élevée certaines espèces chlorées.

I.2.2.2.3 Épuration des gaz

La complexité d'élimination des goudrons (cf. paragraphe II.2.1.3) montre tout l'intérêt technique et économique de disposer d'une technologie de gazéification propre qui produirait peu ou pas de goudrons.

I.2.2.2.4 Technologies du gazéifieur

A haute température et haute pression la question de la tenue mécanique à la corrosion des parois du réacteur devient un enjeu primordial. En effet, les problèmes de corrosion et d'abrasion des structures métalliques des gazéifieurs existent essentiellement dans les zones de hautes températures¹⁶. Ces problèmes de corrosion sont directement liés à la présence d'inorganiques dans la biomasse de départ, et donc a fortiori dans la charge injectée dans le gazéifieur, puis dans le gaz de synthèse produit [36]. Ces espèces inorganiques tendent à se volatiliser aux hautes températures, et sont essentiellement caractérisées par certains métaux alcalins et alcalino-terreux (K, Na, Ca, Mg), des sulfures (H₂S), des chlorures (NaCl, KCl, HCl), et des composés phosphorés ou encore métaux lourds [37, 38]. Ces espèces peuvent se libérer sous forme de gaz ou vapeurs condensables. D'autres composés inorganiques, principalement le silicium et les alcalino-terreux, peuvent être libérés en tant que fines particules submicroniques. Ces dépôts se forment rapidement et contribuent à la détérioration du transfert de chaleur, et à l'augmentation de la corrosion. Les dépôts d'inorganiques réduisent l'efficacité des procédés de gazéification et conduisent à des réparations et arrêts fréquents et coûteux [39].

Si la tenue mécanique est assurée de manière classique, dans la majorité des cas par une double enveloppe, il existe deux voies pour protéger les parois contre la corrosion.

➤ Dans le cas d'une technologie à parois non refroidies, mais protégées par des réfractaires, la présence d'inorganiques est exclue. Seules sont acceptables les charges

¹⁶ Il s'agit typiquement des zones où se situe les dispositifs de filtration, tuyauteries ou encore les échangeurs...

liquides ne contenant plus de solide résiduel, ou faible teneur en matière minérale. Les teneurs maximales en cendres acceptables par les parois sont encore mal connues. En effet, on ne trouve pas ou peu de références mentionnant des spécifications précises par les constructeurs. La quantité de cendres doit être inférieure à 0,1 g/kg de charge entrante, soit 0,01% massique. Cette dernière valeur représente une estimation qui a été faite dans le cadre du projet ANR Précond'.

➤ Dans le cas d'une technologie à parois refroidies, les cendres sont nécessaires pour assurer leur protection (scorification). L'idée consiste à apporter ces cendres en utilisant comme charge un slurry. Cette solution permet d'augmenter le rendement énergétique global en valorisant le charbon de pyrolyse, mais ne résout pas le problème des inorganiques résiduels présents en phase gazeuse. L'introduction de fondants peut s'avérer de ce point de vue préférable pour assurer la protection des parois.

A titre d'exemple, voici un aperçu non exhaustif des principaux procédés utilisant une technologie RFE [40] et des technologies de parois différentes:

Le procédé SGP (Shell Gasification Process) : développé dans les années 1950 par la société Shell pour réaliser la gazéification de coupes pétrolières. Les applications en sont très diverses, allant de la production d'hydrogène et d'électricité en cogénération, jusqu'à la production de carburant de synthèse à partir de gaz naturel, sans oublier les applications chimiques très nombreuses (synthèse de méthanol, d'ammoniac). Ici l'injection de la charge se fait sous forme de slurry et les parois sont protégées par des réfractaires.

Le procédé Carbo V : développé par Choren Industrie, il a été conçu pour traiter des déchets de bois et autres produits agricoles en les valorisant sous forme de carburants de synthèse par la voie Fischer-Tropsch ou bien sous forme d'énergie électrique par voie de cogénération. Les parois sont protégées par des cendres fondues. Ici l'injecteur est a priori très spécifique au charbon et aux gaz permanents de pyrolyse.

I.2.2.3 Intérêt du préconditionnement : Choix de la pyrolyse rapide

Les procédés de conditionnement de la biomasse par pyrolyse rapide ou torréfaction font l'objet de nombreux travaux de R&D. Ces procédés ne sont pas encore tous industriels, certains font déjà l'objet de démonstrations pilotes en particuliers en Europe et en Amérique. En France, c'est par exemple le cas du projet BioTfuel. L'efficacité énergétique qui s'accompagne de la réduction des pertes en carbone est un élément essentiel de tels procédés.

La torréfaction consiste en un traitement thermique de la biomasse à 300 °C maximum, en l'absence d'oxygène et sous balayage d'azote. Elle permet de concentrer l'énergie dans le matériau et de rendre ce dernier plus facilement broyable pour une utilisation en poudre. Cette technique est intéressante car elle réduit les coûts de broyage de la biomasse. En revanche, la torréfaction reste un procédé qui manque de maturité (activité récente pour le Bois-Energie, en revanche ancienne pour le bois d'œuvre) de développement technologique. Il n'existe pas à l'heure actuelle de torréfacteur à l'échelle industrielle et pilote au niveau mondial. De plus, la conduite des procédés de torréfaction n'est pas évidente. En effet, des réactions exothermiques peuvent avoir lieu vers 300°C, lors du craquage de la cellulose.

La pyrolyse rapide, qui est plus avancée que la torréfaction en terme de R&D, offre quant à elle l'avantage de densifier le contenu énergétique de la biomasse (facteur 2 à 10 selon la ressource), sous forme liquide, tout en nivelant sa variabilité avec de bons rendements (masse/énergie) de transformation. Ce dernier prétraitement peut être réalisé sur un site centralisé de production du carburant de synthèse mais aussi sur des sites décentralisés au cœur des zones productrices de biomasse. Ces unités de préconditionnement locales

nécessitent des investissements peu coûteux. La biomasse est ainsi densifiée énergétiquement dès la récolte et avant son transport vers une unité centrale de gazéification.

Dans les deux cas de technologies de parois cité précédemment, il est obligatoire de microniser la charge¹⁷ (c'est-à-dire d'injecter sous pression la charge). L'intérêt d'injecter directement une charge liquide dans un RFE plutôt que de la biomasse est multiple :

- Facilité de stockage et transport des charges liquides (arguments économique et logistique);
- Forte densification énergétique de la biomasse (valoriser énergétiquement la biomasse, accroître son contenu énergétique par unité de volume);
- Facilité d'introduction de la charge dans le gazéifieur (atomisation et injection);
- Possibilité d'utiliser la charge liquide pour des unités de production d'énergie aussi bien à petite échelle qu'à grande échelle;
- L'injection directe de la biomasse nécessite un coût du broyage assez conséquent.

I.3 Pyrolyse rapide de la biomasse

Il est important de bien distinguer les processus fondamentaux primaires de pyrolyse (au sein de la particule solide), des procédés de pyrolyse (incluant l'ensemble des phénomènes intervenant notamment au sein du réacteur).

I.3.1 Processus primaires de pyrolyse

Ils incluent les différentes réactions primaires subies par la biomasse exposée à une densité de flux de chaleur externe donnée. Ses différents constituants subissent des transformations thermochimiques au sein de l'échantillon solide en donnant naissance à diverses espèces (solide, liquide et/ou gazeuse). Leurs concentrations, natures et vitesses de formation dépendent de nombreux paramètres. Il peut exister de fortes compétitions entre processus purement chimiques et de transfert (chaleur, matière) interne et externe à la particule. La distinction entre pyrolyse lente et rapide est souvent assez floue et peut reposer sur plusieurs critères possibles [41, 42].

I.3.1.1 Cinétiques de pyrolyse

Les premières études systématiques remontent au milieu du XIX^e siècle [43]. Depuis lors, des centaines de travaux ont été publiés notamment sur la nature des produits et sur les modèles cinétiques [44-51]. Aucun consensus n'est actuellement atteint du fait de la très grande complexité et variabilité des biomasses lignocellulosiques. C'est la raison pour laquelle les auteurs se sont surtout intéressés à la pyrolyse de la cellulose, composé le plus abondant et dont la structure est bien connue [52, 53]. Mais là encore aucun consensus n'est atteint [54]. Nombreux travaux ont été effectués en ATG sous de faibles vitesses de chauffage imposées et à des températures, correspondant à des conditions de pyrolyse lente. La validité de ces résultats dans des conditions de pyrolyse rapide n'a pas encore été montrée du fait des nombreuses difficultés de mesures expérimentales (réactions très rapides, températures de l'ordre ou supérieur à 500°C, petites particules en mouvement...). Il est généralement admis, notamment en conditions de pyrolyse rapide, que la cellulose commence par subir des processus de dépolymérisation donnant naissance à des espèces de courte durée de vie (Active cellulose, ILC¹⁸,...) sous forme solides, pâteuses ou liquides [52, 55-61]. Ces processus sont plus ou moins contrôlés selon les conditions opératoires. Ces espèces se décomposent alors

¹⁷ Ici le terme charge peut aussi bien signifier biomasse, ou charge liquide après pyrolyse rapide de la biomasse.

¹⁸ Intermediate Liquid Compound (composé liquide intermédiaire).

selon des mécanismes très complexes tels que déshydratation, dépolymérisation, réticulation qui donnent naissance à des gaz, vapeurs, charbon.

Les mécanismes proposés pour les autres principaux constituants (lignine, hémicellulose) sont beaucoup plus rares [62, 63].

La condensation des vapeurs produites par chacun de ces trois constituants aboutit aux huiles de pyrolyse. De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer le comportement cinétique d'une biomasse réelle à partir de ceux de ses principaux constituants. Mais des difficultés résultent de l'existence d'interactions interne entre cellulose, lignine et hémicellulose ainsi que d'effets catalytiques. Des simples lois d'addition ne sont souvent pas suffisantes et il est nécessaire de passer par des phases de modélisation [64].

De nombreuses études ont également été effectuées à partir d'expériences laboratoire directement sur biomasse réelle [65-67]. Les schémas cinétiques globaux sont souvent très simplifiés : la biomasse donne directement naissance aux trois phases (charbon, vapeur, gaz) selon trois mécanismes concurrents. Les résultats dépendent souvent du type de biomasse ainsi que des conditions opératoires. Ils sont malheureusement souvent utilisés pour la modélisation de réacteurs où les conditions thermiques diffèrent notablement de celles où ils ont été déterminés.

I.3.1.2 Influence des espèces inorganiques sur la pyrolyse primaire

Là encore de nombreux travaux ont été publiés depuis une quarantaine d'années tant sur la cellulose que sur des biomasses réelles [68-78]. L'influence catalytique de la présence des inorganiques a été étudiée le plus souvent par imprégnation préalable du solide par des sels minéraux, sur des biomasses réelles plus ou moins cendreuses (bois, paille) et aussi à partir de biomasses lavées (élimination partielle des inorganiques).

Les travaux disponibles dans la littérature montrent que la présence de sels alcalins et alcalino-terreux influence les réactions primaires de pyrolyse.

Pour ce qui concerne la cellulose, les travaux publiés montrent que l'on assiste tout d'abord à la catalyse de la voie de déshydratation par réticulation des chaînes de la cellulose (ce qui traduit un réseau de masse moléculaire plus élevée) ; puis intervient une étape d'ouverture des cycles et réaction de craquage (traduit par la formation de composés à faibles poids moléculaires). Ceci peut résulter en une diminution significative du rendement en liquides, et une production d'huiles de pyrolyse à forte teneur en eau, qui engendre une immiscibilité des phases liquides [79]. Il existe une forte relation entre la présence de substances ioniques et l'augmentation de la production d'hydroxyacétaldéhyde durant la pyrolyse rapide [60, 80-83].

Julien *et al.* [84] ont étudié l'influence de différents anions (SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^-) et ont trouvé que Cl^- et SO_4^{2-} avaient un impact significatif, permettant d'accélérer la formation d'hydroxyacétaldéhyde et réduit la formation de lévoglucosane. Il est à noter que ces effets sont moins drastiques que ceux reportés pour les cations.

Certains auteurs ont également mis en évidence l'influence des inorganiques sur les voies de décomposition de la cellulose en étudiant la composition des phases liquides et gazeuses. Il en ressort l'existence de réactions concurrentes à la formation de lévoglucosane : les réactions de fragmentation. Ces dernières aboutissent à la formation de l'hydroxyacétaldéhyde ainsi qu'à d'autres vapeurs organiques telles que le formaldéhyde, des cétones, l'acétaldéhyde, des gaz permanents (monoxyde de carbone principalement) et des dérivés du furfural.

Concernant la lignine, Britt *et al.* [85] suggèrent que les réactions primaires de pyrolyse auraient lieu entre radicaux libres qui proviennent de la rupture des liaisons éther et carbone-carbone qui se recombinent pour former des composés polyaromatiques et phénoliques de plus en plus condensés pour former par la suite du charbon. La présence de Na va privilégier les réactions de déshydratation, la déméthoxylation et la décarboxylation [86].

La présence de métaux de transition comme par exemple Zn^{2+} influence également la dégradation de la biomasse. En effet, $ZnCl_2$ catalyse les mécanismes primaires de dégradation [87], notamment en favorisant la déshydratation [88].

Dans le cas de biomasses réelles, la présence d'inorganiques influence de façon marquée les rendements en produits de pyrolyse, ces effets dépendent surtout du type de cation et moins de l'anion associé. De manière très générale, il a été démontré que la présence d'inorganiques dans la biomasse conduit à une baisse du rendement en vapeurs condensables (donc en huiles de pyrolyse) et une augmentation du rendement en charbon. Les rendements en gaz sont augmentés et leur composition est modifiée (augmentation par exemple des fractions de H_2 en présence de $ZnCl_2$) [71, 75, 76].

On peut résumer les points importants comme suit : La présence d'espèces inorganiques dans la biomasse influence les rendements des produits de pyrolyse, ces effets dépendent essentiellement du type de cation. Nous pouvons dire que plus la biomasse est riche en inorganique plus [71, 89, 90]:

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

I.3.2 Processus secondaires au sein du réacteur de pyrolyse

Les espèces primaires issues des particules en réaction subissent ensuite au sein du réacteur d'autres réactions secondaires, tertiaires,... consécutives et/ou concurrentes. Ces réactions peuvent avoir lieu en phase homogène (gaz, liquide) et/ou résulter d'interactions de type gaz-solide par exemple. L'importance de ces processus dépend des conditions imposées par le réacteur, notamment du temps de séjour et températures des phases concernées. Afin de maximiser la production d'huiles de pyrolyse, par condensation des vapeurs, il convient par exemple d'éviter les réactions de craquage, par trempe des effluents. Un ordre de grandeur du temps de séjour des vapeurs donné par la littérature est de 1 à 2 secondes [41, 42, 91]. Mais cette estimation dépend fortement de la température. D'autre part les cinétiques des processus de craquage sont encore mal connues dans la littérature.

Les inorganiques présents dans le réacteur peuvent également avoir une influence très importante sur le niveau de transformation des vapeurs primaires et donc sur les rendements et qualité des huiles de pyrolyse. Les inorganiques incluent ceux provenant de la pyrolyse primaire de la biomasse mais aussi d'autres espèces rajoutées et inhérentes au fonctionnement du réacteur (cf. partie I.5).

I.3.3 Revue des procédés de pyrolyse rapide existants

Durant ces vingt cinq dernières années de développement de la pyrolyse, de nombreux types de réacteurs ont été développés pour la mise en œuvre de la pyrolyse rapide de la biomasse de façon à s'orienter vers une maximisation de la production de produits liquides, tout en essayant de se conformer à un cahier des charges faisant intervenir divers paramètres (transfert de chaleur, coût de production, broyage éventuel...); toutes ces données sont

décrites de manière approfondie dans une étude publiée par Bridgwater et Peacocke [92] et également par Meier et Faix [93].

Pour imposer des densités de flux de chaleur externe élevées, un moyen de chauffage adéquat est nécessaire et il faut introduire la biomasse rapidement dans le réacteur. De ce fait, deux grands critères se détachent, le mode de transfert de l'énergie vers la particule et le mode d'alimentation du réacteur. On peut résumer le mode de chauffage à l'utilisation ou non d'un caloporteur. Quatre types de moyens de transfert existent : chauffage par matériau caloporteur, chauffage direct par contact à la paroi, chauffage par échange convectif avec un gaz, et chauffage par échanges radiatifs. Dans ce qui suit nous présenterons les principaux procédés [94].

I.3.3.1 Les procédés ablatifs, cyclones et vortex

Les réacteurs ablatifs sont conçus de telle sorte que la biomasse est chauffée par contact plus ou moins direct avec une paroi chaude du réacteur, de façon à en arracher les produits primaires liquides de décompositions du bois dès leur formation. L'une des particularités de ce type de réacteur est le mouvement relatif entre les particules et la paroi. L'avantage est de pouvoir utiliser des particules de grandes dimensions tout en conservant de bons transferts externes de chaleur et matière. L'inconvénient est qu'ils sont limités par la puissance thermique délivrée par le procédé.

La plupart des travaux exploratoires menés sur la pyrolyse ablative ont été réalisés par le NREL (USA) dans leurs réacteurs de type vortex, et par le CNRS à Nancy [94, 95, 96]. Le CNRS LRGP de Nancy dispose d'un pilote de laboratoire [97,98] (cf. figure I.5 (c)) (cette fois-ci la paroi est fixe). Ce système permet une production majoritaire de liquides ou gaz selon les conditions opératoires. Ndiaye, Lédé et Broust [94, 95, 97] ont obtenu jusqu'à 75% de liquides vers 650°C, les liquides étant piégés par trempe en aval du réacteur. Le réacteur cyclone est un type de réacteur vortex. Le procédé Pyros [40,99, 100] met en œuvre un réacteur cyclone et un séparateur rotatif de particules qui assure une filtration des gaz à chaud. Au Pays-Bas, l'université de Twente dispose d'une unité pilote fonctionnant à 30 kg/h.

Le procédé ablatif a été repris et extrapolé à l'état de plateforme d'essai industriel en Allemagne (procédé Pytec, capacité 250 kg/h) [101]. L'équipe de Bridgwater à Aston University possède un banc d'essai de pyrolyse ablative (cf. Figure I.5 (a)).

I.3.3.2 Les procédés à cône rotatif

Le principe du cône rotatif situe ce procédé comme un intermédiaire entre un réacteur de type ablatif et un lit entraîné. Le mouvement rotatif des parois du cône assure le transport des particules vers l'extérieur, alors que le transfert thermique est assuré par du sable préchauffé et recyclé. Il s'agit d'un procédé complexe, inventé par l'université de Twente et développé par BTG [102] (cf. figure I.5 (b)). A l'heure actuelle, il existe une unité pilote de démonstration en Malaisie, d'une capacité de production de 8000 m³/an, utilisant des résidus agricoles [103].

I.3.3.3 Les procédés à double-vis

Il s'agit d'un lit entraîné, mais le transport est réalisé cette fois par une double-vis tournant entre 1 et 4 tours par seconde, et assurant un mélange mécanique entre le sable caloporteur et la biomasse (cf. figure I.5 (d)). Un des avantages est de limiter le gaz neutre de fluidisation. La technologie de pyrolyse flash par double-vis sans fin a été développée par la société allemande FzK. Il s'agit d'un procédé simple à mettre en œuvre et énergétiquement intéressant [104], néanmoins on ignore les possibilités d'extrapolation de ce type de réacteur [105-107].

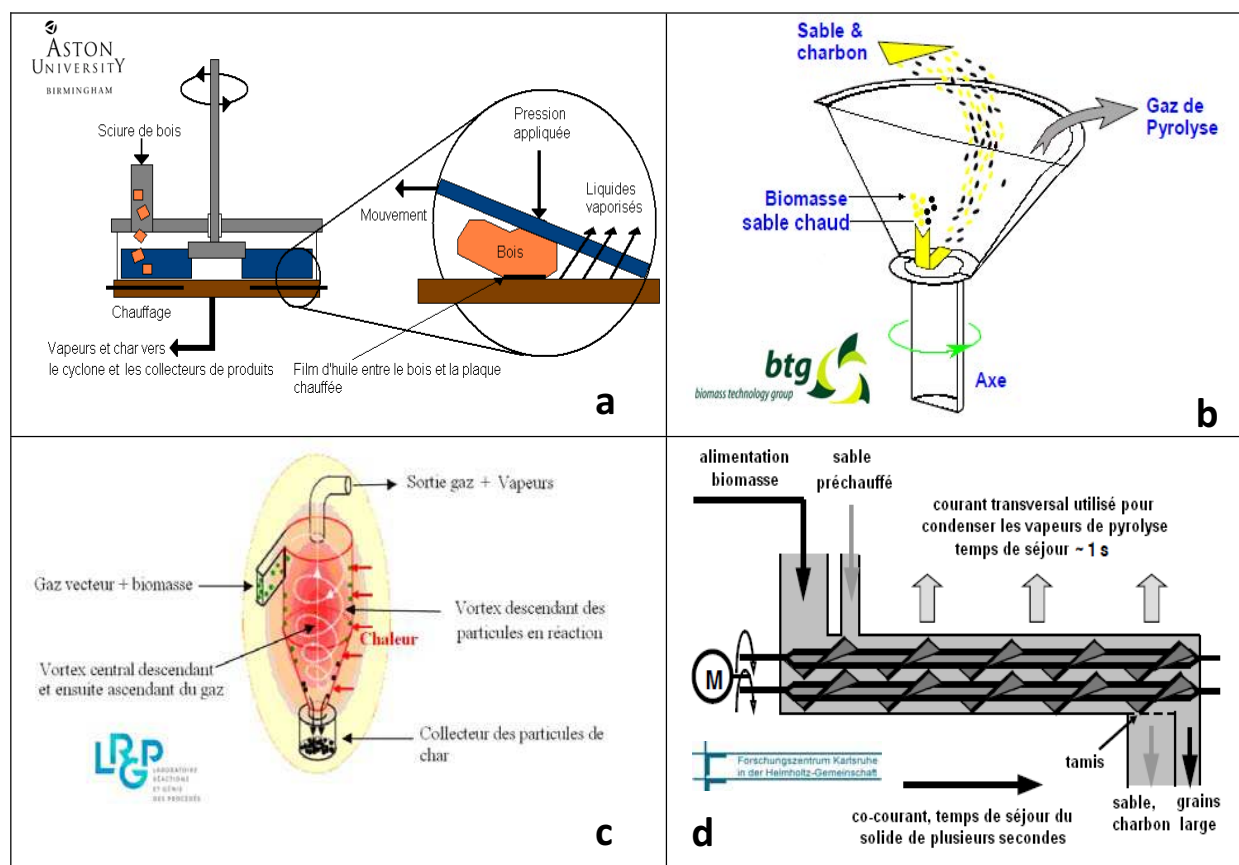


Figure I-5 : Illustration schématique des différents procédés technologiques de pyrolyse rapide (hors lit fluidisé) (a) pyrolyse ablative (Aston University) [92]; (b) réacteur à cône rotatif (BTG) [103]; (c) réacteur cyclone (LRGP) [94, 95, 97, 98]; (d) réacteur double-vis [108].

I.3.3.4 Le réacteur à lit fluidisé : potentialités et choix de ce réacteur

Il existe de nombreuses revues faisant l'état de l'art des procédés sur le lit fluidisé dans la littérature parmi elles on peut citer [92, 93, 109]. Dans la plupart des revues, on peut noter que les lits fluidisés représentent la technologie la plus développée, la seule raisonnablement simple et facilement extrapolable à échelle industrielle. Une autre particularité des réacteurs à lit fluidisé réside dans le fait qu'ils présentent une température homogène au sein du lit du fait d'un bon mélange des particules en régime fluidisé, contrairement aux réacteurs à lits fixes.

I.3.3.4.1 Définition et description du phénomène de fluidisation

Définition d'un lit fluidisé

Le lit fluidisé (LF) est un milieu diphasique constitué d'une phase dense qui est une émulsion¹⁹ gaz-particules, et d'une phase constituée par les bulles de gaz qui traversent l'émulsion (poches de gaz s'élevant dans la couche). Le gaz en excès par rapport au débit nécessaire à la mise en fluidisation passe dans la phase bulle. Les interactions entre ces deux phases confèrent au lit fluidisé l'essentiel de ses caractéristiques thermiques [110].

Description du phénomène de fluidisation

Le passage d'un courant ascendant de gaz à travers une couche de solides²⁰ entraîne une perte de charge due aux frottements du fluide sur lui-même et sur les parois du réacteur, aux frottements du fluide sur la surface des particules.

¹⁹ Région où le gaz est en contact intime avec le solide et la porosité et la vitesse du gaz sont égales aux valeurs de ces grandeurs à la vitesse minimale de fluidisation.

²⁰ Solides divisés au repos, type lit fixe.

En augmentant la vitesse du gaz, les forces de viscosité deviennent suffisantes pour équilibrer le poids des particules qui deviennent mobiles et se mettent en suspension. De ce fait la section de passage du fluide augmente²¹, la vitesse et les frottements diminuent, le système est stable. Les particules se comportent alors comme un fluide, la suspension reste homogène, sans apparition de bulles : la vitesse minimale de fluidisation U_{fm} est atteinte.

Plus on augmente la vitesse du courant, plus on observe une expansion du lit, fonction de U_{fm} , jusqu'à ce que la vitesse atteigne la vitesse minimale de bullage U_{bm} ²². Lorsque le diamètre des bulles est proche de celui du réacteur, on dit que l'on est en « régime de pistonage ». A des vitesses de fluidisation élevées, les particules sont entraînées par le gaz et s'échappent du réacteur, il s'agit du régime en « lit transporté » [111, 112].

I.3.3.4.2 Régimes de fluidisation

D'une manière générale, les lits fluidisés se caractérisent par deux régimes de fluidisation [113]: la fluidisation particulaire²³ (ou homogène), et la fluidisation agrégative²⁴ (ou hétérogène). Le diagramme de Reh (Figure I.6) présente les différents régimes de fluidisation du lit en fonction de la vitesse de fluidisation et du diamètre des particules utilisées. Ce diagramme fait également intervenir les classes de particules selon la classification de Baeyens et Geldart [114].

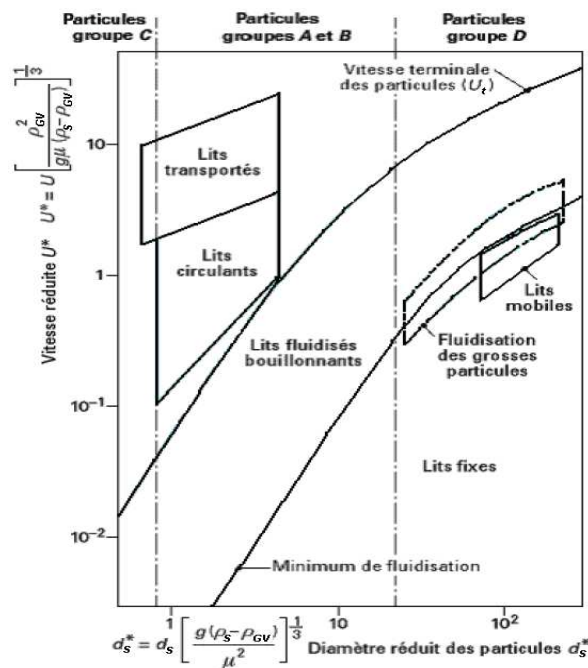


Figure I-6 : Régimes de fluidisation des particules selon le diagramme de Reh [114]

I.3.3.4.3 Détermination du coefficient de transfert lit-biomasse

La littérature [114, 115] propose plusieurs ordres de grandeurs de coefficient de transfert de chaleur paroi-LF ou encore des coefficients de transfert de chaleur entre le gaz et le solide. Dans notre cas nous nous focaliserons uniquement sur le transfert de chaleur lit/particule immergée.

²¹ Les particules solides s'éloignent légèrement les unes des autres.

²² Formation de bulles au sein du lit fluidisé. Cette fluidisation se rencontre surtout lorsque la fluidisation par un gaz est réalisée avec de très fines particules. La vitesse de fluidisation est inférieure à la vitesse de bullage.

²³ A l'échelle macroscopique le lit fluidisé est considéré comme homogène.

²⁴ Elle est caractérisée par une vitesse de fluidisation supérieure à la vitesse de bullage. Il y a apparition de bulles dans le lit. Ce régime couvre une plage de vitesse très importante.

Globalement, deux phénomènes contribuent au flux de chaleur reçu par la particule en surface : le transfert convectif global et le transfert par radiation. La corrélation de Ranz-Marshall (1952) (relation I.2) utilisée dans de nombreuses études [116, 117] donne une estimation grossière du flux de chaleur convectif reçu par la particule dans un lit fluidisé, par le biais du calcul du nombre de Nusselt Nu qui compare le transfert thermique par convection et le transfert par conduction. Cette corrélation fait intervenir le nombre de Reynolds particulaire Re_p , qui évalue le régime d'écoulement autour de la particule et le nombre de Prandlt Pr qui compare les transferts de quantité de mouvement associés aux forces visqueuses et aux transferts de chaleur. Les nombres adimensionnels qui figurent dans cette partie sont définis dans la nomenclature.

$$Nu = 2 + 0,55 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \quad (I.2)$$

Cette corrélation est valable pour un Reynolds particulaire compris entre 1 et 10000, et un Prandlt compris entre 0,6 et 400²⁵. Notons par ailleurs que des corrélations pour le transfert de plus larges particules (type charbon) dans des lits fluidisés ont également été développées [118, 119].

De nombreux calculs de coefficients de transfert convectif lit-biomasse sont recensés dans la littérature à travers différentes corrélations. Le Tableau I.5 présente des corrélations qui s'appuient sur des paramètres tels que le diamètre de particule de biomasse et de l'agent fluidifiant, le nombre d'Archimède Ar (qui caractérise le mouvement d'un corps dans un fluide), et ne prennent pas en compte le mouvement de la particule au sein du lit fluidisé, excepté la corrélation d'Agarwal [118].

Tableau I-5 : Corrélations de calculs de coefficient de transfert de chaleur entre le lit fluidisé et biomasse [120]

Référence	Corrélation	Domaine de validité
Baskakov [121]	$h = h_1 + (h_2 - h_1) e^{(-d_b / 4d_s)}$ (I.3)	
	$h_1 = (\lambda_{GV} / d_s) (0,85 Ar^{0,19} + 0,006 Ar^{1/2} Pr^{1/3})$ (I.4)	$d_b/d_s > 1$
	$h_2 = (\lambda_{GV} / d_s) (10 + 0,23 (Ar.Pr)^{1/3})$ (I.5)	
	$h = (\lambda_{GV} / d_s) (d_b / d_s)^{-0,257} (3,539 Ar^n f_T)$ (I.6)	
Prins [122]	$n = 0,105 (d_b / d_s)^{0,082}$ (I.7)	$10 < Ar < 20000,$
	$f_T = 0,844 + 0,0756 (T_s / 273)$ (I.8)	$3 < d_b/d_s < 200$
Agarwal [118]	$h = p' h_{pc,a} + (p - p') h_{pc,d} + p h_{gc} + (1 - p) h_{bub}$ (I.9)	se référer à [118, 120]

La technologie du LF présente un fort coefficient de transfert thermique global de l'ordre de 500 W.m⁻².K⁻¹ ²⁶, ce qui reste conforme aux ordres de grandeurs annoncés dans la littérature (480 à 700 W.m⁻².K). Notons que ce coefficient de transfert de chaleur est 4 à 10 fois plus élevé que celui des échangeurs fluide-fluide.

²⁵ Dans le cas d'un gaz $Pr = 0,7$

²⁶ La corrélation d'Agarwal est la plus appropriée à nos travaux en lit fluidisé (cf. Chapitre III).

I.3.3.5 Applications des lits fluidisés à la pyrolyse rapide

De nombreux travaux faisant appel au procédé de pyrolyse rapide en LF ont été répertoriés dans la littérature. La majeure partie des études a été réalisée en régime bouillonnant. Les différents résultats permettent d'apprécier l'influence de divers paramètres tels la température, le diamètre de particule, le temps de séjour, le débit d'alimentation ou encore le débit de gaz vecteur...A titre d'exemple, Scott *et al.* [123] définit une production maximale de liquides pour une plage de température comprise entre 475 et 525°C, avec la condition que le temps de séjour des vapeurs soit compris entre 0,2 et 0,6s. Les auteurs montrent également qu'il est possible d'obtenir un rendement en liquides équivalent que l'on travaille avec un réacteur à lit fluidisé profond « deep bed » à 450°C ou réacteur à lit fluidisé peu profond «shallow bed » à 500°C, tout en minimisant la consommation énergétique liée à la circulation du gaz vecteur. Luo *et al.* [124] utilisent un pilote à LF d'une capacité maximale de 3 kg/h, et obtiennent une maximisation de la production de liquide à 500°C. Ces résultats ont servi par la suite à la construction d'un pilote d'une capacité de 20 kg.h⁻¹.

On peut également citer un bon nombre de revues de littérature et résultats expérimentaux sur LF comme par exemple l'équipe néerlandaise de Van Swaaij [125] qui a travaillé sur un modèle prédictif d'une particule dans un LF, ou bien encore Peacocke qui a réalisé une étude comparative entre les produits de pyrolyse rapide ablative et en lit fluidisé de pyrolyse rapide [126]. On peut également citer les études suivantes [127-129].

Les réalisations industrielles en lits fluidisés denses ou bouillonnant ont été choisies par plusieurs industriels, notamment la société Dynamotive qui possède à l'heure actuelle des unités dont celle de Guelph (Ontario, Canada) d'une capacité de production de 200 t/jour. L'avantage de ce procédé est qu'il atteint des rendements élevés en huiles de pyrolyse (72% pour les bois durs, 65% pour les graminées). La figure I.7 présente le principe d'un pilote RTI Dynamotive fonctionnant avec un pyrolyseur du type lit fluidisé. En sortie du réacteur, un cyclone permet de séparer les solides des gaz permanents et vapeurs condensables, lesquelles sont refroidies dans une colonne de condensation. La condensation des vapeurs donne lieu à l'obtention d'une huile de pyrolyse dont nous discuterons dans la partie I.4. Cette huile est ensuite stockée dans un réservoir.

Les réacteurs à lits fluidisés circulants (LFC)²⁷ ont pour leur part été développés au niveau commercial par la société ENSYN (installations de 1-2 t.h⁻¹) [130].

Des unités pilotes²⁸ actuellement en activité ont été développées par les sociétés Union Fenosa [131], Dynamotive [132], Wellman [133] ou encore BTG.

²⁷ Le système est doté, en plus du lit, d'un dispositif de recirculation.

²⁸ Une quinzaine de dispositif de pyrolyse rapide répartis dans le monde.

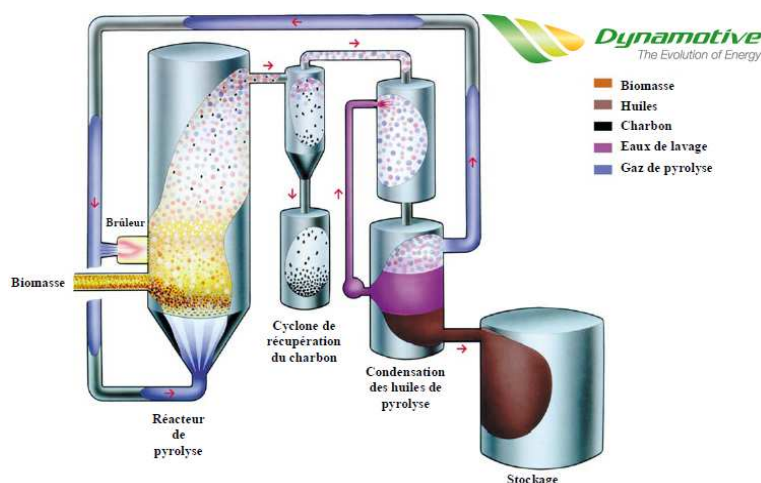


Figure I-7 : Schéma de principe du pilote Dynamotive, West Lorne, 4000 kg.h⁻¹ [134]

I.4 Les huiles de pyrolyse

I.4.1 Qu'est ce qu'une huile de pyrolyse?

Les huiles de pyrolyse sont des dispersions liquides pseudo-homogènes caractérisées par une couleur brune foncée et un dégagement de vapeurs âcres pouvant irriter les yeux après une période prolongée. Ces huiles de pyrolyse sont obtenues par condensation des vapeurs de pyrolyse rapide, après séparation plus ou moins efficace des particules de charbon. Le terme huiles de pyrolyse peut avoir plusieurs synonymes parmi lesquels les bio-huiles (bio-oils en anglais), ou encore les liquides pyrolytiques.

Les huiles de pyrolyse diffèrent significativement des carburants d'origine fossile aussi bien au niveau des propriétés physiques qu'en termes de composition chimique. Le tableau I.6 compare différentes caractéristiques physico-chimiques des huiles de pyrolyse aux carburants classiques.

Tableau I-6 : Caractéristiques des huiles de pyrolyse comparées aux carburants conventionnels

adapté de [32, 135]		Bois	Huile de pyrolyse	Gazole	Fioul lourd
Composition	% mass. sur base sèche C	50	48,5	86,3	86,1
	% mass. sur base sèche H	6	6,4	12,8	11,8
	% mass. sur base sèche O	44	42,5	<< 40	<< 40
	% mass. sur base sèche S	Nd	0 à 0,05	0,9	2,1
Éléments inorganiques totaux	% mass. sur base sèche	< 5	0,01 à 0,2	< 0,01	0,03
Masse volumique	kg.m ⁻³ à 15°C	550	1100 à 1300	850	960
Eau	% en masse	20 à 60	20 à 30	0,1	0,1
Viscosité	cSt à 50°C	Nd	13	2,5	350
Point d'inflammabilité	°C	Nd	40 à 110	70	100
PCI	MJ.kg ⁻¹	18	13 à 18	42,9	40,7

D'après le tableau I.6, nous pouvons dire que la composition élémentaire des huiles de pyrolyse, qui est en définitive très peu différente de la composition de la biomasse, montre que celles-ci sont fortement oxygénées, ce qui n'est pas le cas du gazole et du fioul lourd. Ainsi, les différences de propriétés physiques observées, notamment en termes de pouvoir

calorifique, peuvent être expliquées par la présence importante d'oxygène dans les huiles de pyrolyse. Ce point sera plus amplement détaillé en section I.4.3.2.

I.4.2 Caractéristiques chimiques des huiles de pyrolyse

Les huiles de pyrolyse peuvent être considérées comme étant des microémulsions dans lesquelles la phase continue est une solution aqueuse, constituée de produits issus de la décomposition de l'holocellulose, qui stabilise une phase discontinue, qui est essentiellement composée de macromolécules de lignine pyrolytique, à travers des mécanismes tel que les liaisons hydrogène [136]. La composition chimique exacte de chaque huile de pyrolyse dépend de la nature de l'essence de biomasse utilisée mais aussi des différents paramètres mis en jeu lors de la pyrolyse rapide [137], parmi lesquels on peut noter :

- La densité de flux de chaleur imposée à la particule ;
- La teneur en eau de l'essence utilisée ;
- Les profils de température des vapeurs de pyrolyse au sein du réacteur, et entre la sortie du réacteur jusqu'à la condensation des vapeurs ;
- L'efficacité du système de séparation charbon/gaz-vapeurs ;
- L'efficacité du système de refroidissement ;
- La durée de stockage des huiles de pyrolyse, ainsi que la température de stockage.

Plusieurs équipes ont travaillé sur la composition des huiles de pyrolyse qui contiennent plusieurs centaines de produits chimiques dans des proportions très variables [136]. Des bibliographies très détaillées sur la composition des huiles de pyrolyse ont été illustrées par Milne *et al.* [138], ou encore Oasmaa *et al.* [139] pour ne citer qu'eux.

Les principaux groupes chimiques qui constituent les huiles de pyrolyse sont : les acides, les esters, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les phénols, les sucres, les syringols, les guaïacols, les furanes, les alcènes, les aromatiques et autres composés azotés. Le composé chimique majoritaire, après l'eau, est l'hydroxyacétaldéhyde (10% mass.) ; il est suivi par les acides acétiques et formiques (respectivement $\approx 5\%$ mass. et $\approx 3\%$ mass.) qui sont responsables du caractère acide des bio-huiles (pH généralement compris entre 2 et 3) [138, 140]. Notons que les espèces oligomériques proviennent majoritairement de la lignine, mais aussi de la cellulose.

I.4.3 Propriétés physiques des huiles de pyrolyse

Les premiers travaux de recherche dans le domaine de l'analyse des propriétés physiques des huiles de pyrolyse ont été initiés dans les années 80 par deux grands laboratoires américains: le Pacific Northwest Laboratory (PNL) [141] et le National Renewable Energy Laboratory (NREL) [142]. Suite aux premiers résultats d'analyses, de nombreuses mises à jour ont été publiées notamment par Oasmaa *et al.* [143] et Diebold *et al.* [144]. Les propriétés importantes et caractéristiques physiques des huiles de pyrolyse sont résumées ci-dessous.

I.4.3.1 La teneur en eau

L'eau contenue dans les huiles de pyrolyse provient d'une part de l'humidité contenue dans le bois de départ, et d'autre part du produit de réactions de déshydratation durant la pyrolyse. Cette teneur varie de 15 à 30% massique (pour le bois) et dépend le plus souvent des conditions opératoires [95, 97]. A cette concentration l'eau est généralement miscible avec les composés oligomériques, dérivés de la lignine, du fait de l'effet de solubilisation des

autres composés polaires hydrophyliques²⁹, provenant pour la plupart de la décomposition des carbohydrates. La présence d'eau entraîne une baisse du pouvoir calorifique des huiles, en particulier le PCI et la température de flamme. La présence contribue également à l'augmentation du délai d'inflammation, et dans certains cas à la diminution de la vitesse de combustion à titre de comparaison avec les carburants diesel [145]. Toutefois, la présence d'eau permet de réduire la viscosité des huiles, ce qui est un avantage pour son transport (pompage et atomisation). Cela conduit à une baisse des émissions de NO_x [146].

I.4.3.2 La teneur en oxygène

La présence d'oxygène dans la composition des huiles est la raison principale pour laquelle on observe des différences dans les propriétés et comportements observés lors de la comparaison entre une huile de pyrolyse et un carburant hydrocarboné conventionnel. Cet oxygène est présent dans plus de 300 composés qui ont été identifiés dans les huiles. Le fait d'augmenter certains paramètres de pyrolyse (température, temps de séjour) permet de produire une huile à plus faible teneur en oxygène [146].

I.4.3.3 La teneur en insolubles

La teneur en insolubles (résidus solides de charbons avec parfois même présence de sable issu du lit fluidisé) dans les huiles de pyrolyse de bois est typiquement inférieur à 0,5% en masse, et de l'ordre de 1% en masse et plus pour les huiles ex-résidus agricoles. Cette quantité d'insolubles est directement liée à la nature de la charge de biomasse (essence, distribution granulométrique des particules), au type de procédé (lit fluidisé, lit entraîné, etc...), et à l'efficacité du système de séparation solide-gaz (cyclones ou autres technologies). Selon la durée de stockage de l'huile et sa densité, les insolubles peuvent aussi bien se trouver en surface qu'au fond de l'huile de pyrolyse. Ces insolubles provoquent plusieurs effets néfastes : encrassement et détérioration prématurée du système de pompage et buse d'injection des huiles de pyrolyse dans le cas d'une valorisation dans un gazéifieur [147, 148], forte émission de CO dans le cas d'une combustion des huiles de pyrolyse.

I.4.3.4 Viscosité des huiles

La viscosité des huiles de pyrolyse peut varier entre 35 et 1000 cP à 40°C. Elle dépend de la nature de la biomasse, des conditions opératoires du procédé, mais surtout de la collecte des composés à faible point d'ébullition [97, 146].

On peut diminuer la viscosité des huiles de pyrolyse en augmentant la température, ce qui permet à des huiles très visqueuses d'être plus facilement pompées après un préchauffage modéré. Un moyen d'abaisser la viscosité consiste à ajouter des solvants polaires [144].

I.4.3.5 Stabilité des huiles

L'intérêt initial de la pyrolyse rapide est le stockage possible des huiles, or des problèmes de stabilité ont été constatés. Le principal concerne l'augmentation lente et graduelle de la viscosité des huiles fraîches au cours du temps. Ceci intervient par l'intermédiaire de réactions de polymérisation entre les différents composés présents dans l'huile qui conduisent à la formation de molécules plus grosses [149]. Les inorganiques contribuent à la catalyse de ces réactions de polymérisation [89, 90]. A titre de comparaison, les carburants hydrocarbonés peuvent être stockés pendant une période pouvant aller jusqu'à six mois, alors que les huiles de pyrolyse semblent avoir une date de péremption de quelques semaines voire un mois tout au plus [146]. Le second problème concerne le changement de phase qui apparaît coïncidé avec l'augmentation de la viscosité (dû aux composés de masse

²⁹ Acides de faible masse moléculaire, alcools, hydroxyaldéhydes et cétones.

molaire importante tels que des goudrons, et paraffines). La production des huiles par pyrolyse rapide est un procédé qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Les huiles produites n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique. Cette instabilité thermique rend impossible toute distillation sur les huiles.

I.4.3.6 Corrosivité

Les huiles de pyrolyse contiennent des quantités importantes d'acides organiques³⁰ qui conduisent à un pH de l'ordre de 2 à 3 [97, 139, 145]. Pour cette raison les huiles sont corrosives pour la plupart des matières comme par exemple l'acier ordinaire ou l'aluminium [150]. Elles sont essentiellement non-corrosives pour les aciers inoxydables.

I.4.3.7 Masse volumique

La masse volumique des huiles de pyrolyse est typiquement comprise entre 1200 et 1300 kg.m⁻³. Elle est très élevée comparée à celle des combustibles fossiles qui est de l'ordre de 850 kg.m⁻³. Cela signifie que les huiles de pyrolyse contiennent environ 42% de l'énergie contenue dans un combustible sur une base massique, contre 61% sur une base volumétrique. Cette originalité, ajoutée à un pouvoir calorifique plus faible que celui des combustibles fossiles, a des conséquences intrinsèquement liées au dimensionnement des unités de pyrolyse ainsi que sur le choix des équipements à utiliser. La masse volumique des huiles de pyrolyse est fonction de sa teneur globale en eau.

I.4.3.8 Impacts des polluants inorganiques sur les huiles de pyrolyse

A ce stade ce qui est important de retenir est que plus il y a d'inorganiques dans la biomasse plus :

- L'huile de pyrolyse produite est visqueuse ;
- L'huile de pyrolyse produite présente une tendance accrue à la démixtion et une forte corrosivité ;
- L'huile de pyrolyse est instable, c'est-à-dire qu'elle aura tendance à se polymériser³¹.

Il apparaît donc essentiel de minimiser la teneur en inorganiques dans les huiles de pyrolyse et ce dès la phase de production.

I.5 Les polluants inorganiques

I.5.1 Spéciation chimique des inorganiques dans la biomasse

Afin de comprendre la distribution des inorganiques dans les différents produits de pyrolyse, il est essentiel de connaître dans un premier temps la spéciation³² des inorganiques ainsi que leurs concentrations respectives dans la biomasse lignocellulosique. Il est assez aisé de connaître la composition en inorganiques totaux d'une biomasse donnée ; en revanche la spéciation des constituants inorganiques de la biomasse reste plus difficile à déterminer.

La littérature renseigne sur la plupart des inorganiques. Par la suite, seront présentés brièvement des inorganiques que l'on qualifiera de "mineurs" (Fe, P, Al, Mn), c'est-à-dire ceux qui n'ont pas d'impact direct avec la suite de nos travaux, et les espèces inorganiques

³⁰ Souvent acides acétique et formique.

³¹ En raison du rôle catalytique justifié précédemment ainsi que dans le chapitre III.

³² En chimie, la spéciation ou « spéciation chimique » d'un élément désigne la distinction entre les différentes formes de liaisons possibles de cet élément dans un environnement donné.

qualifiées de "réduisant" (K, Na, Mg, Ca, et dans une moindre mesure Cl et S) qui causent des problèmes dans la filière BtL et dont nous détaillerons la spéciation.

Tout d'abord, les inorganiques présents dans la plupart des ressources lignocellulosiques peuvent être regroupés en deux genres: les inorganiques qui sont inhérents à la biomasse, et ceux qui sont étrangers à la biomasse.

Inorganiques étrangers à la biomasse

La biomasse est généralement contaminée par le sol et d'autres matières qui se retrouvent mélangées lors de sa collecte et de son stockage. C'est le cas de la silice³³. Des études comparative sur un réacteur à lit entraîné, avec et sans utilisation de sable, ont permis de montrer qu'il existait une contamination des huiles de pyrolyse en termes de teneur en Si (facteur 3) [139, 145].

Inorganiques inhérents à la biomasse

Ils existent au sein de la structure organique de la biomasse. Ils sont pour la plupart associées à l'oxygène, au soufre et à l'azote présents dans les groupes fonctionnels. Ces groupes fonctionnels assurent aux inorganiques des sites adéquats sur lesquels ils sont chimiquement associés sous forme de cations ou chélates [151, 152]. La biomasse est relativement riche en groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et une part significative des matières inorganiques se retrouve sous cette forme oxydée dans les cendres de bois. Il est également possible que des espèces inorganiques soient présentes sous forme de très fines particules au sein même de la structure organique de certains biocombustibles.

Bryers résume dans une revue [153] la composition, la nature et la forme des inorganiques présents dans les combustibles lignocellulosiques. Il indique que le soufre apparaît sous deux formes : en tant que sels de sulfates, ou en tant que soufre réduit dans divers composés organiques. De la même manière le chlore est présent sous forme de sels (chlorures). Les métaux tels que le calcium, le magnésium, le fer, le sodium, l'aluminium ou encore le potassium se présentent sous forme de cations. Ces derniers sont présents dans la biomasse en tant que sels minéraux ou sels précipités, et peuvent se retrouver en solution en tant que ions libres ou sous forme de complexes. Les ions métalliques peuvent également se retrouver organiquement liés aux fibres de la biomasse.

Werkelin *et al.* [154] ont réalisé des travaux qui ont conduit à déterminer la concentration des inorganiques dans différentes biomasses, ainsi que la façon dont ils y sont liés. Ces travaux consistaient en l'analyse de fractionnement chimique³⁴ i.e. des lavages séquentiels avec H₂O, NH₄Ac(aq), et HCl(aq) appliqués à quatre essences différentes telles que l'épicéa, le pin, le bouleau ou encore le tremble. D'après cette étude, les auteurs définissent trois types de liaisons possibles. Le premier type de liaison consiste à dire que les inorganiques se retrouvent liés à la biomasse sous forme de sels solubles dans l'eau. En effet, le chlore, le phosphore et le soufre (respectivement 100%³⁵, 75% et 25% de l'inventaire en inorganiques totaux de la biomasse) se retrouvent sous forme de sels de potassium solubles dans l'eau, du type KCl, KH₂PO₄ et K₂SO₄. Il existerait également des liaisons entre atomes de nature essentiellement ionique, type cristaux ioniques. Par exemple, les auteurs montrent que 70% du calcium total se trouve sous forme d'oxalates de calcium (CaC₂O₄). Enfin, le troisième type de liaison avec la biomasse serait de type organique. La fraction majoritaire serait dispersée sous forme d'ions échangeables avec des groupes anioniques dans la matrice

³³ Dans le cas où le sable constitue l'agent fluidifiant d'un lit fluidisé.

³⁴ Chemical fractionation analysis CFA, en anglais.

³⁵ % massique. Masse d'élément inorganique j donné que l'on retrouve sous forme solubles dans l'eau rapporté à la masse d'élément inorganique j initialement présent dans la biomasse (toute spéciation confondue).

de la biomasse (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+}), et une faible fraction pourrait se présenter sous forme dissoute avec des anions organiques.

Les travaux de Korbée *et al.* [151] aboutissent aussi à trois catégories de liaisons possibles. Ils trouvent que les métaux alcalins, Mg, S et Cl ont tendance à être largement présents sous forme soluble dans l'eau (en tant que sels, ou forme ionique libre). Le calcium peut se présenter sous diverses formes : sous forme précipitée (en tant que composé pur, amorphe ou cristallin), c'est le cas de l'oxalate de calcium, ou bien organiquement lié (par des liaisons covalentes ou ioniques avec les tissus cellulaires), c'est le cas du pectate de calcium. Toutefois, il faut noter que le calcium lié organiquement se trouve en faible quantité ($< 3\%$ du calcium total) comparé à la forme cristalline (30 à 85% du calcium total). La thèse de l'existence de liaisons entre atomes de nature essentiellement ionique est corroborée par plusieurs chercheurs [152-157] qui indiquent que le calcium aurait effectivement tendance à se trouver sous formes d'oxalates, insolubles dans l'eau mais solubles dans des acides. Typiquement, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont peu mobiles et fortement attachés à la paroi cellulaire. Les carboxylates, résultants de l'oxydation des alcools secondaires des celluloses, fixent les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , les associant ainsi aux pectines et à la cellulose [71].

Les ions des sels sont répartis dans la paroi cellulaire, le cytoplasme et la vacuole [158, 159]. Certains ions comme K^+ , Cl^- et Na^+ sont très mobiles et circulent entre les compartiments de la cellule. Les anions se trouvent dans la vacuole et principalement dans le cytoplasme (Cl^- , NO_3^- , anions organiques, malates...). L'ion K^+ est surconcentré dans le cytoplasme. Il est deux à quatre fois moins présent dans la vacuole (où sa charge est équilibrée par des anions nitrate, malate, chlorure ou des acides organiques) [71].

Sutcliffe *et al.* indiquent dans [155] que le potassium est majoritairement présent en solution aqueuse, dans les vacuoles de la biomasse, et n'est un constituant d'aucune structure organique, bien qu'il soit un constituant actif dans de nombreuses enzymes. Il peut également être associé aux nitrates dans les vacuoles. Ces informations confortent celles présentées dans [71, 152, 154]. Il étudie également le cas du sodium et montre que cet élément semble fonctionner principalement comme un substituant du potassium [155], bien qu'il soit présent en faible teneur. Selon Sutcliffe, sodium et potassium sembleraient se comporter de manière similaire lorsqu'ils sont liés organiquement à la biomasse ; cette interprétation est également rapportée par French *et al.* dans [160]. Une forte concentration en sodium dans la biomasse coïncide le plus souvent avec une forte teneur en chlore, ce qui implique une présence importante de chlorure de sodium dans la biomasse [160]. D'après Sutcliffe *et al.* [155], le chlore semble être un élément qui facilite la mobilité de plusieurs composés inorganiques, en particulier le potassium. Le chlore existe en tant que chlorure libre [155]. Dans la plupart des cas, le chlore joue un rôle de navette facilitant ainsi le transport des alcalins depuis le combustible jusqu'à la surface des chars où les alcalins forment souvent des sulfates.

Conclusion Différentes études montrent qu'il est possible d'établir la spéciation des inorganiques dans la biomasse lignocellulosique. La synthèse des travaux de recherche publié met en avant trois types de liaisons possibles : ionique essentiellement (sels minéraux), atome-atome et organique liée aux fibres de la biomasse.

I.5.2 Transformations minérales et réactions chimiques

Les transformations minérales et réactions chimiques clés qui peuvent intervenir dans les procédés de conversions thermochimiques (gazéification et combustion), à un degré plus ou moins avancé et en fonction des températures de réaction, sont énumérées ci-dessous [38].

À titre de comparaison avec les procédés de combustion et gazéification, le comportement des espèces inorganiques associées à la biomasse est peu connu dans les procédés de pyrolyse.

- La fusion partielle ou totale des particules de silicium, et les interactions avec d'autres espèces inorganiques pour former principalement des silicates alcalins et des silicates alcalino-terreux ;
- La déshydroxylation et fusion (partielle ou totale) des aluminosilicates ;
- La décomposition des carbonates, oxalates, chlorures et autres sels inorganiques pour former généralement des oxydes ou sulfates ;
- La volatilisation des métaux alcalins, phosphates et certains métaux lourds pour former des vapeurs condensables et des fumées submicroniques ;
- La fragmentation des particules minérales par chocs thermiques et le dégagement rapide d'espèces gazeuse issues des particules ;
- La coalescence de particules inorganiques internes.

Il existe des schémas réactionnels, dans la littérature, qui décrivent la génération des inorganiques provenant de biomasse dans les procédés thermiques industriels, à savoir :

- Les réacteurs de combustion type brûleur à grille, lit fluidisé et brûleurs à combustible pulvérisé ;
- Les réacteurs de co-combustion de biomasse avec du charbon minéral dans les brûleurs à charbons pulvérisés ;
- Les réacteurs de gazéification à lit fixe, lit fluidisé, et lit entraîné.

I.5.3 Inorganiques et pyrolyse de la biomasse

A l'heure actuelle, il existe peu d'études fondamentales à l'échelle laboratoire, en comparaison à la gazéification et combustion, sur le dégagement des inorganiques dans les conditions de pyrolyse de biomasse.

Olsson *et al.* [161] ont illustré le comportement du potassium dans des conditions de pyrolyse d'échantillons de paille de blé, et de cendres de paille de blé dans une gamme de température allant de 100 à 980°C. Les auteurs ont mis en évidence qu'une très faible fraction, non quantifiée dans la publication, du potassium, issue de la paille, se dégage entre 180 et 500°C, alors que pour l'échantillon de cendres de paille le potassium n'a pas été détecté en-dessous de 500°C. Ils ont également trouvé que la teneur en chlore de la paille avait un impact sur la génération de potassium au-dessus de 500°C, mais pas en-dessous. Le dégagement de potassium aux basses températures a été attribué à la décomposition de la structure organique de la paille plutôt qu'à des émissions par volatilisation du potassium.

Jensen *et al.* [162] ont travaillé sur le dégagement de potassium et chlore durant la pyrolyse de paille. Les auteurs résument les résultats du comportement du chlore et potassium en s'appuyant sur leurs expériences.

Dans la gamme de température 200-400°C, le potassium et le chlore se dégagent de la matrice organique, et sont transférés vers la phase liquide (goudrons). Le chlore se dégage également sous forme de HCl ou réagit avec le potassium et d'autres espèces à la surface des particules de charbon. Le potassium peut être lié à la phase solide en tant que particules de KCl et K₂CO₃, ou associé aux groupes fonctionnels de la matrice de charbon, comme par exemple des acides carboxyliques ou des phénoxydes. Entre 400-700°C, il se dégage très peu de chlore et potassium vers la phase gazeuse. Comme les groupes carboxyliques ne sont pas stables dans cette gamme de température, le potassium retenu existe vraisemblablement en

tant que phénoxydes et/ou associé à d'autres groupes fonctionnels plus stables. Au-delà de 700°C, le KCl est volatil, et K_2CO_3 se décompose. Le potassium peut réagir avec le silicium pour former des silicates de potassium. Il peut également se libérer sous forme de KOH ou en tant qu'atomes libres de potassium.

Conclusion Les travaux [161, 162] se complètent en termes de tendances générales aux températures allant de 180 à 500°C, et vont dans le même sens dans la mesure où ils proposent une description assez complète du comportement du potassium et du chlore dans des dispositifs de pyrolyse à l'échelle laboratoire. L'influence de la température de réaction est citée pour expliquer les différentes étapes de transformation minérales et réactions chimiques. Il est également important de rappeler qu'il s'agit d'expériences réalisées en ATG qui reflètent les transformations minérales qui ont lieu dans le cadre d'une pyrolyse lente.

I.5.4 Spéciation chimiques des espèces inorganiques dans les produits de pyrolyse

I.5.4.1 Cas des produits solides

La caractérisation des surfaces de charbons de bois est un sujet étudié par de nombreux chercheurs. Globalement, les résultats montrent que la biomasse soumise à des flux de chaleurs très élevés passe par un état de transition vitreuse [59], avant de former un composé liquide intermédiaire [57] avec formation de bulles et de poches suggérant ainsi un dégagement de composés volatils [64, 163-165]. On aboutit finalement à une structure poreuse de carbone. Dans des conditions moins sévères, la biomasse ne passerait que par un état plus ou moins pâteux. Dans ce cas, le charbon garde globalement la structure initiale de la biomasse. Comment les inorganiques sont-ils liés aux produits solides de pyrolyse ? Autrement dit quelle est leur spéciation dans les charbons ?

Jarvis *et al.* [166] ont fait des études sur la conversion thermochimique du chêne blanc dans un réacteur à lit entraîné. Les charbons de pyrolyse sont analysés par microscopie électronique. Ils montrent qu'à 450°C, la structure interne des charbons conserve l'ossature originale des tissus cellulaires de la biomasse avec des parois plus fines. En première approximation, ce résultat indique que des inorganiques pourraient être présents sous forme d'ions métalliques dans les charbons.

Jensen *et al.* [162, 167] ont réussi à décrire la spéciation du potassium. Leurs travaux portent sur l'analyse de charbons de paille pyrolysés (rampe de température de 50°C/s, temps de séjour de l'ordre de 15 minutes) au microscope électronique à balayage (MEB). Dans leurs résultats ils montrent que le potassium est à la fois réparti dans la matrice organique du charbon de paille (micropores) mais aussi sous forme de dépôts de particules de KCl et K_2CO_3 en surface du charbon (macropores). En parallèle, ils confirment leurs résultats en analysant les charbons par analyse EDX et retrouvent des dépôts de particules de même nature ainsi que du SiO_2 . Ces résultats sont corroborés par ceux de Kohler [64] et Authier [165] qui ont souligné la présence de sels inorganiques en surface des charbons observés au MEB couplé à une microanalyse aux rayons X.

Ganga Devi et Kannan [168] ont également étudié la spéciation des inorganiques dans les charbons de pyrolyse. Les charbons produits par la pyrolyse de cellulose (carboxyméthyle cellulose CMC) entre 300 et 1000°C ont été analysés par diffraction au rayon-X (XRD). Les auteurs discutent des résultats des transformations des espèces métalliques, et annoncent : lors de la pyrolyse, la cellulose subit une décarboxylation, relâchant les ions métalliques, lesquels se transforment partiellement en carbonates/hydroxydes via des réactions avec le dioxyde de carbone et l'eau produits pendant la dégradation de la cellulose. Les métaux (alcalins,

alcalino-terreux, lourds) se trouveraient sous forme d'atomes ou combinés à des substrats carbonés pour former des carbures ou d'autres espèces catalytiques.

Conclusion Les études mentionnées ci-dessus permettent de tirer des conclusions par rapport à la présence des inorganiques dans les charbons de pyrolyse. Ces minéraux seraient répartis sous forme de sels en surface mais également combinés à des substrats carbonés au sein de la matrice du charbon.

I.5.4.2 Cas des produits liquides

Lors de la pyrolyse rapide de la biomasse, des vapeurs condensables sont créées. Nous avons vu qu'une trempe rapide de ces vapeurs permet de produire des huiles de pyrolyse. Durant la pyrolyse, les charbons sont entraînés avec les vapeurs organiques condensables puis dissociés des vapeurs à l'aide d'équipements de séparation plus ou moins efficaces. La séparation cyclone est le moyen le plus aisé de récupérer les charbons. Ceci dit les cyclones tendent à perdre de leur efficacité pour des particules de l'ordre de 10 μm [142]. Comment se retrouvent les inorganiques dans ces huiles de pyrolyse ? Par quels mécanismes ? Il existe des lacunes concernant les données disponibles sur ce sujet. Il est également difficile de dégager une tendance générale dans les conclusions des auteurs.

Agblevor *et al.* [169] ont déclaré que les composés inorganiques ne se volatilisent pas durant la pyrolyse rapide. Une fraction de ces inorganiques se retrouve dans des fines particules de charbons insolubles, non retenues par les cyclones séparateurs, et qui se trouvent dans les huiles. A titre d'exemple, les auteurs réalisent un bilan de matière sur les produits de pyrolyse, et ils trouvent que le potassium, initialement présent dans la biomasse, se concentre en quasi-totalité dans les charbons. D'après les auteurs, la phase liquide homogène des huiles de pyrolyse présenterait aussi une teneur en inorganiques. L'étude [169] menée par Agblevor *et al.* sur ce point reste assez floue, dans le sens où on ne sait pas exactement si la teneur en inorganiques dans la phase condensée est uniquement due à la présence de résidus insolubles de charbon ou s'il s'agit d'une teneur indépendante de la présence de charbons dans les huiles. Agblevor *et al.* se sont également penchés sur le cas de l'élément chlore [169]. Ils ont réalisé une filtration d'une huile de pyrolyse de switchgrass³⁶, pour laquelle ils ont constaté que la teneur en chlore était relativement stable (écart moyen de 200 mg de chlore/kg d'huile entre l'huile de pyrolyse initiale et l'huile filtrée). En revanche, la filtration a tendance à augmenter les équivalents de chlore par équivalent d'alcalins et alcalino-terreux, passant ainsi de 3,4 à 8,5. Ces résultats reflètent le fait que les inorganiques présents dans l'huile après filtration se présentent sous formes de chlorures, et le chlore se trouverait principalement dans la phase liquide homogène. Il est à noter que la présence des ions chlorures a un effet néfaste sur les plusieurs métaux, provoquant ainsi leur corrosion y compris les aciers inoxydables type SS304.

Oasmaa *et al.* [143] ont concentré leur attention sur la filtration d'huile de pyrolyse de chêne. Il s'avère que la teneur en calcium de l'huile initiale est réduite de 42%, après filtration à travers un filtre de 0,1 μm de diamètre de pore, alors que dans les mêmes conditions la teneur en potassium est seulement réduite de près de 9%. D'après leurs résultats, les auteurs proposent trois cas de figures sur la répartition des inorganiques dans l'huile de pyrolyse : en premier lieu, les inorganiques sont associés à des fines particules submicroniques de charbons (inférieur à 0,1 μm); deuxièmement les inorganiques sont dissouts par les acides présents dans les huiles de pyrolyse ; ou bien encore ils sont présents en solution dans la phase liquide homogène.

³⁶ Il s'agit d'une biomasse herbacée.

De la même manière Diebold [140] a vérifié que les inorganiques se concentrent en majorité dans les solides, en comparant la teneur en inorganiques dans une huile de pyrolyse à celle de résidus de charbons issus de la filtration³⁷ de l'huile de pyrolyse. Il montre que la teneur en inorganiques totaux de l'huile de pyrolyse a été diminuée de 20 à 50% après filtration. Ce résultat peut être interprété de deux manières : soit les espèces inorganiques restantes dans l'huile de pyrolyse se trouvent sous forme de fines de charbons de diamètre inférieur à celui des pores du filtre, soit les inorganiques se trouvent en solution dans l'huile.

Elliott [145] a exploité différentes essences de biomasse afin d'étudier la nature et la forme des alcalins au sein des huiles de pyrolyse. Sa démarche consiste à séparer les différentes phases qui constituent l'huile de pyrolyse afin de déterminer les sites de présence des alcalins au sein de l'huile. Différentes techniques de séparation de phase sont entreprises parmi lesquelles : la centrifugation, la filtration ou encore l'addition d'eau. Les résultats obtenus confirment la présence d'inorganiques majoritaires dans les fines particules de charbons insolubles. Il montre également que l'ajout d'eau pour séparer l'huile de pyrolyse en une phase aqueuse et une phase goudron n'entraîne pas de séparation nette, mais permet tout de même de distinguer ces phases. Après addition d'eau dans l'huile de pyrolyse et analyse des deux phases, il trouve que la plupart des espèces inorganiques (Ca, Mg, S, Si) se retrouvent dans la phase goudron de l'huile. A titre d'exemple, la concentration en Ca est de 20 mg de Ca/kg de phase aqueuse, alors qu'elle est de l'ordre de 102 mg de Ca/kg de phase goudron. L'espèce K est majoritairement répandue dans la phase aqueuse. Elliott interprète ce résultat par rapport à la nature chimique de K dans la biomasse ; K étant typiquement soluble dans l'eau, cet élément aura tendance à se transférer plus aisément vers la phase aqueuse.

Conclusion Les différentes études se sont déjà intéressées aux formes que présentent les espèces inorganiques dans les huiles de pyrolyse. Néanmoins il est encore mal établi si les inorganiques contenus dans une huile de pyrolyse, telle que produite dans un procédé, sont en fait contenus dans la matrice solide des fines particules de charbons ou bien sous formes dissoutes dans la phase liquide, ou bien les deux cas. Il serait intéressant d'éclaircir cet antagonisme entre résidus solides et phase liquide qui permettra de mieux identifier les améliorations à apporter au procédé pour produire une huile de pyrolyse qui puisse répondre aux spécifications du RFE. Les études mentionnées ci-dessus ne permettent pas de comprendre encore par quel processus de transfert les inorganiques se retrouvent dans les huiles de pyrolyse, ou comment se dégagent les composés inorganiques durant la pyrolyse rapide ? Est-ce sous forme d'aérosols (dans des gouttelettes liquides et/ou fixés à des fines de charbons) ou de gaz condensables?

³⁷ Dilution à l'aide de méthanol, filtre de 2,5µm. Pas plus de précision sur la nature du filtre (sans cendres, papier ou nylon ?).

I.6 Positionnement et objectifs spécifiques de la thèse

Les inorganiques présents dans la biomasse suscitent un intérêt croissant dans la recherche scientifique, particulièrement sur les impacts qu'ils génèrent vis-à-vis de la valorisation des huiles de pyrolyse. D'après l'étude bibliographique, les alcalins (potassium, sodium) et alcalino-terreux (calcium, magnésium) ont été identifiés comme étant les espèces inorganiques d'une préoccupation importante au regard de l'utilisation des huiles de pyrolyse. Certes, ces espèces inorganiques présentes dans les huiles de pyrolyse, et a fortiori dans la biomasse de départ, ont des effets significatifs à plusieurs niveaux.

À l'échelle de l'unité de pyrolyse, ces inorganiques agissent sur les mécanismes de dégradation de la biomasse ainsi que sur les rendements en produits de pyrolyse. Du côté du gazéifieur, ils sont impliqués dans des phénomènes de corrosion et d'encrassement des parois métalliques des réacteurs. En ce qui concerne l'étape de synthèse Fischer-Tropsch, les alcalins se comportent comme des poisons de catalyseurs, engendrant ainsi de faibles rendements en carburant.

À l'échelle des huiles de pyrolyse, les inorganiques contribuent à faire accélérer le processus de vieillissement des huiles, notamment par des problèmes d'instabilité et d'augmentation de la viscosité des huiles. L'analyse bibliographique nous a également permis d'établir que les inorganiques sont localisés à divers endroits au sein de l'huile de pyrolyse. On les retrouve aussi bien dans les résidus solides que sous forme dissoute dans la phase liquide. Toutefois, les études mentionnées dans le chapitre I ne permettent pas de tirer des conclusions irrécusables relatives aux processus de transfert des inorganiques depuis la biomasse jusqu'aux huiles de pyrolyse. Il serait intéressant d'améliorer la compréhension de ces processus de transfert des inorganiques, en considérant en particulier les problématiques suivantes:

- Par quels processus physicochimiques, et avec quelle efficacité, se répartissent les inorganiques lors des processus primaires de pyrolyse dans le lit fluidisé, puis lors des phases de condensation aval ?
- Dans ces étapes énoncées précédemment, sous quelles formes chimiques existent ces inorganiques ?
- Sur l'ensemble des inorganiques présents dans une huile de pyrolyse, quelle est la fraction dissoute dans la phase liquide et celle maintenue dans la matrice des particules solides encore présente ? Existe-t-il un transfert entre les particules solides et la phase liquide ? comment est-il caractérisé ?
- Est-ce que ces fractions relatives évoluent au cours du temps de stockage ?

L'ossature de cette thèse s'articulera dans un premier temps sur une étude expérimentale de la pyrolyse de bois et de résidus agricoles au moyen de deux procédés complémentaires en termes de production d'huiles de pyrolyse, un réacteur lit fluidisé (LF) et un réacteur horizontal tubulaire (FT), ce dernier permettant une production d'huile de pyrolyse de faible teneur en résidus solides. Les deux procédés expérimentaux permettent de récupérer les différents produits de pyrolyse (solides, liquides, gaz) pour des bilans de matière et des bilans en inorganiques complets, établis au regard des conditions opératoires. Une des originalités de ces expériences réside dans le fait que l'on étudie la distribution des espèces inorganiques dans les huiles de pyrolyse selon deux approches expérimentales, aussi bien en LF qu'en FT. Afin de déterminer la distribution des inorganiques dans les huiles de pyrolyse, deux types de condensations sont utilisés pour fractionner et caractériser indépendamment les différentes

fractions (aérosols, vapeurs condensables) qui constituent les huiles de pyrolyse. Une étude paramétrique est menée en faisant varier la température du réacteur.

A notre connaissance, la compréhension du mécanisme de transfert des inorganiques au sein des huiles de pyrolyse entre les résidus solides et la phase liquide n'est pas clairement établie dans la littérature. C'est la raison pour laquelle dans un second temps, le Chapitre V portera sur des expériences de transfert d'inorganiques réalisées à l'aide d'un montage de laboratoire afin de caractériser le transfert des différentes espèces inorganiques entre des charbons de pyrolyse et une phase liquide homogène. Après identification des phénomènes de transfert mis en jeu, le comportement d'extraction des espèces inorganiques sera modélisé dans le cas d'un transfert au sein d'une huile de pyrolyse. L'ensemble du travail effectué dans cette thèse permettra de proposer des solutions afin de produire des huiles de pyrolyse de qualité qui répondent aux spécifications du gazéifieur.

Nomenclature – chapitre I

Lettres latines

A		groupe relatif à la classification de Baeyens et Geldart
B		groupe relatif à la classification de Baeyens et Geldart
C		groupe relatif à la classification de Baeyens et Geldart
D		groupe relatif à la classification de Baeyens et Geldart
d	m	diamètre
f		paramètre tel que défini par la relation (I.8)
g	m. s ⁻²	accélération gravitationnelle
h	W.m ⁻² .K ⁻¹	coefficient de transfert thermique
n		paramètre tel que défini par la relation (I.7)
p		probabilité que la particule se trouve dans la phase émulsion
T	K	température
U	m. s ⁻¹	vitesse

Lettre grecque

λ	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	conductivité thermique
μ	Pa.s	viscosité dynamique
ρ	kg.m ⁻³	masse volumique

Indices

l	relatif au coefficient de transfert thermique, relation (I.4)
2	relatif au coefficient de transfert thermique, relation (I.5)
b	biomasse
bm	minimum de bullage
bub	bullage
fm	minimum de fluidisation
gc	gaz convection
GV	gaz vecteur, le fluide
pc, a	particule convection, ‘active’ particule
pc, d	particule convection, down
s	particule de sable
t	relatif à la vitesse terminale des particules

T température

Exposant

$*$ réduit

Abréviations

<i>ACV</i>	Analyse du Cycle de Vie
<i>ATG</i>	Analyse Thermogravimétrique
<i>BtL</i>	Biomass to Liquid
<i>CFA</i>	Chemical Fractionation Analysis
<i>CMC</i>	Carboxyméthyle cellulose
<i>CtL</i>	Coal to Liquid
<i>EDX</i>	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
<i>FT</i>	Four Tubulaire
<i>FsTp</i>	Fischer-Tropsch
<i>FzK</i>	ForschungsZentrum Karlsruhe
<i>GtL</i>	Gas to Liquid
<i>ILC</i>	Intermediate Liquid Compound
<i>LF</i>	Lit Fluidisé
<i>LFC</i>	Lits Fluidisés Circulants
<i>MEB</i>	Microscopie Électronique à Balayage
<i>PCI</i>	Pouvoir Calorifique Inférieur
<i>PCS</i>	Pouvoir Calorifique Supérieur
<i>RFE</i>	Réacteur à Flux Entraîné (lit entraîné)
<i>SGP</i>	Shell Gasification Process
<i>XRD</i>	X-Ray Diffraction analysis

Nombres adimensionnels

Ar	nombre d'Archimède, $Ar = d_s^3 \rho_b (\rho_s - \rho_{GV}) / \mu_{GV}^2$
Nu	nombre de Nusselt, $Nu = h d_s / \lambda_s$
Pr	nombre de Prandtl, $Pr = \mu_{GV} Cp_{GV} / \lambda_{GV}$
Re_p	nombre de Reynolds particule, $Re_p = U_{GV} \rho_{GV} / \mu_{GV}$

Références bibliographiques – chapitre I

- [1] Le portail des bioénergies, site internet: www.itebe.org
- [2] H. Q. Lam, “Séparation Sélective de la Cellulose, des Hémicelluloses et des Lignines par le Système Catalyseur/Solvant: Acide Formique/Acide Acétique, de Matières Végétales à Teneur Variable en Silicium”, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2000).
- [3] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht “Comprehensive Cellulose Chemistry volume 1: Fundamentals and Analytical Methods”, John Wiley & Sons, (1998).
- [4] P.V. Sengbusch, “Botany Online: Supporting Tissues- Conducting Tissues-Block Diagram-Spruce”, Web: Biologie.uni-hamburg.de/b-online/e06/rastpice.htm, (2002).
- [5] C. Di Blasi, M. Lanzetta M, “Intrinsic Kinetics of Isothermal Xylan Degradation in Inert Atmosphere”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, volumes 40 et 41, pp. 287-303, (1997).
- [6] E. Sjöström, E, “Wood Chemistry. Fundamentals and Applications”, 1981 by Academic Press, (1993).
- [7] A.V. Bridgwater, “Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Process for Liquids”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, volume 51, pp. 3-22, (1999).
- [8] F.D. Ana Rita, W.D. Ian, “Pyrolysis of Sugarcane Bagasse in a Wire Mesh Reactor” Industrial & Engineering Chemistry Research, volume 35, issue 4, pp. 1263-1268, (1996).
- [9] IAR Industrie et Agro Ressources, site internet www.forestplatform.fr
- [10] P. Perré, “Anatomie du Bois”, Cours Ecole Doctorale RP2E, ENGREF, (2008).
- [11] R. Gourdon, “Valorisation de la Biomasse”, Cours INSA de Lyon, (2003).
- [12] C. Dupont, “Biomasse : Les Ressources”, Cours, (2009).
- [13] X. Deglise, J. Lédé, “Valorisation Energétique de la Biomasse par Voie Thermique”, Entropie, volume 94, pp. 24-37, (1980).
- [14] Agenda Forestier et de l'Industrie du Bois, PCL Editions, (2010).
- [15] E. Le Net, “Référentiel Combustible Bois Energie : Les Plaquettes Forestières, Définitions et Exigences”, Rapport ADEME par FCBA, (2008).
- [16] ADEME, “Mesure des Caractéristiques des Combustibles Bois: Evaluation et Proposition de Méthodes d'Analyse de Combustible”, Rapport ADEME-Critt Bois-FIBOIS 07/26-CTBA, (2001).
- [17] R. Wagenfuhr, C. Schreiber, “Holzatlas”, V.E.B. Fachbuchverlag, Leipzig, (1985)
- [18] Contact Delphine Robinet, ingénieur d'étude, Valbiom Belgique asbl. robinet@valbiom.be + fiche technique sur le miscanthus fournit par Pierre Nijsskens.
- [19] Site internet : passion.bois.free.fr/le%20matériau%20bois/proprietes%20physiques/proprietes%20physiques.htm.
- [20] ADEME, “Résidus de Culture: Paille de Céréales”, Rapport ADEME, Étude Agrice, (1998).
- [21] S. Lemonnier-David, N. Girard, “Discussion sur le PCI de différentes Biomasses”, Présentation INSA Rouen (2006).
- [22] F. Lombard, S. Batiot, “Un Combustible Biomasse”, Cours, (2009).
- [23] C. Franco, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, “The Study of Reactions Influencing the Biomass Steam Gasification Process”, Fuel, volume 82, pp. 835-842, (2002).

- [24] A. Demirbas, “Effect of Initial Moisture Content on the Yields of Oily Products from Pyrolysis of Biomass”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 71, pp. 803-815, (2004).
- [25] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review”, *Energy & Fuels*, volume 20, pp. 848-889, (2006).
- [26] Rapport ADEME CIRAD OBSERVER, “Pyrolyse et Gazéification de la Biomasse pour la Production d’Électricité, Procédé et Acteurs”, (2001).
- [27] P. Corte, “Guide de la Biomasse Energie”, collection Etudes et Filières, (1994).
- [28] IFP, “Biocarburants de Seconde Génération, La Voie Thermochimique Indirecte : BtL”, site internet : ifpenergiesnouvelles.fr
- [29] F. Kifani-Sahban, L. Belkbir, A. Zoulalian, “Study of the Slow Pyrolysis of Moroccan Eucalyptus by Thermal Analysis”, *Thermochimica Acta*, volume 284, issue 2, pp. 341-349, (1996).
- [30] A. Martínez, J. Rollán, M.A. Arribas, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F.S. Aguiar, “A Detailed Study of the Activity and Deactivation of Zeolites in Hybrid Co/SiO₂-Zeolite Fischer-Tropsch Catalysts”, *Journal of Catalysis*, volume 249, issue 2, pp. 162-173, (2007).
- [31] V. Grammont, “Les Biocarburants à Partir de Ressources Lignocellulosiques: Présentation des Filières et Identification des Risques”, Rapport INERIS, (2006).
- [32] D. Ballerini, N. Alazard-Toux, “Les Biocarburants : État des Lieux, Perspectives et Enjeux du Développement”, IFP publications, Chapitre 5, p. 240, (2006).
- [33] J-M. Seiler, C. Hohwiller, J. Imbach, J-F Luciani, “Technical and Economical Evaluation of Enhanced Biomass to Liquid Fuel Processes”, *Energy*, volume 35, issue 9, pp. 3587-3592, (2010).
- [34] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, “Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels”, *Chemical Review*, volume 107, issue 5, pp. 1692-1744, (2007).
- [35] C.M. Balonek, A.H. Lillebø, S. Rane, E. Rytter, L.D. Schmidt. A. Holmen, “Effect of Alkali Metal Impurities on Co-Re Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis from Biomass-Derived Syngas”, *Journal of Catalysis*, volume 138, pp. 8-13, (2010).
- [36] L.L. Baxter, T.R. Miles, B.M. Jenkins, T. Milne, D. Dayton, R.W. Bryens, L.L. Oden, “The Behavior of Inorganic Material in Biomass-Fired Boilers: Field and Laboratory Experiments”, *Fuel Process Technology*, volume 54, pp. 47-78, (1998).
- [37] W. Baker, “High Temperature Corrosion”, *Gasifiers Materials Research*, volume 7, issue 1, pp. 53-59, (2004).
- [38] W.R. Livingston, “Fouling, Corrosion and Erosion”, *Thermal Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater Edition , ThermalNet, pp. 157-176, (2009).
- [39] K.O. Davidsson, B.J. Stojkova, J.B.C Petterson, “Alkali Emission from Birch Wood Particles during Rapid Pyrolysis”, *Energy & fuels*, volume 16, pp. 1033-1039, (2002).
- [40] M. Hazi, G. Antonini, “Pyrolyse-Gazéification de Déchets Solides, Faisabilité de Traitement d’un Déchet par Pyrolyse ou Gazéification”, Rapport ADEME/Procedis, (2004).
- [41] J. Lédé, “Biomass Pyrolysis: Comments on Some Sources of Confusions in the Definitions of Temperatures and Heating Rates”, *Energies* volume 3, issue 4, pp. 886-898, (2010).
- [42] J. Lédé, O. Authier, “Characterization of Biomass Fast Pyrolysis : Advantages and Drawbacks of Different Possible Criteria”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, Accepted In Press (2011).

- [43] E. Dromart, “Mémoire sur la Carbonisation des Bois en Forêts : Système Dromart”, Editions Lacroix, (1876).
- [44] J. Lédé, H.Z. Li, J. Villermux, “Fusion Like Behaviour of Wood Pyrolysis”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, volume 10, issue 4, pp. 291-308, (1987).
- [45] J. Lédé, J. Panagopoulous, H.Z. Li, J. Villermux, “Fast Pyrolysis of Wood: Direct Measurement and Study of Ablation Rate”, Fuel, volume 64, issue 11, pp. 1514-1520, (1985).
- [46] M.J. Antal Jr., “Biomass Pyrolysis: A review of the Literature Part I- Carbohydrate Pyrolysis”, Advances in Solar Energy, K.W. Boer & J.A. Duffie Editors, volume 1, Plenum Press, pp. 61-111, (1983).
- [47] R.J. Evans, T.A. Milne, “Bio-Oils to Tars”, Pyrolysis Network, Pyne, issue 9, pp. 6-7 (2000).
- [48] F. Shafizadeh, “Pyrolytic Reactions and Products of Biomass”, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge Editors, pp. 183-218, (1985).
- [49] E.J. Soltes, T.J. Elder, “Pyrolysis”, Organic Chemicals from Biomass, I.S. Goldstein Editor, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 96-100, (1981).
- [50] A.V. Bridgwater, “Thermal Biomass Conversion and Utilisation”, Biomass Information System, European Commission report AIR1-92-8006, (1996).
- [51] J.P. Diebold, “Ablative Pyrolysis of Macroparticles of Biomass”, Proceedings of Specialists Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass, CopperMountain Colorado, october 19-22, 1980, SERI/CP-622-1096, pp. 237-251, (1980).
- [52] A.G.W. Bradbury, Y. Sakai, F. Shafizadeh, “A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose”, Journal of Applied Polymer Science, volume 23, issue 11, pp. 3271-3280, (1979).
- [53] F. Shafizadeh, “Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials”, Advances in Carbohydrate Chemistry, volume 23, pp. 419-474, (1968).
- [54] M.J. Antal Jr., G. Varhegyi, E. Jakab, “Is The Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True ?”, Energy & Fuels, volume 8, issue 6, pp. 1345-1352, (1994).
- [55] F. Shafizadeh, “Introduction to Pyrolysis of Biomass”, Proceedings of Specialists Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass, Copper Mountain, Colorado, 19-22 Octobre, 1980, SERI/CP-622-1096, (1980).
- [56] J. Lédé, M. Ferrer, O. Boutin, “Flash Pyrolysis of Cellulose Pellets Submitted to a Concentrated Radiation : Experiments and Modelling”, Chemical Engineering Science. volume 57, issue 1, pp. 15-25, (2002).
- [57] J. Lédé, F. Blanchard, O. Boutin, “Radian Flash Pyrolysis of Cellulose Pellets: Products and Mechanisms Involved in Transient and Steady State Conditions”, Fuel, volume 81, issue 10, pp. 1269-1279, (2002).
- [58] O. Boutin, “Analyse des Processus Primaires de Dégradation Thermochimique de la Biomasse”. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LSGC, CNRS-Nancy Université, (1999).
- [59] J.P. Diebold, “A Unified, Global Model for the Pyrolysis of Cellulose”, Biomass and Bioenergy, volume 7, pp. 75-85, (1994).
- [60] J. Piskorz, D. Radlein, D.S Scott, S. Czernik, “Liquid Products from the Fast Pyrolysis of Wood and Cellulose”, Research in Thermochemical Biomass Conversion, Phoenix, Arizona, USA, A.V. Bridgwater & J.L. Kuester, Editors, Elsevier Applied Publishers, pp. 557-571, (1988).
- [61] J.P. Diebold, “The Cracking Kinetics of Depolymerized Biomass Vapours in a Continuous Tubular Pyrolysis Oil Vapours for Use in Resins and Adhesives”, Research in

- Thermochemical Biomass Conversion, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester, Editros, Elsevier Applied Science Publishers, London and New-York, pp. 609-628, (1988).
- [62] V. Baliga, R. Sharma, D. Miser, T. McGrath, M. Hajaligol, "Physical Characterisation of Pyrolyzed Tobacco and Tobacco Components", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 66, pp. 191-215, (2003).
- [63] J.J. Manyà, E. Velo, L. Puigjaner, "Kinetics of Biomass Pyrolysis : A Reformulated Three-Parallel-Reactions Model", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 42, pp. 434-441, (2003).
- [64] S. Kohler, "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).
- [65] F. Thurner, U. Mann, "Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*, volume 20, pp. 482-488, (1981).
- [66] Z. Luo, S. Wang, K. Cen, "A Model of Wood Flash Pyrolysis in Fluidized Bed Reactors", *Renewable Energy*, volume 30, issue 3, pp. 377-392, (2005).
- [67] M.G. Grønli, M.C. Melaaen, "Mathematical Model for Wood Pyrolysis-Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions", *Energy & Fuels*, volume 14, pp. 791-800, (2000).
- [68] M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, "A Comparative Kinetic Study on the Pyrolysis of Three Different Wood Species", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volumes 68-69, pp. 231-249, (2003).
- [69] A. Jensen, K. Dam-Johansen, M.A. Wójtowicz, M.A. Serio, "TG-FTIR Study of the Influence of Potassium Chloride on Wheat Straw Pyrolysis", *Energy & Fuels*, volume 12, issue 5, pp. 929-938, (1998).
- [70] R. Fahmi, A.V. Bridgwater, "The Effect of Alkali Metals on Combustion and Pyrolysis of Lolium and Festuca Grasses, Switchgrass and Willow", *Fuel*, volume 86, pp. 1560-1569, (2007).
- [71] M. Auber, "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).
- [72] M. Garcia-Perez, "The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis : A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition, Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions", Washington State University, (2008).
- [73] M. Auber, C. Courson, A. Kiennemann, A. Khelifa, G. Finqueneisel, J.V. Weber, S. Kohler, M. Ferrer, J. Lédé, "Pyrolytic Behaviour of Cellulose Impregnated by Different Catalysts Under Different Heating Conditions", *Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition*, Berlin, pp. 1259-1261, (2007).
- [74] H. Chen, F. Xin, X. Wang, H. Yang, J. Wang, "Novel Pretreatments for Peanut Shell Pyrolysis", *The 6th Korea-China Workshop on Clean Energy Technology*, (2006).
- [75] A. Demirbas, "Yields of Hydrogen-Rich Gaseous Products via Pyrolysis from Selected Biomass Samples", *Fuel*, volume 80, pp. 1885-1891, (2001).
- [76] A. Demirbas, "Gaseous Products from Biomass by Pyrolysis and Gasification: Effects of Catalyst on Hydrogen Yield", *Energy Conversion and Management*, volume 43, pp. 897-909, (2002).

- [77] J.M. Encinar, F.J. Beltran, A. Ramiro, J.F. Gonzales, “Catalyzed Pyrolysis of Grape and Olive Bagasse. Influence of Catalysts Type and Chemical Treatment”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volumen 36, pp. 4176-4183, (1997).
- [78] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C.H. Zheng, D.H. Lee, D. Liang, “Influence of Mineral Matter on Pyrolysis of Palm Oil Wastes”, *Combustion and Flame*, volume 146, issue 4, pp. 605-611, (2006).
- [79] M. Coulson, J. Dahl, E. Gansekoele, A.V. Bridgwater, I. Obernberger, L. van der Beld, “Ash Characteristics of Perennial Energy Crops and their Influence on Thermal Processing”, *Proceedings of 2nd World Conference On Biomass for Energy, Industry and Climate*, Rome, pp. 359-362, (2004).
- [80] J. Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, “On the Mechanism of the Rapid Pyrolysis of Cellulose”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 9, pp. 121-137, (1986).
- [81] J. Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, S. Czernik, “Pretreatment of Wood and Cellulose for Production of Sugars by Fast Pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 16, pp. 127-142, (1989).
- [82] P.W. Arisz, J.A. Lomax, J.J. Boon, “High-Performance Liquid Chromatography/ Chemical Ionization Mass Spectrometric Analysis of Pyrolysates of Amylose and Cellulose” *Analytical Chemistry*, volume 62, pp. 1519-1522, (1990).
- [83] J.A. Lomax, J.M. Commadeur, P.W. Arisz, J.J. Boon, “Characterization of Oligomers and Sugar Rings-Cleavage Products in the Pyrolyzate of Cellulose”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 19, pp. 65-79, (1991).
- [84] S. Julien, E. Chornet, R.P. Overend, “Influence of Acid Pre-treatment (H₂SO₄, HCl, HNO₃) on Reaction Selectivity in the Vacuum Pyrolysis of Cellulose”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 27, pp. 25-43, (1993).
- [85] P.F. Britt, A.C. Buchanan, K.B. Thomas, S.K. Lee, “Pyrolysis Mechanisms of Lignin: Surface-Immobilized Model Compound Investigation of Acid-Catalyzed and Free-Radical Reaction Pathways”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 33, pp. 1-19, (1995).
- [86] E. Jakab, O. Faix, F. Till, T. Szekely, “Effect of Cations on the Thermal Decomposition of Lignins”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 25, pp. 185-194, (1993).
- [87] A. Khelfa, G. Fiqueneisel, M. Auber, J.V. Weber, “Influence of Some Minerals on the Cellulose Thermal Degradation Mechanisms”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, volume 92, pp. 795-799, (2008).
- [88] R.J. Evans, T.A. Milne, M.N. Soltys, “Direct Mass Spectrometric Studies of the Pyrolysis of Carbonaceous Fuels III. Primary Pyrolysis of Lignin”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 9, pp. 207-236, (1968).
- [89] F. Agblevor, J.P. Diebold, J. Scahill, “Alkali Metal Removal from Biocrude Oil : The Role of Char and Hot Gas Filtration Development”. Milestone Completion Report, NREL, (1995).
- [90] F. Agblevor, S. Besler, R.J. Evans, “Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks : Their Role in Char Formation and Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils”, T.A. Milne Editor, *Proceedings of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting*, september 26-28, 1994, NREL, pp. 77-79, (1994).
- [91] R.G. Graham, M.A. Bergougnou, R.P. Overend, “Fast Pyrolysis of Biomass”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 6, pp. 95-135, (1984).
- [92] A.V. Bridgwater, “Fast Pyrolysis of Biomass”, in *Thermal Biomass Conversion*, ThermalNet, A.V. Bridgwater Editions, CPL Press, pp. 37-78, (2009).

- [93] D. Meier, O. Faix, “State of the Art of Applied Pyrolysis of Lignocellulosic Materials- a Review”, *Bioressource Technology*, volume 68, pp. 71-77, (1999).
- [94] F. Broust, “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).
- [95] T. Ndiaye, “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).
- [96] J. Lédé, “Comparison of Contact and Radiant Ablative Pyrolysis of Biomass”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 70, pp. 601-618, (2003).
- [97] J. Lédé, F. Broust, F.T. Ndiaye, M. Ferrer, “Properties of Bio-Oils Produced by Fast Pyrolysis in a Cyclone Reactor”, *Fuel*, volume 86, pp. 1800-1810, (2007).
- [98] J. Lédé, “The Cyclone: A Multifunctional Reactor for the Fast Pyrolysis of Biomass”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 39, issue 4, pp. 893-903, (2000).
- [99] Procédé PyRos, Twente University, dans le cadre du projet TNO-MEP.
- [100] E.A. Bramer, M.R. Holthuis, G. Brem, “Development of a Cyclonic Reactor with Internal Particle Filter for the Flash Pyrolysis of Biomass”, *Proceedings of 2nd World Conference on Biomass*. Rome, pp. 963-966, (2004).
- [101] D. Meier, S. Schnöll, H. Klaubert, J. Markgraff, “Practical Results from Pytec’s Biomass-To-Oil (BTO) Process with Ablative Pyrolyser and Diesel CHP Plant”, *Success and Visions for Bioenergy*, *Proceedings*, Salzburg, Austria, march (2007).
- [102] W. Prins, B.M. Wagenaar, “Review of the Rotating Cone Technology for Fast Pyrolysis of Biomass”, *Biomass Gasification and Pyrolysis, State of the Art and Future Prospects*, A.V. Bridgwater Editor, Newbury (UK): CPL Press, pp. 316-326, (1997).
- [103] Brochure BTG, “Bioliquids Refinery, Pyrolysis Based Biorefinery”, (2010).
- [104] G. Boissonnet, F. Broust, G. Mauviel, S. Rougé, “Revue sur les Procédés de Pyrolyse Rapide”, *Projet Précond Volet 1 tâche 2 L1a*, (2006).
- [105] E. Henrich, E. Dinjus, “Das FZK-Konzept zur Kraftstoffherstellung aus Biomasse”, *Brochure FZK*.
- [106] K. Raffelt, E. Henrich, A. Kroegel, R. Stahl, J. Steinhardt, F. Weirich, “The BTL2 Process of Biomass Utilization Entrained-Flow Gasification of Pyrolyzed Biomass Slurries”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, volume, pp. 129-132, (2006).
- [107] E. Henrich, E. Dinjus, A. Koegel, K. Raffelt, F. Weirich, “A Two Stage Process for Synfuel from Biomass”, *Proceedings of 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Rome, 10-14 may (2004).
- [108] E. Henrich, F. Weirich, “Pressurised Entrained Flow Gasifier for Biomass”, *IT 3’02 Conference*, New Orleans, May 13-17 (2002).
- [109] *Coal pulverized*, ISBN 271080445X, Technip, 1983.
- [110] J.G. Yates, “*Fundamentals of Fluidized Bed Chemical Processes*”, Butterworth Publishers, Stoneham, MA, (1983).
- [111] J.S.M. Botterill, “*Fluid-Bed Heat Transfer*”, Academic Press, London, (1975).
- [112] D. Kunii, O. Levenspiel, “*Gross Behavior of Fluidized Beds*”, *Fluidization Engineering*, Wiley & Sons New-York, (1969).
- [113] P. Trambouze, J.P. Euzen J.P, “*Les Réacteurs Chimiques de la Conception à la Mise en Oeuvre*”, Éditions Technip (2002).

- [114] L. Reh, “Fluidized Bed Processing”, Chemical Engineering Progress, volume 67, pp. 58-61, (1971).
- [115] J.F. Davidson, D. Harrison, “Fluidization”, London, New York, Academic Press, (1971).
- [116] D.S. Scott, J. Piskorz, “The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass”. The Canadian Journal of Chemical Engineering, volume 62, pp. 404-412, (1984).
- [117] B. Van den Aarsen & Van Swaaij, “Wood Pyrolysis and Carbon Dioxide Char Gasification Kinetics in a Fluidized Bed”, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, R.P. Overend, T.A. Milne & L.K. Mudge Editors, Elsevier Amsterdam, pp 691-716, (1985).
- [118] P.K. Agarwal, “Transport Phenomena in Multi-Particle Systems. Heat Transfert to a Large Freely Moving Particle in Gas Fluidized Bed of Smaller Particle”, Chemical Engineering Sciences, volume 46, pp. 1115-1127, (1991).
- [119] J.G. Yates, “Effects of Temperature and Pressure on Gas Solid Fluidization”, Chemical Engineering Science, volume 51, pp. 167-205, (1996).
- [120] M. Al Haddad, G. Mauviel, “Modélisation et Optimisation du Réacteur de Pyrolyse”, ANR/Précond- Livrable L3e, p.8, (2009).
- [121] A.P. Baskakov, “Temperature of Particles Heated in a Fluidized Bed of Inert Material”, Journal of Engineering Physics and Thermophysics, volume 52, issue 5, pp. 574-578, (1987).
- [122] W. Prins, “Mass Transfer from a Freely Moving Simple Sphere to the Dense Phase of a Gas Fluidized Bed of Inert Particles”, Chemical Engineering Science, volume 40, issue 3, pp. 481-497, (1985).
- [123] D.S. Scott, P. Majersk, J. Piskorz, D. Radlein, “A Second Look at Fast Pyrolysis of Biomass - The RTI Process”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, volume 51, pp. 23-37, (1999).
- [124] Z. Luo, “Research on Biomass Fast Pyrolysis for Liquid Fuel”, Biomass & Bioenergy, volume 26, pp. 455-462, (2004).
- [125] S.R.A. Kersten, X. Wang, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, “Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 1& 2”, Industrial Engineering Chemistry Research, volume 44, pp. 8773-8758 and pp. 8786-8795, (2005).
- [126] G.V.C. Peacocke, “Comparison of Ablative and Fluid Bed Fast Pyrolysis Products: Yields and Analysis”, Developments in Thermochemical Biomass Conversion, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock Editors, Blackie Academic & Professional, London, pp. 191-205, (1997).
- [127] P.A. Horne, P.T. Williams, “Influence of Temperature on the Products from the Flash Pyrolysis of Biomass”, Fuel, volume 75, pp. 1051-1059, (1996).
- [128] R.A. Hague, “The Pretreatment and Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquids for Fuels and Speciality Chemicals”, Ph.D. Thesis, Aston University, Birmingham, UK, (1998).
- [129] C. Di Blasi, “Modelling the Fast Pyrolysis of Cellulosic Particles in Fluid-Bed Reactors”, Chemical Engineering Sciences, volume 55, pp. 5999-6013, (2000).
- [130] www.ensyn.com/wp-content/uploads/rich-widget/file/ECCorpPPTApril2011NEW.pdf
- [131] A. Bobson, PyNe newsletter n°11, p 1-2. ISSN 1470 – 35 21, june (2001).
- [132] R. Mc Lellan, PyNe newsletter n°10, p 1-2. ISSN 1470 – 35 21, december (2000).
- [133] J. Blin, G. Volle, N. Maghnaoui, P. Girard, “Biodegradability of fast pyrolysis oils”, Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. Newbury, UK: CPL Press, pp. 1627-1648, (2006).

- [134] <http://www.dynamotive.com/en/technology/index.html>, 2007.
- [135] A. Oasmaa, S. Gust, R. Mclellan, D. Meier, G.V.C. Peacocke, "Determination of Basic Fuel Quality Standards for Biomass-Derived Pyrolysis Liquids", *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste – The Future for Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste: Status, Opportunities and Policies for Europe*. Strasbourg, FR, 30 Sept. – 1 Oct. 2002. Bridgwater, A.V. (Ed.). CPL Press, pp. 161-168, (2003).
- [136] J. Piskorz, D.S. Scott, D. Radlein, "Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods", *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing Analyzing and Upgrading*, Washington DC : ACS Symposium series 376, ACS, pp. 167 -178, (1980).
- [137] J.P. Diebold, "A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio Oils", NREL/ SR – 570 -27613, (2000).
- [138] T.A. Milne, F. Agblevor, S. Davis, M. Deutch. S. Johnson, "A Review of the Chemical Composition of Fast Pyrolysis Oils", *Developments in Thermal Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, editors, Blackie Academic and professional, London, pp. 409-424, (1997).
- [139] A. Oasmaa, E. Leppämäki, P. Koponen, J. Levander, E. Tapola, "Physical Characterisation of Biomass-Based Pyrolysis Liquids", Technical Research Centre of Finland, VTT Publication 306, 46 pp. plus appendices, (1997).
- [140] J.P. Diebold, "A Review of the Toxicity of Biomass Pyrolysis Liquids Formed at Low Temperatures", NREL/ TP – 430 – 22739, (1997).
- [141] D.C. Elliott, "Analysis and Upgrading of Biomass Liquefaction Products", final report, v.d.h. IEA Cooperative Project D1 Biomass Liquefaction Test Facility Project. Richland, Washington : PNL. 87 p. + appendices, (1983).
- [142] H.L. Chum, J. McKinley, "Characterization of Biomass Pyrolysis Liquid Products", *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, J.L. Kuester Editors, Phoenix, Arizona, April 1988. New-York : Elsevier Applied Science, pp. 1177-1180, (1988).
- [143] A. Oasmaa, S. Czernik, "Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils", *Biomass, A Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products*, Kidlington: Elsevier Science, volume 2, pp. 1247-1252, (1999).
- [144] J.P. Diebold, S. Czernik, "Additives to Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils During Storage", *Energy & Fuels*, volume 11, pp. 1081-1091, (1997).
- [145] D.C. Elliott, "Walter, Alkali and Char in Flash Pyrolysis Oils", *Biomass & bioenergy*, volume 7, pp. 179-185, (1994).
- [146] S. Czernik, A.V. Bridgwater, "Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil", *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, volume 3, A.V. Bridgwater Editor, PyNe, pp 105-120, (2005).
- [147] B. Hallgren, "Test Report of Metlab Miljö AB", Skelleftehamn : Metlab Miljö AB, N° ALL1668, pp.17, (1996).
- [148] G.J. Suppes, V.P. Natarajan, Z. Chen, "Autoinjection of Select Oxygenated Fuels in a Simulated Diesel Engine Environment", *AICHE National Meeting*, 26 Febr. 1996, paper 74, New-Orleans, (1996).
- [149] S. Czernik, D. Johnson, S. Black, "Stability of Wood Fast Pyrolysis Oil", *Biomass & Bioenergy*, volume 7, pp. 187-192, (1994).
- [150] E.J. Soltes, J.C.K Lin, "Hydroprocessing of Biomass Tars for Liquid Engine Fuels", *Progress in Biomass Conversion*, D.A. Tillman, E.C. Jahn Editors, Academic Press, New York, pp. 1-69, (1984).
- [151] R. Korbee, J.H.A. Keil, M. Zevenhoven, B.J. Skrifvars, P.A. Jensen, F.J. Frandsen, "Investigation of Biomass Inorganic Matter by Advanced Fuel Analysis and Conversion

- Experiments”, Congress Power Production in the 21st century : Impacts of Fuel and Operations, Snowbird, Utah, (2001).
- [152] H. Marschner, “Mineral Nutrition of Higher Plants”, Academic Press (1997).
- [153] R.W. Bryers, “Fireside Slagging, Fouling, and High-Temperature Corrosion of Heat-Transfer Surface Due to Impurities in Steam-Raising Fuels”, Progress in Energy Combustion Science, volume 22, pp. 29-120, (1996).
- [154] J. Werkelin , B.J. Skrifvars, M. Zevenhoven, B. Holmbom, M. Hupa, “Chemical Forms of Ash-Forming Elements in Woody Biomass Fuels”, Fuel, volume 89, pp. 481–493, (2010).
- [155] J.F. Sutcliffe, D.A. Baker, “Plants and Mineral Salts”, Edward Arnold, Ltd. London, England, (1974).
- [156] G. Scurfield, A.J. Michell, S.R. Silva, “Crystals in Woody Stems”, Botanical Journal of the Linnean Society, volume 66, pp. 277-289, (1973).
- [157] E.T. Howard, Wood Science, pp. 134-149, (1971).
- [158] GNIS : <http://www.gnis-pedagogie.org/pages/classbio/chap2/7.htm>.
- [159] Le Monde des Végétaux, La Cellule Végétale : <http://www.creaweb.fr/bv/cellule.html>.
- [160] R.J. French, D.C. Dayton, T.A. Milne, “The Direct Observation of Alkali Vapor in Biomass Combustion and Gasification”, NREL/TP-430-5597, (1994).
- [161] J.G. Olsson, U. Jaglid, J.B.C. Pettersson, “Alkali Metal Emission During Pyrolysis of Biomass”, Energy and Fuels, volume 11, pp. 779-784, (1997).
- [162] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, B.Sander, “Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine During Straw Pyrolysis”, Energy and Fuels, volume 14, pp. 1280-1285, (2000).
- [163] E. Biagini, P. Narducci, L. Tognotti, “Size and Structural Characterization of Lignin-Cellulosic Fuels After the Rapid Devolatilization”, Fuel, volume 87, issue 2, pp. 177–186, (2008).
- [164] E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, T.F. Wall, “Biomass Gasification Kinetics: Influences of Pressure and Char Structure”, Combustio Science Technology, volume 177, issue 4, pp. 765-791, (2005).
- [165] O. Authier, “Étude Découplée des Phénomènes Physicochimiques Impliqués dans les Réacteurs de Gazéification de la Biomasse. Application au cas d’un Lit Fluidisé Double”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LRGP, CNRS-Nancy Université, (2010).
- [166] M.W. Jarvis, T.J. Haas, B.S. Donohoe, J.W. Daily, K.R. Gaston, W.J. Frederick, M.R. Nimlos, “Elucidation of Biomass Pyrolysis Products Using a Laminar Entrained Flow Reactor and Char Particle Imaging”, Energy and Fuel, 2011, DOI:10.1021/ef100832d.
- [167] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, B. Sander, K. Dam-Johansen, “Removal of K and Cl Leaching of Straw Char”, Biomass and Bioenergy, volume 20, pp. 447-457, (2001).
- [168] T. Ganga Devi, M.P. Kannan, “X-Ray Diffraction (XRD) Studies on the Chemical States of Some Metal Species in Cellulosic Chars and the Ellingham Diagrams”, Energy & Fuels, volume 21, pp. 596-601, (2007).
- [169] F. Agblevor, S. Besler, “Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks.1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils”, Energy and Fuels, volume 10, pp. 293 -298, (1996).

Chapitre II - Méthodes et matériels expérimentaux

II.1 Types de biomasses utilisées

Les différentes campagnes expérimentales ont été réalisées à l'aide de deux types de biomasses :

- Bois dur issu de feuillus (hêtre)
- Paille de blé

Nous avons pris l'initiative d'étudier deux types de biomasses, l'une peu cendreuse et l'autre beaucoup plus cendreuse, dans le but de comparer les différents résultats et de pouvoir par la suite apporter des solutions pour chaque type de biomasse exploitée. Les principales caractéristiques des biomasses utilisées sont présentées ci-dessous.

II.1.1 Origine

Notre choix s'est porté sur des sciures et particules de bois, fournies par Rettenmaier, dépourvues d'écorces et dont les grains sont homogènes. Ce choix permet à la fois de s'assurer de l'obtention de lots identiques, et permet de s'affranchir d'éventuels travaux de conditionnement (séchage, broyage, tamisage) nécessaire si on avait opté pour des plaquettes forestières.

Nous avons également choisi de travailler avec de la paille de blé fournie par FZK³⁸ et GIE/ARVALIS. La paille de blé présente l'inconvénient d'avoir des particules en forme d'aiguilles, mais également beaucoup de fines, ce qui peut poser des problèmes pour la vis d'alimentation d'une part, et au niveau de la séparation dans les cyclones d'autre part. Une opération de tamisage³⁹ a donc été nécessaire afin de s'affranchir des fines particules de paille (< 500µm), et éviter les tailles supérieures à 3 mm.



Figure II-1 : Photographies de sciure de hêtre (A) et de paille de blé tamisée (B) (échelle: 1/7)

II.1.2 Propriétés

Le diamètre extrême de tamisage des particules de paille indiqué sur le tableau II.1 correspond à l'ouverture de tamis utilisée. Toutefois, du fait de l'hétérogénéité de la paille, le tamisage ne permet pas d'éliminer parfaitement les grosses particules, de même que l'on n'arrive pas à éliminer toutes les fines particules. Le tableau II.1 regroupe les caractéristiques mesurées des biomasses utilisées pour les travaux de cette thèse. Les méthodes d'analyse

³⁸ Forschungszentrum Karlsruhe.

³⁹ Tamisage réalisé à l'aide de tamis de marque AnalysenSieb Edelstahl, ouverture maille de 3mm et d'une tamiseuse électrique de marque Endecotts type EFL 2000.

seront présentées en section II.5. L'analyse des métaux alcalins et alcalino-terreux sera présentée en section II.6.

Tableau II-1 : Composition chimique de la biomasse utilisée dans notre étude

Biomasse	Hêtre	Paille
Fournisseur	Rettenmaier	FZK/GIE-ARVALIS
Aspect	Grains homogènes	Paille broyée, aiguille/ hétérogène
Granulométrie d (mm)	Donnée fournisseur : 1,2 – 1,8	Donnée fournisseur : qqs mm Tamisage effectué : 500 μ m < d < 3mm
Taux d'humidité H_{bio} (% mass. sur matière brute) ⁴⁰	10,4 $\pm$ 0,6	8,5 $\pm$ 1,4
Masse volumique apparente ρ_{bio} (kg.m ⁻³)	300	120
Composition élémentaire (% mass. sur matière sèche) ⁴¹		
C	44,3 $\pm$ 0,0	40,4 $\pm$ 0,2
H	6,3 $\pm$ 0,0	6,2 $\pm$ 0,0
O ⁴²	48,8 $\pm$ 0,3	45,9 $\pm$ 0,3
N	0,1 $\pm$ 0,0	0,7 $\pm$ 0,1
S	<0,2	non déterminé
Taux de cendre (% mass. sur matière sèche) ⁴³	0,6 $\pm$ 0,3	6,8 $\pm$ 0,1
Composition chimique (% mass. sur matière sèche) ⁴⁴		
Cellulose	45-50	49-54
Hémicelluloses	20-25	26-32 ⁴⁵
Lignine	22-27	16-21

Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types estimés sur deux à trois mesures.

II.2 Montage expérimental : Le lit fluidisé

II.2.1 Principe général

Le but du montage expérimental est de récupérer l'ensemble des produits de pyrolyse en vue de bilans de matière complets et de leurs analyses.

⁴⁰ Exprimé en % (masse d'eau (kg)/ masse de biomasse (kg)). Mesurée selon la norme AFNOR XP CEN/TS 14774-2.

⁴¹ Mesurée selon la norme AFNOR XP CEN/TS 15104. Déterminée par analyses élémentaires (SCA-CNRS) pour le hêtre, et par l'unité de service d'analyse US 49 du CIRAD pour la paille.

⁴² Déterminée par différence pour la paille.

⁴³ Exprimé en % (masse de cendres (kg)/ masse de biomasse sèche (kg)). Mesurée selon la norme AFNOR XP CEN/TS 14775.

⁴⁴ Données constructeur fournies par la société SPPS pour le hêtre, et par ARVALIS pour la paille.

⁴⁵ Pentosanes.

Le principe général du montage est schématisé sur la Figure II.2. Il comprend un réacteur à lit fluidisé chauffé à ses parois. La fluidisation du lit est assurée par un gaz vecteur inerte (azote). Le réacteur est également alimenté en biomasse. A leur entrée dans le lit de sable, les particules se chauffent et réagissent au contact du sable chaud. Au cours de la réaction de pyrolyse, sont produits du charbon et des produits volatils. Les vitesses de fluidisation sont bien inférieures aux vitesses d'entraînement des particules par le gaz, empêchant ainsi tout entraînement de sable ou de biomasse hors du réacteur. Les résidus solides (charbon, et autres éventuelles fines particules de sable ou biomasse non convertie) sont transportés hors du réacteur et séparés du flux gazeux (gaz vecteur, gaz permanents et vapeurs condensables de pyrolyse) par l'intermédiaire de deux cyclones chauffés et placés en série. Ces résidus solides sont alors récupérés dans des collecteurs, tandis que les produits volatils (vapeurs de pyrolyse condensables, aérosols) et les gaz permanents sont entraînés hors des cyclones par le gaz vecteur. Les vapeurs condensables, les aérosols et vapeurs résiduelles, que nous regrouperons sous le terme global de liquides, sont ensuite condensés en huiles de pyrolyse et capturés dans les différents pièges froids. Les gaz permanents sont évacués, une fraction étant prélevée et analysée en ligne par chromatographie.

Le pilote de pyrolyse rapide peut être subdivisé en deux parties distinctes (Figure II.2) :

- La partie amont au réacteur est caractérisée par l'alimentation du réacteur en biomasse et gaz vecteur ;
- La partie aval du réacteur consiste à la fois en la séparation du charbon et des effluents gazeux, ainsi qu'en la condensation des vapeurs de pyrolyse et aérosols.

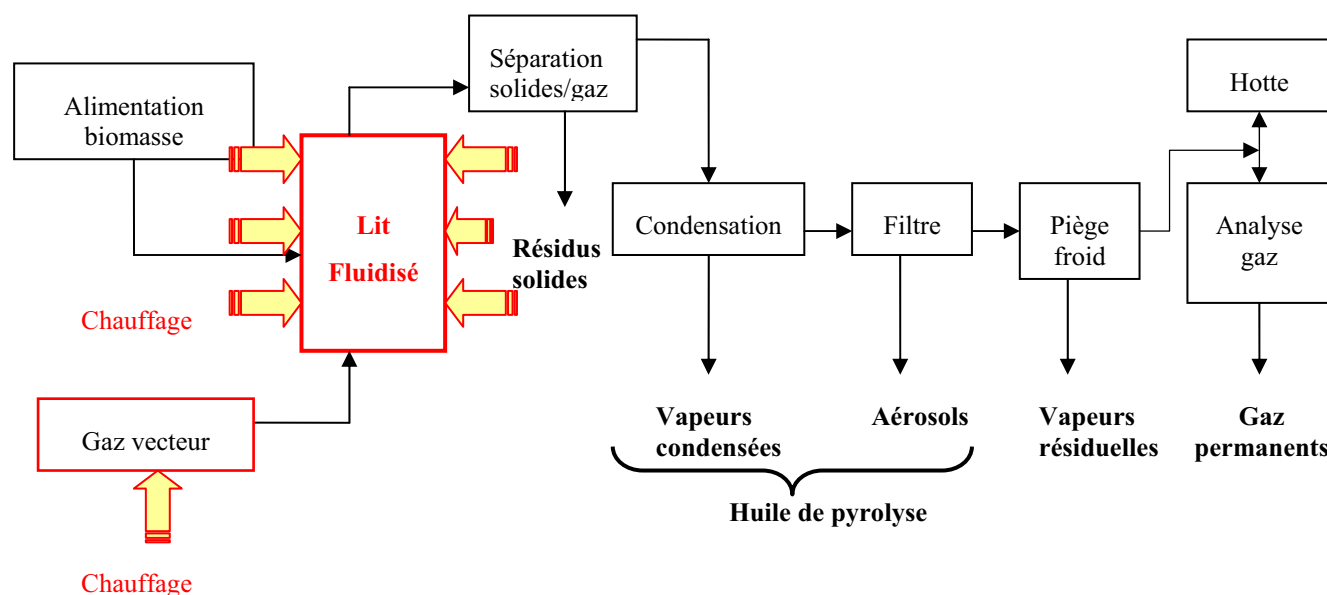


Figure II-2 : Schéma de principe du montage expérimental : le lit fluidisé

Les paragraphes suivants s'articulent sur la description des différents modules constituant l'installation pilote (Figures II.3 et II.4).

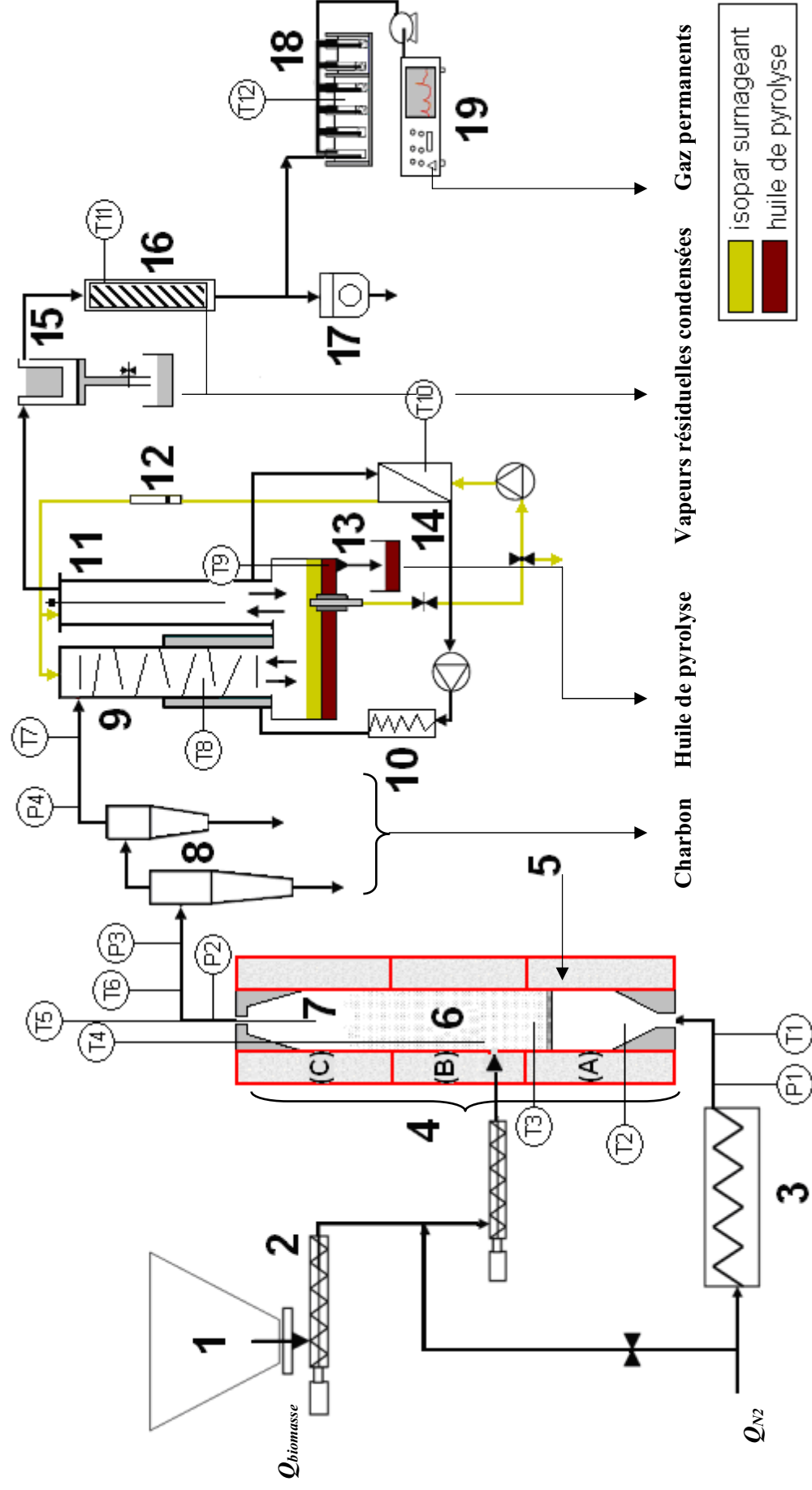


Figure II-3 : Schéma détaillé du procédé de pyrolyse rapide en configuration système 1

1 : Biomasse, 2 : Double vis, 3 : Préchauffeur, 4 : Coquilles chauffantes (A, B, C) calorifugées, 5 : Diffuseur, 6 : Lit fluidisé, 7 : Zone de désengagement, 8 : Cyclones, 9 : Colonne à plateaux, 10 : Filtre électrostatique, 11 : Rotamètre, 12 : Rotamètre, 13 : Vidange, 14 : Cryostat, 15 : Réfrigérant (isopropanol + azote liquide), 16 : Cartouche de coton, 17 : Compte à gaz, 18 : Ligne d'échantillonnage des gaz, 19 : Micro-GC.

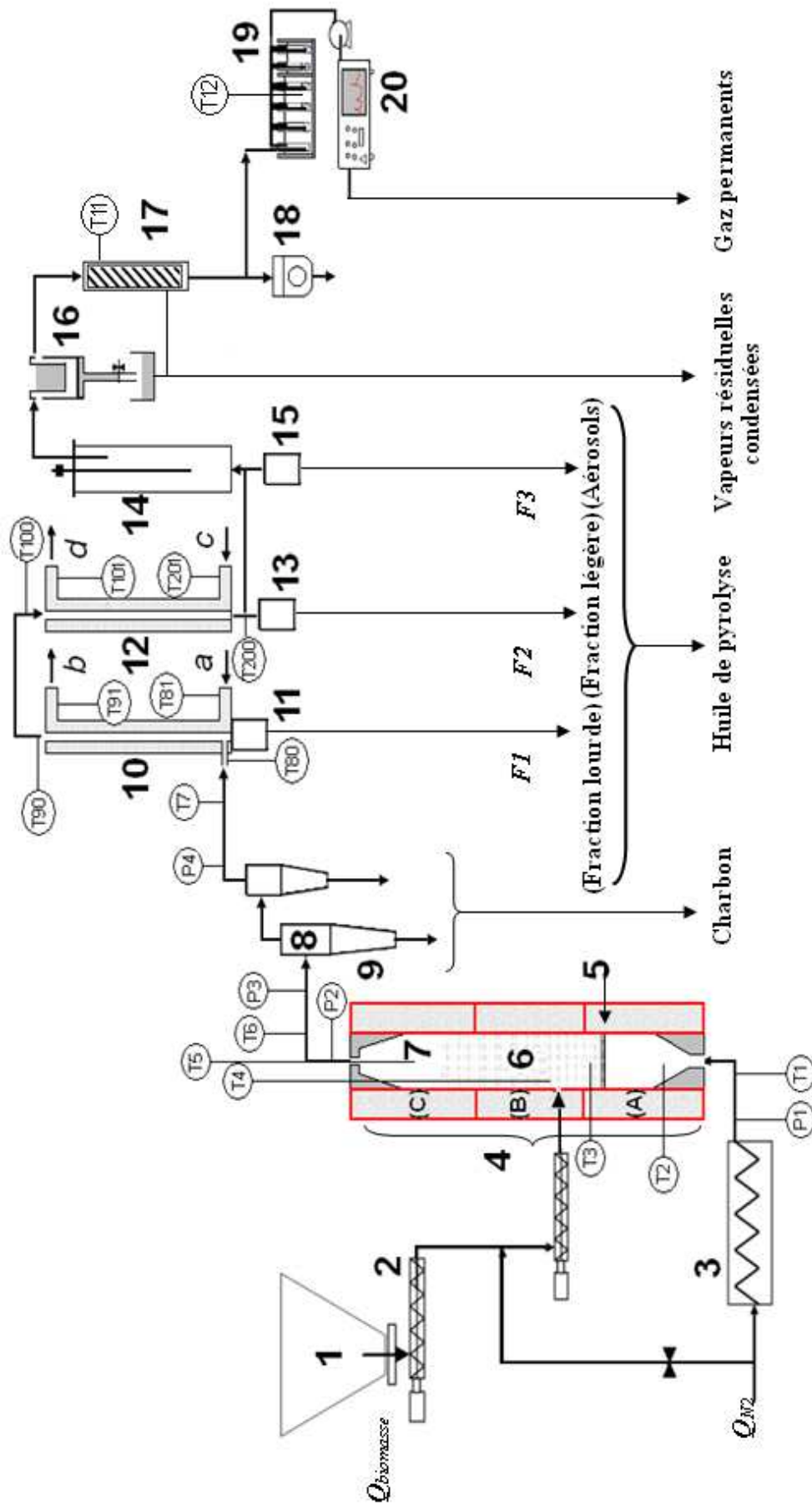


Figure II-4 : Schéma détaillé du procédé de pyrolyse rapide en configuration système 2

1 : Biomasse, 2 : Double vis, 3 : Préchauffeur, 4 : Coquilles chauffantes (A, B, C) calorifugées, 5 : Diffuseur, 6 : Lit fluidisé, 7 : Zone de désengagement, 8 : Cyclones, 9 : Collecteurs de produits solides, 10 : Condenseur N°1, 11 : Collecteur fraction d'huile lourde, 12 : Condenseur N°2, 13 : Collecteur fraction d'huile légère, 14 : Filtre électrostatique, 15 : Collecteur fraction aérosols, 16 : Réfrigérant (isopropanol + azote liquide), 17 : Cartouche de coton, 18 : Compteuseur de gaz, 19 : Ligne d'échantillonnage des gaz, 20 : Micro-GC, a : Entrée d'air, b : Sortie d'air, c : Entrée d'eau, d : Sortie d'eau.

II.2.2 Le réacteur de pyrolyse

Le pilote de pyrolyse rapide a été conçu et construit dans le cadre du projet ANR/Précond⁴⁶ par la société Femag Industries. Le réacteur est un lit fluidisé (cf. Figure II.5). Les plans détaillés sont fournis en *annexe A-II.1*. Il est constitué d'un tube en acier inoxydable réfractaire 310 AISI⁴⁷ d'un diamètre interne de 80 mm et d'une hauteur totale de 780 mm. Un distributeur (ou encore appelé diffuseur) placé à la base du lit est un fritté en forme de disque en acier inoxydable réfractaire 310 AISI de 20 mm d'épaisseur. Il permet de diffuser le gaz vecteur et supporte le lit de sable qui est l'agent fluidisant (voir plus bas). La tête du réacteur est démontable de sorte que le lit puisse être introduit puis récupéré en fin d'expérience. L'ensemble de la zone réactionnelle, comprise entre le diffuseur et la sortie des gaz en tête du réacteur, présente une hauteur totale de 520 mm. Elle comprend le lit bouillonnant et la zone de désengagement. La hauteur du lit est variable suivant la masse de sable introduite et les vitesses de fluidisation. On reste néanmoins dans un rapport hauteur/diamètre compris entre 1,5 et 2,5. Une pièce conique démontable est placée en tête du réacteur afin de limiter le volume de la zone de désengagement et donc le temps de séjour des gaz. L'arrivée de la vis de transfert au sein du réacteur est située à 120 mm au-dessus du diffuseur, soit environ à mi-hauteur du lit de sable.

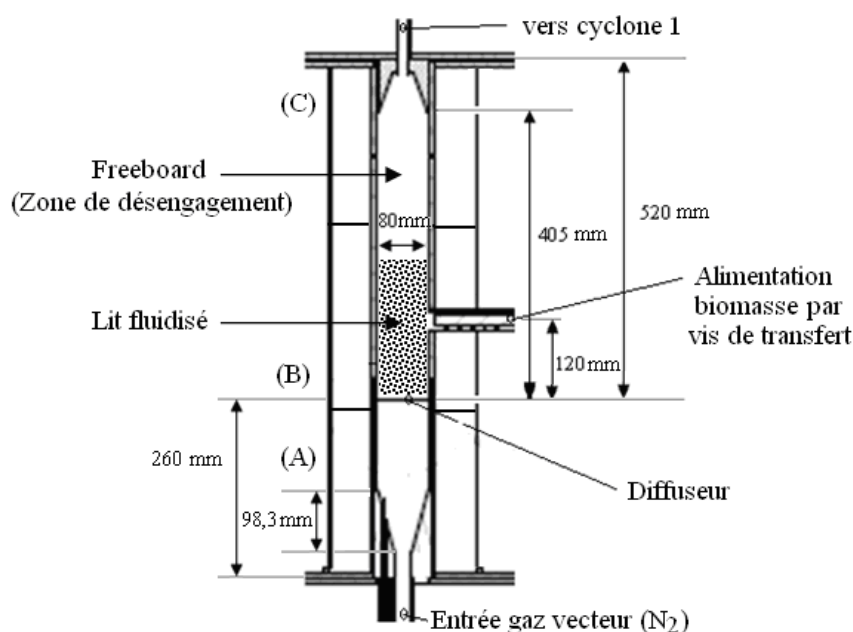


Figure II-5 : Schéma du réacteur de pyrolyse à lit fluidisé

L'agent fluidifiant

L'agent fluidifiant qui constitue le lit fluidisé est du sable de Fontainebleau⁴⁸ dont la pureté en SiO₂ est supérieure à 99% (cf. *annexe A-II.2*). Le sable est tamisé⁴⁹ à la granulométrie souhaitée, entre 600 et 710 μm . Sa masse volumique⁵⁰ ρ_s est de 2650 kg/m³. Ce

⁴⁶ Projet sur le pré-conditionnement de la biomasse par pyrolyse rapide destiné à une production de biocombustibles ou de biocarburants. Projet : ANR-05-PNRB-04. Participants: Aston University, ATANOR, CEA, CIRAD, CNRS-LRGP, EDF, IFP, TOTAL et l'UTC.

⁴⁷ Equivalence AFNOR : NF 35573, composition X12CrNiSi25-20.

⁴⁸ Fournisseur Sifracco, classe HN 0,4/0,8.

⁴⁹ Tamisage réalisé à l'aide de tamis de marque AnalysenSieb Edelstahl de diamètre 600 μm et 710 μm et d'une tamiseuse électrique de marque Endecotts type EFL 2000.

⁵⁰ Masse volumique réelle mesurée à l'aide d'un pycnomètre (donnée fournisseur).

sable appartient à la catégorie B de la classification de Baeyens et Geldart [1] (cf. *annexe A-II.3*). Pour les matériaux⁵¹ appartenant à cette catégorie, les vitesses de minimum de fluidisation u_{mf} et minimum de bullage u_{mb} sont confondues.

Chauffage du réacteur

L'ensemble du réacteur est chauffé à ses parois en trois zones distinctes par trois enveloppes extérieures calorifugées⁵² comprenant des résistances électriques contrôlées de façon indépendante (cf. Figure II.5) :

- (A) Une enveloppe basse pour le chauffage de la partie inférieure (distributeur) afin de compenser les pertes thermiques dans cette partie du réacteur ;
- (B) Une enveloppe centrale où est concentrée la puissance de chauffage.
- (C) Une enveloppe supérieure est prévue pour le chauffage de la zone de désengorgement, mais elle n'est en pratique pas utilisée.

Des consignes de température sont imposées aux enveloppes inférieures et supérieures, tandis que le chauffage de l'enveloppe centrale est régulée sur la consigne d'un thermocouple placé au sein du lit fluidisé (voir § II.2.7.1).

II.2.3 Alimentation du réacteur

II.2.3.1 Alimentation en biomasse

Stockage

Une trémie conique d'une capacité de 60 L permet de stocker jusqu'à 8 kg de biomasse. Le chargement s'effectue par l'intermédiaire d'une vanne totalement hermétique, qui permet si nécessaire de rajouter de la charge en cours d'essai. Un système d'agitation est intégré à la trémie, ce qui permet d'éviter la formation de voûtes à la base de la trémie (cf. *annexe A-II.1, figure A-II.2*).

Dosage et transport

A la base de la trémie est fixé un support en inox qui contient une double vis sans fin. Cette première double-vis de dosage (cf. *annexe A-II.1, figure A-II.2*) est mue par un moteur dont la vitesse de rotation est fixée de façon à contrôler au maximum le débit de biomasse délivré. La biomasse débouche alors dans un sas⁵³ permettant d'assurer la jonction avec une seconde double-vis (placée dans un fourreau). Cette dernière est mise en fonctionnement par un autre moteur avec une vitesse plus importante assurant ainsi un transfert rapide des particules de biomasse au sein du lit fluidisé, et évitant par la même occasion les remontées du lit de sable. Le fourreau est refroidi par une circulation externe d'eau froide afin de maintenir

⁵¹ Les particules appartenant à cette catégorie ont les caractéristiques suivantes : $1400 \text{ kg/m}^3 < \rho < 4000 \text{ kg/m}^3$, et $40 \cdot 10^{-6} \text{ m} < d_p < 700 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

⁵² Enveloppe en chromite de lanthane (céramique) moulée avec résistances (fournisseur Watlow). Réacteur : 900 W ; Distributeur et zone de désengorgement : 1250 W.

⁵³ Le sas placé entre les deux vis est constitué d'un manchon élastique assurant l'étanchéité du système. L'ensemble « trémie et vis de dosage » repose sur un plateau monté sur pesons afin de suivre la masse en cours d'essai voire de réguler le débit de biomasse délivrée par la vis.

cette partie à température ambiante et éviter ainsi toute réaction au cours du transfert de la biomasse (cf. *annexe A-II.1, figure A-II.3*).

II.2.3.2 Alimentation en gaz vecteur

Le gaz vecteur, utilisé pour la fluidisation du lit, est de l'azote dont le débit $Q_{N_2}^v$ est délivré par un régulateur de débit massique⁵⁴. Celui-ci est alimenté par un couplage en série de deux bouteilles d'azote de 200 bars, munies d'un détendeur à 3 bars. En sortie du régulateur, l'azote est préchauffé par l'intermédiaire de trois résistances en série jusqu'à une température régulée à 500°C avant d'être introduit dans le réacteur (cf. *annexe A-II.1, figure A-II.4*). Un faible débit secondaire de 0,1 Nm³/h d'azote froid est dérivé à l'entrée de la double-vis de transfert afin d'éviter la remontée de gaz ou vapeurs condensables depuis le réacteur.

II.2.4 Séparation des produits solides

Le charbon transporté hors du réacteur est séparé des gaz permanents et vapeurs condensables de pyrolyse par deux cyclones associés en série, et dont la température est maintenue en-dessous de 450°C par des résistances électriques dans le but de ne pas condenser les vapeurs dans cette partie du montage. L'ensemble du module de séparation est calorifugé (cf. *annexe A-II.4*). Le rôle du premier cyclone, diamètre de coupure compris entre 5 et 8 µm, consiste à assurer la séparation de l'essentiel des particules solides. Le second cyclone, diamètre de coupure compris entre 3 et 5 µm, plus petit, permet de séparer les plus fines particules, ou de se substituer au premier cyclone au cas où ce dernier se boucherait en cours d'essai. Les particules séparées sont stockées dans des collecteurs d'une capacité de l'ordre de 3 L, ceux-ci pouvant être vidangés en cours de manipulation grâce à des vannes déportées étanches.

II.2.5 Condensation des liquides

II.2.5.1 Condensation des vapeurs de pyrolyse

Les gaz permanents chauds, vapeurs condensables de pyrolyse et aérosols sortant du dernier cyclone sont entraînés dans la zone de condensation. Deux types de système de condensation ont été utilisés:

➤ Condensation par trempe directe (système 1)

Ce système, représenté en figure II.3, est équipé d'une colonne de condensation (hauteur: 660 mm, diamètre interne: 150 mm) comportant sept plateaux démontables, permettant un nettoyage aisé. Les vapeurs et gaz entrent en tête de colonne et sont immédiatement aspergés par un agent de trempe froid dispersé en brouillard en tête de colonne. Outre le fait que l'agent de trempe permet un refroidissement rapide des gaz permanents et la condensation des vapeurs par contact gaz/liquide, il permet également l'entraînement des huiles formées le long des plateaux, jusqu'au socle de la colonne sur lequel est fixée une cuve de stockage (cf. *annexe A-II.1, figure A-II.5*). L'agent de trempe est de l'isoparV⁵⁵ dont les propriétés sont consultables en *annexe A-II.5*. L'intérêt de l'utilisation d'un tel agent réside dans son affinité infime avec les huiles de pyrolyse et de sa densité très inférieure, offrant ainsi une décantation assez rapide des huiles dans la cuve. L'isoparV

⁵⁴ Débitmètre Bürkert modèle 8626 couvrant une plage équivalente à 0,2-10 Nm³/h.

⁵⁵ Hydrocarbon fluid (isoparaffine) de chez ExxonMobil Chemical fourni par la société Brenntag France.

surnageant dans la cuve est aspiré à l'aide d'une pompe pneumatique à membranes⁵⁶, refroidit par un échangeur de chaleur (longueur: 370 mm, largeur: 160 mm) et réinjecté en tête de colonne. La colonne possède aussi une double enveloppe froide (hauteur: 440 mm, épaisseur: 25 mm), dont la température est contrôlée par un cryostat⁵⁷, afin de favoriser le refroidissement des gaz permanents et vapeurs de pyrolyse à une température de l'ordre de 25°C au niveau de la cuve.

➤ Condensation étagée (système 2)

Ce second système, cf. figure II.4, est constitué de deux condenseurs tubulaires à double enveloppe réfrigérante placés en série, tous deux équipés de collecteur de liquides. Dans le premier condenseur⁵⁸ de l'air à température ambiante circule dans la double enveloppe. Les gaz permanents chauds et vapeurs de pyrolyse entrent en pieds du premier condenseur afin que les condensats les plus légers, qui s'écoulent plus facilement sur la paroi, se condensent en tête du condenseur, et entraînent ainsi les condensats les plus lourds vers le premier collecteur (capacité 1L). Dans le second condenseur⁵⁹ de l'eau, à environ 1°C, circule dans la double enveloppe qui refroidit les gaz permanents et vapeurs condensables qui sortent du premier condenseur. Les huiles de pyrolyse, qui sont principalement composées de fractions légères, à ce niveau de la condensation, s'écoulent directement dans le second collecteur (capacité 1L). L'originalité d'un tel système permet de fractionner les huiles de pyrolyse en trois fractions distinctes : aérosols, huiles lourdes et huiles légères. Ces trois fractions seront rappelées en détails en section II.4.

Quel que soit le système de condensation des vapeurs de pyrolyse utilisé, les gaz permanents, les aérosols et autres vapeurs résiduelles traversent ensuite un filtre électrostatique.

II.2.5.2 Filtration des aérosols

La filtration des aérosols est une opération particulièrement délicate qui nécessite l'utilisation d'un filtre électrostatique, ou précipitateur (hauteur: 490 mm, diamètre interne: 130 mm). Le principe de tels filtres consiste à faire traverser le flux de gaz entre deux électrodes, entre lesquelles une grande différence de potentiel est maintenue. L'une des deux est l'électrode de décharge et l'autre l'électrode de collecte. Grâce à la différence de potentiel et au système de décharge, un puissant champ ionisant se forme, l'ionisation⁶⁰ crée une zone active appelée « corona ».

Quand les fines gouttelettes dans le gaz porteur traversent ce champ, elles se chargent et se déplacent vers l'électrode de collecte (masse). Une fois déposées sur l'électrode de collecte, les particules perdent leur charge et sont facilement récupérées.

Dans notre cas, le filtre électrostatique est constitué d'une électrode centrale alimentée par un générateur⁶¹ à haute tension de -28 kV, et une paroi cylindrique portée à la masse. La différence de potentiel générée permet de charger les gouttelettes qui sont collectées le long des parois. Le filtre électrostatique est utilisé dans les deux dispositifs de condensation.

⁵⁶ Marque : Ingersoll Rand, modèle 66610X-X-C.

⁵⁷ Marque : Lauda, type WKL 2200.

⁵⁸ Diamètre interne 39 mm, hauteur 1000 mm.

⁵⁹ Diamètre interne 27 mm, hauteur 1500 mm.

⁶⁰ L'ionisation du gaz est la dissociation des molécules gazeuse en ions libres.

⁶¹ Marque : Glassman High Voltage Inc, série EL, modèle EL30P1.5, plage comprise entre 0 et 30kV.

- Dans le cadre de la configuration « condensation par trempe directe », une dérivation sur le circuit d'isoparV permet de laver les parois et d'aider l'entraînement des aérosols dans la même cuve que les huiles de pyrolyse.
- En configuration « condensation étagée », les aérosols s'écoulent le long des parois du précipitateur et sont récupérés dans un collecteur spécifique.

II.2.5.3 Condensation des vapeurs résiduelles

Quel que soit le type de système de condensation des vapeurs de pyrolyse utilisé, une perte de matière a été observée inéluctablement dans les premiers bilans de matière réalisés. Ce déficit généralement de l'ordre de 10% a été imputé aux vapeurs résiduelles qui sont entraînées par le gaz hors du système de condensation. Une attention spécifique doit être apportée à la collecte de ces vapeurs, notamment en ajoutant différents condenseurs à plus basse température.

A cet effet, un réfrigérant de verre (hauteur: 260 mm, diamètre externe: 110 mm, diamètre interne: 65 mm) (cf. figures II.3 et II.4), placé en sortie du filtre électrostatique a été ajouté. Il possède une double enveloppe dans laquelle circulent les vapeurs résiduelles et les gaz permanents de pyrolyse. Il est refroidi à l'aide d'un mélange d'azote liquide et d'isopropanol dont la température est de l'ordre de -40°C . Un thermocouple placé en sortie permet de contrôler une température des gaz entre -10 et 0°C . Les vapeurs résiduelles récupérées sont soutirées à l'aide d'une vanne de vidange pendant ou après l'expérimentation. Une cartouche en inox (hauteur: 305 mm, diamètre: 110 mm) remplie de coton préalablement séché, est placée en sortie du réfrigérant afin de récupérer une partie des vapeurs qui n'auraient pas été piégées par le réfrigérant.

Il subsiste malgré tout des quantités non négligeables de vapeurs résiduelles non captées par le coton. Une solution satisfaisante a finalement été obtenue avec l'utilisation d'une ligne d'échantillonnage⁶² qui vise à épurer les gaz avant leur analyse par micro-CG. Cette ligne d'échantillonnage comporte notamment:

- deux barboteurs remplis d'isopropanol et un fritté refroidis dans un bain maintenu à -20°C ;
- une cartouche de silicagel⁶³ piégeant l'humidité et les vapeurs d'isopropanol.

Aussitôt récupérées, les diverses fractions de liquides⁶⁴ sont conservées en chambre froide à $6^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

II.2.6 Echantillonnage des gaz

En vue de leur analyse par chromatographie, les gaz permanents sont épurés et prélevés dans la ligne d'échantillonnage, mesurés et enregistrés en ligne à l'aide d'un micro-GC. Cet appareil de chromatographie⁶⁵ est équipé d'une pompe d'échantillonnage interne, de deux voies analytiques⁶⁶ et d'un microprocesseur permettant de gérer une colonne PLOT⁶⁷ pour le H_2 , O_2 , N_2 et CO , et une colonne Poraplot Q⁶⁸ pour le CO_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 . L'annexe A-

⁶² Version simplifiée et adaptée du Tar Protocol.

⁶³ Gel de silice avec indicateur bleu de chez Chem-LabTM NV. Masse volumique = $0,75 \text{ g/cm}^3$, perte au séchage < 2%.

⁶⁴ Huile de pyrolyse (huile lourde, huile légère, aérosols) + condensats légers.

⁶⁵ Micro GC de marque VarianTM, modèle CP4900.

⁶⁶ Chaque voie analytique comprend : la régulation électronique en tête de colonne, un micro injecteur à volume variable réglable par logiciel, un four pouvant être réglé de 30°C à 180°C , et un nano-détecteur à conductivité thermique (TCD).

⁶⁷ Tamis 5A de 10 m x 0,32 diamètre interne.

⁶⁸ Caractéristiques : 10 m x 0,15 diamètre interne.

II.6 présente en détail la ligne d'échantillonnage des gaz, l'étalonnage et les conditions et colonnes utilisées.

II.2.7 Instrumentation

Le pilote est doté d'un ensemble de thermocouples, de capteurs de pression reliés à un système d'acquisition⁶⁹ et de commande sur PC afin d'assurer un contrôle continu des différentes parties du procédé (cf. figure II.3 et figure II.4).

II.2.7.1 Mesure des températures

Des thermocouples⁷⁰ sont disposés en différents points du pilote expérimental afin de mesurer la température des gaz. Les principales mesures de température sont situées :

- Au sein du lit fluidisé, à deux hauteurs différentes afin de s'assurer de la bonne homogénéité de la fluidisation : un premier thermocouple **T3** est placé au-dessus du diffuseur (à environ 40 mm de la paroi du réacteur), un second **T4** est placé au niveau de la vis d'alimentation de biomasse (à environ 40 mm de la paroi du réacteur) ;
- Dans la zone de désengagement du lit fluidisé **T5** (à environ 40 mm de la paroi du réacteur, hauteur : à 190 mm au-dessus de la vis de transfert) ;

Un exemple d'enregistrement des mesures de profil de température est donné sur la figure II.6. Cet enregistrement caractérise une expérience de pyrolyse de hêtre à 500°C, au cours de laquelle on peut distinguer les différentes étapes d'un essai : préchauffage (réglage des paramètres et mise en chauffe de l'installation), la réaction de pyrolyse, et l'étape d'arrêt de la manipulation. Cet enregistrement présente des valeurs de **T3** et **T4** très proches, ce qui constitue une indication de l'homogénéité de la température dans le LF.

Nous prendrons comme température de pyrolyse, la température qui correspond au thermocouple **T4**. L'incertitude de mesure de la température **T4** représente l'écart-type calculé à partir du relevé de température, tout au long de la durée de l'expérience de pyrolyse.

En configuration condensation système 1, un thermocouple **T8** est placé au niveau de la double enveloppe de la colonne à plateaux, et un autre **T9** est placé au niveau de la cuve de collecte des huiles de pyrolyse. En configuration condensation système 2 (cf. Figure II.4) des thermocouples⁷¹ ont été placés aux extrémités des deux condenseurs tubulaires. En sortie de chaque système de condensation, trois thermocouples **T10**, **T11**, **T12** sont placés respectivement au niveau du cryostat, de la cartouche de coton et de la ligne d'échantillonnage des gaz.

⁶⁹ Plateforme d'acquisition de données Red Lion™. Elle est associée au logiciel Crimson™ offrant ainsi une communication directe avec les instruments de mesure.

⁷⁰ Configuration colonne à plateau avec agent de trempe : Thermocouples type K : T1 à T8 et T10. Thermocouples PT100 : T9, T11 et T12.

⁷¹ Configuration condensation étagée : Thermocouples type K : T1 à T7. Thermocouples PT100 : T11, T12, T80, T81, T90, T91, T100, T101, T200, T201

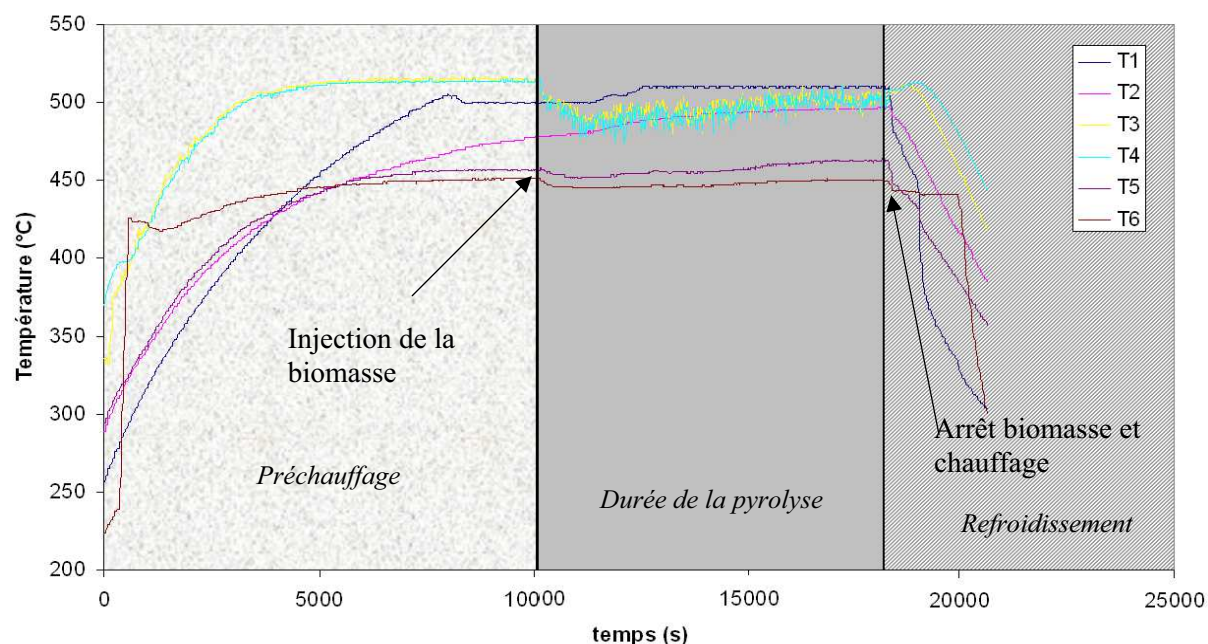


Figure II-6 : Enregistrement d'un profil type de température au cours d'une expérience de pyrolyse de hêtre à 500°C

II.2.7.2 Mesures des pressions

Des capteurs de pression⁷² ont été placés en amont du lit fluidisé **P1**, en sortie du réacteur **P2** ainsi qu'à l'entrée du premier cyclone **P3** et en sortie du second **P4**. Ces capteurs sont particulièrement utiles dans la mesure où l'on peut détecter d'éventuel problème de bouchage au niveau du réacteur, des cyclones ou encore dans le système de condensation (augmentation brutale de pression). Un exemple d'enregistrement des mesures de profil de pression est donné sur la figure II.7.

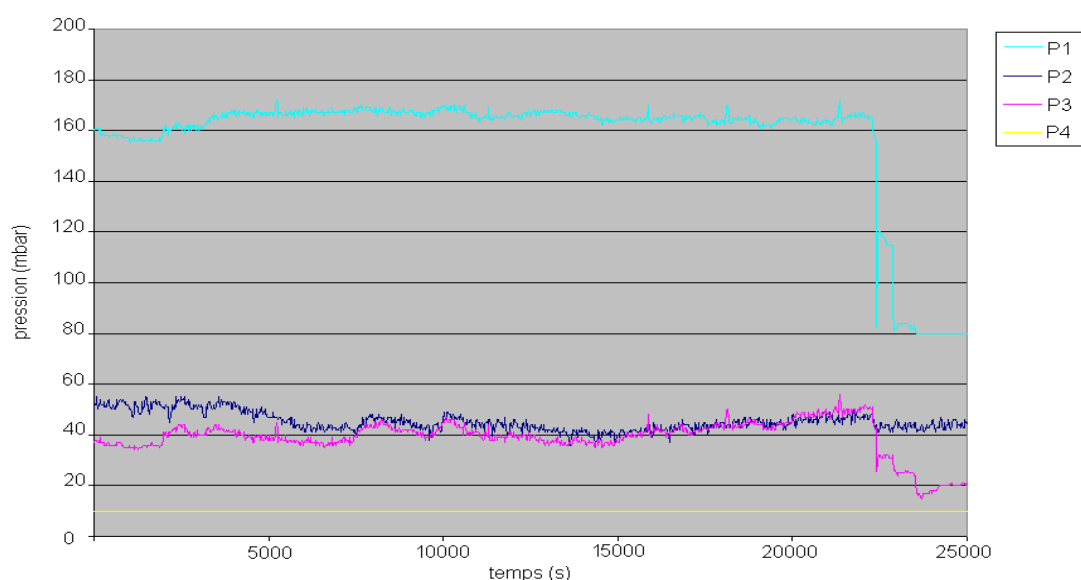


Figure II-7 : Enregistrement d'un profil type de pression au cours d'une expérience de pyrolyse de hêtre à 500°C

⁷² Capteurs de pression numérique de marque Keller™, type PR-25Y.

II.2.8 Déroulement classique d'une expérience sur le pilote de pyrolyse rapide en LF

Nous présentons dans cette partie les étapes essentielles de la procédure opératoire suivie lors d'une expérience type visant à réaliser un bilan de matière complet.

Préparation de l'expérience : On procède à la pesée et au chargement de la trémie en biomasse d'une part, et le lit de sable dans le réacteur d'autre part. Les différents pièges des vapeurs résiduelles sont également préparés et pesés. On procède ensuite au préchauffage de l'ensemble de l'installation sous un courant d'air jusqu'à stabilisation des températures. La température du réacteur est volontairement fixée 20°C à 30°C au-dessus de la température de pyrolyse visée⁷³. Lorsque les conditions de fluidisation homogène sont atteintes⁷⁴, on enclenche l'inertage de l'installation sous un courant d'azote pendant quinze minutes environ, en ayant pris soin de connecter et préparer la ligne d'échantillonnage au préalable. En parallèle, on déclenche les systèmes de refroidissement et condensation, ainsi que le filtre électrostatique.

On effectue par la suite des tests de fuite par contrôle du volume de gaz mesuré en sortie. On lance ensuite l'enregistrement de l'analyse des gaz, et on procède également au relevé des compteurs volumétriques de gaz.

Dans un second temps, on enclenche l'étape proprement dite de pyrolyse, en démarrant l'alimentation en biomasse en imposant une vitesse à la vis de transfert. Lors des premières minutes de l'expérience, on s'assure de la régularité des températures **T3**, **T4**, **T5**, pressions **P1**, **P2** et débits Q_{N_2} , $Q_{biomasse}$ en suivant leur évolution. En cours de réaction, le thermocouple **T4** indique une température 20°C inférieure à celle de **T4** avant injection de biomasse dans le réacteur. Cette différence indique probablement une homogénéisation imparfaite de la biomasse au sein du lit. **T4** sera considérée comme la température pour un temps de pyrolyse compris entre le début de l'injection de biomasse et l'arrêt d'alimentation en biomasse.

Des dérives peuvent être observées, mais sont signes de problèmes opératoires. Il est alors possible d'opérer des corrections des consignes de température du réacteur ou consigne du débit de biomasse jusqu'à stabilisation⁷⁵.

L'arrêt de l'essai est défini à la coupure de l'alimentation en biomasse. On procède au relevé des compteurs à gaz, et on contrôle également la composition des gaz afin de détecter la fin des émissions de gaz permanents de pyrolyse. Un léger débit d'azote est maintenu pour faciliter le refroidissement du réacteur et rendre inerte l'installation ; au bout d'une demi-heure, les condenseurs sont arrêtés.

Une fois le réacteur et l'ensemble de l'installation refroidis à température ambiante, on démonte les différents modules et on procède à leur nettoyage. S'il reste des produits de pyrolyse (solides ou liquides) déposés sur les parois de l'installation, ils sont récupérés et pesés. La durée d'une expérience varie entre 2 et 10 heures, selon la biomasse utilisée et les problèmes qui peuvent intervenir au cours d'un essai (cf. Chapitre III).

⁷³ En effet, d'une part la pyrolyse étant globalement endothermique, la température au sein du lit diminue lorsqu'on introduit la biomasse. Cependant, elle a tendance à se stabiliser rapidement. D'autre part, cela permet de palier à une chute brutale de température au moment où l'on alimente le réacteur en biomasse.

⁷⁴ Les thermocouples **T4** et **T5** doivent indiquer la même température en phase de préchauffage.

⁷⁵ Néanmoins, ce n'est pas toujours le cas notamment pour les essais avec la paille de blé.

II.3 Montage expérimental : Le four tubulaire

II.3.1 Principe général

En complément des essais sur le pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé, un dispositif plus spécifique a été utilisé afin de reproduire à l'échelle laboratoire des conditions de pyrolyse proches de celles rencontrées au sein du lit fluidisé. Ce montage de laboratoire a pour buts :

- de limiter le transport de fines particules solides (biomasse ou charbon) en dehors du réacteur ;
- de piéger rapidement en sortie du réacteur les vapeurs de pyrolyse condensables, les aérosols et autres vapeurs résiduelles.

Il sera également essentiel de préciser des bilans de matière complets de la pyrolyse en s'assurant d'avoir récupéré tous nos produits solides, liquides et gazeux formés. Le dispositif existant a été utilisé par Bru [2] ainsi que Richardson [3], il a par la suite été adapté à nos besoins. Des travaux du LRGP ont également été réalisés à l'aide d'un dispositif similaire, c'est notamment le cas de Baumlin [4], Mauviel *et al.* [5] et Authier [6]. Le principe général de l'installation est présenté sur la Figure II.8.

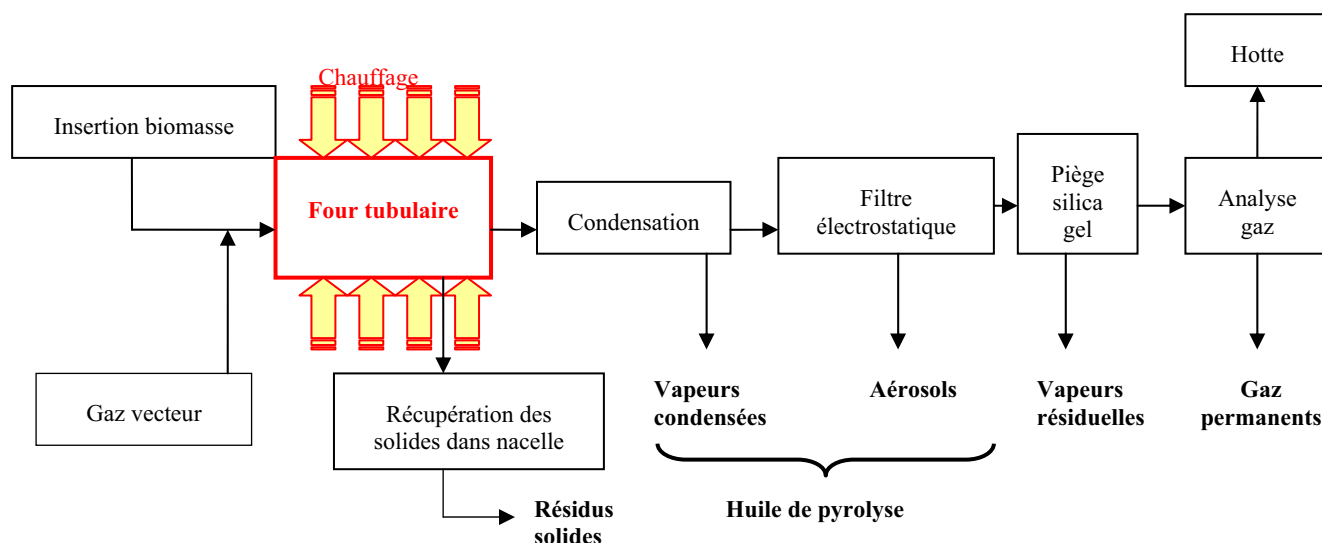


Figure II-8 : Schéma de principe du banc d'essai expérimental : le four tubulaire

II.3.2 Réacteur de pyrolyse

Le banc d'essai (figure II.9) est constitué d'un réacteur tubulaire horizontal en acier inoxydable réfractaire⁷⁶ (le détail des dimensions du réacteur tubulaire se trouve en *annexe A-II.7*), de 52 mm de diamètre et 670 mm de long, de tubes⁷⁷ en inox, et d'un four⁷⁸ qui comporte une résistance⁷⁹ **R1**, placée au centre qui peut atteindre une température maximum de 800°C. Une seconde résistance⁸⁰ complémentaire **R2** est placée juste avant la sortie du réacteur. Une troisième résistance⁸¹ **R3**, calorifugée, est placée juste après la sortie du réacteur et permet de maintenir les vapeurs condensables et gaz permanents chauds jusqu'à l'entrée dans le réfrigérant.

II.3.3 Alimentation du réacteur en gaz vecteur et biomasse

Dès lors que le régime stationnaire thermique est atteint, le réacteur est alimenté par de l'azote. L'azote sert de gaz vecteur et de traceur pour les analyses en Micro-GC. Le débit d'azote Q'_{N_2} est régulé et fixé à l'aide d'un débitmètre massique⁸² fixé pour nos essais à 80 L/h (20°C, P_{atm}). Le temps de séjour des gaz permanents⁸³ peut varier en fonction du débit de gaz vecteur injecté.

Pour tous nos essais, les particules de biomasse sont introduites jusqu'en butée de la résistance **R2** du four (cf. figure II.9), à l'aide d'une tige coulissante d'insertion dans laquelle se trouve un porte échantillon. Ce porte échantillon est constitué d'une nacelle⁸⁴ en maille de tamis (cf. figure II.10). La masse de biomasse introduite varie selon qu'il s'agisse de bois (6 à 8 grammes) ou de paille de blé (< 4 grammes).

⁷⁶ La paroi du réacteur tubulaire est en Inconel 600.

⁷⁷ Le premier tube est placé au sein de la partie droite du four, le second tube est placé à l'extérieur du four. Les deux tubes sont en inox 316 AISI.

⁷⁸ Marque : PYROX™, modèle VK65/550.

⁷⁹ **R1** : Résistance en fil d'acier réfractaire de 545 mm de long, mis sur ressort et enroulé autour de la paroi cylindrique extérieure. Cette résistance est positionnée au centre du tube cylindrique et possède une puissance électrique de 2 kW.

⁸⁰ **R2** : Résistance en fil d'acier réfractaire qui enroule le premier tube en inox, et dont la puissance électrique est de 1,08 kW.

⁸¹ **R3** : Résistances formables à froid, placées dans une coque en Inconel 600 calorifugée. Puissance électrique = 2×400 W.

⁸² Marque : Brooks™ allant de 0 à 60 NL/h.

⁸³ Calculé entre la zone effective de dégradation de la biomasse et l'entrée du réfrigérant.

⁸⁴ Nacelle : (longueur × largeur × hauteur) 7 × 3.5 × 2.5. Ouverture des mailles = 200 µm.

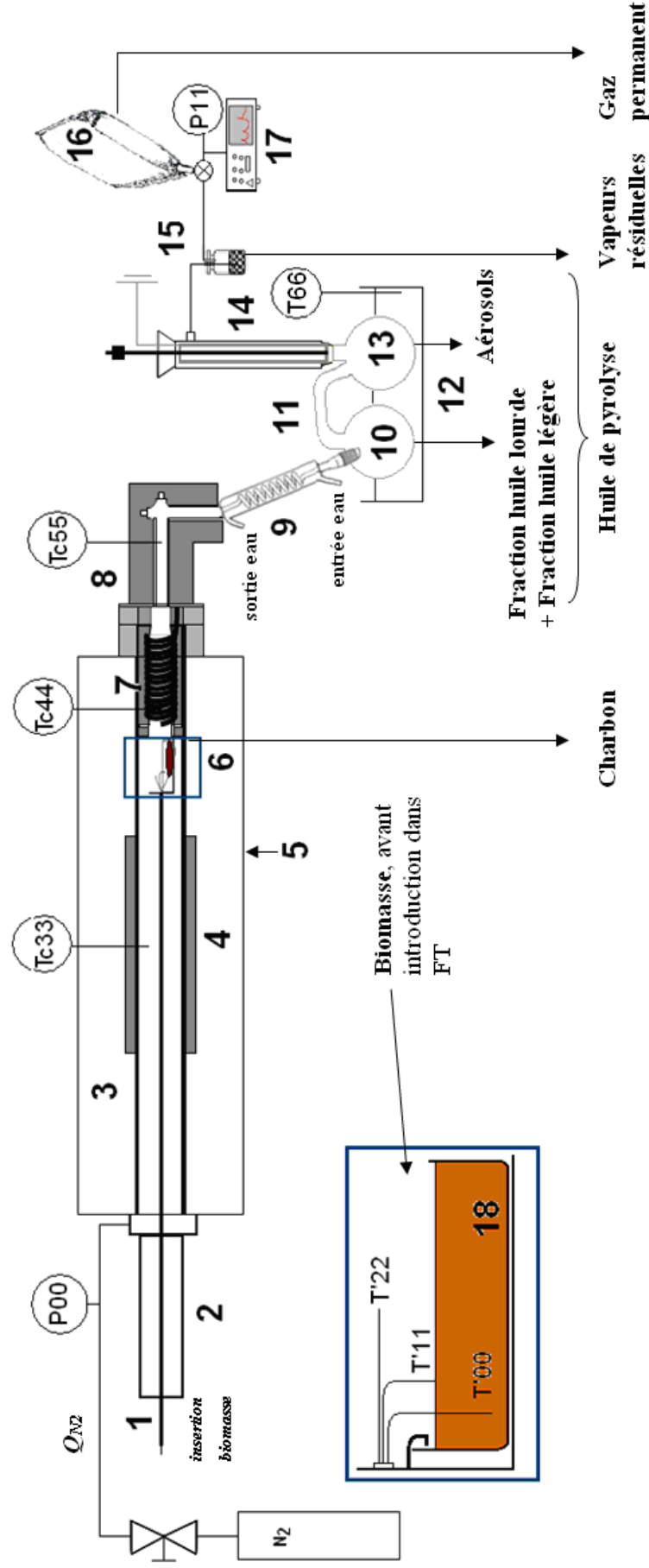


Figure II-9 : Schéma détaillé du banc d'essai expérimental : le four tubulaire

1 : Tige coulissante d'insertion de la nacelle, 2 : Entrée du système maintenue à température ambiante, 3 : Four, 4 : Résistance électrique du four **R1**, 5 : Tube en acier inox, 6 : Zone de conversion thermochimique, 7 : Résistance **R2**, 8 : Résistance **R3**, 9 : Réfrigérant à eau, serpent, 10 : Ballon N°1, 11 : Raccord « souple » en PVC, 12 : Bain thermostaté, 13 : Ballon N°2, 14 : Filtre électrostatique, 15 : Piège « sec » constitué de silicagel, 16 : Sac d'échantillonnage des gaz permanents de pyrolyse, 17 : Micro-GC, 18 : Nacelle en maille de tamis contenant la biomasse.



Figure II-10 : Photographie de la tige coulissante d'insertion constituée de la nacelle (échelle : 1/1.8)

II.3.4 Séparation des produits gaz/solide

La séparation gaz/solide se déroule au sein même du réacteur. Le charbon est retenu au niveau de la nacelle en maille de tamis. Une fois la réaction de pyrolyse terminée⁸⁵, la nacelle échantillon est replacée à l'entrée du système maintenue à température ambiante (notée " 2 " sur la figure II.9) en absence d'oxygène, afin de ne pas enflammer le charbon au contact de l'air, jusqu'à refroidissement du charbon. Le charbon est ensuite retiré de la nacelle, pesé puis stocké dans un flacon d'échantillonnage.

II.3.5 Condensation des vapeurs et récupération des liquides

En sortie de réacteur, les vapeurs condensables traversent un serpentin en verre refroidi par de l'eau du réseau (longueur: 295 mm, diamètre: 40 mm, nombre de spires: 20), permettant d'assurer une condensation optimale des vapeurs, et sont récupérées dans un premier ballon⁸⁶ maintenu entre -10 et -20°C (à l'aide d'un bain d'isopropanol et d'azote liquide). Un précipitateur électrostatique (longueur: 168 mm, diamètre: 40 mm), constitué d'une électrode centrale alimentée par un générateur à haute tension de -8 kV et une paroi cylindrique portée à la masse, permet de filtrer les aérosols récupérés sur les parois du filtre et dans un second ballon maintenu à -10°C grâce à un bain thermostaté. En sortie du filtre électrostatique, les vapeurs résiduelles sont retenues dans un piège en silicagel⁸⁷.

Lors d'une expérience, la masse des liquides est déterminée, par différence avant et après, en pesant séparément le serpentin, les deux ballons, le filtre électrostatique et le piège de silicagel. La récupération des liquides se fait comme suit :

- les vapeurs condensables récupérées dans le serpentin et le premier ballon ;
- les aérosols récupérés sur le filtre électrostatique et le second ballon ;

Notons qu'ici les vapeurs résiduelles ne sont pas récupérées, mais leur masse est déterminée par différence de pesée.

Une partie des liquides produits peuvent rester collés aux parois des différents modules en verre. Leur récupération est facilitée à l'aide d'un solvant pur, éthanol pour analyse, dont la composition en minéraux est quasi nulle⁸⁸. Après avoir évaporé⁸⁹ le solvant, on procède à la collecte de l'huile de pyrolyse⁹⁰.

⁸⁵ Temps approximatif de la réaction : 8 à 10 minutes.

⁸⁶ Ballons 1 et 2 de marque Schott Duran de 100 ml.

⁸⁷ Flacon borosilicaté de 500ml, rempli au-demi avec du gel de silice.

⁸⁸ Ethanol Absolu de chez Carlo Erba Reagents™, CAS N°64-17-5. Impuretés : H₂O ≤ 0,2%, Mg ≤ 10⁻⁵ %.

⁸⁹ Conditions opératoires sur le Rotavapor : Pression = 700 mbar, Température du bain = 40°C.

⁹⁰ Comprend les vapeurs condensables + les aérosols.

II.3.6 Echantillonnage des gaz

Les gaz permanents de pyrolyse produits sont récupérés dans un sac⁹¹ d'échantillonnage (dimension: 630 mm×300 mm). Ils sont ensuite échantillonnés et quantifiés par chromatographie gazeuse à l'aide d'une micro-GC (cf. *annexe A-II.6*). Les fractions molaires de ces gaz ont été calculées à partir des courbes d'étalonnage (cf. *annexe A-II.6, tableau A-II.7*) préalablement établies avec des mélanges de gaz de composition connue. Toutes les analyses ont été réalisées avec des prélèvements répétés entre trois et cinq fois en moyenne. Les incertitudes relatives aux gaz CO et CO₂ varient entre 1 et 7%. En ce qui concerne les autres gaz permanents (H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆) les incertitudes calculées n'excèdent pas 1%.

II.3.7 Instrumentation

Le banc d'essai est muni d'un ensemble de thermocouples, capteurs de pression et débitmètres reliés à un système d'acquisition⁹² sur PC afin d'assurer un contrôle continu des différentes parties du dispositif expérimental (cf. figure II.9).

II.3.7.1 Mesure des températures

Des thermocouples⁹³ sont disposés en différents points du dispositif (figure II.9) afin de mesurer la température des gaz et au niveau de la nacelle. Les principales mesures de température sont situées :

- De façon répartie en bordure de nacelle : en contact direct avec le lit de biomasse **T'00**, à la surface du lit **T'11** et au-dessus du lit **T'22** ;
- Des thermocouples placés au sein du four servent à contrôler et réguler la température des résistances chauffantes réfractaires : au centre où se trouve **R1**, une température de consigne **Tc33**. **R2** positionnée à l'extrémité du réacteur près de la sortie afin de s'assurer d'un profil de température homogène entre la zone où à lieu la dégradation de la biomasse et la sortie du four **Tc44** ;
- Un troisième thermocouple est placé en sortie du réacteur **Tc55** de façon à contrôler la température des gaz en sortie et d'éviter une condensation prématurée des vapeurs condensables à cet endroit ;
- En contact avec le bain d'isopropanol et l'azote liquide **T66**.

Nous prendrons comme température de dégradation de la biomasse dans le réacteur de pyrolyse en FT, la température qui correspond à la moyenne des trois températures **T'00**, **T'11** et **T'22** mesurées par les trois thermocouples placés dans la nacelle. L'incertitude de mesure associée à cette température du réacteur représente l'écart-type calculé à partir du relevé de température, tout au long de l'expérience. Un exemple d'enregistrement des mesures de profil de température est donné sur la figure II.11. Cet enregistrement caractérise une expérience de pyrolyse de paille à 500°C, au cours de laquelle on peut distinguer les différentes étapes d'un essai : injection de la biomasse, la réaction de pyrolyse, et l'étape d'arrêt de la manipulation.

⁹¹ Gaine thermosoudable en polyéthylène de 0,1 mm d'épaisseur. Chaque sac comporte un embout connecté à une vanne trois voies. Avant réaction de pyrolyse, le sac est préalablement mis sous vide à l'aide d'une trompe à eau, de sorte qu'il ne contienne quasiment pas d'air résiduel (O₂ < 0,3 vol.%).

⁹² Interface Almemo™ 2290, logiciel Almemo™ Data Control version 4.1.

⁹³ Tous les thermocouples du banc d'essai sont des thermocouples de type K (longueur dans nacelle: 45 mm pour **T'00**, **T'11**, **T'22**).

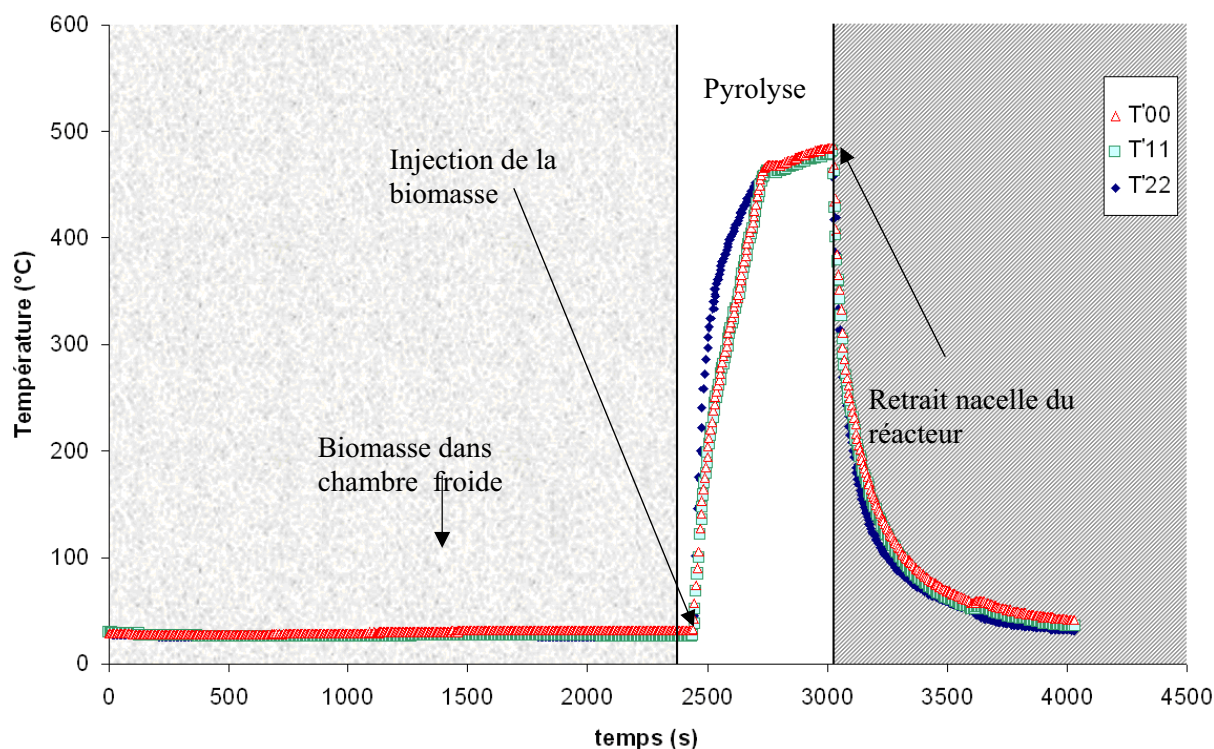


Figure II-11 : Enregistrement d'un profil type de température au cours d'une expérience de pyrolyse de paille à 500°C

II.3.7.2 Mesures des pressions

Un premier manomètre a été placé en amont du réacteur, au niveau de l'entrée du gaz vecteur **P00** (0,01 bar relatif); ce dernier permet de détecter tout problème de surpression lié à un éventuel bouchage des conduites. Un second manomètre est placé à l'entrée de la ligne d'échantillonnage des gaz **P11** (0,02 bar relatif).

II.3.8 Déroulement classique d'une expérience sur le banc d'essai laboratoire

Le four est dans un premier temps porté à la température désirée. Tous les essais sont réalisés avec introduction rapide de la biomasse⁹⁴, au sein du four préchauffé. Les particules de biomasse anhydre sont placées au sein de la nacelle, positionnée à l'entrée du système, le dispositif étant étanche et purgé sous azote (80 NL/h, à 20°C et sous pression atmosphérique). Lorsque l'on a atteint le régime permanent, on attend une dizaine de minutes puis on injecte manuellement les particules de biomasse dans le four, avec un temps d'injection⁹⁵ compris entre 1 et 2 secondes. Le temps de séjour des particules est chronométré et correspond au temps de la réaction de pyrolyse⁹⁶ (de l'ordre d'une dizaine de minutes). Le remplissage du sac à gaz s'effectue au moment t_{sac} où l'on a injecté la biomasse dans le réacteur et que l'on distingue les premières fumées de pyrolyse. Le remplissage du sac est réalisé sur un temps chronométré et bien maîtrisé, afin de déterminer le volume de gaz vecteur injecté durant ce temps. La micro-GC permet de quantifier le volume de chaque gaz permanent produit durant la durée d'échantillonnage des gaz pour une masse donnée d'échantillon. Le taux de dilution des gaz (% vol. N₂), le volume de gaz vecteur injecté durant le temps d'échantillonnage et les %vol. sur gaz sec pour chaque gaz. Enfin, après le retrait de la nacelle, on procède au refroidissement du réacteur, on maintient le filtre électrostatique sous tension, ainsi qu'un

⁹⁴ Préalablement séchée à l'étuve à 105°C pendant 1h. Le temps de placer la biomasse dans la nacelle et la positionner dans le four tubulaire est en général inférieur à 1 minute.

⁹⁵ Temps nécessaire pour introduire la nacelle jusqu'en butée de la résistance **R2**.

⁹⁶ Retrait de la nacelle hors du réacteur dès que l'on ne distingue plus de fumées de pyrolyse, signe de la fin de la réaction.

léger débit d'azote. Les biomasses utilisées dans le dispositif four tubulaire sont strictement identiques à celles utilisées en lit fluidisé.

II.4 Définitions et calculs des masses mises en jeu

Le tableau II.2 regroupe et synthétise les différentes définitions et expressions des principaux paramètres utilisés au cours des essais sur le réacteur de pyrolyse rapide en lit fluidisé et sur le four tubulaire.

Tableau II-2 : Expressions des masses des réactifs et des produits

Réacteur de pyrolyse rapide en lit fluidisé		Réacteur de pyrolyse rapide en four tubulaire	
Biomasse introduite dans le réacteur			
m_{bio}	Masse de biomasse effectivement introduite durant l'expérience, déterminée par différence de pesée.	m_{bio}	Masse de biomasse effectivement introduite durant l'expérience est déterminée par pesée directe.
Q_{bio}	Débit moyen de biomasse $Q_{bio} = \frac{m_{bio}}{t_{exp}} \quad (II.1)$		
Produits solides : les charbons de pyrolyse			
m_{char}	Masse totale de charbon calculée en retranchant la masse initiale de sable $m_{sable\ init}$ à l'ensemble des produits solides récupérés.	m_{char}	Masse de charbon récupérée après expérience est déterminée, après refroidissement, par différence entre la masse initiale (vide) et la masse finale de la nacelle.
	$m_{char} = m_{cyclones1+2} + (m_{(sable+charbon)lit} - m_{sable\ init}) \quad (II.2)$		
Produits liquides : huile de pyrolyse et vapeurs résiduelles			
Huile de pyrolyse			
Condensation (système 1)		m_{HP}	La fraction des vapeurs condensables, notée m_{cond} , est récupérée à deux endroits différents. Une fraction est récupérée sur les parois du serpentin et l'autre dans le premier ballon placé dans le bain thermostaté. Les masses de condensats $m_{serp\ cond}$ et $m_{bal\ 1}$ sont toutes deux déterminées par différence de pesée avant et après pyrolyse. $m_{cond} = m_{serp\ cond} + m_{bal\ 1} \quad (II.4)$ La masse d'aérosols, notée $m_{aéro}$, récupérée dans le second ballon et sur les parois du filtre électrostatique est également déterminée par différence de pesée. $m_{aéro} = m_{bal\ 2} + m_{fil\ élec} \quad (II.5)$ La masse d'huile de pyrolyse récupérée m_{HP} est donnée par la relation (II.6) $m_{HP} = m_{cond} + m_{aéro} \quad (II.6)$
m_{Hp}	La masse d'huile m_{Hp} est déterminée par pesée de l'ensemble de l'huile (fraction lourde des condensables + aérosols) récupérée après vidange de la cuve et séparation ⁹⁷ de l'agent de trempe.		
Condensation (système 2)			
Dans cette configuration l'huile de pyrolyse est définie comme la somme de la fraction des condensables et la fraction d'aérosols. Les masses m_{Fj} des différentes fractions composant l'huile, sont déterminées par différence de pesée. $m_{Fj} = (m_{(Fj)collecteur\ j} - m_{collecteur\ j}) + m_{(Fj)paroi} \quad (II.3)$			
m_{HP}	La masse d'huile de pyrolyse produite est déterminée en faisant la somme des trois fractions récupérées. $m_{HP} = \sum_{j=1}^3 m_{Fj} \quad (II.7)$		

⁹⁷ L'isoparV éventuellement entraîné lors de la vidange de la cuve est séparé de la bio-huile à l'aide d'une ampoule à décanter ou par pipetage.

Vapeurs résiduelles			
(système 1) et (système 2)		m_{CL}	La masse de fraction vapeurs résiduelles m_{CL} est déterminée par différence de pesée du piège de silicagel, avant et après expérience.
m_{CL}	La masse totale de fraction vapeurs résiduelles m_{CL} est déterminée en faisant la somme des trois fractions récupérées (réfrigérant à carboglace m_{RCL} , cartouche de coton m_{CCL} , ligne d'échantillonnage m_{LECL}). $m_{CL} = m_{RCL} + m_{CCL} + m_{LECL}$ (II.8)		
Liquides de pyrolyse			
m_{liq}	La masse totale de liquides récupérée m_{liq} est donnée par la relation (II.9) $m_{liq} = m_{HP} + m_{CL}$ (II.9)		
Produits gazeux			
m_{gaz}	La masse totale des gaz est donnée par la relation (II.10). En considérant m_k la masse de chaque gaz permanent k (plus de détail en <i>annexe A-II.8</i>) $m_{gaz} = \sum(m_k)$ (II.10)		

II.5 Techniques analytiques « classiques »

II.5.1 Caractérisation des biomasses : utilisation des protocoles bien établis

Les biomasses étudiées ont été analysées afin d'estimer la teneur en humidité, le taux de cendres minérales ainsi que la composition en carbone, hydrogène, oxygène et azote.

➤ Teneur en humidité totale

Les mesures ont été réalisées au sein de l'Unité Propre de Recherche UPR 42 du CIRAD de Montpellier, et sont déterminées selon la norme AFNOR XP CEN/TS 14774. Ces mesures nous renseignent sur la proportion d'eau que contient la biomasse utilisée.

➤ Teneur en cendres⁹⁸ minérales

La procédure appliquée se base sur la norme AFNOR XP CEN/TS 14775 (voir *annexe A-II.9*).

➤ Teneur en C,H,O,N

Des analyses élémentaires (C,H,O,N) ont été effectuées en collaboration avec l'Unité de Service US 49 du CIRAD de Montpellier sur des échantillons de charbons de bois et de paille de pyrolyse récupérés lors d'un même essai. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un analyseur⁹⁹ CHN permettant la détermination successive des pourcentages en masse des éléments azote, carbone et hydrogène contenus dans un échantillon solide (biomasse, charbon) ou liquide (huile de pyrolyse par exemple). L'oxygène est calculé par différence en tenant compte des cendres.

⁹⁸ Définies comme étant les résidus provenant du charbon de bois après avoir été brûlé à l'air (après combustion).

⁹⁹ Marque/Modèle : CHN VarioMACROcube de chez ELEMENTAR™.

II.5.2 Analyse des produits solides de pyrolyse

Les charbons récupérés¹⁰⁰ ont été analysés afin d'estimer le taux de cendres minérales ainsi que la composition en carbone, hydrogène, oxygène et azote.

➤ **Teneur en cendres minérales**

La procédure appliquée fait référence à la norme AFNOR NF EN 1860-2. Le principe des analyses est fourni en *annexe A-II.9*.

Des analyses élémentaires ont également été réalisées pour les charbons.

II.5.3 Analyse des produits liquides de pyrolyse

Les liquides récupérés après chaque essai (LF et FT) sont soumis à différentes analyses, ou tests, parmi lesquels : la teneur en eau, la teneur en particules solides, le vieillissement par stockage, et des analyses élémentaires. Ces analyses sont complétées par la détermination du taux de cendres minérales ainsi que des dosages en ICP dont une partie sera spécialement consacrée en section II.6.

➤ **Teneur en eau**

L'eau contenue dans les différents échantillons liquides est dosée par la méthode Karl Fischer¹⁰¹, qui représente la technique la plus connue, et la plus fiable pour cette application. Les mesures ont été réalisées au sein de l'UPR 42 CIRAD, à l'aide d'un titrimètre¹⁰² Karl Fischer, et de réactifs¹⁰³. La détermination de la teneur en eau peut être effectuée pour des teneurs en eau dans l'échantillon de 1 mg jusqu'à 100 mg d'eau. Toutefois, les quantités optimales de mesure se situent entre 5 et 20 mg d'eau. La masse de l'échantillon doit donc être fixée pour y correspondre.

➤ **Teneur en particules solides (insolubles) et filtration des huiles**

Ces analyses ont été effectuées suivant le protocole ASTM D7579 établi par l'équipe finlandaise du VTT [7]. Il s'agit de diluer l'huile à l'aide d'un solvant, de réaliser une filtration du mélange (huile + solvant). Le gâteau de charbon récupéré sur le filtre et séché puis pesée. En vue d'analyses ICP, l'huile de pyrolyse est ensuite séparée du solvant par évaporation de ce dernier (à l'aide d'un Rotavapor). La méthode opératoire est présentée en *annexe A-II.10*.

➤ **Stockage, étude du vieillissement**

Les liquides destinés à l'étude du vieillissement des huiles de pyrolyse sont stockés dans des flacons en verre borosilicaté, hermétiquement fermés, et conservés en chambre climatisée à $6^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. La durée de stockage est comprise entre 1 et 6 mois.

➤ **Analyses élémentaires**

Des analyses élémentaires (C, H, O, N) ont été réalisées selon les caractéristiques notées en section II.5.

¹⁰⁰ Pilote flash : les charbons analysés sont ceux récupérés au niveau des deux cyclones exclusivement. L'ensemble est mélangé, on prélève ensuite un échantillon, représentatif de l'ensemble des produits récupérés, selon la méthode dite d'Allen.
Four tubulaire : la totalité des charbons présents dans la nacelle est analysée.

¹⁰¹ Selon la norme ASTM D1744.

¹⁰² Titrimètre de marque CrissonTM comprenant : un module microKF 2025, une burette microBU 2030, une seringue microST 2038 (volume 2,5 ml) et une cellule de titrage (50 ml).

¹⁰³ Hydranal[®] titrant 5 E (5 mg d'eau/ml), Hydranal[®] solvant E, et une substance étalon : Hydranal[®] standard 5 (1 ml = 5 mg d'eau).

II.6 Techniques d'analyse des alcalins et alcalino-terreux

Des analyses de détermination de la teneur en alcalins et alcalino-terreux ont été effectuées sur des échantillons de biomasse brute, de charbons et d'huiles de pyrolyse. Les différents protocoles de minéralisation, le principe des analyses, les seuils de quantification et le calcul d'incertitude sont exposés ci-dessous.

II.6.1 Principe de la méthode

En éliminant la matière organique et la silice des échantillons, cette méthode permet de mettre en solution, en vue de leur dosage, des éléments minéraux tels que P, K, Ca, Mg, Na, B, Cu, Fe, Zn, Mn, Al, Ni, Cr, Mo, Cd, Pb, Co. Cette méthode s'applique à toutes les matrices végétales [8]. L'échantillon (biomasse, charbon ou huile de pyrolyse) passe par trois étapes distinctes : la calcination, la minéralisation et le dosage.

➤ Calcination

Tout d'abord, l'échantillon passe par une étape de calcination qui permet la destruction de la matière organique sous forme de vapeur d'eau, d'oxydes de carbone. Les éléments minéraux liés à la matière organique se retrouvent sous forme d'oxydes ou de carbonates. L'ensemble des éléments minéraux oxydés forment les cendres. Pour la biomasse on applique le protocole normé AFNOR XP CEN/TS 14775, alors que pour le charbon il s'agit de la norme AFNOR NF EN 1860-2.

➤ Minéralisation

La minéralisation consiste à passer ces éléments en solution (il s'agit du minéralisat). Cette nouvelle étape consiste à mettre les cendres en contact avec des réactifs qui ont pour effet de les dissoudre. Une filtration ainsi qu'un lavage à l'eau déionisée complète cette étape de mise en solution des cendres. Les réactifs employés ainsi que le mode opératoire détaillé sont répertoriés en *annexe A-II.11* pour la biomasse et le charbon.

De manière générale nous verrons en II.6.2 le cas des huiles de pyrolyse relatif à la calcination et la minéralisation.

➤ Dosage des inorganiques contenus dans les minéralisats par ICP

Le dosage des solutions par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP) est réalisé à l'aide d'un spectromètre¹⁰⁴ équipé d'un détecteur CCD (Coupled Charge Device) qui permet la détermination simultanée, à plusieurs longueurs d'ondes, de nombreux éléments de la classification périodique. La teneur en K, Ca, Mg et Na est déterminée par interpolation d'une droite d'étalonnage préalablement réalisée. La validation des résultats analytiques repose sur l'analyse d'échantillons de référence d'étalons internes¹⁰⁵ de teneurs connues¹⁰⁶. Les références suivent rigoureusement le même cheminement analytique que les échantillons. Le coefficient de variation¹⁰⁷ sur les résultats d'analyse de ces étalons est de l'ordre de 1%. L'appareil donne les résultats en mg/L de solution. Nous traduisons ces résultats en mg d'élément alcalins ou alcalino-terreux contenu dans l'échantillon par kg d'échantillon (autrement dit en ppm). Ce calcul s'exprime en fonction du volume V de solution contenue dans la fiole (50 ml) et de la masse initiale d'échantillon calciné.

Concepts de limites de quantification et de détection

¹⁰⁴ Marque Varian Vista™.

¹⁰⁵ Des échantillons étalons sont analysés régulièrement par ICP pour contrôler la dérive de l'appareil.

¹⁰⁶ Solution commerciale dont la teneur en éléments alcalins ou alcalino-terreux est exprimée en mg/L de solution.

¹⁰⁷ Mesure de dispersion des observations d'une variable quantitative d'intervalle. Cette mesure est calculée en divisant l'écart-type par la moyenne (exprimé en %). Plus grand est le coefficient de variation, plus grande est la dispersion.

➤ La limite de détection (Ldd) représente la limite ultime d'un instrument ou d'une méthode, et peut servir de seuil pour prouver la présence (ou l'absence) d'un analyte¹⁰⁸. Le tableau II.3 présente les Ldd de l'appareil ICP utilisé.

Tableau II-3 : Limites de détection des éléments dosés sur l'appareil ICP du CIRAD

K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)
10	10	1	50

➤ La limite de quantification (Ldq) représente la concentration la plus basse d'un analyte qui peut être déterminée avec une répétabilité¹⁰⁹, fidélité¹¹⁰ et justesse¹¹¹ acceptables¹¹². Autrement dit, il s'agit de la concentration à partir de laquelle on va pouvoir fournir un résultat qui sera compris dans une gamme de concentration pour laquelle on attribue une incertitude de mesure significative (incertitude définie par U_C inférieur ou égale à 10%).

Estimation des incertitudes de la méthode

Afin d'accorder du crédit à nos résultats, une incertitude de mesure de la méthode a été estimée pour chaque dosage. L'incertitude-type de mesure U_C s'appuie sur des essais expérimentaux mesurant de manière globale¹¹³ la teneur trouvée pour un élément considéré. Elle est donnée par la relation (II.11) qui fait intervenir la concentration moyenne d'un élément $\bar{C}$ pour une série de dosage¹¹⁴ de n ($n = 1, 2$ ou 3) minéralisations¹¹⁵ pour un même échantillon donné.

$$U_C = \text{Max}(|\bar{C} - C_n|) \quad (\text{II.11})$$

II.6.2 Analyses des inorganiques des huiles de pyrolyse

Du fait de la complexité chimique de l'huile de pyrolyse, on ne peut pas l'analyser directement par ICP. Il est donc indispensable de la minéraliser avant analyse. A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode de minéralisation bien définie pour les huiles de pyrolyse. En effet, on trouve dans la littérature différents protocoles de minéralisation, non normés, qui doivent être considérés avec précaution (cf. *annexe A-II.12*). A titre d'exemple, on constate qu'il existe différents paramètres qui sont mal contrôlés comme la température de calcination de l'échantillon (étape pré-minéralisation), le temps de minéralisation, ou encore l'emploi de nombreux acides trop fort.

Il a donc été nécessaire de mettre au point et maîtriser une méthode de minéralisation des huiles de pyrolyse qui soit rigoureuse et répétable, afin de pouvoir les doser par ICP, sans perdre d'éléments alcalins et alcalino-terreux durant la calcination. Au vu des nombreux

¹⁰⁸ Représente l'un des constituants de l'échantillon devant être analysé.

¹⁰⁹ Variabilité aléatoire des résultats d'une série d'analyses d'un même échantillon effectuées dans les mêmes conditions opératoires et répétées sur une courte durée.

¹¹⁰ Aptitude de la méthode à donner des résultats les plus proches possibles lors d'analyses répétées d'un même échantillon.

¹¹¹ Écart entre la valeur mesurée expérimentalement et la valeur vraie. Cet écart doit être le plus petit possible.

¹¹² Selon les limites pré-définies.

¹¹³ Incertitudes sur la minéralisation + incertitudes sur le dosage du minéralisé.

¹¹⁴ Trois passages ICP du même minéralisé sont réalisés au cours du dosage.

¹¹⁵ Pour un même échantillon de biomasse, charbons, huile de pyrolyse ou autres liquides récupérés (huiles lourdes, aérosols...) deux à trois minéralisations sont réalisées, chaque minéralisé contenu dans les fioles de 50 ml est dosé trois fois.

dosages ICP des produits de pyrolyse à venir, maîtriser cette étape nous aura permis de nous affranchir des délais d'attente, souvent trop longs (deux à trois mois en moyenne), proposés par les laboratoires d'analyse sous-traitants.

II.6.2.1 Mise au point de la méthode avec des produits certifiés

Dans un premier temps, une étude de recensement et d'analyse des protocoles existants dans la littérature a été conduite afin de réaliser une synthèse de ces méthodes et de pouvoir dégager les paramètres sur lesquels on pourra agir (cf. *annexe A-II.12, partie 12.2*). Sur cette base, un plan d'expérience a été établi afin de dégager un protocole d'essai (cf. *annexe A-II.12, partie 12.4*).

Il n'existe pas d'huile de pyrolyse de référence avec des valeurs certifiées sur le marché. Les tests du protocole ont donc été conduits en utilisant des produits¹¹⁶ solides présentant des valeurs certifiées pour un certain nombre d'éléments parmi lesquels P, K, Ca, Mg, Na, Al ou encore Fe (*annexe A-II.13, parties 13.1 et 13.3*).

Après avoir réalisé la campagne de tests sur les produits de références, un protocole de minéralisation a été retenu en considérant la reproductibilité et la précision de la méthode par rapport aux valeurs de référence. Ce protocole présente une phase de réduction de l'échantillon en cendres dont les températures de calcination de l'échantillon sont maîtrisées (T^*2 , température de seconde rampe : 500°C, T_m , température du palier de maintien : 700°C), et une phase de dissolution des cendres par l'acide nitrique (*annexe A-II.13, partie 13.2*).

II.6.2.2 Application du protocole aux huiles de pyrolyse

➤ Description de l'échantillon de l'huile analysé

L'huile de pyrolyse calcinée, minéralisée et dosée par ICP a été produite en janvier 2009 à partir de bois de hêtre de chez Rettenmaier. Cette huile a été conservée entre 6 et 7 °C durant près de 6 mois. L'échantillon envoyé à l'Unité de Service US49 du CIRAD est représentatif de toute l'huile produite, agitée pendant plusieurs minutes, et versée dans un flacon¹¹⁷ de 500 ml.

➤ Protocoles de calcination appliqués

Nous avons calciné l'huile de pyrolyse selon des modes opératoires faisant intervenir différents paramètres parmi lesquels : les températures de première et seconde rampe (T^*1 , T^*2), la température du palier de maintien T_m . Ainsi, les différents essais réalisés à différentes températures de calcination de l'échantillon¹¹⁸ ont permis d'écarter les températures pour lesquelles on obtenait après calcination des cendres ainsi que des résidus de carbone (cf. *annexe A-II.14*).

➤ Protocoles de minéralisation appliqués et protocole retenu

Le protocole de minéralisation appliqué sur les produits certifiés a été adapté aux huiles de pyrolyse en incluant l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique. Ce dernier va permettre d'éliminer la silice qui pourrait provenir du lit fluidisé. Le détail du protocole se trouve en *annexe A-II.14, partie 14.2*.

¹¹⁶ Coke de pétrole calcinée, Standard Reference Material® 2719, fourni par NIST (*annexe A-II.13, partie 13.III*). Poudre de palmier séché, référence interne au laboratoire du CIRAD (*annexe A-II.13, partie 13.I*).

¹¹⁷ Conforme AFNOR NF EN 13974 et 13972.

¹¹⁸ Trois échantillons issus de la même réserve d'huile de pyrolyse.

Le choix final du protocole de calcination et de minéralisation de l'huile de pyrolyse a été établi de la façon suivante :

- D'une part, en fonction des observations faites après calcination (aucun résidu charbonneux pour des températures de seconde rampe T^*2 de 500°C et une température de palier Tm de 700°C pendant 1h)
- et d'autre part, en comparant les différentes concentrations obtenues en support platine et en support porcelaine pour des minéralisations de cendres obtenues à l'aide de modes opératoires strictement identiques (cf. *annexe A-II.14, partie 14.3*).

En définitive, comme dans toute analyse, la difficulté de minéraliser une huile de pyrolyse réside dans les étapes de transformation de l'huile de pyrolyse en cendres puis du passage « cendres » à la mise en solution pour dosage. Toutes ces étapes doivent être effectuées avec soin de la part de l'opérateur afin d'éviter toute pollution. Le protocole de minéralisation retenu pour la suite des analyses des huiles de pyrolyse est présenté dans le tableau II.4.

Tableau II-4 : Caractéristiques du protocole retenu

Phase de calcination	
Support	Creuset en platine
T^*1 , température de rampe 1	200°C en 1h
T^*2 , température de rampe 2	500°C en 5h
Tm , température du palier	700°C pendant 1h
Phase de minéralisation	
Réactifs employés	HNO ₃ (1N) et HF (à 40% pour analyse)
Solvant	H ₂ O pure (conductivité ≤ 5 µS/cm)

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, ont été présentés les différents dispositifs utilisés pour effectuer les expériences dans le réacteur pilote de pyrolyse rapide type lit fluidisé et dans le four tubulaire.

La qualification du pilote de pyrolyse rapide initiée par Jean-Baptiste Moalic, dans le cadre du projet ANR/Précond', a permis de valider une procédure opératoire classique, sur la base de bilans de matière satisfaisants avec une répétabilité suffisante pour déceler l'impact des paramètres opératoires sur les rendements. La récupération de tous les produits de pyrolyse permettra d'établir, sur chaque expérience, des bilans de matières, et garantir ainsi une récupération et une répartition des éléments alcalins et alcalino-terreux, initialement présents dans la biomasse, optimales dans les produits solides et liquides.

Le banc d'essai type four tubulaire doit permettre de séparer les produits de pyrolyse de telle sorte qu'il n'y ait pas de transport de fines particules solides en dehors du réacteur, et garantir ainsi une production de liquide contenant peu ou pas d'insoluble.

Les produits récupérés ont été caractérisés par différentes techniques analytiques.

Des analyses immédiates et élémentaires ont été réalisées sur la biomasse et les résidus solides, ainsi que des dosages par spectrométrie d'émission plasma afin d'en déterminer les teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux.

Les liquides produits lors de chaque expérience (huile de pyrolyse, condensats, aérosols, vapeurs résiduelles) ont été analysés afin d'en déterminer les principales caractéristiques physico-chimiques (fraction d'eau, teneur en insolubles, séparation de phase, teneur en cendres, vieillissement, composition élémentaire) et les principaux éléments minéraux (spectrométrie d'émission plasma).

La mise en place d'une méthode de minéralisation des huiles de pyrolyse a été instaurée. Les raisons qui nous ont conduit à faire ce choix sont multiples. Dans les méthodes existantes, il existe différents paramètres qui sont mal contrôlés comme la température de calcination de l'échantillon, l'utilisation d'un bec bunsen, de nombreux acides ou encore le temps de minéralisation souvent trop long. Notre méthode de minéralisation est appuyée par un contrôle de la précision du protocole sur la base d'un produit de référence. Nous avons ainsi montré que les pertes des éléments minéraux, dans les plages de températures relatives au protocole, n'excèdent pas 2%.

Nomenclature – chapitre II

Lettres latines

C	mg. kg ⁻¹	teneur des inorganiques
d	m	diamètre
H	%	teneur en eau
F		fraction d'huile de pyrolyse récupérée
m	kg	masse
P	Pa	pression
Q	kg. s ⁻¹ ou m ³ . s ⁻¹	débit massique ou volumique (pression atmosphérique, 500°C)
R	Ω (ohm)	résistance
T	°C	température
t	s	temps
U		incertitude absolue (unité référencé selon celle du paramètre associé)
u	m. s ⁻¹	vitesse
V	m ³	volume de minéralisat

Numérotation relative aux températures et pressions (consulter figures correspondantes)

Lettre grecque

ρ	kg.m ⁻³	masse volumique
--------	--------------------	-----------------

Indices

<i>aéro</i>	aérosols
<i>bal</i>	ballon (1 ou 2)
<i>bio</i>	biomasse brute
C	relatif à l'incertitude type de la teneur C (relation II.11)
<i>ci</i>	consigne
<i>CCL</i>	vapeurs résiduelles récupérées dans cartouche de coton
<i>char</i>	charbons totaux récupérés
<i>(charbon+sable)lit</i>	charbons et sable présent dans le lit après expérience
<i>CL</i>	vapeur résiduelle totale
<i>cond</i>	vapeur condensable totale (relation II.4)

<i>collecteur j</i>	collecteur situé en pieds du j ^{ème} condenseur
<i>cyclone 1+2</i>	charbons récupérés dans les deux cyclones
<i>exp</i>	se rapporte à l'expérience de pyrolyse
<i>fil élec</i>	filtre électrostatique
<i>Fj</i>	fraction d'huile de pyrolyse récupérée
<i>(Fj) collecteur j</i>	fraction d'huile j + collecteur j
<i>(Fj) paroi</i>	fraction d'huile j récupéré dans paroi
<i>gaz</i>	gaz permanent de pyrolyse
<i>Hp</i>	huile de pyrolyse globale récupérée
<i>j</i>	(j = 1,2,3)
<i>k</i>	(k = CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆)
<i>LECL</i>	vapeurs résiduelles dans ligne d'échantillonnage
<i>liq</i>	liquides totaux
<i>mb</i>	minimum de bullage
<i>mf</i>	minimum de fluidisation
<i>n</i>	relatif au nombre de minéralisation
<i>N2</i>	gaz vecteur, azote
<i>RCL</i>	vapeurs résiduelles récupérées dans réfrigérant
<i>s</i>	sable
<i>sable init</i>	sable brut introduit dans réacteur avant expérience
<i>sac</i>	relatif au temps de remplissage du sac d'échantillonnage
<i>serp cond</i>	condensats récupérés dans le serpent

Exposants

<i>v</i>	volumique
<i>*</i>	relatif à la température de premier et/ou second palier
<i>,</i>	relatif au thermocouple placé dans nacelle en tamis
<i>-</i>	moyenne

Abréviations

<i>AFNOR</i>	Agence Française de NORmalisation
<i>AISI</i>	American Institute of Steel and Iron
<i>FT</i>	Four Tubulaire
<i>FZK</i>	ForschungsZentrum Karlsruhe

<i>ICP</i>	spectrométrie Plasma Couplé par Induction
<i>IsoparV</i>	Hydrocarbure isoparaffinique (C ₁₄ – C ₁₈)
<i>Ldd</i>	Limite de détection
<i>Ldq</i>	Limite de quantification
<i>LF</i>	Lit Fluidisé
<i>NIST</i>	National Institute of Standards and Technology
<i>PLOT</i>	Porous Layer Open Tubular (tubulaire ouverte à couche poreuse)
<i>VTT</i>	Valmistustekniikka Turvallisuustekniikka (Technical research center Finland)

Références bibliographiques – chapitre II

- [1] J. Baeyens, D. Geldart, “Predictive Calculations of Flow Parameters in Gas Fluidised Beds and Fluidization Behaviour of Powders”, Fluidization and its Applications, Cepadues Edition, pp. 263, (1973).
- [2] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, “Pyrolysis of Metal Impregnated Biomass : An innovative Catalytic Way to Produce Gas Fuel”, Journal of Analytical Applied Pyrolysis, volume 72, issue 2, pp. 291-300, (2007).
- [3] Y. Richardson, “Nouvelles Stratégies Catalytiques pour la Gazéification de la Biomasse : Génération In-situ de Nanoparticules à Base de Nickel ou de Fer au Cours de l’Étape de Pyrolyse”, Thèse ADEME, (2010).
- [4] S. Baumlin, “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).
- [5] G. Mauviel, K. Fairouz, S.R. Mar, M. Ferrer, J. Lédé, “Attrition-free Pyrolysis to Produce Bio-oil and Char”, Bioresource Technology, volume 100, pp. 6069–6075, (2009).
- [6] O. Authier, “Étude Découplée des Phénomènes Physicochimiques Impliqués dans les Réacteurs de Gazéification de la Biomasse. Application au Cas d’un Lit Fluidisé Double”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LRGP, CNRS-Nancy Université, (2010).
- [7] A. Oasmaa, C. Peacocke, “A Guide to Physical Property Characterisation of Biomass Derived Fast Pyrolysis Liquids”, VTT Publications, issue 450, pp. 22-23, (2001).
- [8] Comité Inter Institut d’Étude des Techniques Analytiques, “Méthodes de Référence pour la Détermination des Éléments Minéraux dans les Végétaux”, Oléagineux, volume 28, pp.87-92, (1973).

Chapitre III - Pyrolyse rapide en lit fluidisé

III.1 Introduction, présentation des expériences

Ce chapitre présente les essais de pyrolyse rapide de particules de bois et résidus agricoles en lit fluidisé.

Ils ont été conduits selon un plan d'expériences préalablement établi au regard des premières campagnes de caractérisation et qualification du pilote de pyrolyse rapide (*cf. annexe A-III.1*).

Le plan d'expériences a permis d'une part de définir les intervalles de variation des conditions opératoires étudiées en fonction des limites technologiques, et d'autre part d'identifier les paramètres pouvant avoir le plus d'impact sur la distribution des inorganiques¹¹⁹ dans les produits de pyrolyse.

Nous présenterons les principales définitions utilisées dans l'établissement des bilans de matière, et les résultats des bilans de matière complets. Nous entreprendrons également une étude sur l'influence des paramètres température, débit de gaz vecteur sur la distribution des inorganiques dans les produits de pyrolyse. Les essais ont été menés avec deux configurations de condenseurs, à savoir :

- Les essais réalisés avec une colonne de condensation (système 1)
- Les essais réalisés avec condensation fractionnée (système 2)

III.2 Intervalles de variation des paramètres opératoires

Le Tableau III.1 rassemble les conditions référence et les différents intervalles de variation des paramètres opératoires mis en jeu pour les deux configurations de condensation. Les essais dits de référence vont nous permettre de fixer les barres d'erreurs des rendements, lesquelles permettront de dire si oui ou non une variation est significative.

Tableau III-1 : Conditions opératoires sur pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé

Essais	Biomasse	d_{sable} (μm)	m_{sable} (kg)	TI^{120} (°C)	$T4^{121}$ (°C)	Q_{N2}^v (Nm ³ .h ⁻¹)	Q_{bio} (kg. h ⁻¹)	Configuration de condensation		Temps de séjour ¹²² (s)	t expérience (min)
Conditions "référence" ¹²³	Hêtre/ Paille	600 - 700	1,5/ 2,0	500	497 ± 7	1,9/ 3	Variable suivant les biomasses	Système1 et système2		< 2	> 180
IH1- IH5	hêtre		1,5		441 - 547	1,9 - 3	1,2 - 1,4	IsoparV	Système1		157 - 184
EH6 – EH12	hêtre		1,5		421 - 544	2	0,8 – 1,3	Étagée	Système2		124 - 244
IP3	paille		1,5		498	2,4	0,3	IsoparV	Système1		636
EP9 – EP11	paille		2,0		434 - 557	2,4	0,2 – 0,3	Étagée	Système2		288 - 438

¹¹⁹ Tout au long de ce chapitre III, mais également au chapitre IV, le terme inorganiques sera défini pour qualifier les éléments K, Ca, Mg et Na inclus dans les biomasses et produits de pyrolyse.

¹²⁰ Température de préchauffage du gaz vecteur.²

¹²¹ Température au sein du LF, choisie comme température référence conformément à la plupart des études rapportées dans la littérature. Ici l'incertitude sur T4 est défini comme l'écart de température sur des essais dans des conditions proches.

¹²² Il s'agit du temps de séjour (gaz + vapeurs condensables) calculé entre l'entrée du freeboard et l'entrée de la colonne de condensation. Calculé à 500°C dans le freeboard, et à 400°C (sortie freeboard – entrée colonne). Volume approximatif des deux parties : 7,5.10⁻⁴ m³ et 1,1.10⁻⁴ m³ respectivement.

¹²³ Les conditions dites référence, sont celles qui sont utilisées pour valider des bilans de matières dans des conditions répétables. Ces essais sont les suivants : IH1, IH2, IP3, EH6 et EP9.

Le choix des débits $Q_{N_2}^v$ et Q_{bio} a été défini à partir d'essais préliminaires de caractérisation du pilote de pyrolyse rapide. A ce sujet, le débit volumique minimal d'azote est imposé par les vitesses minimales de fluidisation du sable¹²⁴ et les temps de séjour¹²⁵ des gaz permanents et vapeurs condensables de pyrolyse entre le freeboard et le module de condensation. $Q_{N_2}^v$ peut avoir un impact sur l'envol des particules. Ce sont les raisons pour lesquels $Q_{N_2}^v$ varie selon les valeurs présentée dans le Tableau III.1. Pour la paille $Q_{N_2}^v$ est maintenue à 2,4 Nm³/h pour des raisons techniques. Les débits de biomasse Q_{bio} sont adaptés à chaque biomasse, suite aux limitations techniques rencontrées lors de la phase de qualification du pilote (vis de transfert, problèmes de prise de masse au niveau du LF) détaillés en (*annexe A-III.1*).

III.3 Commentaires généraux sur les essais

III.3.1 Configuration condensation (système 1)

Les essais IH1, IH2 et IP3 ont été réalisés dans les conditions proches de la référence et selon la procédure opératoire classique détaillée dans le chapitre II. Pour IH1 et IP3, de l'isoparV brut a été utilisé. L'essai IH2 a été réalisé avec de l'isoparV ayant servi pour IH1.

L'expérience IP3, utilisant la paille, s'est déroulée sur deux jours en raison des difficultés à maintenir un Q_{bio} correct. Le premier jour, nous n'obtenions qu'un débit de biomasse de 0,25 kg/h¹²⁶. Le deuxième jour, nous avons obtenus un débit de biomasse de 0,5 kg/h. Toutefois, au bout de 4h nous avons dû arrêter l'essai à cause d'une prise en masse au sein du LF, caractérisée par la formation de congglomérats de charbon dans le réacteur. L'essai IP3 reste toutefois exploitable. Notons par ailleurs que la masse de sable utilisé lors de l'essai IP3 était de 1,5 kg contre les 2,0 kg de sable préconisés pour de tels débits de paille (ce qui a été corrigé par la suite).

L'étude paramétrique a été effectuée pour les deux biomasses selon la même procédure opératoire que les conditions référence en faisant uniquement varier **T4**. Durant cette campagne, aucun problème particulier n'est à déplorer.

III.3.2 Configuration condensation (système 2)

Les essais EH6 et EP9 ont été réalisés dans les conditions proches de la référence et selon la procédure opératoire classique détaillée dans le chapitre II.

L'essai EH7 a dû être arrêté au bout de 2h à la suite d'une montée brusque en température au sein du LF provoqué par la formation de congglomérats de charbons qui ont bouchés le réacteur (essai abandonné).

Une étude paramétrique a également été conduite en faisant varier **T4**. Les conditions opératoires ainsi que les problèmes rencontrés lors des essais sont rassemblés en (*annexe A-III.2*).

III.4 Bilans de matière globaux

Au terme de chaque essai, les masses des différents produits récupérés sont déterminées (cf. II.4 pour leurs définitions respectives). Afin de valider chaque essai, un bilan de matière global est réalisé. On calcule ainsi la somme des produits récupérés que l'on compare à la masse de biomasse initialement introduite dans le réacteur (cf. relation III.1).

¹²⁴ De l'ordre de 0,2 m/s. On se place généralement à 1,5 - 2,0 fois le débit minimal de fluidisation, soit environ 2,0 Nm³/h.

¹²⁵ Idéalement < 2s pour limiter les réactions de craquage des vapeurs condensables.

¹²⁶ Ce faible débit est probablement dû à la compacité de la paille, qui engendre la formation de voutes au sein même de la trémie.

$$B_m = 100 \times \frac{m_{char} + m_{liq} + m_{gaz}}{m_{bio}} \quad (\text{III.1})$$

III.4.1 Bilans de matière dans les conditions référence

Le Tableau III.2 rassemble les résultats des essais IH1, IH2, IP3, EH6 et EP9, réalisés spécifiquement dans les conditions référence. Globalement, les bilans de matière obtenus dans ces conditions référence bouclent à $93\%^{127} \pm 5\%$ pour les essais utilisant du hêtre, et $93\% \pm 7\%$ pour les essais utilisant de la paille. Les principales sources d'erreurs de ces bilans massiques sont imputables d'une part à l'incertitude relative de Q'_{N2} lequel est pris en considération pour le calcul des masses des gaz et condensats dans la ligne d'échantillonnage, et d'autre part aux pertes d'huiles de pyrolyse lors de leur récupération dans les modules qui composent les différents systèmes de condensation.

Tableau III-2 : Synthèse des bilans de matière hêtre et paille dans les conditions référence

Conditions opératoires				Rendements (% m/m)										Composition des gaz (% vol)				
Essai	T4 (°C)	T3 (°C)	T5 (°C)	Total produits	Huiles	IsoparV	Huile lourde F1	Huile légère F2	Aérosols F3	Vap. Résid. ¹²⁸	Total Liquides mesuré	Solides	Gaz	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆
<i>Essais dans les conditions référence pour le bois de hêtre</i>																		
IH1	493	497	462	88,4	51,6	brut				8,1	59,7	14,2	14,5	42,2	44,1	7,7	3,6	2,4
IH2	495	500	467	93,7	59,9	usagé				7,9	67,8	12,6	13,3	46,3	45,2	3,1	3,1	2,3
EH6	494	496	456	97,5	63,5		14,3	23,0	26,2	5,9	69,4	14,7	13,4	44,0	44,4	7,3	2,5	1,9
<i>Essais dans les conditions référence pour la paille de blé</i>																		
IP3	504	505	448	99,4	40,5	brut				20,1	60,6	21,7	17,1	35,5	52,6	6,5	2,9	2,4
EP9	500	508	440	85,9	37,5		4,7	19,5	13,3	10,0	47,5	25,6	12,8	36,0	52,9	6,4	2,6	2,0

Sur l'ensemble des expériences de référence réalisées selon la procédure classique et complète, avec du hêtre, on note une bonne répétabilité tant en termes de rendements qu'en composition des gaz permanents de pyrolyse. Seul le rendement en huile de pyrolyse de l'essai IH1 n'est pas répétable à plus de 7%. Rappelons que lors de l'essai IH1, de l'isoparV neuf a été utilisé ce qui n'est pas le cas de l'essai IH2 (*cf. annexe A-III.2*). Il existerait donc une source d'erreur due à la possible perte d'huile de pyrolyse lors de leur récupération. Ainsi, le mauvais rendement en huile obtenue pour l'essai IH1 peut être imputé à l'utilisation d'isoparV neuf. En effet, nous avons observé qu'au cours d'une expérience donnée, l'isopar brut initialement incolore se teint d'une couleur jaunâtre et dégage une forte odeur caractéristique des huiles de pyrolyse. Ceci traduit qu'une fraction des huiles de pyrolyse est extraite par l'isopar, en dépit de leur faible affinité. La masse d'huile extraite par l'isoparV a été estimée par le biais d'une méthode quantitative d'extraction [1]: mise en place par le CIRAD. Il a été ainsi mis en évidence, que dès lors que l'on utilise de l'isoparV pur, une perte

¹²⁷ Exprimé en % massique (m/m).

¹²⁸ Vapeurs résiduelles.

de l'ordre de 5 à 10% de la masse initiale d'huile de pyrolyse produite est avérée. Par ailleurs, il a également été mis en évidence que l'isoparV se sature au bout d'un à deux essais. Dans ce dernier cas la masse d'huile extraite est négligeable.

Sur l'ensemble des expériences réalisées avec de la paille, on peut noter une répétabilité convenable entre IP3 et EP9, aussi bien en termes de rendements solides et gaz qu'en composition des gaz.

Notons toutefois que pour l'essai IP3, nous avons utilisé de l'isoparV pur. A la fin des deux jours d'expérience l'isoparV présentait une coloration plus foncée qu'habituellement alors que nous n'avons pu passer que 2,5kg de paille. De plus, la séparation isoparV-huile de pyrolyse s'est faite avec plus de difficultés que d'ordinaire. Ainsi, il se pourrait bien que de l'isoparV soit resté dans l'huile d'où un rendement en huile légèrement surestimé pour cet essai.

III.4.2 Rendements en produits obtenus dans les conditions référence

III.4.2.1 Définition des rendements opératoires

Tous nos rendements opératoires globaux en charbon, liquides et gaz sont systématiquement définis comme leurs masses récupérées respectives par rapport à la masse brute de biomasse introduite m_{bio} (équation (III.2)).

$$Y_z = 100 \times \frac{m_z}{m_{bio}} \Big|_{z=char, liq, gaz} \quad (III.2)$$

III.4.2.2 Rendements en solides

Dans cette partie sont inclus les résultats des expériences référence IH1, IH2, IP3, EH6 et EP9 regroupant les deux systèmes de condensation. En effet, les charbons sont récupérés dans les cyclones avant l'étape de condensation, qui ne présente pas d'impacts sur la séparation gaz/solides.

Les rendements opératoires totaux en charbons sont de l'ordre de $13,8\% \pm 1,2\%$ sur les trois essais menés avec du bois de hêtre dans les conditions référence (IH1, IH2, EH6). Les rendements pour les charbons de paille de blé sont quant à eux de l'ordre de $24\% \pm 2\%$ pour IP3 et EP9, soit une augmentation d'un facteur 2 par rapport au hêtre. Les rendements en charbons obtenus correspondent aux valeurs rapportées dans la littérature dans des conditions de pyrolyse rapide dans les procédés conventionnels destinés à produire des liquides [2-13]. A titre de comparaison, nos rendements en charbon de hêtre rejoignent ceux déjà montré par Wang *et al.* [8] qui obtiennent 15,9% de charbon dans des conditions opératoires très proches en LF (biomasse : hêtre, température du LF : 500°C, temps de séjour des vapeurs condensables ~ 1 s). Dans le même temps, les travaux expérimentaux de Yanik *et al.* [11] de pyrolyse de paille réalisé en LF à 500°C confortent nos résultats pour les charbon de paille. Ils annoncent un rendement en charbons de $20,0\% \pm 0,4\%$. Les travaux de Westerhof *et al.* [9], sur la pyrolyse rapide de pin en lit fluidisé, mettent également en évidence des rendements en charbons de l'ordre de $14,3 \pm 1,3\%$ (température du LF : 480°C, temps de séjour des vapeurs : 1,3 s), ce qui reste en accord avec les rendements en charbon typiquement obtenus avec du bois.

Des analyses élémentaires de charbons de bois de hêtre (IH1 et EH6) (cf. annexe A-III.3) indiquent un taux de carbone¹²⁹ de l'ordre de $78,0\% \pm 0,2\%$, caractéristique de charbons présentant peu de matière volatiles résiduelles, et donc d'un taux de conversion assez important des particules de biomasse. Des analyses élémentaires ont également été réalisées sur les charbons de paille des essais IP3 et EP9. Le taux de carbone est de l'ordre de $61\% \pm 2\%$, ce qui reste inférieur aux charbons de bois. D'autre part, le taux de carbone dans le bois de hêtre est de $44,3\%$, soit très légèrement plus important que pour la paille de blé ($41,9\%$). En revanche, les charbons de paille récupérés contiennent une proportion importante de cendres, initialement présentes dans la biomasse (entre 18 et 33%).

III.4.2.3 Rendements en liquides

Pour les essais réalisés à l'aide de hêtre, les rendements totaux en liquides sont de l'ordre de $69\% \pm 1\%$ pour IH2 et EH6 soit plus important que pour IH1 ($59,7\%$). La fraction totale des huiles de pyrolyse représente $62\% \pm 2\%$ de la biomasse entrante pour IH2 (avec isoparV usagé), et EH6 (sans isoparV) contre $51,6\%$ pour IH1 (isoparV brut). Le système de condensation ne semble pas avoir d'influence sur le rendement en liquides totaux (cf. Tableau III.2). On peut donc une nouvelle fois souligner l'importance que revêt une bonne séparation entre huile de pyrolyse et isoparV. D'un point de vue qualitatif, les huiles de pyrolyse ex-hêtre présentent une bonne homogénéité par rapport aux huiles ex-paille (voir plus bas). La fraction totale de vapeurs résiduelles représente 6 à 8% de la biomasse entrante (les trois essais de hêtre confondus).

Wang *et al.* [8] obtiennent un rendement en liquides de 65% pour une pyrolyse de hêtre en LF à 500°C . Comparativement, Westerhof *et al.* [9] annoncent des rendements en liquides de l'ordre de $56,6 \pm 4,4\%$ pour le pin en LF à 480°C .

Sur l'ensemble des expériences avec paille de blé, dans les conditions référence, on obtient de plus faibles rendements totaux liquides de l'ordre de $54\% \pm 7\%$ (IP3 et EP9) ; soit une diminution d'un facteur 1,3 comparativement au bois. Concernant nos rendements en liquides, les faibles valeurs obtenues pour la paille peuvent être imputées à l'effet catalytique des cendres sur les réactions de craquage des vapeurs, comme précédemment présenté dans le chapitre bibliographique. En outre, les faibles rendements peuvent également être attribués à la qualité ainsi qu'aux propriétés des huiles de pyrolyse ex-paille. Assurément, ces huiles ex-paille ont tendance à se coller aux parois des condenseurs et collecteurs, leur récupération est alors plus délicate que pour les huiles ex-hêtre.

Comparativement au hêtre, il est intéressant de noter que les liquides totaux présentent une importante fraction de vapeurs résiduelles qui représentent entre 10 et 20% de la biomasse entrante (IP3, EP9).

Agblevor *et al.* [7] rapportent un rendement en liquides de $62\% \pm 1\%$, pour une pyrolyse de panic érigé (*Panicum virgatum* L.) à 500°C en LF. Ce résultat rejoint celui de Jung *et al.* [14] qui obtiennent un rendement en liquides de 68%, pour une pyrolyse de paille de riz en LF. Compte tenu des variations de nos rendements, nous pouvons dire que nos valeurs sont cohérentes au regard de celles publiées dans la littérature [6, 7, 12-16] sur les biomasses de type résidus agricoles, très riches en cendres, et dans des conditions de pyrolyse rapide proches.

¹²⁹ Sur matière sèche.

III.4.2.4 Rendements en gaz

Les rendements et composition des gaz permanents de pyrolyse obtenus dans les mêmes conditions opératoires sont remarquablement reproductibles $13,7\% \pm 0,8\%$ pour les essais de hêtre (IH1, IH2 et EH6) dans les conditions référence. On constate sur l'ensemble des essais référence de hêtre, une très faible proportion d'hydrogène de l'ordre de $3,1\% \pm 0,6\%$, ainsi qu'une forte proportion de $\text{CO} + \text{CO}_2$ de l'ordre de $88,7\% \pm 2,4\%$, signes que les réactions de craquage sont peu avancées (le rapport CO/CO_2 est de l'ordre de 1 pour les essais avec hêtre, et de 0,7 pour la paille). Notons par ailleurs que l'essai IH2 présente une différence notable vis-à-vis d'IH1 et EH6. En effet, la proportion de CH_4 est nettement inférieure aux autres essais, et ce d'un facteur 2 ($3,1\%$ pour IH2). Ces résultats corroborent ceux publiés dans la littérature, particulièrement [8] qui obtiennent un rendement de $17,7\%$, une proportion de $\text{CO} + \text{CO}_2$ de l'ordre de $89,1\%$, H_2 : $2,3\%$, CH_4 : $6,3\%$ et C_2 : $1,9\%$, pour du hêtre à 500°C en LF.

Les rendements et compositions en gaz issus de la pyrolyse de paille sont également reproductibles dans les mêmes conditions opératoires ($15,0\% \pm 2,2\%$) pour IP3 et EP9, ce qui est couramment obtenue par pyrolyse de résidus agricoles à 500°C en LF. Agblevor *et al.* [17] annoncent un rendement en gaz compris entre 10 et 15%, pour la pyrolyse de panic érigé (switchgrass), cannes de maïs et peuplier, à 500°C en LF. La fraction en CO_2 , de l'ordre de $52,8\% \pm 0,1\%$, est plus importante par comparaison au hêtre ($44,6\% \pm 0,6\%$), contrairement à la fraction de CO (facteur 1,2) cf. Tableau III.2. Enfin, l'hydrogène est toujours minoritaire de l'ordre de $2,8\% \pm 0,2\%$.

III.5 Étude paramétrique : impacts des paramètres sur les rendements

On s'intéresse dans cette partie essentiellement à l'impact de la température sur les rendements des produits de pyrolyse. Le paramètre de débit de gaz vecteur n'a été varié qu'à une seule reprise pour une même essence de biomasse. L'ensemble des essais présentés dans cette partie a été réalisé à l'aide des deux systèmes de condensation.

Dans tous les résultats qui suivent, sauf indication contraire, les barres d'erreurs verticales sont définies à partir des rendements opératoires obtenus à partir de 2 à 3 essais référence pour le hêtre d'une part, et deux essais référence pour la paille d'autre part.

III.5.1 Impact de la température sur les rendements en solides

La Figure III.1 rassemble les rendements obtenus à partir de hêtre et paille pour différentes températures de lit T4.

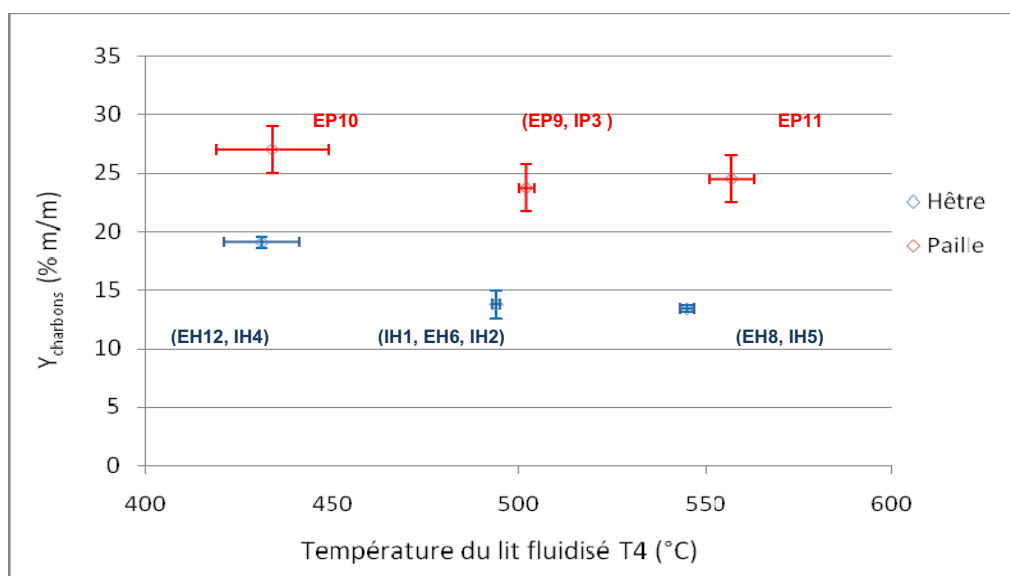


Figure III-1 : Évolution des rendements en charbon en fonction de la température du lit fluidisé T4

Manifestement, la plupart des essais réalisés dans les mêmes conditions opératoires présente, une bonne répétabilité (*cf. annexe A-III.2*). Les rendements opératoires totaux en charbons de hêtre sont de l'ordre de 13,3 % pour les essais où $T_4 > 495^{\circ}\text{C}$, et de plus de 19% pour ceux où $T_4 < 493^{\circ}\text{C}$. Il est intéressant de noter que les écarts de rendements de charbons de hêtre des essais compris entre 493 et 547°C ne sont pas très prononcés. Nous avons comparé le taux de carbone des différents charbons de hêtre produits durant la campagne d'essai sur le LF. Les résultats montrent que les charbons produits à haute température, $T_4 > 495^{\circ}\text{C}$, présentent un taux de carbone plus élevés que ceux produits à basse température, $T_4 < 493^{\circ}\text{C}$. Effectivement, on passe de C% : $83,3\% \pm 5,1\%$ ($T_4 > 495^{\circ}\text{C}$) à C% : $77,5\% \pm 0,2\%$ ($T_4 < 493^{\circ}\text{C}$).

Les rendements totaux en charbons de paille varient entre 22 et 27% dans les conditions opératoires explorées. Les solides récupérés contiennent toutefois une proportion de cendres pouvant atteindre 30%.

D'une manière générale, les rendements en charbon tendent à diminuer régulièrement lorsque la température augmente, en raison des densités de flux de chaleur plus importante soumises aux particules (on passe de 399 à 525 kW.m^{-2} dans nos conditions opératoires, *cf. annexe A-III.4*). Les rendements obtenus obéissent aux valeurs rapportées dans la littérature dans des conditions de pyrolyse rapide dans les procédés conventionnels destinés à produire des liquides [2-13].

III.5.2 Impact de la température sur les rendements en liquides

La Figure III.2 rassemble les rendements obtenus à partir de hêtre et paille pour différentes températures de lit T4.

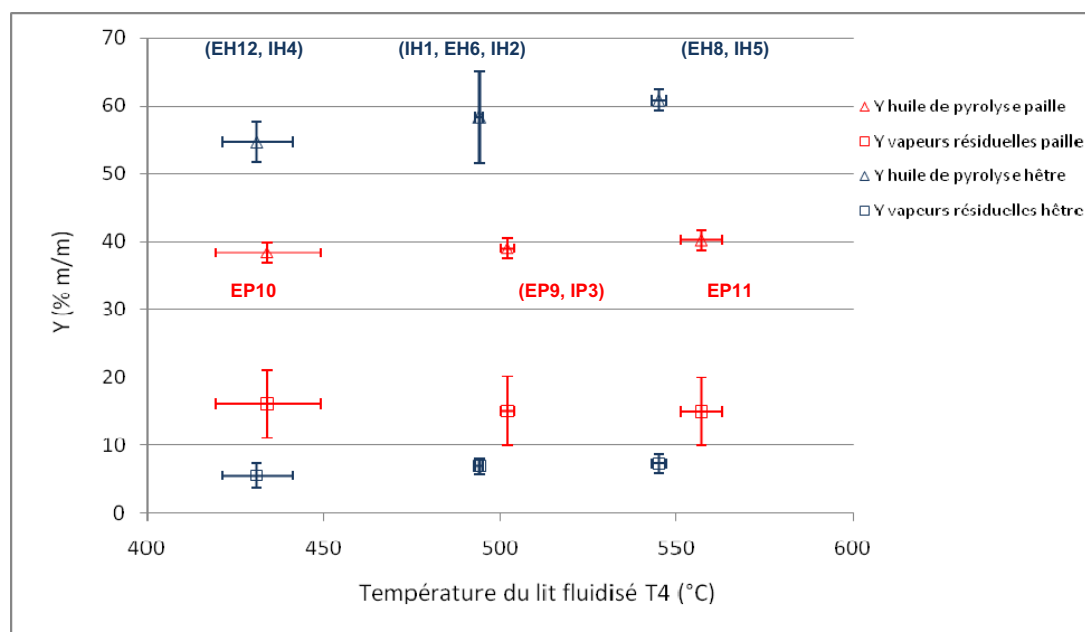


Figure III-2 : Évolution des rendements en liquides totaux en fonction de la température du lit fluidisé T4

Un point remarquable, dans la gamme de température T4 étudié, est que le rendement en liquides totaux ne semble pas être significativement affecté par la variation de température du LF, qu'il s'agisse de bois de hêtre ou de la paille de blé. Une raison peut expliquer cette observation : les points expérimentaux sont assez dispersés pour une température donnée, ce qui caractérise une reproductibilité moyenne des essais (Figure III.2). A titre d'exemple, on note que pour les essais de hêtre, réalisés entre 493-495°C, il existe un écart de près de 10% à seulement $\pm 1^\circ\text{C}$. Il en est de même pour les essais de paille produits entre 500-504°C. On note toutefois que les vapeurs résiduelles et les huiles de pyrolyse suivent une faible évolution. Globalement, à titre de comparaison on produit plus de vapeurs résiduelles avec de la paille qu'avec du hêtre (facteur 2 en moyenne) au détriment de la fraction d'huile de pyrolyse seule, ce qui traduit dans l'ensemble une diminution, significative par rapport au bois. Ces ordres de grandeurs sont cohérents vis-à-vis des valeurs annoncées par la littérature. La littérature montre que la production maximale de liquides se situe aux alentours de 500-525°C [2, 4, 6, 10, 12, 13, 15] (possible explication de l'existence de ce maximum par un craquage éventuel qui interviendrait aux hautes températures).

III.5.3 Impact de la température sur les rendements en gaz

La Figure III.3 rapporte les rendements massiques globaux en gaz obtenus à partir de paille de blé et bois de hêtre pour différentes températures de lit T4.

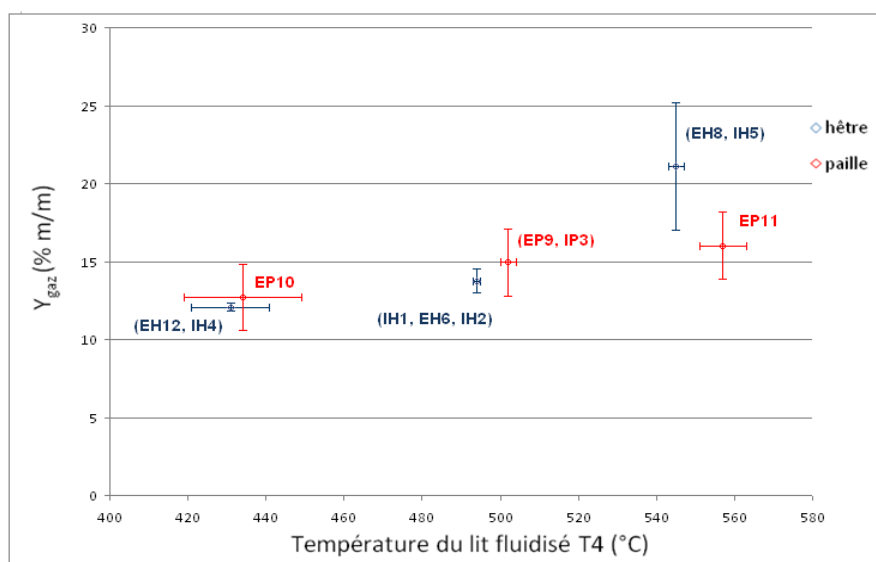


Figure III-3 : Évolution des rendements en gaz permanents de pyrolyse en fonction de la température T4

On peut noter un net impact de la température sur le rendement en gaz, pour le hêtre, qui passe de 12 à 25%, du au craquage thermique des vapeurs (en relation probable avec le maximum précédemment cité pour les liquides), et un impact plus faible pour la paille qui passe de 13 à 17 %. La composition des gaz évolue également avec la température du lit fluidisé. Ces résultats sont proches de ceux décrit dans la littérature [2-4, 8, 14].

La Figure III.4 rapporte l'évolution de la composition des gaz, essais hêtre, en fonction de T4. Au-delà de 500°C, les gaz produits sont essentiellement CO et CO₂. La production de CO reste constante en fonction de la température T4. La fraction d'hydrogène semble être un bon indicateur de l'avancement des réactions de craquage. On constate par ailleurs que la composition chimique des gaz permanents varie entre celle de la paille et celle du hêtre, notamment au regard de la fraction volumique en CO₂ qui est plus importante en Figure III.5. La production des hydrocarbures, CH₄ augmente en fonction de T4 pour les deux types de biomasse. Par ailleurs, la production de C₂H₄ + C₂H₆ semble augmenter très légèrement. Il est important de noter que la production de C₂H₄ et C₂H₆ est équivalente. Tous ces résultats peuvent confirmer ceux déjà observé au LRGP [12, 13] dans différents réacteur de pyrolyse rapide dans des conditions opératoires proches, et ceux obtenus dans le cadre du projet ANR/Précond' [18]. Les barres d'erreurs sont définies à partir des compositions des gaz des trois essais référence pour le hêtre et deux essais pour la paille.

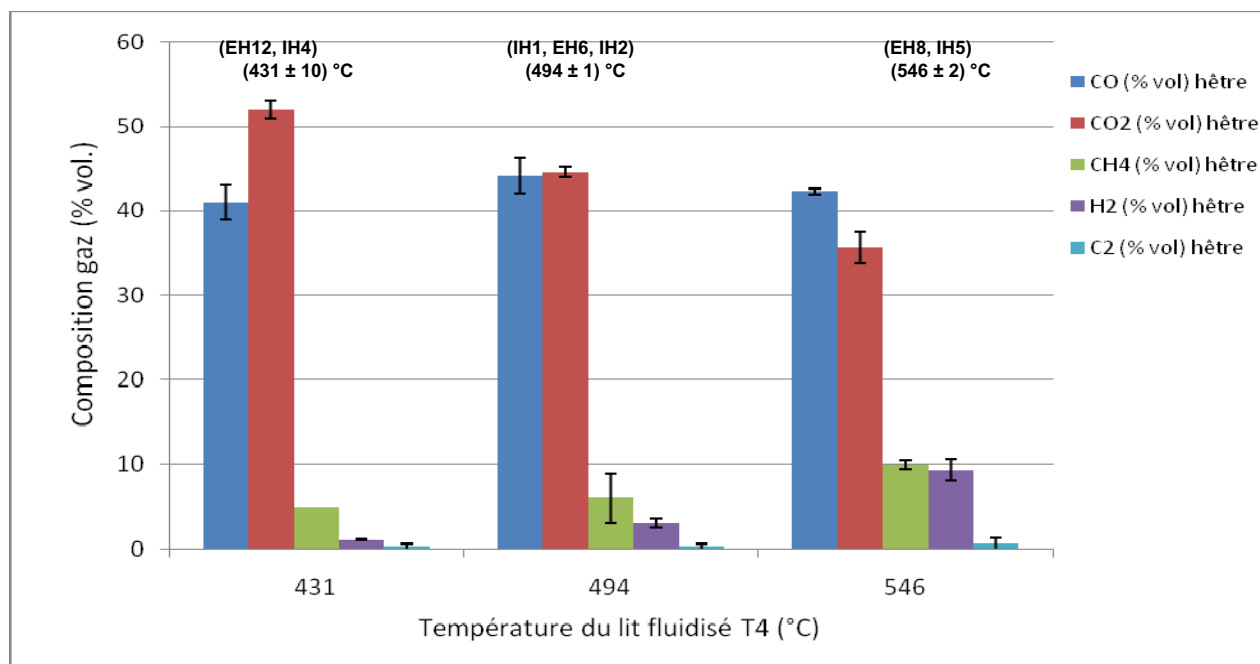


Figure III-4 : Composition des gaz (hêtre) en fonction de la température du lit fluidisé T4, $Q_{N_2}^v = 2 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$

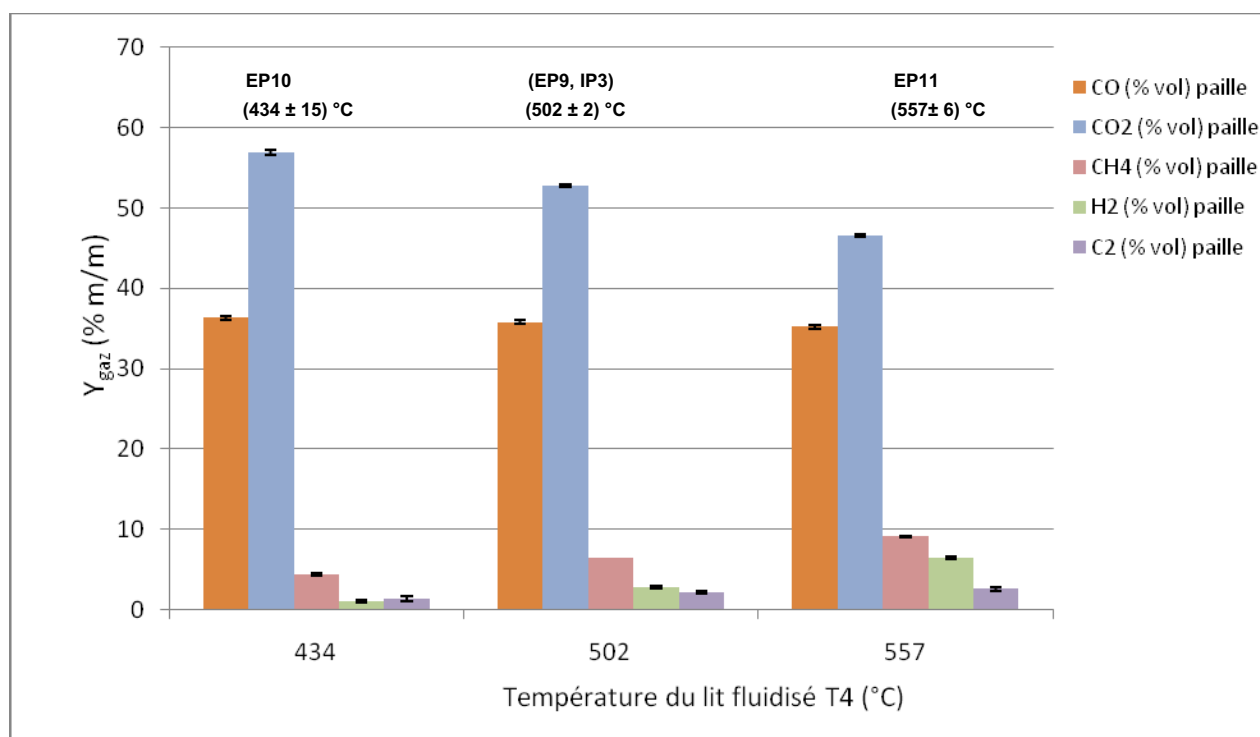


Figure III-5 : Composition des gaz (paille) en fonction de la température du lit fluidisé T4, $Q_{N_2}^v = 2,4 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$

III.6 Bilans complémentaires

Dans cette partie sont présentés des bilans qui complètent les bilans de matière massiques globaux. Ces bilans font référence à des analyses effectuées sur les produits des essais références réalisées à 500°C. Parmi les cinq essais réalisés dans les conditions références, nous avons choisi de présenter les essais IP3 (configuration isoparV, avec paille de

blé) ainsi que EH6 (configuration condensation fractionnée, avec bois de hêtre). Ce choix nous permettra d'apprécier les différences nettes ou non entre essences de biomasse et systèmes de condensation utilisés.

Des analyses élémentaires en C, H, N ont été faites sur des échantillons de hêtre et paille brute ainsi que sur l'ensemble des produits de pyrolyse récupérés durant la campagne expérimentale. L'oxygène a été déterminé par différence avec C, H, N et les cendres mesurées. Le principe des analyses est rappelé en section II.5, les résultats bruts sont fournis en *annexe A-III.3*. A partir de ces analyses, des bilans globaux élémentaires ont été effectués. Les masses de produits sont issues des bilans de matière, la formule brute des gaz est déterminée à partir de leur composition molaire mesurée par microGC.

Les bilans élémentaires globaux bouclent entre 86 et 102,8 % pour les C, H, O, N du hêtre, et entre 90 et 103% pour les C, H, O, N de la paille ce qui reste satisfaisant compte-tenu de la difficulté à obtenir un échantillon homogène et représentatif de l'ensemble d'une huile ex-paille ou ex-hêtre pour être analysé dans des conditions optimales au CHN. De façon générale, les éléments qui présentent les meilleurs bilans sont C et H. Ces bilans élémentaires peuvent notamment être rapprochés, en termes de cohérence, de ceux réalisés par Broust et N'diaye [12,13] ou encore Authier [19] lors de la pyrolyse rapide de bois dans un réacteur cyclone et au four à image respectivement.

Notons toutefois, dans notre cas, quelques pertes pour l'azote (Tableau III.3). Ces pertes sont dues aux fractions très faibles et donc dans certains cas à une non détection de cet élément. Des pertes sont également avérées pour les éléments O et N, dans le cas de la paille (Tableau III.4).

Les compositions des fractions d'huile lourde F1 et aérosols F3 sont proches (EH6). Notons également que ces deux fractions F1 et F3 ont sensiblement la même composition que l'huile de pyrolyse de paille (IP3). Les condensats légers (EH6 et IP3) ainsi que la fraction d'huile légère F2 (EH6) présentent des compositions élémentaires similaires, avec présence d'une forte teneur en oxygène. Ceci est dû au fait que ces fractions sont principalement composées de vapeurs légères, donc a fortiori plus riches en oxygène et hydrogène. Soulignons également que ces deux dernières fractions ont une composition très différente des fractions F1, F3 et de l'huile de pyrolyse globale.

Une quantité d'eau plus importante est produite lors de la pyrolyse de la paille de blé que lors de celle du bois de hêtre. En effet, d'après l'*annexe A-III.5*, on peut remarquer que la masse d'eau contenue dans les liquides totaux bruts est supérieure à celle initialement contenue dans la biomasse (facteur 2 pour la paille). Il est à noter que les fractions aérosols F3 et huiles lourdes F1 contiennent moins d'eau. En revanche, on peut noter que la majorité de l'eau contenue dans l'huile totale se retrouve dans la fraction d'huile légère F2, ainsi que dans les vapeurs résiduelles, résultats confirmés dans le Tableau III.3. Nos résultats sont corroborés par Lédé *et al.* [20].

Tableau III-3 : Bilan global élémentaire pour l'expérience EH6 utilisant le hêtre

	Echantillon	Masse (g)	Fraction massique (% m/m)				Cendres (% m/m)	Masse de l'élément (g)			
			C	H	O (par différence)	N		C	H	O	N
1	Biomasse brute	2970,0	44,3	6,3	48,7	0,1	0,6	1315,7	186,2	1446,9	3,3
2	Biomasse sèche	2655,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Humidité	314,5	-	11,1	88,9	-	-	-	34,9	279,6	-
4	Charbon	436,0	78,8	3,7	7,1	0,3	10,1	343,4	16,0	31,3	1,3
5	Huile lourde F1	424,5	53,4	6,7	33,4	0,2	6,3	226,6	28,3	142,2	0,7
6	Huile légère F2	683,3	14,4	10,0	75,5	-	0,1	98,3	68,0	516,3	-
7	Aérosols F3	779,0	48,8	7,3	38,1	0,1	5,7	379,8	56,5	297,3	0,9
8	¹³⁰ Vapeurs résiduelles	174,4	16,7	10,2	73,1	-	-	29,1	17,7	127,6	-
9	dont 75,6 % d'eau	104,2	-	11,1	88,9	-	-	-	14,6	117,2	-
10	Gaz	397,2	35,5	1,2	63,3	-	-	141,0	4,9	251,2	-
11	Somme ¹³¹ produits	2857,8	Total des produits analysés ¹³²					1218,3	191,4	1366,0	2,9
12	Bilan ¹³³ (%)	97,5	Bilan élémentaire sur brut ¹³⁴ (%)					92,6	102,8	94,4	86,9

¹³⁰ On fait l'hypothèse que les vapeurs résiduelles sont les mêmes dans la ligne d'échantillonnage, le condenseur à carboglace et le filtre coton.

¹³¹ Somme produits : 4+5+6+7+8+10.

¹³² Somme produits analysés: 4+5+6+7+8+10.

¹³³ Somme de produits/ biomasse brute : $100 \times [11/1]$.

¹³⁴ Total des produits analysés/ biomasse brute : $100 \times [11/1]$.

Tableau III-4 : Bilan global élémentaire pour l'expérience IP3 utilisant la paille

	Echantillon	Masse (g)	Fraction massique (% m/m)				Cendres (% m/m)	Masse de l'élément (g)			
			C	H	O (par différence)	N		C	H	O	N
1	Biomasse brute	2607,1	42,0	6,1	44,7	0,4	6,8	1094,4	159,5	1164,9	10,9
2	Biomasse sèche	2350,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Humidité	257,0	-	11,1	88,9	-	-	-	28,5	228,5	-
4	Charbon	676,9	59,1	2,9	5,1	0,5	32,5	400,1	19,5	34,2	3,1
5	Huile de pyrolyse	1055,4	52,7	10,3	36,4	0,6	0,1	556,6	109,1	382,7	3,1
8	Vapeurs résiduelles	404,3	4,6	10,8	84,7	-	-	18,4	43,7	342,2	-
9	dont 94,3% d'eau	381,3	-	11,1	88,9	-	-	-	42,3	338,9	-
10	Gaz	446,1	34,2	1,2	64,6	-	-	152,8	5,4	288,0	-
11	Somme produits	2559,7	Total des produits analysés					1127,9	177,7	1048,2	9,0
12	Bilan (%)	99,1	Bilan élémentaire sur brut (%)					103,1	111,4	89,9	82,4

III.7 Dosage des éléments inorganiques dans les biomasses et les produits de pyrolyse

III.7.1 Biomasses

Les résultats des dosages présentés en Figure III.6 sont exprimés sur base sèche pour les deux biomasses. La méthode opératoire de minéralisation ainsi que l'analyse par ICP sont détaillées en section II.6. Les compositions en Ca sont voisines pour les deux biomasses. La paille se caractérise par une très forte teneur en K (13 fois plus importante que pour le hêtre). Les teneurs en Mg et Na sont assez faibles comparées aux deux autres éléments, avec des valeurs minimales pour le sodium. Les valeurs obtenues pour Na restent supérieures au seuil de détection. Les résultats détaillés des dosages se trouvent en *annexe A-III.6*.

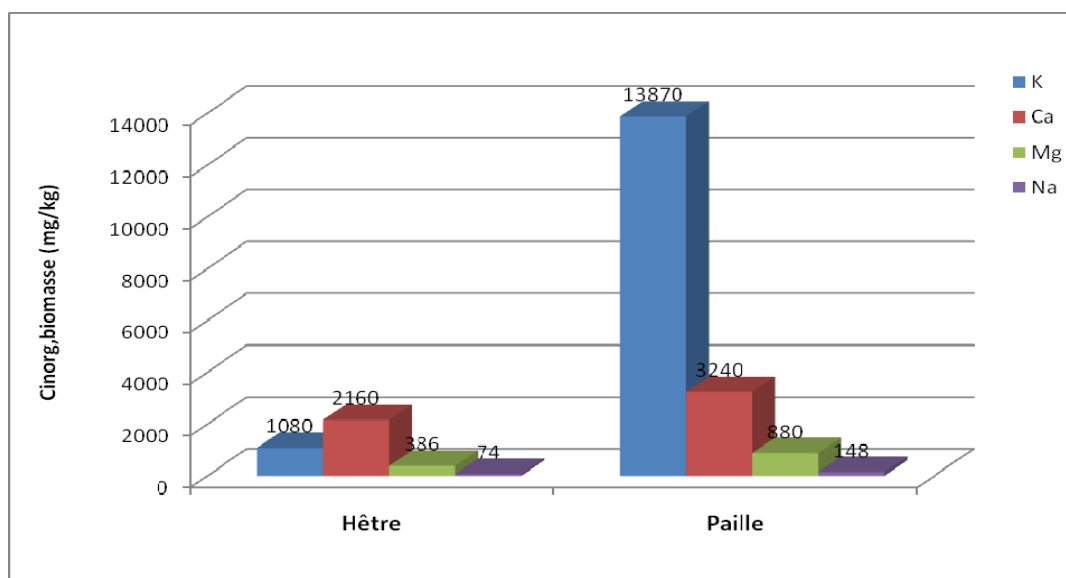


Figure III-6 : Concentration en éléments inorganiques dans les biomasses étudiées

III.7.2 Dosage des charbons : impact de la température du lit fluidisé

Pour étudier l'influence de la température du lit fluidisé sur la concentration en éléments inorganiques dans les charbons produits, nous pouvons exploiter la série des onze expériences réalisées dans les deux configurations (système 1 et 2) avec les deux essences de biomasse. Les résultats des analyses des dosages des charbons de hêtre et de paille, en fonction de la température du lit fluidisé T4, sont présentés en Figures III.7 et III.8.

Tout d'abord nous pouvons remarquer que les charbons de pyrolyse de bois de hêtre et de paille de blé, produits en LF, présentent des tendances de composition en inorganiques fidèles à leur biomasse respective, comme déjà observé dans la littérature [2, 5, 7, 8, 15] pour ne citer qu'eux. En effet, nos charbons affichent une forte concentration en Ca pour les charbons de hêtre, et une forte concentration en K pour ceux issus de la paille de blé.

La composition en inorganiques des charbons de paille de blé indiquée en Figure III.8 révèle dans l'ensemble des concentrations en inorganiques 1,5 à 8 fois plus importantes que pour celles du hêtre, principalement pour l'élément K. Ces ordres de grandeurs sont tout à fait cohérents dès lors que la paille constitue une essence beaucoup plus cendreuse que le bois de hêtre.

Les concentrations de tous les éléments étudiés tendent à augmenter au fur et à mesure que la température du lit fluidisé augmente. Cette tendance est observée à la fois pour les charbons de hêtre et de paille, bien que dans le cas de la paille l'évolution de la concentration en inorganique semble se faire de manière plus modérée compte tenu de nos barres d'erreurs.

Les résultats des différents dosages d'échantillon de charbons se trouvent en *annexe A-III.6*.

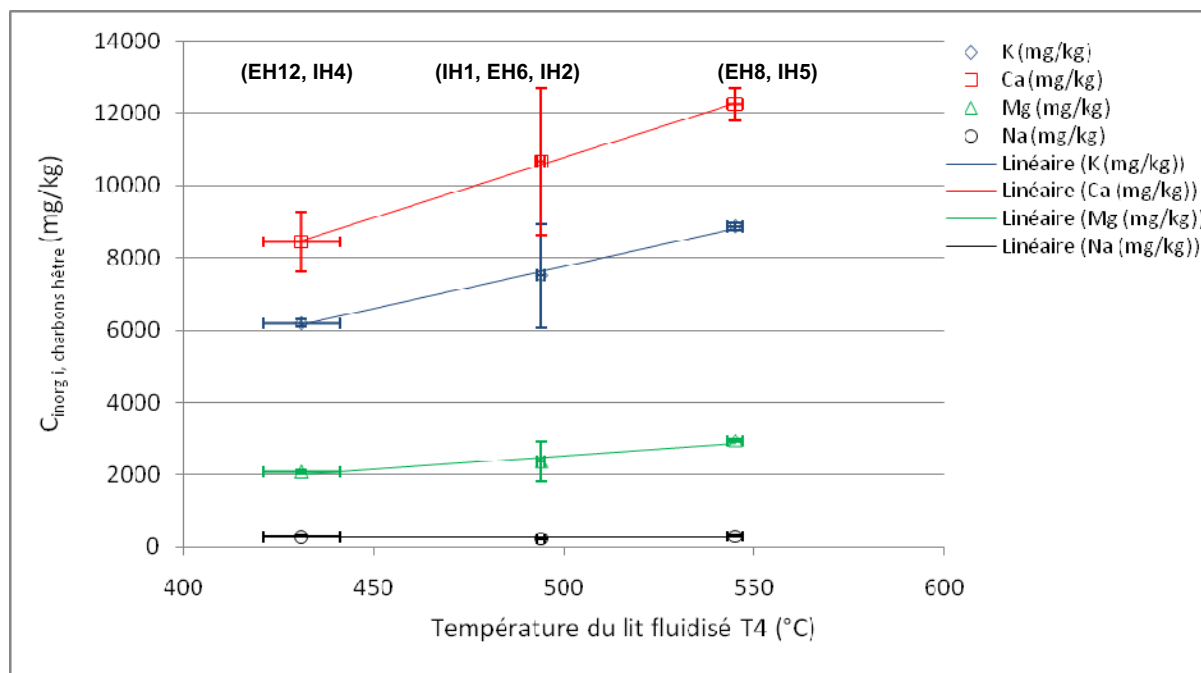


Figure III-7 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les charbons de hêtre en fonction de la température du lit fluidisé T4

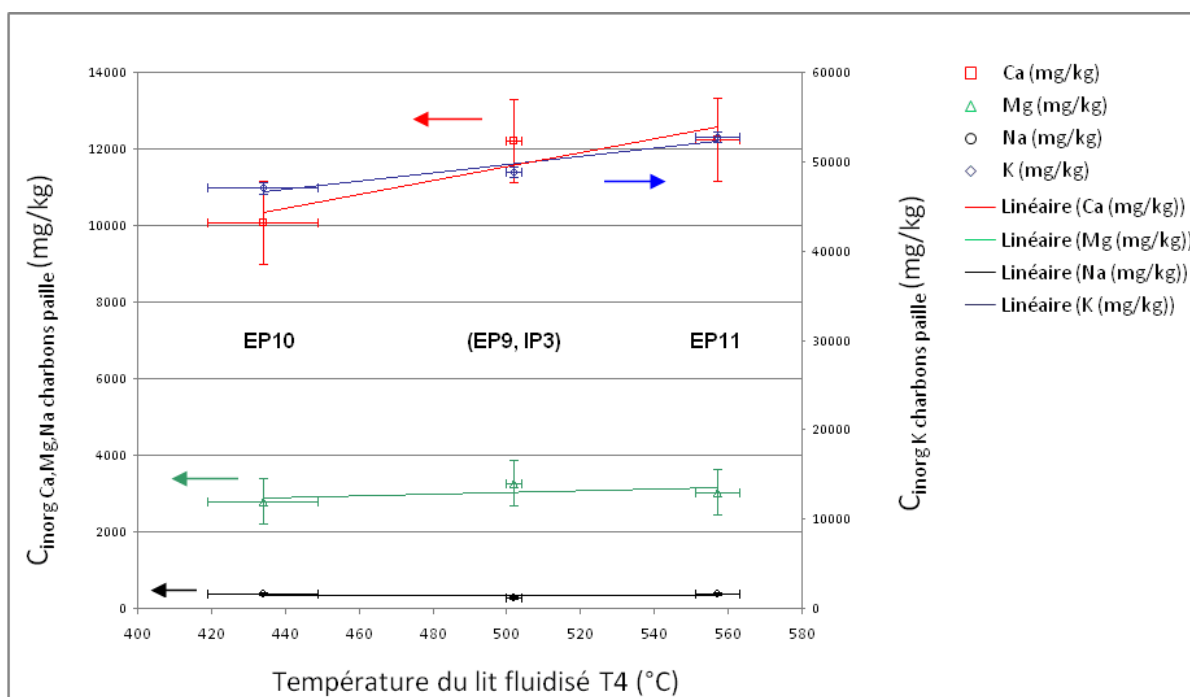


Figure III-8 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les charbons de paille en fonction de la température du lit fluidisé T4

III.7.3 Dosage des liquides : impact de la température du lit fluidisé

Les inorganiques dosés dans les huiles de pyrolyse sont ceux qui représentent la somme des inorganiques contenus dans les résidus insolubles, mais également ceux présents sous forme dissoute dans la phase liquide.

Dans cette partie, nous présenterons l'ensemble des résultats des dosages des huiles de pyrolyse produites durant la campagne expérimentale (en configurations condensation système 1 et 2), pour la paille et le hêtre. Rappelons que dans le cas d'une configuration de condensation en système 1, l'huile de pyrolyse est récupérée dans sa globalité dans le réservoir de stockage, tandis que pour une condensation étagée (système 2), l'huile de pyrolyse est fractionnée en trois fractions récupérées à différents niveaux. Aussi, dans le cas des essais en condensation étagée (EH6, EH8, EH12, EP9, EP10 et EP11), la concentration en inorganiques dans les huiles de pyrolyse globales a été calculée selon la relation (III.3). Les résultats des calculs de concentrations se trouvent en *annexe A-III.6*.

$$C_{\text{inorg, HP}} = \frac{m_{F1}}{m_{HP}} \times C_{\text{inorg, F1}} + \frac{m_{F2}}{m_{HP}} \times C_{\text{inorg, F2}} + \frac{m_{F3}}{m_{HP}} \times C_{\text{inorg, F3}} \quad (\text{III.3})$$

Les résultats des analyses des dosages des huiles de pyrolyse de hêtre et de paille, en fonction de la température du lit fluidisé T4, sont présentés en Figures III.9 et III.10.

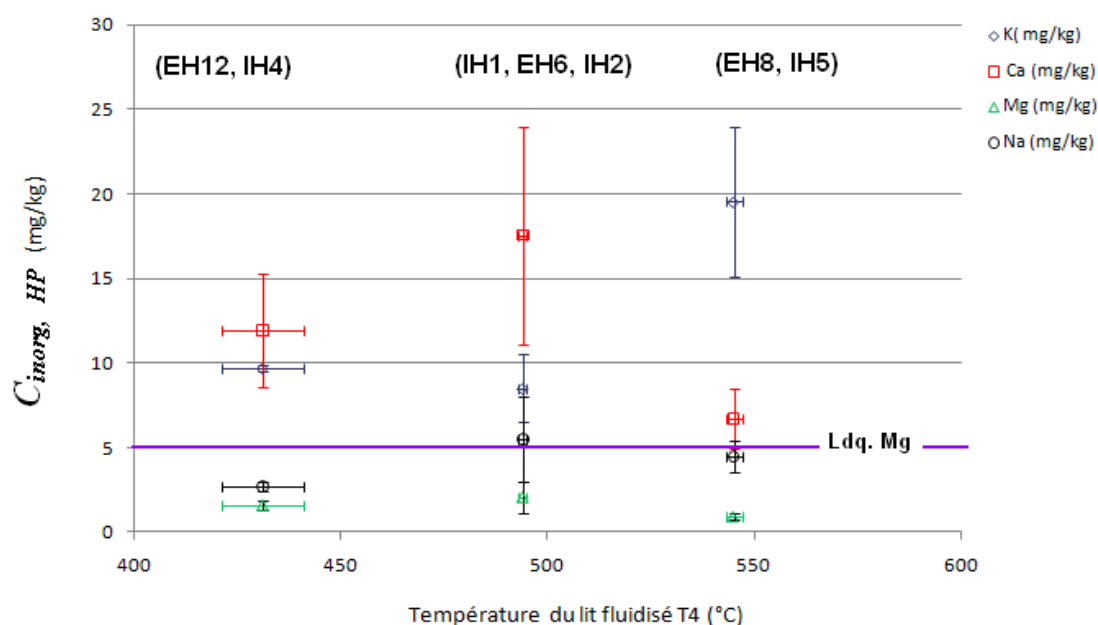


Figure III-9 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les huiles de pyrolyse de hêtre en fonction de la température du lit fluidisé T4

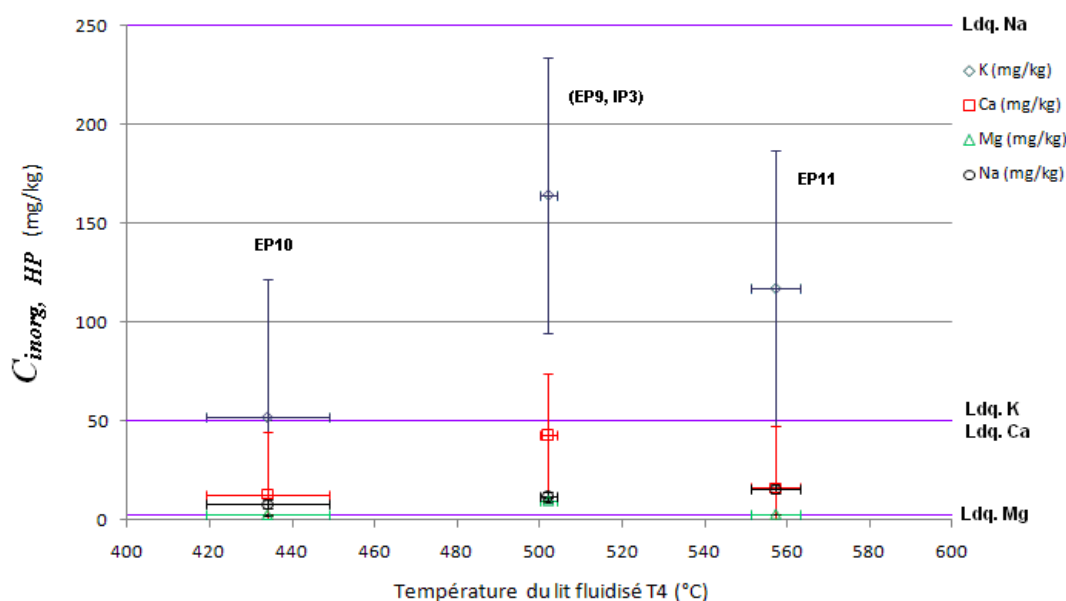


Figure III-10 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les huiles de pyrolyse de paille en fonction de la température du lit fluidisé T4

Dans notre cas, les valeurs obtenues pour les éléments K, Ca et Mg sont comprises dans la gamme des points de la droite d'étalonnage de l'ICP pour laquelle les mesures sont dites significatives (en particulier pour l'huile ex-paille on se situe au-dessus de la limite de quantification). En revanche, nous émettons plus de restrictions concernant les valeurs obtenues pour l'élément Na, dont les mesures ne répondent pas au critère de la droite d'étalonnage. Les résultats rapportés dans les Figures III.9 et III.10 indiquent que les concentrations en inorganiques dans les huiles de pyrolyse de paille sont plus importantes que celles des huiles de pyrolyse de hêtre. Ces huiles restent globalement conformes avec les compositions des biomasses. Nos résultats sont comparés à ceux d'Oasmaa [6], d'Agblevor [7], Diebold [21], Lu [22] et Dynamotive [23] (cf. Tableau III.5).

Tableau III-5 : Concentration en inorganiques dans les huiles de pyrolyse produites dans les conditions de pyrolyse rapide

Références	Jendoubi (présent travail) et [28]		Agblevor [7]	Dynamotive [23]	Lu [22]	Oasmaa [6]	Diebold [21]
Biomasse utilisée	Paille de blé	Bois de hêtre	Panic érigé	Pin jaune	Balle de riz	Résidus forestiers verts ¹³⁵	Peuplier
C (% mass. sur matière sèche)	40,4 ± 0,2	44,3 ± 0,0	45,1	49,3	38,7	51,4	49,0
H (% mass. sur matière sèche)	6,2 ± 0,0	6,3 ± 0,0	6,1	6,0	5,4	6,0	6,0
O (% mass. sur matière sèche)	45,9 ± 0,3	48,8 ± 0,3	42,8	44,6	55,0	42,0	44,1
cendres	6,8 ± 0,1	0,6 ± 0,3	4,9	0,3	ND ¹³⁶	2,1	1,0
Production d'huiles de pyrolyse							
Technologie	Lit fluidisé		Lit fluidisé	Lit fluidisé	Lit fluidisé	Lit entraîné	Vortex
Température (°C)	505	493 – 495	500	400 – 500	475	480 – 520	450 – 550
Temps de séjour ¹³⁷ des gaz-vapeurs (s)	1,1	0,9 – 1,3	0,4	< 2	< 2	0,5 – 2	< 1
Technologie de séparation solides/gaz-vapeurs	cyclone		cyclone	cyclone	cyclone	cyclone	cyclone
K (mg/kg)	164 ± 70	9 ± 2	319 ± 55	3,4	94	89	2,7
Ca (mg/kg)	43 ± 31	18 ± 6	95 ± 23	5	56	ND	2,2
Mg (mg/kg)	10 ± 8	2 ± 1	ND	< 3	21	ND	ND
Na (mg/kg)	12 ± 2	6 ± 2	8 ± 1	21	6	8	7,2

Pour les essais référencés "Jendoubi", les incertitudes représentent l'écart-type estimé sur la base des concentrations mesurées obtenues pour les deux expériences paille à 500°C (IP3, EP9), et les trois expériences de hêtre à 494 ± 1°C (IH1, IH2, EH6). Pour l'essai référencé "Agblevor", les barres d'erreurs représentent l'écart-type estimé sur la base de deux à trois mesures.

A titre de comparaison, entre nos valeurs et celles de la littérature, les concentrations en inorganiques $C_{inorg, HP}$ des huiles de pyrolyse produites à partir de résidus agricoles (paille de blé, panic érigé ou encore balle de riz) en LF autour de 500°C ± 25°C, présentent des valeurs cohérentes, pour tous les éléments, au regard des incertitudes présentées dans le Tableau III.5. Les valeurs relatives aux huiles de pyrolyse de bois, produites en LF entre 475 et 495°C, semblent être légèrement plus importantes dans notre cas que celles annoncées par

¹³⁵ Les résidus forestiers verts sont composés approximativement de 86 (% m/m) d'épicéa, 9 (% m/m) de pin et 5 (% m/m) de hêtre.

¹³⁶ ND : Non Déterminé.

¹³⁷ Il est estimé entre la sortie du réacteur et le système de condensation (dans les différentes publications citées).

Dynamotive. Les différences observées entre les valeurs obtenues par Dynamotive et les nôtres peuvent s'expliquer soit par la méthode de minéralisation des huiles de pyrolyse utilisée, soit par rapport à la limite de quantification (Ldq), ou bien par l'efficacité des cyclones utilisé pour séparer les solides des gaz et vapeurs.

Nous avons également comparé nos valeurs de $C_{inorg, HP}$ à celles obtenues dans différents réacteurs de pyrolyse rapide, à l'aide de bois, dans des conditions opératoires proches. Nous constatons que les valeurs présentées par Diebold [21] confortent celles de Dynamotive [23] pour les éléments K et dans une moindre mesure Ca, mais ne semblent pas rejoindre nos concentrations en K et Ca qui paraissent élevées, mais moins que celles obtenues par Oasmaa [6]. Les concentrations en inorganiques, d'huiles de pyrolyse produites par différentes technologies de réacteur de pyrolyse rapide, restent difficilement comparables même s'il s'agit d'essence de biomasse et conditions opératoires identiques (sur la base des analyses élémentaires et de la technologie de séparation du charbon-gaz et vapeurs condensables).

Une comparaison avec les concentrations en inorganiques obtenus pour les dosages directs des huiles de pyrolyse (essais avec isoparV) montre que les concentrations calculées à partir de la relation (III.3) restent inférieures à celles obtenues par dosage direct (cf. Figures III.9 et III.10). Les valeurs calculées présentent toutefois la même tendance de distribution des espèces inorganiques. Il est à noter que des analyses d'isoparV saturé ont permis de conclure qu'il n'existe pas de transfert significatif d'espèce inorganique entre l'huile de pyrolyse et l'isoparV (cf. *annexe A-III.7*).

A l'image de l'étude de l'impact de la température du LF sur les concentrations en inorganiques dans les charbons de pyrolyse, on peut étudier cette influence de la température sur les huiles de pyrolyse. Globalement, pour les huiles de hêtre, les concentrations $C_{inorg, HP}$ en K dans les huiles de pyrolyse augmentent en fonction de T4 (cf. Figure III-9). Cette variation est significative si on se réfère aux incertitudes. La concentration $C_{inorg, HP}$ en Ca varie de 5 à 25 mg/kg, et est plus faible à 550°C. Les concentrations en Mg et Na varient très peu dans les gammes de températures étudiées.

En ce qui concerne les huiles de pyrolyse de paille, on remarque que la température du LF s'avère être un paramètre très sensible pour les concentrations en K dans les huiles. En effet, $C_{K, HP}$ augmente de façon significative, passant ainsi de 50 mg/kg (à basse température) à plus de 160 mg/kg (à haute température) (cf. Figure III.10). Cette tendance de variation est également suivie par l'élément Na qui passe de 10 à près de 20 mg/kg. En revanche, la température du LF ne semble pas avoir d'impact sur les concentrations en alcalino-terreux des huiles de pyrolyse de paille.

Des calculs thermodynamique réalisés en collaboration avec le CEA de Grenoble (cf. *annexe A-III.8*) montrent que les mécanismes de vaporisation jouent un rôle minime concernant le transfert des inorganiques au sein de la phase huile. Il semblerait qu'à 500°C, la plupart des sels inorganiques (K_2SO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$, Al_2MgO_4) ont une pression de vapeur très faible et ne peuvent ainsi contribuer significativement à la présence d'inorganiques dans la phase huile. Les résultats des calculs montrent qu'il existerait une volatilisation des inorganiques aux hautes températures ($T > 600^\circ C$), donc en dehors de notre gamme de température en LF, qui se retrouverait inéluctablement dans les huiles de pyrolyse formées après condensation des vapeurs. Ces résultats corroborent d'une part les calculs

thermodynamique de Jensen *et al.* [24] qui annoncent que les inorganiques ne peuvent se volatiliser dans les conditions de pyrolyse rapide à 500°C, et d'autre part les résultats obtenus à partir des diagrammes d'Ellingham (diagrammes des oxydes, sulfures et chlorures) pour les alcalins et alcalino-terreux dans nos conditions de travail. Ce travail nous amène donc à dire que la seule source qui soit suffisamment crédible au niveau de la présence des alcalins et alcalino-terreux dans les huiles de pyrolyse est à travers une lixiviation des ces derniers présents dans les fins résidus de charbons, non retenus par les cyclones, et qui se retrouvent dans l'huile de pyrolyse.

III.8 Bilans en inorganiques et taux de recouvrement

III.8.1 Définitions

Les bilans globaux en éléments inorganiques consistent à comparer la masse totale de chaque élément inorganique récupéré dans les produits de pyrolyse à la masse d'élément inorganique initialement présent dans la biomasse introduite, afin de vérifier si on parvient à récupérer tous les inorganiques. Sur l'ensemble des expériences réalisées on a procédé au calcul du bilan en inorganique traduit par la relation (III.4).

$$B_{inorg,i} = 100 \times \frac{m_{inorg,i, char} + m_{inorg,i, liq}}{m_{inorg,i, bio}} \quad (III.4)$$

Ici $m_{inorg,i, liq}$ ne tient pas en compte les traces d'inorganiques contenues dans les vapeurs résiduelles, mais uniquement les inorganiques présents dans l'huile de pyrolyse ou ses fractions F_j . En effet, le résultat des dosages de ces vapeurs résiduelles montrent que les inorganiques sont présents sous forme de traces, dont on peut négliger la fraction (*cf. annexe A-III.9*).

On définit les taux de recouvrement opératoires de chaque espèce inorganique comme la masse respective de chaque élément inorganique i dans les charbons ou liquides rapportée à la masse de chaque élément inorganique i présente dans la biomasse brute : équations (III.5), (III.6).

$$\gamma_{inorg,i, char} = 100 \times \frac{m_{inorg,i, char}}{m_{inorg,i, bio}} \quad (III.5)$$

$$\gamma_{inorg,i, HP} = 100 \times \frac{m_{inorg,i, HP}}{m_{inorg,i, bio}} \quad (III.6)$$

$B_{inorg,i}$ s'écrit alors :

$$B_{inorg,i} = \gamma_{inorg,i, char} + \gamma_{inorg,i, HP} \quad (III.7)$$

III.8.2 Cohérence entre condensation système 1 et système 2

Nous avons répertorié et analysé, une à une, toutes les expériences réalisées dans les mêmes conditions afin de comparer les différents taux de recouvrement de chaque élément inorganique dans les huiles globales issues des deux configurations de condensation. Le Tableau III.6 présente les différents taux de recouvrements obtenus à la fois pour les huiles de pyrolyse brutes mais également pour celles estimées par les différentes fractions d'huiles F_j .

Tableau III-6 : Taux de recouvrement des inorganiques dans les huiles de pyrolyse

Essais		Température LF T4 (°C)	Taux de recouvrement $\gamma_{\text{inorg i, huile de pyrolyse}} (\%)$			
			K	Ca	Mg	Na
Hêtre	EH12	421	0,60 ± 0,11	0,27 ± 0,06	0,23 ± 0,01	2,22 ± 1,20
	IH4	441	0,59 ± 0,15	0,46 ± 0,11	0,32 ± 0,00	2,61 ± 0,58
	IH1	493	0,54 ± 0,18	0,64 ± 0,16	0,45 ± 0,02	5,46 ± 6,34
	EH6	494	0,43 ± 0,09	0,39 ± 0,09	0,22 ± 0,11	3,36 ± 1,33
	IH2	495	0,56 ± 0,29	0,53 ± 0,24	0,35 ± 0,16	5,43 ± 6,19
	EH8	544	0,98 ± 0,19	0,16 ± 0,05	0,13 ± 0,27	3,30 ± 0,94
	IH5	547	1,45 ± 0,57	0,26 ± 0,09	0,19 ± 0,04	4,47 ± 1,51
Paille	EP10	434	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,04	0,13 ± 0,21	2,27 ± 0,91
	EP9	504	0,28 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,10 ± 0,14	2,27 ± 0,51
	IP3	505	0,25 ± 0,00	0,60 ± 0,02	0,44 ± 0,03	12,47 ± 3,03
	EP11	557	0,38 ± 0,01	0,22 ± 0,03	0,15 ± 0,17	4,67 ± 0,70

Les incertitudes absolues $U(\gamma_{\text{inorg i, huile de pyrolyse}})$ sont détaillés en *annexe A-III.10*.

Il est intéressant de noter que les taux de recouvrement $\gamma_{\text{inorg i,HP}}$ sont très faibles. De plus, les données rapportées dans le Tableau III.6 montrent une très bonne répétabilité des taux de recouvrement en inorganiques entre les expériences IH1 et IH2. Pour une huile produite avec du bois de hêtre à la même température et en changeant le système de trempe, on obtient des taux de recouvrement en K, Ca, Mg et Na sensiblement proches d'un essai à un autre (de l'ordre de 0,1 à 0,6 % pour K, Ca et Mg, et de 0,6 à près de 7% pour Na). Du fait de la bonne répétabilité des valeurs, quelque soit la configuration de condensation, il est possible de comparer les huiles de pyrolyse produites par système 1 et système 2.

En s'intéressant aux essais avec paille de blé, on remarque que les seuls essais logiquement comparable sont EP9 et IP3. Pour l'élément K on obtient des taux de recouvrement analogues, écart de 0,04. En revanche, pour les éléments Ca et Mg les écarts entre les valeurs des deux essais sont beaucoup plus prononcés (entre 0,40 et 0,47).

III.8.3 Résultats des bilans en inorganiques

Dans un premier temps, nous étudierons les expériences réalisées à une température du lit fluidisé T4 de $500^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, pour les deux essences explorées.

III.8.3.1 Essais références

Les bilans globaux en inorganiques pour le bois de hêtre bouclent entre $56,2 \pm 17,9 \%$ et $125,4 \pm 25,4 \%$ pour K, Ca, Mg, et entre $35,1 \pm 16,5\%$ et $80,6 \pm 21,6\%$ pour Na (cf. Tableau III.7). Les bilans obtenus avec les essais de paille concordent avec ceux du hêtre. Ces derniers bouclent entre $82,3 \pm 9,6 \%$ et $141,3 \pm 8,1\%$ (en K, Ca et Mg) hormis Na qui boucle entre 68 et 70 % (Tableau III.7). La raison des mauvais résultats généralement relevés pour l'élément Na est directement liée à un problème de détection de cet élément en ICP. On obtient ainsi une tendance grossière pour Na, mais concernant les interprétations on ne pourra rien conclure sur cet élément par la suite. Il est à noter que la reproductibilité des taux de

recouvrements des inorganiques obtenus pour les charbons est préoccupante (probablement dû à des problèmes de prise d'échantillon trop hétérogène), alors que les taux de recouvrement des inorganiques dans les huiles de pyrolyse sont tout à fait reproductibles. Nous pouvons ainsi établir que les charbons posent probablement problème, dans la mesure où les incertitudes obtenues pour les mesures des charbons représentent les principales causes des écarts observés dans les bilans en espèces inorganiques.

Tableau III-7 : Bilans en espèces inorganiques pour les essais référence

Essais		K	Ca	Mg	Na
IH1	$\gamma_{\text{inorg i, char}} (\%)$	$124,9 \pm 25,2$	$90,2 \pm 21,7$	$107,3 \pm 2,9$	$42,9 \pm 17,3$
	$\gamma_{\text{inorg i, HP}} (\%)$	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,0$	$5,5 \pm 6,3$
	$B_{\text{inorg i}} (\%)$	$125,4 \pm 25,4$	$90,8 \pm 21,9$	$107,7 \pm 2,9$	$48,3 \pm 23,6$
IH2	$\gamma_{\text{inorg i, char}} (\%)$	$78,4 \pm 22,8$	$55,7 \pm 17,7$	$65,6 \pm 6,1$	$29,6 \pm 10,3$
	$\gamma_{\text{inorg i, HP}} (\%)$	$0,6 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$5,4 \pm 6,2$
	$B_{\text{inorg i}} (\%)$	$79,0 \pm 23,1$	$56,2 \pm 17,9$	$66,0 \pm 6,8$	$35,1 \pm 16,5$
EH6	$\gamma_{\text{inorg i, char}} (\%)$	$120,5 \pm 25,2$	$84,4 \pm 18,9$	$112,5 \pm 2,7$	$77,7 \pm 20,3$
	$\gamma_{\text{inorg i, HP}} (\%)$	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$3,4 \pm 1,3$
	$B_{\text{inorg i}} (\%)$	$120,9 \pm 25,3$	$84,7 \pm 19,0$	$112,7 \pm 2,8$	$80,6 \pm 21,6$
IP3	$\gamma_{\text{inorg i, char}} (\%)$	$98,7 \pm 6,2$	$140,6 \pm 8,1$	$118,9 \pm 13,8$	$67,2 \pm 3,0$
	$\gamma_{\text{inorg i, HP}} (\%)$	$0,3 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,0$	$0,4 \pm 0,0$	$12,5 \pm 3,0$
	$B_{\text{inorg i}} (\%)$	$99,0 \pm 6,2$	$141,3 \pm 8,1$	$119,3 \pm 13,8$	$78,7 \pm 6,0$
EP9	$\gamma_{\text{inorg i, char}} (\%)$	$97 \pm 6,1$	$93,3 \pm 5,5$	$82,2 \pm 9,5$	$67,9 \pm 1,4$
	$\gamma_{\text{inorg i, HP}} (\%)$	$0,3 \pm 0,0$	$0,2 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,5$
	$B_{\text{inorg i}} (\%)$	$97,3 \pm 6,1$	$93,5 \pm 5,5$	$82,3 \pm 9,6$	$70,7 \pm 1,9$

Les incertitudes absolues $U(B_{\text{inorg i}})$ sont détaillées en *annexe A-III.10*.

A l'aide du Tableau III.7, on montre par un simple calcul¹³⁸ que les charbons (ex-paille et ex-hêtre) des cyclones concentrent à eux seuls plus de 99 % des inorganiques récupérés dans les produits (cas de K, Ca et Mg). Pour le sodium, on peut noter que les valeurs de ce calcul varient entre 82 et 97%. Du fait de cette forte concentration dans les charbons récupérés, les huiles (ex-paille et ex-hêtre) présentent des valeurs inférieures à 1 % (K, Ca, Mg), et entre 4-18 % pour le sodium (résultats à prendre avec précaution pour Na). Ces valeurs sont typiquement du même ordre que celles annoncées par Agblevor *et al.* dans [7] où plus de 97% du potassium serait concentrés dans les charbons de pyrolyse de panic érigé.

On peut donc souligner l'importance que revêt le système de séparation solides/gaz pour aboutir à des huiles de faibles teneurs en inorganiques.

¹³⁸ $100 \times \gamma_{\text{inorg i, char}} / B_{\text{inorg i}}$: masse d'inorganique i dans charbons rapportée à masse d'inorganique i dans les produits totaux.

III.8.3.2 Effets de la température sur les bilans en inorganiques

Les Figures III.11 (a, b, c, d) rapportent les différents taux de recouvrement d'inorganiques dans les produits de pyrolyse de bois de hêtre dans la gamme de température T4 allant de 421 à 547°C. Les Figures III.12 (a, b, c, d) rapportent les différents taux de recouvrement d'inorganiques dans les produits de pyrolyse de paille de blé dans la gamme de température T4 allant de 434 à 557°C.

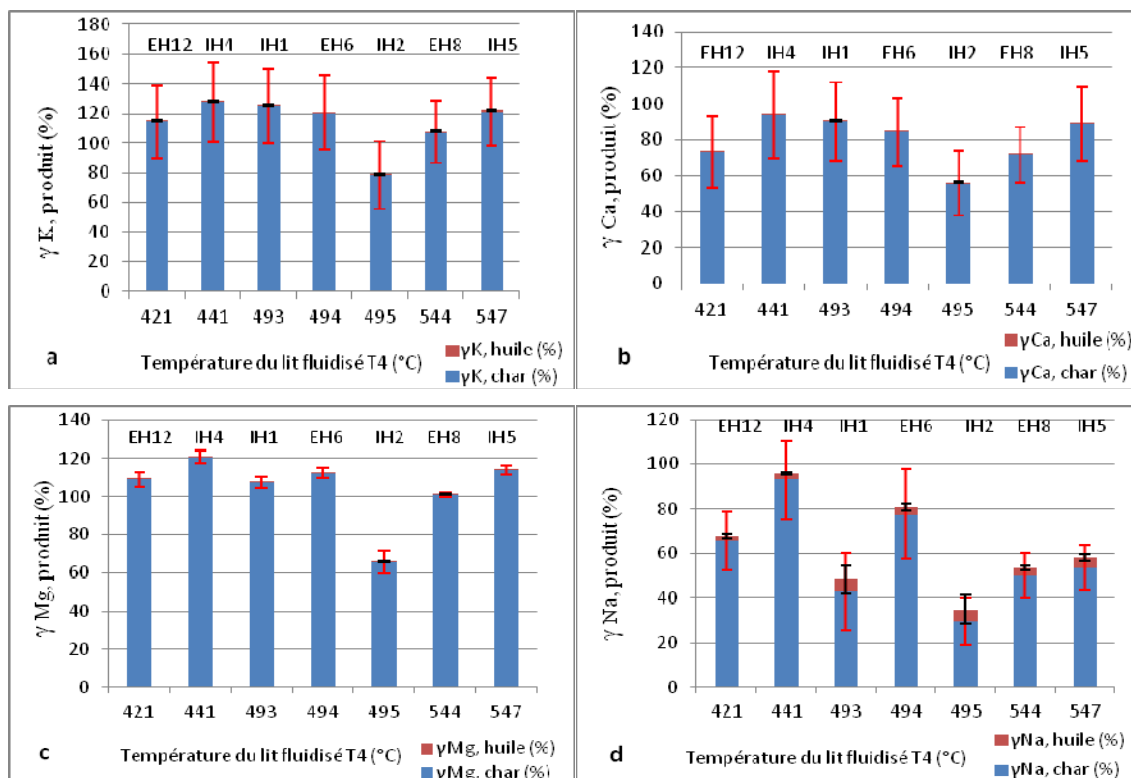
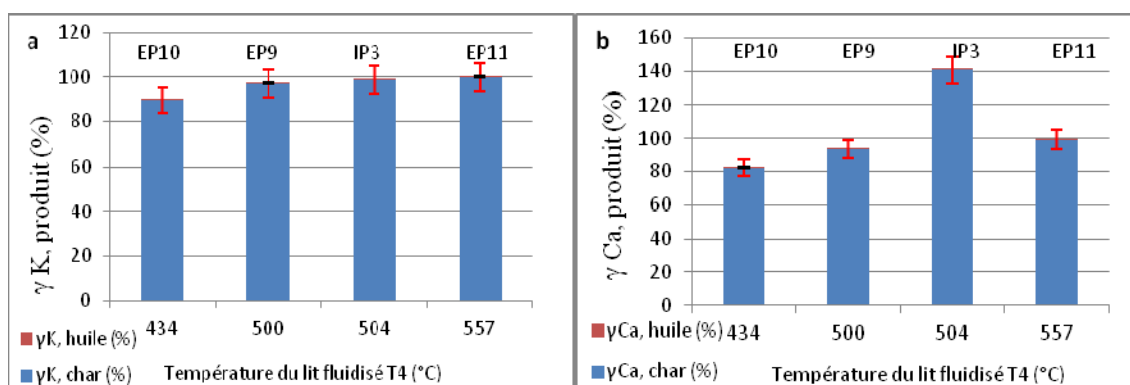


Figure III-11 (a,b,c,d): Distribution des taux de recouvrement γ dans les produits de pyrolyse de hêtre en fonction de la température du lit fluidisé T4



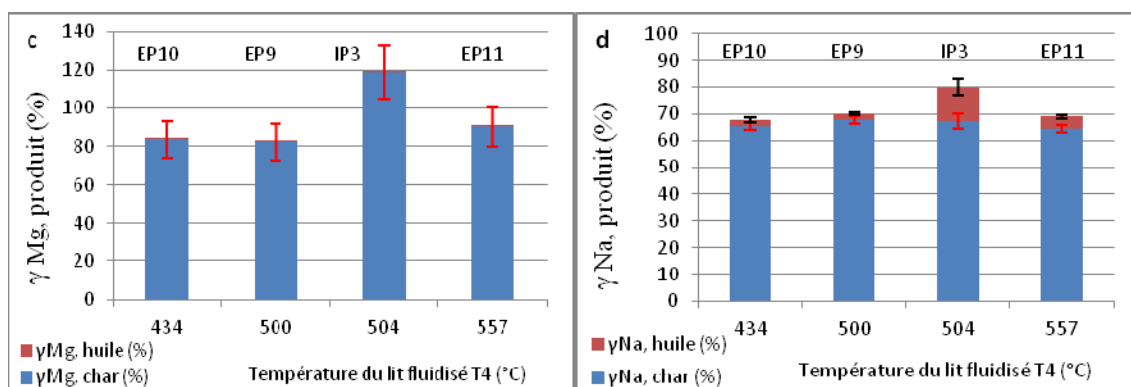


Figure III-12 (a,b,c,d): Distribution des taux de recouvrement γ dans les produits de pyrolyse de paille en fonction de la température du lit fluidisé T4

A priori les taux de recouvrements en inorganiques dans les charbons et huiles de pyrolyse ne semblent pas suivre de tendances particulières. Nous pouvons noter que les bilans en éléments inorganiques semblent boucler assez convenablement si l'on se réfère aux incertitudes absolues. Il est intéressant de noter que pour l'essai IH2 ($Q_{N_2}^v = 3\text{Nm}^3/\text{h}$) les taux de recouvrements en inorganiques dans les produits de pyrolyse sont parmi les plus faibles à titre de comparaison avec les autres essais (tous réalisés avec $Q_{N_2}^v = 2\text{Nm}^3/\text{h}$). Les taux de recouvrements en inorganiques dans les charbons et huiles de pyrolyse de paille de blé obtenus à différentes températures du LF sont cohérents dans l'ensemble. On aboutit à des bilans en inorganiques corrects, notamment pour K, Ca et Mg.

Globalement, il semble que les taux de recouvrement sont en moyenne meilleurs avec la paille qu'avec le hêtre. Ceci peut s'expliquer par le fait que la paille est plus cendreuse. Nous confirmons une fois de plus que les résultats pour le sodium sont mauvais dans l'ensemble.

III.9 Fractionnement des huiles de pyrolyse

Dans cette partie nous souhaitons savoir comment se répartissent chaque élément inorganique dans les différentes fractions qui constituent l'huile de pyrolyse. Pour ce faire notre démarche a tout d'abord consisté à prendre en compte tous les essais de la campagne expérimentale en configuration système 2, soit un total de six expériences. Par la suite, nous raisonnerons sur des fractions massiques d'élément inorganique i , définies suivant la relation (III.8).

$$\varphi_{inorg\ i} = 100 \times \frac{m_{inorg\ i, Fi}}{m_{inorg\ i, HP}} = 100 \times \frac{m_{inorg\ i, Fi}}{\sum_{i=1}^3 m_{inorg\ i, Fi}} \quad (III.8)$$

Ces fractions $\varphi_{inorg\ i}$ sont données dans le Tableau III.8.

Tableau III-8: Fractions massiques d'inorganique présent dans chaque constituant F_j des huiles hêtre et paille

Biomasse	Bois de hêtre									Paille de blé								
Essai	EH12			EH6			EH8			EP10			EP9			EP11		
T4 (°C)	421 ± 4			494 ± 7			544 ± 18			434 ± 15			500 ± 5			557 ± 6		
Fractions	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
K (%)	22	19	59	21	12	67	20	1	79	15	5	80	17	3	79	25	2	73
Ca (%)	12	22	66	13	23	64	25	13	62	32	22	46	20	20	60	56	17	27
Mg (%)	15	9	77	18	14	68	29	4	67	46	7	47	20	10	70	33	13	54
Na (%)	14	22	64	28	22	50	21	24	55	29	20	51	26	25	49	67	4	29

Les résultats obtenus dans cette étude originale, indiquent que globalement les fractions d'huiles légères (F2) et d'huiles lourdes (F1) présentent des proportions faibles en inorganiques, inférieure ou égale à 29% pour le bois, et inférieure ou égale à 67% pour la paille, selon les éléments considérés. Quantitativement, entre 60 et 80 % du K, Ca et Mg contenus dans les huiles de pyrolyse de hêtre et paille proviennent de la fraction aérosols (F3).

La composition en inorganiques des fractions F1 et F2, paille et hêtre, semble dépendre sensiblement de la température, ce qui montrerait un intérêt à isoler certaines fractions de l'ensemble des huiles, afin de traiter les fractions fortement chargées en inorganiques essentiellement. En effet, on observe une augmentation générale des inorganiques dans les fractions F1, et dans le même temps une nette diminution de ces inorganiques dans les fractions F2. En revanche, la distribution des inorganiques dans les fractions aérosols F3 de paille et hêtre ne semble pas suivre de tendance logique a priori. Nous nous sommes ainsi demandé si la forte proportion d'inorganiques dans la fraction aérosols F3 était due à la présence de résidus solides au sein de F3 ou non. La teneur en particules solides dans les liquides fait partie de ses caractéristiques essentielles à notre étude, en vue de la valorisation des huiles de pyrolyse en gazéification à lit entraîné.

III.9.1 Teneur en particules solides dans les huiles de pyrolyse et ses fractions

Tout d'abord, avant de chercher à caractériser la fraction aérosols F3, nous avons tenté de dégager une tendance sur l'ensemble des essais réalisés.

Les teneurs en insolubles C_{insol} ont été déterminées sur des échantillons représentatifs des huiles $C_{insol, HP}$ ou fractions $C_{insol, Fj}$, selon la norme en vigueur (cf. Chapitre II). Les teneurs en insolubles représentent la masse de résidus solides (présents dans l'huile de pyrolyse brute) par rapport à la masse brute d'huile de pyrolyse ou de fraction d'huile F_j . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.9.

Les incertitudes associées aux résultats mettent en évidence l'hétérogénéité des échantillons d'huile de pyrolyse. Il est assez difficile d'avoir une bonne reproductibilité des résultats aussi bien pour des prises d'essais issues d'une même huile que pour des résultats d'huiles produites dans les mêmes conditions (IH1 et IH2 dans Tableau III.9).

Les teneurs globales en insolubles, sur l'ensemble des huiles brutes de hêtre sont de l'ordre de 0,2% en moyenne pour les essais avec isoparV, et 0,6% en moyenne pour la condensation étagée. Le Tableau III.9 montre également que d'une manière générale la teneur en insolubles dans les huiles de paille est plus importante que celle mesurée sur les huiles ex-hêtre (facteur 8). Ce résultat est probablement dû aux fines particules¹³⁹ de paille qui donnent lieu à plus de fines de charbons qui ne sont pas efficacement séparées par les cyclones et qui se retrouvent dans les huiles. Ces teneurs en insolubles sont plus faibles pour les expériences avec isoparV mais sont toutefois en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature (cf. Tableau III.10). Γ représente la répartition des insolubles dans chaque fraction F_j rapportée à l'huile de pyrolyse globale.

Tableau III-9 : Teneur en insolubles dans les huiles de pyrolyse

Biomasse	Essais	T4 (°C)	$C_{\text{insol},F1}$ (%)	Γ (%)	$C_{\text{insol},F2}$ (%)	Γ (%)	$C_{\text{insol},F3}$ (%)	Γ (%)	$C_{\text{insol},HP}^{140}$ (%)
Hêtre	IH1	493 ± 6							0,08 ± 0,07
	IH2	495 ± 5							0,24 ± 0,05
	IH4	441 ± 15							0,19 ± 0,03
	IH5	547 ± 10							0,30 ± 0,10
	EH6	494 ± 7	1,10	36,6	0,17	9,1	0,89	54,3	0,68 ± 0,44
	EH8	544 ± 18	0,26	11,2	0,06	4,6	0,71	84,2	0,42 ± 0,03
	EH12	421 ± 4	0,88	21,2	0,02	1,3	0,88	77,2	0,56 ± 0,11
Paille	IP3	504 ± 5							1,30 ± 0,40
	EP9	500 ± 5	16,40	58,3	0,04	0,6	4,10	41,1	3,53 ± 0,09
	EP10	434 ± 15	39,80	79,0	0,02	0,4	1,40	20,5	2,56 ± 0,58
	EP11	557 ± 6	38,40	71,5	0,03	0,3	4,20	28,2	5,25 ± 0,50

¹³⁹ Les fines particules de paille sont plus nombreuses que pour le hêtre.

¹⁴⁰ La différence entre $C_{\text{insol},HP}$ en isoparV et étagée est la suivante : pour l'huile produite avec agent de trempe, il s'agit de la teneur dans des échantillons représentatif de l'huile globale. Pour la configuration étagée, seule la concentration en insolubles de chaque étage a été mesurée ; La concentration en insolubles dans l'huile globale a été exprimée en fonction de la masse totale d'insolubles récupérée dans chaque étage, rapporté à la masse totale d'huile produite.

Tableau III-10 : Concentration en insolubles dans les huiles de pyrolyse, comparaison avec la littérature

Organisme	Dynamotive	Fortum	LRGP	NREL			CIRAD + LRGP	
Référence	[25]	[26]	[20]	[27]			présent travail + [28]	
Technologie réacteur	Lit fluidisé	Lit fluidisé	Cyclone	Vortex			Lit fluidisé	
Technologie séparation solides/gaz-vapeurs	cyclone	cyclone	cyclone	cyclone			cyclone	
Biomasse	Pin/Épicéa	Pin	Sciure de chêne et hêtre	Chêne	Pin	Panic érigé	Hêtre	Paille
Température (°C)	400 - 500	400 - 550	627*	520			421 - 547	434 - 557
$C_{\text{insol,HP}} (\%)$	< 0,10	0,20	0,14	0,74	0,13	4,18	0,08 – 0,68	1,30 – 5,25
$C_{\text{insol,F1}} (\%)$	Nd	Nd	0,39	Nd	Nd	Nd	0,26 – 1,10	16,4 – 39,8
$C_{\text{insol,F2}} (\%)$	Nd	Nd	0,00	Nd	Nd	Nd	0,02 – 0,17	0,02 – 0,04
$C_{\text{insol,F3 aérosols}} (\%)$	Nd	Nd	0,15	Nd	Nd	Nd	0,71 – 0,89	1,40 – 4,20

*température de paroi du réacteur cyclone

Le fractionnement des huiles de pyrolyse de hêtre (Tableau III.9) nous a permis de déterminer une distribution des insolubles dans les différentes fractions récupérées. On met en évidence que la fraction la plus importante d'insolubles est contenue à la fois dans les fractions d'huiles lourdes F1 et aérosols F3 dans des proportions très proches.

Concernant les fractions d'huiles de pyrolyse de paille (Tableau III.9), on montre que la fraction de résidus solides la plus importante est contenue dans les huiles lourdes F1 (entre 58 et 79%¹⁴¹ des insolubles totaux), suivi de la fraction aérosols F3 (entre 20 et 41% des insolubles totaux). A titre de comparaison avec les fractions F_j obtenues pour le hêtre, les fractions d'huile légères F2 présentent des $C_{\text{insol,F2}}$ très proches de celles avec paille. Une différence notoire concerne les fractions aérosols et huiles lourdes qui présentent des teneurs respectivement (2 à 5) et (15 à 150) fois plus élevées pour les fractions issues de la paille comparées à celles du hêtre.

Les résultats obtenus avec le bois sont comparés avec ceux de Lédé *et al.* [20] qui ont également utilisé un système de condensation fractionnée (huiles de pyrolyse de sciure de chêne/hêtre). Bien que les deux systèmes ne soient pas rigoureusement identiques (dans Lédé *et al.* [20] les huiles légères sont condensées derrière le filtre électrostatique), on constate des teneurs du même ordre de grandeur dans les fractions lourdes.

III.9.2 Relation entre inorganiques et résidus insolubles dans les fractions d'aérosols

Les fractions aérosols F3 des essais référence EH6 et EP9 réalisés autour de 500°C, et de l'essai EH8 réalisé à 544°C ont été filtrées (porosité du filtre : 1µm) selon le protocole normé présenté au chapitre II. Il s'agit des seuls essais où la filtration a pu être réalisée pour les fractions F3. Le Tableau III.11 présente la concentration en inorganiques dans les fractions aérosols F3 filtrée et non filtrée.

¹⁴¹ Calculé à partir de masse d'insolubles dans la fraction F1 par rapport à la masse d'insolubles globale dans F1+F2+F3.

Tableau III-11: Teneur en résidus solides dans F3, et concentration en inorganiques dans les fractions F3 brute et filtrée

Essais	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Na (mg/kg)	Mg (mg/kg)	$C_{insol,F3}$ (%)	Γ (%)
EH6 F3 brute	$10,6 \pm 0,7$	$18,3 \pm 5,5$	$4,2 \pm 1,2$	$2,0 \pm 0,7$	$0,9 \pm 0,8$	54,3
EH6 F3 après filtration	$2,5 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,2$	$11,6 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0$		
EP9 F3 brute	217 ± 42	$20,4 \pm 4,0$	$13,9 \pm 2,7$	$4,4 \pm 0,9$	$4,1 \pm 0,2$	41,1
EP9 F3 après filtration	$51,2 \pm 9,5$	$12,9 \pm 2,4$	$5,0 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,5$		
EH8 F3 brute	$23,9 \pm 4,8$	$6,1 \pm 2,0$	$3,9 \pm 1,4$	$1,0 \pm 0,1$	$0,7 \pm$	84,2
EH8 F3 après filtration	$1,7 \pm 0,9$	$6,3 \pm 3,4$	$6,5 \pm 3,5$	$1,2 \pm 0,6$		

Il est intéressant de noter qu'après filtration de la fraction F3, les concentrations en espèces inorganiques diminuent significativement, d'un facteur 4 (EH6, EP9) à 14 (EH8) pour l'élément potassium. À propos des éléments calcium et magnésium ce facteur est de l'ordre de 2 à 3 (EH6, EP9) pour les essais proche de 500°C, alors que manifestement la filtration ne semble pas avoir d'impact significatif sur les teneurs en Ca et Mg de la fraction aérosols de l'essai réalisé à haute température (EH8).

De plus, nous pouvons souligner le fait que la teneur en particules solides $C_{insol,F3}$ des essais de hêtre EH6 et EH8 est quatre fois plus basse que celle de l'essai EP9. Ceci peut s'expliquer par le fait que la paille contient beaucoup plus de fines particule de fibres que le bois, ce qui génère lors de la pyrolyse une quantité importante de particules de charbons submicroniques qui souvent ne sont pas retenues efficacement par les cyclones, et qui se retrouvent dans les fractions d'huiles.

Notons par ailleurs qu'entre 41 et 54% des insolubles de l'huile de pyrolyse proviennent d'aérosols, vers 500°C. Ce résultat corrobore le fait que les inorganiques seraient a priori piégés dans des particules de micro-charbons au sein même de l'huile brute, et qu'une fraction importante des inorganiques proviendrait des aérosols. Plus de 80% des insolubles de l'huile de pyrolyse proviennent de la fraction F3 d'aérosols (essai à $544 \pm 18^\circ\text{C}$).

III.10 Conclusion

Les bilans de matière calculés sur l'ensemble des produits récupérés bouclent de façon satisfaisante (moyenne sur tous les bilans de hêtre et paille de 96 % et 93 % respectivement, vapeurs résiduelles comprises). Ils sont confortés par des bilans élémentaires en C, H, O, N, présentés sur deux essais type réalisés à 500°C et qui bouclent entre 80 et 103 %. A noter que ces derniers bilans bouclent plus difficilement pour la paille, cela étant probablement lié à la difficulté de récupération des huiles qui sont plus visqueuses et présentent une séparation de phases.

Une étude paramétrique ciblée essentiellement sur l'impact de la température du lit fluidisé a été menée. Les liquides ex-hêtre présentent de faibles teneurs en résidus solides et en cendres, une bonne homogénéité ainsi que des rendements pouvant atteindre 69% à 500°C. En revanche, pour les liquides ex-paille, riches en cendres et présentant des dispersions de phases, les meilleurs rendements atteignent 60% à 500°C. L'évolution des rendements en gaz, solides est conforme à ce qui est constaté dans la littérature avec un optimum du rendement généralement situé vers 500°C.

Des analyses chimiques ont permis en outre de caractériser les produits de pyrolyse obtenus afin de déterminer les teneurs en eau, en résidus solides (dans les liquides), et les teneurs en cendres et en inorganiques. Ces résultats constituent des critères importants concernant la qualité des produits obtenus dans les conditions opératoires explorées.

La répartition des inorganiques dans les charbons et les huiles de pyrolyse montre que plus de 99% des inorganiques sont concentrés dans les charbons caractérisés, contre moins de 1% pour les huiles de pyrolyse. Ce dernier résultat, comparable pour les deux essences utilisées, ne comptabilise pas le sodium pour lequel les résultats obtenus présentent des écarts qui peuvent être imputés aux problèmes de détection de Na en ICP (les résultats des dosages sont généralement en-dessous de la limite de quantification pour cet élément). Globalement, nos résultats rejoignent donc les observations faites dans la littérature.

Nos calculs thermodynamiques montrent, aux plages de température de fonctionnement du réacteur de pyrolyse en lit fluidisé, que les inorganiques présentent de faibles pressions de vapeur, et ne peuvent se retrouver dans la phase huile. La présence des inorganiques dans les huiles serait directement imputable à la présence de fins résidus de charbons qui baignent dans l'huile de pyrolyse.

Jusqu'à présent, le dosage des inorganiques concernait l'huile de pyrolyse dans sa globalité. Le caractère innovant principal de cette étude réside dans la démarche adoptée qui consiste à fractionner les huiles de pyrolyse, en particulier en isolant les aérosols des condensats dans un premier temps et à déterminer dans un deuxième temps la composition en inorganiques dans ces différentes fractions. Nous avons vu que plus de 60% mass. des inorganiques présents dans les huiles (ex-hêtre ou ex-paille) proviennent des aérosols. Ces aérosols représentent environ 27% mass. de la biomasse qui a réagi.

L'analyse bibliographique a montré que les inorganiques se présentaient sous diverses formes dans les huiles, à savoir : sous forme solides insolubles, ou sous forme dissoute au sein de la phase liquide. Une question restait en suspend. Est-ce que la présence des inorganiques dans les huiles de pyrolyse est uniquement due à la présence de fins résidus de charbons ?

Une solution consisterait à éviter le transport des fines particules, de manière à récupérer une huile de pyrolyse vierge de tout insoluble. À l'échelle pilote, produire ce type d'huile de pyrolyse est impossible. Il convient donc de réaliser des travaux complémentaires au moyen d'un dispositif plus adapté: le réacteur de pyrolyse rapide en four tubulaire.

Nomenclature – chapitre III

Lettres latines

B	%	bilan de matière
C	mg. kg ⁻¹	teneur des inorganiques
C	%	teneur en insolubles (exprimé en % mass.)
d	m	diamètre
F		fraction d'huile de pyrolyse récupérée
m	kg	masse
Q	kg. s ⁻¹ ou Nm ³ . h ⁻¹	débit massique ou volumique (pression atmosphérique, 500°C)
T	K	température
t	s	temps
U		incertitude absolue (unité référencé selon celle du paramètre associé)
Y	%	rendement opératoire

Numérotation relative aux températures

1	préchauffage du gaz vecteur
3	diffuseur
4	lit fluidisé
5	zone de désengagement

Lettres grecques

Γ	%	fraction massique de résidu solide contenu dans chaque fraction d'huile F_j rapportée à la masse d'huile globale
γ	%	taux de recouvrement (défini par les relations III.5 et III.6)
φ	%	fraction massique (défini par la relation III.8)

Indices

<i>bio</i>	biomasse brute (contenue et/ou rapporté à)
<i>char</i>	charbons (contenue et/ou rapporté à)
<i>expérience</i>	se rapporte à l'expérience de pyrolyse

<i>F_j</i>	fraction d'huile (contenue et/ou rapporté à)
<i>gaz</i>	gaz permanents (contenue et/ou rapporté à)
<i>HP</i>	huile de pyrolyse brute (contenue et/ou rapporté à)
<i>inorg, ou inorg i,</i>	espèce inorganique i (i= K, Ca, Mg, Na) (contenue dans biomasse ou produits, rapporté à biomasse ou produits)
<i>j</i>	j = 1, 2, 3. relatifs aux fractions F d'huile de pyrolyse
<i>liq</i>	liquides = huile de pyrolyse + vapeurs résiduelles (contenue et/ou rapporté à)
<i>N₂</i>	gaz vecteur, azote
<i>p sable</i>	se rapportent aux particules constituant le lit de sable introduit dans réacteur
<i>z</i>	produits de pyrolyse (solides, liquides, gaz)

Exposant

<i>v</i>	volumique
----------	-----------

Abréviations

<i>EHx</i>	essai en condensation Etagée en utilisant Hêtre
<i>EPx</i>	essai en condensation Etagée en utilisant Paille
<i>ICP</i>	Spectrométrie plasma couplé par induction
<i>IHx</i>	essai en condensation avec IsoparV en utilisant Hêtre
<i>IPx</i>	essai en condensation avec IsoparV en utilisant Paille
<i>Ldq</i>	limite de quantification
<i>LF</i>	lit fluidisé
<i>RFE</i>	réacteur à flux entraîné (lit entraîné)

Références bibliographiques – chapitre III

- [1] Rapport interne CIRAD, “Méthodologie Extraction IsoparV des Huiles de Pyrolyse”, (2009).
- [2] A.V. Bridgwater, S. Czernik, J. Piskorz, “The Status of Biomass Fast Pyrolysis”, in *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook* volume 2, A.V. Bridgwater, CPL Press, pp.1-22, (2009).
- [3] G.V.C. Peacocke, “Comparison of Ablative and Fluid Bed Fast Pyrolysis Products: Yields and Analysis”, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Editors, Blackie Academic and Professional: London, pp. 191-205, (1997).
- [4] D.S. Scott, J. Piskorz, “The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, volume 62, issue 3, pp. 666-674, (1984).
- [5] S. Wang, “Flash Pyrolysis of Biomass Particles in Fluidized Bed for Bio-oil Production”, *China Particuology*, volume 3, issues 1 & 2, pp. 136-140, (2005).
- [6] A. Oasmaa, Y. Solantausta, V. Arpiainen, E. Kuoppala, K. Sipilä, “Fast Pyrolysis Bio-oils from Wood and Agricultural Residues”, *Energy and Fuels*, volume 24, pp. 1380-1388, (2010).
- [7] F.A. Agblevor, S. Besler, “Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. Part 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils”, *Energy and Fuels*, volume 10, pp. 293 -298, (1996).
- [8] X. Wang, S.R.A. Kersten, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, “Biomass Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. Part 2: Experimental Validation of Model Results”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, volume 44, issue 23, pp. 8786 – 8795, (2005).
- [9] R.J.M. Westerhof, D.W.F. Brilman, S.R.A. Kersten, W.P.M. van Swaaij, “Effect of Condenser Operation on the Biomass Fast Pyrolysis Oil”, *Proceedings in 16th European Biomass Conference & exhibition*, Valencia, Spain, pp. 1095-1099, (2005).
- [10] J. Piskorz, P. Majerski, D.S. Scott, A.V. Bridgwater, “Fast Pyrolysis of Sweet Sorghum and Sweet Sorghum Bagasse”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 46, issue 1, pp. 15-29, (1998).
- [11] J. Yanik, C. Kornmayer, M. Saglam, M. Yüksel, “Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes : Characterization of Pyrolysis Products”, *Fuel Processing Technology*, volume 88, issue 10, pp. 942-947, (2007).
- [12] F. Broust, “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).
- [13] T. Ndiaye, “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).
- [14] S.H. Jung, B-S Kang, J-S Kim, “Production of Bio-oil from Rice Straw and Bamboo Sawdust under various Reaction Conditions in a Fast Pyrolysis Plant Equipped with a Fluidized Bed and a Char Separation System”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 82, issue 2, pp. 240-247, (2008).
- [15] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, “An Overview of Fast Pyrolysis Biomass”, *Organic Geochemistry*, volume 30, pp. 1479-1493, (1999).
- [16] W.T. Tsai, M.K. Lee, Y.M. Chang, “Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-heating Reactor”, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, volume 76, pp. 230-237, (2006).
- [17] F.A. Agblevor, S. Besler, A.E. Wiseloge, “Fast Pyrolysis of Stored Biomass Feedstocks”, *Energy and Fuels*, volume 9, issue 4, pp. 635-640, (1995).
- [18] F. Broust, J.B. Moalic, “Compte Rendu des Essais de Pyrolyse Flash sur le Pilote CIRAD”, *Livrable L2d, Projet ANR/Précond’ - Volet 2*, (2009).

- [19] O. Authier, “Étude Découplée des Phénomènes Physicochimiques Impliqués dans les Réacteurs de Gazéification de la Biomasse. Application au cas d’un Lit Fluidisé Double”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LRGP, CNRS-Nancy Université, (2010).
- [20] J. Lédé, F. Broust, F.T. Ndiaye, M. Ferrer, “Properties of Bio-oils Produced by Biomass Fast Pyrolysis in a Cyclone Reactor”, *Fuel*, volume 86, issues 12 &13, pp. 1800-1810, (2007).
- [21] J.P. Diebold, S. Czernik, “Additives to Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils During Storage”, *Energy & Fuels*, volume 11, issue 5, pp. 1081-1091, (1997).
- [22] Q. Lu, X.L. Yang, X.F. Zhu, “Analysis on Chemical and Physical Properties of Bio-oil Pyrolyzed from Rice Husk”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 82, issue 2, pp. 191-198, (2008).
- [23] Dynamotive, “Dynamotive BioOil information Booklet 2011”, dans dynamotive.com/assets/resources/pdf/pib-BioOil.pdf.
- [24] P.A. Jensen, B. Sandler, K. Dam-Johansen, “Pretreatment of Straw for Power Production by Pyrolysis and Char Wash”, *Biomass and Bioenergy*, volume 20, issue 6, pp. 431-446, (2001).
- [25] K.W. Morris, W.L. Johnson, R. Thamburaj, “Fast Pyrolysis of Biomass for Green Power Generation”, *Proceedings in 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, Seville (2000).
- [26] D. Chiaramonti, I. Soldani, S. Milani, M. Bonini, P. Baglioni, “Testing of Pyrolysis Oil Emulsions in Small Scale Boiler Pumps: Preliminary Results”, *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A. V. & Boocock, D. G. B. editions, CPL Press, volume 2, pp. 1456–1467, (2006).
- [27] D. Elliott, “Walter, Alkali and Char in Flash Pyrolysis Oils”, *Biomass and Bioenergy*, volume 7, pp. 179-185, (1994).
- [28] N. Jendoubi, F. Broust, J.M. Commandré, G. Mauviel, M. Sardin, J. Lédé, “Inorganics Distribution in Bio-oils and Char Produced by Biomass Fast Pyrolysis: The Key Role of Aerosols”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, volume 92, issue 1, pp. 59-67, (2011).

Chapitre IV - Le réacteur de pyrolyse en four tubulaire

IV.1 Introduction

Ce chapitre présente la campagne d'essais de pyrolyse de particules de biomasse en four tubulaire. Cette nouvelle étude vise à produire des huiles de pyrolyse vierges de tous insolubles, et à déterminer la distribution des espèces inorganiques dans les produits de pyrolyse formés, en particulier les huiles supposées sans résidu solide. En effet, les huiles produites lors des expériences sur le réacteur de pyrolyse rapide en LF présentent toutes des teneurs en résidus solides comprises entre 0,1 et 0,7 % (m/m) pour le bois, et entre 1,3 et 5,3 % (m/m) pour les résidus agricoles. Ces résultats traduisent l'existence d'un transport de fines particules de charbons hors du réacteur, non retenues par les cyclones, et qui contribuent à augmenter la concentration en inorganiques des huiles de pyrolyse.

La quantification des espèces inorganiques dans ces huiles (LF) est en quelque sorte « faussée » par la présence des insolubles qui polluent la phase liquide (problème lié à des possibilités de transfert des inorganiques entre les charbons et la phase liquide, cf. Chapitre V). Il est donc préférable d'éviter le transport des fines particules de charbons pour quantifier les espèces inorganiques dans les huiles.

À l'instar des essais en LF, une particularité de ces expériences réside en la séparation des condensables et aérosols, qui seront isolés puis analysés séparément.

Les biomasses utilisées sont identiques à celles utilisées lors de la campagne expérimentale sur le lit fluidisé.

IV.2 Caractérisation du réacteur de pyrolyse en four tubulaire (FT)

IV.2.1 Profil de température des gaz le long du réacteur

Le réacteur tubulaire FT est constitué d'un four, d'une tige d'injection, et d'une nacelle en maille tamis dans laquelle se trouvent trois thermocouples (voir chapitre II). La température du four est portée à $T_{33} = 550^{\circ}\text{C}$ (température de consigne) à l'aide de la résistance **R1**. La température de consigne T_{44} de la résistance **R2** est de 500°C . Nous faisons varier le débit d'azote de 10, 20, 40 et 80 NL/h, dans les conditions normales de température et de pression (1 atmosphère , $22 \pm 4^{\circ}\text{C}$). Le positionnement des thermocouples de la nacelle a été détaillé au Chapitre II. Le profil de température des gaz le long du réacteur tubulaire est présenté sur la Figure IV.1 en fonction de la température T_z (moyenne des trois thermocouples $T'00$, $T'11$ et $T'22$ présents dans la nacelle), de T_{55} et du débit de gaz vecteur.

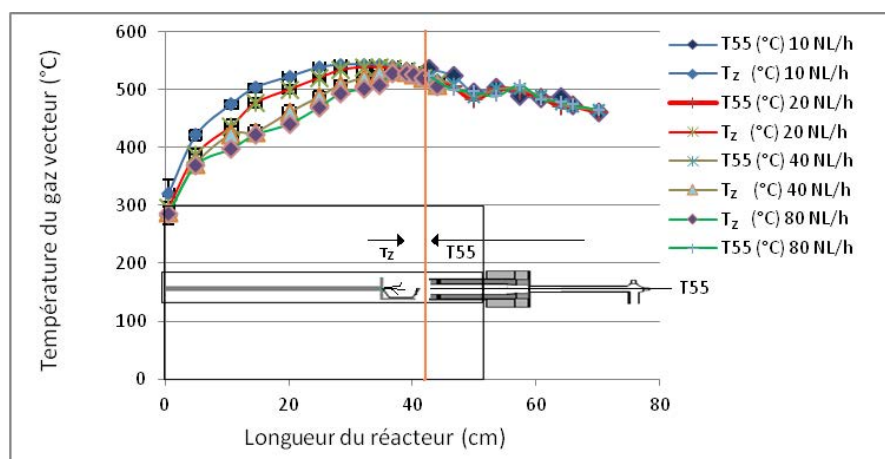


Figure IV-1 : Profils de température du gaz vecteur le long du réacteur de pyrolyse en four tubulaire

Au cours d'une expérience les mesures sont réalisées avec la nacelle vide. Les températures du gaz, pour une longueur de réacteur L comprise entre 0 et 44 cm (car la nacelle ne peut pas aller au-delà à cause de la butée), ont été mesurées à l'aide de trois thermocouples ($T'00$, $T'11$ et $T'22$) placés dans cette dernière en déplaçant la nacelle à différentes positions du réacteur. La température des gaz a été mesurée à l'aide d'un thermocouple $T55$, pour L compris entre 44 et 70 cm.

Une première observation générale des différents profils pour chaque débit nous conduit à dire qu'il existe une zone du réacteur où la température est maximale et ce quel que soit le débit utilisé. En outre, nous avons calculé l'écart de température entre la température de paroi T_p^{142} et la température du réacteur T_z . Cette différence de température est de l'ordre de 16°C après une longueur $L = 20$ cm. Dans ces conditions nous pouvons dire que la dégradation de la biomasse (zone où $L \sim 40$ cm) a lieu dans une zone où le profil de température des gaz est homogène. Ces essais ont également permis d'estimer les incertitudes relatives à la température T_z . Les incertitudes calculées n'excèdent pas 2%.

IV.2.2 Densité de flux de chaleur à la biomasse

Les travaux sur la pyrolyse rapportés par la littérature sont fréquemment présentés en fonction de la température du réacteur et/ou du temps de montée en température. Ces paramètres peuvent correspondre à ceux de la source de chaleur ou encore du capteur de température, sans être rigoureusement représentatifs de l'échantillon. Au contraire, la densité de flux de chaleur est définie comme un critère pertinent de caractérisation des conditions thermiques de pyrolyse [1-4].

La densité de flux de chaleur globale Φ a été calculée pour des essais menés à $Q''_{N_2} = 80$ NL/h, avec une gamme de température T_z comprise entre 400 et 700°C (cf. *Annexe A-IV.1*). Dans ces conditions Φ est compris entre 34 kW.m^{-2} à 400°C , et 112 kW.m^{-2} à 700°C . Ces valeurs sont en accord avec celles de Mauviel *et al.* [5] qui rapportent des Φ de $31 \pm 3 \text{ kW/m}^2$ à $540 \pm 5^\circ\text{C}$, dans un dispositif équivalent. Ces valeurs obtenues en réacteur de pyrolyse FT restent largement inférieures aux densités de flux de chaleur obtenues dans les réacteurs de pyrolyse rapide conventionnels tels que les lits fluidisés pour lesquels ces valeurs de Φ sont généralement de l'ordre de 500 kW.m^{-2} . A titre de comparaison avec le LF, pour une température de référence $T4$ (cf. chapitre III) comprise entre 450 et 600°C , la densité de flux de chaleur varie de 361 à 524 kW.m^{-2} , donc cinq à dix fois plus qu'en FT.

IV.2.3 Temps de séjour des gaz

Le temps de séjour τ_{gaz} (N_2 + éventuellement gaz et vapeurs de pyrolyse) est calculé entre la nacelle positionnée en butée de la résistance $R2$ jusqu'à l'entrée du réfrigérant (cf. Figure II.8 au Chapitre II); en d'autres termes depuis la production des gaz de pyrolyse dans le réacteur jusqu'à leur condensation en sortie du réacteur. Ce temps de séjour est lié au débit Q''_{N_2} et du volume des canalisations entre la nacelle et le réfrigérant) (cf. *Annexe A-IV.2*). Ce temps est déterminé de la façon suivante: volume canalisations ($R2$ à réfrigérant) rapporté au débit de gaz (N_2 + gaz de pyrolyse) à T donné (cf. *Annexe A-IV.2*). Le Tableau IV.1 regroupe les différents τ_{gaz} des essais réalisés. Globalement, on note que le temps de séjour des gaz est plus important dans le réacteur tubulaire FT (de l'ordre de 3s à 500°C pour $Q''_{N_2} = 80 \text{ NL.h}^{-1}$) qu'en LF ($< 2\text{s}$ à 500°C).

En définitive, la configuration en réacteur tubulaire FT ne permet pas de travailler dans des conditions de pyrolyse rigoureusement représentatives de celles rencontrées en LF,

¹⁴² La température de paroi du réacteur représente la température réellement mesurée par la résistance $R1$ dans le four (cf. *annexe A-IV.1*).

d'après les critères de Φ et τ_{gaz} . Ce dispositif permet néanmoins de nous en rapprocher suffisamment pour les objectifs fixés.

IV.2.4 Choix d'une température de référence

Nous prendrons comme température de dégradation de la biomasse dans le réacteur de pyrolyse en FT, la température notée T_z qui correspond à la moyenne des trois températures $T'00$, $T'11$ et $T'22$ mesurées par les trois thermocouples placés dans la nacelle (à titre d'exemple cf. profils de température présentés en Figure IV.2). Cette température T_z est définie sur la base du palier final atteint par les trois températures $T'00$, $T'11$ et $T'22$.

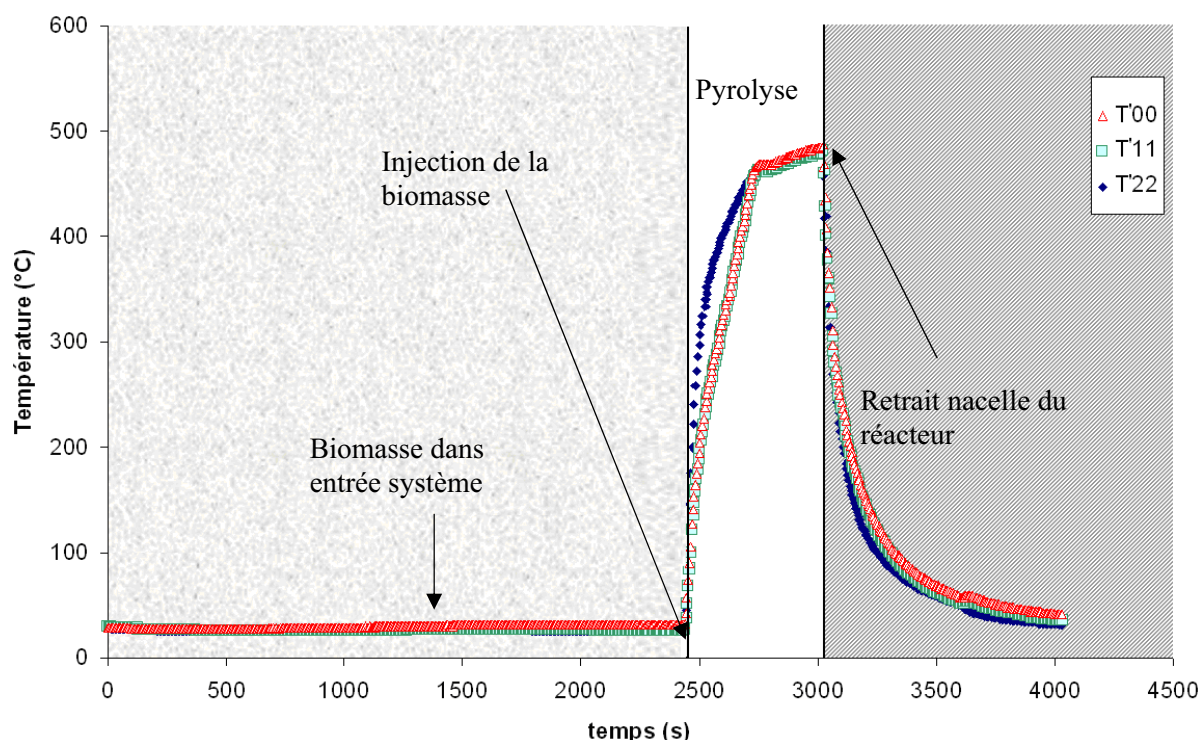


Figure IV-2 : Enregistrement des profils type de température au cours d'une expérience de pyrolyse de paille de blé à 500°C

Il est intéressant de noter que les températures $T'00$ et $T'11$ sont très proches (pour tous les essais réalisés). Une explication possible à cette observation consisterait à dire que le temps de transfert de chaleur interne dans le tas de grain¹⁴³ de biomasse est inférieur au temps de réaction. En d'autres termes, il n'existe pas de gradient thermique dans les grains de biomasse présents dans la nacelle. Enfin, la différence des profils de température entre ($T'00$, $T'11$) et $T'22$ tient au fait que le thermocouple de $T'22$ n'est pas en contact avec les grains de biomasse.

IV.3 Choix des conditions opératoires

Des essais de précampagne nous ont permis de définir les conditions opératoires en FT permettant notamment d'éviter la condensation prématurée des vapeurs de pyrolyse (avant l'entrée dans le réfrigérant), et de minimiser le transport de particules (biomasse/charbon) hors nacelle.

¹⁴³ Epaisseur du tas de grain: inférieure à 2 cm.

Pour éviter la condensation prématurée des vapeurs, nous avons déterminé la température de la résistance **R3** et conclu qu'il fallait un débit de gaz $Q_{N_2}^v \geq 80 \text{ NL.h}^{-1}$ (*annexe A-IV.3*).

Les tests de transport ont été conduits à partir de biomasse (bois de hêtre), et de charbons de pyrolyse (paille de blé et bois de hêtre). Les tests ont été effectués à froid en adaptant le débit de gaz de sorte que les vitesses de gaz soient équivalentes afin d'être de plus fidèle aux conditions de fonctionnement à 500°C avec un débit de 80,0 NL/h.

Les résultats obtenus lors des tests de transport (*annexe A-IV.4*) indiquent une perte de masse de 0,2% pour la biomasse. Cette perte s'élève à 5,6% dans le cas du transport de particules de charbons de paille de blé, et moins de 1% pour les charbons de bois de hêtre. Ces valeurs sont tout à fait acceptables compte tenu de la procédure opératoire mise en place.

IV.4 Intervalles de variation des paramètres d'étude et résultats

IV.4.1 Intervalles de variation des paramètres d'étude

L'effet du paramètre de température de référence T_z sur la distribution des produits de pyrolyse et des espèces inorganiques a été étudié. Le tableau IV.1 présente une synthèse des différents essais conduits durant cette campagne, dont les résultats sont exploitables pour les bilans de matières, et les bilans en espèces inorganiques. Le détail des conditions opératoires de chaque expérience est compilé en *annexe A-IV.5*. Le terme "groupe" rassemble plusieurs essais de reproductibilité dans les mêmes conditions opératoires.

Tableau IV-1 : Conditions opératoires sur le réacteur de pyrolyse en FT

Essais	Biomasse	Groupe	T_z (°C)	T_{55} (°C)	Séparation aérosols – vapeurs condensables	Récupération des vapeurs résiduelles
FT1 – FT4	Bois de hêtre	A	503 ± 22	530		
FT9 – FT10		B	675 ± 47	550		
FT10bis		C	685	550		×
FT13, FT14, FT18		D	421 ± 11	400		×
FT17		E	423	400		
FT19 – FT20		F	519 ± 2	530		×
FT24		G	528	400	×	×
FT5, FT6, FT8	Paille de blé	H	509 ± 22	530		
FT11 – FT12		I	709 ± 2	550		×
FT15 – FT16		J	415 ± 3	400		×
FT25		K	522	400	×	×

Les températures (entre 421 ± 11°C et 709 ± 2°C) ont été choisies dans le but de produire des huiles de pyrolyse dans de larges gammes de production [6], permettant ainsi une étude de l'influence de la température de référence sur la répartition des espèces inorganiques dans les produits de pyrolyse.

La température de la résistance **R3** a été modifiée en cours de campagne (à partir de FT13) en raison d'une condensation des vapeurs de pyrolyse. La configuration du dispositif a évolué au cours des essais : un second ballon a été ajouté, un piège de silicagel a permis de piéger les vapeurs résiduelles (d'où la présence des croix dans le tableau). L'impact de ces modifications sera évalué dans les résultats.

IV.4.2 Résultats : rendements opératoires et bilans de matière globaux

Les rendements massiques en produits de pyrolyse sont systématiquement définis comme leurs masses récupérées respectives par rapport à la masse de biomasse anhydre introduite dans le réacteur m_{bio} .

$$Y_w = 100 \times \frac{m_w}{m_{bio}} \Big|_{w=char, liq, gaz} \quad (IV.1)$$

$$Y_{liq} = Y_{Hp} + Y_{CL} \quad (IV.2)$$

$$Y_{Hp} = Y_{aéro} + Y_{cond} \quad (IV.3)$$

Afin de valider chaque essai, un bilan de matière global est réalisé. On calcule ainsi la somme de chaque produit récupéré que l'on compare à la masse de charge de biomasse initialement introduite dans le réacteur (cf. équation IV.4).

$$B_{m_{FT}} = 100 \times \frac{\sum m_w}{m_{bio}} \Big|_{w=charb, liq, gaz} \quad (IV.4)$$

Les résultats (*annexes A-IV.5*) portés dans le Tableau IV.2 (rendements en produits de pyrolyse (Y_w), bilan de matière et composition des gaz de pyrolyse) sont donnés pour les valeurs des gammes de température de référence et de temps de pyrolyse. Pour tous les résultats exposés par la suite, les barres d'erreurs représentent l'écart-type calculé sur la base du nombre d'essais répétés dans chaque groupe (A-K).

Tableau IV-2 : Tableau de résultats de pyrolyse obtenus dans réacteur FT pour les différentes gammes de températures de référence T_z et de temps de pyrolyse

Biomasse	Bois de hêtre							Paille de blé			
Groupe	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Nombre d'essais	4	2	1	3	1	2	1	3	2	2	1
Teneur H ₂ O	sec	sec	sec	sec	sec	sec	sec	sec	sec	sec	sec
Température de référence T_z (°C)	503 ± 22	675 ± 47	685	421 ± 11	423	519 ± 2	528	509 ± 22	709 ± 2	415 ± 3	522
temps de pyrolyse ¹⁴⁴ (min)	8.33	7.20	7.00	18.05	15.00	20.40	7.48	8.40	8.35	18.53	8.24
Y_{char} (% m/m)	24,5 ± 0,8	17,8 ± 0,1	18,6	26,5 ± 1,2	27,5	22,2 ± 0,7	23,5	32,0 ± 1,3	25,8 ± 0,3	35,3 ± 0,2	30,1
Y_{gaz} (% m/m)	23,9 ± ,3	43,5 ± 3,3	37,1	12,9 ± 0,4	10,5	21,9 ± 0,4	22,7	26,8 ± 3,9	36,7 ± 2,0	13,0 ± 0,2	36,0
Y_{Hp} (% m/m)	48,1 ± 10,4	27,1 ± 2,3	22,7	49,0 ± 2,6	47,1	38,6 ± 1,3	46,8	32,5 ± 4,2	21,0 ± 2,7	41,0 ± 0,8	33,0
Y_{CL} (% m/m)			3,5	7,8 ± 1,8		12,7 ± 0,6	2,3		11,4 ± 1,7	7,1 ± 0,8	5,2
$Y_{aéro}$ (% m/m)							7,9				6,6
Y_{cond} (% m/m)							38,9				26,3
Y_{liq} (% m/m)	48,1 ± 10,4	27,1 ± 2,3	26,1	56,7 ± 0,9	47,1	51,3 ± 1,9	49,2	32,5 ± 4,2	32,4 ± 1,0	48,2 ± 1,6	38,1
Total produits B_{mFT} (%)	96,4 ± 9,4	88,4 ± 1,1	81,8	96,2 ± 1,6	85,0	95,4 ± 0,8	95,3	91,3 ± 3,5	94,9 ± 3,4	96,4 ± 1,2	104,2
CO (% vol.)	39,7 ± 2,1	48,0 ± 1,1	47,6	29,7 ± 3,0	29,5	35,3 ± 1,1	42,4	32,1 ± 7,3	34,8 ± 2,3	25,2 ± 1,6	30,2
CO ₂ (% vol.)	49,8 ± 1,3	34,4 ± 0,8	34,1	66,1 ± 2,0	65,8	54,7 ± 1,2	46,8	58,7 ± 6,1	47,7 ± 2,4	73,0 ± 1,1	60,8
CH ₄ (% vol.)	5,7 ± 0,9	10,0 ± 0,2	11,0	2,6 ± 0,5	2,8	5,8 ± 0,0	7,1	5,0 ± 1,9	9,9 ± 0,0	1,2 ± 0,1	4,9
H ₂ (% vol.)	0,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,2	0,4 ± 0,2	0,5	1,1 ± 0,1	0,8	0,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,8
C ₂ H ₄ (% vol.)	2,4 ± 0,3	5,2 ± 0,1	5,0	0,8 ± 0,3	1,0	2,5 ± 0,1	2,2	1,7 ± 0,4	5,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	2,2
C ₂ H ₆ (% vol.)	1,8 ± 0,3	1,2 ± 0,0	1,3	0,4 ± 0,2	0,4	0,8 ± 0,0	0,7	2,0 ± 0,4	1,1 ± 0,1	0,3 ± 0,0	1,1

IV.4.2.1 Bilans de matière

Sur l'ensemble des expériences réalisées selon la procédure de référence (*détaillée au Chapitre II*) les bilans de matière globaux bouclent entre 82,0 et 96,4 ± 9,4 % pour les essais réalisés avec du bois, et entre 91,3 ± 3,5 et 104,2 % pour les essais menés avec des résidus

¹⁴⁴ Il s'agit du temps pendant lequel a lieu la réaction de pyrolyse. Ce temps est défini sur la base du temps mesuré entre le moment où on injecte la biomasse dans le réacteur à t_0 et le moment où on ne distingue plus de fumées produite, signe que la réaction de pyrolyse est complètement terminée.

agricoles. Les bilans les plus faibles sont généralement observés pour les pyrolyses à haute température.

Il est intéressant de signaler que pour les essais réalisés sans récupération des vapeurs résiduelles, il existe un écart de 4 à 6% en moins sur les valeurs de B_{mFT} en comparaison avec celles obtenues pour les essais comptabilisant les vapeurs résiduelles. Ce dernier résultat met en évidence l'intérêt de récupérer les liquides en totalité, ce qui n'a été fait qu'à partir de l'essai FT11.

IV.4.2.2 Rendements en produits de pyrolyse

Evolutions générales en fonction de T_z

Les rendements en produits de pyrolyse en fonction de la température de référence T_z sont portés sur les Figures IV.3 et IV.4 respectivement pour le hêtre et la paille. Le rendement en charbon, Y_{char} , décroît significativement avec la température (de 28 à 18 % environ pour le hêtre, et de 35 à 26 % environ pour la paille). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'on engendre une diminution du flux thermique transmis à la particule de biomasse lorsque T_z diminue, ou bien par des pertes de matières volatiles issues des charbons. Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés dans [5, 7-10]. A titre de comparaison, Mauviel *et al.* [5] rapportent une baisse de Y_{char} comprise entre 27 et 17 % environ (pour des pyrolyses de hêtre en FT à des températures de référence comprises entre 340 et 540 °C), alors que Authier [8] annonce des variations de 40 à 21 % pour des pyrolyses de chêne en FT à des températures de référence allant de 360 à 680°C, et de 38 à 31 % pour de la paille de blé à des températures comprises entre 400 et 690°C.

Le rendement en gaz, Y_{gaz} , augmente (de 13 à 47 % environ pour le hêtre, et de 13 à 39 % pour la paille) avec la température. Des tendances similaires pour les rendements Y_{gaz} obtenus aux basses températures (421 ± 11 °C) sont observées pour le hêtre à 440°C [5]. Toutefois, nos valeurs sont généralement supérieures à celles rapportées par la littérature pour des pyrolyses en réacteur FT [5, 8, 11]. Ceci peut s'expliquer par un probable craquage des matières volatiles en gaz dans la zone comprise entre la nacelle contenant l'échantillon et l'entrée du réfrigérant. En effet, nos temps de séjour τ_{gaz} sont deux fois plus importants dans notre dispositif que dans les références citées.

Le rendement en liquides, Y_{liq} , a tendance à diminuer (de 48 à 32 % pour la paille, et de 57 à 26 % pour le hêtre) en fonction de la température. Ces résultats ne vont pas dans le sens de ceux présentés par [5, 8] qui observe une tendance inverse, à savoir une légère augmentation des Y_{liq} , et des rendements Y_{liq} constants (indépendants de la température de référence) dans [7]. Ces résultats traduisent d'une part l'existence de réactions de craquage qui ont manifestement bien lieu dans le réacteur FT (dans la zone énoncée plus haut), et d'autre part le fait que nous ne sommes pas dans les conditions thermiques de pyrolyse rapide. La production d'huiles de pyrolyse est plus importante entre 410°C et 521°C ($Y_{liq} = 50 \pm 10\%$) pour le hêtre, et autour de 415°C ($Y_{liq} = 48 \pm 2\%$) pour la paille, par rapport à 700°C. A titre de comparaison avec le hêtre, on remarque très nettement que les rendements en liquides pour la paille sont plus faibles de 10% en moyenne [12].

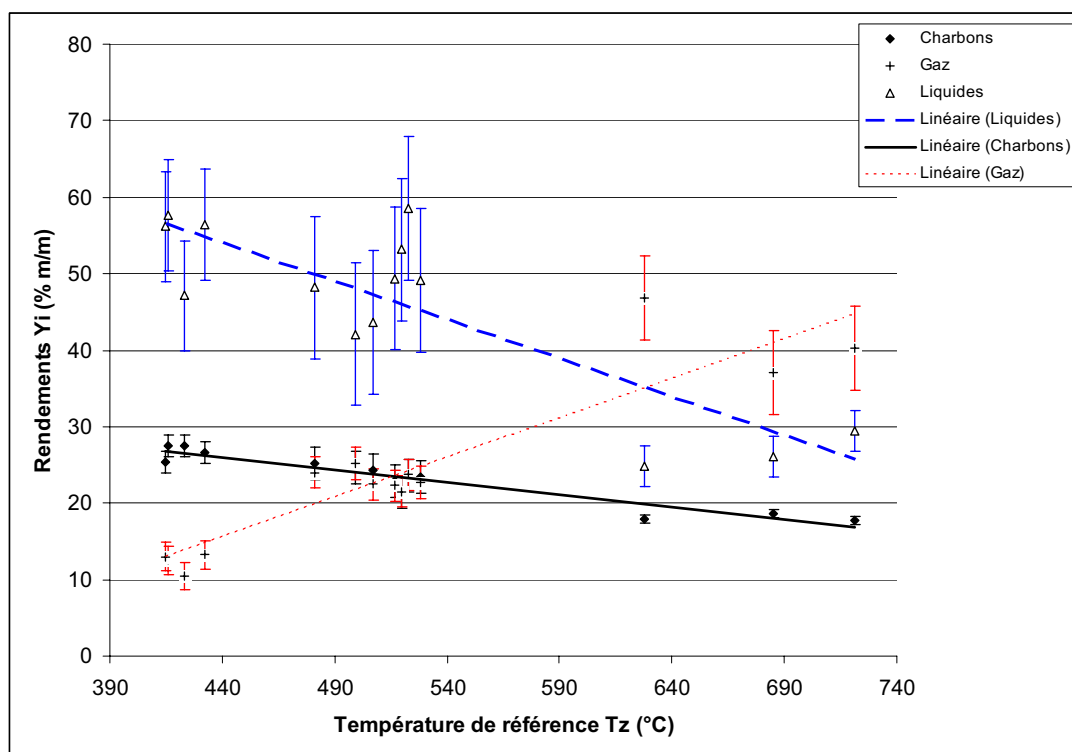


Figure IV-3 : Impact de la température de référence T_z sur la pyrolyse de bois de hêtre en réacteur FT

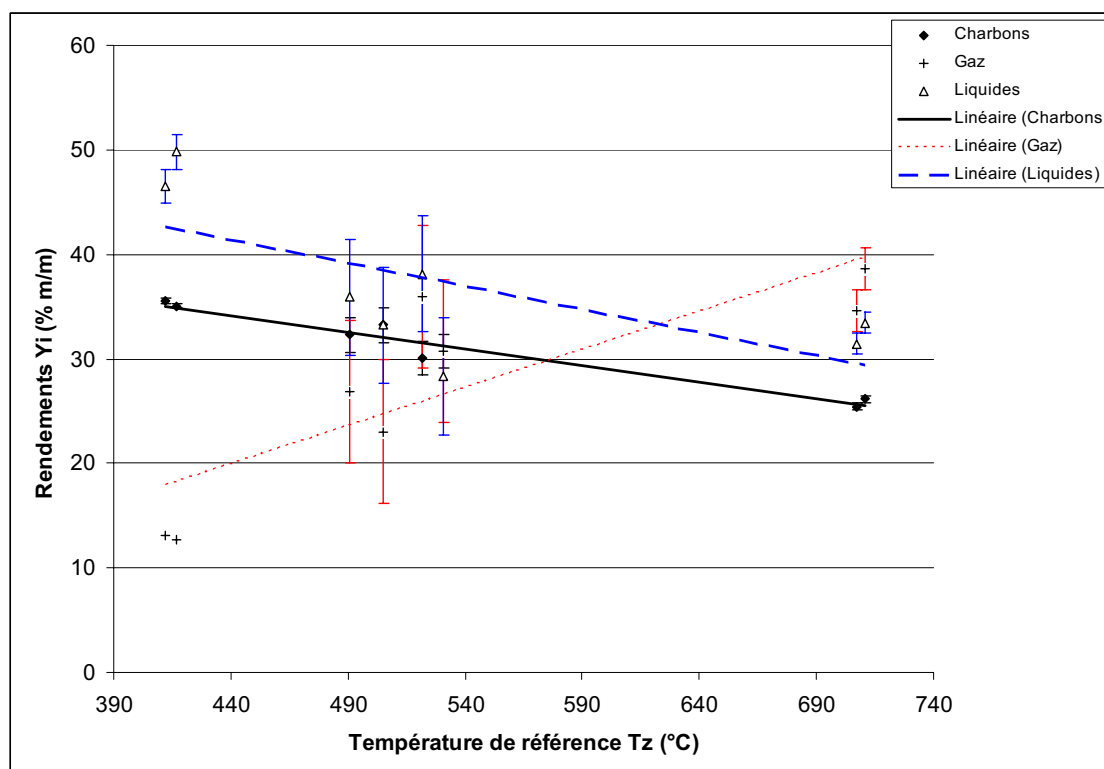


Figure IV-4 : Impact de la température de référence T_z sur la pyrolyse de paille de blé en réacteur FT

Fractionnement des huiles de pyrolyse

Les résultats pour l'essai FT24, hêtre, (séparation aérosols/vapeurs condensables) montrent que la majorité des huiles récupérées est constituée de vapeurs condensables (cf. relation (II.4) au Chapitre II) qui se trouve dans le serpentin ainsi que le premier ballon. Cette huile lourde représente environ 80%¹⁴⁵ des liquides produits (cf. *annexe A-IV.5*). Les aérosols, récupérés dans le second ballon, présentent un rendement de 16%¹⁴⁶. Le premier ballon contient près de 16% d'eau, le second en contient 11%. Il est intéressant de noter que dans le cadre de la campagne d'essai sur le LF, les aérosols constituaient près de 45 % des huiles de pyrolyse, donc quasiment deux fois plus. Deux explications possibles peuvent être avancées: soit les réactions de craquage affectent surtout les aérosols, soit le système de condensation en FT n'est pas efficace.

Les mêmes tendances sont observées pour l'essai FT25, avec paille de blé, (séparation aérosols/vapeurs condensables) où les huiles lourdes représentent 70%¹⁴⁷ des liquides produits contre 16%¹⁴⁸ pour les aérosols. Les huiles de paille présentent une teneur en eau, plus élevée, qui est principalement due aux vapeurs condensables. Le premier ballon contient 36% d'eau contre 24% pour le second ballon. Dans le cas des huiles de pyrolyse de paille produites en LF, les aérosols représentent 26% des huiles produites, pour près de 74% d'huiles lourdes.

IV.4.3 Composition des gaz permanents produits

La composition volumique du gaz de pyrolyse en fonction de la température est représentée sur les Figures IV.5 et IV.6 respectivement pour le hêtre et la paille. La composition des gaz montre clairement une présence majoritaire de CO et CO₂ (90 % ± 6% en moyenne pour le hêtre, et 92 % ± 8% en moyenne pour la paille) sur l'ensemble des essais réalisés. Le pourcentage de CO₂ diminue sensiblement (de 68 à 33 % environ pour le hêtre, et de 74 à 45 % pour la paille) avec la température. En revanche, le monoxyde de carbone suit une tendance inverse avec une augmentation de près de 18% pour le hêtre contre 10% environ pour la paille. Dans l'ensemble, la pyrolyse de la paille de blé a tendance à favoriser la production de CO₂, tandis que pour le hêtre c'est le CO qui est majoritairement émis. L'hydrogène est produit en très faible quantité. Le pourcentage de H₂ n'est significatif qu'au-delà de 520°C et augmente alors notablement aux hautes températures. Le méthane est le principal hydrocarbure formé. On constate globalement une augmentation du pourcentage de CH₄ avec la température (passant de 1 à 11% en moyenne pour les deux essences de biomasse). Le pourcentage d'hydrocarbures C₂H_y est manifestement sensible à la température (entre 1 et 7% en moyenne pour les deux biomasses). Enfin, l'ensemble de ces résultats indique que les réactions de craquage sont peu avancées aux basses températures. Les tendances de variations en fonction de la température obtenues dans cette étude rejoignent celles rapportées par la littérature [5, 8, 9] à l'exception de CO. La composition des gaz de CO et CH₄ obtenus par [5, 8, 9] présente des pourcentages supérieurs à ceux obtenus par nos essais (facteur 2), alors que pour le CO₂ les valeurs rapportées sont inférieures aux nôtres (facteur 2 à 3).

¹⁴⁵ Rendement en vapeurs condensables exprimé par rapport aux liquides produits : $100 \times m_{\text{cond}} \text{ rapportée à } (m_{\text{cond}} + m_{\text{aéro}} + m_{\text{CL}})$.

¹⁴⁶ Rendement en vapeurs condensables exprimé par rapport aux liquides produits : $100 \times m_{\text{aéro}} \text{ rapportée à } (m_{\text{cond}} + m_{\text{aéro}} + m_{\text{CL}})$.

¹⁴⁷ Il aurait fallu prendre une balance avec une meilleure précision, car les pertes ne sont pas significativement mesurables dans ces conditions.

¹⁴⁸ Même remarque que précédemment.

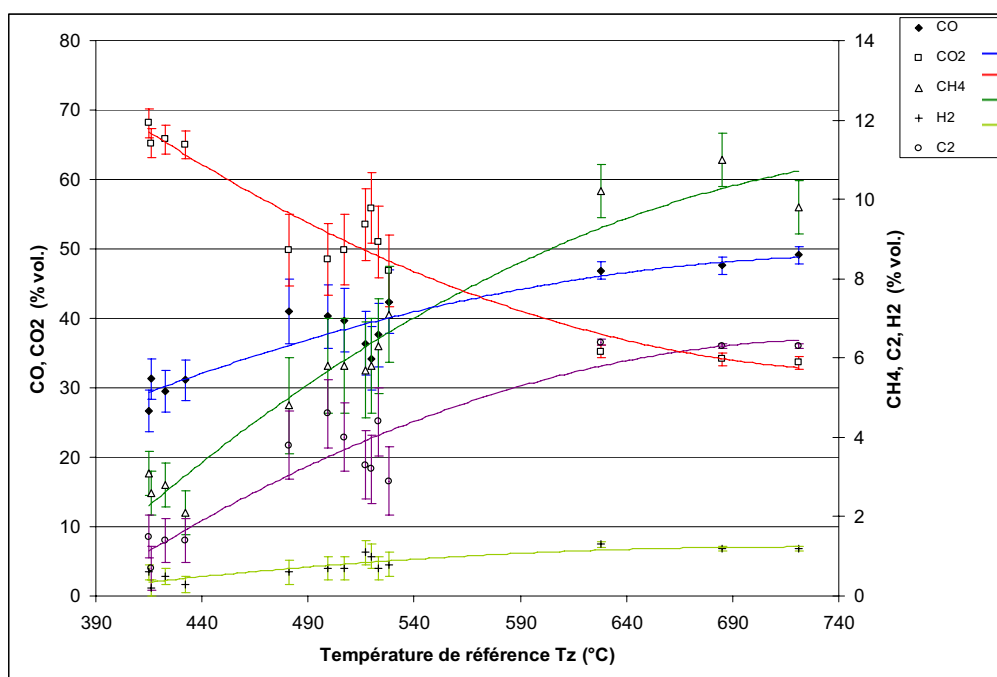


Figure IV-5 : Composition des gaz de pyrolyse du bois de hêtre en fonction de la température de référence

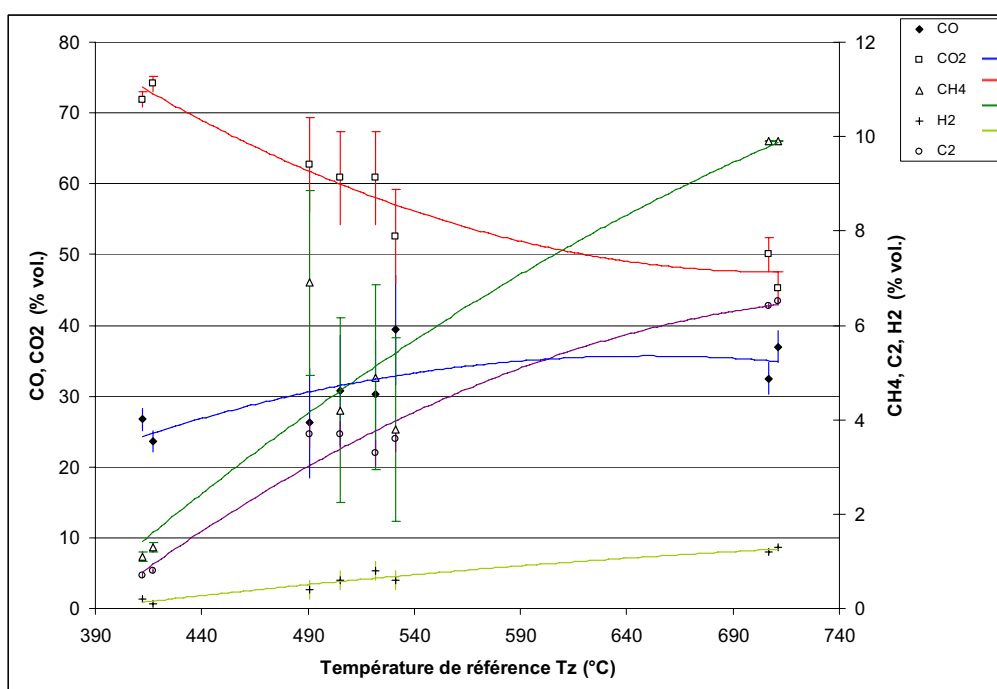


Figure IV-6 : Composition des gaz de pyrolyse de paille de blé en fonction de la température de référence

IV.5 Quantification des fines de charbons dans les huiles de pyrolyse produites

Ces huiles de pyrolyse, produites lors de la campagne d'essais en réacteur FT, ont fait l'objet d'observations au microscope optique (MO) dans le but de vérifier la présence ou non de fines particules de charbons éventuellement entraînées hors du réacteur. En effet, la masse des huiles produites en FT est généralement comprise entre 0,9 et 4g pour les huiles de hêtre, et entre 0,4 et 1g pour les huiles de paille. C'est insuffisant pour déterminer les teneurs en

insolubles selon la norme ASTM D 7579 [13]. Nous avons donc essayé d’estimer ces teneurs par analyse d’image.

Sur l’ensemble des huiles produites à partir de bois de hêtre, on observe à la fois la présence de particules isolées de fines de charbons, et des agglomérats plus ou moins gros de charbons dispersés au sein de l’huile (clichés MO présentés en Figures IV.7 (a, b, c) et IV.8 (a, b)).

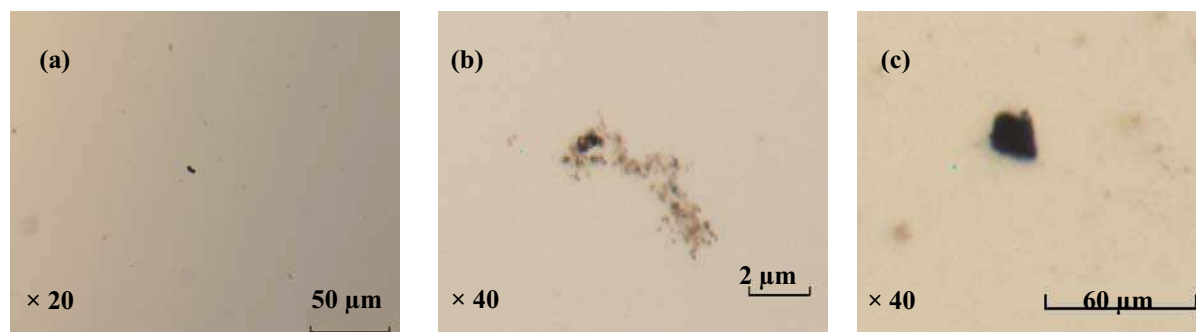


Figure IV-7 (a) (b) (c): Clichés au MO obtenus pour des fines particules de charbons de hêtre (essai FT18 pour a), (essais FT1 pour b) et (FT14 pour c) présentes dans l’huile de pyrolyse

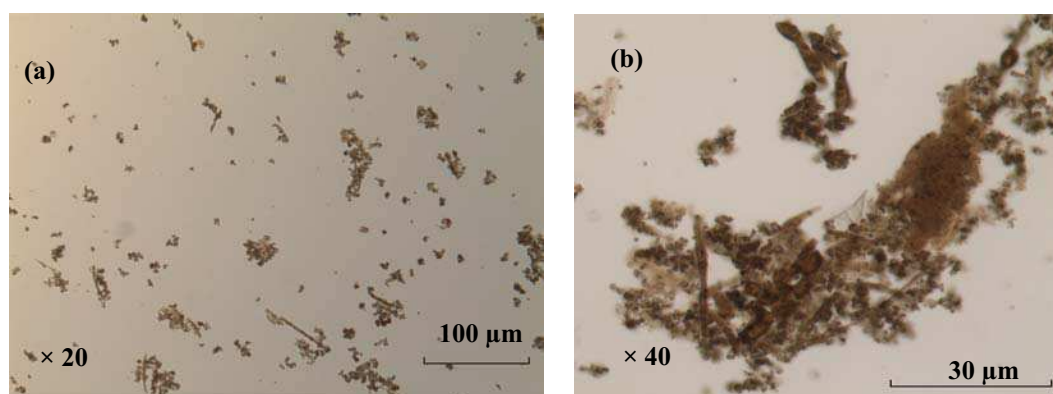


Figure IV-8 (a) (b): Clichés au MO obtenus pour des fines particules de charbons de paille (essai FT5) présentes dans l’huile de pyrolyse

Les clichés ont été analysés par traitement d’images afin de caractériser la distribution du diamètre des particules, la section moyenne ainsi que le nombre de particules présentes dans l’échantillon prélevé. Sur l’ensemble des expériences réalisées avec du hêtre, le diamètre des particules de charbons est de l’ordre de 0,5 à (19 ± 16) µm (avec un diamètre moyen de 3,2 µm) pour les essais menés avec du bois de hêtre, entre 0,5 et (68 ± 18) µm (avec un diamètre moyen de 10,5 µm) pour les essais conduits avec de la paille de blé. L’annexe A-IV.6 répertorie la méthode opératoire et les résultats obtenus pour les différentes observations au MO.

Pour la plupart des expériences, nous avons observé après analyse des huiles au MO, que plus on augmente la température de référence T_z , plus l’huile produite contient de particules solides microniques. On passe ainsi de ~ 380 à ~ 100 particules/µl d’huile (respectivement pour 700°C et 400°C). On retrouve également des évolutions similaires constatées pour les huiles ex-paille (cf. annexe A-IV.6). Les teneurs en insolubles $C_{insol, Hp}$ ont été calculées à partir des résultats obtenus à l’aide du logiciel du traitement d’image MO (aire

moyenne des particules, nombre de particules et leur diamètre moyen), en prenant comme référence les masses volumiques des charbons de paille ($\rho_{char\ paille} = 190\text{ kg/m}^3$) indiquées par Strezov *et al.* [11] et charbons de hêtre ($\rho_{char\ hêtre} = 170\text{ kg/m}^3$) par Authier *et al.* [14] et en assimilant les résidus solides à des particules de forme ellipsoïdes. Le détail des calculs se trouve en *annexe A-IV.6, section 6.5*. A partir des calculs effectués, nous obtenons des valeurs de $C_{insol, Hp}$ négligeables pour les huiles ex-hêtre ($\ll 0,001\text{mg d'insolubles/kg d'huile}$), et de l'ordre de $0,1\text{ mg d'insolubles/kg d'huile}$ pour les huiles ex-paille. Ces résultats montrent qu'en dépit des précautions prises, l'envol de fines particules est inéluctable. Néanmoins, au regard des teneurs $C_{insol, Hp}$ obtenues en LF, nous pouvons dire que les huiles produites en FT présentent des teneurs en insolubles notablement plus faibles que celles des huiles produites en LF (environ 6000 fois plus faibles pour les huiles ex-hêtre et 100 à 400 fois plus faibles pour les huiles ex-paille). L'objectif initial qui consistait à éviter notablement l'envol de particules dans les huiles est donc atteint (sur la base des estimations théoriques).

Comme déjà signalé, les essais préliminaires ont fait état d'une perte de masse de 5,6%. Sur la base de 5g de bois, on obtient 2,8g d'huile de pyrolyse présentant une teneur de $\sim 100\text{ mg d'insolubles/g d'huile}$ (en se basant sur les 5,6%), ce qui est 1000 fois plus élevé que ce que nous avons estimé par analyse d'image. Il serait donc plus judicieux de prendre en compte la valeur obtenue par les essais préliminaires (l'analyse d'image ne permet que de faire des estimations).

IV.6 Dosage des éléments inorganiques dans les produits de pyrolyse

Dans cette partie, nous discuterons de l'ensemble des essais conduits avec les deux essences de biomasse aux différentes températures de référence T_z étudiées. Les résultats des dosages des biomasses présentés dans le chapitre III en Figure III.6 sont également valables pour cette étude.

IV.6.1 Dosage des inorganiques dans les charbons

Les figures IV.9 et IV.10 présentent l'évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les charbons de pyrolyse de hêtre et paille respectivement, en fonction de T_z . Les charbons de pyrolyse de bois de hêtre et de paille de blé, produits en FT, présentent manifestement des compositions en inorganiques conformes à leur biomasse respective. On note une forte concentration en Ca pour les charbons de hêtre (entre 8000 et 16000 mg/kg en FT et entre 8000 et 13000 mg/kg environ en LF), et une forte concentration en K pour ceux issus de la paille de blé (entre 43000 et 56000 mg/kg en FT et entre 50000 et 55000 mg/kg en LF).

D'une manière générale, les tendances observées en FT rejoignent celles observées en LF, en termes de variation des concentrations en inorganiques en fonction de la température. A l'image des résultats obtenus en LF, nos concentrations en inorganiques dans les charbons produits en FT sont 2 à 8 fois plus importantes dans les charbons de paille que dans les charbons de bois. Les résultats des dosages se trouvent en *annexe A-IV.7*.

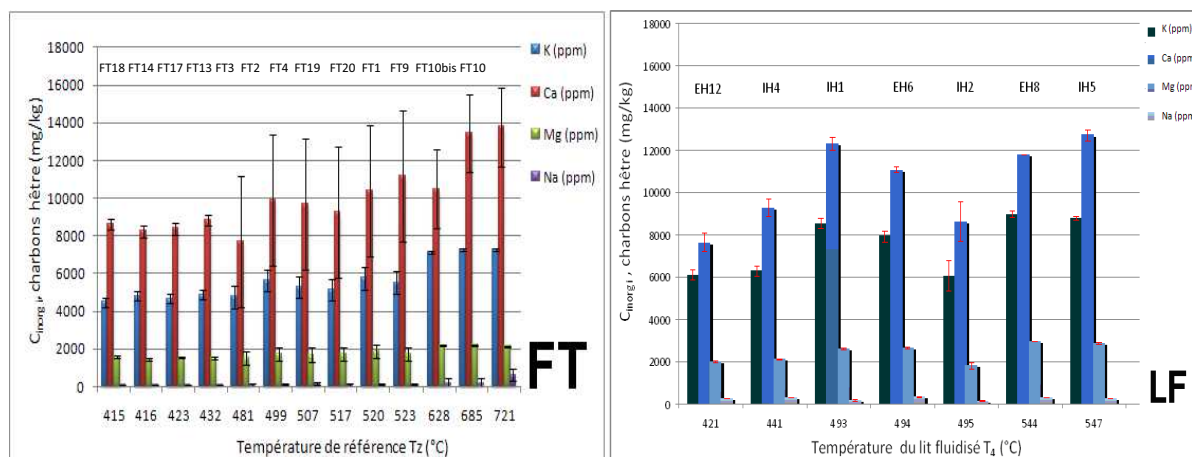


Figure IV-9 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les charbons de hêtre en fonction de la température de référence

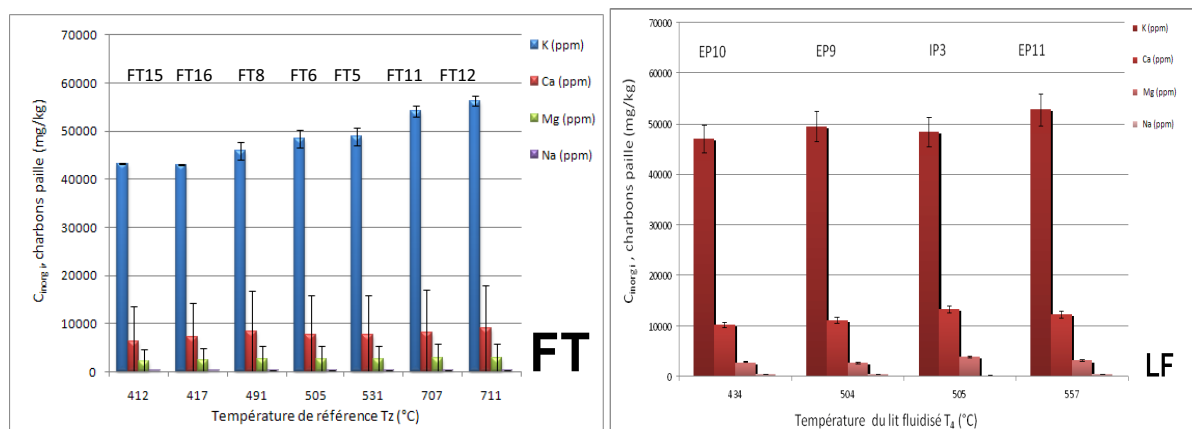


Figure IV-10 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les charbons de paille en fonction de la température de référence

IV.6.2 Dosage des inorganiques dans les huiles de pyrolyse

Dans ce paragraphe nous présenterons les résultats obtenus pour les essais des groupes A à J (à l'exclusion de G) (cf. tableau IV.2). Les huiles de pyrolyse ont été cumulées¹⁴⁹ pour chaque groupe. A titre d'exemple le groupe J qui est composé des essais FT15 et FT16, forme une huile de pyrolyse J qui est le mélange des huiles des deux essais précédemment cités. Il est important de noter que de l'éthanol pour analyse a été utilisé pour collecter l'ensemble des huiles ; le solvant a ensuite été évaporé en intégralité. Les caractéristiques de chaque essai sont rappelées en *annexe A-IV.7*. Les résultats des analyses des dosages des huiles de hêtre et paille sont présentés en Figures IV.11 et IV.12.

¹⁴⁹ En raison des faibles quantités d'huile de pyrolyse récupéré, nous cumulon les huiles de pyrolyse produites dans les mêmes conditions opératoires (ou proche) afin d'obtenir une prise échantillon significative pour la calcination des huiles de pyrolyse.

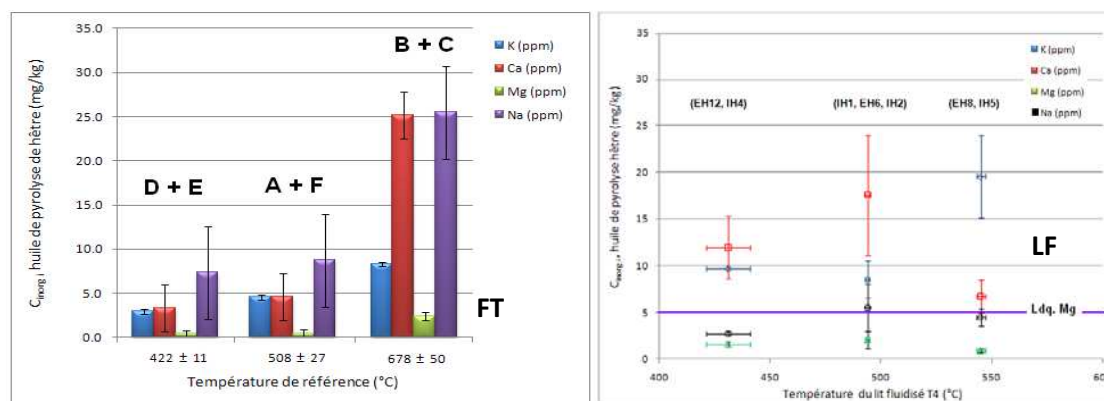


Figure IV-11 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les huiles de pyrolyse de hêtre en fonction de la température de référence

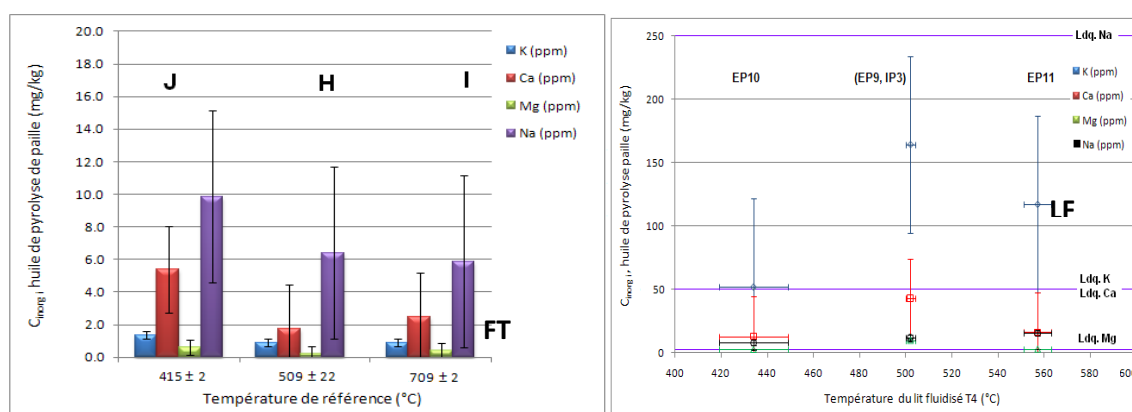


Figure IV-12 : Évolution de la concentration des éléments inorganiques dans les huiles de pyrolyse de paille en fonction de la température de référence

Quantitativement parlant, il semble très difficile de dégager de tendances significatives d'après les résultats obtenus. Tout d'abord, la concentration en inorganiques dans les huiles de hêtre semble être plus importante que celle des huiles de paille, ce qui va à l'encontre des résultats obtenus en LF. En effet, nous avons vu que la paille de blé était beaucoup plus cendreuse que le hêtre, donc a priori on aurait tendance à produire des huiles de paille plus riches en inorganiques que celles du hêtre.

A titre de comparaison avec les résultats de $C_{inorg\ i, Hp}$ obtenus pour une pyrolyse de hêtre en LF nous avons pour une température référence fixée à $500 \pm 50^\circ\text{C}$ des valeurs $C_{K, Hp}$ comprises entre 10 et 24 mg/kg en LF, contre des concentrations de 5 mg/kg de K pour une gamme de température équivalente en FT (donc un facteur 5, les résultats sont du même ordre de grandeur pour l'élément Ca). En ce qui concerne la pyrolyse de paille en LF on obtient des concentrations en K dans les huiles comprises entre 50 et 230 mg/kg soit 200 fois plus riches en K que les huiles de paille produite en FT (pour l'élément Ca les huiles de paille en LF sont 8 à 35 fois plus riches que celles produites en FT). Ces tendances sont logiques puisqu'on a moins de particules dans les huiles FT.

Nous pouvons dire que d'un point de vue qualitatif, les concentrations $C_{inorg\ i, Hp}$ augmentent nettement avec la température dans le cas du bois de hêtre (de 3 à 9 mg/kg pour K, et de 6 à 28 mg/kg pour Ca). Les variations de $C_{inorg\ i, Hp}$ restent difficilement interprétables pour la paille ; les variations semblent faibles si l'on s'en tient aux barres d'erreurs.

Ces variations pourraient également s'expliquer par la présence de fines de charbons et/ou tissu végétal dans les huiles produites (cf. photographies au MO, § IV.5). En toute logique, lorsque l'on augmente la température T_z pour un débit Q'_{N_2} fixé, la vitesse du gaz vecteur augmente, ce qui a tendance à favoriser l'envol des particules de charbons et/ou biomasse hors de la nacelle. Ces particules forment a fortiori les résidus insolubles présents dans les huiles de pyrolyse. Ces tendances sont confirmées par les observations au MO.

IV.7 Bilans en inorganiques et taux de recouvrement

IV.7.1 Définitions

Au terme de chaque essai, des bilans globaux en éléments inorganiques sont entrepris afin d'évaluer les pertes ou non des inorganiques lors de la pyrolyse en réacteur FT. Les définitions du bilan en inorganiques et des taux de recouvrement opératoires de chaque élément inorganique dans les produits de pyrolyse sont analogues à ceux présentés dans le Chapitre III en section III.8.1.

$$B_{inorg,i} = 100 \times \frac{m_{inorg,i, char} + m_{inorg,i, HP}}{m_{inorg,i, bio}} \quad (IV.5)$$

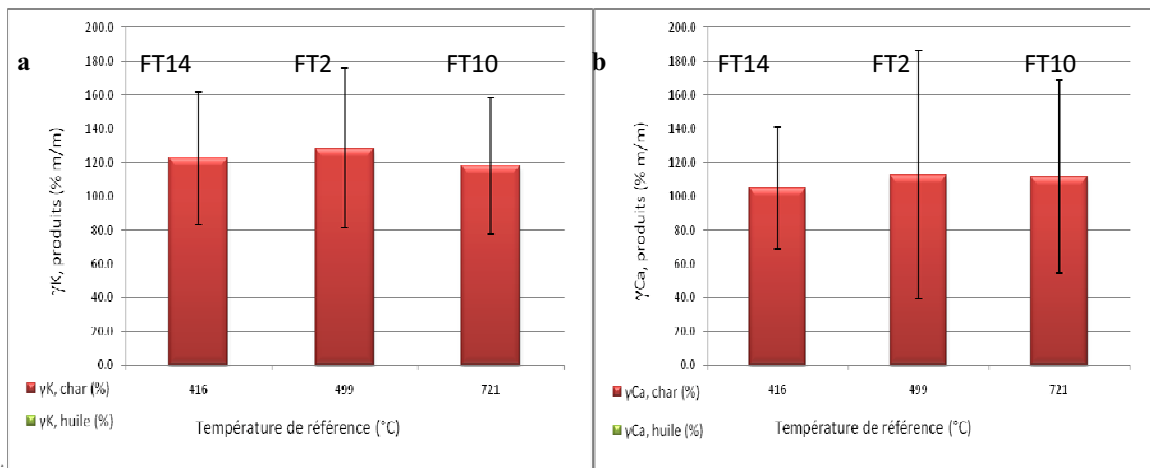
$$\gamma_{inorg,i, char} = 100 \times \frac{m_{inorg,i, char}}{m_{inorg,i, bio}} \quad (IV.6)$$

$$\gamma_{inorg,i, HP} = 100 \times \frac{m_{inorg,i, HP}}{m_{inorg,i, bio}} \quad (IV.7)$$

$$B_{inorg,i} = \gamma_{inorg,i, char} + \gamma_{inorg,i, HP} \quad (IV.8)$$

IV.7.2 Résultats obtenus

Les échantillons de l'ensemble des produits de pyrolyse caractérisés par ICP ont été obtenus pour les essais FT2, FT6, FT10, FT11, FT14 et FT16. Les Figures IV.13 (a, b, c, d) et IV.14 (a, b, c, d) rapportent les différents taux de recouvrement d'inorganiques dans les produits de pyrolyse de hêtre et paille en réacteur FT respectivement. Les barres d'erreurs des Figures IV.13 (a, b, c, d) et IV.14 (a, b, c, d) représentent les incertitudes absolues $U(\gamma_{inorg,i, char})$ et $U(\gamma_{inorg,i, HP})$, qui résultent de la composition de l'ensemble des erreurs (calculé comme l'explique l'annexe A-III.10).



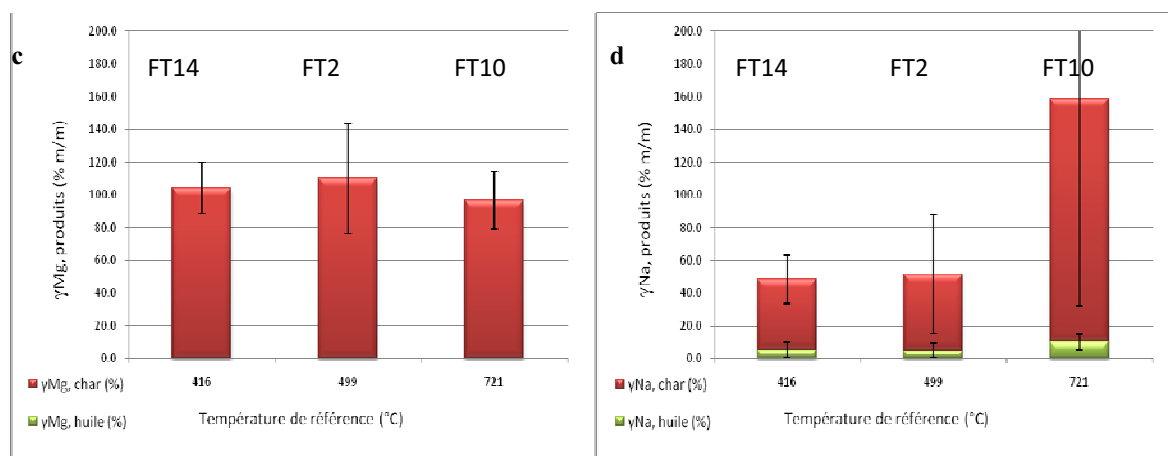


Figure IV-13 : Distribution des taux de recouvrement γ dans les produits de pyrolyse de hêtre en fonction de la température de référence T_z

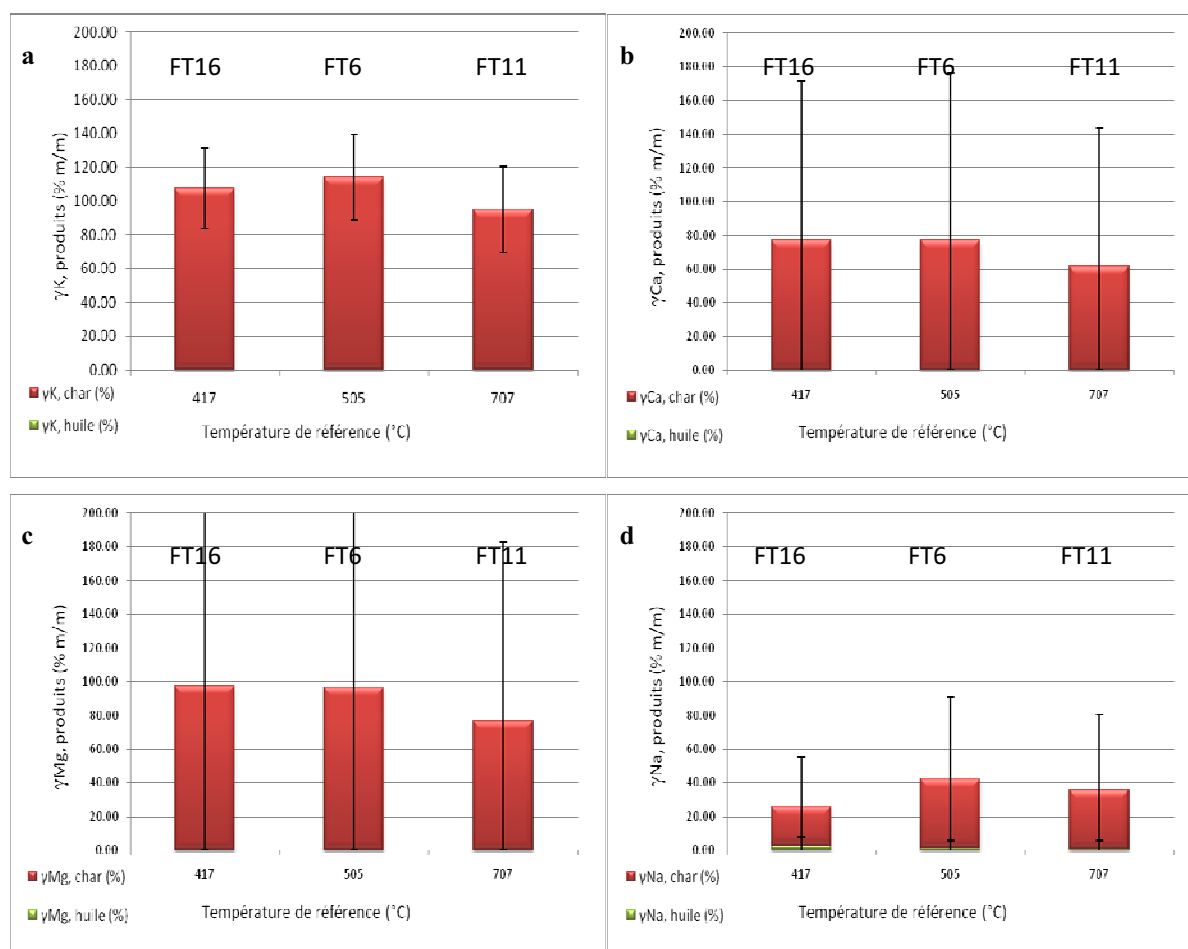


Figure IV-14 : Distribution des taux de recouvrement γ dans les produits de pyrolyse de paille en fonction de la température de référence T_z

En ce qui concerne les éléments K, Ca et Mg, les bilans globaux en inorganiques bouclent entre 96 et 129 % pour les essais réalisés avec du hêtre, et entre 61 et 114 % pour les essais conduits avec de la paille de blé. Pour rappel, en LF les bilans globaux bouclaient généralement mieux avec la paille qu'avec le hêtre (entre 70 et 140%, et entre 35 et 150%

respectivement, tous élément confondu). On observe pour l'élément Na des bilans assez médiocres, en comparaison avec les trois autres éléments. En effet, les bilans en Na bouclent entre 43 et 160% pour le hêtre, et entre 23 et 40% pour la paille. Les mauvais résultats pour l'élément Na sont une fois de plus liés à un problème de détection de cet élément en ICP. Il est également intéressant de noter que les incertitudes absolues, associées aux valeurs des taux de recouvrement des inorganiques dans les charbons de pyrolyse, sont généralement supérieurs à 30%. Il existe donc une erreur théorique forte due aux charbons de pyrolyse.

Les valeurs qui caractérisent les taux de recouvrement $\gamma_{inorg\ i, char}$ montrent que d'une certaine façon toutes les espèces inorganiques, issues des deux essences de biomasse, se concentrent en quasi-totalité dans les charbons. Par ailleurs, on montre par un simple calcul¹⁵⁰ que les charbons concentrent à eux seuls plus de 99 % des inorganiques récupérés dans les produits (cas de K, Ca et Mg). Ces résultats en FT corroborent ceux déjà observés lors de la campagne paramétrique sur le réacteur de pyrolyse en LF ainsi que les valeurs répertoriées par Agblevor *et al.* [15].

IV.8 Fractionnement des huiles de pyrolyse

On s'intéresse ici uniquement aux essais conduits avec séparation des aérosols et des vapeurs condensables avec les deux essences de biomasses, soit les essais FT24 pour le hêtre et FT25 pour la paille. La démarche est analogue à celle présentée au Chapitre III en section III.9.

Le Tableau IV.3 regroupe les masses de chaque élément inorganique au sein des fractions aérosols et huile lourde, rapportées à la masse de chaque élément inorganique présent dans l'huile globale. Les résultats indiquent qu'entre 60 à 100 % du K, Ca, Mg et Na contenus dans les huiles ex-hêtre proviennent des aérosols. A l'image des résultats obtenus pour le hêtre, entre 50 et 78% des quatre éléments inorganiques présents dans les huiles ex-paille proviennent également des aérosols. Ces résultats viennent valider ceux déjà observés lors de la campagne sur le réacteur LF, à savoir que plus de 60% des espèces inorganiques présentes dans les huiles ex-biomasse proviennent des aérosols.

Nous constatons que pour l'essai FT25, les fractions aérosols et huile lourdes présentent la même teneur en potassium. La paille étant particulièrement riche en potassium, ceci peut s'expliquer par le fait que des tissus végétaux non convertis ou partiellement convertis de paille se retrouvent, par entraînement, dans le serpent in et a fortiori dans la fraction huile lourde. Cette explication rejoindrait les observations des huiles ex-paille au MO, lesquelles présentent de fins débris de tissu végétal qui expliqueraient probablement ces fractions massiques de potassium dans les aérosols et huile lourde. Une autre explication plausible concerne cette fois la perte de masse avérée lors des tests de transport (cf. *annexe A-IV.4*). Cette perte de masse pourrait être due à une libération de vapeurs organiques encore contenues dans le charbon de paille formé et qui entraînerait le transport de fines particules de charbon de paille, riche en potassium, qui se retrouveraient à la fois dans le serpent in, en raison de la condensation des vapeurs lourdes, mais également dans le filtre électrostatique, par le biais de gouttelettes aérosols.

¹⁵⁰ $100 \times \gamma_{inorg\ i, charb} / B_{inorg\ i}$: masse d'inorganique i dans charbons rapportée à masse d'inorganique i dans les produits totaux.

Tableau IV-3 : Fractions massiques d'inorganiques présents dans les deux fractions qui constituent les huiles hêtre et paille

FT24 hêtre	Aérosols	Huile lourde	FT25 paille	Aérosols	Huile lourde
K (%)	100	0	K (%)	50	50
Ca (%)	71	29	Ca (%)	78	22
Na (%)	63	38	Na (%)	74	26
Mg (%)	67	33	Mg (%)	59	41

IV.9 Conclusion

Le fractionnement des huiles de pyrolyse produites en FT nous a permis de justifier de la distribution des inorganiques au sein même des huiles. Cette approche expérimentale renforce l'idée que les aérosols sont riches en inorganiques, comme nous l'avons montré précédemment à l'aide des huiles de pyrolyse produites en LF. En effet, les inorganiques se concentrent entre 60 et 100% pour les huiles ex-hêtre et entre 50 et près de 80% pour les huiles ex-paille, dans les aérosols, tous éléments confondus. Ces résultats sont d'autant plus importants que la teneur en insolubles dans ces huiles reste clairement plus faible que dans les huiles issues d'un procédé LF. Ainsi, les composés inorganiques dégagés et contenus dans les aérosols majoritairement, se retrouvent piégés lors de la filtration puis de la condensation des vapeurs de pyrolyse.

La configuration en réacteur tubulaire ne permet pas de travailler dans des conditions de pyrolyse rapide proches de celles du LF. L'effet de la température de référence est étudié en réacteur FT. Dans la gamme d'étude (410 à 720°C), le rendement en charbon décroît significativement (de 35 à 18 % environ) avec la température et celui des gaz permanents augmente (de 13 à 47 %), toutes biomasses confondues. Le rendement en liquides diminue avec la température (de 57 à près de 26%).

La répartition des inorganiques dans les produits de pyrolyse indique que la quasi-totalité des inorganiques se concentre dans les solides caractérisés. D'une manière générale nos résultats confirment ceux du chapitre III et rejoignent les observations faites dans la littérature.

L'objectif initialement défini, à savoir zéro résidu solide dans les huiles de pyrolyse, reste difficile à atteindre expérimentalement parlant. En effet, nous avons pu mettre en évidence que le transport de fines particules (charbons et/ou tissu végétal) est inévitable. Toutefois, une estimation théorique de la teneur en insolubles dans les huiles produite en réacteur FT a été proposée. Il semblerait que les huiles ex-hêtre présentent des teneurs en insolubles négligeables, voire quasiment nulles. En revanche, les huiles ex-paille, présenteraient des teneurs en insolubles de l'ordre de 0,01 à 0,02%, soit 100 fois plus faibles que pour des huiles ex-paille produites en LF. Les observations des huiles faites au microscope optique nous ont permis de justifier que l'on ne piège pas la totalité des charbons produits. Ceci rejoint les constatations faites lors des tests de transport de la biomasse et des fines de charbons de hêtre et paille.

Les huiles ex-paille présentent des fines de charbons mais également des débris végétaux, traduisant un transport d'une partie du lit de biomasse avant ou au cours de la réaction de pyrolyse. Il n'est pas exclu que ces fines, charbons ou biomasse, emmagasinent la majeure partie des inorganiques dosés dans les huiles.

La compréhension de l'influence des résidus solides sur la teneur globale en inorganiques dans les huiles de pyrolyse permettrait d'élargir et de proposer des solutions appropriées à une valorisation des huiles de pyrolyse en RFE.

Nomenclature – chapitre IV

Lettres latines

B	%	bilan de matière
C	mg. kg ⁻¹	teneur des inorganiques
C	%	teneur en insolubles (exprimé en % mass.)
L	m	longueur du réacteur FT
m	kg	masse
Q	kg. s ⁻¹ ou Nm ³ . h ⁻¹	débit massique ou volumique
R	Ω	résistance électrique
T	K	température
U		incertitude absolue (unité référencé selon celle du paramètre associé)
Y	%	rendement opératoire

Numérotation relative aux températures, se référer aux schémas correspondants

Lettres grecques

γ	%	taux de recouvrement
ρ	kg.m ⁻³	masse volumique
τ	s	temps de séjour
Φ	kW.m ⁻²	densité de flux de chaleur globale

Indices

<i>aéro</i>	aérosols
<i>bio</i>	biomasse
<i>char</i>	charbons
<i>CL</i>	vapeurs résiduelles
<i>cond</i>	vapeurs condensables
<i>gaz</i>	gaz permanents
<i>Hp</i>	huile de pyrolyse brute
<i>inorg. ou inorg i,</i>	espèce inorganique i (i= K, Ca, Mg, Na) (contenue dans biomasse ou produits, rapporté à biomasse ou produits)

<i>insol</i>	insolubles
<i>j</i>	j = charbons, liquides, gaz
<i>liq</i>	liquides
<i>mFT</i>	relatif au bilan de matière en réacteur FT
<i>n</i>	relatif à la résistance électrique (n= 1, 2, 3)
<i>N2</i>	gaz vecteur, azote
<i>p</i>	paroi
<i>w</i>	produits (solides, liquides, gaz)
<i>z</i>	qualifie la zone de conversion thermochimique de la biomasse dans le réacteur FT

Exposant

<i>v</i>	volumique
----------	-----------

Abréviations

<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials
<i>FT</i>	Four Tubulaire
<i>FTx</i>	essai réalisé sur le réacteur à Four Tubulaire
<i>ICP</i>	Inducted Coupled Plasma
<i>ILC</i>	Intermediate Liquid Compound
<i>MO</i>	Microscope Optique à capture d'image
<i>Ldq</i>	Limite de quantification
<i>LF</i>	Lit Fluidisé
<i>RFE</i>	Réacteur à Flux Entraîné (lit entraîné)

Références bibliographiques – chapitre IV

- [1] R.G. Graham, M.A. Bergougnou, R.P. Overend, “ Fast Pyrolysis of Biomass”, Journal of Analytical Applied Pyrolysis, volume 6, pp. 95-135, (1984).
- [2] J. Lédé, “Comparison of Contact and Radiant Ablative Pyrolysis of Biomass”, Journal of Analytical Applied Pyrolysis, volume 70, pp. 601-618, (2003).
- [3] J. Lédé, “Biomass Pyrolysis: Comments on Some Sources of Confusions in the Definitions of Temperatures and Heating Rates”, Energies volume 3, issue 4, pp. 886-898, (2010).
- [4] J. Lédé, O. Authier, “Characterization of Biomass Fast Pyrolysis : Advantages and Drawbacks of Different Possible Criteria”, Biomass Conversion and Biorefinery, Accepted In Press (2011).
- [5] G. Mauviel, K. Fairouz, S.R. Mar, M. Ferrer, J. Lédé, “Attrition-Free Pyrolysis to Produce Bio-oil and Char”, Bioresource Technology, volume 100, pp. 6069–6075, (2009).
- [6] A.V. Bridgwater, S. Czernik, and J. Piskorz, “The Status of Biomass Fast Pyrolysis”, in Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, volume 2, A.V. Bridgwater Editor, CPL Press, pp. 1-22, (2002).
- [7] S. Baumlin, F. Broust, M. Ferrer, N. Meunier, E. Marty, J. Lédé, “The Continuous Selfstirred Tank Reactor: Measurement of the Cracking Kinetics of Biomass Pyrolysis Vapours”, Chemical Engineering Science, volume 60, pp. 41 – 55, (2005).
- [8] O. Authier, “Étude Découplée des Phénomènes Physicochimiques Impliqués dans les Réacteurs de Gazéification de la Biomasse. Application au cas d’un Lit Fluidisé Double”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LRGP, CNRS-Nancy Université, (2010).
- [9] S. Baumlin, “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).
- [10] Y. Richardson, “Nouvelles Stratégies Catalytiques pour la Gazéification de la Biomasse : Génération In-Situ de Nanoparticules à Base de Nickel ou de Fer au cours de l’Étape de Pyrolyse”, Thèse CIRAD, université Montpellier 2, (2010).
- [11] V. Strezov, M. Patterson, V. Zyma, K. Fisher, T.J. Evans, P.F. Nelson, “Fundamental Aspects of Biomass Carbonisation”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, volume 79, issues 1-2, pp. 91-100, (2007).
- [12] M. Auber, “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).
- [13] A. Oasmaa, C. Peacocke, “A Guide to Physical Property Characterisation of Biomass Derived Fast Pyrolysis Liquids”, VTT Publications, issue 450, pp. 22-23, (2001).
- [14] O. Authier, M. Ferrer, G. Mauviel, A-E. Khalfi, J. Lédé, “ Wood Fast Pyrolysis : Comparison of Lagrangian and Eulerian Modeling Approaches with Experimental Measurements”, Industrial Engineering Chemistry Research, volume 48, issue 10, pp. 4796-4809, (2009).
- [15] F.A. Agblevor, S. Besler, “Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks.Part1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils”, Energy and fuels, volume 10, pp. 293 -298, (1996).

Chapitre V - Teneur en inorganiques dans les huiles de pyrolyse : Transfert et comportement des sels minéraux

V.1 Contexte et objectifs

La répartition des sels minéraux dans les produits de pyrolyse au moment de leur production a été décrite aux chapitres III et IV. La quantité disponible de ces sels, dans les produits de pyrolyse, dépend notablement de l'essence de biomasse. Les biomasses de type bois produisent de 0,5 à 3% de masse de cendres après calcination. Les biomasses de type résidus agricoles en produisent entre 6 et 9% (les cendres concentrent la majeure partie des minéraux). Comme déjà signalé, un bilan complet montre que seulement 1% de la masse des minéraux a été entraînée avec les produits de pyrolyse, les 99% restant étant associés au charbon. On obtient donc finalement :

- des gaz de pyrolyse pratiquement épurés de fraction minérale,
- des liquides contenant moins de 1% en masse de minéraux.

Les spécifications sur le taux de cendres résiduel imposent pour qu'une huile de pyrolyse soit utilisable dans un gazéifieur de type RFE que le taux d'inorganiques ne dépasse pas 0,1 g/kg de charge, soit 0,01% massique. Les huiles de hêtre, objet de nos travaux, répondent à ce critère sans avoir subi de traitement ; celles produites à partir de paille sont nettement au dessus de ce critère d'acceptabilité (facteur 60 à 100 dans le cas de nos huiles ex-paille, cf. chapitre III). D'une manière générale, si les teneurs en inorganiques dans les huiles de pyrolyse restent faibles elles dépendent toutefois fortement du taux de solide résiduel qui est lui-même fonction du système de séparation. Un transfert des inorganiques, au moment de la condensation des vapeurs, qui peuvent être sous forme de fines particules ou attachés, adsorbés voire inclus à de fines particules de charbon, vers les huiles de pyrolyse (phase liquide) doit certainement se produire si celle-ci contient suffisamment d'eau pour les dissoudre. La solubilité des sels inorganiques dans l'huile de pyrolyse est possible à condition que les huiles contiennent des molécules tensioactives ioniques formant des micelles inversées. À l'instar des phospholipides, les sulfonates, les sulfates ou encore les carboxylates constituent des molécules amphiphiles, initialement présentent dans la biomasse, susceptibles d'être présentes dans les huiles de pyrolyse.

La minimisation du transfert des sels minéraux est un enjeu important pour la qualité des huiles et leur futur. Une des questions posées est donc de déterminer le ou les temps caractéristiques de transfert des sels inorganiques contenus dans les résidus solides de fines de charbons vers la phase liquide. A partir de ces informations, il s'agit d'examiner la possibilité de minimiser les teneurs en inorganiques dans les huiles, directement après leur production par une méthode de séparation. En cas de transfert trop rapide, l'élimination des polluants inorganiques devrait être envisagée à un autre niveau du procédé, par exemple par un traitement en amont de la pyrolyse.

V.2 Approche théorique du problème

V.2.1 Analyse bibliographique

Rappelons que les alcalins et alcalino-terreux contenus dans les essences de biomasse peuvent se trouver essentiellement sous forme de sels minéraux transportés dans les cellules végétales. Au séchage (bois, paille) ces sels cristallisent au sein de la matrice ou en surface (le lavage de la paille à l'eau, par exemple, permet d'éliminer une bonne partie des minéraux). Le processus de dépôts des sels est la conséquence de l'élimination de l'eau à la température de pyrolyse de la réaction de dégradation effective de la biomasse. Cette dernière température n'atteint jamais une valeur telle que les sels inorganiques soient vaporisés (cf. calculs thermodynamiques, chapitre III). On les retrouve cristallisés, par évaporation de l'eau, sous

forme de grains de solide sur et dans le charbon de pyrolyse comme le montre l'examen des grains de charbon au MEB (Figures V.1 (a, b, c, d)).

Les surfaces des charbons obtenus par pyrolyse en LF sont observées par microscopie électronique à balayage afin de mettre en évidence l'état de surface des charbons de bois de hêtre et de paille de blé. Les Figures V.1 (a, c) montrent des états de surface très hétérogènes, avec des zones poreuses succédant tour à tour avec des zones peu voire non poreuses. Un point notable concerne la structure fibreuse des échantillons de charbons qui est mise en exergue par la présence de vaisseaux qui semblent provenir de la biomasse initiale. Des éléments s'agglomèrent sous forme d'oursins et de structures originales (Figures V.1 (b, d)) de quelques microns (1 à 5 μm), distribuées de façon hétérogène sur la surface et paraissant indépendant de la matrice propre de l'échantillon.

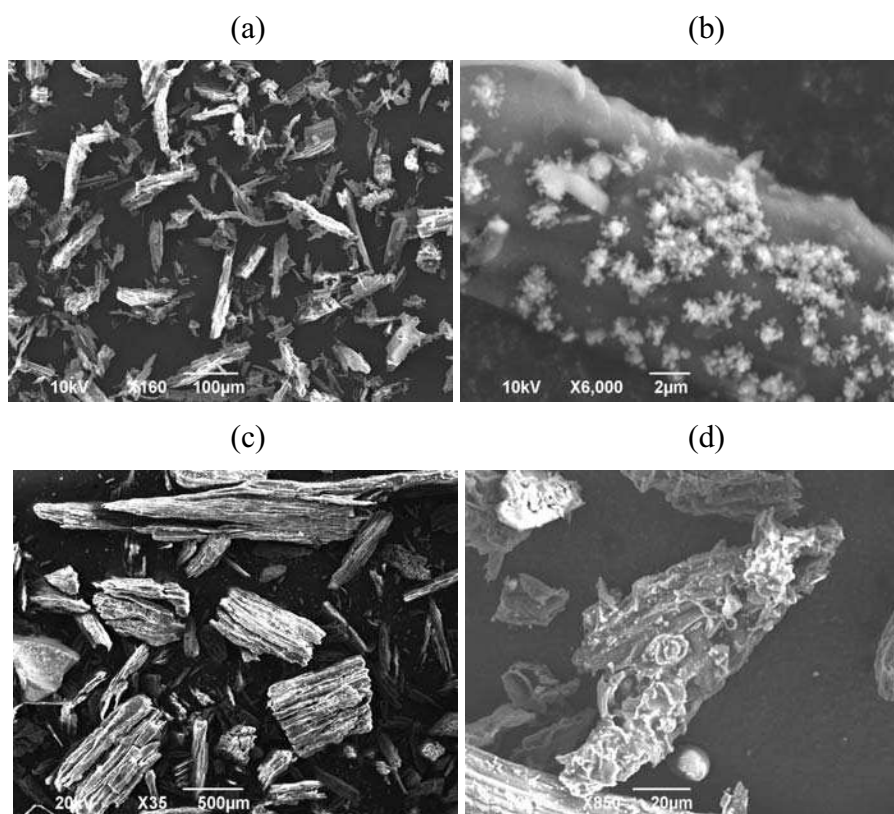


Figure V-1 : Clichés au MEB des charbons de paille de blé et hêtre produit en LF

(a, b) charbons formés par pyrolyse de paille en LF (essai IP3)

(c, d) charbons formés par pyrolyse de hêtre en LF (essai IH1)

La nature atomique de ces agglomérats est révélée par microanalyse aux rayons X. Ce sont des matières minérales constituées principalement des éléments K, Ca (Figure V.2 (a, b)). Ces derniers résultats confortent ceux présentés par Jensen *et al.* [1, 2], ou encore [3]. Les sels identifiés par cette technique d'analyse sont les suivants : principalement KCl et CaCO_3 (comme le montre respectivement les figures V.2 (a) et (b)), mais également K_2SO_4 , K_2CO_3 , MgSO_4 . Nous avons également noté, lors de nos mesures, la présence de sodium et de phosphore sous formes de traces.

La microanalyse aux rayons X effectuée sur une autre zone à la surface du charbon indique principalement la présence des éléments C et O. Les autres éléments mentionnés sur les Figures V.2 (a, b) sont liés au support métallique sur lequel l'échantillon est maintenu pour la microanalyse.

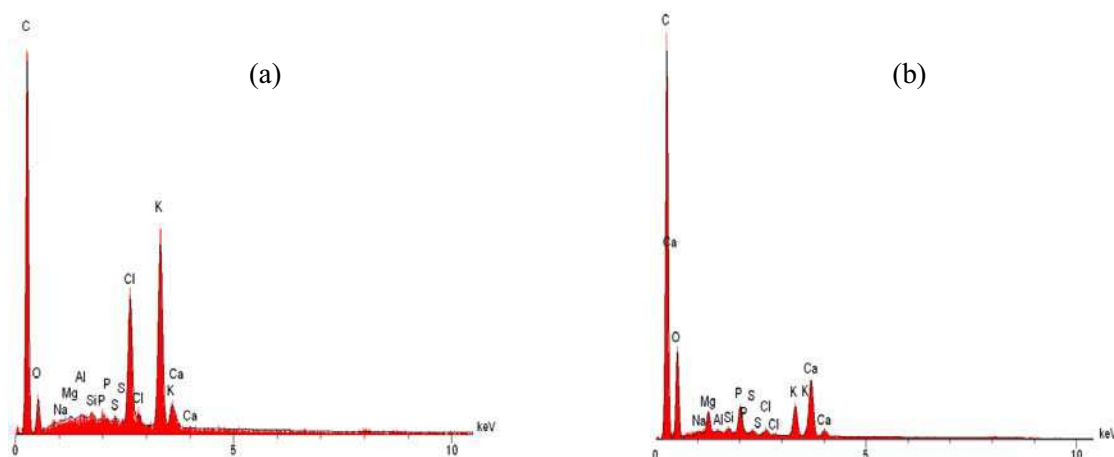


Figure V-2 : Microanalyse aux rayons X des charbons de paille de blé et hêtre produit en LF

- (a) charbons formés par pyrolyse de paille, relatifs au cliché MEB Figure V.1 (b)
 (b) charbons formés par pyrolyse de hêtre, relatifs au cliché MEB Figure V.1 (d)

Au contact de l'huile de pyrolyse, les sels minéraux inclus dans ou déposés sur les particules de charbons peuvent être transférés vers la phase liquide du fait de la forte quantité d'eau (30%) qu'elle contient. D'après Jensen *et al.* [1, 2], le « relargage » du chlorure de potassium à partir de grains de charbon issus d'une pyrolyse d'essence de paille de blé, au contact d'une solution aqueuse, est contrôlé a priori par les différents processus suivants:

- La dissolution des cristaux de sels condensés sur la surface externe ou dans les pores,
- La désorption des cations de sites d'adsorption de surface,
- La diffusion de sels inclus dans la matrice solide.

Dans leur étude qui avait pour but de proposer un procédé d'élimination des sels (en particulier de potassium) dans les charbons de paille avant utilisation, Jensen *et al.* [1, 2] se sont focalisés sur le comportement de charbon de pyrolyse au contact de l'eau et sur la comparaison de différentes méthodes de prélavage. Ces travaux ont été effectués sur des charbons de paille de blé obtenus à partir de particules de paille initialement tamisées entre 0,5 et 4 mm. Les charbons obtenus ont été soit utilisés directement soit broyés puis séparés en deux classes granulométriques de diamètre moyen 0,153 μm (tamis de collecte 0,125 et de passage supérieur 0,180) et 0,049 μm (0,045 et 0,053).

Ils ont suivi la variation au cours du temps des concentrations des éléments potassium et chlore en solution aqueuse. Pour le potassium, ils ont mis en évidence une étape de relargage rapide et une étape limitée cinétiquement, ces deux étapes ne concernant finalement qu'une partie du potassium présent initialement dans le charbon. Ils ont proposé de décrire les comportements observés de la manière suivante :

- étape 1 : une dissolution rapide des sels précipités et situés à la surface du charbon,
- étape 2 : étape lente de diffusion dans le solide après dissolution des sels inclus dans la matrice proche de la surface,
- étape 3 : étape très lente de dissolution de sel et diffusion dans des zones peu accessibles à l'eau.

D'après ces travaux, une partie du potassium reste difficilement extractible. L'extraction rapide d'environ 50% du potassium n'a pas été modélisée faute de mesure adéquate. Les auteurs ont concentré leur effort sur l'analyse de la décroissance de la fraction

résiduelle de potassium et du chlore observée qu'ils modélisent par une loi de diffusion de Fick dans une géométrie de type «feuille».

Si les travaux de Jensen *et al.* [1, 2] avaient pour objectif d'évaluer une méthode de lavage de sels solubles, notre problématique est un peu différente mais recouvre en grande partie leurs préoccupations. Malheureusement l'extrapolation de leurs résultats non confirmés par d'autres travaux dans la littérature reste délicate et ils nécessitaient une validation dans le cas spécifique qui est le nôtre et surtout une comparaison entre différentes essences.

V.2.2 Revue et modélisation des processus de transfert susceptibles d'intervenir : définition des temps caractéristiques

Les travaux décrits précédemment distinguent plusieurs localisations des sels minéraux solubles. Elles conduisent à des comportements différents qui dépendent essentiellement des processus de transfert au sein des milieux considérés. Nous allons examiner rapidement les principaux processus et les conséquences théoriques de ces différentes hypothèses. A ce niveau nous ne présenterons que les principaux résultats en termes de temps caractéristiques, les détails étant fournis en *annexes A-V.1 à A-V.3*.

On va s'intéresser au devenir d'une particule de sel minéral soit en surface d'un grain de charbon, donc directement accessible à la dissolution par l'eau, soit piégée au sein des charbons. Dans le premier cas deux processus seront examinés :

- la dissolution par la réaction de solvation de surface,
- le transfert de matière dans la couche limite externe du grain de charbon.

Dans le second cas nous examinerons le transfert par diffusion dans le milieu poreux que constitue le charbon qui a gardé, comme le montre les photos MEB (figure V.1), le souvenir de la structure fibreuse et alvéolaire de la biomasse d'origine.

Cette double approche nous conduit à considérer deux échelles :

- Celle de la particule de sel minéral (de l'ordre de quelques microns)
- Celle du grain de charbon (de l'ordre d'une dizaine à plusieurs dizaines de microns).

L'observation au MEB des grains de charbon montre une structure allongée de forme cylindrique dont la section droite est de l'ordre de grandeur de la maille du tamis mais dont la dimension longitudinal en est bien supérieure. (cf. représentation sur la figure V.3).

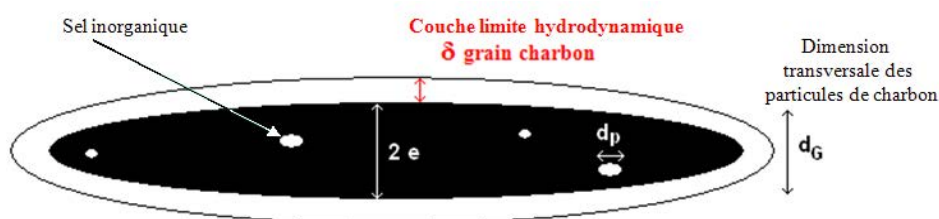


Figure V-3 : Représentation d'un grain de charbon

V.2.2.1 Dissolution des sels minéraux très solubles

Contrôle de la dissolution par la réaction de solvation de surface

C'est le cas des cristaux de sels monovalents tels que NaCl ou dans notre cas KCl. Dans la plupart des ouvrages traitant de la solubilisation des minéraux en milieu aqueux [4] la vitesse de dissolution est considérée comme constante par unité de surface de minéral. Elle ne dépend que de la température. En conséquence la vitesse de dissolution apparente $r_{d,app}$ d'un

sel minéral dans une solution est fonction d'une constante k_d , exprimée en mole par unité de surface et par seconde, et de la surface spécifique du minéral par unité de volume de solution a_p :

$$r_{d,app} = r_d a_p = k_d a_p \quad (V.1)$$

La constante k_d et donc la vitesse r_d , s'exprime en kg par unité de surface (m^{-2}) et par seconde. Cette constante dépend de nombreux facteurs comme la cristallinité, l'état de surface des sels et du processus de solvation des ions. Quant à a_p , la surface spécifique définie ici en référence au volume de solution V , elle est fonction de la dimension caractéristique de la particule de sel définie comme le rapport de son volume V_p à sa surface de contact avec la solution S_p .

$$\text{On pose } l' = \frac{V_p}{S_p}, \text{ dimension caractéristique de la particule de sel} \quad (V.2)$$

On montre alors que:

$$a_p = \frac{1}{l' \rho_p} \frac{M_p}{V} \quad (V.3)$$

M_p est la masse totale de particules de sel dans le système considéré et V le volume de solution du système. Dans le cas de particules sphériques,

$$l' = \frac{\pi}{6} \frac{d_p^3}{\pi d_p^2} = \frac{d_p}{6} \text{ souvent utilisé dans la littérature} \quad (V.4)$$

La dissolution d'une particule s'effectue suivant le modèle de consommation à cœur rétrécissant. On mesure le taux de dissolution X , ou la fraction résiduelle de sel sur le grain de charbon $f = (1-X)$, en suivant l'évolution de la masse de particules.

$$\text{Soit } M_p = M_{p,o} f = M_{p,o} (1-X) \quad (V.5)$$

$$\text{où } M_{p,o} \text{ est la masse initiale. On en déduit pour une particule sphérique : } d_p^3 = d_{p,o}^3 f \quad (V.6)$$

On montre (cf. annexe A-V.1) que la fraction résiduelle est alors une fonction du temps de la forme :

$$f = \left(1 - \frac{t}{t_d}\right)^3 \quad (V.7)$$

Où t_d représente le temps nécessaire pour une dissolution complète des particules de sels (de même diamètre)

$$t_d = \frac{\rho_p d_{p,o}}{6 k_d} \quad (V.8)$$

Afin d'évaluer t_d il est nécessaire de connaître k_d qui est malheureusement difficile à évaluer. Ce temps est en général très faible devant le temps de transfert, c'est-à-dire le temps de diffusion des ions issus de la dissolution vers le sein de la solution.

Évaluation du temps de transfert de matière

Il est habituel en génie de la réaction chimique de faire l'hypothèse qu'un solide au contact d'un fluide en mouvement est entouré d'une couche limite où le transfert de matière solide-fluide se fait par diffusion. La dissolution est alors limitée par ce processus que l'on qualifie de limitation au transfert de matière externe. L'épaisseur de cette couche limite hydrodynamique est déterminée par la nature du fluide (viscosité, masse volumique, coefficient de diffusion), par la vitesse relative entre le fluide et la surface du solide, dans notre cas le grain de charbon support des particules de sel minéral, et de la dimension caractéristique du grain. Cette approche conduit à définir trois nombres adimensionnels.

➤ Le nombre de Sherwood, qui compare l'épaisseur de la couche limite à la dimension caractéristique exprimée ici en diamètre équivalent d_G (pour le grain de charbon) :

$$Sh = \frac{d_G}{\delta} = \frac{D_m}{k_e} d_G \quad (V.9)$$

Où D_m est le coefficient de diffusion moléculaire et k_e le coefficient de transfert de matière à travers la couche limite ($k_e = D_m/\delta$).

➤ Le nombre de Reynolds de grain, qui évalue le régime d'écoulement autour du grain :

$$Re = \frac{d_G u_G}{\nu_L} = \frac{\rho_L u d_G}{\mu_L} \quad (V.10)$$

Où u_G représente la vitesse relative entre le grain de charbon et le fluide, dite vitesse de glissement, qui peut être approché par une vitesse terminal de chute. ρ_L est la masse volumique du fluide et μ_L sa viscosité dynamique. Dans le cas où Re est inférieur à 1, on est en présence d'un régime d'écoulement laminaire dit de Stokes.

➤ Le critère de Schmidt, qui compare deux diffusivités, la diffusion D_m et la viscosité cinématique ν_L .

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_m} = \frac{\mu_L}{\rho_L D_m} \quad (V.11)$$

Ces trois nombres adimensionnels sont reliés entre eux par des corrélations établies suivants les milieux (lit fixe, lit fluidisé, réacteur agité, (solide en suspension)). Dans notre cas la corrélation la plus adaptée est celle de Frössling citée par S. Fogler [5] :

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (V.12)$$

La vitesse relative entre le solide et le fluide étant très faible ($Re \sim 4.10^{-4}$), on en déduit $Sh = 2$ d'où

$$k_e = \frac{2 D_m}{d_G} \quad (V.13)$$

k_e n'est pas une constante et varie au cours de la consommation de la particule de sel.

Le bilan de matière autour du grain de charbon (cf. annexe A-V.2) conduit à écrire que la fraction résiduelles de sels solubles f est contrôlée par le transfert de matière (flux contrôlé par la loi de Fick dans la couche limite) assimilé à un gradient de concentration entre la surface C_s , et le milieu C . On obtient alors une variation exponentielle de la forme :

$$f = e^{-t/\tau D_e} \quad (V.14)$$

Où t_{De} est le temps caractéristique de transfert dans la couche limite externe du grain de charbon.

$$t_{De} = \frac{d_p \delta_G}{D_m} = \frac{d_p d_G}{2 D_m} \quad (V.15)$$

Soit pour un grain compris entre 40 μ m et 500 μ m, et une particule de sel de $d_p = 5\mu$ m, on obtient un temps t_{De} compris entre 0,10 et 1,25s.

Remarque : Cas de la dissolution des sels peu solubles

Dans notre cas il s'agit essentiellement des sels de calcium de type $CaCO_3$. Ce cas a été largement traité dans la littérature de la chimie des eaux [6]. Dans ce cas la vitesse nette de dissolution apparente en $kg.m^{-2}.s^{-1}$ s'écrit sous la forme :

$$r_{d,app}^{net} = k_d a_p (1 - \Omega) \quad (V.16)$$

$$\text{avec } \Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_s} \quad (V.17)$$

$$K_s = \left[[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \right]_{\text{équilibre}}, \text{ le produit de solubilité.} \quad (V.18)$$

Pour le bilan de matière, on ne se réfère plus ici à la consommation du solide qui est très faible, on ne s'intéresse qu'à l'évolution de la concentration en solution qui se stabilise quand le produit de solubilité est atteint. La dissolution des minéraux peu solubles est contrôlée par la concentration en solution, quel que soit le processus (couche limite ou processus contrôlé par la réaction de surface). En conséquence, si la quantité de sels est suffisante pour assurer le niveau d'équilibre en solution, la dissolution s'arrête. Elle ne pourra être accomplie complètement que par des lavages successifs ou une acidification de la solution pour des sels de types carbonates.

V.2.2.2 Dissolution et transfert au sein des grains de charbon :

Le dernier cas que nous allons considérer à ce stade de l'étude bibliographique, et conformément aux travaux de Jensen *et al.* [1, 2] est la diffusion lente dans le charbon contrôlée par un coefficient de diffusion effectif. Pour cela il est nécessaire que l'eau accède aux pores du milieu poreux et vienne solvater les sels. Il s'agit d'un problème de mouillabilité que nous ne traiterons pas ici mais qui peut notablement retarder le processus de transfert. Les résultats expérimentaux présentés à la suite montrent des processus en plusieurs étapes dont l'un très lent qui pourrait être la conséquence d'un mouillage lent et progressif des plus petits pores mais également de la diffusion lente dans une matrice complexe.

Faute de pouvoir faire une description détaillée du milieu nous ferons l'hypothèse que l'ensemble des sels sont dissout à des temps courts (pénétration rapide de l'eau) et offre ainsi une concentration moyenne de sel solubilisé au sein des pores. Ces sels vont ensuite diffuser lentement selon une loi de Fick que l'on peut apparenter à une loi du premier ordre comme l'a montré Villiermaux dans [7,8]. Cette fois-ci la cinétique de transfert n'est plus régie par la taille des cristaux de sel mais par la structure du milieu poreux support qui est ici le charbon

dont la structure alvéolaire et fibreuse conduit à une approche non isotrope de la diffusion (cf. observations au MEB).

La diffusion se fait selon la dimension la plus courte (celle mesurée par le tamisage) qui est de ce point de vue la dimension caractéristique (cf. Figure V.3). D'un point de vue formel on peut assimiler ces grains de charbon soit à des feuillets d'épaisseur e (dimension caractéristique : $d_G = 2e$) soit à des cylindres (dimension caractéristique : $d_G = 2r_c$, r_c rayon du cylindre). Faisons l'hypothèse d'un grain de charbon homogène à concentration moyenne constante (cf. Figure V.4). On fait l'hypothèse que la concentration à la surface du grain est égale à la concentration de la solution (la cinétique de transfert externe n'est pas limitante).

L'hypothèse de la pénétration rapide de l'eau dans le grain de charbon conduit à son corollaire que les sels solubles sont rapidement mis en solution dans la matrice solide. Ce qui diffuse au sein de la matrice ce sont des ions en solution dans l'eau. Etant donné la forte porosité des grains de charbon (de l'ordre de 0,9), on peut faire l'hypothèse d'une concentration homogène de sels dissous au sein de la matrice. Si $M_{p,o}$ est la quantité de sel soluble (exprimé en kg), la concentration initiale de sels dissous qui baigne les pores du réseau est égale à C_o^* (exprimé en kg de sel par volume d'eau dans le grain βV_G , de masse M).

$$C_o^* = \frac{M_{p,o}}{\beta V_G} = \frac{m_o M}{\beta V_G} = \frac{m_o}{\beta} \rho_a \quad (V.19)$$

V_G est le volume de grain de charbon, β la porosité du grain de charbon, et ρ_a la densité apparente.

A travers cette relation, vraie quel que soit t , on établit la correspondance entre la concentration en sel référée à la masse de grain et la concentration dans la solution.

$$\text{Au temps } t, C^*(t) = \frac{m(t)}{\beta} \rho_a \quad (V.20)$$

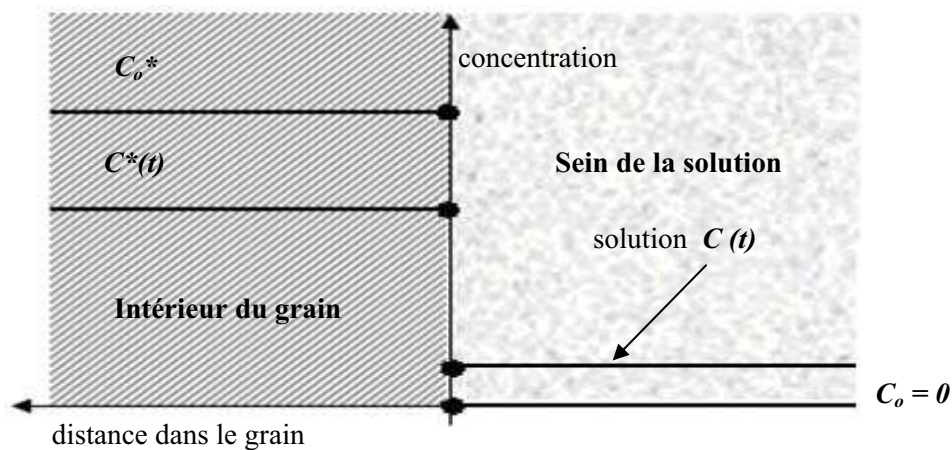


Figure V-4 : Schéma du modèle de grain de charbon homogène à concentration moyenne

Comme précédemment on peut utiliser le concept de fraction de dissolution

$$f = \frac{m(t)}{m_o} \quad (V.21)$$

mais cette fois la cinétique est contrôlée par le transfert interne dans le grain de charbon. Cette cinétique peut être approximée par une fonction du premier ordre de la forme :

$$r = k_M (C^*(t) - C(t)) \quad (V.22)$$

Où r est le débit de transfert (exprimé en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), et k_M un coefficient de transfert global. Le moteur du transfert est ici l'écart de concentration entre l'eau des pores du charbon et l'eau de la solution dans laquelle baignent les grains.

Un bilan massique sur le système grains-solution conduit à définir l'évolution temporelle du taux de dissolution (transfert vers solution) sous la forme suivante :

$$X(t) = I - f = \frac{\lambda - I}{\lambda} \left(1 - e^{-t/\tau_M} \right) \quad (V.23)$$

$$\text{avec } \lambda = \frac{\rho_a}{\beta} \frac{V}{M} + I \quad (V.24)$$

λ est un paramètre opérationnel tenant compte du rapport entre le volume de solution, la masse de grain, la porosité et la masse volumique apparente des grains. t_M est le temps caractéristique, qui dépend à la fois de la cinétique de transfert par k_M et des conditions opératoires par λ .

$$t_M = \frac{I}{k_M \lambda} \quad (V.25)$$

Dans notre cas λ est largement supérieur à 1 (44 pour la paille et 39 pour le hêtre)¹⁵¹ d'où $X(t)$ se réduit à

$$X(t) = I - f = \left(1 - e^{-t/\tau_M} \right) \quad (V.26)$$

$$\text{d'où } f = e^{-t/\tau_M} \quad (V.27)$$

$$t_M = \frac{I}{k_M \lambda} = \frac{t'_M}{\lambda} \quad (V.28)$$

Le temps caractéristique global dépend du temps caractéristique de transfert du processus t'_M et des conditions expérimentales définies par λ . La démonstration complète est présentée en *annexe A-V.3*.

➤ *Calcul de t'_M pour un processus de diffusion interne*

Le calcul du temps caractéristique de transfert interne du processus s'effectue selon la relation (29)

$$t'_{Mint} = \mu_f \left(\frac{l^2}{D_e} \right) \quad (V.29)$$

¹⁵¹ Calculs effectués en prenant en compte une masse volumique apparente des charbons de paille et de hêtre de 190 et 170 kg.m^{-3} respectivement. La porosité des deux charbons est de 0,89. Le volume de la solution est de 200ml, et la masse de charbon est de 1g (il s'agit des valeurs relatives aux conditions opératoire).

avec D_e coefficient de transfert effectif en milieu poreux connecté, et μ_f le facteur de forme. Dans notre cas D_e tient compte de l'anisotropie du milieu et de la constitution cellulaire de la particule. La diffusion se fait d'alvéoles en alvéoles à travers des membranes de charbon plus ou moins poreuse (cf. Figure V.5). D_e ne peut se calculer a priori, et sera une conséquence du calcul à partir de la valeur de t'_{Mint} optimisée sur les courbes expérimentales.

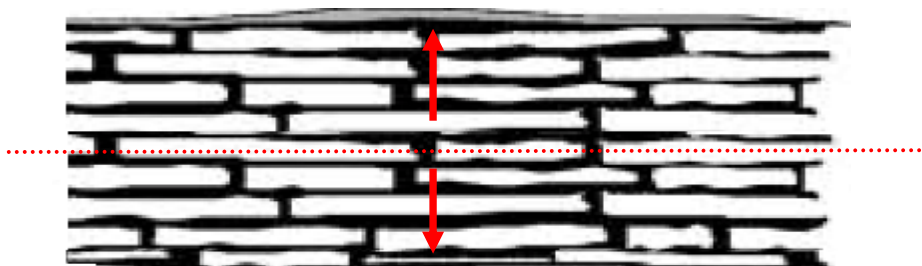


Figure V-5 : Représentation d'une diffusion des ions, d'alvéoles en alvéoles au travers d'une membrane de charbon

Tableau V-1 : Caractéristiques des charbons et coefficient de diffusion effectif

Particule de charbons	Facteur de forme μ_f [9]	Longueur caractéristique l	Coefficient de diffusion effectif donné pour le potassium D_e ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [1]	Coefficient de diffusion moléculaire de l'eau D_m ($10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Feuillets	1/3	épaisseur $e = d_G/2$	1,1 à 8,4	1,0
Cylindres « infinis »	1/2	$d_G/4$		

V.2.2.3 Conclusions

Selon les conditions opératoires et la nature des sels des échantillons de charbons, le transfert des sels solubles peut être gouverné par des processus de transfert interne, externe, ou encore une dissolution en surface des charbons. Le régime de transfert peut être précisé par le calcul de temps caractéristiques, qui reposent sur l'écriture découplée des processus chimiques et physiques. Les principaux temps caractéristiques associés aux transferts des sels sont présentés dans le Tableau V.2.

Le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau D_m est donné dans le tableau V.1. Le coefficient de diffusion effectif D_e est celui annoncé par Jensen *et al.* [1]. Les propriétés des charbons ont également été considérées pour le calcul (cf. calcul des différents λ).

Tableau V-2 : Ordre de grandeur des différents temps caractéristiques associés aux transferts des sels entre un solide (sels, grains de charbons) et une phase liquide (eau)

	$d_p 10^{-6}$ (m)	$d_G 10^{-6}$ (m)	t_{de} (s)	$t_{Mint \text{ cylindre}}$ (s)	$t_{Mint \text{ feuillet}}$ (s)
Charbon de paille	1 – 10	40	0,02 – 0,2	0,1 – 1,0	0,4 – 2,8
	1 – 10	500	0,25 – 2,5	21 – 161	56 – 430
Charbon de hêtre	1 – 10	40	0,02 – 0,2	0,2 – 1,2	0,4 – 3,1
	1 – 10	500	0,25 – 2,5	24 – 182	64 – 486

Les ordres de grandeurs théoriques des temps caractéristiques montrent que la vitesse de dissolution (transfert) des sels en surface est de l'ordre inférieur à la seconde, très rapide par rapport aux phénomènes de dissolution/diffusion au sein des grains de charbons.

En conclusion de cette revue, on peut faire l'hypothèse qu'au moins deux processus gouvernent le transfert des sels minéraux sous forme d'ions dissous vers la phase aqueuse :

- Un processus rapide de dissolution des particules de surface qui pour des diamètres de particules de quelques microns est de l'ordre de la seconde.
- Un processus lent qui dépend d'un coefficient de diffusion interne effectif à travers le réseau poreux du charbon et dont le temps caractéristique peut aller de quelques dizaines de secondes à plusieurs centaines de seconde suivant le positionnement dans la structure poreuse et l'état de cette structure.

On ne peut exclure que le processus de diffusion interne soit multiple et complexe vu la structure anisotrope des charbons.

Globalement l'approche théorique conduit à des courbes de taux de dissolution de la forme:

$$f = 1 - X = (1 - X_D) e^{-t/\tau_{De}} + (X_F - X_D) e^{-t/\tau_M} + (1 - X_F) \quad (\text{V.30})$$

avec X_D : fraction soluble en surface, et X_F : fraction final de dissolution

Les temps τ_{De} et τ_M peuvent être déterminés par ajustement de cette fonction sur les points expérimentaux obtenus dans un réacteur fermé.

La fréquence des mesures réalisables dans les premiers instants est trop faible pour pouvoir aller au-delà d'une majoration du temps caractéristique du processus de dissolution de surface. C'est cette relation qui nous servira par la suite pour caractériser les mesures expérimentales.

V.3 Approche expérimentale

V.3.1 Démarche suivie

Le solide considéré dans cette étude est du charbon de pyrolyse (c.-à-d. charbons produits en LF à 500°C à partir de bois de hêtre, ou de paille de blé). La phase liquide est constituée d'eau déionisée qui permet après filtration un passage direct à l'ICP. Il eut été évidemment intéressant d'étudier le transfert dans l'huile de pyrolyse. Toutefois, plusieurs obstacles ont empêché cette utilisation:

- Il faudrait tout d'abord mettre les charbons en contact avec une huile de pyrolyse qui serait vierge de tous résidus insolubles. Il n'est pas aisé de trouver ce type d'huile.
- La filtration, sans solvant complémentaire, aurait été difficile.

L'étape de minéralisation nous aurait probablement posé problème étant donné que les quantités de charbon et d'huile prélevées sont faibles. Le risque ici est de se retrouver avec très peu de cendres après calcination du filtrat.

Une méthode expérimentale a été mise en place afin de minimiser le temps de contact pour cibler des essais avec des temps courts (de l'ordre de quelques minutes). Nous avons ainsi réalisé de petits prélèvements à différents temps avec une seringue filtrante.

Dans un second temps, après dosage des solutions filtrées, une étape de caractérisation du comportement observé a été initiée à partir des résultats des différentes extractions des espèces inorganiques issues du charbon vers la phase liquide.

V.3.2 Déroulement d'une expérience : mode opératoire

Au temps t_0 , une masse $M_{o\ char}$ d'environ 1g de charbons de pyrolyse, calibré par tamisage, de diamètre moyen d_G , est mélangée rapidement (une dizaine de secondes) dans

une fiole contenant un volume initial V_o d'eau déionisée de 200 ml. L'agitation est réalisée à l'aide d'un barreau magnétique tournant à 1200 rpm, et la durée de l'expérience est de l'ordre de 5 heures (18000 s). L'agitation est maintenue tout au long de l'expérience. La température ambiante est de 22°C.

Des prélèvements de 1 ml sont réalisés à des temps rapprochés (2 à 5min) dans la première heure puis toutes les 30 min. La seringue utilisée possède à son extrémité une membrane en nylon (diamètres de pores de 0,20 et 0,45 μm suivant les expériences), et permet des temps de prélèvement rapide (de l'ordre d'une dizaine de secondes). Une vingtaine de prélèvements ont au maximum été réalisés soit 20ml, ce qui modifie le volume initial de la solution de moins de 10%.

La masse de charbon piégé dans la membrane filtrante et sur les parois de la seringue est mesurée par différence de pesée après séchage. Les filtrats récupérés aux différents temps de prélèvements sont ensuite acidifiés¹⁵² par ajout de 2 μl d'acide nitrique pour analyse avant passage des solutions en ICP.

A la fin de l'expérience on récupère la masse de charbon restante $M_{F\text{ char}}$ dans la fiole. Cette masse est obtenue après filtration de la solution au moyen d'un Büchner, d'une pompe à vide et de filtres sans cendres¹⁵³. Après filtration le gâteau de charbon formé est séché à l'air pendant un quart d'heure puis placé à l'étuve à 100°C pendant trois heures. Le gâteau récupéré est placé dans un dessiccateur jusqu'à refroidissement puis pesé.

La Figure V.6 présente le principe de la procédure expérimentale de l'évolution temporelle de la teneur en inorganiques dans les solutions produites.

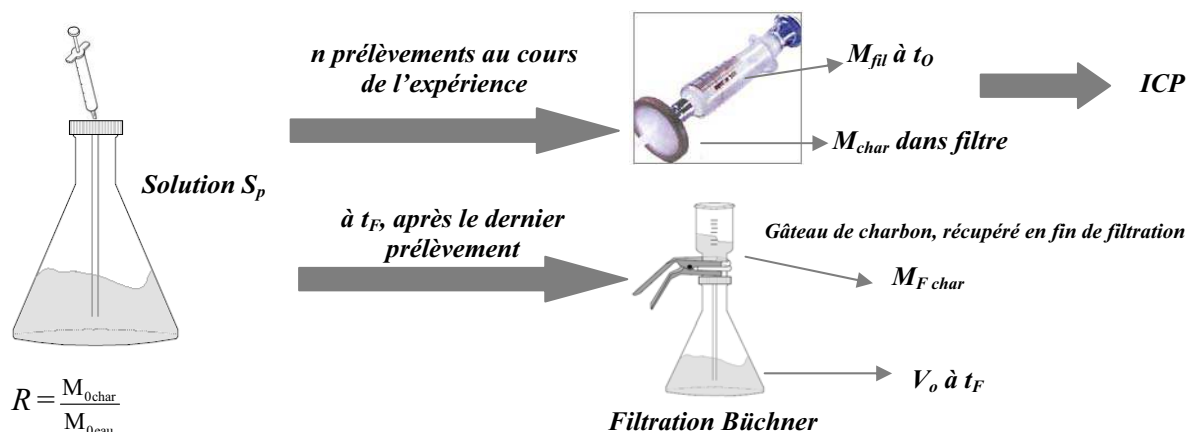


Figure V-6 : Principe de la procédure expérimentale

Des bilans de matière charbon et eau ont été réalisés pour chaque essai en se basant notamment sur les masses de charbons prélevées, et de filtrat récupéré.

Deux types de charbon ont été testés : charbons de pyrolyse de bois de hêtre et de paille de blé. Ces charbons ont été produits dans les conditions répertoriées dans le Tableau V.3.

¹⁵² Etape nécessaire avant passage en ICP. Acide utilisé : HNO_3 1N pour analyse.

¹⁵³ Filtres en membrane nylon Cat N° 7404-004 Whatman®. Le diamètre des pores du filtre sont de 0,45 μm .

Tableau V-3 : Conditions opératoires en lit fluidisé

Référence	Biomasse	Q_{N_2} (Nm ³ /h)	Q_{bio} (kg/h)	Température LF (°C)	τ_{vap}^{154} (s)	Durée de l'expérience (min)	t_{EHP} (%)	t_{CHP} (%)	Θ (%)
IH1	Hêtre	2	1,3	495 ± 2	1,3	157	31	0,08	0,25
IP3	Paille	2,4	0,3	505 ± 1	1,1	636	26	1,30	5

Θ est défini comme étant le rapport entre la teneur en insolubles (résidus de charbons) présents au sein de l'huile de pyrolyse t_{CHP} rapportée à la teneur en eau contenue dans l'huile de pyrolyse t_{EHP} .

V.3.3 Caractérisation des essais expérimentaux

Les huiles de pyrolyse produites dans le réacteur de pyrolyse rapide en lit fluidisé présentent des résidus insolubles (fines de charbons) de différentes tailles. La granulométrie de ces fines de charbons pouvant aller du μm au mm, nous avons pris la décision de travailler à différentes classes granulométriques, représentatives de l'ensemble de la population des particules de charbons, afin d'évaluer l'impact de la granulométrie des charbons en termes d'extraction d'inorganiques j depuis le charbon vers la solution d'eau déionisée.

V.3.3.1 Données expérimentales des essais réalisés

Essais : E(10) et E(11)

La dimension transversale des particules d_G (cf. Figure V.3) a été définie à partir du diamètre de coupure d_{50} des cyclones séparateurs qui est de l'ordre de 3 à 7 μm (essais E(10) et E(11)). Seuls les charbons de paille ont été tamisés à l'aide d'un tamis de 10 μm .

Essais : E(1) à E(8)

Après avoir tamisé la totalité des charbons aux différentes classes granulométriques (cf. annexe A-V.4), nous avons récupéré des masses de charbons de pyrolyse de hêtre et de paille plus ou moins importantes selon la classe considérée.

Rappelons que le rapport $R = \text{masse de charbon (g)} / \text{masse d'eau (g)}$ est de 0,5% (m/m). A partir des masses de charbons récupérées, et en respectant le rapport R , nous avons pu déterminer le nombre d'essais à réaliser.

L'ensemble des essais sont dénommés dans le tableau V.4, le détail se trouve en annexe A-V.5.

Tableau V-4 : Caractéristiques des tous les essais réalisés

Essais	Charbons	d_G (μm)	$M_{0 \text{ char}}$ (g)	$M_{f \text{ char}}$ (g)	Masse de V_o (g)	Masse de V_o à t_F (g)	V de prélèvement (ml)
E(10)	Paille	≤ 10	1,0300	1,0170	196,10	202,10	5
E(11)	Paille	≤ 10	1,0176	0,9926	198,10	193,60	5
E(1)	Paille	100 - 400	1,0113	0,9502	201,49	213,33	1
E(2)	Paille	100 - 400	1,1006	0,8911	201,93	201,54	1
E(3)	Paille	40 - 80	1,0287	0,9798	201,96	219,41	1
E(4)	Paille	40 - 80	1,0577	0,8207	201,64	194,92	1
E(5)	Hêtre	100 - 400	1,0355	0,9495	200,36	215,84	1
E(6)	Hêtre	100 - 400	1,0560	1,0100	200,34	225,94	1
E(7)	Paille	≤ 40	0,7033	0,6883	142,54	145,20	1
E(8)	Hêtre	40 - 80	0,9599	0,9469	192,69	188,88	1

¹⁵⁴ Il s'agit du temps de séjour des vapeurs de pyrolyse défini entre le freeboard du LF et l'entrée de la zone de condensation.

V.3.3.2 Bilans de matière

Sur l'ensemble des essais réalisés, les bilans de matière pour le charbon bouclent entre 97 et 139 % (m/m %) ce qui est globalement correct compte tenu du fait que les quantités de charbons mises en jeu sont relativement faibles. Les bilans de matière obtenus pour l'eau bouclent entre 98 et 113% (%. massique) (cf. annexe A-V.5). Sur la base de ces résultats satisfaisants, nous pouvons valider notre procédure opératoire. Par la suite, nous avons analysé par ICP les différentes solutions prélevées au cours du temps. Nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur l'évolution temporelle de la teneur en inorganiques dans les liquides, puis nous avons vérifié dans un second temps si les solutions présentent aux temps infinis¹⁵⁵ des teneurs en inorganiques comparables à celles des huiles de pyrolyse. Cette indication nous permettra, a priori, de valider cette méthode expérimentale basée sur un transfert entre charbon de pyrolyse et l'eau.

V.4 Résultats des expériences

Suite aux différents dosages effectués, nous avons exprimé les résultats obtenus dans un premier temps en termes de concentration en inorganiques dans la solution, puis nous avons rapporté ces résultats à la concentration massique d'inorganiques initialement présents dans le charbon en fonction du temps.

V.4.1 Représentation en termes de concentration en inorganiques dans la solution

Les concentrations en éléments alcalins et alcalino-terreux varient notablement en fonction du temps. Les solutions au contact de charbons de paille de blé se différencient de celles au contact de charbons de bois (E5, E6 et E8), les concentrations des différents éléments variant beaucoup plus fortement (facteur 4 à 12 pour K, et 2 à 3 pour Ca). Les courbes des Figures V.7 (a, b, c) mettent en évidence une dissolution réduite du calcium et du magnésium dont les sels sont connus pour être peu solubles gouvernée par leur produit de solubilité.

Les profils de concentrations obtenus pour le potassium se distinguent de ceux obtenus pour les alcalino-terreux, notamment par une forte augmentation de la concentration en potassium dans la solution dès le premier point de mesure aux alentours de 40s, suivi d'une augmentation de la concentration en élément K plus lente. En revanche, la concentration en calcium et magnésium ne présente pas ce relargage rapide, la concentration augmentant de manière régulière au cours du temps, accompagné d'un processus de stabilisation progressif. Ces derniers résultats appuient le fait que la diffusion des alcalino-terreux est régie par un écart à l'équilibre, ce qui n'est pas le cas du potassium (cf. paragraphe V.2.2.2).

La concentration mesurée dans la solution S augmente avec la diminution du diamètre transversal des grains de charbons d_G . Toutefois, pour les fines particules ($d_G < 40\mu\text{m}$) on observe une tendance différente. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) des charbons de cette dernière classe granulométrique (essais E7, E10, E11) ont révélé la présence de grains de charbons de $500\mu\text{m}$, assimilés à des cylindres. D'un point de vue structural, les charbons de paille et hêtre présentent tous deux des fibres issues de la biomasse, et autres vaisseaux d'aspects alvéolaires qui ne sont pas répartis uniformément dans la masse de charbon. Le transfert de matière inorganique est fonction de l'orientation des fibres, ce qui aurait tendance à affecter le transfert lorsque les grains sont en contact avec l'eau. Il convient d'être prudent sur la représentativité des valeurs obtenues pour ces fines particules de charbons.

¹⁵⁵ Temps de prélèvement finaux (t_f) pour lesquels on considère que la teneur en inorganiques dans la solution n'évolue plus.

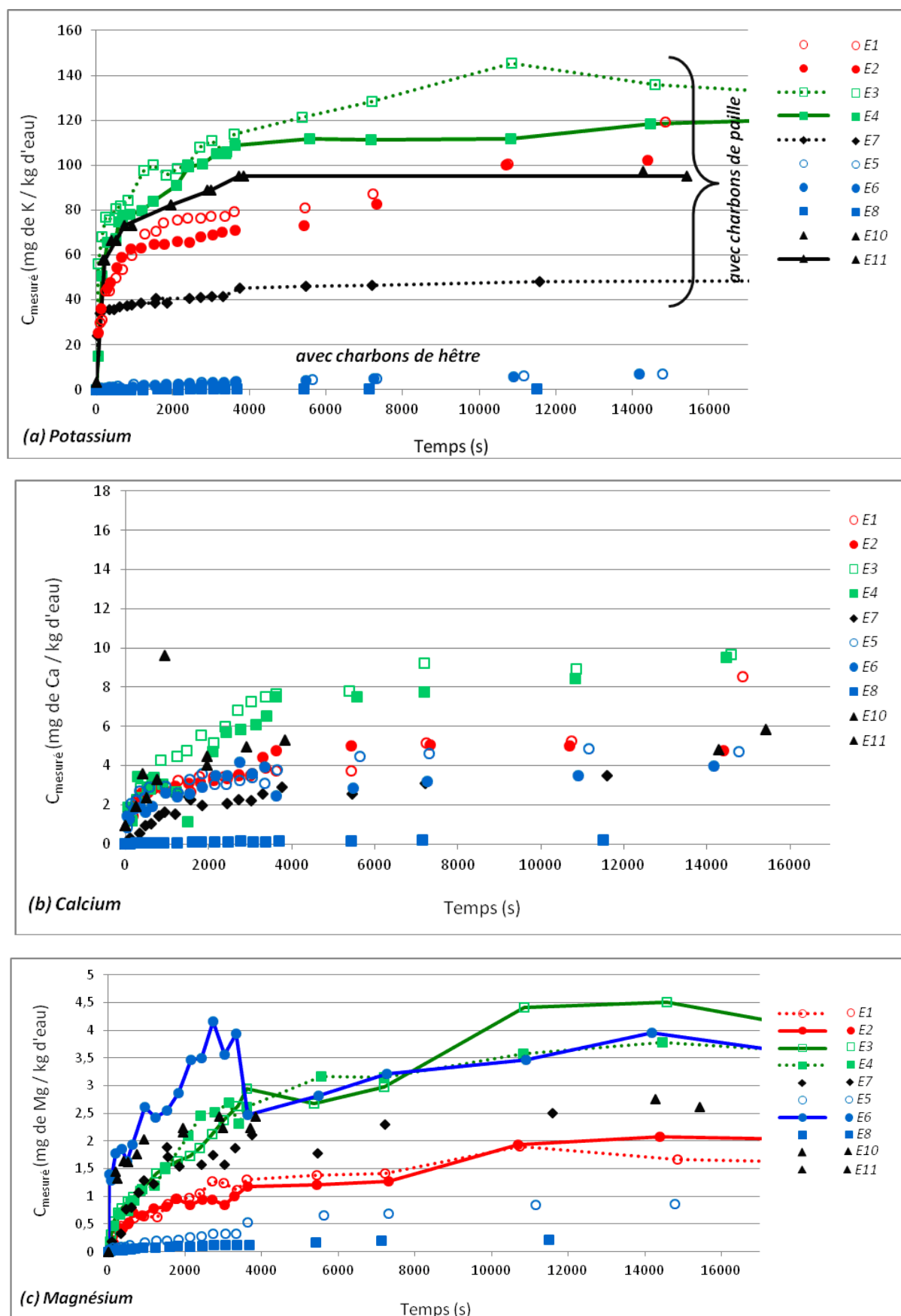


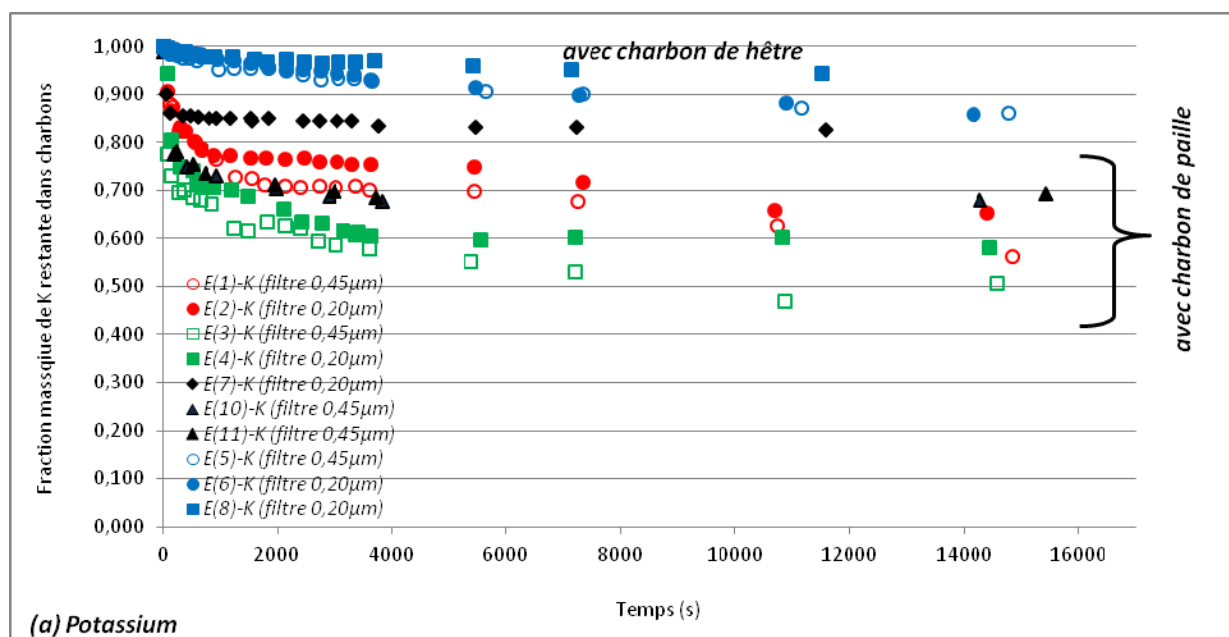
Figure V-7 (a, b, c): Concentration des éléments alcalins et alcalino-terreux en solution au cours du temps

V.4.2 Représentation en termes de fraction massique résiduelle de sels minéraux initialement présents dans les charbons

Les résultats expérimentaux montrent une évolution des valeurs de concentrations des éléments selon des profils similaires. Deux zones remarquables se dégagent de ces Figures V.8 (a, b, c). La première zone est caractérisée par une forte pente initiale dans le cas du potassium, en revanche pour les alcalino-terreux cette pente est plus faible. Cette étape 1 peut être attribuée à la dissolution rapide des sels solubles de potassium qui se trouvent en surface des particules de charbons. Une seconde zone est observée à partir de $t > 100$ secondes (étape 2), elle est caractérisée par une décroissance de forme exponentielle. Lors de cette étape les sels de potassium sont extraits des charbons de manière lente et régulière au cours du temps. L'eau pénètre les pores des charbons et permet la dissolution et le transfert des sels vers la solution. Les profils des courbes obtenus dans le cadre de notre étude sont en accord avec ceux présentés par [1, 2].

Les courbes figures V.8 (a, b, c) montrent que les éléments considérés sont difficilement extraits des charbons de bois de hêtre. À titre de comparaison, au bout de quatre heures de lixiviation on extrait trois fois plus de potassium, et près de deux fois plus d'alcalino-terreux avec des charbons de paille. On extrait la moitié du potassium présent dans les charbons de paille des essais E3 et E4 ($40\mu\text{m} < d_G < 80\mu\text{m}$), pour les plus gros grains de charbons de paille entre 30 et 40% du potassium (essais E1 et E2). Avec les charbons de hêtre environ 15% du potassium sont extraits au bout de quatre heures. D'un point de vue quantitatif, les alcalino-terreux restent faiblement extraits des charbons de paille et hêtre ($10 \pm 3\%$). Le potassium est extrait entre 15 et 50%, respectivement pour les charbons de bois et paille.

Les essais ont été conduits à l'aide de filtres présentant deux tailles de pores différentes: 0,45 et 0,20 μm . L'influence de la taille des pores des filtres ne dégage pas de tendance très claire. On peut juste constater que, pour les essais conduits avec des filtrations à 0,20 μm , plus de particules submicroniques sont retenues se traduisant par une différence de coloration des filtrats. On constate globalement une extraction plus prononcée pour les charbons de faibles diamètres de particules, aussi bien le hêtre que pour la paille.



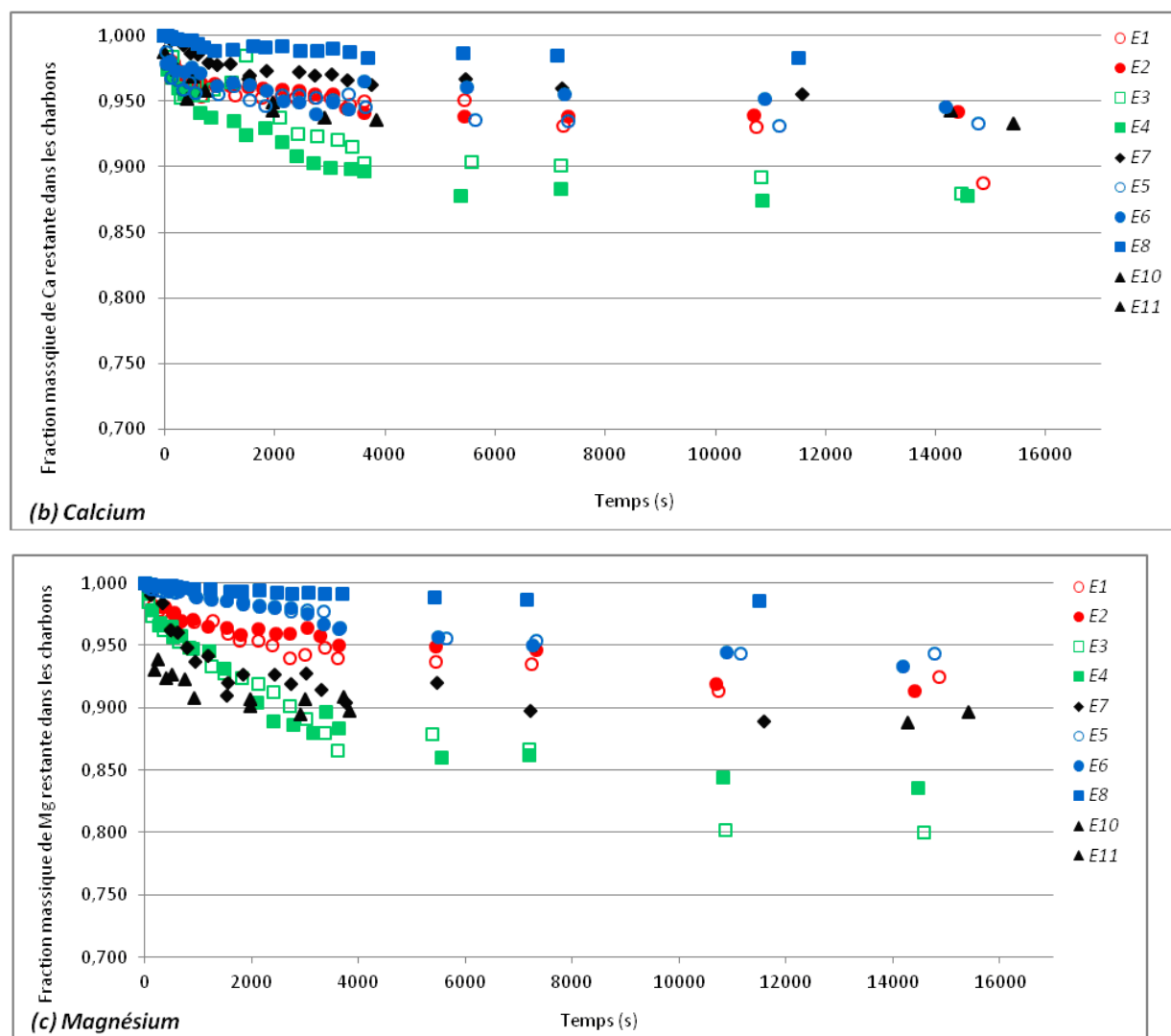


Figure V-8 (a, b, c) : Résultats expérimentaux des fractions massiques résiduelles d'éléments restant dans les charbons de pyrolyse de paille et hêtre (pour les deux courbes alcalino-terreux, échelle Y de 0.70 à 1)

V.5 Modélisation des comportements observés

Après avoir vérifié que nous sommes bien en présence de branches de courbe exponentielles, nous allons ajuster le modèle défini au paragraphe V.2.2.3 sur les points expérimentaux du potassium c'est-à-dire chercher les couples de paramètres (t_{De} , t_M) et (f_D , f_F) optimaux qui permettent d'ajuster au mieux le modèle aux résultats expérimentaux. Pour cela nous allons utiliser une approche de modélisation numérique à l'aide du logiciel Regressi[®].

Regressi[®] est un logiciel de traitement de données et de simulation. La résolution numérique est effectuée au moyen d'un solveur intégré. L'ajustement du modèle théorique aux points expérimentaux est réalisé en cherchant à minimiser la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et la courbe modèle. Les paramètres trouvés sont regroupés en annexe A-V.6. Un exemple d'ajustement est donné sur les Figures V.9 (a, b, c) qui présentent les résultats théoriques et expérimentaux pour l'essai E1.

L'accord entre les résultats de l'approche numérique avec les données expérimentales est remarquable et témoigne de la validité de l'approche de modélisation du transfert des sels

minéraux entre la particule de charbon et le milieu liquide homogène. Les écarts entre l'expérience et le modèle sont de l'ordre de 1 % pour les sels de K et entre 0,6 et 0,7 %¹⁵⁶ pour les sels alcalino-terreux. Les valeurs des temps caractéristiques calculés à partir des temps ajustés pour le potassium sont présentées au tableau V.5. Elles mènent aux constatations suivantes :

Les valeurs des temps caractéristiques t_{De} , déduits de la phase initiale de dissolution sont significativement supérieures aux valeurs calculées théoriquement. Cela indique que le processus très rapide (étape 1) ne peut être caractérisé dans le cadre du protocole expérimental choisi. Les sels présents en surface des charbons se retrouvent instantanément dans la phase liquide. Il nous a été impossible d'effectuer des mesures expérimentales à des temps inférieurs à la minute or le temps caractéristique du processus est de l'ordre de la seconde. La mesure pour les différents charbons est de l'ordre de 1 à 2 min indiquant simplement le temps du premier point mesuré.

Les valeurs des temps caractéristiques de transfert t_M sont plus intéressantes. Elles varient en fonction du diamètre moyen des grains de charbons d_G . En utilisant la relation (29) on peut remonter à la valeur d'un coefficient de diffusion effectif qui montre que plus les grains de charbons sont petits, plus D_e est faible (la diffusion se fait difficilement) (cf. Figure V.10) quel que soit l'élément considéré. Ceci peut s'expliquer par la structure fibreuse des grains de charbon. Les grains de grandes tailles présentent une structure très poreuse faite de membranes et de pores de grande taille. Au contraire les petits grains de charbon ne sont que des résidus de ces membranes dans lesquelles les sels sont plus fortement piégés. Il n'y a plus de pores de grandes tailles facilitant le transport (observation au MEB). Par ailleurs le caractère hydrophobe des charbons fait que l'eau a de la peine à pénétrer les pores de petites tailles. La diffusion devient alors difficile (caractérisé par un coefficient D_e de l'ordre de 10^{-14}). En revanche, plus le diamètre de grain d_G est grand, plus les grains sont poreux, ce qui va favoriser la diffusion des sels (D_e de l'ordre de 10^{-12}).

Globalement, les charbons de paille présentent des coefficients D_e plus élevés que ceux des charbons de bois, en particulier pour le potassium et le calcium. Le calcul de D_e a été fait dans le cas d'un feuillet. Les remarques précédemment énoncées s'appliquent également dans le cas d'un coefficient D_e pour une géométrie de charbons type cylindre (le rapport D_e (cylindre)/ D_e (feuillet) = 3/8). Les calculs des coefficients de diffusion effectif D_e (qui sont compris entre 10^{-12} et 10^{-15} m².s⁻¹), sont comparables aux valeurs soutenues par Jensen *et al.* [1] (1,1 à 8,4 10^{-12} m².s⁻¹).

¹⁵⁶ % sur f

Tableau V-5 : Valeurs des différents temps caractéristiques : cas des sels de potassium

Nature des charbons de pyrolyse	Ei	d_G (μm)	t_{De} expérimental (s)	t_{De} théorique (s)	t_M expérimental (s)	D_e expérimental (m^2/s)
						Coefficient de diffusion effective
						feuillets
Paille de blé	E10	≤ 10	69 ± 63	$\leq 0,1$	1440 ± 1080	$8.70\text{E-}15$
	E11		81 ± 0		1080	$1.20\text{E-}14$
	E7	≤ 40	36 ± 4	$\leq 0,4$	5760 ± 3960	$3.50\text{E-}14$
	E3	40 – 80	54 ± 16	$\leq 0,8$	5400 ± 2880	$9.35\text{E-}14$
	E4		128 ± 48		2160 ± 720	$2.32\text{E-}13$
	E1	100 – 400	136 ± 76	0,1 – 4,0	2160 ± 1080	$4.94\text{E-}12$
	E2		160 ± 68		2160	$4.94\text{E-}12$
Bois de hêtre	E8	40 – 80	326 ± 260	$\leq 0,8$	20160	$2.50\text{E-}14$
	E5	100 – 400	201 ± 170	0,1 – 4,0	10080 ± 7200	$1.06\text{E-}12$
	E6		542 ± 0		6840 ± 2160	$1.54\text{E-}12$

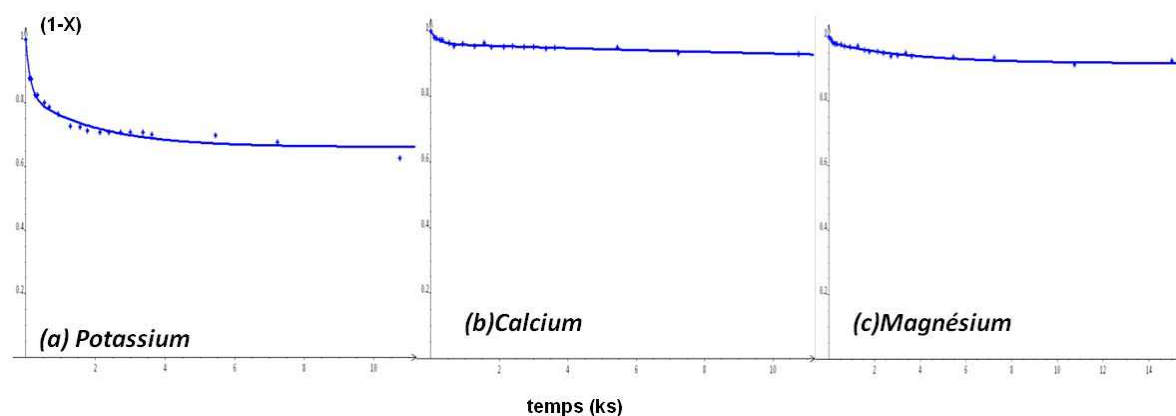


Figure V-9 (a, b, c): Résultats théoriques et expérimentaux des fractions massiques f d'éléments alcalino-terreux et alcalin restantes dans les charbons de pyrolyse au du temps (exprimé en ks). Il s'agit ici de l'essai E1 (paille)

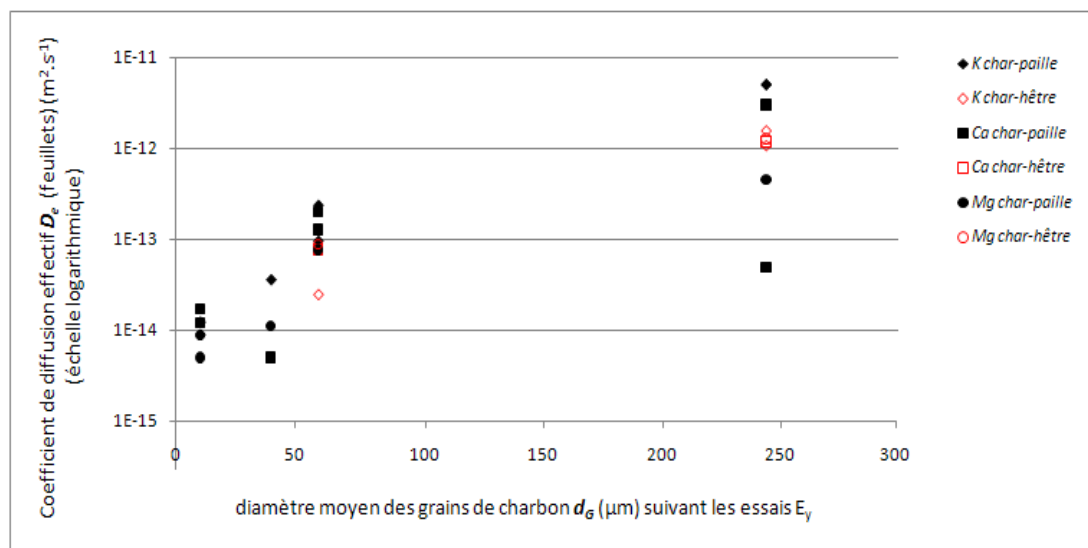


Figure V-10 : Variation du coefficient de diffusion effectif en fonction du diamètre moyen des grains de charbon, pour un élément donné (échelle logarithmique pour D_e)

V.6 Comparaison des transferts des sels minéraux dans eau et dans huile de pyrolyse

Pour chaque élément, nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction des éléments depuis le charbon vers l'eau au cours du temps à l'extraction des mêmes éléments au cours du stockage d'huiles de pyrolyse produite à 500°C. Cette étude a été conduite en utilisant une huile de pyrolyse de paille de blé (essai IP3), ainsi qu'une huile de pyrolyse de hêtre (essai IH1). Ces huiles ont été stockées dans une chambre froide (6 à 7°C) pendant plusieurs mois; deux prélèvements (4 jours et 6 mois) ont été effectués pour l'huile de paille, un seul pour celle de hêtre (4 jours). Des échantillons d'huile de pyrolyse ont été prélevés, et filtrés selon la procédure décrite au Chapitre II. Les filtrats récupérés ont été dosés par ICP, les résultats obtenus pour la paille sont comparés sur la base des résultats des travaux d'Agblevor et al. 1996 (uniquement pour le potassium) qui ont réalisé une étude sur le vieillissement des huiles de pyrolyse de switchgrass¹⁵⁷, similaire à la nôtre, sur une période de 1 mois. Les résultats obtenus pour la paille sont présentés sur les Figures V.11 (a, b, c).

D'un point de vue quantitatif, nous pouvons noter que l'extraction du potassium depuis les charbons vers l'huile de pyrolyse de paille varie globalement de 20% au cours des 6 mois de stockage, ainsi que pour l'étude d'Agblevor¹⁵⁸ [9]. A titre d'exemple, cette extraction est de l'ordre de 10% pour le calcium et d'environ 3% pour le magnésium. Ces résultats pourraient s'expliquer par une agglomération des fines de charbons qui pourraient avoir lieu au cours du stockage. Cette agglomération des particules forme des conglomerats d'insolubles qui seraient retenus par le filtre après filtration des huiles.

¹⁵⁷ Les huiles de pyrolyse de switchgrass ont été filtrées à l'aide de filtre de 10-15 μm.

¹⁵⁸ La fraction d'inorganiques extraite dans les charbons est calculée en tenant compte de la teneur en insolubles dans les huiles de pyrolyse, du volume d'huile prélevé, de la concentration en inorganique dans le charbon à t_0 et la concentration en inorganique dans l'huile de pyrolyse. Nous faisons l'hypothèse que la teneur en insolubles dans les huiles ex-switchgrass d'Agblevor est identique à celle de nos huiles ex-paille essai IP3 (1,3 % m/m), car cette donnée n'est pas indiquée dans la publication. De même que la donnée sur la masse d'huile prélevée pour le dosage ICP. Nous avons pris 10g, d'après le protocole de minéralisation paru au chapitre II. La fraction extraite d'inorganique est calculée à partir de la relation suivante : (masse d'inorganique dans le charbon à t_0 – la concentration en inorganique dans l'huile de pyrolyse que multiplie le volume d'huile prélevé) le tout rapporté à la masse d'inorganique dans le charbon à t_0 .

L'extraction des inorganiques dans les huiles de pyrolyse est moins importante que dans l'eau, quelle que soit l'inorganique mis en jeu. Ce phénomène observé pourrait s'expliquer de la manière suivante : au moment de la pyrolyse, les inorganiques initialement présents sous forme de sels dans la biomasse, se retrouvent sous forme de dépôts de sels en surface des charbons de pyrolyse produits. Il n'est pas exclu qu'au moment de la formation des vapeurs de pyrolyse, un film ou des gouttelettes recouvrent la surface des charbons et à fortiori les sels. Cette hypothèse peut être toutefois controversée par la taille des particules de charbons qui sont généralement plus grosses que les particules submicroniques des gouttelettes aérosols.

Une autre hypothèse consiste à dire qu'au moment de la condensation des vapeurs de pyrolyse, les fines particules de charbons, non retenues lors de la séparation gaz/solide, constituent des noyaux de condensation où les vapeurs les plus lourdes s'y condensent. Un point notable est le fractionnement des huiles, qui nous a permis de voir que la fraction d'huile légère (**F2** cf. Chapitre III) été essentiellement composé d'eau (plus de 70%), et présente une teneur en insolubles nulle, les fractions aérosols (**F3**) et huile lourde (**F1**) contenant très peu d'eau, et des teneurs en insolubles importantes.

La connaissance de la nature chimique de la surface des charbons est essentielle pour comprendre le transfert de certains composés inorganiques au contact d'une solution aqueuse. La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (on parle de surface propre) soit hydrophile quand la quantité d'hétéroatomes augmente. Les charbons peuvent présenter des quantités importantes de chlore, soufre et azote (reste faible par rapport à H et O). Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone ou encore lactonique qui rendent le charbon plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [10, 11]. Les liaisons à ces groupes présents en surface sont très influencées par la matrice du charbon auquel ils sont liés et par la nature des groupes voisins. Les huiles de pyrolyse présentent des fonctions acides similaires qui amplifient le caractère hydrophile des charbons. Rappelons par ailleurs que les huiles de pyrolyse peuvent être considérées comme des microémulsions dans lesquelles la phase continue est une solution aqueuse qui stabilise une phase discontinue organique.

Globalement, l'ensemble de nos résultats peuvent soutenir la thèse qui consiste à dire que le temps caractéristique de diffusion des inorganiques dans l'huile de pyrolyse serait soit inexistant, soit ralenti par la présence d'un film liquide ou gouttelette entourant les charbons. La mise en parallèle des résultats (transfert dans eau – transfert dans huile) trouverait donc réponse à partir de cette interprétation.

Les données expérimentales pour les essais conduits avec le bois, vont également dans le même sens que ceux décrits pour la paille (cf. Figures V.12 a, b, c).

La teneur en inorganiques des huiles de pyrolyse de paille reste cependant un verrou majeur si l'on souhaite utiliser cette huile dans un RFE. Il convient donc de trouver des solutions qui permettent de réduire cette teneur.

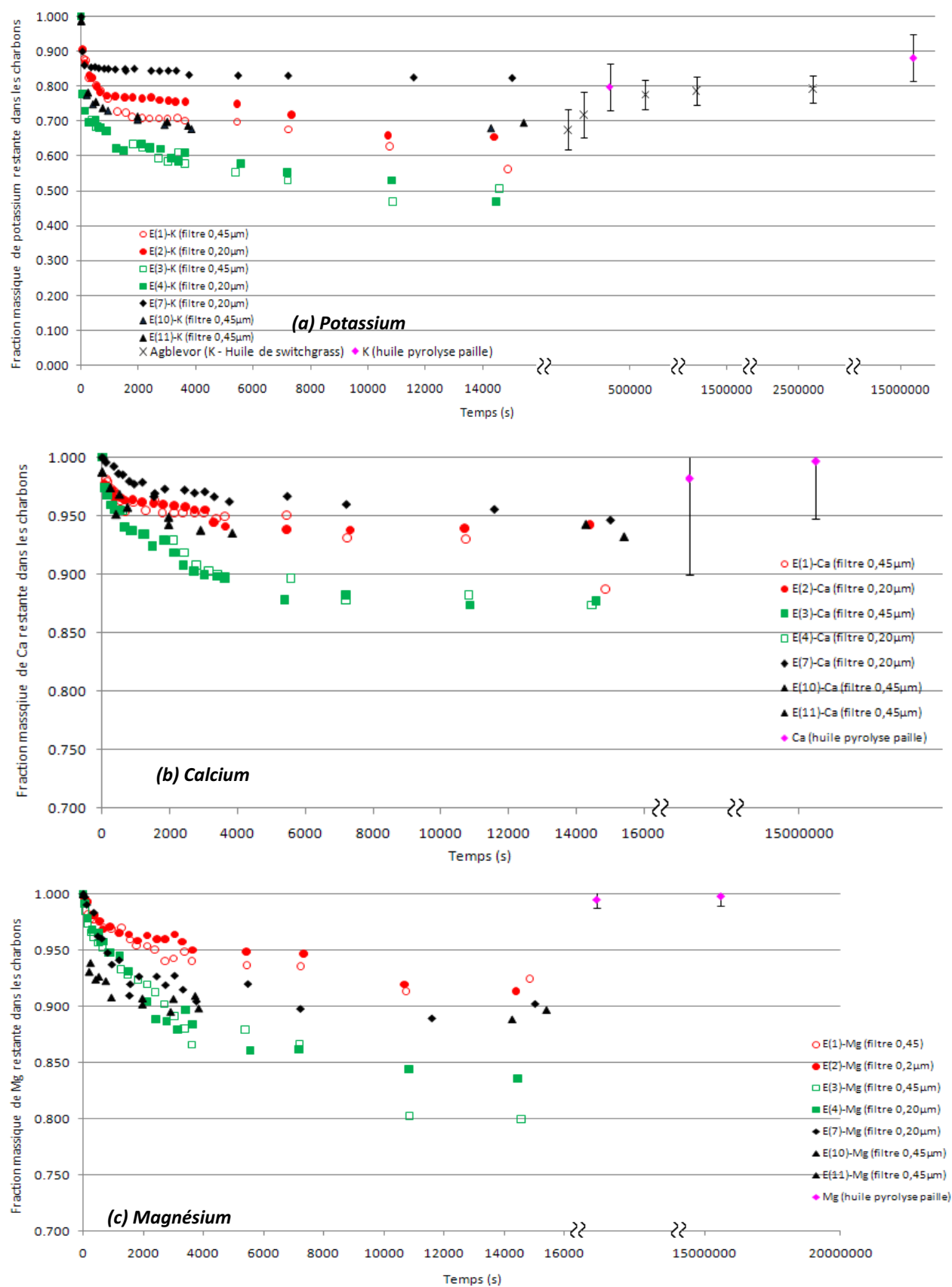


Figure V-11 (a, b, c): Fraction massique des inorganiques restants dans les charbons (résidus agricoles) dans l'huile de pyrolyse filtrée

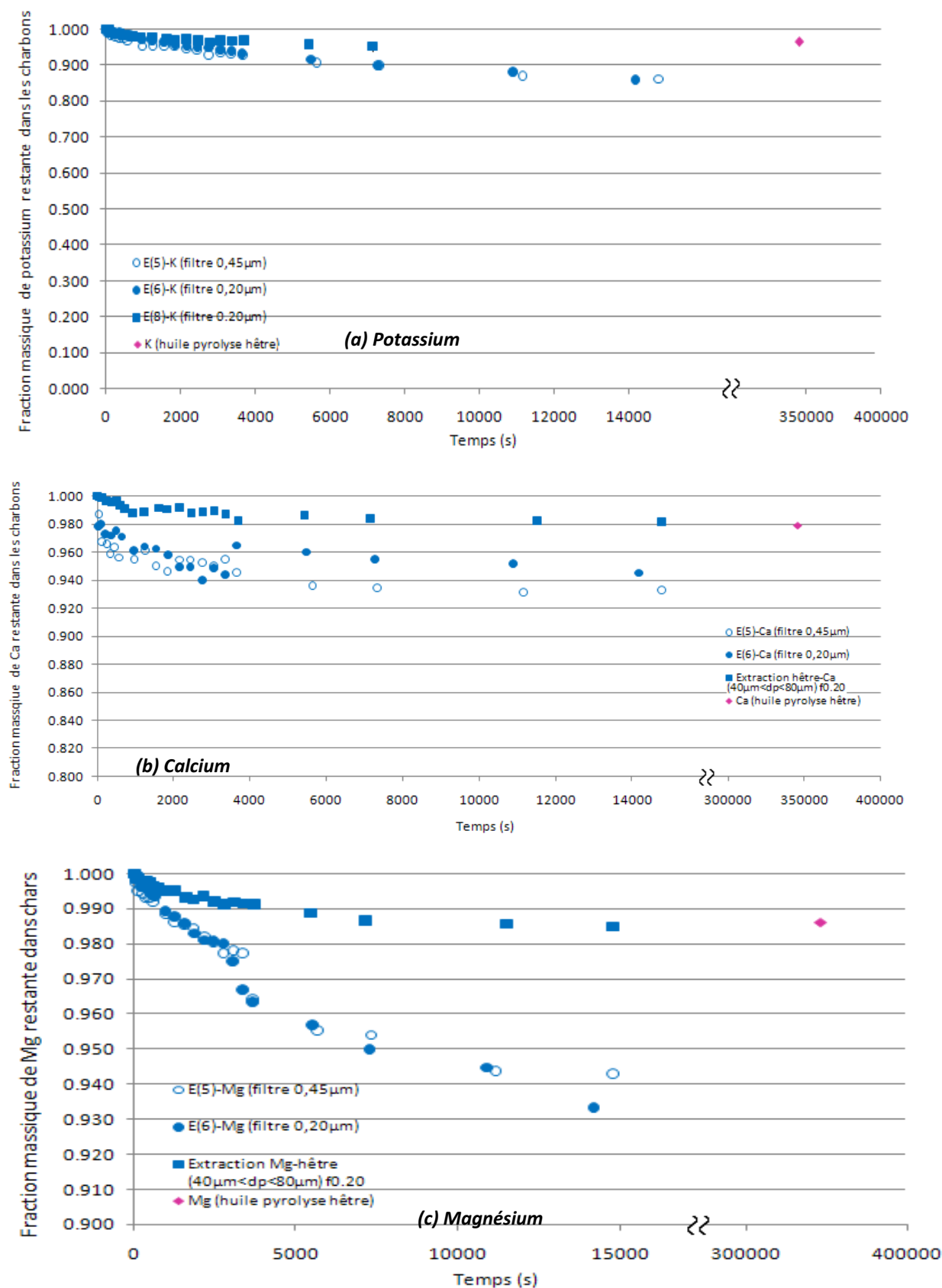


Figure V-12 (a, b, c): Fraction massique de magnésium restante dans les charbons de hêtre dans l'huile de pyrolyse filtrée

V.7 Conclusion

La question de la minimisation de la teneur en alcalins et alcalino-terreux dans les huiles de pyrolyse est un enjeu important au regard de la qualité des huiles et leur valorisation dans un RFE. Le transfert des sels minéraux entre les résidus de charbons et l'eau a été analysé pour expliquer la possibilité d'une extraction des éléments mis en jeu entre charbons présents au sein de l'huile de pyrolyse et la phase liquide.

Dans l'eau à 22°C, nous avons mis en évidence l'existence d'un transfert des sels minéraux selon deux étapes distinctes: (1) une dissolution rapide des sels minéraux cristallisés à la surface du charbon, (2) une diffusion lente des sels sous forme d'ions dissous dans l'eau. L'examen des courbes expérimentales révèle que 50 % du potassium est extrait des charbons lors de l'étape de dissolution de surface. Le potassium peut provenir des principaux sels tels que K_2SO_4 , KCl ou K_2CO_3 . Les alcalino-terreux sont faiblement extraits des charbons (de l'ordre de 10%) du fait de leur faible solubilité. Les données mettent également en avant le fait que les grosses particules de charbons entraînent une extraction moins importante des sels dans l'eau. Ces derniers résultats indiquent par ailleurs que les plus petites particules de charbons favorisent l'extraction des sels minéraux du fait de la présence d'une plus grande surface spécifique.

Un modèle théorique traduisant le transfert des éléments des sels solubles depuis le charbon vers l'eau a été mis en place. L'ajustement du modèle théorique aux points expérimentaux nous a permis d'obtenir des temps caractéristiques pour chaque étape.

Les temps caractéristiques considérés pour l'étape de dissolution des sels indiquent que cette étape est rapide (entre 10^{-2} et quelques centaines de secondes, tous éléments confondus). Il serait donc intéressant d'effectuer des prétraitements des biomasses de type lixiviation et d'étudier les conséquences sur l'extraction des sels très solubles, qui devrait être moins importante. Les temps caractéristiques obtenus pour la seconde étape sont de l'ordre de la dizaine de seconde à plusieurs heures, faisant état d'une diffusion très lente des ions dans l'eau, et certainement très partielle. Cette étape caractérise un processus de diffusion interne qui ne peut avoir lieu que si l'eau pénètre dans les grains de charbon et ensuite autorise la diffusion sous forme d'ions dissous.

La mise en parallèle des résultats obtenus avec l'eau et ceux du vieillissement des huiles de pyrolyse nous amènent à dire, preuve expérimentale à l'appui, que les sels minéraux sont plus faiblement extraits des charbons lorsque ces derniers baignent dans l'huile de pyrolyse. Ce résultat intéressant proviendrait du fait de la présence d'un éventuel film liquide ou gouttelettes aérosols qui enroberait les charbons formés au cours de la pyrolyse. Cette interprétation est à considérer avec prudence. En conséquence, elle devrait être appuyée par un modèle qui décrirait le transfert des inorganiques entre le charbon et une émulsion eau-huile. Cette perspective peut être donnée à ce travail afin d'améliorer la connaissance du transfert des inorganiques dans les huiles de pyrolyse. Toutefois, les résultats du modèle seraient difficilement vérifiables par l'expérience, notamment pour les raisons évoqués au paragraphe V.3.1. Des expériences complémentaires n'ont pu être menées en raison du cadre temporel de la thèse.

Le problème de la réduction de la teneur en alcalin et alcalino-terreux dans les huiles de pyrolyse de paille trouverait réponse en se focalisant sur une récupération rapide des huiles après production (inférieurs à quelques centaines de secondes à tout au plus). Ce temps de soutirage des huiles de pyrolyse est faible et, il paraît donc difficile d'extraire les huiles produites en aussi peu de temps à l'échelle industrielle, en particulier s'il s'agit d'un système

de condensation des vapeurs de pyrolyse par trempe directe à l'aide d'isoparV par exemple (circuit de recirculation etc...).

Nomenclature – chapitre V

Lettres latines

a	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	surface spécifique
C	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration volumique en solution
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion
d	m	diamètre
E		essai
e	m	épaisseur d'un feuillet de charbon
F		fraction d'huile de pyrolyse (F1,F2,F3)
f		fraction massique résiduelle (=1-X)
j		cation
k	$\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	constante de vitesse
	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de transfert
K_s		produit de solubilité
l'	m	tel que défini par la relation (2)
l	m	longueur caractéristique
M	kg	masse
Q	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $(\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	débit massique ou (volumique)
R	%	rapport massique charbon/eau
r	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	débit spécifique de transfert
rd	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse de dissolution
S	m^2	surface
t	s	temps
	% mass.	ou teneur (<i>ex</i> : t_{CHP})
u	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse relative
V	m^3	volume
X		taux de dissolution de consommation des particules de sels

Lettre grecque

β		porosité du grain de charbon
δ	m	épaisseur de la couche limite
Θ	%	rapport $t_{\text{CHP}} / t_{\text{EHP}}$
λ		tel que défini par la relation (24)

μ	m.kg.s^{-1}	viscosité dynamique du fluide ou facteur de forme (sans unité)
ν	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	viscosité cinématique
ρ	kg.m^{-3}	masse volumique
τ	s	temps de séjour des vapeurs condensables
Ω		quotient de saturation

Indices

<i>a ou app</i>	apparent
<i>bio</i>	biomasse
<i>char</i>	charbon
<i>CHP</i>	insoluble dans huile de pyrolyse
<i>d</i>	dissolution
<i>D</i>	relatif à la fraction résiduelle soluble de surface
<i>E</i>	essai
<i>EHP</i>	eau dans huile de pyrolyse
<i>e</i>	externe
<i>F</i>	final ou relatif à la fraction finale soluble de dissolution
<i>f</i>	forme
<i>fil</i>	filtrat
<i>G</i>	grain
<i>int</i>	interne
<i>j</i>	cation en solution (issu de la dissolution d'une particule de sel)
<i>L</i>	fluide
<i>M</i>	matière
<i>m</i>	moléculaire
<i>N2</i>	gaz vecteur, azote
<i>o</i>	initial
<i>p</i>	particule de sel
<i>s</i>	surface d'un grain de charbon
<i>vap</i>	vapeur
<i>50</i>	relatif au diamètre de coupure

Exposants

<i>*</i>	moyen
<i>net</i>	nette

Nombre adimensionnel

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

Abréviations

<i>ICP</i>	Inducted Coupled Plasma spectroscopy
<i>LF</i>	Lit Fluidisé
<i>MEB</i>	Microscope Electronique à Balayage
<i>MO</i>	Microscope Optique
<i>RFE</i>	Réacteur à Flux Entraîné (lit entraîné)

Références bibliographiques – chapitre V

- [1] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, B. Sander, K. Dam-Johansen, "Removal of K and Cl Leaching of Straw Char", Biomass and Bioenergy, volume 20, pp. 447-457, (2001).
- [2] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, B. Sander, K. Dam-Johansen, "Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine During Straw Pyrolysis", Energy & Fuels, volume 14, issue 6, pp. 1280–1285, (2000).
- [3] O. Authier, "Étude Découplée des Phénomènes Physicochimiques Impliqués dans les Réacteurs de Gazéification de la Biomasse. Application au cas d'un Lit Fluidisé Double", Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LRGP, CNRS-Nancy Université, (2010).
- [4] F. Morel, J.G. Hering, "Principles and Applications of Aquatic Chemistry", Wiley & Sons New-York, pp. 297-313, (1993).
- [5] S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Edition", Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, (2006).
- [6] R.L. Jacobson, D. Langmuir, "Dissociation Constants of Calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50°C", Geochimica et Cosmochimica Acta, volume 38, pp. 301-318, (1974).
- [7] J. Villiermaux, "Génie de la Réaction Chimique", Tec&Doc Lavoisier Paris, (1993).
- [8] J. Villiermaux, "Percolation Process: Theory and Applications", in A.E. Rodrigues, D. Tondeur, NATO ASI Series E N33, Sijthoff & Noordhoff, pp. 83-140, (1981).
- [9] F.A. Agblevor, S. Besler, "Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks, Part1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils", Energy and fuels, volume 10, pp. 293-298, (1996).
- [10] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, "Active Carbon", M. Dekker editions New York, (1988).
- [11] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemme, L.R. Radovic, "Evidence for the Protonation of Basal Plane Sites on Carbon", Carbon, volume 30, issue 5, pp. 797-811, (1992).

Conclusion générale, discussions et perspectives

Le présent travail de nature expérimentale et fondamentale a porté sur l'analyse des produits de pyrolyse de deux essences de biomasse lignocellulosique: le bois de hêtre et la paille de blé.

Le but de ce travail était de comprendre les processus de transferts des alcalins et alcalino-terreux depuis la biomasse vers les différents produits de pyrolyse, et plus particulièrement au sein des huiles de pyrolyse, dans une installation de pyrolyse rapide. Nous avons voulu dans un premier temps connaître la répartition des inorganiques dans les produits de pyrolyse, et sous quelles formes chimiques ils existent. Nous nous sommes intéressés dans un second temps aux huiles de pyrolyse et ses différentes fractions. Nous avons par la suite décrit un modèle simple pour tenter d'appréhender les phénomènes importants intervenant dans le transfert des inorganiques entre les particules solides présentes dans l'huile de pyrolyse et la phase liquide.

L'étude bibliographique a mis en lumière le rôle des alcalins et alcalino-terreux vis-à-vis de la valorisation des huiles de pyrolyse, en particuliers dans la filière BtL. Ces polluants affectent les mécanismes de dégradation de la biomasse et les rendements en produits de pyrolyse. De plus, ils favorisent le phénomène de corrosion dans les parties métalliques des gazéificateurs, et agissent comme des poisons de catalyseur lors de la synthèse Fischer-Tropsch. Les études mentionnées dans le contexte de la spéciation des inorganiques dans les huiles de pyrolyse n'ont pas permis de tirer une conclusion irrévocable par rapport à l'origine et la localisation des alcalins et alcalino-terreux au sein des huiles de pyrolyse. Nous avons mis à profit les informations disponibles dans la littérature afin de dissiper le flou autour de la présence de ces inorganiques dans les huiles de pyrolyse. Dès lors, cela permet de mieux identifier les processus physicochimiques de répartition des inorganiques, lors de la pyrolyse primaire.

La démarche expérimentale originale présentée dans ce travail, repose sur l'utilisation d'un pilote de pyrolyse en lit fluidisé (LF) et d'un réacteur horizontal, le four tubulaire (FT). Tout d'abord, des bilans de matière, en éléments C, H, O et N ainsi qu'en éléments inorganiques K, Ca, Mg et Na ont été réalisés sur ces deux dispositifs. L'ensemble de ces différents bilans bouclent de façon satisfaisante, ce qui montre généralement une bonne précision et reproductibilité de la méthode expérimentale propre à chaque dispositif expérimental. Cela est remarquable dans le cas des expériences réalisées sur FT sachant que l'on utilise de très petites quantités de matière. Dans le cas de la biomasse riche en inorganiques (paille de blé), les différents bilans bouclent un peu plus difficilement que pour le bois, mais restent satisfaisants.

Une étude paramétrique principalement axée sur l'impact de la température de référence sur les rendements en produits et surtout sur la répartition des inorganiques a été menée. Les deux dispositifs expérimentaux donnent les mêmes résultats pour chaque biomasse, en termes de répartition des inorganiques dans les produits de pyrolyse formés. Par exemple, on montre que plus de 99% des inorganiques sont concentrés dans les charbons, contre un peu moins de 1% dans les huiles de pyrolyse.

Pour avoir une meilleure connaissance de la répartition des inorganiques au sein des huiles de pyrolyse, nous avons utilisé un système original permettant de fractionner les huiles de pyrolyse à la fois sur LF et FT. Des mesures ont été faites pour déterminer la teneur en inorganiques de chaque fraction d'huiles récupérée. Les résultats obtenus avec les deux systèmes sont précis et reproductibles. D'une part il a été clairement établi que plus de 60% des inorganiques présents dans les huiles produites en LF proviennent des aérosols. D'autre part, les inorganiques des huiles produites en FT affichent la même évolution, avec une teneur en insolubles pourtant cent fois plus faible que pour les huiles LF. Le fait qu'il y ait moins de charbons dans les huiles FT ainsi que la présence d'inorganiques dans les fractions d'aérosols peut signifier qu'il existe, au moment de la formation des aérosols, des inorganiques non inhérents à la présence de charbon. Ils seraient alors disponibles dans les gouttelettes, et présents sous formes de sels ioniques probablement. Ce résultat intéressant, spécifique au fractionnement des huiles de pyrolyse, n'a pas été rapporté dans la littérature à notre connaissance.

Des simulations à partir de calculs thermodynamiques, ont également été menées afin de déterminer en première approximation, l'existence ou non d'une volatilisation des inorganiques. Dans nos conditions expérimentales en LF, les principaux résultats indiquent que la plupart des sels inorganiques, supposés sous forme oxyde, ont des pressions de vapeur très faibles et ne peuvent ainsi contribuer significativement à la présence d'inorganiques dans la phase huile. Les alcalins et alcalino-terreux ne peuvent donc pas se trouver dans la phase huile, sauf s'ils sont dans les aérosols et que ces derniers sont déjà liquides, même aux hautes températures du réacteur. Leur présence serait donc attribuée aux insolubles contenus dans les huiles de pyrolyse.

Rôle fondamental des aérosols

D'un point de vue plus fondamental, ce travail a permis de mieux renseigner la localisation des inorganiques dans les produits de pyrolyse solide et liquide. Par ailleurs, il a éclairci les processus physicochimiques par lesquels on retrouve les inorganiques lors des processus primaires de pyrolyse en LF, puis lors des phases de condensation aval.

L'ensemble de ces résultats nous conduit à penser qu'au cours de la pyrolyse de la biomasse, les inorganiques liés à la matrice organique de la biomasse tendent à se retrouver inéluctablement au sein même des charbons formés. Les inorganiques présents dans la biomasse en tant que sels minéraux ou sels précipités pourraient avoir tendance à se retrouver sous formes de sels minéraux en surface des charbons formés. Les microanalyses aux rayons X et photographies au MEB montrent la présence de sels minéraux caractérisés par des structures originales en surface des charbons de pyrolyse de paille de blé et de bois de hêtre. Une deuxième interprétation consiste à dire que ces inorganiques se trouvent entraînés en phase vapeur condensables lors de la formation d'eau au cours de la pyrolyse. De façon plus générale, les inorganiques seraient présents au moment de la formation des aérosols, produits à l'échelle de la particule de biomasse pyrolysée, et localisés à la fois au cœur d'une fine particule de charbon et dans le film liquide qui constitue la gouttelette aérosol.

Les aérosols sont constitués de gouttelettes liquides submicroniques dont l'origine et les mécanismes de formation ne sont pas encore élucidés en dépit des nombreuses études publiées dans la littérature. Piskorz *et al.* [1] suggèrent que les aérosols seraient produits à l'échelle de la particule de biomasse pyrolysée, par des processus mécano-chimiques tels que des micro-explosions de volatiles éjectés hors des pores des particules en réaction. Les auteurs

discutent également de la nature première des gouttelettes aérosols et montrent qu'une fraction importante proviendrait essentiellement des composés liquides ligneux qui sont directement générés sous forme d'intermédiaires aérosols. Lédé *et al.* [2] considère que les aérosols proviendraient de l'entraînement de gouttelettes submicroniques du composé liquide intermédiaire (ILC), une espèce liquide intermédiaire formée au cours de la pyrolyse primaire de la biomasse.

Toutes ces théories vont dans le sens des conclusions de Livingston [3] qui a montré que les matières inorganiques (métaux alcalins, soufre, chlore) contenues dans la biomasse se présenteraient majoritairement sous forme soluble, en tant que simples ions inorganiques, ou encore organiquement liées à la biomasse et/ou sous forme précipitée, en particulier pour le calcium. Ces espèces inorganiques seraient ainsi transportées au sein même des gouttelettes aérosols.

Une autre hypothèse consisterait à dire qu'il se formerait également une fraction d'aérosols durant la condensation. Les fines particules de charbons qui ne seraient pas retenues par les cyclones se retrouvent alors dans le condenseur où elles agissent telles des noyaux de condensation incluant des espèces inorganiques comme le potassium ou le calcium par exemple. Toutefois cette hypothèse implique que la composition chimique des aérosols doit être proche de celle des condensats lourds essentiellement, tel qu'il a été observé durant les campagnes expérimentales LF et FT ainsi que par Lédé *et al.* [4] en se basant sur des analyses élémentaires.

Enfin, on peut également supposer que l'hydrodynamique des particules submicroniques de charbons et des gouttelettes liquides est la même que celle du gaz vecteur, ces particules solides serait aisément piégées par le filtre électrostatique.

Transfert des inorganiques au sein des huiles de pyrolyse

L'étude bibliographique a également montré qu'il reste à confirmer l'existence d'une limitation par des phénomènes de transfert de matière inorganique entre les résidus de charbons au sein des huiles de pyrolyse et la phase liquide.

Pour en avoir une meilleure connaissance, nous avons opéré des tests de lixiviation de grains de charbon de pyrolyse en présence d'eau, pour des raisons pratiques. Il a été montré que le processus de transfert des sels condensés dans ou sur le charbon se produit dès la condensation. La modélisation a permis de déterminer des temps caractéristiques qui montrent que dès que l'on est en présence d'eau, la dissolution des sels en surface des charbons est quasi-instantanée. Ensuite, le processus de diffusion interne ne peut avoir lieu que si l'eau pénètre les grains de charbons, et autorise par la suite la diffusion. Il s'agit ici d'un processus plus long et certainement très partiel au moment de la condensation des huiles de pyrolyse. De façon plus générale, on ne dissout dans l'eau que les sels présents en surface des charbons. Dans les conditions réelles, c'est-à-dire en utilisant une huile de pyrolyse, le transfert des inorganiques vers la phase liquide est trois à quatre fois moins important que dans le cas de l'eau. Il est probable qu'au cours de la pyrolyse, une couche liquide ou des gouttelettes aérosols entourent les particules de charbon et contribuent à amplifier le caractère hydrophile des charbons. Il sera cependant nécessaire de vérifier cette hypothèse, notamment en mettant en œuvre des techniques de détection d'existence d'un film liquide en surface des charbons récupérés dans le collecteur, après séparation gaz-solide au niveau des cyclones.

Nous avons vu qu'il serait intéressant de prélever rapidement les huiles de pyrolyse (de l'ordre de 1 à 2 minutes après production), afin de limiter le transfert des inorganiques par diffusion interne. Toutefois, d'un point de vue purement technologique, à l'échelle industrielle la filtration des huiles de pyrolyse (sans dilution préalable) est difficilement applicable en raison de leur viscosité et de la présence de lignine pyrolytique¹⁵⁹. Il apparaît donc que l'alternative la plus crédible à la filtration soit le traitement de la biomasse avant pyrolyse.

La stratégie actuelle de conduite du réacteur de pyrolyse rapide en LF a permis de produire des huiles ex-hêtre qui peuvent à priori satisfaire aux spécifications du RFE, avec toutes les réserves liées à la relative méconnaissance de celles-ci. Les limitations en termes de matière minérale sont très sévères vis-à-vis des huiles de pyrolyse (liée à la spécification % insolubles). En effet, nous avons vu que la quantité de l'ensemble des inorganiques présents dans l'huile doit être inférieure à 0,1 g/kg d'huile, soit 0,01% massique, ce qui représente 100 mg/kg d'inorganiques. Nous insistons sur le fait qu'il s'agit de valeurs approximatives, prises comme telles pour une première approche de comparaison avec nos résultats.

Dans le cas d'une valorisation des huiles de pyrolyse ex-paille de blé, il reste impératif de réduire la teneur en inorganique de ces huiles. Des recommandations en amont et en aval de la réaction de pyrolyse sont donc envisagées pour les huiles ex-paille. L'enjeu n'est pas d'identifier de façon générique la meilleure technologie mais de recommander les options les plus pertinentes et réalistes qui assurent la production d'huile de qualité facilement injectable dans un RFE. Les technologies de traitements se déclinent en deux types: le traitement en amont par lavage de la biomasse avant pyrolyse, et le traitement en aval de la pyrolyse (traitement par filtration des vapeurs condensables de pyrolyse).

Utilisation d'une filtration haute température (HT)

Des chercheurs du NREL ont développé une technique de filtration HT des vapeurs de pyrolyse avant condensation [5]. Ces travaux ont permis de produire une huile de pyrolyse qui offre une teneur très faible en métaux alcalins (< 10 ppm) ainsi que très peu de charbons. Cette huile affiche une très bonne stabilité, comparé aux autres huiles produites par la même essence de biomasse, mais utilisant une séparation cyclone. Par exemple, des échantillons de cette huile filtrée en filtration HT étaient encore fluides après un stockage de sept mois à température ambiante [6]. Des chercheurs Finlandais (VTT) [7] et Néerlandais (Twente) [8] ont également développé un filtre HT. Dans le procédé PyRos [8], le filtre est un séparateur rotationnel de particule placé au sein du réacteur de pyrolyse. Les huiles de pyrolyse produites présentent en général des teneurs en insolubles inférieures à 0,01% (% mass.). En termes de teneurs en inorganiques ils obtiennent des résultats comparables au NREL. Ces résultats confortent nos travaux qui rapportent la présence de sels inorganiques à la teneur en insolubles dans les huiles de pyrolyse. Il faut toutefois noter que cette méthode de séparation par filtre HT présente un inconvénient majeur qui est une diminution du rendement en produits liquides de l'ordre de 15 à 30 %.

Il serait intéressant, de résoudre le problème de la présence des polluants inorganiques dans les huiles de pyrolyse au moyen d'un dispositif intégré. Il s'agirait d'améliorer le

¹⁵⁹ Fragments hydrophobes dérivés de la lignine. La lignine pyrolytique est obtenue par précipitation (ajout d'eau dans les huiles de pyrolyse).

piégeage des fines particules de charbon soit au sein du LF, à l'image du filtre HT du réacteur PyRos, soit avant la condensation des vapeurs de pyrolyse, en plaçant le filtre à l'entrée du module de condensation. Dans le deuxième cas, cette technologie pourrait être étendue à un fonctionnement by-pass afin de permettre une production ininterrompue d'huiles de pyrolyse en cas de problèmes d'encrassement du filtre et d'augmentation de pertes de charge par exemple.

Lavages et séchage de la biomasse

Dans la littérature, le nombre de procédures de lavage est quasiment égal au nombre de publications parues sur le sujet. Certains de ces lavages sont réalisés dans des conditions assez agressives en présence d'acides ou de bases (à chaud ou à froid) ou bien encore d'eau chaude [9-13] et d'autres dans des conditions douces, c'est-à-dire à l'eau froide et à pH neutre [11, 12, 14-16].

Le lavage de la biomasse à l'eau permet de réduire la teneur en inorganiques. Il ne contribue pas à la déformation de la structure lignocellulosique du bois. Ainsi l'utilisation d'un tel prétraitement sur la biomasse empêche toute modification majeure des caractéristiques physico-chimiques des huiles de pyrolyse. Ce lavage peut être réalisé à température ambiante ou bien à une température légèrement supérieure pendant une durée déterminée. Le NREL a effectué un prétraitement à l'eau de la paille et du charbon de paille rapporté par Di Blasi *et al.* [17] afin d'étudier l'influence des inorganiques sur les réactions de dévolatilisation et de combustion. Leurs résultats montrent que le traitement permet d'enlever près de 90% du potassium et une grande partie du chlore présent dans la paille. Le lavage à l'eau a pour effet d'extraire sélectivement des minéraux présents dans la paille. Ces résultats sont également supportés par les travaux de [18].

Beaucoup plus efficace qu'un lavage classique à l'eau déionisée, le lavage acide présente l'avantage de réduire efficacement la teneur en inorganiques [12]. Cependant, il s'agit d'un lavage dit "agressif" pour la biomasse. En effet, il diminue le degré de polymérisation des composés du bois (cellulose), et altère la distribution des produits de pyrolyse par déshydratation et réaction de réticulation [19]. La teneur en lévoglucosane diminue aussi. Par ailleurs, un lavage à l'acide entraîne l'élimination d'autres composés que les inorganiques, notamment l'hémicellulose [19] par rupture d'une partie des liaisons hydrogène et des ponts oxygénés reliant les monomères entre eux [12]. Le lavage provoque ainsi une réduction des rendements en charbon et en gaz, à la faveur d'une augmentation de celui en vapeurs condensables [12], qui s'enrichissent en composés organiques au détriment de l'eau [20]. Enfin, le lavage provoquerait également une augmentation de la surface spécifique du charbon causée par l'ouverture des pores bloqués par les inorganiques [20].

En contre partie de ces lavages, on obtient une biomasse qui présente un fort taux d'humidité. Cela engendre une étape de séchage, dans un séchoir industriel, qui génère des besoins importants en électricité et en chaleur. Cette opération peut donc s'avérer coûteuse à l'échelle industrielle. Le séchage est une opération très importante lorsqu'on souhaite valoriser la biomasse dans une unité de pyrolyse rapide. En effet, l'humidité de la biomasse peut affecter négativement le rendement énergétique de la pyrolyse rapide, limite les phénomènes de transfert de chaleur, et affecte la qualité des huiles en diminuant leur pouvoir calorifique et en favorisant la séparation d'une phase aqueuse des huiles de pyrolyse. D'après [21] le séchage de la biomasse requiert typiquement près de 50% d'énergie en plus que le minimum théorique de 2442 kJ/kg d'humidité évaporée. A titre d'exemple, un calcul rapide

montre que pour sécher une biomasse de 90% à 10%, à l'aide d'un séchoir rotatif, on a besoin d'une énergie supérieure, voire égale, au PCI de la biomasse. En revanche, un séchage de la biomasse de 30% à 10% nécessite une énergie de l'ordre de 5% du PCI de la biomasse. Cette opération de séchage nécessite donc un apport conséquent en énergie, qui peut être secondé par l'énergie apporté par la valorisation des charbons de pyrolyse, dans une vue d'ensemble de la filière de préconditionnement.

De façon plus générale, les techniques de lavage des biomasses représentent à l'heure actuelle la solution la plus utilisée pour réduire les teneurs en inorganiques dans les huiles de pyrolyse.

Nomenclature – Conclusion générale, discussions et perspectives

Abréviations

<i>BtL</i>	Biomass to Liquid
<i>FT</i>	Four Tubulaire
<i>HT</i>	Haute Température
<i>ICP</i>	Inducted Coupled Plasma spectroscopy
<i>ILC</i>	Intermediate Liquid Compound
<i>LF</i>	Lit Fluidisé
<i>MEB</i>	Microscope Electronique à Balayage
<i>NREL</i>	National Renewable Energy Laboratory
<i>RFE</i>	Réacteur à Flux Entraîné
<i>VTT</i>	Valmistustekniikka Turvallisuustekniikka (Technical research center Finland)

Références bibliographiques – Conclusion générale, discussions et perspectives

- [1] Conference on Frontiers of Pyrolysis: “Biomass Conversion and Polymer Recycling” sponsored by NREL (Golden, CO, USA), Breckenridge, USA, June 25-30, (1995).
- [2] J. Lédé, J.P. Diebold, G.V.C. Peacocke, J. Piskorz, “The Nature and Properties of Intermediate and Unvaporized Biomass Pyrolysis Materials”, *Fast Pyrolysis of Biomass: A handbook*, PyNe IEA Bioenergy, pp. 51-65, (1999).
- [3] W.R. Livingston, “Fouling, Corrosion and Erosion”, *Thermal Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater editor, H. Hofbauer and S. van Loo, Thermalnet, pp. 157-176, (2009).
- [4] J. Lédé, F. Broust, F.T. Ndiaye, M. Ferrer, “Properties of Bio-oils Produced by Biomass Fast Pyrolysis in a Cyclone Reactor”, *Fuel*, volume 86, issues 12-13, pp. 1800-1810, (2007).
- [5] J.Scahill, J.P. Diebold, C. Feik, “Removal of Residual Char Fines from Pyrolysis Vapors by Hot Gas Filtration”, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, Editors, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, London: Blackie Academic and Professional, pp. 253 - 256, (1997).
- [6] M. Ringer, V. Putsche, J. Scahill, “Large Scale Pyrolysis Oil Production, A Technology Assessment and Economic Analysis”, Technical Report, NREL/ TP – 510- 37779, (2006).
- [7] E. Kurkela, P. Ståhlberg, J. Laatikainen, P. Simell, “Development of Simplified IGCC-Processes for Biofuels : Supporting Gasification Research at VTT”, *Bioresource Technology*, volume 46, issues 1-2, pp. 37-47, (1993).
- [8] E. Hoekstra, K.J.A. Hogendoorn, X. Wang, R.J.M. Westerhof, S.R.A. Kersten, W.P.M. van Swaaij, M.J. Groeneveld, “Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor : In Situ Filtering of the Vapors”, *Engineering Chemistry Research*, volume 48, issue 10, pp. 4744-4756, (2009).
- [9] K. Raveendran, A. Ganesh A, K.C. Khilart, “Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics”, *Fuel*, volume 74, pp. 1812-1822, (1995).
- [10] D.J. Nowakowski, J.M. Jones, R.M.D. Brydson, A.B. Ross, “Potassium Catalysis in the Pyrolysis Behaviour of Short Rotation Willow Coppice”, *Fuel*, volume 86, issue 15, pp. 2389-2402, (2007).
- [11] P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, M.A. Wojtowicz, M.A. Serio, “TG-FTIR Study of the Influence of Potassium Chloride on Wheat Straw Pyrolysis”, *Energy & Fuels*, volume 12, pp. 929-938, (1998).
- [12] M. Auber, “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).
- [13] S. Kohler, “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).
- [14] J.M. Encinar, F.J. Beltran, A. Ramiro, J.F. Gonzales, “Catalyzed Pyrolysis of Grape and Olive Bagasse. Influence of Catalysts Type and Chemical Treatment”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volumen 36, pp. 4176-4183, (1997).
- [15] R. Fahmi R, A.V. Bridgwater, L. Darvell, J. Jones, N. Yates, S. Thain, I. Donnison, “The Effect of Alkali Metals on Combustion and Pyrolysis of Lolium and Festuca Grasses, Switchgrass and Willow”, *Fuel*, volume 86, pp. 1560-1569, (2007).

- [16] S.Q. Turn, C.M. Kinoshita, D.M. Ishimura, "Removal of Inorganic Constituents of Biomass Feedstocks by Mechanical Dewatering and Leaching", *Biomass & Bioenergy*, volume 12, pp. 241-252, (1997).
- [17] C. Di Blasi, C. Branca, "Degradation Characteristics of Straw and Washed Straw", *Thermochimica Acta*, volume 364, pp. 133-142, (2000).
- [18] N. Abdullah, H. Gerhauser, "Bio-Oil Derived from Empty Fruit Bunches", *Fuel*, volume 87, issue 12, pp. 2606-2613, (2008).
- [19] D. Vamvuka, S. Troulinos, "The Effect of Mineral Matter on the Physical and Chemical Activation of Low Rank Coal and Biomass Materials", *Fuel*, volume 85, pp. 1763-1771, (2006).
- [20] P. Das, A. Ganesh, P. Wangikar, "Influence of Pretreatment for Deashing of Sugarcane Bagasse on Pyrolysis Products", *Biomass and Bioenergy*, volume 27, issue 5, pp. 445-457, (2004).
- [21] M.M. Wright, R.C. Brown, "Comparative Economics of Biorefineries Based on the Biochemical and Thermochemical Platforms", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, volume 1, issue 1, pp. 49-56, (2007).

Annexes

A-II.1 Plans détaillés du réacteur de pyrolyse rapide en lit fluidisé (inclus le système d'alimentation en biomasse)

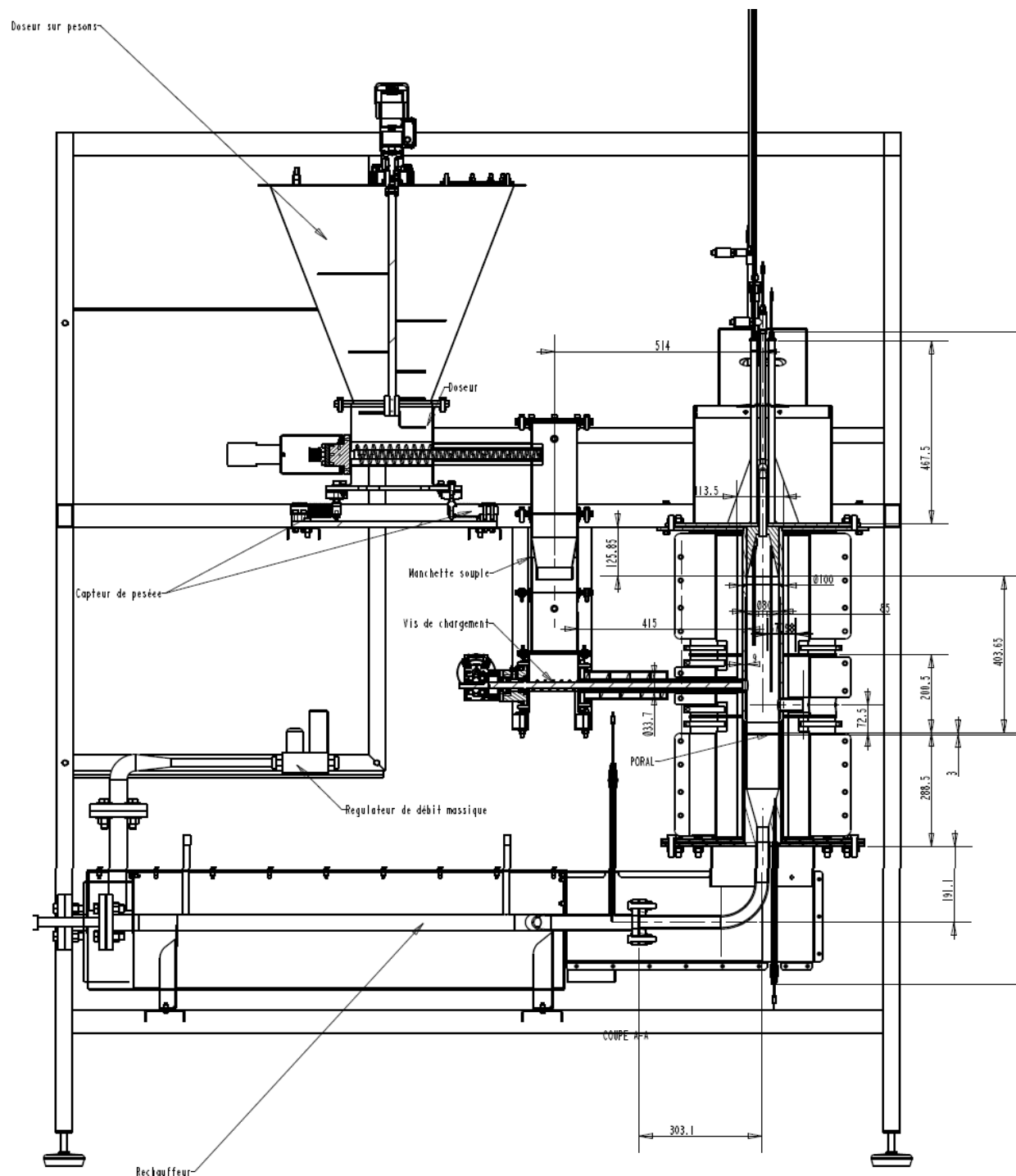


Figure A-II.1 : Schéma du pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé (CIRAD Montpellier)

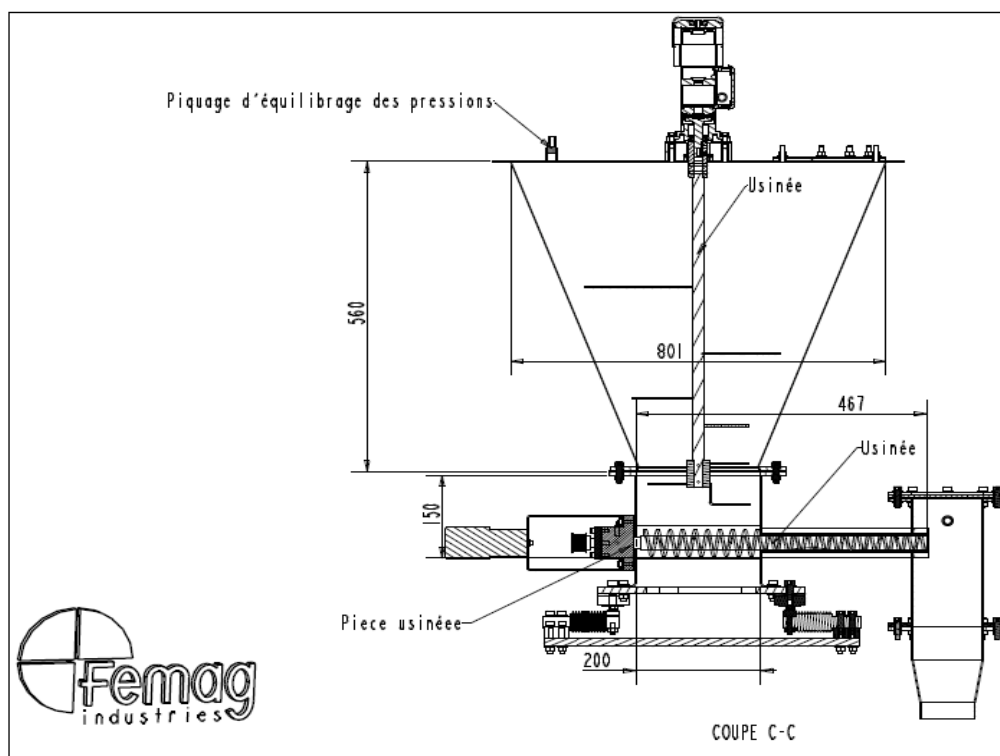


Figure A-II.2 : Schéma de la trémie et de la double-vis de dosage (CIRAD Montpellier), côtes en mm

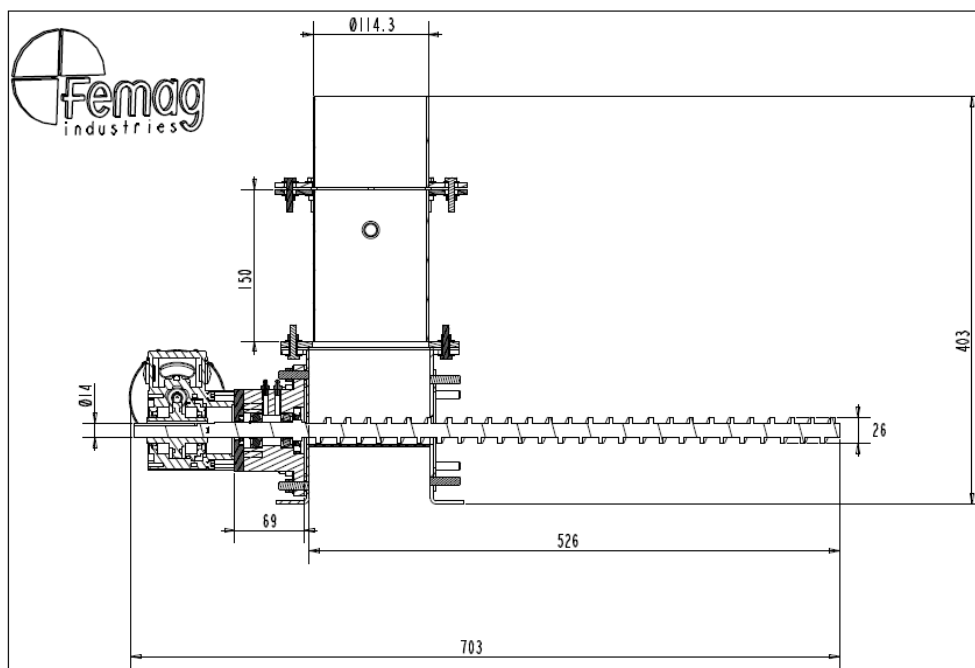


Figure A-II.3 : Schéma de la double-vis de transport (CIRAD Montpellier), côtes en mm

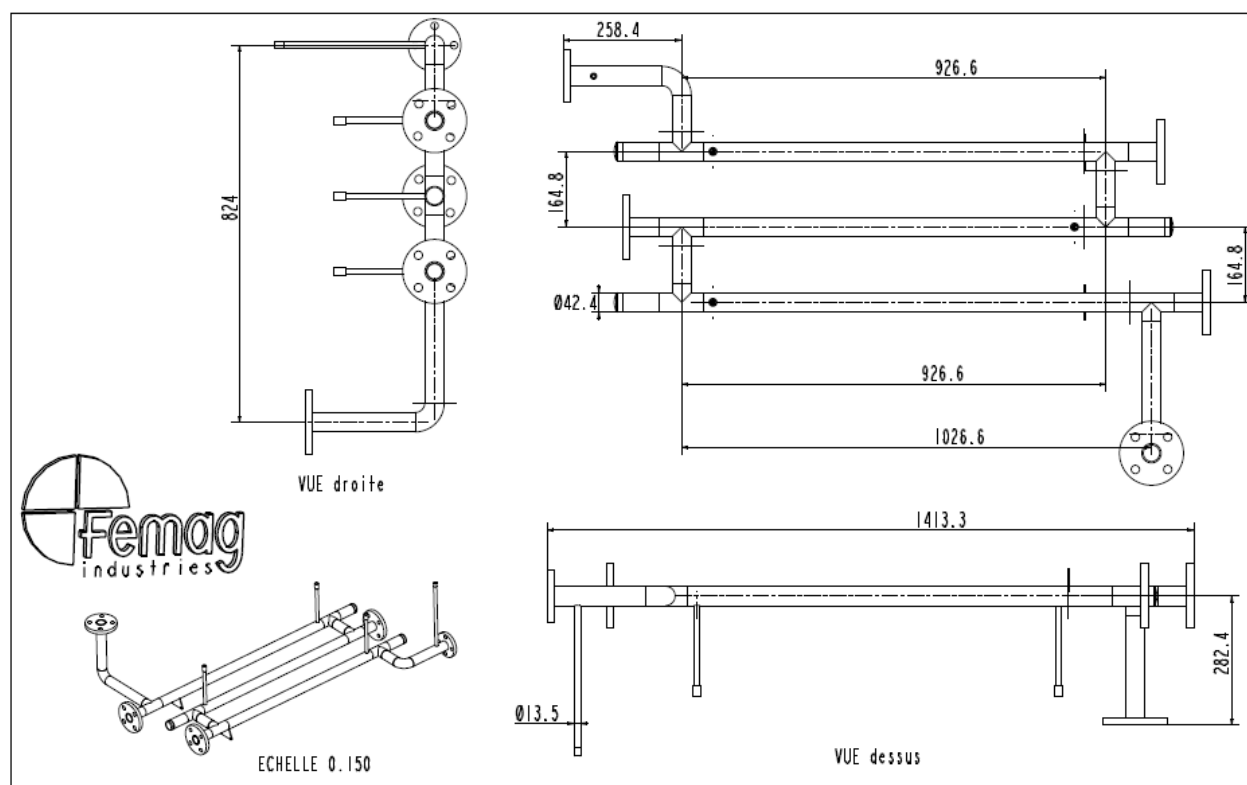


Figure A-II.4 : Schéma du réchauffeur (CIRAD Montpellier), côtes en mm

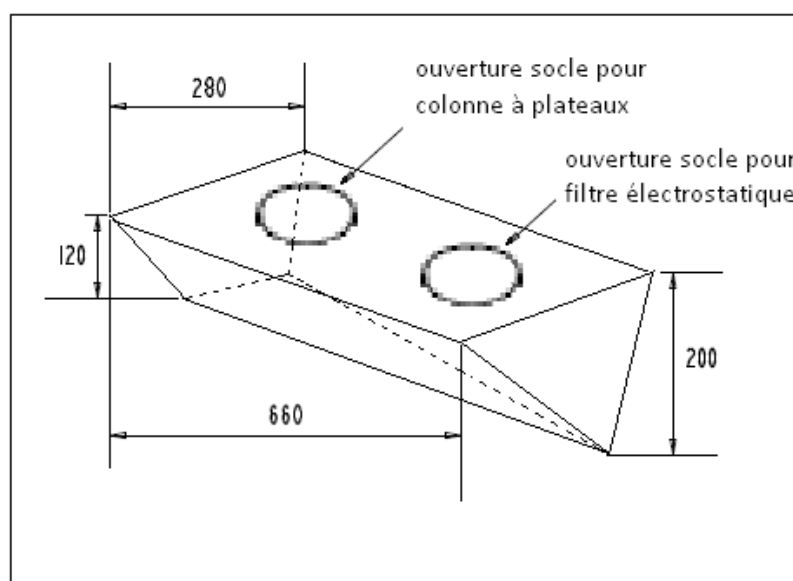


Figure A-II.5 : Schéma de la cuve réservoir (CIRAD Montpellier), côtes en mm

A-II.2 Fiche technique du sable de Fontainebleau qui constitue le lit du réacteur LF

	SIKA	FICHE TECHNIQUE TYPE
	Une Société du Groupe SIFRACO	
	Centre de production Hostun	
	Quartier Les Merles 26730 Hostun	
Tel : 04 75 05 81 00		Fax : 04 75 48 85 5

Qualité : HN 0,4 / 0,8

Composition chimique type

SiO ₂	sup. à	99,0 %
Fe ₂ O ₃	inf. à	0,1 %
Al ₂ O ₃	inf. à	0,4 %
K ₂ O	inf. à	0,2 %
CaO	inf. à	0,1 %

Caractéristiques physiques types

densité réelle (Pycnomètre)	2,65
dureté (Mohs)	7
pH	# 7,5
densité apparente sable sec ("Prolabo") ...	1,45
perte au feu (à 1000°C)	maxi 0,15 %
résistance pyroscopique (SFC ISO R528)	1750 °C

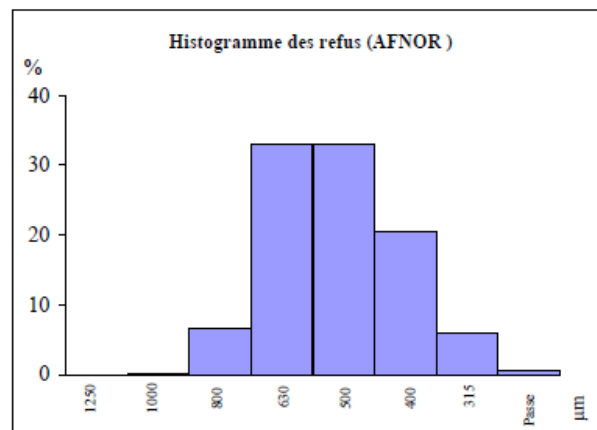
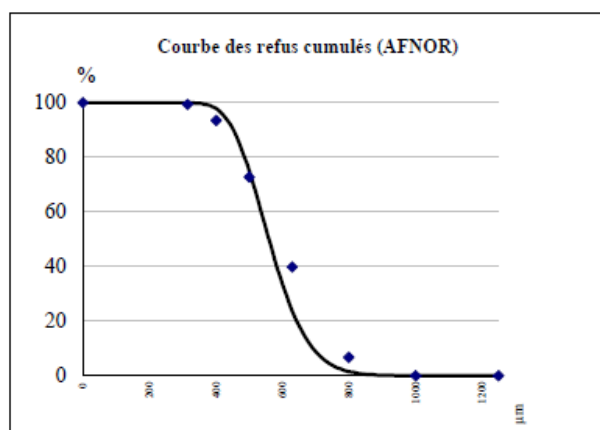


Figure A-II.6 : Granulométrie moyenne statique (% en masse, valeurs indicatives données par SIFRACO)

Tableau A-II.1 : Tamisage AFNOR

ouverture des mailles μm	refus cumulés %	Classe μm	refus par tamis %
> 1000	0,1	> 1000 μm	0,1
> 800	6,8	1000-800 μm	6,7
> 630	39,8	800-630 μm	33,0
> 500	72,8	630-500 μm	33,0
> 400	93,4	500-400 μm	20,6
> 315	99,4	400-315 μm	6,0
passe	0,6	< 315 μm	0,6

A-II.3 Classification des solides de Baeyens et Geldart

Cette classification des solides initiée par Baeyens et Geldart (1973) [1] est divisée en quatre catégories. Cette classification est principalement basée sur les critères de masse volumique et de taille des particules. Elle s'appuie également sur la nature de la transition des phénomènes de bullage, selon l'état de fluidisation des particules par de l'air à température ambiante et à pression atmosphérique. La figure A-II.7 représente la classification de Baeyens et Geldart, avec en rouge les caractéristiques du sable utilisé (ρ_s : 2650 kg.m⁻³, ρ_g : 0,44 kg.m⁻³ (azote à 500°C, calculé à partir de la corrélation présentée en annexe A-II.4), 600 $\mu\text{m} < dp < 710 \mu\text{m}$). Le tableau A-II.2 présente quant à lui les caractéristiques des solides appartenant aux différentes catégories.

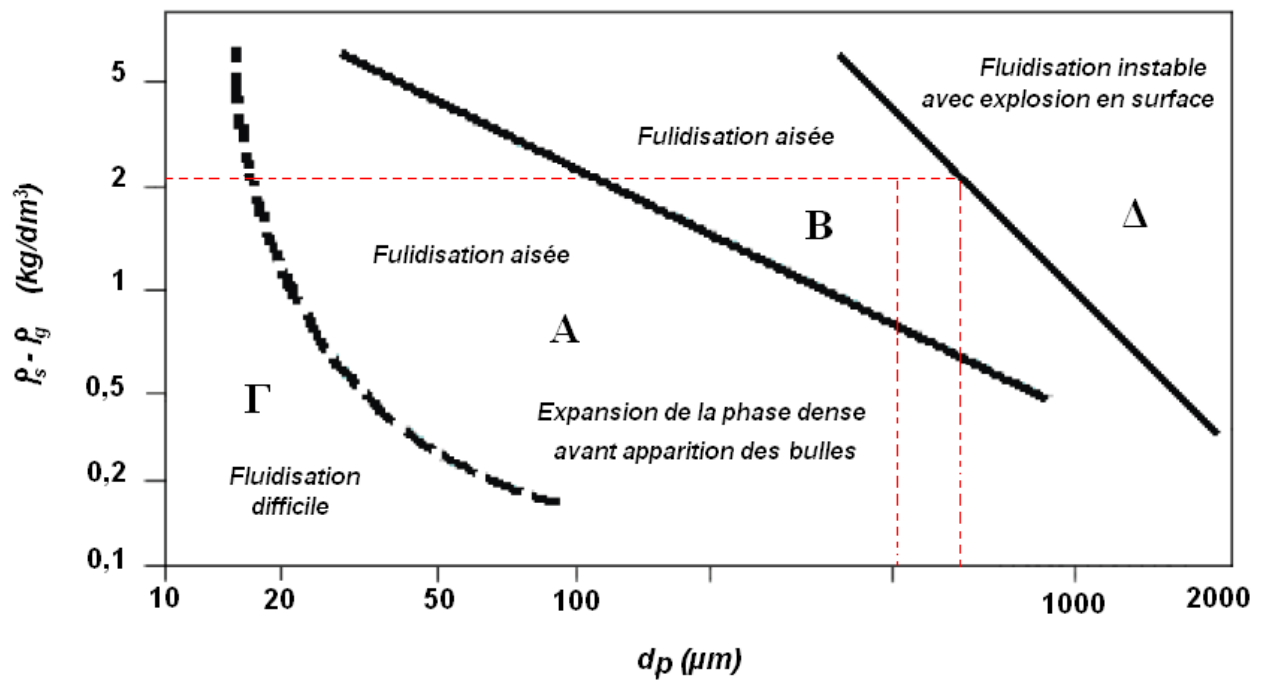


Figure A-II.7: Classification du comportement hydrodynamique des poudres selon Baeyens et Geldart (1973) [1]

Tableau A-II.2 : Caractéristiques des solides appartenant aux différentes catégories

Caractéristiques	A	B	Γ	Δ
Masse volumique de la particule (kg/m ³)	< 1400	1400 à 4000		
Diamètre de la particule (µm)	20 à 100	40 à 600	< 30	> 600
Hydrodynamique	$U_{mf} \neq U_{mb}$	$U_{mf} = U_{mb}$	Effets de pistonage et renardage	$U_{mf} \gg 0$

A-II.4 Les cyclones séparateurs : cotes standard et caractéristiques

4.1 Dessins techniques des cyclones

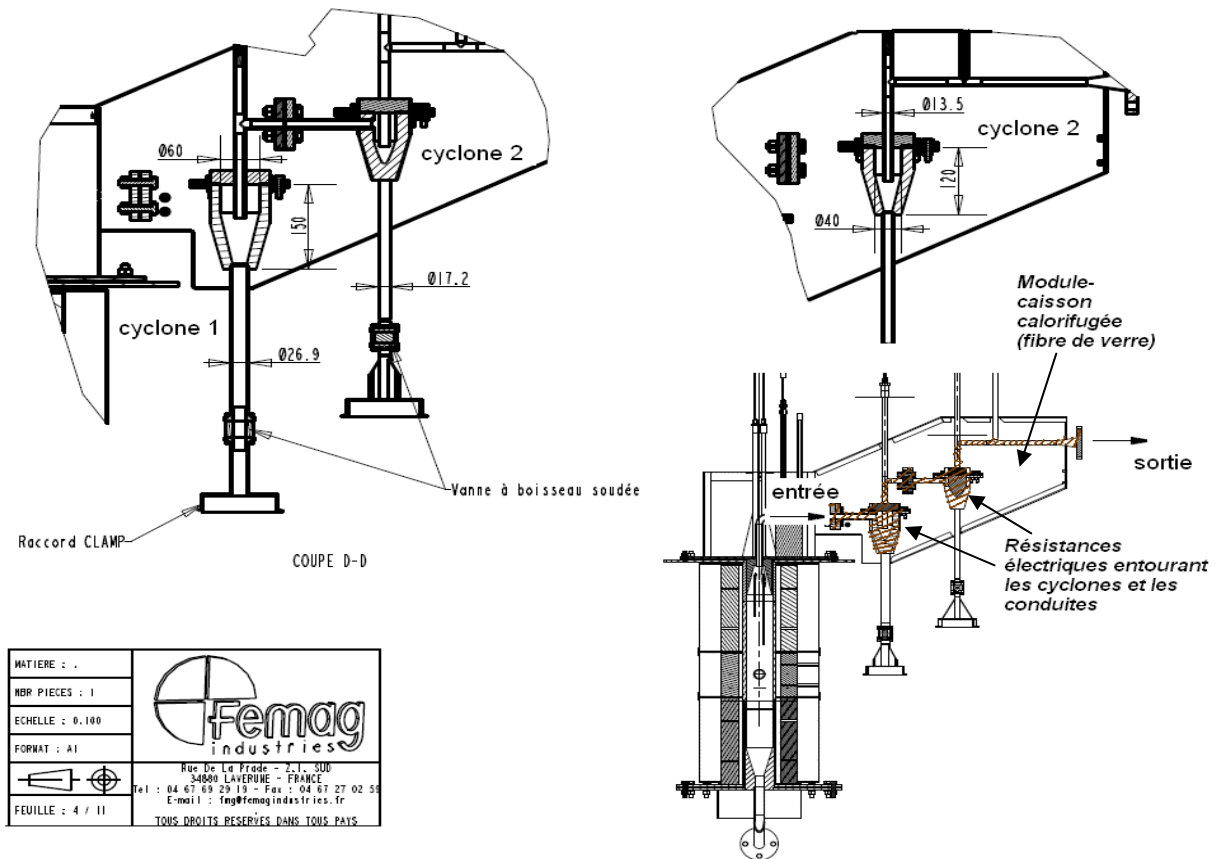


Figure A-II.8 : Cyclones séparateur du pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé (CIRAD Montpellier), côtes en mm

4.2 Définitions des côtes standard [2]

Les dimensions standard d'un cyclone sont définies par rapport au diamètre de sa partie cylindrique D_c . Les principales dimensions sont regroupées dans le tableau A-II.3 et font référence au schéma de la figure A-II.9.

Tableau A-II.3 : Dimensions standard d'un cyclone séparateur

Dimensions caractéristiques	Séparation standard		Haute efficacité	
	Lapple (1950)	Swift (1969)	Stairman (1951)	Swift (1969)
H_c/D_c	0,5	0,5	0,5	0,44
B_c/D_c	0,25	0,25	0,2	0,21
S_c/D_c	0,625	0,6	0,5	0,5
D_e/D_c	0,5	0,5	0,5	0,4
L_c/D_c	2	1,75	1,5	1,4
Z_c/D_c	2	2	2,5	2,5
D_s/D_c	0,25	0,4	0,375	0,4

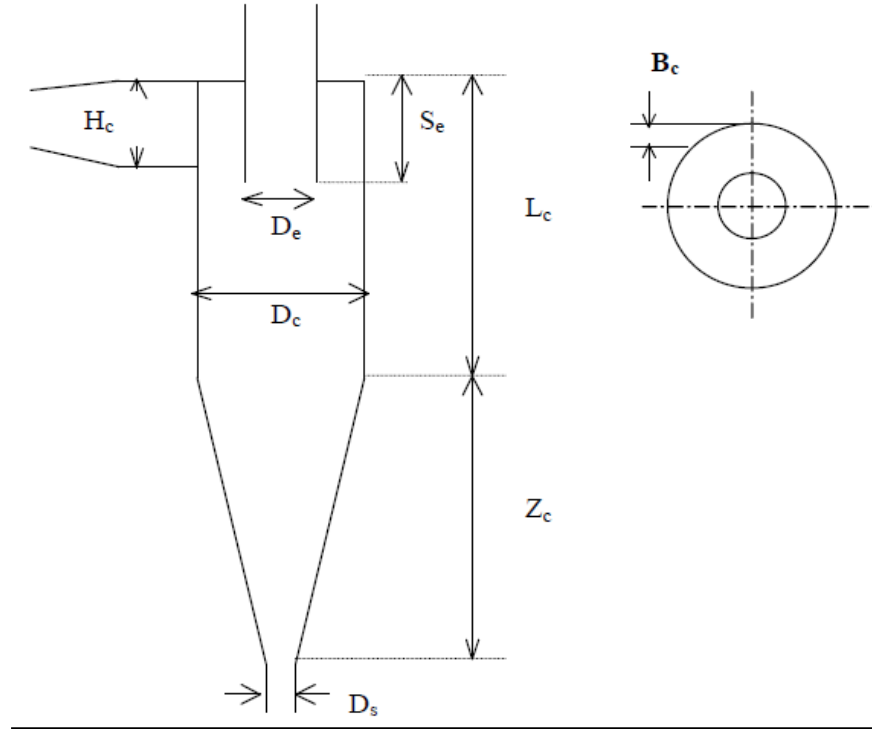


Figure A-II.9 : Dimensions caractéristique d'un cyclone séparateur

4.3 Définitions des principaux paramètres géométriques [2]

V_c est le volume intérieur du cyclone, relation (1)

$$V_c = \frac{\pi}{4} \left(D_c^2 L_c - D_s^2 S_e + \frac{Z_c}{3} (D_c^2 + D_c D_s + D_s^2) \right) = 2,202 D_c^3 \quad (1)$$

d_0 représente le diamètre hydraulique de l'entrée du cyclone (2)

$$d_0 = 2 \frac{H_c B_c}{H_c + B_c} \quad (2)$$

4.4 Caractéristiques d'un cyclone séparateur [2]

4.4.1 Perte de charge

Le nombre d'Euler Eu_0 est défini, dans les conditions d'entrée du cyclone, pour exprimer sous forme adimensionnelle la perte de charge Δp entre l'entrée et la sortie des gaz :

$$Eu_o = \frac{\Delta p}{\frac{1}{2} \rho_{gv,o} v_{gv,o}^2} \quad (3)$$

La vitesse d'entrée du gaz $v_{gv,o}$ est exprimé selon la relation (4) :

$$v_{gv,o} = \frac{Q_{gv,o}^v}{B_c H_c} \quad (4)$$

La loi empirique de Shepherd et Lapple permet d'estimer de façon la plus simple les pertes de charge :

$$Eu_o = \frac{16 H_c B_c}{D_e^2} \quad (5)$$

La perte de charge Δp est donnée par la relation (6) :

$$\Delta p = \frac{8 \rho_{gv,o}}{B_c H_c D_e^2} Q_{gv,o}^{v^2} \quad (6)$$

4.4.2 Efficacité de séparation d'un cyclone

Elle est définie comme étant la fraction massique de particules solides récupérées dans le collecteur de solides par rapport à la masse introduite. Il s'agit d'une fonction croissante de la dimension caractéristique des particules.

Le diamètre de coupure du cyclone définit la limite théorique entre les fines particules et les grosses particules. Il représente la plus petite taille de particule dont l'efficacité de séparation varie entre 0 et 1. Le diamètre de coupure d_{50} représente la dimension des particules pour laquelle l'efficacité de séparation est de 0,5.

Il existe de nombreuses corrélations théoriques ou empiriques permettant d'estimer le d_{50} suivant les caractéristiques géométriques du cyclone et les conditions opératoires. Le modèle de Rietema est une loi empirique, simple et fiable (7).

$$\frac{d_{50}^2 (\rho_b - \rho_{gv,o})}{\mu_{gv,o}} (Z_c + L_c) \frac{\Delta p}{\rho_{gv,o} Q_{gv,o}^v} = 3,5 \quad (7)$$

Les propriétés du gaz sont prises dans les conditions d'entrée du cyclone, et la perte de charge calculée à partir de la relation (6).

4.4.3 Application à nos cyclones

Tableau A-II.4 : Dimensions des cyclones séparateur du pilote de pyrolyse en LF

Dimensions	Cyclone 1 (mm)	Cyclone 2 (mm)
D_c	60	40
D_s	26.9	17.2
D_e	13.5	13.5
$L_c + Z_c$	150	120
H_c	12.8	10.3
B_c	45.7	18.9

Durant les campagnes expérimentales menées sur le LF, des particules de biomasse de hêtre et paille ont été utilisées. Le débit de gaz vecteur Q_{N_2} varie selon la biomasse utilisée. Les deux cyclones sont maintenus à une température en-dessous de 450°C par des résistances électriques dans le but de ne pas condenser les vapeurs de pyrolyse dans cette partie du montage. Les calculs de pertes de charges seront réalisés en prenant comme référence une température des deux cyclones T_{cyc} qui sera comprise entre 350°C et 400°C. Le tableau A-II.5 regroupe les différents calculs de pertes de charge (application de la relation (6)) selon les biomasses considérées (différents Q_{N_2} appliqués).

Tableau A-II.5 : Pertes de charges des cyclones séparateur du pilote de pyrolyse en LF

Paille	Cyclone 1 (paille)	Cyclone 2 (paille)
Q_{N_2} (Nm ³ /h)	2,4	2,4
Q_{N_2} (Nm ³ /s)	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
$Q_{v,gv,0} = Q_{N_2}$ (m ³ /s) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$
$Q_{v,gv,0} = Q_{N_2}$ (m ³ /s) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$
Masse volumique $\rho_{N_2} = \rho_{gv,0}$ (kg/m ³) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	0,547	0,507
Masse volumique $\rho_{N_2} = \rho_{gv,0}$ (kg/m ³) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	0,547	0,507
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	95	285
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	102	307
Hêtre	Cyclone 1 (hêtre)	Cyclone 2 (hêtre)

Q_{N_2} (Nm ³ /h)	2	2
Q_{N_2} (Nm ³ /s)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
$Q_{v,gv,o} = Q_{N_2}$ (m ³ /s) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
$Q_{v,gv,o} = Q_{N_2}$ (m ³ /s) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$
Masse volumique $\rho_{N_2} = \rho_{gv,o}$ (kg/m ³) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	0,547	0,507
Masse volumique $\rho_{N_2} = \rho_{gv,o}$ (kg/m ³) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	0,547	0,507
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	66	199
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	71	214

Les diamètres de coupure d_{50} calculé (application de la relation (7)) dans ces mêmes conditions sont regroupés dans le tableau A-II.6.

Tableau A-II.6 : Diamètre de coupure des cyclones séparateur du pilote de pyrolyse en LF

Paille	Cyclone 1 (paille)	Cyclone 2 (paille)
ρ_b apparent (kg/m ³)	120	120
Viscosité $\mu_{gv,o}$ (10 ⁻⁶ Pa.s) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	30,042	30,042
Viscosité $\mu_{gv,o}$ (10 ⁻⁶ Pa.s) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	31,605	31,605
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	95	285
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	102	307
d_{50} (μm) selon T_{cyc}	$7,9 < d_{50} < 8,0$	$4,5 < d_{50} < 4,6$
Hêtre	Cyclone 1 (hêtre)	Cyclone 2 (hêtre)
ρ_b apparent (kg/m ³)	300	300
Viscosité $\mu_{gv,o}$ (10 ⁻⁶ Pa.s) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	30,042	30,042
Viscosité $\mu_{gv,o}$ (10 ⁻⁶ Pa.s) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	31,605	31,605
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 350^\circ\text{C}$	66	199
Δp (Pa) pour $T_{cyc} = 400^\circ\text{C}$	71	214
d_{50} (μm) selon T_{cyc}	$4,7 < d_{50} < 5,0$	$2,8 < d_{50} < 2,9$

Les propriétés physiques de l'azote ($\mu_{gv,o}$, $\rho_{gv,o}$) ont été déterminées à partir de lois de variations, calculées à partir des valeurs issues de [1]. Les conditions de validité des lois de variations sont les suivantes : 1 atm pour $300\text{ K} < T < 1400\text{ K}$.

Les viscosités dynamiques du gaz vecteur à la température d'entrée du cyclone ont été déterminées à partir de la relation (8) :

$$\mu_{gv,o} \text{ (10}^{-6} \text{ Pa.s)} = 6,61 \cdot 10^{-9} T^3 - 2,69 \cdot 10^{-5} T^2 + 5,78 \cdot 10^{-2} T + 2,87 \quad (8)$$

Les masses volumiques du gaz vecteur dans les conditions d'entrée du cyclone ont été déterminés à partir de la relation (9) :

$$\rho_{\text{gv},0} \text{ (kg/m}^3\text{)} = 341,08 \text{ T}^{-1} \quad (9)$$

A-II.5 Propriétés de l'agent de trempe (isoparV) utilisé lors de la condensation en système 1 (pilote LF)

PERFORMANCE FLUIDS

Effective : November 20,2006



Spécifications

Propriété	Unités	Valeurs Min	Valeurs Max	Valeurs types	Méthode
Distillation range	°C				ASTM D 86
-Initial boiling point		258		261*	
-Final boiling point			329	313	
Flash point	°C	115		124	ASTM D 93
Bromine index	mg/100g		1000	300	EC-A-B03/ASTM D 2710
Colour Saybolt	-	+ 22		+ 30	ASTM D 6045
Sulphur content	mg/kg		5	3	ASTM D 4045
Viscosity @ 40°C	mm²/s	7.00		8.10	ASTM D 445

* This typical value has been measured according to ASTM D 86-99 and adjusted to make it comparable with specification values defined by the latest version of ASTM D 86.

Autres propriétés

Propriété	Unités	Valeur type	Méthode
Aromatic content (UV)**	wt%	0.1	EC-A-A07
Benzene content (GC)**	mg/kg	< 1	EC-A-G03
Density @ 15°C	kg/dm³	0.819	ISO 12 185
Dielectric constant @ 25°C	-	2.09	EC-A-G01
KB value	-	24	ASTM D 1133
Refractive index @ 20°C	-	1.452	ASTM D 1218
Surface tension @ 25°C (Wilhelmy Plate)**	mN/m	26.8	EC-M-F02
Specific conductivity @ 25°C	(Ohm.cm) ⁻¹	* 5.10 ⁻¹⁵	EC-A-G01
Viscosity @ 25°C	mm²/s	14.01	ASTM D 445
Viscosity @ 25°C	mPa.s	11.47	ASTM D 445

** Cell constant = $1.5 \cdot 10^{-3}$

ISOPAR est une marque de commerce d'Exxon Mobil Corporation. Pétrolière Impériale, licencié.

Pour obtenir des renseignements, des échantillons ou pour passer une commande, composer le 1 800 663-4109.

L'utilisateur est autorisé à envoyer, à distribuer et à photocopier ce document protégé par le droit d'auteur uniquement dans sa version intégrale et non modifiée. Il est interdit de copier ce document sur un site Web. Les renseignements qu'il renferme ne visent que le produit désigné et peuvent ne plus être valides si le produit est jumelé à un autre produit ou procédé. Ses caractéristiques moyennes sont représentatives de la production et peuvent varier dans le temps et ne plus concorder avec celles qui existaient à la date de publication. Pour autant que l'on sache, les renseignements étaient exacts et fiables au moment de leur compilation. Aucune garantie n'est donnée quant à leur exactitude, leur fiabilité ou leur intégralité, et nous n'offrons aucune garantie contre la violation de brevet. Il revient à l'utilisateur de s'assurer que ces renseignements sont pertinents et complets pour ses propres besoins. Les méthodes d'échantillonnages et d'essais en vigueur au moment de la production serviront aux essais d'homologation. Les résultats peuvent être basés sur les essais d'homologation, les données reliées aux opérations de production, les essais périodiques, les essais de conformité aux spécifications, le chargement, le produit final, le réservoir de recette, ou l'analyse de la dernière reconstitution des stocks. Nous nous réservons le droit d'employer d'autres méthodes d'essais aux fins d'homologation de ce produit.

A-II.6 Analyse des gaz par Micro-Chromatographie Gazeuse (Micro-GC)

6.1 Descriptif complet

➤ Système de prélèvement des gaz permanent de pyrolyse

Les gaz incondensables de pyrolyse sont refroidi à l'aide d'un système de condensation (figure A-II.10) constitué de barboteurs et d'un bain réfrigéré, maintenu à une température de -5°C. Les gaz arrivent ensuite au niveau d'un piège de gel de silice avant d'être prélevés par pompage, et injectés dans les colonnes chromatographiques.

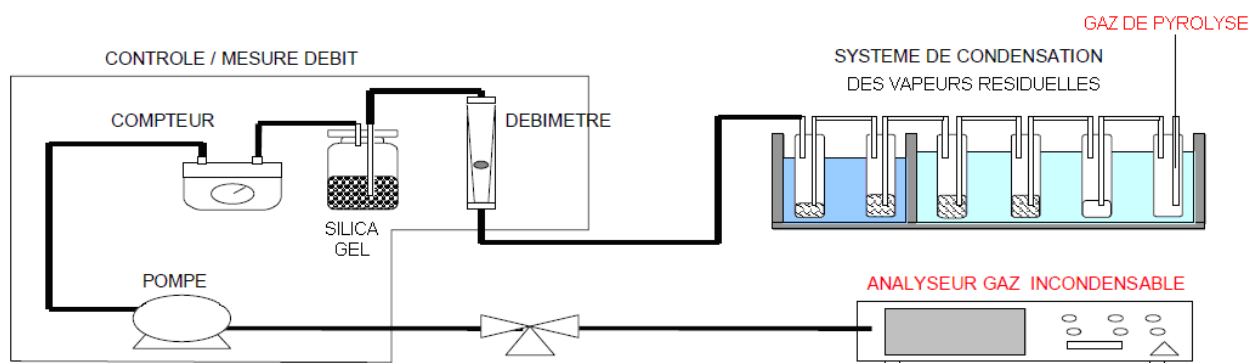


Figure A-II.10 : Schéma de principe du système de prélèvement des gaz incondensables de pyrolyse

➤ Chromatographie gazeuse

La Micro GC 4900 est équipé de :

- Une voie tamis moléculaire 10 pour l'analyse de H₂, CO, N₂ et O₂, avec Backflush du CO₂ et des hydrocarbures.
- Une voie PoraPlot Q pour l'analyse de CO₂, C₂H₄, C₂H₆ et CH₄.
- Une pompe d'échantillonnage interne, et de deux voies analytiques.

Chaque voie analytique comprend :

- La régulation électronique de la pression en tête de la colonne.
- Un micro injecteur à volume variable réglable par logiciel.
- Un four pouvant être régulé de 30°C à 180°C en isotherme.
- Une colonne analytique.
- Un nano-détecteur à conductivité thermique (TCD) avec sa fonction autorange.

6.2 Conditions d'analyses

Canal Tamis Molsieve 5 Å (10m) Injecteur standard Backflush

(Analyse N₂, O₂, CO, CH₄ et H₂)

Contient une colonne PLOT tamis 5 Å de 10m × 0,32mm ID, un nano détecteur, un injecteur standard backflush à volume d'injection variable, et la régulation électronique de pression (EPC). Le gaz vecteur utilisé dans cette colonne est l'argon qui circule à une pression de 150 kPa. La température de la colonne est de 140°C, et celle de l'injecteur est fixée à 20°C. Le temps d'injection est de 50 ms, pour une durée d'analyse de 80 s.

Canal PoraPlot Q (10m) Injecteur standard

(Analyse CO₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄)

Contient un injecteur standard à volume d'injection variable, une colonne PoraPlot Q 10m × 0,15mm ID, un nano détecteur et la régulation EPC. Le gaz vecteur utilisé dans cette colonne est l'hélium (pression de 150kPa). L'injecteur est à température ambiante (20°C). La température de la colonne est de 50°C. Le TCD n'est pas chauffé et les filaments sont régulés en courant pas en température.

6.3 Caractéristiques et droites d'étalonnage des gaz

Tableau A-II.7 : Gaz détectés et temps de rétention

Détecteur	Gaz détecté	Temps de rétention (s)	Domaine de variation d'aire (A) (unité d'aire)	Droite d'étalonnage $y(x) = ax + b$
PLOT tamis 5 Å 10m×0,32mm ID	H ₂	25,1	71444,8 – 67999578	$y(x) = 6,8396.10^6 x$
	O ₂	30,6	369321 – 962394	$y(x) = 9,18916 x$
	N ₂	34,4	38036458 – 54688368	$y(x) = 569098 x - 1,67602.10^6$
	CO	53,2	309268 – 6211733	$y(x) = 627779 x$
PoraPLOT Q 10m×0,15mm ID	CO ₂	27,4	2352568 – 66805285	$y(x) = 4,47737.10^6 x$
	CH ₄	22,8	364422 – 32367129	$y(x) = 3,12471.10^6 x$
	C ₂ H ₄	37,3	456681 – 8798779	$y(x) = 4,44868.10^6 x$
	C ₂ H ₆	45,6	493841 - 9502048	$y(x) = 4,66016.10^6 x$

Tableau A-II.8 : Points d'étalonnage

Gaz	Niveau 1 Ldq %vol.	Niveau 2 %vol.	Niveau 3 %vol.	Niveau 4 %vol.	Niveau 5 %vol.	Niveau 6 Ldq %vol.
H ₂	0,01	0,1019	0,992	9,94	25,66	30,29
O ₂	0,502	0,990	6,05			
N ₂	5,91	9,95	31,005	70,068	93,038	100
CH ₄	0,1015	0,998	10,35	14,66		
CO	0,504	0,985	9,88	30,64	39,31	
CO ₂	0,5320	1,016	14,91	29,48	30,40	
C ₂ H ₄	0,01028	0,102	0,982	1,906	6,98	
C ₂ H ₆	0,01035	0,1017	0,993	1,979	6,70	

La limite de quantification Ldq constitue les points du Niveau 1 (plus petites valeurs mesurables).

6.4 Exemples de chromatogrammes

Les figures A-II.11 et A-II.12 rassemblent des chromatogrammes typiques obtenus lors des analyses des gaz permanents de pyrolyse rapide dans un réacteur LF.

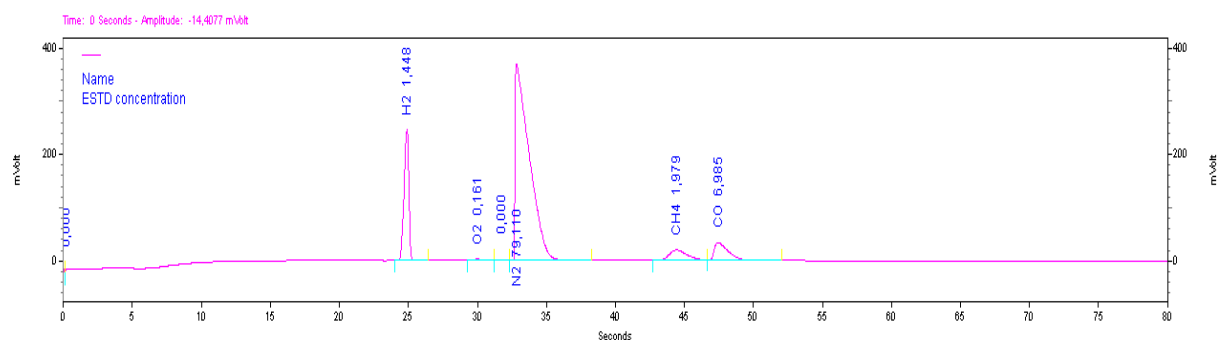


Figure A-II.11 : Chromatogramme obtenu avec la colonne Tamis 5 Å (10m)

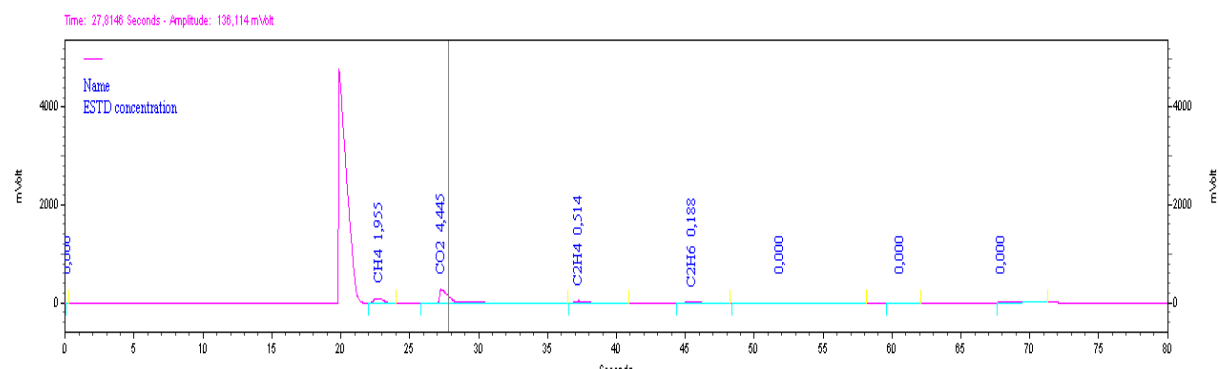


Figure A-II.12 : Chromatogramme obtenu avec la colonne PoraPlot Q (10m)

A-II.7 Plans détaillés du réacteur de pyrolyse rapide en four tubulaire

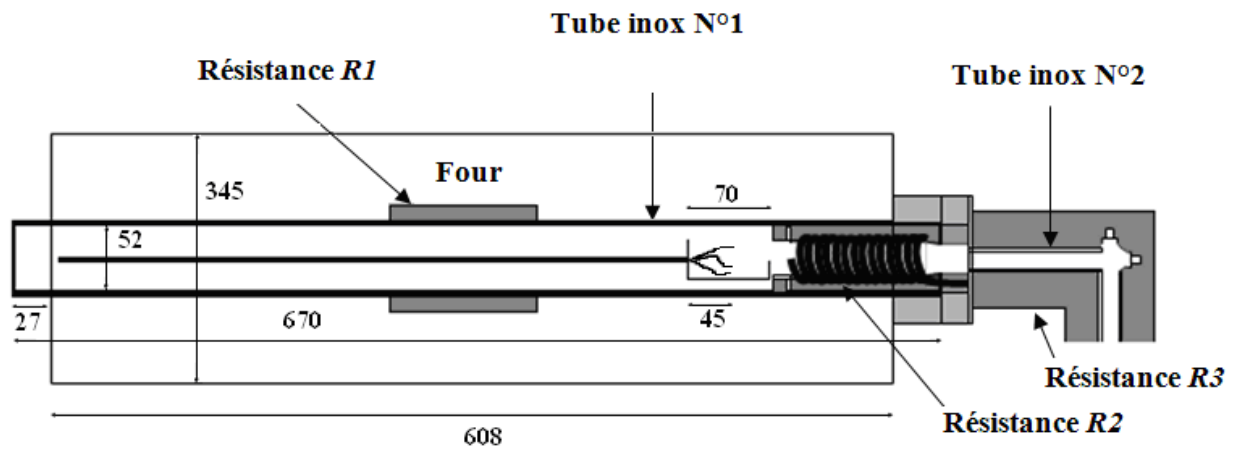


Figure A-II.13 : Coupe transversale du réacteur de pyrolyse en four tubulaire avec les côtes en mm

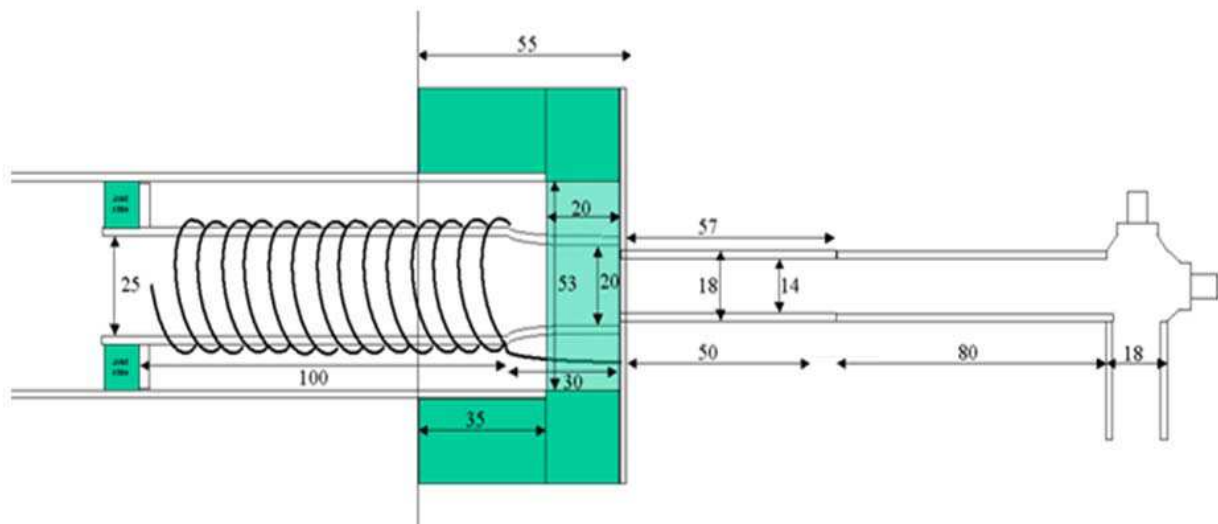


Figure A-II.14 : Coupe transversale de la partie comprenant la résistance R2 et le second tube (côtes fournies en mm)

A-II.8 Définitions et calcul des masses mises en jeu : Cas des produits gazeux

Pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé

La masse totale des gaz permanents produits lors de la pyrolyse est déterminée suivant les fractions volumiques χ_j^v de chaque gaz j détectés par chromatographique. Ces fractions sont calculées à partir des données brutes, et en retranchant l'oxygène et l'azote apporté par l'air. En effet, il subsiste un léger filet d'air détecté par micro GC avant analyse des gaz permanents.

On détermine ensuite le volume total des gaz produits (10) en exprimant les débits volumiques des gaz corrigés¹⁶⁰ au cours d'une expérience d'une durée t_{exp} (12).

$$V_{gaz} = \frac{Q_{N_2}^v}{\kappa} \times \left[\int_{i=0}^{t_{exp}} \chi_j^v \times dt_i \right] \times V_m \quad (10)$$

$$\kappa = \chi_{N_2}^v - \left(\chi_{O_2}^v \times \frac{79}{21} \right) \quad (11)$$

$$t_{exp} = \sum_{i=0}^f \Delta t_{i \text{ prélèvement}} \quad (12)$$

On peut ainsi déterminer la masse des gaz permanents en sommant les masses instantanées des gaz totaux corrigés au cours de t_{exp} , exprimées en fonction des débits volumiques de chaque gaz ainsi que leur masse volumique respectives (13). En considérant chaque gaz permanent j comme obéissant à la loi des gaz parfaits, on peut exprimer la masse volumique de chaque gaz permanent j selon la relation (14).

$$m_{gaz} = \frac{Q_{N_2}^v}{\kappa} \times \sum (\chi_j^v \times \rho_j) \times t_{exp} \quad (13)$$

$$\rho_j = \frac{M_j^{mol} \times P}{R \times T} \quad (14)$$

Four tubulaire

Ici la méthode de prélèvement des gaz permanents est réalisée à l'aide d'un sac d'échantillonnage des gaz qui est ensuite analysé après réaction de pyrolyse. La masse de chaque

¹⁶⁰ On retranche l'azote et l'oxygène, voir équation (11).

gaz permanent est donnée par la relation (15) qui fait intervenir les fractions volumiques χ_j^v de chaque gaz j détectés, la fraction volumique de l'azote $\chi_{N_2}^v$ qui sert d'étalon interne, du débit connu d'azote ainsi que du temps de prélèvement des gaz dans le sac t_{sac} . La masse totale des gaz est donnée par la relation (16).

$$m_j = \frac{\chi_j^v \times Q_{N_2}^v \times t_{sac} \times \rho_j}{\chi_{N_2}^v} \quad (15)$$

$$m_{gaz} = \sum(m_j) \quad (16)$$

A-II.9 Protocoles détaillés de mesure du taux de cendres dans les biocombustibles solides et charbons de bois.

Le tableau A-II.9 suivant présente les protocoles normés de mesure du taux de cendres d'échantillons de différentes natures. Le domaine d'application, le principe ainsi que la description du mode opératoire sont abordés à la fois pour les biocombustibles solides et les charbons de bois.

Tableau A-II.9 : Protocoles de mises en cendres biomasses et charbons.

	(I) Charbons de bois et de paille	(II) Biocombustible solide (bois et paille)
Domaine d'application	Charbons obtenus par pyrolyse de biomasses (bois et paille)	Biocombustible solide sec.
Références	AFNOR NF EN 1860-2	AFNOR XP CEN/TS 14775
Principe	Chauffage de l'échantillon à l'air jusqu'à 710 ($\pm$ 10) °C. Il est maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante.	L'échantillon est chauffé à l'air à un premier palier de 250°C en 50 min, puis à 550 ($\pm$ 10) °C en 60 min. Il est maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante.
Déroulement	✓ Broyage de l'échantillon pour passer au travers d'un tamis de 200 μm d'ouverture. ✓ Mélange de l'échantillon (par agitation). ✓ Prélever 1g ✓ Four : 1^{er} palier à 500°C en 1h, de 500 à 710°C en 1h, et maintient à 710°C jusqu'à obtention d'une masse constante (2h). ✓ Refroidir 10 min à l'air libre, placé dans dessiccateur, peser.	✓ Broyage de l'échantillon pour passer au travers d'un tamis de 1 mm d'ouverture. ✓ Mélange de l'échantillon (par agitation). ✓ Prélever 1g ✓ Four : 1^{er} palier à 250°C en 50 min, maintenir 1h, puis de 250 à 550°C en 1h, et maintient pendant 2h. ✓ Sortir l'échantillon "froid" à 300°C, placer l'échantillon dans un dessiccateur, peser après 30 min.

A-II.10 Protocole de mesure des insolubles dans une huile de pyrolyse.

Il s'agit de la méthode ASTM D7579 qui permet de déterminer la teneur en insolubles dans les huiles de pyrolyse. Dans notre cas où on souhaite récupérer l'huile de pyrolyse après filtration, le solvant est évaporé¹⁶¹. Afin d'éviter des pollutions par le solvant, on utilise de l'éthanol pour analyse.

Mode opératoire :

1. La prise échantillon est de l'ordre de 1 à 10g, dans le but d'obtenir 10 à 20mg de résidus solides sec.
2. On dissout l'échantillon d'huile dans un volume de 90ml de solvant.
3. La solution est filtrée à l'aide d'un filtre sans cendres (taille des pores du filtre : 1µm) (Whatman/Class micro fibre filters CF/B 47 mm Cat N° : 1821-047).
4. Le filtrat est récupéré puis on évapore le solvant à l'aide d'un Rotavap.
5. Le gâteau de charbon présent sur le filtre est séché à l'air pendant 30 minutes.
6. La teneur en insoluble est calculée à partir de la masse d'échantillon d'huile et la masse de solides récupérés après filtration et séchage.

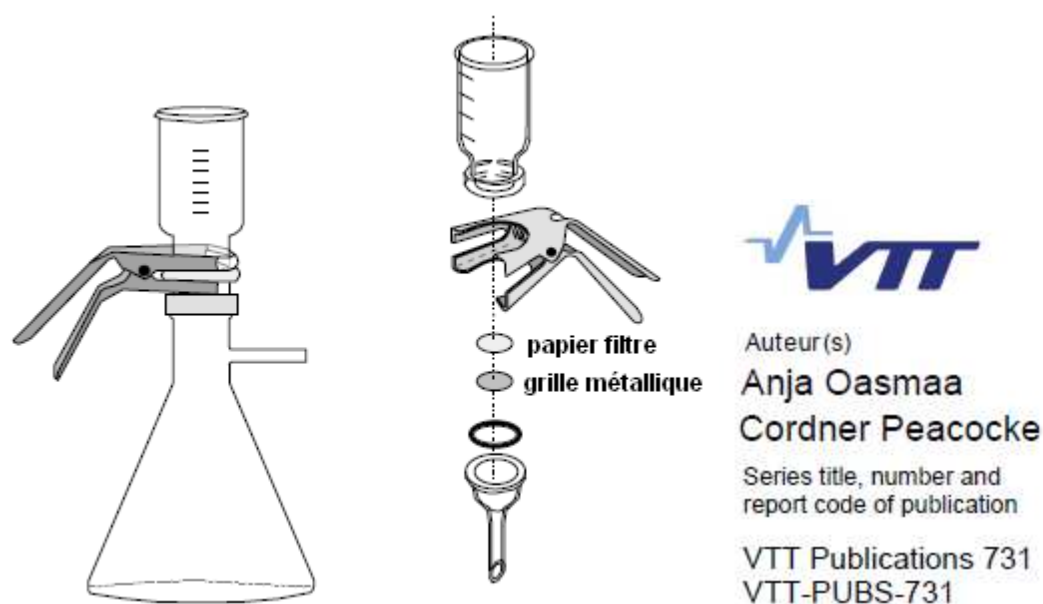


Figure A-II.15 : Appareil de filtration

¹⁶¹ Évaporation au Rotavapor (Température du bain < 40°C, Pression= 700 mbar).

A-II.11 Minéralisation des cendres de biomasses et charbons

11.1 Réactifs employés

Tableau A-II.10 : Réactifs utilisés lors de la minéralisation des cendres de biomasses et charbons

HCl 37% pour analyse dilué au 1/2
HF 40% pour analyse
H ₂ O pure (conductivité $\leq 5\mu\text{S/cm}$)
Solution étalon de teneurs certifiées en éléments minéraux

11.2 Mode opératoire

11.2.1 Etape de calcination

Peser au mg près, dans une capsule de platine 500mg d'échantillon. Introduire la capsule dans un four et monter progressivement jusqu'à la température de calcination (selon la norme applicable à chaque type d'échantillon) en effectuant un palier à 250°C (jusqu'à élimination des fumées).

11.2.2 Etape de minéralisation proprement dite

Après refroidissement, humecter les cendres avec quelques gouttes d'eau déminéralisée et ajouter 2ml d'HCl au ½. Après 10 minutes de contact, filtrer sur filtre sans cendres préalablement rincé à l'eau déminéralisée. Le filtrat est recueilli dans une fiole jaugée de 50ml.

Dans le cas où il resterait un résidu sur le filtre, ce dernier est lavé à l'eau tiède sur le filtre. L'ensemble filtre + résidu est alors calciné pendant ½ heure au four à 500°C dans une capsule en platine. Le résidu est ensuite repris par quelques gouttes d'eau pure et environ 2ml d'HF. Evaporer à sec sur plaque chauffante et calciner si nécessaire, pendant 15 minutes pour éliminer les dernières traces de résidus charbonneux (s'il en reste). Reprendre par 1ml d'HCl au ½. Filtrer et laver le filtre à l'eau déminéralisée en recueillant le filtrat dans la même fiole jaugée utilisée précédemment. Ajuster au trait de jauge à froid. Boucher la fiole, agiter manuellement la solution et transvaser dans un godet préalablement rincé avec la solution et sur lequel est inscrit le numéro de l'échantillon. La solution est prête pour analyse.

A-II.12 Mise en place d'une méthode de minéralisation des huiles de pyrolyse

12.1 Contexte et objectif

Dans un premier temps, nous avons réalisé une synthèse des différents protocoles existants, puis nous avons établi un plan d'expérience qui vise à choisir un protocole qui sera ensuite testé sur un produit référence. Une fois la méthode maîtrisée¹⁶², elle est ensuite adaptée¹⁶³ à l'huile de pyrolyse.

12.2 Méthodologies recensées

Tableau A-II.11 : Mode opératoire, avantages et inconvénients des méthodes inventoriées

Méthode	Mode opératoire	Avantages/Inconvénients
Guide VTT Publications Oasmaa 1997	Peser 3-5g d'huile de pyrolyse dans un erlenmeyer Ajouter 20mL d'acide nitrique Attendre 30min (plus de formation de vapeur) Ajouter lentement 10mL d'acide perchlorique Chauffer pendant 1h-1h30 jusqu'à obtenir un volume de 5mL et le résidu doit être clair et incolore Diluer la solution avec de l'eau distillée à un volume de 50mL Transférer la solution dans une bouteille en plastique et ajouter 5mL d'acide fluorhydrique Laisser reposer la solution toute la nuit.	Pas de calcination. Cette méthode ne nécessite pas de chauffer à haute température mais il faut utiliser 3 acides différents, dont HF qui est un acide dangereux. L'évaporation peut prendre du temps à cause de l'eau à évaporer.
Minéralisations appliquées dans le volet 4 du projet ANR/PRECOND'	Minéraliser environ 10g d'huile sur la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à combustion complète des composés organiques Placer les cendres au four à 520°C pendant 2h Reprendre les cendres avec une solution d'HCl concentré (1mL) et d'eau distillée (2-3mL), chauffer sur la flamme d'un bec Bunsen puis laisser revenir à température ambiante Diluer la solution avec de l'eau de manière à obtenir un volume final de 25mL	L'utilisation un bec bunsen peut être remplacé par celle du four à moufle. En effet, le bec bunsen permet d'enflammer et brûler l'échantillon jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cendres. Cette méthode conduit inévitablement à une perte d'inorganiques au cours du brûlage. La température du bec bunsen n'est pas contrôlée.
	Dissoudre une faible quantité d'huile (0,5-1g) dans 40mL d'isopropanol.	La dissolution directe n'est pas adaptée pour l'analyse des métaux car

¹⁶² Le critère de maîtrise des analyses est défini comme étant le rapport ζ entre l'écart-type relatif calculé sur n valeurs, rapporté à la moyenne. On considérera la méthode maîtrisée si et seulement si ζ est inférieur à 5%.

¹⁶³ Cette méthode peut être maîtrisée dans le sens de la définition ci-dessus, ou non maîtrisée auquel cas celle-ci doit être améliorée sur certains aspects sans en changer le principe fondamental.

		l'isopropanol ne permet pas de dissoudre la totalité de la bio-huile. Cette dernière contient entre 0,2 et 1% de résidus solides, qui par conséquent risquent de ne pas pouvoir être dissout, et donc pas analysés.
SCA¹⁶⁴ CNRS Solaize	Creuset en quartz 200mg d'échantillon sec en milieu acide H ₂ SO ₄ /HNO ₃ (3mL/6mL) 2 jours à 350°C.	Le chauffage est moins important mais la minéralisation est longue, on utilise le four à moufle pendant 2 jours.
CIRAD unité service 49	Creuset en platine 10mg d'échantillon sec porté à 500°C pendant 2h, puis 1h à 600°C. Reprise du résidu avec 3mL de HCl 6M. Four à 600°C pendant 1h. Reprise avec eau déminéralisée + 2mL HCl.	La calcination de l'échantillon dans le four pendant 1h à 600°C, peut entraîner la présence de résidus de carbone qui n'ont pas été suffisamment réduit en cendres.

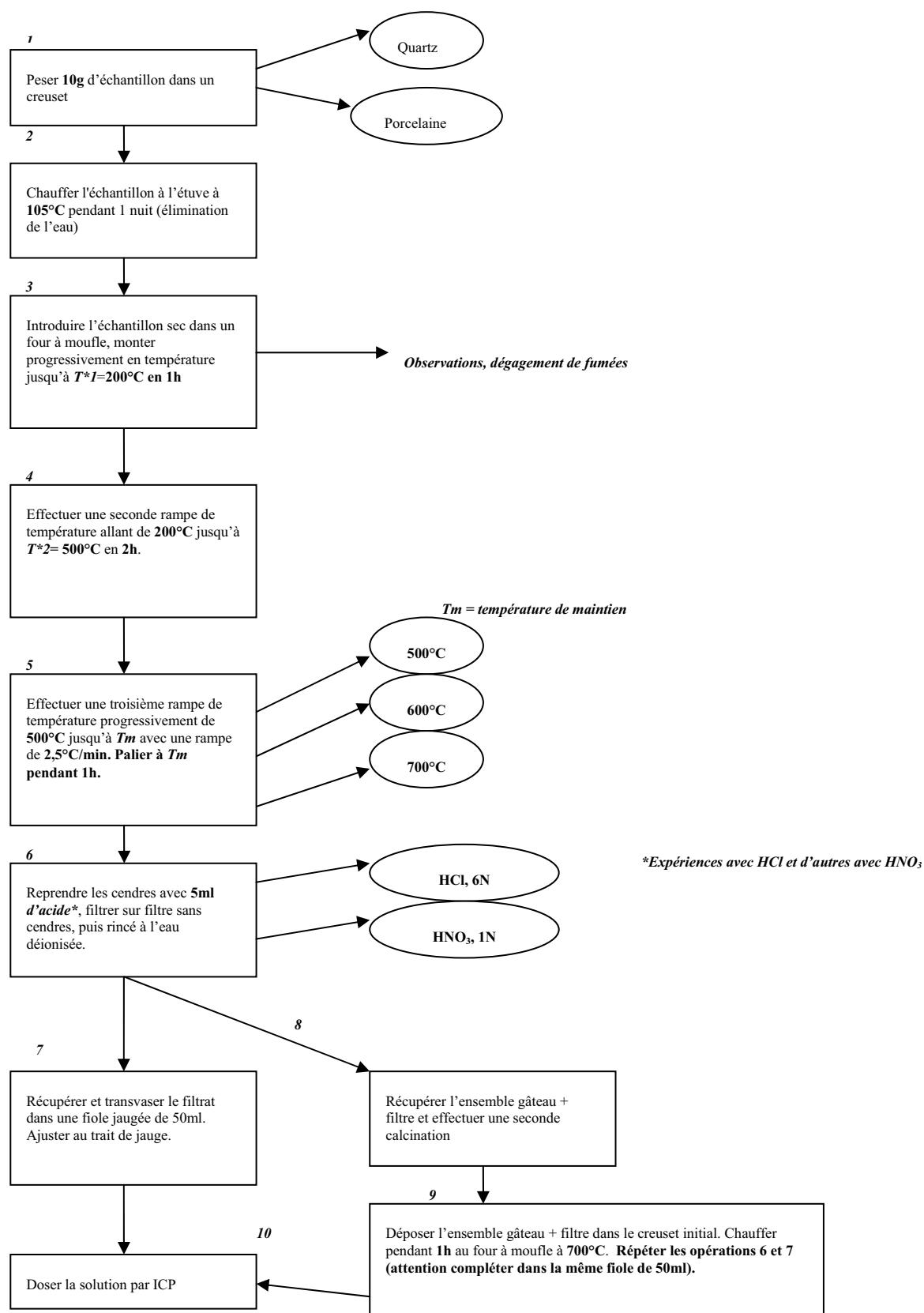
12.3 Conclusions

Cette revue des méthodologies existantes a permis de dégager les points faibles de chaque méthode. En effet, on constate qu'il existe différents paramètres qui sont mal contrôlés comme par exemple : La présence de résidus de carbone après calcination de l'échantillon, ou encore l'emploi du bec bunsen qui conduit à une non maîtrise de la température de calcination de l'échantillon. Notons également que les acides communément utilisés par l'US 49 sont HCl et HNO₃. L'utilisation de nombreux acides ou d'acides trop forts (HF, H₂SO₄) entraîne un nettoyage pénible de la ligne d'échantillonnage et du nébuliseur de l'appareil ICP-OES du CIRAD. C'est la raison pour laquelle nous avons opté en priorité pour HCl et HNO₃. Par la suite, nous avons identifié les paramètres mis en jeu lors de la minéralisation et la calcination de l'huile de pyrolyse (nature du creuset, température de calcination, utilisation de l'acide etc.). Nous avons proposé un plan d'expériences que nous avons testé sur des produits références afin de valider un protocole que l'on a ensuite adapté aux huiles de pyrolyse.

Ce plan d'expérience, présenté au paragraphe 12.4, est divisé en deux phases : une première qui est la réduction en cendres de l'échantillon (étapes 1 à 5) et une seconde qui est la mise en solution des cendres obtenues (étapes 6 à 10). Lors de la première phase on fait varier deux paramètres : la nature du support de l'échantillon (creuset en porcelaine et quartz), et la température de maintien *T_m*. Lors de la phase de minéralisation la nature de l'acide a été le seul paramètre varié (chlorhydrique ou nitrique).

¹⁶⁴ Service Central d'Analyse.

12.4 Plan d'expériences pour les produits références



A-II.13 Application du plan d'expériences sur des produits de références

13.1 Protocoles testés

13.1.1 Produits certifiés testés

Afin de choisir un protocole de minéralisation nous avons utilisé deux produits de références:

➤ Du coke de pétrole calciné¹⁶⁵ pour laquelle nous disposons de valeurs certifiées pour les éléments Ca, Al et Fe, mais également de valeurs références pour Na et le Co. Notons qu'il manque le potassium le phosphore et le magnésium qui ne sont pas indiqués comme éléments dosés et pris comme valeurs certifiées ou références.

➤ Afin de pouvoir comparer les résultats sur un plus grand nombre d'éléments, l'US 49 du CIRAD a mis à notre disposition de la poudre de palmier séché (utilisée comme produit de référence interne du laboratoire) avec des valeurs de références pour P, K, Ca, Mg, Na (cf. tableau A-II.12).

13.1.2 Résultats obtenus

Les produits ont été analysés suivant les protocoles du plan d'expériences (cf. *annexe A-II.12, partie 12.4*)

13.1.2.1 Pollution des blancs décelé

L'objectif des essais rapportés ci-dessous était de déterminer l'impact éventuel du type de support (creuset en quartz, bûcher, platine et porcelaine) sur nos résultats de dosage. La démarche consiste à utiliser des blancs lors de l'étape de calcination et minéralisation. Pour rappel, les blancs consistent en des creusets vides, propres et secs qui subissent les protocoles opératoires décrit plus haut. Il ne s'agit en aucun cas d'échantillons d'huiles de pyrolyse.

¹⁶⁵ Coke de pétrole calciné, Standard Reference Material SRM[®] 2719, fournit par NIST. Le certificat d'analyse se trouve en *annexe A-II.13, partie 13.3*.

Tableau A-II.12 : Pollution des blancs

Exp.	Support	T*1 (°C)	Rampe1 (h)	T*2 (°C)	Rampe2 (h)	Tm 166(°C)	durée 167(h)	Acide	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)
E1	Porcelaine	200	1	500	5	700	1	HNO ₃	1.0	0.3	0.1	0.5
E2	Porcelaine	200	1	500	5	700	1	HCl	26.8	24.6	5.8	5.4
E3	Quartz	200	1	500	5	700	1	HCl	22.0	12.0	7.5	31.2
E4	Quartz	200	1	500	5	700	1	HNO ₃	3.9	18.9	5.7	9.2
E5	Quartz	200	1	500	5	700	1	HNO ₃	3.9	17.5	3.2	6.6
E6	Quartz	200	1	500	5	700	1	HNO ₃	6.0	19.9	5.0	7.9
E7	Quartz	200	1	500	5	700	1	HNO ₃	2.7	17.6	3.6	7.7
E8	Bêcher	200	1	500	5	700	5	HNO ₃	0.1	0.4	0.1	0.3
E9	Platine	200	1	500	5	700	1	HNO ₃	0.2	0.6	0.1	0.4
E10	Platine	200	1	500	5	600	1	HNO ₃	0.0	0.1	0.1	0.0

Après dosage des solutions produites, il s'avère que l'on a observé des résultats assez médiocres (cas des expériences E1, E2 et E3) lorsque l'on utilisait des creusets en porcelaine.

Nous observons pour les blancs effectués sur des supports en quartz une légère diminution de la pollution sauf pour le calcium. On note surtout une forte diminution de la pollution en utilisant des supports en platine (ordres de grandeurs : 40 fois moins concentré en K et Mg ; 50 fois moins en Ca et 30 fois moins en Na). Ceci traduit donc un manque de soin lors de la manipulation des différents creusets (blancs + échantillons) lors des séries d'expériences E1 à E7.

13.1.2.2 Dosages des minéralisats obtenus à partir des produits certifiés

Les blancs E8 à E10 ont été réalisés après la campagne d'essais de minéralisation sur le palmier T10 et le coque SRM2719. De plus, durant cette campagne de minéralisation nous avons pu observer que l'utilisation de HCl pour dissoudre les cendres donnait des valeurs trop écartées de celles attendues pour le produit de référence SRM[®] 2719.

Ce sont les raisons pour lesquelles le tableau A-II.13, indique uniquement les résultats des dosages des solutions produites avec des creusets en porcelaine, pour les produits certifiés SRM2719 et le palmier T10, avec reprise des cendres par l'acide nitrique. Le plan d'expériences a été suivi, et seul T*2 et Tm varie.

¹⁶⁶ Rampe de 2,5°C/min.

¹⁶⁷ Durée du pallier à la température Tm.

Tableau A-II.13 : Variation de la concentration en élément inorganique dans les produits références en fonction des températures du plan d'expérience, avec utilisation de HNO_3

<i>Produits</i>	<i>Essais</i>	T*2	Tm	P	K	Ca	Mg	Na
		°C	°C	mg/kg ¹⁶⁸	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<i>SRM 2719</i>	<i>A</i>	500	700	5 ± 0	23 ± 3	58 ± 3	3 ± 3	14 ± 3
<i>Palmier</i>	<i>B</i>			1538 ± 9	7785 ± 96	6249 ± 55	2684 ± 27	116 ± 9
<i>SRM 2719</i>	<i>C</i>	600	700	5 ± 0	0	50 ± 0	10 ± 5	10 ± 0
<i>Palmier</i>	<i>D</i>			1456 ± 27	6749 ± 259	5638 ± 127	2469 ± 68	130 ± 6
<i>SRM 2719</i>	<i>E</i>	700	700	5 ± 0	15 ± 0	55 ± 0	5 ± 0	7 ± 2
<i>Palmier</i>	<i>F</i>			1492 ± 9	4292 ± 27	5466 ± 18	2330 ± 9	48 ± 1
<i>SRM 2719 certifié et référence</i>						58 ± 4		15 ± 1
<i>Palmier T10 référence</i>				1900	9750	7700	3200	150

Sur les différents essais de minéralisation, seuls les essais A et B semblent être maîtrisés pour le produit SRM[®] 2719 et le palmier T10 au regard de l'indicateur de maîtrise ζ précédemment défini (écart type relatif calculé sur les valeurs inférieur à 5 % m/m). Le tableau A-II.14 nous renseigne sur les valeurs de ζ calculées.

Tableau A-II.14 : Critère de validation du protocole de minéralisation : valeur de l'indicateur de maîtrise ζ .

	ζ	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>SRM 2719</i>				0,2		2,0
<i>Palmier T10</i>		14,4	15,0	14,1	11,7	12,9

On obtient toutefois des valeurs de ζ nettement supérieures à 5% pour tous les éléments dosés dans la solution B pour la poudre de palmier séché.

13.2 Conclusions

Concernant les analyses non maîtrisées, certains essais avec acide chlorhydrique et acide nitrique donnent des résultats trop écartés des valeurs certifiées et références. Ceci était dû au fait

¹⁶⁸ mg/kg : mg d'élément inorganique par kg d'échantillon solide.

que les échantillons étaient pollués (sources de pollution possibles : verrerie, mauvaise manipulation de l'opérateur, four pollué, impureté apporté par les solvants tel que l'eau par exemple...). Il est nécessaire dans ce cas de vérifier la source de pollution, afin d'obtenir de meilleurs valeurs d'indicateur de maîtrise, et donc à fortiori des résultats plus proches de ceux certifiés. Nous pouvons d'ores et déjà dire:

1. qu'il est préférable de minéraliser les échantillons dans des creusets en platine.
2. l'utilisation de l'acide chlorhydrique pour dissoudre les cendres est à proscrire. Par ailleurs, les essais menés avec l'acide nitrique permettent une meilleure dissolution des cendres et présentent une bonne justesse et fidélité d'autant plus pour les essais avec le coke de pétrole ($\zeta < 5\%$ pour le calcium et le sodium). Le protocole retenu est le suivant :

Nature du support de calcination : creuset en platine

Acide appliqué : acide nitrique

T*2 : 500°C

Tm : 700°C

13.3 Produit de référence : SRM[®] 2719

National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 2719

Calcined Petroleum Coke

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the calibration of apparatus and the evaluation of techniques employed in the analysis of calcined petroleum coke and other materials of a similar matrix. SRM 2719 consists of 50 g of calcined petroleum coke ground to pass a 250 μm (60 mesh) sieve, homogenized, and bottled under an argon atmosphere.

Certified Values: The certified values, expressed as mass fractions [1] on a dry basis, are provided in Table 1. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy, in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST. The certified values for aluminum, calcium, iron, nickel, and vanadium are based on two independent NIST methods. The certified value for sulfur is based on a single NIST primary method.

Reference Values: The reference values, expressed as a mass fraction on a dry basis, for cobalt and sodium are provided in Table 2. The reference values for cobalt and sodium are based on one NIST method. Reference values are noncertified values that are the best estimate of the true value; however, the values do not meet NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision and may not include all sources of uncertainty.

Information Values: Information values are reported in Table 3. The silicon, ash content, and gross caloric values are based on an interlaboratory analysis study for this SRM, administered on behalf of NIST by Laboratory Quality Services International. The values for carbon, hydrogen, and nitrogen are based on a single method performed by LECO Corporation (St. Joseph, MI) and corroborated by results from the interlaboratory analysis program. These values are provided without uncertainty for information purposes only.

Expiration of Certification: The certification of SRM 2719 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **30 January 2008**, provided the SRM is handled in accordance with the instructions given in this certificate (see Instructions for Use). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or modified.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to certification were performed by J.D. Fassett and R.L. Watters, Jr., of the NIST Analytical Chemistry Division.

Statistical analysis of the certification data was performed by L.M. Gill of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

John Rumble, Jr., Acting Chief
Standard Reference Materials Program

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 20 May 2002
See Certificate Revision History on Last Page

Homogeneity: No evidence of inhomogeneity was noted during certification from replicate measurements using the minimum sample size.

Table 1. Certified Values (Dry Basis)

Elements	Mass Fraction (mg/kg)		
Aluminum	58.9	±	5.7
Calcium	57.7	±	4.4
Iron	201.6	±	5.4
Nickel	204	±	12
Sulfur	8 877	±	10
Vanadium	58.6	±	3.4

Certified Values and Uncertainties: Certification analyses for aluminum, calcium, iron, nickel, vanadium, and sulfur were performed by the NIST Analytical Chemistry Division. The certified values for aluminum, calcium, iron, nickel, and vanadium are the equally weighted mean of two independent analytical methods. Aluminum, calcium, and vanadium values are based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), performed by L.J. Wood, and instrumental neutron activation analysis (INAA), performed by D.A. Becker. Iron and nickel values are based on ICP-OES, performed by L.J. Wood, and INAA performed by R. Demiralp. The certified value for sulfur is based on a single NIST primary method, isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS) [2] performed by W.R. Kelly, J.L. Mann, and R.D. Vocke.

The uncertainty in the concentrations certified by two NIST methods is calculated as, $U = ku_c + B$ as described by Schiller and Eberhardt [3]. The quantity, u_c , is the combined standard uncertainty calculated according to ISO Guide [4], which accounts for the combined effect of the variance for the two methods at one standard deviation. The coverage factor, k , is determined from the Student's t -distribution corresponding to the appropriate associated

SRM 2719

Page 2 of 4

degrees of freedom and 95 % confidence for each analyte. B is a bias adjustment for the difference between methods, which is the maximum difference between the certified value and the method means [3].

The uncertainty in the value certified by a NIST primary method is expressed as an expanded uncertainty, U , and is calculated according to the method described in the ISO Guide [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the measurement and material inhomogeneity, and k is a coverage factor corresponding to 95 % confidence.

Table 2. Reference Values (Dry Basis)

Elements	Mass Fraction (mg/kg)		
Cobalt	18.6	±	0.5
Sodium	15.1	±	0.9

Reference Value and Uncertainty: The reference value for cobalt was determined from INAA performed by R. Demiralp. The reference value for sodium is based on INAA performed by D.A. Becker.

The uncertainty in the reference values is expressed as an expanded uncertainty, U , and is calculated according to the method described in the ISO Guide [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c represents, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the measurement uncertainty and material inhomogeneity, and k is a coverage factor. The coverage factor, k , is determined from the Student's t -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each analyte.

Table 2. Reference Values (Dry Basis)

Elements	Mass Fraction (mg/kg)
Cobalt	18.6 ± 0.5
Sodium	15.1 ± 0.9

Reference Value and Uncertainty: The reference value for cobalt was determined from INAA performed by R. Demiralp. The reference value for sodium is based on INAA performed by D.A. Becker.

The uncertainty in the reference values is expressed as an expanded uncertainty, U , and is calculated according to the method described in the ISO Guide [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c represents, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the measurement uncertainty and material inhomogeneity, and k is a coverage factor. The coverage factor, k , is determined from the Student's t -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each analyte.

Table 3. Information Values (Dry Basis)

Silicon	138 mg/kg
Carbon [5]	97.1 %
Hydrogen [5]	0.17 %
Nitrogen [5]	1.17 %
Ash [6,7]	0.12 %
Volatile Matter [7,8]*	0.54 %
Gross Calorific Value [9,10]	32.90 MJ•kg ⁻¹ (14146 Btu _{th} •lb ⁻¹)

* Samples having a thermal history above 600 °C, such as SRM 2719, are excluded from the scope of ASTM D 4421-89 [8]. The volatile matter reported may include a loss of mass associated with sample oxidation.

Information Values¹: The information values given in Table 3 for silicon, ash, volatile matter, and gross caloric value are based on an interlaboratory analysis study for SRM 2719, administrated on behalf of NIST by Laboratory Quality Services International. The values for carbon, hydrogen, and nitrogen are based on measurements performed according to a NIST experimental plan by the LECO Corporation using ASTM D 5373-93, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke [5]. These results were corroborated by the SRM 2719 interlaboratory analysis program. Information values are provided without uncertainty for information purposes only.

¹Certain commercial organizations, services, equipment, or materials are identified in this report in order to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the organizations, services, materials, or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

REFERENCES

- [1] Taylor, B.N., "Guide for the Use of the International System of Units (SI)," NIST Special Publication 811, 1995 Ed., (April 1995).
- [2] Kelly, W.R., Paulsen, P.J., Murphy, K.E., Vocke, R.D., and Chen, L.-T., "Determination of Sulfur in Fossil Fuels by Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, Vol. 66, p. 2505, (1994).
- [3] Schiller, S.B. and Eberhardt, K.R., "Combining Data from Independent Analysis Methods," *Spectrochemical Acta*, Vol. 12, pp. 1607-1613, (1991).
- [4] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed., ISO, Geneva, Switzerland, (1993); see also Taylor, B.N. and Kuyatt, C.E., "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office, Washington DC, (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.
- [5] ASTM D 5373-93, "Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke," Vol. 05.05, ASTM Book of Standards, West Conshohocken, PA.
- [6] ASTM D 3174-93, "Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal," Vol. 05.05 ASTM Book of Standards, West Conshohocken, PA.
- [7] ASTM D 5142-90, "Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures," Vol. 05.05, ASTM Book of Standards, West Conshohocken, PA.
- [8] ASTM D 4421-89, "Test Method for Volatile Matter in Petroleum Coke," Vol. 05.02, ASTM Book of Standards, West Conshohocken, PA.
- [9] ASTM D 2015-93, "Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb," Vol. 05.05, ASTM Book of Standards, West Conshohocken, PA.
- [10] ASTM D 3286-91a, "Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Isoperibol Bomb Calorimeter," Vol. 05.05, ASTM Book of Standards, West Conshohocken, PA.

Certificate Revision History: 20 May 2002 (Note regarding volatile matter and disclaimer added); 15 July 1999 (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet <http://www.nist.gov/srm>.

A-II.14 Calcination et minéralisation des huiles de pyrolyse

14.1 Modes opératoires suivis pour la calcination des huiles de pyrolyse

Basé sur le principe de calcination du produit de référence SRM2719 et de la poudre de palmier T10, le mode opératoire général suivi pour la mise en cendres des huiles de pyrolyse est le suivant :

Peser dans une capsule de platine près de 10g d'huile de pyrolyse¹⁶⁹. Introduire la capsule dans un four à moufle et monter progressivement en température en effectuant deux rampes. La première à T^*1 , aux alentours de 200°C jusqu'à élimination des fumées. La seconde rampe jusqu'à T^*2 . Après la seconde rampe, un pallier est réalisé à différentes températures de maintien T_m . Ces températures ont été préalablement établies en fonction du protocole retenu en *annexe A-II.13*. Les différentes températures mises en jeu ainsi que les observations lors de l'étape de calcination des huiles de pyrolyse sont répertoriés dans le tableau A-II.15.

Tableau A-II.15 : Modes opératoires de calcination des huiles de pyrolyse

Exp.	Support	T^*1 (°C)	Rampe 1 (h)	T^*2 (°C)	Rampe 2 (h)	T_m ¹⁷⁰ (°C)	durée ¹⁷¹ (h)	Observations
D1	Platine	200	1	500	0	700	5	Dégagement de fumées vers 250°C. Gros résidu noir après sortie du four.
D2	Platine	200	1	500	5	700	1	Absence de résidu charbonneux détectable à l'œil nu après sortie du four.
D3	Platine	200	1	500	5	600	1	Présence d'un petit résidu noir après sortie du four.
D4	Porcelaine	200	1	500	5	700	1	Absence de résidu charbonneux détectable à l'œil nu après sortie du four.

14.2 Minéralisation des cendres des huiles de pyrolyse

¹⁶⁹ Huile de pyrolyse placée à l'étuve à 105°C durant toute une nuit.

¹⁷⁰ Rampe de 2,5°C/min.

¹⁷¹ Durée du pallier à la température T_m .

Ce paragraphe détaille le protocole de minéralisation des produits certifiés qui a été adapté aux huiles de pyrolyse. L'acide fluorhydrique¹⁷² a finalement été ajouté dans le cadre de la minéralisation des huiles de pyrolyse dans le but d'éliminer la silice qui forme à chaud des composés volatils avec le silicium. Le protocole est le suivant :

- Après refroidissement, humecter les cendres avec quelques gouttes d'eau déminéralisée et ajouter 2ml HNO₃ à 1N.
- Après 10 minutes de contact, filtrer sur filtre sans cendres préalablement rincé à l'eau déminéralisée (dans le cas où l'analyse du sodium est demandée) en recueillant la solution dans une fiole¹⁷³ jaugée de 50ml (compléter jusqu'à 25ml). Laver à l'eau déminéralisée tiède le résidu sur filtre.
- Calciner¹⁷⁴ les filtres au four aux températures de maintien T_m indiquées dans le tableau M.1 dans les creusets de platine.
- Reprendre par quelques gouttes d'eau déminéralisée et 2 ml d'HF. Evaporer à sec sur plaque chauffante et calciner, pendant 15 minutes pour éliminer les dernières traces de résidus charbonneux.
- Reprendre ces dernières par 1ml HNO₃ à 1N. Filtrer et laver le filtre (préalablement rincé à l'eau déminéralisée) avec de l'eau déminéralisée en recueillant le liquide dans la même fiole de 50ml (étape utile pour récupérer les minéraux qui restent dans le résidu que l'on a traité).
- Ajuster au trait de jauge à froid. Boucher la fiole avec un bouchon propre. Agiter manuellement la solution et transvaser dans un godet préalablement rincé avec la solution et sur lequel est inscrit le numéro de l'échantillon.

14.3 Résultats du dosage des solutions obtenues et discussions

Tableau A-II.16: Résultats¹⁷⁵ des dosages de l'huile de pyrolyse du 22 janvier 2009

Essais	Support	T^*2 (°C)	T_m (°C)/ durée du pallier (h)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
D1	Platine	500	700 / 5h	5 ± 1	7 ± 1	1 ± 0	6 ± 0
<i>Uc (%)</i>				<i>11</i>	<i>14</i>	<i>18</i>	<i>3</i>
D2	Platine	500	700 / 1h	15 ± 1	21 ± 3	3 ± 0	11 ± 5
<i>Uc (%)</i>				<i>5</i>	<i>13</i>	<i>10</i>	<i>31</i>
D3	Platine	500	600 / 1h	12 ± 0	17 ± 1	3 ± 0	9 ± 3
<i>Uc (%)</i>				<i>0</i>	<i>4</i>	<i>1</i>	<i>38</i>

¹⁷² HF à 40% pour analyse.

¹⁷³ Fiole jaugée à rodage classe A verre Duran®.

¹⁷⁴ La durée de calcination des filtres est de 1h pour les trois modes opératoires.

¹⁷⁵ Résultats des valeurs dans la solution exprimés en mg d'inorganique par kg de bio-huile, 2 répétitions par essai, valeurs brutes.

D4	Porcelaine	500	700 / 1h	16 ± 1	31 ± 6	6 ± 0	8 ± 2
<i>U_C (%)</i>				5	19	8	23

Tout d'abord l'incertitude-type de mesure U_C s'appuie sur des essais expérimentaux mesurant de manière globale¹⁷⁶ la teneur trouvée pour un élément inorganique considéré. Elle est donnée par la relation (17) qui fait intervenir la concentration moyenne d'un élément inorganique $\bar{C}$ pour une série de dosage¹⁷⁷ de n ($n = 1, 2, 3$) minéralisations¹⁷⁸ pour un même échantillon donné.

$$U_C = \text{Max} \left(\left| \bar{C} - C_n \right| \right) \quad (17)$$

On observe clairement que pour une température de maintien T_m à 700°C, expérience D1, les valeurs des concentrations en espèces inorganiques sont les plus basses obtenues. Une interprétation de ces résultats consisterait à dire qu'une volatilisation des espèces inorganiques est plus prononcée en prolongeant la durée du pallier à T_m . Ce résultat peut également provenir du fait qu'après $T \cdot I$ on monte assez vite en température. Les expériences D2 et D3 présentent des résultats sensiblement proches bien qu'une meilleure répétabilité soit observée pour l'expérience D3. Cette dernière, présente toutefois à la sortie du four un résidu noir, signe d'une combustion incomplète. La température de 600°C ne semble donc pas adaptée à la calcination totale des huiles de pyrolyse. L'observation réalisée pour l'expérience D2 à la sortie du four, montre qu'après calcination de l'huile de pyrolyse aucun résidu charbonneux visible à l'œil nu n'est présent (tableau A-II.15).

En comparant les résultats obtenus sur support en porcelaine (expérience D4) avec ceux obtenus avec un support en platine dans les mêmes conditions (expérience D2), on constate que l'on a globalement de plus fortes teneurs avec D4 qu'avec D2. Une explication consisterait à dire que les valeurs présentées par D4 seraient faussées car polluées par le creuset en porcelaine. Néanmoins l'ordre de grandeur des concentrations reste significatif dans le sens où la pollution apporté par le creuset en porcelaine n'entraîne pas des concentrations incohérentes.

Par ailleurs, le dosage du sodium est assez difficile dans le sens où il s'agit de l'élément pour lequel les dosages sont le moins reproductibles. Indépendamment de toute procédure lourde de minéralisation d'échantillon, le dosage du sodium en ICP est assez sensible¹⁷⁹.

En définitive, aux vues des résultats et interprétations formulées le protocole de calcination + minéralisation des huiles de pyrolyse retenu est celui de l'expérience D2.

¹⁷⁶ Incertitudes sur la minéralisation + incertitudes sur le dosage du minéralisat.

¹⁷⁷ Trois passages ICP du même minéralisat sont réalisés au cours du dosage.

¹⁷⁸ Pour un même échantillon de bio-huile ou autres liquides récupérés (huiles lourdes, aérosols...) deux à trois minéralisation sont réalisées, chaque minéralisat contenus dans les fioles de 50ml sont dosés trois fois chacun.

¹⁷⁹ Sources : Hélène Poirot (LRGP, Nancy), Gisèle Heral-Llimous (CIRAD US49, Montpellier).

Nomenclature – A-II

Lettres latines

B	m	caractéristique géométrique du cyclone
C	mg. kg ⁻¹	teneur des inorganiques
d	m	diamètre
d_o	m	diamètre hydraulique de l'entrée du cyclone
Dq		essai (q=1,2,3,4)
Ds	m	caractéristique géométrique du cyclone
H	m	caractéristique géométrique du cyclone
L	m	caractéristique géométrique du cyclone
m	kg	masse
M	kg.mol ⁻¹	masse molaire
P	Pa	pression
Q	m ³ .s ⁻¹	débit volumique
Rq	Ω	résistance électrique (q=1,2,3)
R	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	constante des gaz parfaits ($R=8,314$)
Se	m	caractéristique géométrique du cyclone
T	K	température
t	s	temps
u (ou v)	m. s ⁻¹	vitesse
Uc		incertitude absolue (unité référencé selon celle du paramètre associé)
V	m ³	volume
Vm	m ³	volume molaire
Z	m	caractéristique géométrique du cyclone

Lettre grecque

Δ	s	intervalle entre deux temps de prélèvement des gaz permanents
ζ		critère de maîtrise d'une analyse
κ		rapport défini selon la relation (11)
μ	Pa.s	viscosité dynamique
ρ	kg.m ⁻³	masse volumique
χ	(%. vol)	fraction volumique du gaz par rapport aux gaz produits

Indices

<i>c ou cyc</i>	cyclone
<i>exp</i>	expérience
<i>g ou gaz ou gv</i>	gaz vecteur
<i>j</i>	gaz de permanent de pyrolyse
<i>m</i>	maintien
<i>mb</i>	minimum de bullage
<i>mf</i>	minimum de fluidisation
<i>n</i>	relatif au nombre de minéralisation
<i>N2</i>	gaz vecteur, azote
<i>o</i>	initiale, ou à l'entrée de
<i>p ou s</i>	particule de sable
<i>ti prélèvement</i>	temps de prélèvement ti
<i>50</i>	relatif au diamètre de coupure des cyclones

Exposants

<i>mol</i>	molaire
<i>v</i>	volumique
<i>*</i>	relatif à la température de premier et/ou second palier
<i>,</i>	relatif au thermocouple placé dans nacelle en tamis
<i>-</i>	moyenne

Abréviations

<i>EPC</i>	Electronic Pressure Regulation
<i>GC</i>	Gas Chromatography
<i>ICP</i>	spectrométrie Plasma Couplé par Induction
<i>ID</i>	Internal Diameter
<i>Ldq</i>	Limite de quantification
<i>LF</i>	Lit Fluidisé
<i>PLOT</i>	Porous Layer Open Tubular (tubulaire ouverte à couche poreuse)
<i>SRM</i>	Standard Reference Material
<i>TCD</i>	Temperature Conductivity Detector

Nombre adimensionnel

Eu_o

Nombre d'Euler, défini dans la relation (3)

Références bibliographiques – A-II

- [1] J. Baeyens, D. Geldart, “Predictive calculations of flow parameters in gas fluidised beds and fluidization behaviour of powders. Fluidization and its applications”, Cepadues Edition, p. 263, (1973).
- [2] F. Broust, “Le Cyclone : Un Réacteur Multifonctionnel. Application à la Pyrogazéification et à la Pyroliquéfaction de la Biomasse”, Thèse INPL LSGC Nancy, (2003).

A-III.1 Étude des paramètres du pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé

1.1 Choix des paramètres

Il s'agit de répertorier les paramètres sensibles en lit fluidisé. Les gammes doivent être définies en fonction des limites technologiques et ce qui peut logiquement avoir un impact sur la distribution des inorganiques dans les différents produits de pyrolyse.

Températures

Trois températures sont relatives au réacteur : Température de préchauffage des gaz (T2), Température du lit fluidisé (T4) et Température de désengagement (T5) (cf. Figure II-5).

- T2 reste constante, les gaz sont toujours préchauffés à 500°C.
- T4 est limitée par la puissance de chauffage pour les débits de biomasse utilisée. La gamme de variation a été limitée entre 450°C < T4 < 550 voir 600°C.
- T5 dépend directement des conditions opératoires fixées (vitesse de fluidisation et T4). Généralement la température T5 est inférieure, de 40 à 60°C, à celle de T4 avec les débits utilisés.

Conclusion : Parmi ces trois températures seul T4 variera au cours de la campagne expérimentale.

Granulométrie de la biomasse

Verrous : les fines qui génèrent des problèmes de séparation dans les cyclones et les particules > 3,0 – 3,5 mm qui provoquent le blocage de la vis d'alimentation en biomasse.

Granulométrie pour le bois :

- Classe : 1,2 mm – 1,8 mm

Granulométrie pour la paille : tamisage 0,5 mm à 3,0 mm.

Débit de gaz vecteur

Le débit volumique minimal est imposé par plusieurs critères :

- Les vitesses minimales de fluidisation du sable (de l'ordre de 0,2 m/s pour le sable utilisé, à 500°C ± 20°C, et pression atmosphérique) on se place généralement à 1,5 – 2,0 fois le débit minimal de fluidisation, soit environ 2,0 Nm³/h.
- Les temps de séjour des gaz permanents et vapeurs de pyrolyse chauds entre la sortie du lit (zone de désengagement) et la colonne de condensation. Ce temps doit idéalement être < 2s, à 500°C, pour limiter les réactions de craquage des vapeurs.

Le débit de gaz vecteur peut avoir un impact sur l'envol de particules. Pour le hêtre le débit variera de 2,0 à 2,5 Nm³/h, et restera fixé à 2,4 Nm³/h pour la paille pour des raisons techniques.

Conclusion : On peut envisager des débits supérieurs si le transport de sable est nul.

Débit de biomasse

Limitations : système d'alimentation, plus particulièrement la vis de transfert qui délivre un débit volumique qui est fonction de la vitesse de rotation. Le débit massique délivré est fonction de la densité apparente de la biomasse (qui varie selon l'essence utilisée).

Au niveau du LF on peut noter le problème de prise de masse (rencontré avec les expériences utilisant la paille). Ceci génère une perte de fluidisation (augmentation brutale de la perte de charge et de T4) ainsi qu'un colmatage du char de paille avec le sable (formation d'un amas solide compact).

Les débits sont donc adaptés à chaque biomasse, mais restent toujours de l'ordre de 1,0 - 1,5 kg/h pour le bois et 0,5 kg/h en moyenne pour la paille.

Conclusion : En pratique, il y a peu de chance que le débit influe sur la répartition des inorganiques → paramètre fixe.

1.2 Plan d'expériences

Après avoir effectué une étude pour isoler le ou les paramètres sensibles, un plan d'expérience a pu être dégagé en fonction de ce que l'on souhaite analyser.

1.2.1 Utilisation du premier système de condensation des vapeurs de pyrolyse condensables.

Il s'agit de la configuration classique qui est composée d'une colonne de condensation munie d'une double enveloppe froide permettant de refroidir les gaz à 25°C au niveau de la cuve collectrice. Ce système utilise un agent de trempe (isoparaffine Exxon Mobil). Les gaz traversent également un filtre électrostatique placé au-dessus de la cuve et qui permet de piéger les aérosols qui ne sont pas capturés dans la colonne ; ces derniers se retrouvent entraînés dans la même cuve que les huiles. Au final il n'y a pas de séparation aérosols-vapeurs condensables en utilisant ce système de refroidissement.

Enfin, les fractions légères sont également condensées à l'aide d'un réfrigérant, muni d'une double enveloppe, en sortie du filtre électrostatique.

But : *Condenser un maximum de vapeurs de pyrolyse condensables, récupérer la totalité des bio-huiles produites et faire des analyses.*

Le plan d'expériences tableau A-III.1.1 présente des gammes de variations des paramètres définies en fonction des limites technologiques et aussi par rapport à ce qui peut logiquement avoir un impact sur les inorganiques.

Tableau A-III.1.1: Plan d'expérience (utilisation de l'IsoparV)

Biomasse	Température LF	Débit N ₂	Débit biomasse	Granulométrie biomasse
	(°C)	(Nm ³ /h)	(kg/h)	(mm)
Hêtre	450	2,0	1,2	1,0 – 2,0
	500	2,0 et 3,0	1,2	1,0 – 2,0
	550	2,0	1,2	1,0 – 2,0
	Température LF	Débit N ₂	Débit biomasse	Granulométrie biomasse
Paille	500	2,4	0,4	< 3,0 sans fines
= paramètre variable				
= paramètre fixe				

1.2.2 Utilisation du nouveau système de condensation des vapeurs de pyrolyse condensables.

Cette configuration ne fait intervenir aucun agent de trempe, permettant ainsi d'éviter une étape de séparation à l'interface isoparV / huile de pyrolyse par décantation (on diminue les risques de transfert des inorganiques de l'huile vers l'isoparV). Le point faible de cette méthode est lié à la récupération des condensats du premier condenseur. Ce système de condensation est constitué de deux condenseurs à différentes température de refroidissement (condensation étagée) permettant ainsi une séparation des vapeurs condensables et aérosols collectés en pieds de chaque colonne.

But : Condenser les vapeurs de pyrolyse condensables, avoir une séparation entre les aérosols et les vapeurs condensables, et analyser les fractions distinctes par ICP.

Tableau A-III.1.2 : Plan d'expérience (condensation étagée)

Biomasse	Température LF	Débit N ₂	Débit biomasse	Granulométrie biomasse
	(°C)	(Nm ³ /h)	(kg/h)	(mm)
Hêtre	450	2,0	1,2	1,0 – 2,0
	500	2,0	1,2	1,0 – 2,0
	550	2,0	1,2	1,0 – 2,0
	Température LF	Débit N ₂	Débit biomasse	Granulométrie biomasse

Paille	450	2,4	0,4	< 3,0 sans fines
	500	2,4	0,4	< 3,0 sans fines
	550	2,4	0,4	< 3,0 sans fines
= paramètre variable				
= paramètre fixe				

A-III.2 Conditions opératoires, bilans de matière, rendements en produits obtenus et composition des gaz de pyrolyse

Conditions opératoires										Rendements (% m/m) vs. biomasse brute								Composition des gaz (% vol.)							
Essais	Q biomasse (kg/h)	Q N ₂ (Nm ³ /h)	τ _{vap} (s)	T exp. (min)	Isopar	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	Total produits	Huiles	Huile lourde F1	Huile légère F2	Aérosols F3	Vap. Résid.	Total Liquides mesuré	Solides	Gaz	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆			
Essais avec bois de hêtre																									
IH1	1,3	2,0	<2	157	Brut	497	493	462	88,4	51,6				8,1	59,7	14,2	14,5	42,2	44,1	7,7	3,6	2,4			
IH2	1,2	3,0		163	Usagé	500	495	467	93,7	59,9				7,9	67,8	12,6	13,3	46,3	45,2	3,1	3,1	2,3			
IH4	1,4	2,0		160	Brut	459	441	421	93,3	57,7				3,7	61,3	19,6	12,3	39,3	52,7	5,1	1,2	1,8			
IH5	1,2	2,0		184	Usagé	553	547	500	103,6	59,2				5,6	64,8	13,6	25,2	41,9	33,8	10,4	10,6	3,4			
EH6	1,3	2,0		137		496	494	456	63,5	97,5	63,5	14,3	23,0	26,2	5,9	69,4	14,7	13,4	44,0	44,4	7,3	2,5	1,9		
EH7	1,3	2,0	124	454		446	361	60,2	99,0	60,2	19,9	19,6	20,7	4,2	64,4	23,2	11,4	40,8	52,0	5,6	0,8	0,8			
EH8	1,2	2,0	159	538		544	482	62,4	99,4	62,4	11,3	20,0	31,1	6,9	69,3	13,1	17,0	42,7	37,6	9,5	8,1	2,1			
EH12	0,8	2,0	244	464		421	412	59,1	96,9	59,1	7,8	21,8	29,5	7,3	66,5	18,6	11,8	42,6	50,3	5,0	1,0	1,2			
Essais avec la paille de blé																									
IP3	0,2	2,4	<2	636	Brut	505	504	448	99,4	40,5				20,1	60,6	21,7	17,1	35,5	52,6	6,5	2,9	2,4			
EP9	0,2	2,4		438		508	500	440	85,9	37,5				4,7	19,5	13,3	10,0	47,5	25,6	12,8	36,0	52,9	6,4	2,6	2,0
EP10	0,3	2,4		405		469	434	415	89,2	38,4				2,0	22,0	14,4	16,1	53,1	27,0	12,7	36,3	56,9	4,4	1,1	1,4
EP11	0,3	2,4		288		565	557	462	95,7	40,2	3,9	22,1	14,2	15,0	55,2	24,5	16,0	35,2	46,6	9,1	6,5	2,6			

Conditions opératoires spécifiques aux essais en condensation étagée (système 2)

Essais	Condenseur N°1				Condenseur N°2			
Paramètres	T80 (°C)	T90 (°C)	T81 (°C)	T91 (°C)	T100 (°C)	T200 (°C)	T201 (°C)	T101 (°C)
<i>Essais avec bois de hêtre</i>								
EH6	358,6	104,3	15,6	25,9		45,3		
EH7	350,1	95,5	12,0	22,2		41,6		
EH8	352,4	97,9	17,8	27,7	75,5	44,0	2,2	3,0
EH12	296,7	92,2	24,6	30,7	68,5	28,9	2,6	3,2
<i>Essais avec paille de blé</i>								
EP9	349,7	94,2	22,1	28,1	60,9	25,6	2,2	2,7
EP10	348,7	100,6	21,9	27,6	65,1	27,6	2,0	2,7
EP11	332,7	88,5	24,5	30,0	60,0	26,8	2,5	2,7

Pour rappel les définitions des différentes températures **T3** à **T201** se trouvent en nomenclature.

Observations / commentaires généraux sur les essais

IH1	Aucun problème à signaler lors de cette expérience.
IH2	Le débit de gaz vecteur utilisé lors de cette essai était trop élevé (transport sable hors réacteur, récupération dans collecteur char 1). En termes de bilans matière nous avions introduit 1500g de sable initialement dans le réacteur, pour 1276g de {sable + biomasse} récupérée en fin d'expérience. Du sable a donc été transporté dans les cyclones.
IH4	Détection d'une fuite de gaz au niveau du collier de serrage du second collecteur de char (pendant approximativement 1h). Le débit de gaz produit en sortie était de 2,05 Nm3/h au lieu de 2,15 Nm3/h, ce qui représente un peu moins de 5% de pertes.

IH5	L'objectif était de monter jusqu'à 580°C. Cette consigne n'a pas pu être atteinte en raison de la limitation technologique imposée par le préchauffeur. Le dimensionnement de ce préchauffeur ne permettant pas de dépasser 520°C en entrée de réacteur pour un débit de gaz vecteur de 2Nm ³ /h.
EH6	La proportion de CO dans les gaz n'a pu être mesurée lors de cette expérience à cause d'un temps de cycle trop court dans la méthode de la micro GC (la colonne venait d'être nettoyée, ce qui a provoqué la sortie plus tardive du pic de CO). Nous nous sommes donc basé sur une manip semblable en termes de température de lit, et de biomasse (IH1) pour déterminer les proportions en CO des gaz.
EH7	Au bout de 2h d'expérimentation, nous avons du couper l'alimentation en biomasse en raison d'une montée en température et pression dans le réacteur. Lors du démontage nous avons observé que des agglomérats de charbons s'étaient formés au sein du LF. Ce bouchon s'est probablement formé à cause d'un débit de biomasse trop élevé (1,3kg/h) pour de tels niveaux de températures dans le réacteur (450°C).
EH8	Pour cette expérience, l'objectif était de monter jusqu'à 550°C au sein du réacteur. Cette consigne n'a pas pu être atteinte à cause de la limite imposée par le préchauffeur. Le dimensionnement de ce préchauffeur ne permet pas de dépasser 520°C en entrée de réacteur pour un débit de gaz vecteur de 2Nm ³ /h.
EH12	Aucun problème à signaler lors de cette expérience.
IP3	Cette expérience s'est déroulée sur deux jours en raison de difficultés à maintenir un débit de biomasse correct. Au bout de 4h, l'essai a été arrêté en raison d'une montée de pression au sein du LF. Cette montée en pression a été provoquée par la formation de agglomérats de charbons dans le réacteur même. L'isoparV avait un aspect plus foncé et chargé que d'ordinaire, alors que nous n'avons pu passer que 2500g de paille de blé. Un point remarquable concerne la séparation isopar-huile de pyrolyse qui s'est avérée plus difficile que d'habitude.
EP9	Aucun problème à signaler lors de cette expérience.
EP10	Aucun problème à signaler lors de cette expérience.
EP11	Aucun problème à signaler lors de cette expérience.

A-III.3 Résultats des analyses élémentaires pour le hêtre et ses produits de pyrolyse

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différentes teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme.

3.1 Normes appliquées

- XP CEN/TS 15104 : Détermination de la teneur totale en C, H, et N **dans les Biocombustibles solides.**
- ASTM D5373 : Détermination de la teneur totale en C, H, et N **dans les charbons.**

3.2 Limites de répétabilité

	Norme biocombustibles	Norme Charbon
C	0.5 % absolu	0.45 % absolu
H	0.25 % absolu	0.1 % absolu
N	10 % relatif si N > 0.5 % 0.05% absolu si N < 0.5%	0.05 % absolu

3.3 Résultats des analyses

ESSAI IH1	Fraction massique (% m/m)			ESSAI EH6	Fraction massique (% m/m)		
	C	H	N		C	H	N
Biomasse sèche	44,3	6,3	0,1	Biomasse sèche	44,3	6,3	0,1
Charbon	78,5	3,6	0,3	Charbon	78,8	3,7	0,3
Huile de pyrolyse	38,6	8,0	0,1	Huile de pyrolyse	-	-	-
Huile lourde F1	-	-	-	Huile lourde F1	53,4	6,7	0,2
Huile légère F2	-	-	-	Huile légère F2	14,4	10,0	-
Aérosols F3	-	-	-	Aérosols F3	48,8	7,3	0,1
Condensats légers	10,7	10,5	0,1	Condensats légers	16,7	10,2	-
Gaz	35,7	1,4	-	Gaz	35,5	1,2	-
ESSAI IH2	Fraction massique (% m/m)			ESSAI EH8	Fraction massique (% m/m)		
	C	H	N		C	H	N
Biomasse sèche	44,3	6,3	0,1	Biomasse sèche	44,3	6,3	0,1
Charbon	63,9	2,8	0,2	Charbon	78,2	3,3	0,3

Huile de pyrolyse	40,0	7,8	0,1	Huile de pyrolyse	-	-	-
Huile lourde F1	-	-	-	Huile lourde F1	56,2	6,6	-
Huile légère F2	-	-	-	Huile légère F2	14,9	9,9	-
Aérosols F3	-	-	-	Aérosols F3	44,9	7,6	0,2
Condensats légers	10,0	10,7	-	Condensats légers	17,6	10,0	0,1
Gaz	35,0	0,8	-	Gaz	36,7	2,0	-
ESSAI IH4	Fraction massique (% m/m)			ESSAI EH12	Fraction massique (% m/m)		
	C	H	N		C	H	N
Biomasse sèche	44,3	6,3	0,1	Biomasse sèche	44,3	6,3	0,1
Charbon	77,7	3,9	0,3	Charbon	77,3	4,1	0,3
Huile de pyrolyse	37,0	8,1	0,1	Huile de pyrolyse	-	-	-
Huile lourde F1	-	-	-	Huile lourde F1	55,5	6,5	0,3
Huile légère F2	-	-	-	Huile légère F2	15,0	9,8	-
Aérosols F3	-	-	-	Aérosols F3	48,1	7,2	0,1
Condensats légers	9,8	10,7	-	Condensats légers	15,0	10,0	-
Gaz	34,0	0,8	-	Gaz	34,2	0,8	-
ESSAI IH5	Fraction massique (% m/m)						
	C	H	N				
Biomasse sèche	44,3	6,3	0,1				
Charbon	88,3	3,6	0,3				
Huile de pyrolyse	37,7	8,1	0,1				
Condensats légers	12,0	10,0	-				
Gaz	37,9	2,6	-				

ESSAI IP3	Fraction massique (% m/m)		
	C	H	N
Biomasse sèche	41,9	6,1	0,4
Charbon	59,1	2,9	0,5
Bio-huile	52,7	10,3	0,6
Condensats légers	4,6	10,8	-
Gaz	34,2	1,2	-

ESSAI EP9	Fraction massique (% m/m)		
	C	H	N
Biomasse sèche	41,9	6,1	0,4
Charbon	62,6	3,0	0,7
Huile lourde F1	67,2	7,0	3,3
Huile légère F2	8,5	10,6	0,3
Aérosols	60,2	7,7	1,5
Condensats légers	7,6	10,6	-
Gaz	34,1	1,1	-
ESSAI EP10	Fraction massique (% m/m)		
	C	H	N
Biomasse sèche	41,9	6,1	0,4
Charbon	65,6	3,3	0,9
Huile lourde F1	68,6	6,9	3,7
Huile légère F2	9,0	10,6	0,3
Aérosols	57,6	7,8	1,5
Condensats légers	7,4	10,6	-
Gaz	33,1	0,7	-
ESSAI EP11	Fraction massique (% m/m)		
	C	H	N
Biomasse sèche	41,9	6,1	0,4
Charbon	65,9	2,7	0,7
Huile lourde F1	70,2	6,9	4,4
Huile légère F2	7,7	10,6	0,1
Aérosols	60,8	7,7	1,6
Condensats légers	-	-	-
Gaz	35,3	1,8	-

A-III.4 Détermination du coefficient de transfert entre le lit et les particules de biomasse

Différentes corrélations permettant de déterminer le coefficient de transfert convectif entre le lit et les particules de biomasse ont été présentées lors de l'étude bibliographique sur le LF.

Les corrélations de Tamarin [1], Baskakov [2] et Prins [3] sont basées sur le nombre d'Archimède et sont indépendantes du débit de gaz vecteur au sein du lit. La corrélation d'Agarwal [4] permet de prendre en compte le mouvement de la particule au sein du lit fluidisé. A titre d'exemple, la variation du coefficient de transfert en fonction de la température du lit a été déterminée pour des particules de biomasse de $1,6.10^{-3}$ m de diamètre, des particules de sable de 500.10^{-6} m et un débit de gaz vecteur (Azote) de $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$. La Figure A-III.4 présente les résultats obtenus.

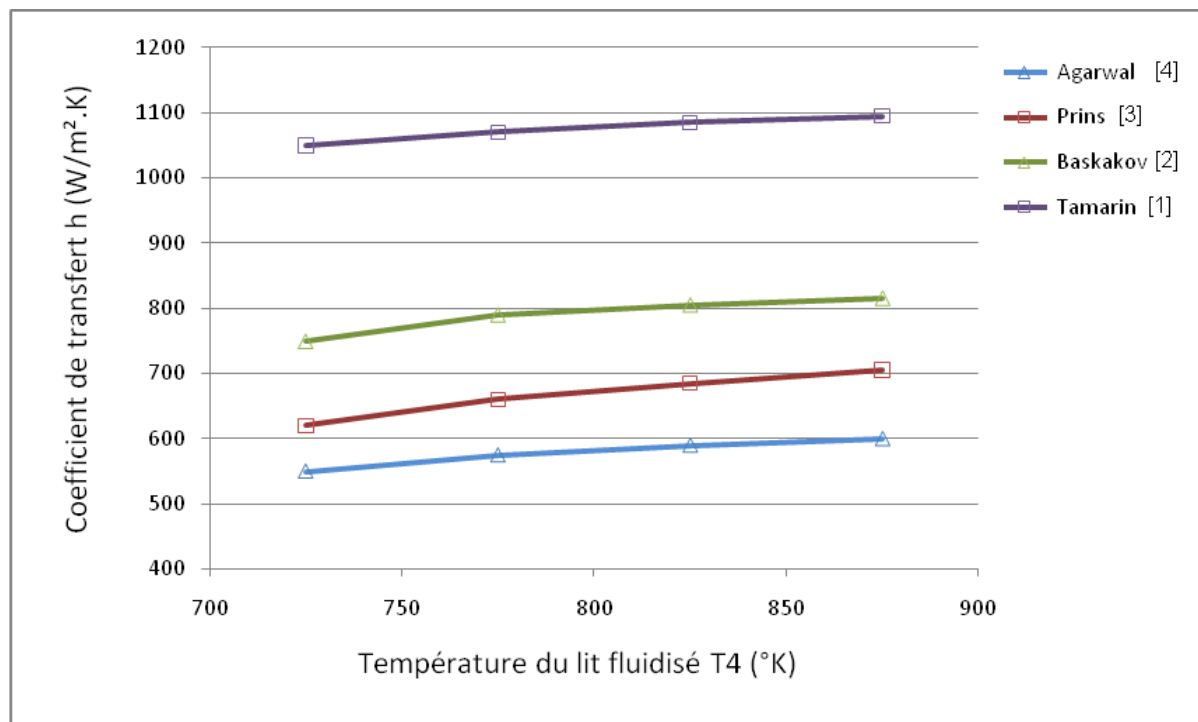


Figure A-III.4: Variation du coefficient de transfert en fonction de la température du LF T4 en utilisant les différentes corrélations de la littérature

Pour choisir la corrélation correspondant au transfert de chaleur au sein du pilote LF, une série de mesure a été menée sur le lit fluidisé du CIRAD par Al Haddad [5]. Il en a conclu que dans les conditions de fonctionnement du LF du CIRAD, les coefficients de transfert calculés avec la corrélation d'Agarwal [4] corroborent les résultats expérimentaux (moins de 12% d'erreur), alors que les autres corrélations surestiment largement les coefficients de transfert de chaleur mesurés.

Ainsi, en nous basant sur les résultats de la Figure A-III.4 obtenus par la corrélation d'Agarwal, nous pouvons établir que le coefficient de transfert h_{s-b} (entre le lit de sable et les particules de biomasse) est compris entre 550 et 600 $\text{W/m}^2.\text{K}$ en LF, pour une gamme de température T4 allant de 450 à 600°C. Pour une même plage de température T4, les densités de flux de chaleur Φ sont comprises entre 399 et 525 kW.m^{-2} (Calcul effectué sur la base de température de grain de biomasse égale à T4).

A-III.5 Bilan en eau sur essais référence

Les Tableaux A-III.5.1 et A-III.5.2 présentent tous deux un bilan massique global comparant l'eau initialement contenue dans le hêtre d'une part, et dans la paille d'autre part, à celle contenue dans les différentes phases liquides récupérées durant les essais EH6 et IP3. Les teneurs en eau des liquides de l'essai EH6 ont été déterminées par la méthode de Karl Fischer sur des échantillons bruts d'huile lourde F1, d'huile légère F2, d'aérosols F3, et de condensats légers. Chaque fraction F_i collectées nous permet de proposer une teneur globale en eau dans l'huile de pyrolyse de hêtre ainsi que dans les liquides en globalité. Des dosages Karl Fischer ont également été réalisés sur les liquides provenant de l'essai IP3. Les prélèvements échantillons se veulent homogène et le plus représentatif dans la mesure du possible.

Tableau A-III.5.1 : Bilan massique global en eau sur les produits de l'essai EH6 utilisant le hêtre

		Masse (g)	eau	
			(%)	Masse (g)
1	Biomasse brute	2970,0	10,6	314,8
2	Huile lourde F1	424,5	3,8	16,1
3	Huile légère F2	683,3	67,8	463,3
4	Aérosols F3	779,0	19,1	148,8
5	Huile de pyrolyse ¹⁸⁰	1886,8	32,5	613,2
6	Condensats légers (vapeurs résiduelles)	174,4	9,2	16,0
7	Eau totale¹⁸¹			644,2
8	Eau produite¹⁸²			329,4
9	Eau produite/masse biomasse sèche		11,1	

Tableau A-III.5.2 : Bilan massique global en eau sur les produits de l'essai IP3 utilisant la paille.

		Masse (g)	eau	
			(%)	Masse (g)
1	Biomasse brute	2607,1	9,9	258,1
5	Huile de pyrolyse	1055,4	60,1	634,3
6	Condensats légers (vapeurs résiduelles)	404,3	39,9	161,4

¹⁸⁰ Déterminé par calcul, connaissant la masse de chaque fraction F_i , les teneurs en eau respectives de chaque fraction F_i et la masse totale de bio-huile produite.

¹⁸¹ Masse d'eau totale = somme des colonnes (2, 3, 4, 6).

¹⁸² Masse d'eau produite = Masse d'eau totale – Masse d'eau biomasse.

7	Eau totale			795,7
8	Eau produite			537,6
9	Eau produite/masse biomasse sèche		20,6	

A-III.6 Dosages des éléments inorganiques dans les biomasses et les produits de pyrolyse

Biomasses

HETRE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
Rettenmaier	1080	2160	386	74

HETRE (±)	U(K) (mg/kg)	U(Ca) (mg/kg)	U(Mg) (mg/kg)	U(Na) (mg/kg)
Rettenmaier	190	460	3	14

PAILLE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
FZK /GIE-ARVALIS	13870	3240	880	148

PAILLE (±)	U(K) (mg/kg)	U(Ca) (mg/kg)	U(Mg) (mg/kg)	U(Na) (mg/kg)
FZK /GIE-ARVALIS	30	10	60	3

Charbons

HETRE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
IH1	8534	12310	2624	201
IH2	6084	8632	1821	158
IH4	6294	9272	2136	315
IH5	8771	12698	2908	285
EH6	7924	11084	2647	350
EH8	8969	11802	2975	307
EH12	6093	7627	2025	256

HETRE (±)	U(K) (mg/kg)	U(Ca) (mg/kg)	U(Mg) (mg/kg)	U(Na) (mg/kg)
IH1	219	333	50	43

IH2	695	900	154	25
IH4	218	417	44	0
IH5	108	252	41	0
EH6	262	117	43	25
EH8	166	1	12	4
EH12	233	439	53	3

PAILLE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
IP3	48234	13286	3868	169
EP9	49430	11106	2664	368
EP10	47010	10068	2791	366
EP11	52730	12234	3032	363

PAILLE (±)	U(K) (mg/kg)	U(Ca) (mg/kg)	U(Mg) (mg/kg)	U(Na) (mg/kg)
IP3	2894	722	183	4
EP9	2966	618	124	0
EP10	2821	567	130	0
EP11	3163	672	141	0

Huiles de pyrolyse

HETRE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
IH1	10.0	24.0	3.0	7.0
IH2	9.0	17.0	2.0	6.0
IH4	9.9	15.3	1.9	3.0
IH5	24.0	8.5	1.1	5.4
EH6*	6.5	11.7	1.2	3.5
EH8*	15.1	4.9	0.7	3.5
EH12*	9.5	8.6	1.3	2.4

Valeurs moyenne sur deux à trois dosages

*calculé à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{inorg, huile de pyrolyse}} = \frac{m_{F1}}{m_{\text{huile de pyrolyse}}} \times C_{\text{inorg, F1}} + \frac{m_{F2}}{m_{\text{huile de pyrolyse}}} \times C_{\text{inorg, F2}} + \frac{m_{F3}}{m_{\text{huile de pyrolyse}}} \times C_{\text{inorg, F3}}$$

HETRE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
EH6 (F1)	6.1	6.4	1	4.4
EH6 (F2)	2.1	7.5	0.4	2.1
EH6 (F3)	10.5	18.3	2	4.2
EH8 (F1)	16.3	6.8	1.2	4.1
EH8 (F2)	0.6	2	0.1	2.6
EH8 (F3)	23.9	6.1	1	3.9
EH12 (F1)	15.1	7.6	1.4	2.5
EH12 (F2)	5	5	0.3	1.4
EH12 (F3)	11.4	11.5	2	3.1

Valeurs moyenne sur deux à trois dosages

HETRE (±)	U(K) (mg/kg)	U(Ca) (mg/kg)	U(Mg) (mg/kg)	U(Na) (mg/kg)
IH1	1.5	0.7	0.1	6.8

IH2	3	4.2	0.9	5.7
IH4	0.7	0.4	0	0.1
IH5	5.2	1.1	0.2	0.8
EH6**	0.2	0.3	0.6	0.7
EH8**	0.3	0.4	1.4	0.3
EH12**	0.1	0.2	0.1	0.8

Ecart-type sur deux à trois mesures.

** incertitudes globales calculées à partir des écart-type des différentes fractions Fi.

HETRE (±)	U(K) (mg/kg)	U(Ca) (mg/kg)	U(Mg) (mg/kg)	U(Na) (mg/kg)
EH6 (F1)	0.3	0	0	1.7
EH6 (F2)	0.2	0.2	0.1	0.1
EH6 (F3)	0.7	5.5	0.7	1.2
EH8 (F1)	2.6	2.2	0.4	0.3
EH8 (F2)	0.1	0.1	0.1	0.2
EH8 (F3)	0.2	0.1	0.1	0.7
EH12 (F1)	0.7	0.5	0	0.8
EH12 (F2)	0.1	0.3	0	0.6
EH12 (F3)	0.2	1	0.1	0.3

Ecart-type sur deux à trois mesures.

PAILLE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
IP3	234	74.4	14.5	18
EP9*	94.8	11.8	2.2	9.9
EP10*	52.1	13.1	2.6	7.9
EP11*	117.2	16.3	2.9	15.5

Valeurs moyenne sur deux dosages

*calculé à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{inorg, huile de pyrolyse}} = \frac{m_{F1}}{m_{\text{huile de pyrolyse}}} \times C_{\text{inorg, F1}} + \frac{m_{F2}}{m_{\text{huile de pyrolyse}}} \times C_{\text{inorg, F2}} + \frac{m_{F3}}{m_{\text{huile de pyrolyse}}} \times C_{\text{inorg, F3}}$$

PAILLE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
EH9 (F1)	6.1	6.4	1	4.4
EH9 (F2)	2.1	7.5	0.4	2.1
EH9 (F3)	10.5	18.3	2	4.2
EH10 (F1)	16.3	6.8	1.2	4.1
EH10 (F2)	0.6	2	0.1	2.6
EH10 (F3)	23.9	6.1	1	3.9
EH11 (F1)	15.1	7.6	1.4	2.5
EH11 (F2)	5	5	0.3	1.4
EH11 (F3)	11.4	11.5	2	3.1

Valeurs moyenne sur deux dosages

PAILLE (±)	U(K) (mg/kg)	U(Ca) (mg/kg)	U(Mg) (mg/kg)	U(Na) (mg/kg)
IP3	0	2	0	4
EP9**	2	2	3	2
EP10**	3	3	4	3
EP11**	2	2	3	2

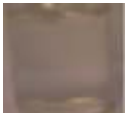
Ecart-type sur deux mesures.

** incertitudes globales calculées à partir des écart-type des différentes fractions Fi.

A-III.7 Résultats des analyses des dosages ICP d'IsoparV saturé

Au cours d'une expérience donnée l'agent de trempe est initialement incolore, mais tel qu'il est récupéré dans la cuve, il est teint d'une couleur et dégage une forte odeur caractéristique des huiles de pyrolyse (cf. tableau A-III.7.1). Ceci traduit qu'une fraction d'huile de pyrolyse est extraite par l'isoparV donc éventuellement des inorganiques. Nous avons vérifié ce dernier point, en minéralisant de l'isoparV brut et de l'isopar chargé en hêtre et paille selon le protocole de minéralisation des huiles de pyrolyse.

Tableau A-III.7.1 : Fraction d'inorganiques dans l'isoparV (cas des huiles ex- hêtre, essai IH1)

Echantillons	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	Aspect qualitatif
Isopar brut	0,47	0,68	0,09	1,40	
Isopar chargé (IH1)	0,15	0,73	0,05	0,87	
Isopar chargé (IP3)	0,22	0,56	0,08	0,58	

Ce que l'on peut dire c'est qu'au vu des résultats des dosages ICP-MS et des incertitudes associés aux dosages, il est impossible de détecter avec l'ICP actuelle un éventuel transfert d'inorganiques. Néanmoins, les valeurs obtenues sont en-dessous des limites de quantification.

Conclusion : On reste dans des gammes de concentration trop basses pour être détectées. Résultats à confirmer avec réitération de minéralisation des trois échantillons d'isoparV, et passage en ICP-MS des minéralisats 1 et 2 pour chaque échantillon.

Un rapide calcul nous permet d'estimer si les éventuels transferts sont mesurables. En considérant un bilan de matière de 95% (m/m %), et en se basant sur les 5% de pertes (attribués à la masse d'huile au minima extraite par l'agent de trempe pur au cours d'un essai) on obtient des teneurs en inorganiques qui sont très faibles. Ces valeurs sont également inférieures au seuil de quantification (cf. tableaux A-III.7.2 et A-III.7.3).

Tableau A-III.7.2 : Fraction d'inorganiques dans l'isoparV (cas des huiles ex- hêtre, essai IH1)

Masse [†] Inorganique dans huile extraite par isoparV (g)	Estimation [‡] de la fraction d'inorganique dans l'isoparV
--	---

		(mg/kg)
K	0,0023	0,28
Ca	0,0059	0,73
Mg	0,0007	0,09
Na	0,0012	0,15

† Calculs effectués en partant de 5kg de bois qui donne 65% d'huile de pyrolyse + 5% extrait (250g) par l'isopar.

‡ Masse d'inorganique rapportée à la masse d'isopar V dans 10L ($m_{\text{isopar V}} = 8115\text{g}$).

†† Calculs effectués en partant de 5kg de paille qui donne 40% d'huile de pyrolyse + 5% extrait (250g) par l'isopar.

Tableau A-III.7.3 : Fraction d'inorganiques dans l'isoparV (cas des huiles ex-paille, essai IP3)

	Masse ^{††} Inorganique dans huile extraite par isoparV (g)	Estimation [‡] de la fraction d'inorganique dans l'isoparV (mg/kg)
K	0,0066	0,81
Ca	0,0070	0,86
Mg	0,0015	0,18
Na	0,0049	0,60

A-III.8 Calculs d'équilibre thermodynamique

Nous avons réalisé des calculs d'équilibre thermodynamiques qui nous permettent de nous renseigner sur la volatilisation des espèces inorganiques mises en jeu au sein du réacteur de pyrolyse rapide à lit fluidisé.

13.1 Principe de la démarche

Une approche thermodynamique a été effectuée, par le CEA de Grenoble, à l'aide d'un logiciel de simulation thermodynamique basé sur des modèles simples de minimisation de l'énergie de Gibbs GEMINI (Gibbs Energy MINImizer). Les simulations réalisées permettront de connaître :

- la volatilité des éléments K, Ca, Mg et Na pour une gamme de température comprise entre 400 et 550°C à pression atmosphérique
- les fractions volumiques de gaz fonction de la température
- les quantités de phases condensées.

Un balayage en température a été effectué entre 300 et 1500°C.

Le logiciel GEMINI2 a été utilisé avec une base de données constituée uniquement de composés définis¹⁸³. Cette base contient 17 éléments (Al, Ar, C, Ca, Cl, Fe, H, K, Mg, Mn, N, Na, O, P, S, Si, Zn) et a été extraite de la base Bank00 avec le logiciel COACH.

13.2 Hypothèses de calcul

Les calculs d'équilibre thermodynamique sont menés en prenant en considération des hypothèses importantes parmi lesquelles :

- Les phases gaz sont considérées comme idéales,
- Les phases condensées sont considérées pures,
- Il n'y a pas de phase liquide modélisée,
- Pas de limitations de la cinétique.

13.3 Résultats des calculs

La figure A-III.8.1 représente les volatilités de chaque élément en fonction de la température du lit fluidisé. Les figures A-III.8.2 et A-III.8.3 représentent les quantités de phases condensées¹⁸⁴ et les fractions volumiques de gaz en fonction de la température du lit fluidisé.

- Interprétations des graphiques et conclusions

En régime permanent, on observe sur la figure A-III.8.1 que dans le domaine de température du lit fluidisé (500°C), seul l'azote se trouve en phase gazeuse. A partir de 500°C il commence à y avoir des éléments qui se volatilisent parmi lesquels le zinc, le chlore et le potassium. Le sodium semble se volatiliser vers 600°C pour atteindre sa valeur maximum

¹⁸³ Un composé défini est une phase condensée "pure" (ex: CaO ou CaSiO₄ etc.) de composition définie (ou stoechiométrique), ne présentant pas de domaine de solubilité.

¹⁸⁴ Exprimée en gramme

autour de 800°C. L'azote est sous forme $\text{NH}_3(\text{g})$ et $\text{N}_2(\text{g})$. Le chlore et le potassium sont sous forme $\text{KCl}(\text{g})$.

Pour la composition initiale choisie, on observe que toutes les autres espèces inorganiques se trouvent en phase condensée. Même le soufre reste en phase condensée (sous forme de K_2SO_3). Notons également que le potassium apparaît sous forme de KCl en phase condensée à 500°C, et est relâché en phase gaz par évaporation de KCl à plus haute température ($> 570^\circ\text{C}$) (cf. figure A-III.8.3).

D'après la figure A-III.8.2, l'espèce majoritaire en phase condensée est le calcium, que l'on trouve présent sous forme de carbonate CaCO_3 , puis c'est le soufre avec le potassium (K_2SO_3), et le sodium (Na_2CO_3) et enfin le magnésium sous forme Al_2MgO_4 . Toutefois, il faut bien se rappeler que seuls les composés présents dans la base peuvent apparaître. Autrement dit, si on ne connaît pas l'état de validation de la base dans ce domaine¹⁸⁵, on peut avoir des résultats assez différents. A 500°C l'état d'équilibre n'est probablement pas atteint, en raison des cinétiques réactionnelles lentes à ces niveaux de températures entre solides, gaz ou liquides. C'est la raison pour laquelle il faut prendre ces résultats de calculs d'équilibre thermodynamique avec prudence.

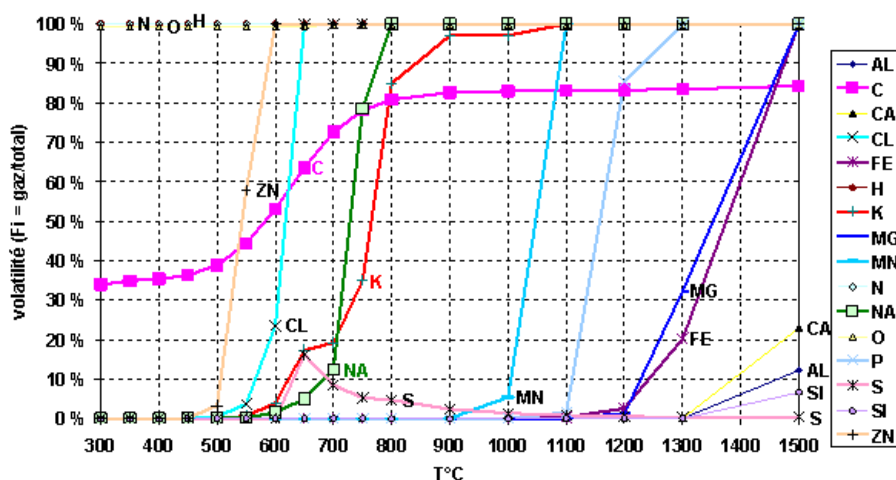


Figure A-III.8.1: volatilité des éléments dans le cas du régime permanent

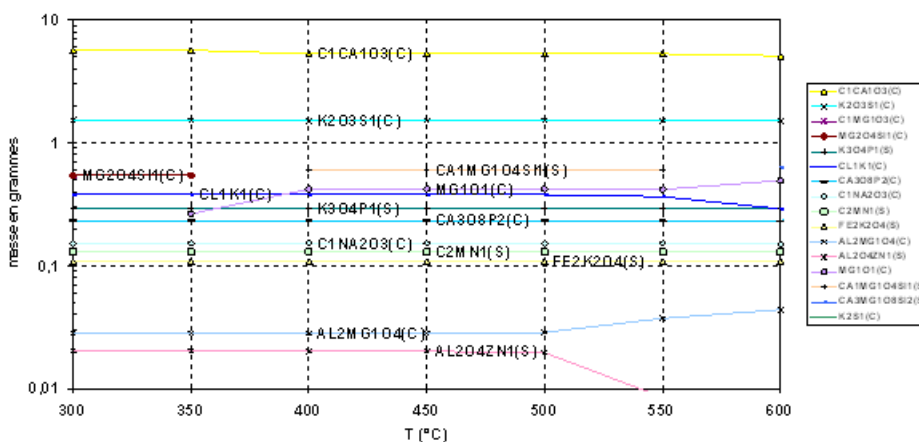


Figure A-III.8.2: Quantités de phases condensées en régime permanent entre 300 et 600 °C

¹⁸⁵ Rappel : il n'y a pas les solutions.

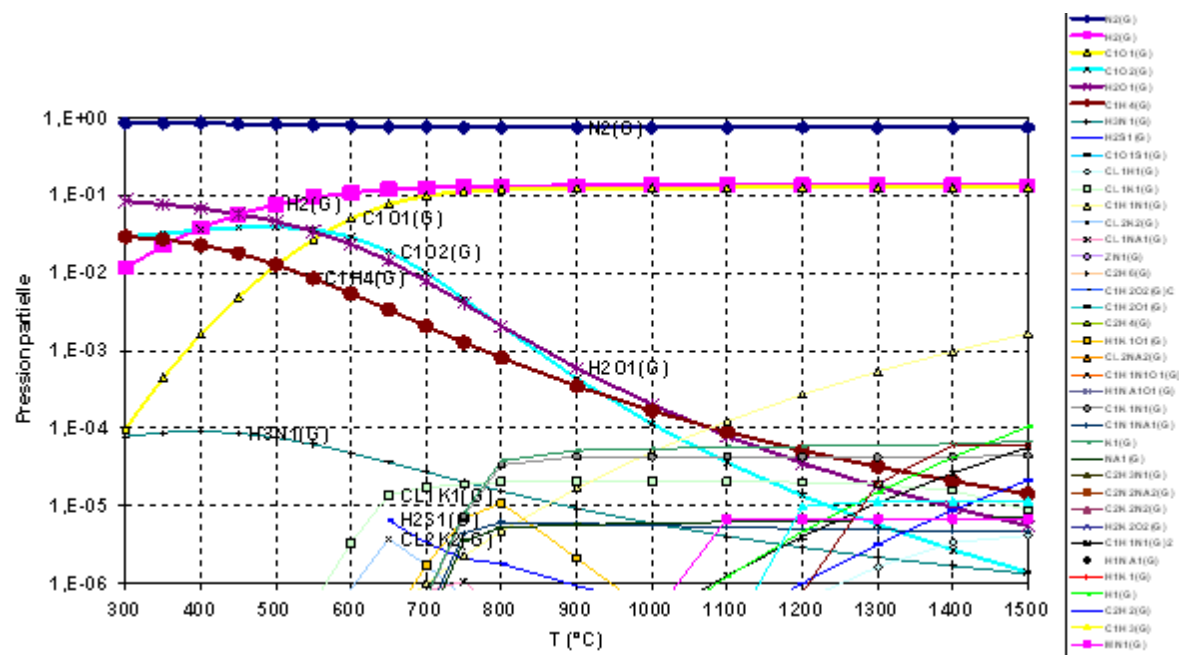


Figure A-III.8.3: Nature de la phase gazeuse en régime permanent

A-III.9 Dosage des vapeurs résiduelles

Nous avons cherché à compléter nos analyses ICP des liquides par celles des vapeurs résiduelles récupérées dans les barboteurs de la ligne d'échantillonnage des gaz permanents, et dans le piège froid en sortie du filtre électrostatique.

Au moment de leur formation, les vapeurs résiduelles sont mélangées à de l'isopropanol¹⁸⁶. La minéralisation de ces liquides a été faite par dosage direct de la solution après dilution et ajout de 2 µl d'acide nitrique. Le Tableau A-III.9.1 présente les résultats obtenus en ICP.

Tableau A-III.9.1 : Concentration en inorganiques dans les vapeurs résiduelles

Essais	Biomasse	T4 (°C)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
IH1	hêtre	493	2	< 1	2	< 1
IH4	hêtre	441	4	< 1	< 1	< 1
IH5	hêtre	547	4	7	3	< 1
IP3	paille	504	11	5	3	2

Les dosages des vapeurs résiduelles ont été effectués uniquement sur les premiers essais en configuration condensation système 1 (isoparV). Les résultats obtenus indiquent que K, Ca, Mg et Na sont essentiellement présents sous forme de traces, dans le cadre où les condensats légers proviendrait de pyrolyse de bois de hêtre. En revanche, pour les vapeurs résiduelles de pyrolyse de paille, il semblerait qu'il y ait une faible teneur en K en absolu.

Les concentrations en inorganiques obtenues dans les vapeurs résiduelles sont suffisamment faibles pour avoir une influence sur les bilans en espèces inorganiques. Prenons à titre d'exemple l'essai IP3. Le Tableau A-III.9.2 rapporte la distribution massique des éléments inorganiques dans les différentes fractions qui composent les liquides.

Tableau A-III.9.2 : Influence ou non des condensats légers en termes de masses d'inorganiques récupérées (essai IP3).

Résultats du dosage ICP		K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
Paille de blé	1	13889	3003	928	72
Charbons cyclone1 et 2	2	48234	13286	3868	169
Huile de pyrolyse seule	3	234	74.4	18	14.5
Vap. résiduelles seules	4	11	5	3	2

¹⁸⁶ Alcool isopropylique, fournisseur CARBOERBA Reagents. Impuretés : Ca < 0,5 ppm ; Mg < 0,1 ppm (pas d'autres informations).

Conversion en masse ¹⁸⁷		K (g)	Ca (g)	Mg (g)	Na (g)
Paille	5	32.639	7.057	2.180	0.169
Char cyclone1 et 2	6	32.325	8.904	2.592	0.113
Huile de pyrolyse seule	7	0.246	0.078	0.019	0.015
Vap. résiduelles seules	8	0.004	0.0020	0.001	0.000
somme des produits Sp1 ¹⁸⁸		32.572	8.982	2.611	0.128
somme des produits Sp2 ¹⁸⁹		32.577	8.984	2.612	0.129
Ecart ΔSp (%) ¹⁹⁰		0.01	0.02	0.05	0.63

On remarque que la masse d'inorganiques contenue dans les vapeurs résiduelles est négligeable vis-à-vis de celle contenue dans les huiles de pyrolyse. En définitive, l'addition de la masse d'inorganiques contenue dans les vapeurs résiduelles à la masse de liquides $m_{inorg\ i, liquides}$ ne permet pas de déceler un impact significatif lorsque l'on compare la somme des produits (avec ou sans condensats légers). L'écart entre les deux sommes de produits est toujours inférieur à 0,1%, hormis pour l'élément Na pour lequel les résultats des dosages reste discutables. S'agissant ici, d'un essai avec paille de blé, donc à fortiori avec des concentrations en inorganiques dans les produits de pyrolyse plus élevée que pour le hêtre, on peut également dire que pour les essais avec le bois de hêtre, l'influence des inorganiques des vapeurs résiduelles reste négligeable.

¹⁸⁷ Il s'agit de la conversion en masse d'inorganiques contenue dans chaque produit. Le calcul est le suivant : concentration en inorganique i dans produit p $C_{i, produit}$ (mg/kg) multiplié par la masse de produit $m_{produit}$ (g).

$m_{inorg\ i, produit}$ (g) = $C_{i, produit} \times m_{produit} \times (1/10000) \times 100$.

¹⁸⁸ La somme des produits Sp1 = lignes (6 + 7).

¹⁸⁹ La somme des produits Sp2 = lignes (6 + 7 + 8).

¹⁹⁰ ΔSp (%) = $100 \times (|Sp1 - Sp2| / Sp1)$.

A-III.10 Calcul d'incertitude sur les résultats de taux de recouvrements et bilans en inorganiques

L'incertitude globale sur un résultat d'exposition résulte de la composition de l'ensemble des erreurs. Nous allons donc prendre en compte l'ensemble des incertitudes induites par les différentes variables.

Dans le cas des taux de recouvrement des espèces inorganiques dans les produits de pyrolyse, nous avons :

$$\gamma_{inorg\ i, p} = 100 \times \frac{m_{inorg\ i, p}}{m_{inorg\ i, biomasse}} \quad \left| \begin{array}{l} p = \text{charbons, huiles de pyrolyse} \end{array} \right.$$

avec $m_{inorg\ i, p}$ et $m_{inorg\ i, biomasse}$ des variables intervenant dans le calcul du résultat de $\gamma_{inorg\ i, p}$, on peut écrire :

$$\frac{U(\gamma_{inorg\ i, p})}{\gamma_{inorg\ i, p}} = \frac{U(m_{inorg\ i, p})}{m_{inorg\ i, p}} + \frac{U(m_{inorg\ i, biomasse})}{m_{inorg\ i, biomasse}}$$

Cette relation permet de calculer facilement l'incertitude globale absolue à partir des barres d'erreurs des différentes variables.

$$\frac{U(m_{inorg\ i, p})}{m_{inorg\ i, p}} = \frac{U(m_p)}{m_p} + \frac{U(C_{inorg\ i, p})}{C_{inorg\ i, p}} \quad \left| \begin{array}{l} p = \text{charbons, huile de pyrolyse} \end{array} \right.$$

De même

$$\frac{U(m_{inorg\ i, biomasse})}{m_{inorg\ i, biomasse}} = \frac{U(m_{biomasse})}{m_{biomasse}} + \frac{U(C_{inorg\ i, biomasse})}{C_{inorg\ i, biomasse}}$$

Ceci permet de calculer facilement l'incertitude globale à partir de l'estimation des coefficients de variation.

$U(C_{inorg\ i, p})$ et $U(C_{inorg\ i, biomasse})$ sont déterminé en faisant l'écart-type sur deux à trois mesures obtenues lors des dosages ICP (calcination + mise en solution + dosage). Il s'agit donc de l'incertitude globale de la méthode appelée $U(C)$ dans le chapitre II.

Le bilan en espèces inorganique i s'écrit de la façon suivante :

$$B_{inorg\ i} = \gamma_{inorg\ i, charbons} + \gamma_{inorg\ i, huile\ de\ pyrolyse}$$

L'incertitude globale absolue $U(B_{inorg\ i})$ est :

$$U(B_{inorg\ i}) = U(\gamma_{inorg\ i, charbons}) + U(\gamma_{inorg\ i, huiles\ de\ pyrolyse})$$

Les résultats sont les suivants :

Incertitudes relatives: Biomasse, bois de hêtre

Hêtre	$U(m_{K,b})/m_{K,b}$	$U(m_{Ca,b})/m_{Ca,b}$	$U(m_{Mg,b})/m_{Mg,b}$	$U(m_{Na,b})/m_{Na,b}$
IH1	0.175967423	0.21300446	0.007813518	0.189230686
IH2	0.17596735	0.213004387	0.007813445	0.189230613
IH4	0.175964566	0.213001603	0.00781066	0.189227829
IH5	0.175964672	0.213001709	0.007810766	0.189227935
EH6	0.175973543	0.21301058	0.007819637	0.189236806
EH8	0.175970538	0.213007575	0.007816633	0.189233802
EH12	0.175968395	0.213005432	0.00781449	0.189231658

Incertitudes relatives: Biomasse, paille de blé

Paille	$U(m_{K,b})/m_{K,b}$	$U(m_{Ca,b})/m_{Ca,b}$	$U(m_{Mg,b})/m_{Mg,b}$	$U(m_{Na,b})/m_{Na,b}$
IP3	0.002217186	0.003140664	0.068236063	0.020324515
EP9	0.002259806	0.003183284	0.068278682	0.020367134
EP10	0.002229181	0.003152659	0.068248058	0.02033651
EP11	0.002255982	0.00317946	0.068274859	0.020363311

Incertitudes relatives: Charbons de pyrolyse, bois de hêtre

Hêtre	$U(m_{K,char})/m_{K,char}$	$U(m_{Ca,char})/m_{Ca,char}$	$U(m_{Mg,char})/m_{Mg,char}$	$U(m_{Na,char})/m_{Na,char}$
IH1	0,025953588	0,027342708	0,019346408	0,214221879
IH2	0,114564095	0,104593245	0,084898956	0,158557886
IH4	0,0348331	0,045171054	0,020796189	0,000196938
IH5	0,012598199	0,020130539	0,014383931	0,000284894
EH6	0,03338847	0,010880117	0,016569166	0,071752932
EH8	0,018849545	0,000426082	0,004374964	0,013370666

EH12	0,038468556	0,057799914	0,0265654	0,011946702
------	-------------	-------------	-----------	-------------

Incertitudes relatives: Charbons de pyrolyse, paille de blé

Paille	$U(m_{K, char})/m_{K, char}$	$U(m_{Ca, char})/m_{Ca, char}$	$U(m_{Mg, char})/m_{Mg, char}$	$U(m_{Na, char})/m_{Na, char}$
IP3	0,060216561	0,054549776	0,047596961	0,023877567
EP9	0,060380337	0,055983639	0,046940888	0,000378031
EP10	0,060282146	0,05661667	0,046728168	0,000269425
EP11	0,060369504	0,055290262	0,04680133	0,000379859

Incertitudes relatives: Taux de recouvrement charbon de bois de hêtre

Hêtre	$U(\gamma_{K, char})/\gamma_{K, char}$	$U(\gamma_{Ca, char})/\gamma_{Ca, char}$	$U(\gamma_{Mg, char})/\gamma_{Mg, char}$	$U(\gamma_{Na, char})/\gamma_{Na, char}$
IH1	0,20	0,24	0,03	0,40
IH2	0,29	0,32	0,09	0,35
IH4	0,21	0,26	0,03	0,19
IH5	0,19	0,23	0,02	0,19
EH6	0,21	0,22	0,02	0,26
EH8	0,19	0,21	0,01	0,20
EH12	0,21	0,27	0,03	0,20

Incertitudes relatives: Taux de recouvrement charbon de paille de blé

Paille	$U(\gamma_{K, char})/\gamma_{K, char}$	$U(\gamma_{Ca, char})/\gamma_{Ca, char}$	$U(\gamma_{Mg, char})/\gamma_{Mg, char}$	$U(\gamma_{Na, char})/\gamma_{Na, char}$
IP3	0,06	0,06	0,12	0,04
EP9	0,06	0,06	0,12	0,02
EP10	0,06	0,06	0,11	0,02
EP11	0,06	0,06	0,12	0,02

Incertitudes absolues : Taux de recouvrement charbon de bois de hêtre

Hêtre	$U(\gamma_{K, char})$	$U(\gamma_{Ca, char})$	$U(\gamma_{Mg, char})$	$U(\gamma_{Na, char})$
IH1	25,2	21,7	2,9	17,3
IH2	22,8	17,7	6,1	10,3
IH4	26,9	24,3	3,5	17,6
IH5	22,8	20,7	2,5	10,2
EH6	25,2	18,9	2,7	20,3
EH8	20,9	15,3	1,2	10,2
EH12	24,5	19,8	3,8	13,2

Incertitudes absolues : Taux de recouvrement charbon de paille de blé

Paille	$U(\gamma_{K, char})$	$U(\gamma_{Ca, char})$	$U(\gamma_{Mg, char})$	$U(\gamma_{Na, char})$
IP3	6,2	8,1	13,8	3,0
EP9	6,1	5,5	9,5	1,4
EP10	5,6	4,9	9,6	1,3
EP11	6,2	5,8	10,4	1,3

Incertitudes relatives: Huiles de pyrolyse de bois de hêtre

Hêtre	$U(m_{K, huilepyr})/m_{K, huilepyr}$	$U(m_{Ca, hp})/m_{Ca, hp}$	$U(m_{Mg, hp})/m_{Mg, hp}$	$U(m_{Na, hp})/m_{Na, hp}$
--------------	--------------------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

IH1	0,150080399	0,029247065	0,033413732	0,97150897
IH2	0,333402524	0,247128014	0,450069191	0,950069191
IH4	0,070774086	0,026210806	6,70148E-05	0,033400348
IH5	0,216732091	0,129477189	0,181883606	0,148213573
EH6	0,0326952	0,028122785	0,500863718	0,205973092
EH8	0,022291506	0,079847058	2,049086432	0,094516723
EH12	0,009011765	0,024929503	0,039338674	0,352734318

Incertitudes relatives: Huiles de pyrolyse de paille de blé

Paille	$U(m_K, \text{huilepyr})/m_K, \text{huilepyr}$	$U(m_{Ca, hp})/m_{Ca, hp}$	$U(m_{Mg, hp})/m_{Mg, hp}$	$U(m_{Na, hp})/m_{Na, hp}$
IP3	0,000133998	0,027015718	0,000133998	0,22235622
EP9	0,021355181	0,16974966	1,363894498	0,202278336
EP10	0,057754119	0,229180179	1,538634083	0,37991938
EP11	0,017296214	0,122930754	1,034714127	0,129263626

Incertitudes relatives: Taux de recouvrement huiles de pyrolyse de bois de hêtre

Hêtre	$U(\gamma_K, \text{huile pyr})/\gamma_K, hp$	$U(\gamma_{Ca}, \text{huile pyr})/\gamma_{Ca}, hp$	$U(\gamma_{Mg}, \text{huile pyr})/\gamma_{Mg}, hp$	$U(\gamma_{Na}, \text{huile pyr})/\gamma_{Na}, hp$
IH1	0,33	0,24	0,04	1,16
IH2	0,51	0,46	0,46	1,14
IH4	0,25	0,24	0,01	0,22
IH5	0,39	0,34	0,19	0,34
EH6	0,21	0,24	0,51	0,40
EH8	0,20	0,29	2,06	0,28
EH12	0,18	0,24	0,05	0,54

Incertitudes relatives: Taux de recouvrement huiles de pyrolyse de paille de blé

Paille	$U(\gamma_K, \text{huile pyr})/\gamma_K, hp$	$U(\gamma_{Ca}, \text{huile pyr})/\gamma_{Ca}, hp$	$U(\gamma_{Mg}, \text{huile pyr})/\gamma_{Mg}, hp$	$U(\gamma_{Na}, \text{huile pyr})/\gamma_{Na}, hp$
IP3	0,00	0,03	0,07	0,24
EP9	0,02	0,17	1,43	0,22
EP10	0,06	0,23	1,61	0,40
EP11	0,02	0,13	1,10	0,15

Incertitudes absolues : Taux de recouvrement huiles de pyrolyse de bois de hêtre

Hêtre	$U(\gamma_K, \text{huile pyrolyse})$	$U(\gamma_{Ca}, \text{huile pyrolyse})$	$U(\gamma_{Mg}, \text{huile pyrolyse})$	$U(\gamma_{Na}, \text{huile pyrolyse})$
IH1	0,18	0,16	0,02	6,34
IH2	0,29	0,24	0,16	6,19
IH4	0,15	0,11	0,00	0,58
IH5	0,57	0,09	0,04	1,51
EH6	0,09	0,09	0,11	1,33
EH8	0,19	0,05	0,27	0,94
EH12	0,11	0,06	0,01	1,20

Incertitudes absolues : Taux de recouvrement huiles de pyrolyse de paille de blé

Paille	$U(\gamma_K, \text{huile pyrolyse})$	$U(\gamma_{Ca}, \text{huile pyrolyse})$	$U(\gamma_{Mg}, \text{huile pyrolyse})$	$U(\gamma_{Na}, \text{huile pyrolyse})$
IP3	0,00	0,02	0,03	3,03
EP9	0,01	0,03	0,14	0,51
EP10	0,01	0,04	0,21	0,91
EP11	0,01	0,03	0,17	0,70

Nomenclature – A-III

Lettres latines

<i>B</i>	%	bilan de matière
<i>C</i>	mg. kg ⁻¹	teneur des inorganiques
<i>C</i>	%	teneur en insolubles (exprimé en % mass.)
<i>F</i>		fraction d'huile de pyrolyse récupérée
<i>h</i>	W.m ⁻² .K ⁻¹	coefficient de transfert de chaleur
<i>m</i>	kg	masse
<i>Q</i>	kg. s ⁻¹ ou Nm ³ . h ⁻¹	débit massique ou volumique
<i>T</i>	K	température
<i>U</i>		incertitude absolue (unité référencé selon celle du paramètre associé)

Lettres grecques

γ	%	taux de recouvrement
ΔSp	%	écart
τ	s	temps de séjour
Φ	kW.m ⁻²	densité de flux de chaleur

Indices

<i>biomasse</i>	biomasse brute (contenue et/ou rapporté à)
<i>charbons</i>	charbons (contenue et/ou rapporté à)
<i>F_j</i>	fraction d'huile (contenue et/ou rapporté à)
<i>gaz</i>	gaz permanents (contenue et/ou rapporté à)
<i>huile de pyrolyse</i>	huile de pyrolyse brute (contenue et/ou rapporté à)
<i>inorg, ou inorg i,</i>	espèce inorganique i (i= K, Ca, Mg, Na) (contenue dans biomasse ou produits, rapporté à biomasse ou produits)
<i>j</i>	j = 1, 2, 3
<i>N₂</i>	gaz vecteur, azote
<i>p</i>	produits solides, liquides ou gazeux
<i>s-b</i>	lit de sable – particules de biomasses
<i>vap</i>	vapeurs de pyrolyse et gaz permanent

Abréviations

<i>EHx</i>	essai en condensation Etagée en utilisant Hêtre
<i>EPx</i>	essai en condensation Etagée en utilisant Paille
<i>ICP</i>	Spectrométrie plasma couplé par induction
<i>IHx</i>	essai en condensation avec IsoparV en utilisant Hêtre
<i>IPx</i>	essai en condensation avec IsoparV en utilisant Paille
<i>GEMINI</i>	Gibbs Energy MINImizer
<i>LF</i>	lit fluidisé

Références bibliographiques – A-III

- [1] Tamarin, A.I., D.M. Galershtein, V.M. Shuklina, “Heat Transfer and the Combustion Temperature of Coke Particles in a Fluidized Bed”, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, volume 42, issue 1, pp. 14-19, (1982).
- [2] A.P. Baskakov, “Temperature of Particles Heated in a Fluidized Bed of Inert Material”, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, volume 52, issue 5, pp. 574-578, (1987).
- [3] W. Prins, “Mass Transfer from a Freely Moving Simple Sphere to the Dense Phase of a Gas Fluidized Bed of Inert Particles”, *Chemical Engineering Science*, volume 40, issue 3, pp. 481-497, (1985).
- [4] P.K. Agarwal, “Transport Phenomena in Multi-Particle Systems. Heat Transfert to a Large Freely Moving Particle in Gas Fluidized Bed of Smaller Particle”, *Chemical Engineering Sciences*, volume 46, pp. 1115-1127, (1991).
- [5] M. Al Haddad, G. Mauviel, “Modélisation et Optimisation du Réacteur de Pyrolyse”, ANR/Précond- Livrable L3e, p.8, (2009).

A-IV.1 Calcul de la densité de flux de chaleur globale [1]

Le transfert de chaleur à l'échantillon est la combinaison de trois effets : le transfert radiatif avec la paroi du four, le transfert convectif avec le gaz vecteur, et le transfert conductif aux parois de la nacelle en maille de tamis. En première approximation, l'échantillon placé dans la nacelle est considéré chauffé par le gaz vecteur (chauffage convectif) et par la paroi du réacteur tubulaire (chauffage radiatif) à la température T .

A l'instant initial, le coefficient de transfert thermique radiatif h_r entre la paroi du réacteur tubulaire et l'échantillon est pris égal :

$$h_r = \sigma(T + T_o)(T^2 + T_o^2) \quad (1)$$

Le coefficient de transfert thermique convectif est déterminé à partir d'une corrélation établie pour un écoulement laminaire parallèle à une plaque plane [2]. L'expression du nombre de Reynolds dans le four tubulaire dans une tranche donnée (où à lieu la conversion de la biomasse) s'exprime en fonction du débit massique du gaz $\dot{m}_{N_2}$, de la viscosité μ_{N_2} et du diamètre du tube d_{ro} .

$$Re = \frac{4 \dot{m}_{N_2}}{\pi \mu_{N_2}(T_{SC})d_{ro}} \quad (2)$$

Dans notre étude Re est compris entre 2 et 22 pour une gamme de températures T comprises entre 400 et 700°C et un débit massique de gaz vecteur variant de $3,46 \cdot 10^{-6}$ à $27,75 \cdot 10^{-6} \text{ kg.s}^{-1}$. On confirme donc le régime laminaire.

$$h_c = \frac{\lambda_{N_2}}{L_{nacelle}} Nu = \frac{\lambda_{N_2}}{L_{nacelle}} \left(0,828 Re^{1/2} Pr^{1/3} \right) \quad (3)$$

$$Pr = \frac{\mu_{N_2}(T) Cp_{N_2}(T)}{\lambda_{N_2}(T)} \quad (4)$$

Les propriétés utiles au calcul de h_c sont portées dans le Tableau A-IV.1.

Tableau A-IV.1 : Propriétés utiles pour le calcul de h_c (gaz : N₂) au réacteur four tubulaire

Propriétés			unité	Valeur
$L_{nacelle}$ (longueur de la nacelle en maille de tamis)			m	$7 \cdot 10^{-2}$
d_{ro} (diamètre du réacteur tubulaire, où a lieu la dégradation de la biomasse)			m	0,052
$\dot{m}_{N_2}$	$\dot{Q}_{N_2}$ (NL.h ⁻¹)	10	kg.s ⁻¹	$3,47 \cdot 10^{-6}$
		20		$6,94 \cdot 10^{-6}$
		40		$13,87 \cdot 10^{-6}$
		80		$27,75 \cdot 10^{-6}$
C_{p,N_2}	T (°K)	673	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	1091,46
		773		1114,40
		973		1162,68
λ_{N_2}	T (°K)	673	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,05
		773		0,05
		973		0,06
μ_{N_2}	T (°K)	673	Pa.s	$31,60 \cdot 10^{-6}$
		773		$34,53 \cdot 10^{-6}$
		973		$39,73 \cdot 10^{-6}$

La densité de flux incident est simplement estimée par le produit :

$$\phi \approx (h_c + h_r) T \quad (5)$$

Le tableau A-IV.2 présente les valeurs des densités de flux obtenues pour différents débits de gaz vecteur, en considérant la nacelle à l'endroit où a lieu la conversion de la biomasse (zone où le profil de température du gaz est stable).

Tableau A-IV.2 : Densités de flux au réacteur four tubulaire

$\dot{m}_{N_2}$ (kg.s ⁻¹)	T (K)	h_r (W.m ⁻² .K ⁻¹)	h_c (W.m ⁻² .K ⁻¹)	Φ (kW.m ⁻²)
3,47. 10 ⁻⁶	673	57,9	0,1	39,0
	773	73,7	0,1	57,0
	973	115,5	0,1	112,5
6,94. 10 ⁻⁶	673	54,8	0,1	36,9
	773	70,2	0,1	54,3
	973	111,3	0,1	108,4
13,87. 10 ⁻⁶	673	53,6	0,2	36,2
	773	68,9	0,2	53,4
	973	109,5	0,2	106,7
27,75. 10 ⁻⁶	673	50,5	0,2	34,1
	773	65,4	0,2	50,7
	973	105,3	0,3	102,7

D'après le Tableau A-IV.2, les échanges de chaleur se font principalement par échanges radiatifs.

Propriétés physique de l'azote

Les lois de variations présentées ci-dessous ont été établies par Broust [3] en fonction de T (exprimée en K), valables sous 1 atmosphère pour $300 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$.

Chaleur spécifique

$$C_{p \text{ N}_2} = -2,18 \cdot 10^{-7} T^3 + 5,67 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,248 T + 1068 \text{ (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (6)$$

Masse volumique

$$\rho_{\text{N}_2} = 341,08 T^{-1} \text{ (kg.m}^{-3}) \quad (7)$$

Conductivité thermique

$$\lambda_{\text{N}_2} = 1,09 \cdot 10^{-11} T^3 - 3,96 \cdot 10^{-8} T^2 + 8,93 \cdot 10^{-5} T + 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (8)$$

Viscosité dynamique

$$\mu_{\text{N}_2} = 6,61 \cdot 10^{-9} T^3 - 2,69 \cdot 10^{-5} T^2 + 5,78 \cdot 10^{-2} T + 2,87 \text{ (10}^{-6} \text{ Pa.s)} \quad (9)$$

A-IV.2 Calcul du temps de séjour moyen des gaz

(entre la zone de dégradation de la biomasse et l'entrée du réfrigérant)

hypothèse 1 : la production des gaz de pyrolyse se fait sans variation significative de pression dans le réacteur qui reste à la pression atmosphérique.

hypothèse 2 : la production des gaz de pyrolyse se fait sans variation significative de température dans le réacteur.

hypothèse 3 : les gaz de pyrolyse se comportent tous comme des gaz parfaits.

hypothèse 4 : le débit des gaz de pyrolyse est considéré constant pendant le temps de pyrolyse.

hypothèse 5 : les débits d'eau et goudrons sont négligeables devant les gaz permanents et l'azote.

La Figure A-IV.1 présente le trajet des gaz de pyrolyse, goudrons et gaz vecteur (depuis la nacelle où se trouve la biomasse « colorée orange » jusqu'à l'entrée dans le réfrigérant). Ce trajet a été divisé en six portions distinctes (en fonction du diamètre d_{ro} et de la température T du gaz relative à la portion considérée).

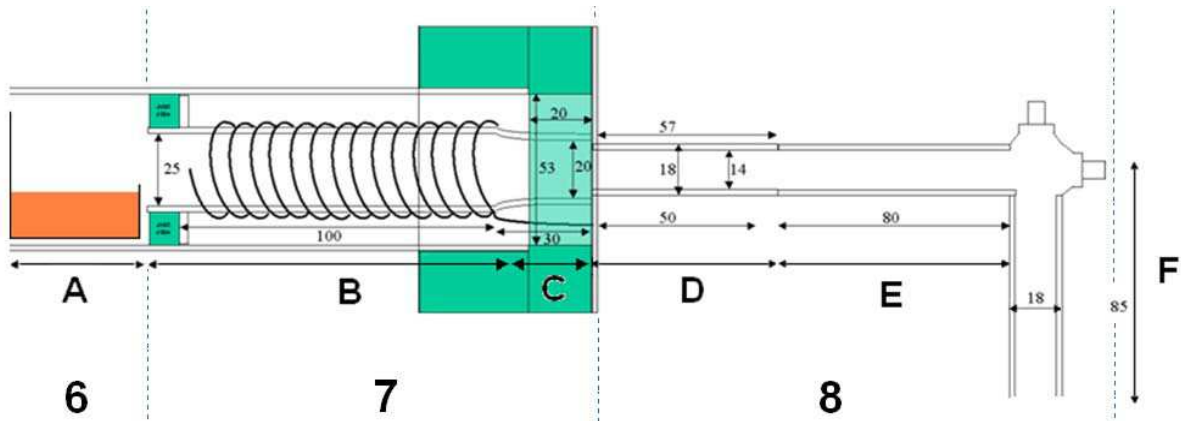


Figure A-IV.1 : Trajet des gaz de pyrolyse, de l'azote et des vapeurs condensables dans le réacteur FT

Le temps de séjour moyen des gaz τ_{gaz} se calcule de la manière suivante :

Expression du débit du gaz vecteur dans les conditions expérimentales (exprimé en $m^3.s^{-1}$)

$$Q_{N_2} = Q_o \frac{T}{T_o} \quad (10)$$

Q_o : débit de gaz vecteur ($Nm^3.s^{-1}$)

T_o : température ambiante (K)

Expression du débit de gaz permanents ($m^3.s^{-1}$)

$$Q_{gaz\ pyrolyse} = \frac{n R T}{P \text{ temps de pyrolyse}} \quad (11)$$

n : nombre de mol de gaz de pyrolyse.

R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

P : 101325 Pa

T : température de la portion considérée (K)

temps de pyrolyse : temps durant lequel on voit apparaître les vapeurs de pyrolyse.

La microGC nous donne un % mol. gaz ou % vol. gaz.

Expression du débit total moyen

$$Q_{tot} = Q_{N_2} + Q_{gaz \text{ pyrolyse}} \quad (12)$$

On considère $Q_{gaz \text{ pyrolyse}} = Q(\text{CO}+\text{CO}_2)$. En effet, $(\text{CO}+\text{CO}_2)$ représente 90% des gaz produits en moyenne (valable pour hêtre et paille). On rapporte les %vol. de CO et CO₂ à 100%, la répartition de ces deux gaz devient la suivante (d'après moyenne du tableau IV.3, chapitre IV).

		hêtre		paille		Unité	
CO % vol.		44		34		%	
CO ₂ %vol.		56		66		%	
Masse molaire (CO+CO ₂)		37		39		g.mol ⁻¹	
Y _{gaz} **		100		100		%	
Masse biomasse (introduite dans nacelle, en moyenne)		8		3		g	
Masse gaz (CO+CO ₂)		8		3		g	
n gaz (CO+CO ₂)		0,216		0,078		mol	
P		101325		101325		Pa	
R		8,314		8,314		J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	
V		0,012		0,004		m ³	
Q _{gaz} de pyrolyse	T	1,946.10 ⁻⁶	789	6,996.10 ⁻⁶	789	m ³ .s ⁻¹	K
	temps de pyrolyse		720		720		s
QN ₂ (80 NL/h)		6,422.10 ⁻⁵				m ³ .s ⁻¹	

**On se place dans le cas le plus défavorable, on fait l'hypothèse que toute la biomasse se converti en gaz. Dans ce cas si $Q(\text{CO}+\text{CO}_2)$ est $< QN_2$, alors dans notre cas où $Y_{gaz} \ll 100\%$, logiquement $Q_{gaz \text{ de pyrolyse}} \ll QN_2$.

Pour un calcul de $Q(\text{CO}+\text{CO}_2)$ effectué sur la base d'un temps de pyrolyse d'une douzaine de minutes, et une température de 516°C , on montre que $Q_{gaz \text{ pyrolyse}} \ll QN_2$ (facteur 3 pour le hêtre et 9 pour la paille). Ces résultats ont également été vérifiés pour des températures de 400°C et 700°C .

Temps de séjour des gaz pour une section x considérée (x= portion A à F, cf. figure A-IV.1)

$$\tau_{gaz} |x = \frac{V_x}{Q_{tot}} \quad (13)$$

V_x : volume de la portion x considérée (m³)

Le temps de séjour moyen des gaz (depuis la nacelle jusqu'à l'entrée du réfrigérant) s'exprime par la relation suivante :

$$\tau_{gaz} = \sum_{x=A}^F \tau_{gaz} |x \quad (14)$$

A-IV.3 Caractérisation du four tubulaire, premiers essais

Au niveau de l'interface *I* une isolation thermique a été mise en place à l'aide de fibres de laine de verre. On se place dans les conditions opératoires telles que les températures des résistances électriques *R1* et *R2* (respectivement *T33* et *T44*) du four soient maintenues à 550°C, et que la température de la résistance électrique *R3* (*T55*) soit maintenue à 530°C. On fait ensuite varier Q_{N_2} et on relève les températures à chaque endroit du réfrigérant (marqué par †, cf. figure A-IV.2). Les différentes températures *T* sont définies en notes de bas de page¹⁹¹.

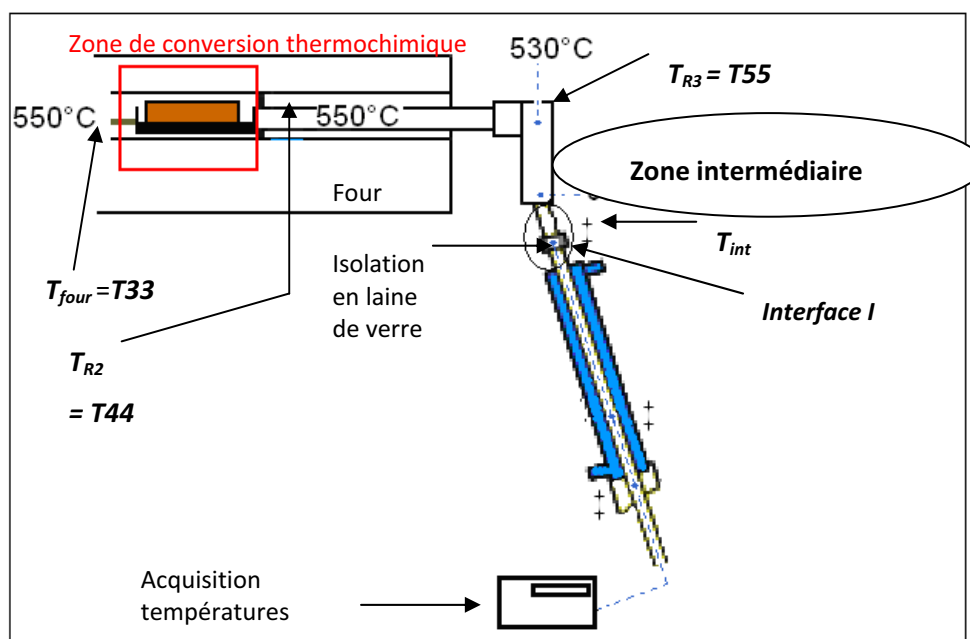


Figure A-IV.2 : Schéma de principe du montage expérimental des tests de température

Ici les températures de consignes indiquées sur la Figure A-IV.2 concernent celles appliquées lors des tests.

Le Tableau A-IV.3 regroupe les résultats des différents tests.

¹⁹¹ Températures de consignes : T_{four} (température du four), T_{R2} (température de la 2nde résistance électrique du four), T_{R3} (température de la 3^{ème} résistance électrique située à l'extérieure du four).

Températures du gaz mesuré : T_{eBI} (température du gaz situé à l'entrée du premier ballon), $T_{réfri}$ (température du gaz au niveau du réfrigérant), T_{int} (température du gaz à l'interface "sortie résistance électrique 3-entrée réfrigérant").

Tableau A-IV.3 : Premiers essais en FT, détermination des conditions opératoires optimales de fonctionnement.

Q_{N_2} (NL.h ⁻¹)	T_{33} (°C)	T_{44} (°C)	T_{55} (°C)	$T_{zone\ intermédiaire}$ (°C)	T_{int} (°C)
30	550	550	530	587	340
60	550	550	530	563	387
90	550	557	530	572	397
120	550	550	530	559	403
150	550	550	530	555	418

Il faut pouvoir maintenir une température T_{int} voisine de 400°C afin d'éviter la condensation prématurée des vapeurs condensables de pyrolyse avant leur entrée dans le réfrigérant. Pour de faibles débits Q_{N_2} (30 -60 NL.h⁻¹), les températures T_{int} mesurées sont inférieure à 400°C, il existe donc un risque de condensation prématurée des vapeurs de pyrolyse. C'est la raison pour laquelle il convient de travailler à des débits de gaz vecteurs Q_{N_2} supérieurs à 60 NL.h⁻¹.

A-IV.4 Procédure opératoire des tests de transport de fines de biomasse

Contrôler l'étanchéité du réacteur, effectuer un test de fuite.

Peser la nacelle (à l'aide d'une balance analytique de précision 10^{-4} g) contenant une masse x (g) connue de biomasse. Balayer le four avec un débit constant d'azote (NL.h^{-1}). Injecter la nacelle jusqu'à la zone en butée du four. Laisser quelques minutes¹⁹² la nacelle à l'intérieur du four, puis retirer la nacelle. Peser la nacelle, inspecter le four à l'aide d'une lampe torche (cf. figure A-IV.3), afin de vérifier la présence ou non de particules de biomasses entraînées hors de la nacelle.

Réaliser plusieurs essais.



Figure A-IV.3 : Intérieur du four tubulaire après tests de pulvérisation

Tests de pulvérisation de fines de charbons de hêtre et paille

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique Metler Toledo PB3002-S/FACT.

Afin d'être le plus fidèle aux conditions rencontrés en expérimentation, nous avons dû estimer le débit de gaz vecteur théorique ainsi que la température correspondante, pour des tests d'entraînement "à froid". Appliquons la loi des gaz parfait à notre gaz vecteur, il vient :

$$Q = 80,0 \text{ NL.h}^{-1}$$

$$P Q_1 = \dot{n} R T_1, \text{ avec } P, \dot{n} \text{ et } R \text{ qui sont des constantes.} \quad (15)$$

$$\text{et } P Q_2 = \dot{n} R T_2 \text{ (20°C, 101325 Pa)} \quad (16)$$

$$(15) \text{ et } (16) \text{ nous donnent } Q_1 = Q_2 \frac{T_1}{T_2} \quad (17)$$

$$Q_1 = 80,0 \frac{(273,15 + 500)}{273,15} = 226,4 \text{ L.h}^{-1}$$

Q_2 = débit d'azote "à chaud", Q_1 = débit d'azote "à froid" (équivalent à Q_2)

¹⁹² Le temps peut varier de 2 à 5 minutes.

Le débitmètre fonctionne au maximum jusqu'à 120 NL.h⁻¹. Nous allons donc réaliser les tests à température ambiante avec un débit de 120 NL.h⁻¹ afin d'être le plus proche des conditions de fonctionnement à 500°C avec un débit de 80,0 NL.h⁻¹.

Résultats

Tableau A-IV.4 : Pulvérisation fines de charbons issus de la paille produit sur pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé le 07/04/09

$Q_{N_2}^v$ (NL/h)	Masse charbon à t_0 (g)	Masse charbon à t_f (g)	Masse perdue (g)	Temps dans four (min)
70	2,39 ± 0,01	2,35 ± 0,01	0,04 ± 0,02	3
80	2,30 ± 0,01	2,17 ± 0,01	0,13 ± 0,02	3
90	2,31 ± 0,01	1,93 ± 0,01	0,38 ± 0,02	3
100	2,44 ± 0,01	1,95 ± 0,01	0,49 ± 0,02	3
120	2,38 ± 0,01	1,83 ± 0,01	0,55 ± 0,02	3

Tableau A-IV.5 : Pulvérisation fines de charbons issus de hêtre produit sur pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé le 22/01/09

$Q_{N_2}^v$ (NL/h)	Masse charbon à t_0 (g)	Masse charbon à t_f (g)	Masse perdue ¹⁹³ (g)	Temps dans four (min)
70	2,00 ± 0,01	2,00 ± 0,01	0,00 ± 0,02	3
80	2,06 ± 0,01	2,05 ± 0,01	0,01 ± 0,02	3
90	2,03 ± 0,01	2,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	3
100	2,00 ± 0,01	1,99 ± 0,01	0,01 ± 0,02	3
120	2,08 ± 0,01	2,08 ± 0,01	0,00 ± 0,02	3

Remarque : Il est possible que pour les essais à chaud, les fines de charbons partent par convection libre.

¹⁹³ Il s'agit de la différence de masse entre le début de l'expérience à t_0 et lorsque l'on pèse la nacelle après expérience c'est-à-dire à t_f .

A-IV.5 Conditions opératoires et données relevées des essais réalisés sur le réacteur de pyrolyse en four tubulaire

A				
Expériences	FT1	FT2	FT3	FT4
Biomasse	Hêtre	Hêtre	Hêtre	Hêtre
<i>Tfour</i> consigne (°C)	500	500	500	500
<i>TR2</i> consigne (°C)	500	500	500	500
<i>TR3</i> consigne (°C)	530	530	530	530
$Q_{N_2}^v$ (NL/h) réel	80,16	80,34	80,22	80,22
<i>Tfour</i> réelle (°C)	500	500	500	494
<i>TR2</i> réelle (°C)	564	565	536	554
<i>TR3</i> réelle (°C)	530	530	530	530
Δt prélèvement gaz dans sac d'échantillonnage (s)	408	469	480	407
Tbain froid (°C)	- 26,5	- 35,2	- 33,2	- 30,1
Tgaz compteur en sortie (°C)	23,8	27,1	29,0	29,5

Masses mesurées

m biomasse humide(g)	9,41	8,88	9,00	9,12
m système condensation (g)	725,0	720,93	720,76	721,15
m système condensation+bio-huile (g)	Information non disponible	724,32	724,69	724,84
m réfrigérant vide (g)	164,05	165,27	165,33	165,34
m réfrigérant +bio-huile (g)	Information non disponible	165,40	165,63	165,43
m filtre électro vide (g)	442,74	442,73	442,70	442,68
m filtre électro +bio-huile (g)	442,68	443,15	443,10	442,97
m ballon1 vide (g)	86,06	86,06	86,06	86,06
m ballon1 +bio-huile (g)	91,04	88,90	89,29	89,37
m biomasse sèche (g)	8,51	8,05	8,16	8,46

m nacelle vide avant expérience (g)	8,31	8,20	8,32	8,19
m nacelle vide après expérience (g)	8,31	8,20	8,32	8,19
m isopropanol + bio-huile (g)	7,72	8,11	8,28	5,96
m piège silicagel à t0 (g)	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible
m piège silicagel à tf (g)	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible

Masses récupérées et/ou calculées

m char (g)	2,01	1,98	2,06	2,06
m bio-huile (g)	4,98	3,39	3,93	3,69
m gaz (g)	2,02	2,03	1,96	1,91
m vapeurs résiduelles piégés (g)	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible
m eau dans bio-huile (méthode Karl-Fischer) (g)	1,46	1,26	1,33	1,42
Groupes	H			H
Expériences	FT5	FT6	FT7	FT8
Biomasse	Paille	Paille	Paille	Paille
Tfour consigne (°C)	500	500	500	500
TR2 consigne (°C)	500	500	500	500
TR3 consigne (°C)	530	530	530	530
$Q_{N_2}^v$ (NL/h) réel	80,22	80,22	80,22	80,22
Tfour réelle (°C)	500	499	500	500
TR2 réelle (°C)	557	552	546	542
TR3 réelle (°C)	531	530	531	530
Δt prélèvement gaz dans sac d'échantillonnage (s)	450	400	375	477
Tbain froid (°C)	- 40,8	- 19,8	- 40,0	- 36
Tgaz compteur en sortie (°C)	27,1	26,8	25,4	24,8

Masses mesurées

m biomasse humide(g)	3,19	3,41	3,35	3,43
m système condensation (g)	721,20	721,08	720,33	721,04
m système condensation+bio-huile (g)	722,03	722,21	721,46	722,16
m réfrigérant vide (g)	165,35	165,29	165,28	165,35
m réfrigérant +bio-huile (g)	165,62	165,48	165,52	165,64
m filtre électro vide (g)	442,66	442,73	442,72	442,70
m filtre électro +bio-huile (g)	442,80	442,88	442,89	442,80
m ballon1 vide (g)	86,21	86,05	85,25 (autre ballon)	86,06
m ballon1 +bio-huile (g)	86,63	86,75	85,97	86,79
m biomasse sèche (g)	2,93	3,10	3,04	3,12
m nacelle vide avant expérience (g)	8,30	8,18	8,32	8,32
m nacelle vide après expérience (g)	Information non disponible	8,22	8,36	8,33
m isopropanol + bio-huile (g)	6,83	7,90	6,13	9,19
m piège silicagel à t0 (g)	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible
m piège silicagel à tf (g)	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible

Masses récupérées et/ou calculées

m char (g)	0,90	1,03	1,06	1,00
m bio-huile (g)	0,83	1,03	1,13	1,12
m gaz (g)	0,90	0,71	Information non disponible	0,84
m vapeurs résiduelles piégés (g)	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible	Information non disponible
m eau dans bio-huile (méthode Karl-Fischer) (g)	0,77	0,53	0,56	1,07

Conditions opératoires et données relevées

Groupes	B	C	I	
Expériences	FT10	FT10 bis	FT11	FT12
Biomasse	hêtre	hêtre	paille	paille
<i>T</i> _{four} consigne (°C)	700	700	700	700
<i>TR</i> ₂ consigne (°C)	650	650	650	650
<i>TR</i> ₃ consigne (°C)	550	550	550	550
$Q_{N_2}^v$ (NL/h) réel	62,28	62,46	62,52	62,46
<i>T</i> _{four} réelle (°C)	700	697	697	697
<i>TR</i> ₂ réelle (°C)	660	667	667	664
<i>TR</i> ₃ réelle (°C)	580	557	551	551
Δt prélèvement gaz dans sac d'échantillonnage (s)	403	355	440	480
T _{bain froid} (°C)	- 53,8	- 31	- 16,9	- 31,5
T _{gaz} compteur en sortie (°C)	Information non disponible	27,3	25,5	29,5

Masses mesurées

m biomasse humide(g)	6,95	7,65	3,11	3,11
m système condensation (g)	739,81	723,53	730,39	723,52
m système condensation+bio-huile (g)	741,64	725,10	730,91	724,20
m réfrigérant vide (g)	165,34	166,19	173,05	166,18
m réfrigérant +bio-huile (g)	165,45	166,28	173,10	166,24
m filtre électro vide (g)	442,68	442,20	442,18	442,18
m filtre électro +bio-huile (g)	442,85	442,37	442,24	442,25
m ballon1 vide (g)	86,05	88,32	88,33	88,32
m ballon1 +bio-huile (g)	87,60	89,63	88,74	88,87
m biomasse sèche (g)	6,22	6,93	2,83	2,87

m nacelle vide avant expérience (g)	8,34	8,18	8,31	8,19
m nacelle vide après expérience (g)	8,33	8,19	8,31	8,19
m isopropanol + bio-huile (g)	10,01	5,79	6,66 (iso seul)	4,16
m piège silicagel à t0 (g)	Information non disponible	255,31	242,20	258,14
m piège silicagel à tf (g)	Information non disponible	255,55	242,57	258,42

Masses récupérées et/ou calculées

m char (g)	1,10	1,29	0,72	0,75
m bio-huile (g)	1,83	1,57	0,52	0,68
m gaz (g)	2,50	2,57	0,98	1,11
m vapeurs résiduelles piégés (g)	Information non disponible	0,24	0,37	0,28
m eau dans bio-huile (méthode Karl-Fischer) (g)	0,74	0,96	0,37	0,40

Expériences de pyrolyse à basse T°C.

Conditions opératoires et données relevées

Groupes	D		J	
Expériences	FT13	FT14	FT15	FT16
Biomasse	Hêtre	Hêtre	Paille	Paille
Tfour consigne (°C)	420	420	420	420
TR2 consigne (°C)	400	400	400	400
TR3 consigne (°C)	400	400	400	400
$Q_{N_2}^v$ (NL/h) réel	80,04	80,04	80,04	80,16
Tfour réelle (°C)	438	400	400	399
TR2 réelle (°C)	455	450	450	468
TR3 réelle (°C)	401	400	401	400
Δt prélèvement gaz dans sac d'échantillonnage (s)	480	480	480	453
Tbain froid (°C)	- 29,8	- 28,5	- 51,5	- 17,2
Tgaz compteur en sortie (°C)	24,9	26,1	27,0	25,5

Masses mesurées

m biomasse humide(g)	7,47	7,47	3,49	2,67
m système condensation (g)	723,55	748,60	720,37	742,60
m système condensation+bio-huile (g)	723,84	752,09	721,65	743,65
m réfrigérant vide (g)	166,20	172,70	166,21	166,57
m réfrigérant +bio-huile (g)	166,31	172,86	166,45	166,74
m filtre électro vide (g)	442,22	442,18	442,19	442,18
m filtre électro +bio-huile (g)	442,53	442,62	442,50	442,45
m ballon1 vide (g)	88,32	88,34	85,27	88,34
m ballon1 +bio-huile (g)	91,19	91,23	86,00	88,95

m biomasse sèche (g)	6,75	6,77	3,18	2,51
m nacelle vide avant expérience (g)	8,19	8,19	8,31	8,30
m nacelle vide après expérience (g)	8,20	8,20	8,32	8,33
m isopropanol + bio-huile (g)	5,86	7,22	7,79	9,06
m piège silicagel à t0 (g)	199,57	261,13	261,38	258,81
m piège silicagel à tf (g)	200,09	261,54	261,58	259,01

Masses récupérées et/ou calculées

m char (g)	1,80	1,86	1,13	0,88
m bio-huile (g)	3,29	3,49	1,28	1,05
m gaz (g)	0,89	0,85	0,42	0,32
m vapeurs résiduelles piégés (g)	0,52	0,41	0,20	0,20
m eau dans bio-huile (méthode Karl-Fischer) (g)	0,94	1,04	0,59	0,38

Expériences hêtre et paille séparation aérosols – vapeurs condensables

Groupes	G	K
Expériences	FT24	FT25
Biomasse	Hêtre	Paille
<i>T</i> _{four} consigne (°C)	500	500
<i>TR</i> ₂ consigne (°C)	500	500
<i>TR</i> ₃ consigne (°C)	400	530
$Q_{N_2}^v$ (NL/h) réel	81,12	81,12
<i>T</i> _{four} réelle (°C)	500	500
<i>TR</i> ₂ réelle (°C)	507	507
<i>TR</i> ₃ réelle (°C)	400	400
Δt prélèvement gaz dans sac d'échantillonnage (s)	1080	1080
Tbain froid (°C)	- 4	-7
Tgaz compteur en sortie (°C)	22,8	19,3

Masses récupérées et/ou calculées

m biomasse anhydre (g)	59,9257	37,5233
m char (g)	14,0519	11,2847
m liquides totaux (g)	29,4500	14,3100
m gaz (g)	13,6000	14,7500
Teneur eau dans ballon1 (méthode Karl-Fischer) (%)	16	36
teneur eau dans ballon2 (méthode Karl-Fischer) (%)	11	24

Rendements opératoires en produits de pyrolyse et bilans de matière des essais réalisés sur le réacteur de pyrolyse en four tubulaire

		FT1	FT2	FT3	FT4
Biomasse		Hêtre	Hêtre	Hêtre	Hêtre
Ysolides (%) <i>vs biomasse sèche</i>		23,62	24,59	25,25	24,35
Ygaz (%) <i>vs biomasse sèche</i>		23,70	25,20	24,00	22,46
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>		58,52	42,11	48,16	43,62
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>	Yliq Ballon (%) <i>vs biomasse sèche</i>	Information non disponible	35,28	39,58	39,13
	Yliq Réfrigérant (%) <i>vs biomasse sèche</i>	Information non disponible	1,61	3,67	1,06
	Yliq Filtre Elec. (%) <i>vs biomasse sèche</i>	0,70	5,22	4,91	3,43
	YEau dans liq (%) [‡] <i>vs biomasse sèche</i>	17,16	15,65	16,30	16,78
Bilan (%)		105,84	91,90	97,41	92,14
Temps de séjour (s)		2,4	2,4	2,5	2,4

Information non disponible = absence de donnée, erreur de pesée, oubli de noter une mesure etc...

‡ L'eau est mesurée par la méthode Karl-Fischer en prenant un échantillon de bio-huile.

		FT5	FT6	FT7	FT8
Biomasse		Paille	Paille	Paille	Paille
Ysolides (%) <i>vs biomasse sèche</i>		30,74	33,23	34,87	32,20
Ygaz (%) <i>vs biomasse sèche</i>		30,76	23,05	Information non disponible	26,86
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>		28,33	33,23	37,17	35,89
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>	Yliq Ballon (%) <i>vs biomasse sèche</i>	14,34	22,26	23,69	23,40
	Yliq Réfrigérant (%) <i>vs biomasse sèche</i>	9,21	6,13	7,89	9,29
	Yliq Filtre Elec. (%) <i>vs biomasse sèche</i>	4,78	4,84	5,59	3,20
	YEau dans liq (%) [‡] <i>vs biomasse sèche</i>	26,28	17,10	18,42	34,29
Bilan (%)		89,83	89,51	Information non disponible	94,95
Temps de séjour (s)		2,5	2,6	2,4	2,7

‡ L'eau est mesurée par la méthode Karl-Fischer en prenant un échantillon de bio-huile.

		FT10	FT10bis	FT13	FT14
Biomasse		Hêtre	Hêtre	Hêtre	Hêtre
Température moyenne four (°C)		721	685	432	416
Ysolides (%) <i>vs biomasse sèche</i>		17,68	18,61	26,67	27,47
Ygaz (%) <i>vs biomasse sèche</i>		40,16	37,09	13,24	12,51
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>		29,42	26,12	56,44	57,61
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>	Yliq Ballon (%) <i>vs biomasse sèche</i>	24,92	18,90	42,52	42,69
	Yliq Réfrigérant (%) <i>vs biomasse sèche</i>	1,77	1,30	1,63	2,36
	Yliq Filtre Elec. (%) <i>vs biomasse sèche</i>	2,73	2,44	4,59	6,50
	Yvapeurs résiduelles dans liq (%) ^Ψ <i>vs biomasse sèche</i>	Information non disponible	3,48	7,70	6,06
	YEau dans liq (%) [‡] <i>vs biomasse sèche</i>	11,90	13,85	13,93	15,36
Bilan (%)		87,26	81,82	96,35	97,59
Temps de séjour (s)		2,4	2,1	2,9	3,0

* revoir sans doute les données de la chromatographie gaz.

Ψ Il s'agit de la masse de vapeurs résiduelles capturé par le silicagel rapportée à la masse de biomasse sèche introduite dans le réacteur.

		FT15	FT16
Biomasse		Paille	Paille
Température moyenne four (°C)		412	417
Ysolides (%) <i>vs biomasse sèche</i>		35,53	35,06
Ygaz (%) <i>vs biomasse sèche</i>		13,10	12,75
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>		46,54	49,80
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>	Yliq Ballon (%) <i>vs biomasse sèche</i>	22,96	24,30
	Yliq Réfrigérant (%) <i>vs biomasse sèche</i>	7,55	6,78
	Yliq Filtre Elec. (%) <i>vs biomasse sèche</i>	9,74	10,75
	Yvapeurs résiduelles dans liq (%) ^Ψ <i>vs biomasse sèche</i>	6,29	7,97
	YEau dans liq (%) [†] <i>vs biomasse sèche</i>	18,55	15,14
Bilan (%)		95,17	97,61
Temps de séjour (s)		3,0	3,1

Ψ Il s'agit de la masse de condensats capturé par le silicagel rapportée à la masse de biomasse sèche introduite dans le réacteur.

Rendements opératoires en produits de pyrolyse et bilans de matière des essais FT24 et FT25 réalisés sur le réacteur de pyrolyse en four tubulaire.

Séparation aérosols-vapeurs condensables

		FT24	FT25
Biomasse		Hêtre	Paille
Température moyenne four (°C)		528	522
Ysolides (%) <i>vs biomasse sèche</i>		23,45	30,07
Ygaz (%) <i>vs biomasse sèche</i>		22,69	35,98
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>		49,14	38,14
Yliquides total (%) <i>vs biomasse sèche</i>	Yhuile lourde Ballon1 (%) <i>vs biomasse sèche</i>	33,62	15,83
	Yhuile lourde serpentin (%) <i>vs biomasse sèche</i>	5,27	10,50

	Yaérosols Filtre Elec. (%) <i>vs biomasse sèche</i>	1,45	4,77
	Yaérosols Ballon2 (%) <i>vs biomasse sèche</i>	6,46	1,87
	Yvapeurs résiduelles dans liq (%) ^ψ <i>vs biomasse</i> <i>sèche</i>	2,34	5,17
Bilan (%)		95,29	104,19

A-IV.6 Observation au microscope optique à capture d'image

L'objectif est de pouvoir vérifier l'existence ou non de particules très fines de char qui aurait été entraînées hors du réacteur dans les bio-huiles produites sur four tubulaire.

6.1 Matériel et méthode

Les observations ont été réalisées à la plate-forme d'imagerie cellulaire Phiv du CIRAD. Le matériel mis à disposition pour mener cette étude est le suivant :

- Un banc de vidéo microscopie (cf. figure A-IV.4) composé d'un microscope optique (MO) Leica DM 6000B.
- Un Mac équipé du logiciel Volocity qui permet de faire les acquisitions d'images et d'automatiser les traitements et mesures.
- Un PC avec le logiciel ImageJ 1.43i. Logiciel libre de traitement d'images écrit en Java.



Figure A-IV.4 : Banc de vidéo microscopie

Le traitement des images servira à l'interprétation.

Les bio-huiles, initialement diluées dans l'isopropanol, ne contiennent plus de solvant ; ce dernier ayant été évaporé.

6.2 Procédure opératoire

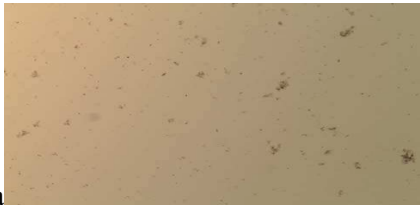
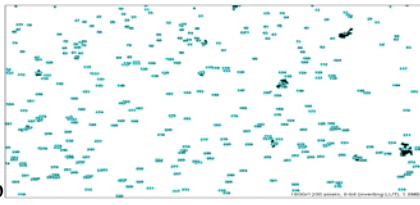
Il s'agit de prélever 10 μ l de chaque bio-huile produites lors de la campagne d'expérimentation sur four tubulaire que l'on dépose sur une lame contenant un puit en silicone (qui servira à piéger la goutte de telle sorte que cette dernière ne se retrouve pas éparpillée sur toute la lame) que l'on recouvre d'une lamelle. L'observation au MO a été effectuée à différents grossissements de l'objectif (x20, x40 et parfois x63). On procède ensuite à un balayage complet de la goutte d'échantillon, et capture un maximum d'images (objectif x20) pour avoir une idée de la population générale de l'échantillon. Lorsque l'on a un doute sur la nature de certains résidus on passe à un grossissement plus gros (x40 ou x63) afin de mieux caractériser le(s) résidu(s) observé(s).

Au cours de l'étude nous avons cherché à interpréter la nature des résidus solides présents dans chaque bio-huile observée, déterminer le nombre de particules, et calculer la section moyenne des particules, ainsi que le diamètre respectif de chacune à l'aide des logiciels ImageJ et Excel.

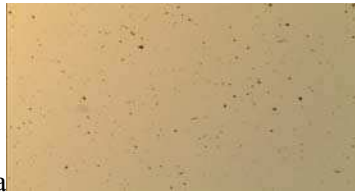
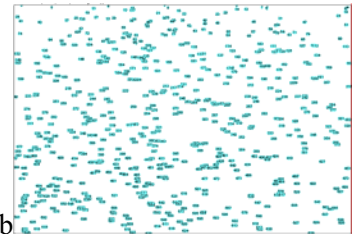
6.3 Résultats obtenus

Nous allons présenter séparément les clichés des huiles de pyrolyse de hêtre de ceux de la paille, et interpréter les résultats en fonction des conditions opératoires de chaque expérience de pyrolyse.

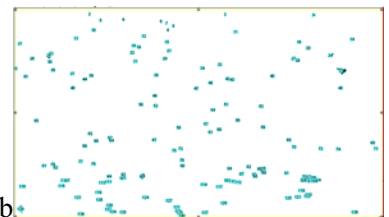
Expériences avec le hêtre

FT1	Grossissement objectif = x20 (a et b) x40 (c) Champ = 17 (a,b); ouverture = 25 (a,b) Champ = 10 (c) ; ouverture = 31 (c)	 a
		 b
		 c

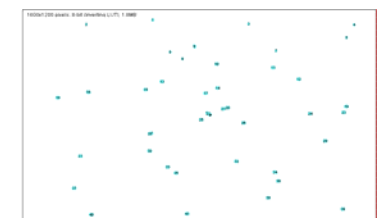
Cet échantillon présente plusieurs agglomérats microniques de char plus ou moins déstructurés. On distingue également des particules de char isolées de taille plus petite. Aucune indication de présence de tissu végétale n'est observée dans cet échantillon.

FT9	Grossissement objectif = x20 (a et b) x40 (c) Champ = 17 (a,b); ouverture = 25 (a,b) Champ = 10 (c) ; ouverture = 31 (c)	 a
		 b
		 c

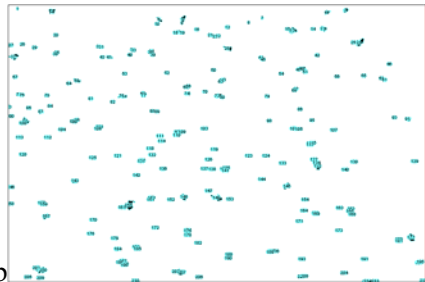
Présence d'agglomérats de char de taille plus petite que ceux présents dans les bio-huiles produite à 500°C. Aucune trace de tissu végétal. Les particules de char sont globalement plus petites et plus nombreuses pour les bio-huiles produites à 700°C.

FT14	Grossissement objectif = x20 (a ,b) x40 (c) Champ = 17 (a,b); ouverture = 25 (a,b) Champ = 10 (c) ; ouverture = 31 (c) Nombre de particules dans 10µl = 980 Aire moyenne des particules = 0,38 µm ² Ø moyen des particules = 2,24 µm Ø particule de char la plus grosse = 17,06 µm Ø particule de char la plus petite = 0,52 µm	 a
		 b
		 c

Moins d'agglomérats de char. En revanche les chars isolés sont plus "noir" et les quelques agglomérats de chars semblent moins concentrés en char. Aucune trace de tissu végétal. Les particules de char sont très petites et moins nombreuses comparé à celles présentes dans les bio-huiles produites à 700°C.

FT18	Grossissement objectif = x20 (a ,b) Champ = 17 (a,b); ouverture = 25 (a,b) Nombre de particules dans 10µl = 260 Aire moyenne des particules = 5,14 µm ² Ø moyen des particules = 2,84 µm Ø particule de char la plus grosse = 11,75 µm Ø particule de char la plus petite = 0,52 µm	 a
		 b

Peu de particules de chars présentes dans la bio-huile. Notons que l'aire moyenne des particules est toutefois plus importante que celle présente dans les huiles produite à 400°C en configuration normale (lit de biomasse tassée).

FT20	Grossissement objectif = x20 (a ,b) Champ = 17 (a,b); ouverture = 25 (a,b) Nombre de particules dans 10µl = 1070 Aire moyenne des particules = 13,02 µm² Ø moyen des particules = 4,86 µm Ø particule de char la plus grosse = 20,22 µm Ø particule de char la plus petite = 0,52 µm	 a
		 b

En comparaison avec l'expérience en monocouche à 400°C, on se retrouve ici avec des bio-huiles contenant plus d'insolubles microniques. Les chars sont plus gros, on ne distingue aucune présence de particule végétale.

Synthèse des observations sur les bio-huiles produites à partir de hêtre.

☞ Sur tous les échantillons de bio-huiles produits à partir du hêtre, on observe la présence à la fois de particules isolées de char, et des agglomérats plus ou moins gros de char dispersés au sein de l'huile.

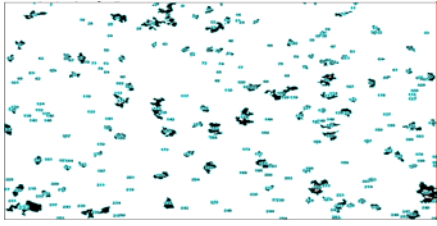
☞ En moyenne sur l'ensemble des expériences menées, le diamètre de particule de char est de l'ordre de 2 à 5 µm.

☞ Une première tendance générale se dégage de ces observations ; plus on augmente la température à laquelle a lieu la dégradation de la biomasse plus la bio-huile produite contiendra des insolubles microniques. En effet, on observe pour une production de bio-huile à 400°C moins de particules (N = 980) qu'à 700°C (N = 3774). Même constat pour les expériences réalisées en configuration monocouche. Ceci devrait traduire une faible concentration en inorganiques dans les huiles de pyrolyse produites à 400°C qu'à 500°C et 700°C.

Expériences avec la paille

FT5	Grossissement objectif = x20 (a et b) x40 (d) x63 (c) Champ = 17 (a,b); ouverture = 25 (a,b) Champ = 10 (d) ; ouverture = 31 (d) Champ = 7 (c) ; ouverture = 31 (c) Nombre de particules dans 10μl = 1990 Aire moyenne des particules = 76,07 μm² Ø moyen des particules = 10,83 μm Ø particule de char la plus grosse = 86,09 μm Ø particule de char la plus petite = 0,52 μm	
-------------------	---	--

L'échantillon de bio-huile de paille présente plusieurs insolubles distincts. On constate une forte concentration en particules de chars isolées et d'agglomérats de char associés à des tissus végétaux (d) (probablement un signe d'un entraînement des fines de paille au cours de la pyrolyse). Les particules de char sont relativement grosses en comparaison avec celles observées pour une bio-huile issue du hêtre dans les mêmes conditions. On peut également noter la présence de cellules végétales (c).

FT11	Grossissement objectif = x20 (a et b) x40 (c) x63 (c) Champ = 17 (a,b); ouverture = 25 (a,b) Champ = 10 (c) ; ouverture = 31 (c) Nombre de particules dans 10µl = 2040 Aire moyenne des particules = 61,10 µm² Ø moyen des particules = 10,19 µm Ø particule de char la plus grosse = 49,56 µm Ø particule de char la plus petite = 0,52 µm	 a
		 b
	Tissu végétal	 c

Forte présence d'agglomérats de char, moins de tissu végétal.

6.4 Synthèse des observations sur les bio-huiles produites à partir de paille

Sur tous les échantillons de bio-huiles produits à partir de paille, on observe la présence à la fois de particules isolées de char, d'agglomérats de char dispersés au sein de l'huile, associés ou non à des matrices de tissus végétal provenant d'une conversion incomplète de la paille. En moyenne sur l'ensemble des expériences menées, le diamètre de particule de char est de l'ordre de 10 µm (3 fois plus important que pour les insolubles présents dans les bio-huiles du hêtre). Il semblerait que la présence de tissu végétal au sein de la bio-huile diminue lorsqu'on dégrade la biomasse à 700°C.

6.5 Concentration des charbons dans les huiles de pyrolyse produites en réacteur FT

Hypothèse: on assimile les résidus solides à des particules de forme ellipsoïdes.

$$\text{Aire ellipse} = \pi \left(\frac{d_p}{2} \right) b \quad (18)$$

$$\text{Volume ellipse} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2} \right) b^2 \quad (19)$$

6.5.1 Huiles ex-hêtre

Essais	T _z (°C)	m _{HP} (kg)	m _{char} (kg)	N _p	d _p (m)	ρ _{HP} (kg/m ³)	ρ _{char} (kg/m ³)
FT1	523	0.00498	0.00201	1280	0.00000362	1200	170
FT9	628	0.00158	0.00114	3774	0.00000238	1200	170
FT14	416	0.00349	0.00186	980	0.00000224	1200	170
FT18	415	0.00068	0.00037	260	0.00000284	1200	170
FT20	520	0.00063	0.00034	1070	0.00000486	1200	170

calculé à partir des logiciels Volocity et ImageJ 1.43i

données expériences

données théoriques

Pour une particule on obtient

Essais	Aire ellipse (μm ²)	Aire ellipse (m ²)	b (m)	Volume ellipsoïde (m ³)
FT1	10.05	1.005E-11	1.76741E-06	2.36833E-17
FT9	3.51	3.51E-12	9.3888E-07	4.39396E-18
FT14	0.38	3.8E-13	1.07998E-07	5.4719E-20
FT18	5.14	5.14E-12	1.15219E-06	7.89636E-18
FT20	13.02	1.302E-11	1.70551E-06	2.96077E-17

Dans 10μl d'échantillon prélevé on obtient

Essais	Volume ellipse (m ³)	N _p
FT1	3.03146E-14	1280
FT9	1.65828E-14	3774
FT14	5.36246E-17	980
FT18	2.05305E-15	260
FT20	3.16802E-14	1070

Dans l'huile totale produite on obtient

Essais	Volume char dans	m char tot	$C_{\text{insol, HP}} (\%)$
	huile (m^3)	dans huile (kg)	
FT1	1.25806E-11	2.1387E-09	4.29457E-05
FT9	2.1834E-12	3.71178E-10	2.34923E-05
FT14	1.55958E-14	2.65129E-12	7.59682E-08
FT18	1.1634E-13	1.97777E-11	2.90849E-06
FT20	1.66321E-12	2.82746E-10	4.48803E-05

6.5.2 Huiles ex-paille

Essais	Tz (°C)	m _{HP} (kg)	m _{char} (kg)	N _p	d _p (m)	ρ_{HP} (kg/m ³)	ρ_{char} (kg/m ³)
FT5	531	0.00083	0.0009	1990	0.00001083	1200	190
FT11	707	0.00052	0.00072	2040	0.00001019	1200	190

calculé à partir des logiciels Volocity et ImageJ 1.43i

données expériences

données théoriques

Pour une particule on obtient

Essais	Aire ellipse (μm^2)	Aire ellipse (m^2)	b (m)	Volume ellipsoïde (m^3)
FT5	76.07	7.607E-11	4.47162E-06	4.53542E-16
FT11	61.1	6.11E-11	3.81722E-06	3.10976E-16

Dans 10 μl d'échantillon prélevé on obtient

Essais	Volume ellipse (m^3)	N _p
FT5	9.02548E-13	1990
FT11	6.34391E-13	2040

Dans l'huile totale produite on obtient

Essais	Vol huile (m ³)	N particules tot	Vol char dans huile (m ³)	m char tot dans huile (kg)	C _{insol} , huile de pyrolyse (%)
FT5	6.91667E-07	1376417	6.24262E-10	1.1861E-07	0.014290343
FT11	4.33333E-07	884000	2.74903E-10	5.22316E-08	0.01004453

A-IV.7 Dosages des éléments inorganiques dans les produits de pyrolyse***Charbons***

HETRE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
FT1	5517	11180	1713	140
FT2	5643	9893	1727	140
FT3	4760	7693	1500	120
FT4	5277	9703	1700	190
FT9	7133	10497	2193	150
FT10	7287	13783	2133	630
FT10bis	7267	13447	2207	147
FT13	4897	8843	1523	120
FT14	4827	8260	1463	117
FT17	4667	8400	1560	107
FT18	4483	8627	1573	110
FT19	5147	9257	1713	133
FT20	5760	10423	1860	140
FT24	5813	9440	1677	160

PAILLE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
FT5	48883	7627	2600	100
FT6	48370	7640	2587	183
FT8	45900	8360	2673	80
FT11	54163	8167	2780	213
FT12	56257	8957	2953	200
FT15	43217	6363	2187	77
FT16	42957	7190	2473	100
FT25	47033	8477	2590	120

Huiles de pyrolyse

HETRE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
FT2	4,567	4,600	0,433	8,733
FT10	8,333	25,200	2,367	25,467
FT14	2,933	3,333	0,400	7,333
FT24	5,067	9,933	1,333	19,267
FT24 aérosols	0,700	6,400	1,300	11,300
FT24 F1+F2	0,500	3,100	0,500	4,700

PAILLE	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)
FT6	0,900	1,767	0,200	6,400
FT11	0,900	2,500	0,400	5,867
FT16	1,367	5,400	0,600	9,867
FT25*	9,600	5,600	5,800	12,200
FT25 aérosols	23,967	22,033	21,400	35,933
FT25 F1+F2	6,00	1,500	1,900	6,267

*calculé à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{morg t.HP}} = \sum \frac{m_F}{m_{HP}} C_{\text{morg t.F}} \quad (20)$$

avec F= fraction aérosols, et fraction huile lourde + légère

Nomenclature – chapitre IV

Lettres latines

b	m	base de l'ellipse
C	mg. kg ⁻¹	teneur des inorganiques
C	%	teneur en insolubles (exprimé en % mass.)
C_p	J. kg ⁻¹ .K ⁻¹	chaleur spécifique du gaz
d	m	diamètre
F		fraction d'huile (F1, F2, F3)
h	W.m ⁻² .K ⁻¹	coefficient de transfert thermique
L	m	longueur de la nacelle
m	kg	masse
$\dot{m}$	kg.s ⁻¹	débit massique de gaz
N		nombre de particule
n	mol	nombre de mol de gaz de pyrolyse
$\dot{n}$	mol.s ⁻¹	débit molaire de gaz
P	Pa	pression
Q	kg. s ⁻¹ ou Nm ³ . h ⁻¹	débit massique ou volumique
R	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	constante des gaz parfaits (R=8,314)
T	K	température
V	m ³	volume
x		portion considérée dans le réacteur tubulaire (x=A à F)
Y	%	rendement opératoire

Lettres grecques

Δt	s	temps de prélèvement des gaz
λ	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	conductivité thermique
μ	Pa.s	viscosité dynamique
ρ	kg.m ⁻³	masse volumique
τ	s	temps de séjour
Φ	kW.m ⁻²	densité de flux de chaleur globale
σ	W.m ⁻² .K ⁻⁴	constante de Stefan Boltzmann (5,67.10 ⁻⁸)

Indices

<i>c</i>	convectif
<i>char</i>	charbons
<i>F</i>	fraction d'huile de pyrolyse
<i>gaz</i>	gaz permanents
<i>HP</i>	huile de pyrolyse
<i>inorg, ou inorg i,</i>	espèce inorganique i (i= K, Ca, Mg, Na) (contenue dans biomasse ou produits, rapporté à biomasse ou produits)
<i>insol</i>	insolubles
<i>int</i>	interface sortie résistance R3 – entrée réfrigérant
<i>nacelle</i>	nacelle
<i>N2</i>	gaz vecteur, azote
<i>o</i>	initiale, entrée
<i>p</i>	particule
<i>R</i>	résistance électrique (R2,R3)
<i>r</i>	radiation
<i>ro</i>	relatif au diamètre du tube dans une tranche donnée du four
<i>sc</i>	surface chaude
<i>tot</i>	gaz vecteur + vapeurs de pyrolyse + gaz permanents
<i>x</i>	portion considérée dans le réacteur tubulaire (x=A à F)
<i>z</i>	qualifie la zone de conversion thermochimique de la biomasse dans le réacteur FT

Exposant

<i>v</i>	volumique
----------	-----------

Abréviations

<i>FT</i>	Four Tubulaire
<i>MO</i>	Microscope Optique à capture d'image
<i>Phiv</i>	Plate-forme d'histocytologie et d'imagerie cellulaire végétale

Nombres adimensionnels

<i>Nu</i>	Nombre de Nusselt, défini par la relation (3)
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds, défini par la relation (2)
<i>Pr</i>	Nombre de Prandlt, défini par la relation (4)

Références bibliographiques – A-IV

- [1] O. Authier, “Étude Découplée des Phénomènes Physicochimiques Impliqués dans les Réacteurs de Gazéification de la Biomasse. Application au cas d’un Lit Fluidisé Double”, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, LRGP, CNRS-Nancy Université, (2010).
- [2] E. Saadtjian, “Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques”, Polytechnica, (1998).
- [3] F. Broust, “Le Cyclone : Un Réacteur Multifonctionnel. Application à la Pyrogazéification et à la Pyroliquéfaction de la Biomasse”, Thèse INPL, (2003).

A-V.1 Contrôle de la dissolution par la réaction de solvation de surface

Démonstration de l'expression du temps caractéristique t_d

Dans la plupart des ouvrages traitant de la solubilisation des minéraux en milieu aqueux la vitesse de dissolution est considérée comme constante par unité de surface de minéral. Elle ne dépend que de la température. En conséquence la vitesse de dissolution apparente $r_{d,app}$ d'un minéral dans une solution est fonction d'une constante k_d et de la surface spécifique du minéral par unité de volume de solution a_p :

$$r_{d,app} = r_d a_p = k_d a_p \quad (1)$$

La constante k_d dépend de nombreux facteurs comme la cristallinité, et l'état de surface des sels et du processus de solvation des ions. Ainsi pour une masse M_p de particules de sels de diamètre d_p et de masse volumique ρ_p dans une solution de volume V , la vitesse de dissolution apparente s'écrit par exemple :

$$r_{d,app} = k_d \frac{1}{\rho_p l'} \frac{M_p}{V_p} \quad (2)$$

$$\text{avec } l' = \frac{V_p}{S_p} \quad (3)$$

Cette expression dépend des conditions opératoires et n'est plus une grandeur intrinsèque du système.

Rappelons que pour une particule de forme sphérique le rapport de la surface de contact de la particule avec la solution S_p à son volume V_p doit être remplacé par la grandeur $6/d_p$.

$$r_{d,app} = k_d \frac{6}{\rho_p d_p} \frac{M_p}{V} \quad (4)$$

En introduisant le taux de dissolution de consommation des particules X tel que :

$$M_p = M_{p,o}(1 - X) = m_o(1 - X) \quad (5)$$

où $M_{p,o}$ est la masse initiale de particules.

$$\text{Sachant que } M_p = V_p \rho_p \quad (6)$$

$$\text{Dans le cas d'une sphère } M_p = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p \quad (7)$$

$$\text{On en déduit de (5) } d_p^3 = d_{p,o}^3 (1 - X)$$

On obtient en remplaçant dans l'équation (4) :

$$r_{d,app} = k_d \frac{6}{\rho_p d_{p,o}} \frac{M_{p,o}}{V} (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (8)$$

La vitesse est exprimée ici en $\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (de solution). Cette expression est à rapprocher de celle du modèle de consommation en régime chimique proposée par J. Villermaux [1, 2]. Un bilan de matière sur le réacteur fermé conduit à :

$$\frac{1}{V} \frac{dM_p}{dt} = -r_d a_p \quad \text{soit} \quad \frac{dX}{dt} = \frac{6 k_d}{\rho_p d_{p,0}} (1-X)^{\frac{2}{3}} \quad (9)$$

On en déduit par intégration la loi de dissolution de la forme :

$$\frac{t}{t_d} = 1 - (1-X)^{3/2} \quad \text{ou} \quad f = 1 - X = \left(1 - \frac{t}{t_d}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

avec le temps final de dissolution pour $X=1$ ou $f=0$.

$$t_d = \frac{\rho_p d_{p0}}{6 k_d} \quad (11)$$

A-V.2 Contrôle de la cinétique de dissolution par le transfert de matière dans la couche limite externe du grain de charbon

Le contrôle de la vitesse de dissolution peut être attribué à la résistance au transfert de matière dans la couche limite hydrodynamique autour du grain de charbon en mouvement dans le réacteur sous agitation. Dans ce cas on fait l'hypothèse que la densité de flux de matière J_e est régie par la loi de Fick au sein de la couche limite :

$$J_e = -D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12)$$

x est la dimension orthogonale à la surface du grain.

En première approximation on peut linéariser cette loi entre la surface, de concentration $C_{js}(t)$ de l'ion j qui diffuse et le sein de la solution $C_j(t)$ sur l'épaisseur de la couche limite δ_o . Il vient

$$J_e = \frac{D_m}{\delta} (C_{js}(t) - C_j(t)) = k_e (C_{js}(t) - C_j(t)) \quad (13)$$

k_e est le coefficient de transfert externe. Si $M_j(t)$ est la masse de cation j contenu dans le sel à l'instant t sur la surface totale des grains, le bilan de matière global s'écrit:

$$\frac{dM_j(t)}{dt} = -k_e a_G (C_{js}(t) - C_j(t))V \quad (14)$$

V est le volume de la solution et a_G la surface spécifique des grains rapportée à ce même volume V .

Remarque : Le sel d'un cation monovalent se dissolvant rapidement à la surface produit une concentration locale en cation monovalent égale à la concentration dissoute de sel. k_e est évalué par la corrélation de Frössling cité par S. Fogler dans [3] donnant le critère de Sherwood Sh en fonction des nombres de Reynolds de grains Re et de Schmidt Sc . Elle s'écrit :

$$Sh = \frac{d_G}{\delta} = \frac{k_e d_G}{D_m} = 2 + 0,6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

$$Re = \frac{\rho_L u_G d_G}{\mu_L} \quad (16)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_m} \quad (17)$$

En phase aqueuse ($Sc \approx 1000$) conduit à :

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Pour le mode d'agitation considérée la vitesse relative entre les particules et le fluide est faible, Re^{194} est très petit devant 1 et on peut se contenter de $Sh=2$. D'où :

¹⁹⁴ Un calcul approximatif de la vitesse de glissement conduit à un Reynolds de grain de l'ordre de 4.10^{-4} .

$$k_e = \frac{2 D_m}{d_G} \quad (19)$$

La concentration massique du cation j à la surface en $t=0$ $C_{js,o}$ peut être estimée en faisant l'hypothèse que la masse de cation en solution initiale est répartie sur la surface du grain S_G uniformément sur une couche d'épaisseur le diamètre de la particule d_p .

$$C_{js,o} = \frac{M_{j,o}}{S_p d_p} \quad \text{et} \quad C_{js}(t) = \frac{M_j(t)}{S_G d_p} \quad (20)$$

En rappelant que $a_G = S_G/V$, il vient à partir de (14):

$$S_G d_p \frac{dC_{js}(t)}{dt} = - k_e S_G (C_{js}(t) - C_j(t)) \quad (21)$$

On pose $t_{De} = \frac{d_p}{k_e} = \frac{d_p d_G}{2 D_m}$

Il vient alors :

$$t_{De} \frac{dC_{js}(t)}{dt} + C_{js}(t) = C_j(t) \quad (22)$$

Sachant qu'en $t=0$ $C_{js} = C_{js,o}$ et $C_j=0$, et en introduisant X le taux de dissolution soit f la fraction résiduelle, il vient comme solution

$$f = 1 - X = e^{-\frac{t}{t_{De}}} \quad (23)$$

A-V.3 Dissolution instantanée au sein de la matière du grain et transfert par diffusion

Évaluation du temps caractéristique

Soit $M_{p,0}$ la masse initiale d'un cation issu de la dissolution d'un sel monovalent (exemple K^+ , de sel KCl) au sein des grains de charbon. Un bilan global sur le système grains-solution conduit à la relation :

$$M_p(t) + C(t)V = M_{p,0} \quad (24)$$

Le processus de transfert du grain vers la solution est contrôlé par la cinétique de diffusion interne dans le grain qui, vu la complexité de la structure d'un grain de charbon, peut être en première approximation assimilé à une loi du type :

$$r = k_M (C^* - C) \quad (25)$$

où r est le débit spécifique de transfert en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, k_M le coefficient de transfert rapporté au volume de la solution, C^* la concentration massique moyenne dans le grain et C la concentration en solution.

Si on introduit $m(t)$ la concentration massique dans le grain défini par

$$m(t) = \frac{M_p(t)}{M} \quad (26)$$

où M est la masse des grains de charbon, alors (24) devient

$$m(t) + C(t) \frac{V}{M} = \frac{M_{p,0}}{M} = m_0 \quad (27)$$

À l'instant t_0 la concentration moyenne initiale au sein du grain C^*_0 est définie par l'équation (28)

$$C^*_0 = \frac{m_0 M}{\beta V_G} = \frac{m_0 \rho_a}{\beta} \quad (28)$$

V_G est le volume de grain de charbon, β la porosité du grain de charbon, et ρ_a la densité apparente.

À l'instant t on a :

$$C^* = \frac{m \rho_a}{\beta} \quad (29)$$

Le bilan massique sur le grain conduit à écrire l'égalité entre la variante de la concentration moyenne au sein du grain et le flux de transfert autour du grain soit :

$$M \frac{dm(t)}{dt} = -rV \quad (30)$$

$$M \frac{dm(t)}{dt} = -k_M (C^* - C) V \quad (31)$$

$$M \frac{dm(t)}{dt} = -k_M \left(\frac{m(t) \rho_a}{\beta} - C \right) V \quad (32)$$

d'après (27) on a : $C(t) = (m_0 - m(t)) \frac{M}{V}$

L'équation (32) devient alors

$$M \frac{dm(t)}{dt} = -k_M \left(\frac{m(t)\rho_a}{\beta} - (m_0 - m(t)) \frac{M}{V} \right) V \quad (33)$$

$$\frac{dm(t)}{dt} = -k_M \left(m(t) \left(\frac{\rho_a V}{\beta M} + 1 \right) - m_0 \right) \quad (34)$$

L'équation (34) traduit une cinétique d'ordre 1, caractérisée par un processus de diffusion interne d'un sel soluble.

posons $\lambda = \frac{\rho_a V}{\beta M} + 1$ (35)

$$\frac{dm(t)}{dt} = -k_M \lambda m(t) + m_0 k_M \quad (36)$$

posons $X = 1 - \frac{m(t)}{m_0}$ (37)

$$\frac{dX}{dt} = k_M \lambda (1 - X) - k_M \quad (38)$$

$$\frac{1}{k_M \lambda} \frac{dX}{dt} + X = \frac{\lambda - 1}{\lambda} \quad (39)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

Lorsque t tend vers l'infini, $\lim X$ tend vers $\lambda - 1$

Lorsque t tend vers 0, $X=0$

L'équation (39) admet pour solution

$$X(t) = \frac{\lambda - 1}{\lambda} \left(1 - e^{-\frac{t}{t_M}} \right) \quad (40)$$

Si $\lambda^{**} > 1$, alors

$$X(t) = \left(1 - e^{-\frac{t}{t_M}} \right) \quad (41)$$

Le temps caractéristique global t_M est représenté par la relation (42)

$$t_M = \frac{1}{k_M \lambda} = \frac{t'_M}{\lambda} \quad (42)$$

Le temps caractéristique global dépend du temps caractéristique de transfert du processus t'_M et des conditions expérimentales définies par λ .

^{**} Dans notre cas λ charbons de paille (42 ± 2) et λ charbons de hêtre (39 ± 2). Calculer en prenant pour masse volumique : charbons de paille (190 kg/m^3), charbons de hêtre (170 kg/m^3). La porosité interne du charbon β 0,89. Le rapport (V/M) étant égal à 0,2 d'après publication de Jensen *et al.* [4, 5].

A-V.4 Tamisage des charbons de pyrolyse

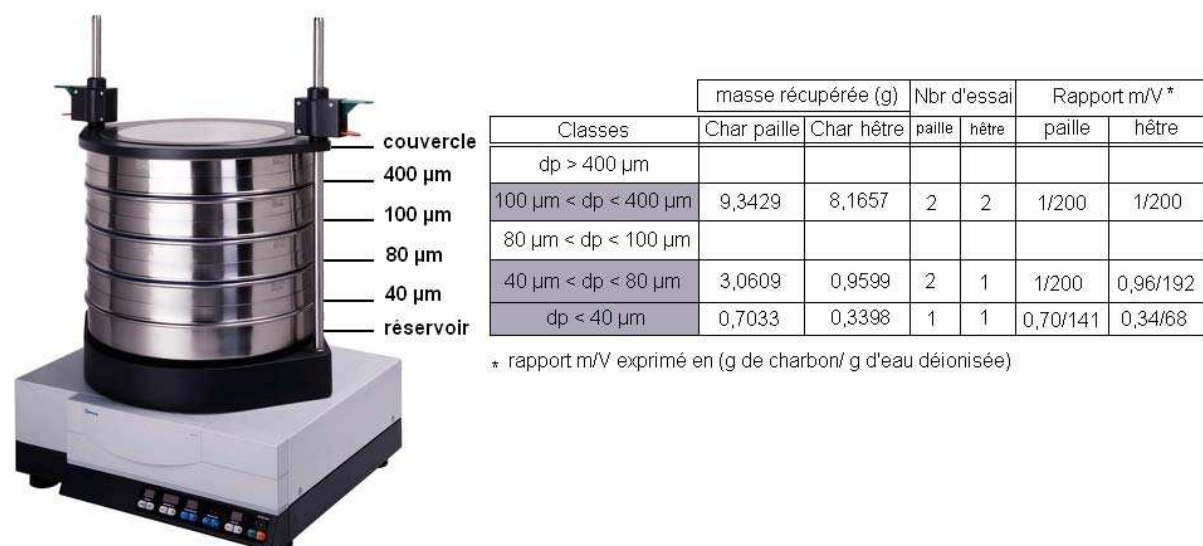


Figure A-V.1 : Classes granulométrique et masses récupérées après tamisage (dernière série d'expériences)

Rappelons que le rapport R = masse de charbon (g) / masse d'eau (g) est de 0,5% (m/m). A partir des masses de charbons récupérée, et en respectant le rapport R , nous avons pu déterminer le nombre d'essai à réaliser.

A-V.5 Campagne expérimentale : bilans de matière

Tableau A-V.1 : Essai E(1)

Référence de l'échantillon		Temps d'agitation : mise en contact de la totalité des charbons avec l'eau (s)	Temps de fin de filtration = temps de contact charbon-eau (s)	Masse seringue vide (g)	Masse seringue + solution (g)	Masse seringue après filtration (g)	Masse filtre vide (g)	Masse filtre + charbons (g)	Masse charbons récupéré (g)	Masse filtrat récupéré (g)	Masse de char dans filtre (g)
CHARBONS DE PAILLE (100µm<dp<400µm)		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
E(1)	1	40	105	2.218	3.2973	2.218	2.999	3.0005	0.0015	1.0793	0
E(1)	2	120	165	2.1541	3.3581	2.2236	2.9978	3.0072	0.0789	1.1345	0.0695
E(1)	3	221	263	2.2219	3.1061	2.2221	2.9889	3.0019	0.0132	0.884	0.0002
E(1)	4	300	341	2.2164	3.3392	2.2189	2.9967	3.0042	0.01	1.1203	0.0025
E(1)	5	502	531	2.2282	3.2374	2.2291	2.9991	3.0079	0.0097	1.0083	0.0009
E(1)	6	617	680	2.1877	3.365	2.1874	2.9882	3.0048	0.0166	1.1776	0
E(1)	7	896	930	2.2083	3.2117	2.2092	2.9977	3.0136	0.0168	1.0025	0.0009
E(1)	8	1200	1275	2.2531	3.3748	2.2536	2.9964	3.0021	0.0062	1.1212	0.0005
E(1)	9	1510	1556	2.2265	3.371	2.2277	2.9972	3.0081	0.0121	1.1433	0.0012
E(1)	10	1740	1771	2.2455	3.3281	2.2466	2.9821	3.0005	0.0195	1.0815	0.0011
E(1)	11	2080	2124	2.2263	3.2613	2.2325	3.0017	3.019	0.0235	1.0288	0.0062
E(1)	12	2363	2387	2.2285	3.4217	2.2318	2.9948	3.0032	0.0117	1.1899	0.0033
E(1)	13	2690	2720	2.2009	3.2448	2.22	2.9948	3.0005	0.0248	1.0248	0.0191
E(1)	14	2980	3007	2.1674	3.2723	2.2482	2.9871	3.0076	0.1013	1.0241	0.0808
E(1)	15	3330	3361	2.1963	3.2645	2.2081	2.9827	3.0081	0.0372	1.0564	0.0118
E(1)	16	3586	3619	2.2167	3.3663	2.2163	2.9944	3.0086	0.0142	1.15	0
E(1)	17	5400	5443	2.2235	3.1698	2.2415	2.9841	3.0053	0.0392	0.9283	0.018
E(1)	18	7200	7232	2.1966	3.216	2.1976	3.0039	3.0044	0.0015	1.0184	0.001
E(1)	19	10698	10743	2.1892	3.2822	2.1904	3.0044	3.0089	0.0057	1.0918	0.0012
E(1)	20	14808	14861	2.2137	3.356	2.2206	2.9919	3	0.015	1.1354	0.0069
E'(1)	20bis		15000	2.2027	3.3225	2.2026	2.9977	3.0004	0.0027	1.1199	0
BILANS (% m/m)									SOLIDES 139.3	LIQUIDES 105.9	

La masse de charbon totale récupérée est calculé en prenant en compte la masse de charbon restante dans la seringue après filtration ainsi que celle piégée dans la membrane

filtrante et la masse de charbon récupérée après filtration finale de la solution restant dans la fiole F : colonnes (F-D) + colonnes (H-G) + $m_{fE(1)} \text{ charbon}$. Le bilan massique en charbon est exprimé en faisant le rapport entre la somme des masses de charbon récupérée (colonne I) sur la masse initiale de charbon introduite $m_0 \text{ charbon}$ lors de chaque essai (cf. tableau A-V.2). Le bilan massique en eau déionisée est calculé à partir du volume V_f à t_f rapporté au volume initial (cf. tableau A-V.2).

Tableau A-V.2 : Essai E(2)

Référence de l'échantillon			Temps d'agitation : mise en contact de la totalité des charbons avec l'eau (s)	Temps de fin de filtration = temps de contact charbon-eau (s)	Masse seringue vide (g)	Masse seringue + solution (g)	Masse seringue après filtration (g)	Masse filtre vide (g)	Masse filtre + charbons (g)	Masse charbons récupéré (g)	Masse filtrat récupéré (g)	Masse de char dans filtre (g)
CHARBONS DE PAILLE (100 μm < d_p <400 μm)			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
E(2)	21		36	63	2.2251	3.3535	2.2269	3	3.0095	0.0113	1.1266	0.0018
E(2)	22		112	143	2.212	3.3376	2.2165	2.9929	3.0025	0.0141	1.1211	0.0045
E(2)	23		250	293	2.1954	3.3529	2.1969	2.9858	3.0006	0.0163	1.156	0.0015
E(2)	24		337	376	2.2307	3.3618	2.2314	2.9889	3.0035	0.0153	1.1304	0.0007
E(2)	25		521	551	2.2396	3.3709	2.2512	2.9562	2.9661	0.0215	1.1197	0.0116
E(2)	26		612	660	2.2196	3.382	2.2366	3.0002	3.0037	0.0205	1.1454	0.017
E(2)	27		867	900	2.2382	3.3791	2.3106	2.9888	3.0011	0.0847	1.0685	0.0724
E(2)	28		1152	1185	2.2059	3.3621	2.2756	2.997	3.0001	0.0728	1.0865	0.0697
E(2)	29		1502	1525	2.226	3.3483	2.226	3.0016	3.0179	0.0163	1.1223	0
E(2)	30		1757	1794	2.1973	3.2518	2.2106	2.9759	3.0045	0.0419	1.0412	0.0133
E(2)	31		2100	2127	2.21	3.3392	2.2103	2.9945	3.0058	0.0116	1.1289	0.0003
E(2)	32		2420	2451	2.2161	3.3372	2.2162	3.0095	3.0221	0.0127	1.121	0.0001
E(2)	33		2673	2726	2.2023	3.3294	2.2023	3.0096	3.0165	0.0069	1.1271	0
E(2)	34		3009	3047	2.2133	3.3024	2.2133	3.0052	3.0088	0.0036	1.0891	0
E(2)	35		3265	3294	2.2069	3.3456	2.2069	2.9836	3.0004	0.0168	1.1387	0
E(2)	36		3585	3632	2.2337	3.3733	2.2345	3.0084	3.0148	0.0072	1.1388	0.0008
E(2)	37		5400	5439	2.206	3.3341	2.207	2.9928	3.0042	0.0124	1.1271	0.001
E(2)	38		7291	7326	2.2037	3.3091	2.2037	2.9905	3.0081	0.0176	1.1054	0
E(2)	39		10644	10693	2.2276	3.3623	2.3092	3.0002	3.0076	0.089	1.0531	0.0816
E(2)	40		14360	14400	2.2197	3.3411	2.236	2.9949	3.0012	0.0226	1.1051	0.0163
E'(2)	40bis		15140	15180	2.2115	3.2928	2.2119	2.9995	3.0002	0.0011	1.0809	0.0004
BILANS (% m/m)										SOLIDES 127.7	LIQUIDES 99.8	

Tableau A-V.3 : Essai E(3)

Référence de l'échantillon			Temps d'agitation : mise en contact de la totalité des charbons avec l'eau (s)	Temps de fin de filtration = temps de contact charbon-eau (s)	Masse seringue vide (g)	Masse seringue + solution (g)	Masse seringue après filtration (g)	Masse filtre vide (g)	Masse filtre + charbons (g)	Masse charbons récupéré (g)	Masse filtrat récupéré (g)	Masse de char dans filtre (g)
CHARBONS DE PAILLE (40µm<dp<80µm)			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
E(3)	41		45	69	2.194	3.2855	2.1945	2.9813	3.0004	0.0196	1.091	0.0005
E(3)	42		120	148	2.217	3.3442	2.217	2.9971	3.0007	0.0036	1.1272	0
E(3)	43		240	262	2.2282	3.3656	2.2288	2.9686	3.0002	0.0322	1.1368	0.0006
E(3)	44		330	362	2.227	3.3296	2.227	2.984	3.0007	0.0167	1.1026	0
E(3)	45		482	520	2.2495	3.368	2.2495	2.9816	3.0016	0.02	1.1185	0
E(3)	46		616	647	2.2131	3.3487	2.2131	2.9848	3.0049	0.0201	1.1356	0
E(3)	47		801	840	2.233	3.3721	2.2335	3.006	3.0081	0.0026	1.1386	0.0005
E(3)	48		1224	1251	2.2278	3.3642	2.2278	2.9767	3.0056	0.0289	1.1364	0
E(3)	49		1459	1484	2.1977	3.3038	2.1977	2.964	3.0005	0.0365	1.1061	0
E(3)	50		1766	1824	2.2004	3.2948	2.2004	2.995	3.0015	0.0065	1.0944	0
E(3)	51		2106	2130	2.2097	3.3176	2.2097	2.9788	3.017	0.0382	1.1079	0
E(3)	52		2367	2402	2.2261	3.32	2.2261	2.9824	3.0008	0.0184	1.0939	0
E(3)	53		2666	2707	2.2265	3.3388	2.2265	2.9819	3.0078	0.0259	1.1123	0
E(3)	54		2989	3020	2.2128	3.3432	2.2128	2.9905	3.0001	0.0096	1.1304	0
E(3)	55		3311	3377	2.2326	3.3635	2.2327	2.9945	3.0007	0.0063	1.1308	1E-04
E(3)	56		3585	3619	2.1981	3.3122	2.1981	2.9764	2.9965	0.0201	1.1141	0
E(3)	57		3629	5383	2.1984	3.3289	2.1984	2.9936	3.0012	0.0076	1.1305	0
E(3)	58		7156	7200	2.2213	3.3181	2.2213	2.9935	3.0017	0.0082	1.0968	0
E(3)	59		10800	10860	2.2494	3.3413	2.2494	2.9691	2.9852	0.0161	1.0919	0
E(3)	60		14539	14584	2.2205	3.3521	2.2212	2.9811	3	0.0196	1.1309	0.0007
E'(3)	60bis		15699	15733	2.2052	3.3039	2.2207	3.0058	3.0096	0.0193	1.0832	0.0155
BILANS (% m/m)										SOLIDES 131.8	LIQUIDES 108.6	

Tableau A-V.4 : Essai E(4)

Référence de l'échantillon			Temps d'agitation : mise en contact de la totalité des charbons avec l'eau (s)	Temps de fin de filtration = temps de contact charbon-eau (s)	Masse seringue vide (g)	Masse seringue + solution (g)	Masse seringue après filtration (g)	Masse filtre vide (g)	Masse filtre + charbons (g)	Masse charbons récupéré (g)	Masse filtrat récupéré (g)	Masse de char dans filtre (g)
CHARBONS DE PAILLE (40µm<dp<80µm)			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
E(4)	61		31	61	2.2354	3.3355	2.2365	3.0628	3.0717	0.01	1.099	0.0011
E(4)	62		98	146	2.2173	3.3426	2.218	3.0712	3.0855	0.015	1.1246	0.0007
E(4)	63		237	301	2.2025	3.3514	2.2027	3.0804	3.0994	0.0192	1.1487	0.0002
E(4)	64		474	513	2.2034	3.337	2.204	3.099	3.1067	0.0083	1.133	0.0006
E(4)	65		544	581	2.2159	3.3654	2.2167	3.0765	3.0848	0.0091	1.1487	0.0008
E(4)	66		624	682	2.2009	3.3112	2.2012	3.0871	3.0942	0.0074	1.11	0.0003
E(4)	67		865	894	2.237	3.3902	2.2372	3.0872	3.0968	0.0098	1.153	0.0002
E(4)	68		1173	1210	2.2093	3.3413	2.2093	3.1033	3.1142	0.0109	1.132	0
E(4)	69		1451	1490	2.2783	3.4009	2.2783	3.0855	3.0994	0.0139	1.1226	0
E(4)	71		2060	2103	2.2257	3.3399	2.2257	3.077	3.0862	0.0092	1.1142	0
E(4)	72		2375	2416	2.2026	3.3184	2.2026	3.0465	3.0601	0.0136	1.1158	0
E(4)	73		2738	2776	2.2141	3.333	2.2141	3.0751	3.0996	0.0245	1.1189	0
E(4)	74		3107	3152	2.2054	3.4001	2.2058	3.0616	3.0724	0.0112	1.1943	0.0004
E(4)	75		3360	3402	2.2545	3.3645	2.2551	3.1085	3.1199	0.012	1.1094	0.0006
E(4)	76		3580	3623	2.196	3.3091	2.196	3.0789	3.0971	0.0182	1.1131	0
E(4)	77		5520	5566	2.2063	3.3315	2.2063	3.1002	3.1089	0.0087	1.1252	0
E(4)	78		7140	7190	2.2521	3.3704	2.2525	3.0658	3.0806	0.0152	1.1179	0.0004
E(4)	79		10770	10825	2.2312	3.3417	2.2312	3.0753	3.0802	0.0049	1.1105	0
E(4)	80		14400	14460	2.142	3.3726	2.2377	3.0871	3.0921	0.1007	1.1349	0.0957
E'(4)	80bis		16059	16111	2.2016	3.3233	2.2016	3.0609	3.0818	0.0209	1.1217	0
BILANS (% m/m)										SOLIDES 109.9	LIQUIDES 96.6	

Tableau A-V.4 : Essai E(5)

Référence de l'échantillon		Temps d'agitation : mise en contact de la totalité des charbons avec l'eau (s)	Temps de fin de filtration = temps de contact charbon-eau (s)	Masse seringue vide (g)	Masse seringue + solution (g)	Masse seringue après filtration (g)	Masse filtre vide (g)	Masse filtre + charbons (g)	Masse charbons récupéré (g)	Masse filtrat récupéré (g)	Masse de char dans filtre (g)
CHARBONS DE HETRE (100µm<dp<400µm)		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
E(5)	81	14	40	2.2389	3.3242	2.2399	2.9895	2.9945	0.006	1.0843	0.001
E(5)	82	90	120	2.197	3.3366	2.1979	2.9931	3.0004	0.0082	1.1387	0.0009
E(5)	83	222	249	2.222	3.3108	2.2228	2.9765	2.9867	0.011	1.088	0.0008
E(5)	84	309	341	2.2391	3.3145	2.2406	2.9846	2.9974	0.0143	1.0739	0.0015
E(5)	85	423	452	2.2617	3.3879	2.2654	2.9645	2.9801	0.0193	1.1225	0.0037
E(5)	86	540	570	2.2083	3.3261	2.2101	2.9739	2.9971	0.025	1.116	0.0018
E(5)	87	922	970	2.2252	3.3474	2.2265	2.9976	3.0025	0.0062	1.1209	0.0013
E(5)	88	1212	1253	2.2289	3.3532	2.2295	2.9848	2.9962	0.012	1.1237	0.0006
E(5)	89	1500	1539	2.2256	3.3607	2.226	2.9731	2.9904	0.0177	1.1347	0.0004
E(5)	90	1800	1834	2.2166	3.3357	2.2168	2.975	2.9957	0.0209	1.1189	0.0002
E(5)	91	2100	2143	2.2017	3.305	2.203	2.9985	3.0011	0.0039	1.102	0.0013
E(5)	92	2393	2433	2.2291	3.3555	2.2298	2.9879	2.9975	0.0103	1.1257	0.0007
E(5)	93	2700	2745	2.2278	3.3518	2.2279	3.0007	3.0094	0.0088	1.1239	0.0001
E(5)	94	3019	3052	2.2171	3.3659	2.2171	2.9824	2.9992	0.0168	1.1488	0
E(5)	95	3300	3342	2.2173	3.3607	2.2188	2.967	2.9771	0.0116	1.1419	0.0015
E(5)	96	3611	3650	2.2126	3.3301	2.2128	3.0018	3.026	0.0244	1.1173	0.0002
E(5)	97	5587	5637	2.1907	3.3139	2.1913	2.9785	2.9888	0.0109	1.1226	0.0006
E(5)	98	7200	7320	2.2458	3.3276	2.2495	2.9917	3.0004	0.0124	1.0781	0.0037
E(5)	99	11111	11154	2.1796	3.2951	2.1802	2.9962	3.0012	0.0056	1.1149	0.0006
E(5)	100	14730	14777	2.2156	3.3293	2.2164	2.9911	3.0023	0.012	1.1129	0.0008
E(5)	100bis	16270	16305	2.2537	3.3821	2.2611	3.0007	3.0107	0.0174	1.121	0.0074
BILANS (% m/m)									SOLIDES 118.3	LIQUIDES 107.7	

Tableau A-V.5 : Essai E(6)

Référence de l'échantillon		Temps d'agitation : mise en contact de la totalité des charbons avec l'eau (s)	Temps de fin de filtration = temps de contact charbon-eau (s)	Masse seringue vide (g)	Masse seringue + solution (g)	Masse seringue après filtration (g)	Masse filtre vide (g)	Masse filtre + charbons (g)	Masse charbons récupéré (g)	Masse filtrat récupéré (g)	Masse de char dans filtre (g)
CHARBONS DE HETRE (100µm<dp<400µm)		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
E(6)	101	10	36	2.199	3.2982	2.2054	3.0812	3.0985	0.0237	1.0928	0.0064
E(6)	102	61	91	2.217	3.3672	2.2171	3.0544	3.0729	0.0186	1.1501	1E-04
E(6)	103	180	202	2.2163	3.3459	2.2187	3.0886	3.1021	0.0159	1.1272	0.0024
E(6)	104	317	354	2.192	3.3382	2.1929	3.0855	3.0955	0.0109	1.1453	0.0009
E(6)	105	439	487	2.2466	3.4059	2.259	3.0724	3.0841	0.0241	1.1469	0.0124
E(6)	106	602	637	2.2288	3.343	2.2289	3.0632	3.0716	0.0085	1.1141	1E-04
E(6)	107	911	953	2.2235	3.3415	2.2246	3.0775	3.0923	0.0159	1.1169	0.0011
E(6)	108	1200	1234	2.2393	3.375	2.24	3.1039	3.1109	0.0077	1.135	0.0007
E(6)	109	1490	1536	2.2726	3.4046	2.2733	3.0681	3.0797	0.0123	1.1313	0.0007
E(6)	110	1802	1844	2.2092	3.3565	2.2092	3.0626	3.0768	0.0142	1.1473	0
E(6)	111	2108	2157	2.2176	3.3313	2.219	3.0597	3.0649	0.0066	1.1123	0.0014
E(6)	112	2400	2437	2.2408	3.378	2.2408	3.0856	3.0935	0.0079	1.1372	0
E(6)	113	2701	2748	2.2185	3.3044	2.2185	3.0673	3.0877	0.0204	1.0859	0
E(6)	114	3003	3046	2.2334	3.3722	2.2339	3.0774	3.0901	0.0132	1.1383	0.0005
E(6)	115	3297	3350	2.2023	3.3434	2.2026	3.0645	3.0757	0.0115	1.1408	0.0003
E(6)	116	3604	3637	2.2292	3.3349	2.2297	3.0809	3.0997	0.0193	1.1052	0.0005
E(6)	117	5427	5480	2.1952	3.3212	2.1953	3.0835	3.0923	0.0089	1.1259	0.0001
E(6)	118	7220	7264	2.2364	3.3484	2.2394	3.042	3.0544	0.0154	1.109	0.003
E(6)	119	10855	10892	2.2546	3.3688	2.2554	3.0985	3.1044	0.0067	1.1134	0.0008
E(6)	120	14130	14176	2.2323	3.3473	2.2338	3.077	3.0832	0.0077	1.1135	0.0015
E(6)	120bis	15969	15997	2.2203	3.3467	2.2203	3.0846	3.0952	0.0106	1.1264	0
BILANS (% m/m)									SOLIDES 122.2	LIQUIDES 112.8	

A-V.6 Résultats de la modélisation

Tableau A-V.6 : Valeurs obtenus par Regressi

Essais	Éléments	f_D (10^{-3})	t_{De} (s)	f_F (10^{-3})	t_M (s)	Écart expérience- modèle (% sur f)
E1	K	822 ± 46	136 ± 76	661 ± 26	2050 ± 1200	1.90
	Ca	961 ± 7	218 ± 99	870 ± 380	25411	0.37
	Mg	982 ± 10	143 ± 0	917 ± 13	3760 ± 2000	0.43
E2	K	782 ± 29	160 ± 68	526 ± 0	39045	2.20
	Ca	973 ± 5	42 ± 39	933 ± 10	3720 ± 2100	0.34
	Mg	965 ± 23	339.1	924 ± 870	23275	0.84
E3	K	704 ± 18	54 ± 16	445 ± 67	5560 ± 2800	2.00
	Ca	968 ± 7	58 ± 49	872 ± 8	2560 ± 570	0.40
	Mg	967 ± 19	155 ± 0	780 ± 70	6600 ± 4800	1.00
E4	K	765 ± 37	128 ± 48	588 ± 19	2020 ± 890	1.90
	Ca	978 ± 15	968 ± 0	880 ± 24	3810 ± 2400	1.20
	Mg	978 ± 38	968 ± 0	880 ± 60	3808 ± 0	3.10
E5	K	974 ± 9	201 ± 170	820 ± 65	10100 ± 7200	0.41
	Ca	962 ± 6	84 ± 49	915 ± 43	9118	0.39
	Mg	997 ± 3	19 ± 0	923 ± 23	8350 ± 4300	0.26
E6	K	991 ± 10	542 ± 0	854 ± 20	6740 ± 2300	0.18
	Ca	####	####	####	####	####
	Mg	####	####	####	####	####
E7	K	857 ± 4	36 ± 4	820 ± 13	5800 ± 4000	0.30
	Ca	969 ± 25	968 ± 840	930 ± 0	39834	0.31
	Mg	920 ± 73	926 ± 880	878 ± 830	18559	0.89
E8	K	980 ± 9	326 ± 260	888 ± 460	20113	0.25
	Ca	993 ± 12	426 ± 0	976 ± 47	6548	0.19
	Mg	995 ± 5	700 ± 650	347 ± 0	5877	< 0.10
E10	K	772 ± 41	69 ± 63	676 ± 18	1480 ± 1200	0.71
	Ca	990 ± 62	27 ± 0	935 ± 13	866 ± 0	1.20
	Mg	932 ± 21	71 ± 0	891 ± 9	1350 ± 1300	0.27
E11	K	788 ± 70	81 ± 0	690 ± 19	1119 ± 0	0.75
	Ca	987 ± 54	22 ± 5	874 ± 63	1055 ± 0	0.96
	Mg	929 ± 16	143 ± 94	898 ± 9	2487 ± 220	0.25

Tableau A-V.7 : Valeurs obtenus par Regressi (expérimental) comparées aux valeurs théoriques obtenus à partir des relations présentée en annexes A-V.1, A-V.2 et A.V-3 et dans le chapitre V.

Ei	d_G (μm)	j	t_{De} expérimental (s)	t_{De} théorique (s)	t_M expérimental (s)	D_e expérimental (m^2/s)	$t_{M\text{int}}$ (s)	
						Diffusion effectif	Diffusion interne	
						feuillet	feuillet	cylindres
E1	100 – 400 Charbon de paille	K	136 $\pm$ 76	0,1 – 4,0	2160 $\pm$ 1080	4.94E-12	49	295
		Ca	218 $\pm$ 99		25560	4.90E-14	581	3485
Mg		143 $\pm$ 0	3600 $\pm$ 2160		1.80E-11	82	491	
E2		K	160 $\pm$ 68		2160	4.94E-12	49	295
		Ca	42 $\pm$ 39		3600 $\pm$ 2160	2.98E-12	82	491
		Mg	339.1		23400	4.52E-13	532	3191
E3	40 – 80 Charbon de paille	K	54 $\pm$ 16	0,8	5400 $\pm$ 2880	9.35E-14	123	736
		Ca	58 $\pm$ 49		2520 $\pm$ 720	2.00E-13	57	344
Mg		155 $\pm$ 0	6480 $\pm$ 4680		7.55E-14	147	884	
E4		K	128 $\pm$ 48		2160 $\pm$ 720	2.32E-13	49	295
		Ca	968 $\pm$ 0		3960 $\pm$ 2520	1.26E-13	90	540
		Mg	968 $\pm$ 0		3960	1.26E-13	90	540
E5	100 – 400 Charbon de hêtre	K	201 $\pm$ 170	0,1 – 4,0	10080 $\pm$ 7200	1.06E-12	258	1551
		Ca	84 $\pm$ 49		9000	1.17E-12	231	1385
Mg		19 $\pm$ 0	8280 $\pm$ 4320		1.28E-12	212	1274	
E6		K	542 $\pm$ 0		6840 $\pm$ 2160	1.54E-12	175	1052
		Ca	Nd.		Nd.	Nd.	Nd.	Nd.
		Mg	Nd.		Nd.	Nd.	Nd.	Nd.
E7	40 Charbon de paille	K	36 $\pm$ 4	0,4	5760 $\pm$ 3960	3.50E-14	131	785
		Ca	968 $\pm$ 840		39960	5.00E-15	908	5449
		Mg	926 $\pm$ 880		18720	1.10E-14	425	2553
E8	40 – 80 Charbon de hêtre	K	326 $\pm$ 260	0,8	20160	2.50E-14	517	3102
		Ca	426 $\pm$ 0		6480	7.55E-14	166	997
		Mg	700 $\pm$ 650		5760	8.75E-14	148	886
E10	10 Charbon de paille	K	69 $\pm$ 63	0,1	1440 $\pm$ 1080	8.70E-15	33	196
		Ca	27 $\pm$ 0		720	1.70E-14	16	98
Mg		71 $\pm$ 0	1440 $\pm$ 1440		8.70E-15	33	196	
E11		K	81 $\pm$ 0		1080	1.20E-14	25	147
		Ca	22 $\pm$ 5		1080	1.20E-14	25	147
		Mg	143 $\pm$ 94		2520 $\pm$ 360	5.00E-15	57	344

Nomenclature – A-V**Lettres latines**

a	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	surface spécifique
C	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration volumique en solution
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion
d	m	diamètre
E		essai
f		fraction massique résiduelle ($=1-X$)
J	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	densité de flux de matière dans la couche limite
j		cation
k	$\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	constante de vitesse
	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de transfert
l'	m	tel que défini par la relation (3)
M	kg	masse
m	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration massique telle que défini par la relation (26)
R	%	rapport massique charbon/eau
r	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	débit spécifique de transfert
rd	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse de dissolution
S	m^2	surface
t	s	temps
u	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse relative
V	m^3	volume
X		taux de dissolution de consommation des particules de sels
x		dimension orthogonale à la surface du grain

Lettre grecque

β		porosité du grain de charbon
δ	m	épaisseur de la couche limite
λ		tel que défini par la relation (35)
μ	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$	viscosité dynamique du fluide
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	masse volumique

Indices

<i>a ou app</i>	apparent
<i>char</i>	charbon
<i>d</i>	dissolution
<i>D</i>	relatif à la fraction résiduelle soluble de surface
<i>E</i>	essai
<i>e</i>	externe
<i>F</i>	final
	<i>ou</i> relatif à la fraction finale soluble de dissolution
<i>G</i>	grain
<i>j</i>	cation en solution (issu de la dissolution d'une particule de sel)
<i>L</i>	fluide
<i>M</i>	matière
<i>m</i>	moléculaire
<i>o</i>	initial
<i>p</i>	particule de sel
<i>s</i>	surface d'un grain de charbon

Exposant

*	moyen
---	-------

Abréviation

MO	Microscope Optique
----	--------------------

Nombre adimensionnel

<i>Sc</i>	nombre de Schimdt
<i>Sh</i>	nombre de Sherwood
<i>Re</i>	nombre de Reynolds

Références Bibliographiques – A-V

- [1] J. Villerraux, “Percolation Process: Theory and Applications”, in A.E. Rodrigues, D. Tondeur, NATO ASI Series E N33, Sijthoff & Noordhoff, pp. 83-140, (1981).
- [2] J. Villerraux, “Génie de la Réaction Chimique”, Tec&Doc Lavoisier Paris, (1993).
- [3] S. Fogler, “Elements of Chemical Reaction Engineering, 4th Edition”, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, (2006).
- [4] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, B. Sander, K. Dam-Johansen, “Removal of K and Cl Leaching of Straw Char”, Biomass and Bioenergy, volume 20, pp. 447-457, (2001).
- [5] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, B. Sander, K. Dam-Johansen, “Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine During Straw Pyrolysis”, Energy & Fuels, volume 14, issue 6, pp. 1280–1285, (2000).
- [6] A. Oasmaa, C. Peacocke, “Properties and Fuel Use of Biomass-Derived Fast Pyrolysis Liquids, A Guide”, VTT Publications 731, Appendix A, (2010).

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Christophe GEANTET, Professeur, Institut de Recherche sur la Catalyse,
VILLEURBANNE**

Monsieur Olivier BOUTIN, Ingénieur, CEA MARCOULE, BAGNOLS SUR CEZE

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur JENDOUBI Naoufel

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés de pyrolyse rapide de la
biomasse. Impacts de la variabilité des ressources lignocellulosiques sur la qualité des
bio-huiles. "**

en vue de l'obtention du titre de :

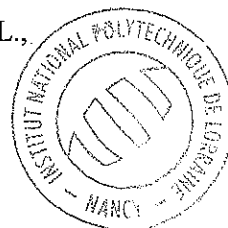
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandœuvre, le 07 octobre 2011

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



Résumé

La pyrolyse rapide de biomasse est un procédé de conversion thermochimique qui permet de produire principalement des huiles de pyrolyse valorisables dans le domaine de l'énergie. Les espèces inorganiques initialement présentes dans la biomasse sont à l'origine de problèmes d'instabilité des huiles, de dépôts et d'encrassement. L'objectif de ce travail consiste à mieux comprendre les mécanismes de transfert des inorganiques depuis la biomasse vers les huiles dans les procédés de pyrolyse rapide.

Une méthodologie est mise au point afin de quantifier la répartition des alcalins et alcalino-terreux (K, Ca, Mg et Na), identifiés comme les plus néfastes, dans les produits (charbons et huiles) issus de pyrolyse de bois et de paille de blé. Deux dispositifs complémentaires sont utilisés, pour lesquels les bilans de matière bouclent de façon très satisfaisante: un réacteur pilote de pyrolyse rapide en lit fluidisé et un réacteur laboratoire en four tubulaire. Dans tous les cas, le charbon séquestre 99% des éléments minéraux issus de la biomasse. En outre, grâce à un dispositif original de condensation fractionnée des huiles, on démontre que plus de 60% des inorganiques restants dans les huiles de pyrolyse proviennent des aérosols, ce résultat ouvrant une discussion quant à leur origine. Les teneurs en inorganiques des huiles sont par ailleurs fortement liées à la présence de fines particules de charbon mal séparées dans le procédé. Les possibilités de traitement amont ou aval sont discutées, afin de diminuer ces concentrations.

Enfin, des expériences parallèles associées à un modèle permettent de décrire quantitativement les mécanismes de transfert entre les particules de charbon et une phase liquide lors du stockage d'huiles de pyrolyse.

Mots clés : biomasse, pyrolyse rapide, inorganiques, huile de pyrolyse, lit fluidisé, aérosols, transferts, modélisation.

Abstract

Biomass fast pyrolysis is a promising process for the preparation of bio-oils dedicated to energy production. Inorganic species originally present in biomass are known to induce problems such as bio-oil instability, deposits and fouling. The purpose of the present work is to better understand the mechanisms of inorganic species transfer from biomass to bio-oils in fast pyrolysis processes.

A methodology is developed for quantifying alkali and alkali-earth species (K, Ca, Mg, Na) distribution in the products (chars and bio-oils) issued from wheat straw and beech wood fast pyrolysis. Two complementary devices are used: a pilot plant fluidized bed reactor, and a horizontal tubular reactor. Mass balances closures are accurately achieved. 99 wt.% of the inorganic species originally contained in biomass are recovered in the chars. Thanks to an original bio-oils fractional condensation device, it is shown that more than 60 wt.% of the inorganic content of overall bio-oil is contained in the aerosols. Different assumptions of possible origins of the aerosols are discussed. Inorganic content of bio-oil is strongly connected to the presence of fine chars particles which are not efficiently separated by the cyclones, and, hence recovered in the bio-oils. The possibilities of upstream or downstream treatments are discussed in order to lower inorganic content of bio-oils. Finally, the mechanisms of inorganics transfers between char particles and a liquid phase, during bio-oil storage, are quantitatively described on the basis of side experiments associated to a model.

Keywords : biomass, fast pyrolysis, inorganics, bio-oil, fluidized bed, aerosols, transfers, modelling.