

Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux

Sébastien Baumlin

▶ **To cite this version:**

Sébastien Baumlin. Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL041N . tel-01752750

HAL Id: tel-01752750
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752750

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE

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

Sébastien BAUMLIN

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
INPL, Nancy (France)

Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux

Soutenue publiquement le 4 octobre 2006 devant la commission d'examen

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs :	M. S. SALVADOR M. J.-V. WEBER
Examinateurs :	M. H. BEWA M. J.-L. DUPLAN Mme M. FERRER (co-directrice de thèse) M. J. LEDE (directeur de thèse)
Invité :	M. G. BOISSONNET

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique dans le Groupe Génie de la Réaction Chimique. Je remercie les directeurs successifs du laboratoire, M. H.-G. Lintz et M. M. Sardin, de m'y avoir accueilli.

M. J. Lédé, Directeur de Recherche au CNRS et responsable de l'équipe Génie des REActions Thermiques pour les Energies Renouvelables (GREATER), a accepté de diriger cette thèse. Son expérience, son soutien sans faille et ses conseils quotidiens ont constitué pour moi un grand apport non seulement scientifique mais surtout humain. Je tiens ici à lui exprimer toute ma respectueuse reconnaissance pour son infinie disponibilité, l'intérêt et l'enthousiasme avec lequel il a suivi mon travail. C'est un directeur de thèse passionné qui m'a donné de précieux conseils et goût à la recherche. Qu'il soit aussi remercié pour ses relectures méticuleuses du manuscrit.
Je tiens également à remercier Mme M. Ferrer, Maître de Conférence à l'ENSIC, pour le suivi de mes travaux, pour sa disponibilité ainsi que pour ses conseils éclairés en modélisation. Je la remercie aussi pour la relecture attentive de mon mémoire.

Ce projet a été co-financé par l'Institut Français du Pétrole (IFP) et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Qu'ils en soient remerciés par l'intermédiaire de M. E. Marty, M. J.-L. Duplan et M. H. Bewa. J'ai beaucoup apprécié leurs conseils qui m'ont permis de progresser plus rapidement. Je tiens également à remercie M. G. Boissonnet du CEA pour sa participation active aux réunions de mon comité de pilotage de thèse et pour ses simulations thermodynamiques.

Je remercie M. S. Salvador, Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux et M. J.-V. Weber, Professeur à l'IUT de Metz - Saint-Avold d'avoir accepté de juger ce travail.

Une thèse n'est pas le fruit d'un seul Homme. C'est la mobilisation et le sens des responsabilités de toute une équipe qui permettent d'obtenir un travail de qualité. Je tiens donc à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire qui a contribué, d'une façon ou d'une autre, à la réalisation de ce projet et plus particulièrement :
- les membres de l'atelier qui m'ont apporté une aide précieuse pour la conception et la construction du montage expérimental. Leur rapidité, leur efficacité et la qualité du service « après-vente » sont indéniables ! Qu'au travers de René Lorrain et Pascal Beaurain, responsables successifs, l'équipe entière soit remerciée.
- l'ensemble des services micro-électroniques et informatiques pour leur précieuse expérience pluridisciplinaire.
- Raman Shina, responsable de la bibliothèque. Ses conseils en matière de recherche bibliographique sont vitaux pour un thésard !
- l'équipe du secrétariat pour sa disponibilité et sa bonne humeur. Merci à Muriel Haudot et à mes secondes Mamans ! Comment résoudre les tracas quotidiens sans elles…..

J'aimerais aussi remercier Jean-Pierre Corriou pour ses conseils en optimisation.

Merci également à toutes celles et ceux qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont soutenu et permis de passer des moments agréables au sein du laboratoire. Ma seconde famille est donc composée de : François, Fatou Toutie, Stefanie, Maud, Jocelyn, Guillain, Frédéric, Olivier, Rosanna, David, Sophie, Adeline, Stéphane, Akrama, Caroline, Cédric, Delphine, Eric, François, Gabriel, Hervé, Huai-Zhi, François, Isabelle et Didier, Juan, Marie, Mohammed, Reda, Eric, Dominique, Sabine, Souhila et Xavier.

J’ai dû oublier certaines personnes qui, je l’espère, comprendront que c’est bien involontaire.

Une pensée sincère et affective pour les choristes de l’Ensemble Vocal Sine Nomine, plus particulièrement pour Sophie et Jérôme, bienveillants malgré mes états d’âme. Merci.

Enfin, je ne saurais oublier ma famille, plus particulièrement mes parents et mon frère qui ont su m’apporter, depuis l’Alsace que j’affectionne tant, un soutien précieux. Ce travail est aussi, à sa façon, le leur. Je leur voue une gratitude infinie.

RESUME

Les gaz issus des procédés de pyrolyse-gazéification de la biomasse doivent être épurés. Ils contiennent des vapeurs condensables (goudrons), des aérosols, des particules solides fines, des composés soufrés et des métaux alcalins qu'il s'agit d'éliminer avant leur utilisation sur des turbines (production d'électricité) ou comme gaz de synthèse.
Les expériences rapportées dans ce travail concernent les vapeurs condensables et leur conversion par craquage thermique. Les vapeurs sont produites par pyrolyse de la biomasse dans un premier réacteur (RP) à 540°C. Elles sont ensuite craquées dans un réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA) associé en série avec le RP. Le RPAA fonctionne à plus haute température (550-1030°C) et le temps de séjour de la phase gazeuse dans le craqueur est compris entre 0,1 et 1 s. Tous les produits de réaction (charbon, vapeurs condensables et gaz permanents) sont récupérés et analysés. Le RPAA étant uniforme en température et en concentration, la détermination de constantes de vitesse à temps de séjour donné est assez aisée à partir de bilans de matière en vapeurs et gaz.
Des schémas réactionnels globaux rendant compte du craquage des vapeurs en gaz mais aussi de leur possible maturation en composés plus réfractaires sont proposés et leurs constantes de vitesse optimisées à partir des résultats expérimentaux.
Ces modèles permettent de simuler le craquage thermique d'une charge type issue d'un gazogène. On détermine les conditions optimales de fonctionnement (température, temps de séjour) du réacteur de craquage qui aboutissent à une concentration en vapeurs condensables la plus faible possible. On comparera ainsi l'efficacité du craquage thermique à celle des autres procédés d'épuration des goudrons.

Mots clés : biomasse, goudrons, craquage thermique, réacteur parfaitement agité, génie des procédés, modélisation, énergies renouvelables, pyrolyse et gazéification.

ABSTRACT

Pyrolysis and gasification processes give rise to gases containing by-products such as condensable vapors (tars), aerosols, dust, sulfur compounds and inorganics which may considerably lower the efficiency of catalysts (if chemical synthesis is foreseen) or cause severe damages to motors and turbines (in case of electricity production). Hence, efficient gas treatments are needed.
The experiments reported in the present work are related to thermal cracking of condensable vapors. These vapors are produced in a first reactor by biomass pyrolysis (PR) at 540°C. They undergo further cracking in a second vessel, a continuous serf stirred tank reactor (CSSTR), assembled in series with the PR. The CSSTR is operated at temperatures ranging from 550 to 1030°C and gas phase mean residence times ranging from 0,1 to 1 s. Reaction products (char, condensable vapors and permanent gases) are recovered and analyzed. Temperature as well as composition are uniform at any point of the CSSTR. Therefore, it is easy to derive values of kinetic constants from mass balances at a given residence time.
Global vapor cracking schemes including gas formation as well as possible maturation into more refractory compounds are proposed. Their kinetic constants are optimized from the experimental results.
These models are used to simulate the thermal cracking of a typical load flowing out from a gasifier. Optimal operating conditions of the cracking reactor (in terms of temperature and residence time) are determined to reach the lowest condensable vapors concentration. Thus, efficiency of thermal cracking can be compared to other gas treatment processes.

Key words : biomass, tars, thermal cracking, coutinuous stirred tank reactor, chemical engineering, modelling, renewable energy, pyrolysis and gasification.

Table des matières

Table des matières *5*

Introduction générale *9*

Chapitre I : Etude bibliographique *11*

I.1 La biomasse **12**
I.1.1 Définition 12
I.1.2 Le bois 12
I.1.2.1 L'eau 12
I.1.2.2 Les cendres 12
I.1.2.3 Composition chimique élémentaire à sec 13

I.2 Valorisation de la biomasse : Voie humide **15**
I.2.1 Digestion anaérobie – Production de méthane 15
I.2.2 Fermentation alcoolique – Production d'éthanol 15
I.2.3 Extraction mécanique et chimique – Production de biodiesels 16

I.3 Valorisation de la biomasse : Voie thermochimique **16**
I.3.1 La pyrolyse – Aspects théoriques 16
I.3.2 Les procédés de pyrolyse 22
I.3.2.1 Pyrolyse lente 23
I.3.2.2 Pyrolyse rapide 23
I.3.2.3 Les bio-oils 24
I.3.3 La gazéification 25
I.3.3.1 Principe - Objectif 25
I.3.3.2 Les réacteurs 26
I.3.4 La combustion 27
I.3.5 Conclusion 27

I.4 Purification des gaz de pyrolyse-gazéification **28**
I.4.1 Vapeurs condensables de pyrolyse-gazéification 28
I.4.1.1 Composition, formation et maturation des goudrons 29
I.4.1.2 Influence de la température et de l'ajout d'un composé réactif 32
I.4.1.2.a Conversion thermique des goudrons 32
I.4.1.2.b Reformage et/ou craquage à la vapeur 33
I.4.1.2.c Oxydation partielle 33
I.4.1.3 Influence du réacteur sur la composition du gaz en suies et goudrons 34
I.4.1.4 Seuils de tolérance des procédés placés en aval des réacteurs de pyrolyse-gazéification 35
I.4.1.5 Protocoles d'échantillonnage et d'analyse des goudrons 36
I.4.1.6 Conclusions 37
I.4.2 Craquage thermique pur de vapeurs de pyrolyse de biomasse 37
I.4.2.1 Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois ou de ses constituants 38
I.4.2.2 Craquage de composés modèles 42
I.4.3 Craquage catalytique 43
I.4.3.1 Catalyseurs minéraux 45
I.4.3.2 Catalyseurs de synthèse 47
I.4.4 Filtration à chaud 49
I.4.5 Lavage des gaz 49

I.5 Comparaison des méthodes de purification **50**

I.6 Conclusion - Choix d'un réacteur de craquage des vapeurs condensables **51**

Chapitre II : Un réacteur d'étude du craquage de vapeurs de pyrolyse de biomasse : le Réacteur Parfaitement Auto-Agité par jets gazeux 53

II.1 Détermination d'une constante de vitesse en réacteur parfaitement agité 54
II.1.1 Constante de vitesse en régime permanent 54
II.1.2 Constante de vitesse en régime transitoire 57

II.2 Lois d'extrapolation du Réacteur Parfaitement Auto-Agité par jets gazeux 59
II.2.1 Jets libres 61
II.2.2 Jets turbulents 62
II.2.3 Recyclage interne du gaz 63
II.2.4 Vitesse du son 64
II.2.5 Diagramme de fonctionnement 64
II.2.6 Température au sein du RPAA 65

II.3 Conclusion 66

Chapitre III : Matériels et méthodes expérimentales 67

III.1 La biomasse utilisée 68

III.2 Montage expérimental 69
III.2.1 Principe général 69
III.2.2 Le réacteur de pyrolyse (RP) 70
III.2.3 Le réacteur de craquage (RPAA) 71
III.2.4 Le piégeage des produits de réaction 73
III.2.4.1 Les vapeurs condensables 73
III.2.4.2 Les gaz 73
III.2.5 Introduction de vapeur d'eau dans le RPAA 74
III.2.6 Introduction d'un garnissage dans le RPAA 75

III.3 Procédure opératoire 76
III.3.1 Déroulement d'une expérience 76
III.3.1.1 La pyrolyse 76
III.3.1.2 Le craquage 77
III.3.2 Bilans de matière – Validation des expériences 79

III.4 Techniques d'analyse des produits de réaction 80
III.4.1 Chromatographie en phase gazeuse 80
III.4.1.1 Gaz détectés et étalonnages 80
III.4.1.2 Détermination de la masse de gaz recueillie 81
III.4.2 Analyses complémentaires 82
III.4.2.1 Analyses élémentaires 82
III.4.2.2 Masse molaire des vapeurs condensables 82

III.5 Conclusion 83

Chapitre IV : Résultats expérimentaux 84

IV.1 Paramètres opératoires 85
IV.1.1 Intervalle d'étude des paramètres de pyrolyse 85
IV.1.2 Intervalle d'étude des paramètres de craquage 85

IV.2 Bilans de matière 86
IV.2.1 Expériences de pyrolyse 87
IV.2.2 Expériences de craquage 89

IV.3 Rendements en produits 91
IV.3.1 La pyrolyse 91
IV.3.1.1 Définitions 91

IV.3.1.2 Rendements massiques en produits en pyrolyse 89
IV.3.2 Le craquage 94
IV.3.2.1 Définitions 94
IV.3.2.2 Rendements en produits 94
IV.3.2.2.a Influence de la température 94
IV.3.2.2.b Influence du temps de séjour 98
IV.3.2.2.c Influence de l'ajout de vapeur d'eau 100

IV.4 Composition des gaz 102
IV.4.1 Gaz de pyrolyse 102
IV.4.2 Gaz de craquage 105
IV.4.2.1 Influence de la température 105
IV.4.2.2 Influence du temps de séjour des vapeurs 110
IV.4.2.3 Influence de l'ajout de vapeur d'eau 111

IV.5 Analyses complémentaires 113
IV.5.1 Analyses élémentaires C, H et O 113
IV.5.2 Masses molaires des vapeurs condensables 117

IV.6 Craquage de vapeurs produites en réacteur cyclone 118

IV.7 Rôle de la paroi du RPAA 120

IV.8 Conclusion 121

Chapitre V : Aspects théoriques – Modélisation 123

V.1 Cinétique globale de disparition des vapeurs 124
V.1.1 Optimisation de l'ordre et des paramètres d'Arrhenius de la réaction 125
V.1.2 Paramètres d'Arrhénius 126

V.2 Cinétique globale d'apparition des gaz 129

V.3 Modèles de craquage et de maturation des vapeurs 133
V.3.1 Modèle à une seule réaction 134
V.3.2 Réactions parallèles 137
V.3.3 Modèle à trois classes de vapeurs 142
V.3.3.1 Détermination de k_1 et k_2 143
V.3.3.2 Détermination de k_3 et k_4 144
V.3.4 Conclusion 147

V.4 Extrapolation du schéma de craquage-maturation des vapeurs. Craquage d'une charge modèle en RPA et en réacteur tubulaire 152
V.4.1 Craquage en RPA 154
V.4.1.1 Schéma réactionnel d'Antal et Diebold 154
V.4.1.2 Schéma réactionnel d'Evans et Milne 157
V.4.2 Craquage en réacteur tubulaire 160
V.4.2.1 Schéma réactionnel d'Antal et Diebold 161
V.4.2.2 Schéma réactionnel d'Evans et Milne 163
V.4.3 Réacteurs de craquage et température 166
V.4.3.1 Le RPA 166
V.4.3.2 Le réacteur tubulaire 167
V.4.3.2.a Schéma réactionnel d'Antal et Diebold 167
V.4.3.2.b Schéma réactionnel d'Evans et Milne 172

Conclusion générale – Perspectives 177

Nomenclature 182

Bibliographie 188

Annexes..... 199
Annexe I Modélisation du craquage thermique des coupes pétrolières 200
Annexe II Tableau récapitulatif des études sur le craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification 203
Annexe III Dynamique du RPA 206
Annexe IV Mesure des températures dans le RPAA 212
Annexe V Le réacteur de pyrolyse (RP) 214
Annexe VI Le réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA) 218
Annexe VII Dimensionnement du réacteur de pyrolyse (RP) 220
Annexe VIII Chromatographie gazeuse 222
Annexe IX Analyses élémentaires 225
Annexe X Détermination de masses molaires moyennes 227
Annexe XI Calculs d'erreur 228
Annexe XII Résultats expérimentaux de pyrolyse de cellulose 230
Annexe XIII Résultats expérimentaux de pyrolyse de bois 232
Annexe XIV Résultats expérimentaux de pyrolyse de lignine Kraft 234
Annexe XV Résultats expérimentaux de craquage de vapeurs produites en réacteur cyclone 235
Annexe XVI Résultats expérimentaux de craquage des vapeurs de pyrolyse de cellulose 236
Annexe XVII Résultats expérimentaux de craquage des vapeurs de pyrolyse de bois (sous atmosphère inerte, T_{RP} = 540°C) 239
Annexe XVIII Résultats expérimentaux de craquage des vapeurs de pyrolyse de bois (sous vapeur d'eau, T_{RP} = 540°C) 243
Annexe XIX Résultats expérimentaux de craquage des vapeurs de pyrolyse de bois en présence d'un garnissage 247
Annexe XX Equilibres thermodynamiques 250
Annexe XXI Conversion des gaz de pyrolyse dans le RPAA 253
Annexe XXII Détermination d'une constante de craquage hétérogène 255
Annexe XXIII Estimation des intervalles de confiance 259

Introduction générale

Le développement de nos sociétés modernes (croissance démographique, industrialisation) s'accompagne d'une augmentation des besoins énergétiques. Selon l'Agence Internationale de l'Energie, la consommation mondiale d'énergie primaire commercialisable s'élevait à 3 milliards de TEP[1] en 1960, 6,0 en 1970 et 10,6 en 2003[2]. En 2003, la part du pétrole représente 34,4 %, celle du gaz 21,2 %, du charbon 24,4 %, de l'électricité nucléaire 6,5 %, de l'électricité hydraulique 2,2 %, des combustibles renouvelables (biomasse et déchets) 10,8 % et 0,5 % pour l'ensemble géothermie, solaire, éolien.

Epuisables, les ressources énergétiques non renouvelables (pétrole, charbon, gaz, uranium) sont aussi très inégalement réparties sur la planète. A rythme d'exploitation inchangé et dans les conditions techniques et économiques d'aujourd'hui, les réserves prouvées de pétrole correspondraient selon certaines estimations[3] à une cinquantaine d'années de production, à plus d'une soixantaine pour le gaz naturel, à plus de deux siècles pour le charbon, et à une centaine d'années pour l'uranium.

Nécessaire au développement économique, les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) et nucléaires ne peuvent être consommées sans impact sur l'environnement, non seulement sur le nôtre, mais aussi sur celui des générations futures. Outre les problèmes liés aux déchets nucléaires, la combustion des énergies fossiles émet des particules, des gaz polluants et des gaz à effet de serre (principalement CO_2), ce qui pose notamment la question préoccupante du réchauffement de la planète.

C'est dans ce contexte que le protocole de Kyoto a été ratifié en 1997 par de nombreux pays, dont la France. Il s'agit de réduire globalement les émissions des gaz à effet de serre de 5,2 % en moyenne en 2008-2012 par rapport à 1990.
Une diversification des sources d'énergies et un développement des énergies renouvelables permettrait d'atteindre ces objectifs. Ces énergies à priori inépuisables (biomasse, solaire, hydraulique, éolien, géothermie) perturbent moins l'environnement que les énergies fossiles et l'échelle de temps nécessaire à leur régénération est sans commune mesure avec celle nécessaire à la dégradation des matières organiques en matière fossile.

Ainsi, les états membres de l'Union Européenne se sont engagés à augmenter de 6 % (base de 1995) à 12 % en 2010 la part des sources d'énergies renouvelables dans la consommation européenne d'énergie. Pour la France, il s'agit d'accroître la part de l'électricité produite à partir de sources d'énergie renouvelables, de 15 à 21 % (directive 2001/77/CE, 27 septembre 2001).

La plupart des énergies renouvelables sont dérivées de l'énergie solaire. La terre reçoit, au niveau des continents plus de 2500 fois la consommation mondiale d'électricité[4] ! Cependant la récupération de cette énergie est plus complexe. Celle-ci peut être utilisée directement en vue du chauffage domestique (panneaux solaires) ou bien d'une production d'électricité

[1] Tonnes Equivalent Pétrole (1 TEP = 4,19 10^{10} J).
[2] Source : Agence Internationale de l'Energie – Key World Energy Statistics 2005.
[3] L'Agence Internationale de l'Energie et l'United States Geological Survey.
[4] Source : Clefs CEA n°44 – Hiver 2000-2001.

(panneaux photovoltaïques). Elle est concentrée pour mettre en œuvre des réactions chimiques à hautes températures, les produits obtenus sont une forme potentielle de stockage de l'énergie solaire. Les flux dans l'atmosphère (dus aussi au soleil) sont aussi valorisables en énergie (le vent - énergie éolienne – et l'eau - énergie hydraulique).
Nous nous intéresserons dans ce travail à la biomasse, qui permet de stocker l'énergie solaire (diffuse et intermittente) par l'intermédiaire de la photosynthèse. Son utilisation permet de respecter le cycle du carbone : les plantes consomment du CO_2 pour leur croissance, ce qui compense en partie celui émis lors de leur dégradation. Le CO_2 est ainsi recyclé en des temps beaucoup plus courts qu'il ne l'est avec la formation des énergies fossiles.

La biomasse est très abondante sur la planète et existe sous différentes formes naturelles (bois, algues) ou résulte d'activités agricoles (cultures énergétiques et sous-produits des cultures alimentaires) ou d'élevages (lisiers, fumiers). Le bois est la forme la plus utilisée actuellement dans le monde pour le chauffage ou la cuisson. En Europe, la biomasse permettrait de couvrir 12 % des besoins énergétiques primaires si les sources potentielles étaient correctement exploitées, soit 5 fois plus qu'actuellement. En France, cette valeur est encore plus élevée, la ressource de biomasse lignocellulosique « mobilisable » pourrait représenter jusqu'à 14 % de la consommation actuelle d'énergie primaire, c'est-à-dire environ 20 à 30 Mtep/an (ou 60 à 90 Mtonnes de biomasse sèche). Cela couvrirait environ 50 % des besoins en carburant pour les transports.

Les filières de valorisation de la biomasse les plus développées à l'échelle commerciale sont, à l'heure actuelle, la co-génération électricité/chaleur par combustion et la production de biocarburants à partir d'agro-ressources. Les autres filières de valorisation thermochimique (pyrolyse et gazéification) permettent aussi de produire directement de la chaleur et/ou de l'électricité (co-génération), ou bien des produits utilisables à des fins énergétiques ou chimiques. Cependant ces dernières filières sont actuellement en plein essor, notamment dans le cadre de projets de recherche européens et/ou nationaux.

C'est dans ce contexte d'intérêt pour les énergies renouvelables et la biomasse en particulier que l'IFP (Institut Français du Pétrole) et l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) ont décidé de soutenir des recherches sur la valorisation thermochimique de la biomasse. Dans ces procédés thermochimiques de gazéification, le gaz produit doit être purifié avant toute utilisation. Le craquage thermique fait partie des approches possibles pour réduire la teneur du gaz en composés organiques condensables. Cette thèse aborde donc le craquage thermique des vapeurs issues des procédés de pyrolyse-gazéification de la biomasse. L'utilisation d'un réacteur d'étude original permet de déterminer des constantes de vitesse et de valider des schémas réactionnels rendant compte de la conversion des vapeurs condensables en gaz permanents.

Le chapitre I fait le point bibliographique sur les aspects fondamentaux de la pyrolyse de la biomasse et du craquage de ses vapeurs condensables. Cela a permis de dimensionner un réacteur de conversion des vapeurs (chapitre II). Le chapitre III est une description du dispositif sur lequel les expériences de pyrolyse de biomasse (production des vapeurs) et de craquage (conversion des vapeurs en gaz permanents) ont été réalisées, et du mode opératoire. Dans le chapitre IV sont présentés et discutés les résultats expérimentaux : bilans de matière, principales propriétés des produits de pyrolyse et de craquage. Le chapitre V aborde les modèles théoriques du craquage thermique des vapeurs dont les résultats sont comparés avec les expériences. Finalement, une discussion générale ainsi que les principales perspectives de ce travail sont énoncées.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 La biomasse

I.1.1 Définition

La notion de biomasse englobe la matière organique d'origine animale, végétale et humaine mais aussi les résidus organiques générés par l'activité humaine comme les ordures ménagères et les boues de station d'épuration.
On en distingue généralement quatre types :

- le bois et les déchets de transformation du bois (déchets de scieries mais aussi de l'industrie papetière comme la liqueur noire),
- les produits de l'agriculture et ses déchets (effluents d'élevage),
- les cultures énergétiques,
- les déchets urbains.

Notre étude portera principalement sur la valorisation thermochimique du bois, nous présenterons cependant rapidement les voies de valorisation de la biomasse dites « humides ».

I.1.2 Le bois

La composition élémentaire du bois résulte de l'analyse brute du bois abattu dans des conditions normales, c'est-à-dire en hiver dans nos pays. En masse, on a une composition moyenne (écorce, bois du tronc et bois des branches), après abattage [1] de :

- 40 % d'eau,
- 1 % de cendres,
- 59 % d'autres constituants (majoritairement à base de carbone, hydrogène, oxygène et azote).

Détaillons un peu cette composition :

I.1.2.1 L'eau

Elle forme la majeure partie de la sève, mais elle imbibe également les parois des cellules. La teneur en eau est très variable d'une espèce à l'autre. Ainsi pour des arbres abattus à la même époque, on a mesuré des taux en eau de 52 % pour le peuplier noir, 45 % pour le sapin, 40 % pour le hêtre, 35 % pour le chêne, 31 % pour le bouleau et 19 % pour le charme.
Selon la saison, la différence peut atteindre 10 %. Après une période de stockage à l'air libre, le bois conserve une teneur en eau de l'ordre de 15-20 %.

I.1.2.2 Les cendres

Elles sont principalement composées de soufre, phosphore, chlore, silicium, potassium, calcium, magnésium, fer et sodium. Ces éléments sont en majorité basiques (chaux, potasse, soude, magnésie, oxydes de fer, etc.). Les éléments acides présents en plus faible quantité sont l'acide phosphorique et sulfurique. Ils imprègnent les parois des cellules.

Leur fraction respective dans le bois dépend de :

- l'espèce : on trouve par exemple d'avantage de chlore dans les résineux que dans les feuillus. De même, le peuplier contient deux fois plus d'acide phosphorique que le chêne.
- la partie de l'arbre considérée : l'écorce en contient plus que le bois, les branches plus que le tronc et le tronc plus que les racines. La silice et la chaux sont plus abondantes dans l'écorce que dans le bois tandis que la potasse domine dans le bois.
- la nature du sol : un châtaigner absorbe par exemple 15 % de calcaire en moins sur un sol silico-calcaire que s'il pousse sur un terrain crayeux.

I.1.2.3 Composition chimique élémentaire à sec

La composition chimique d'un bois sec peut se résumer à $C_6H_{8,39}O_{3,54}N_{0,1}$ (composition molaire). La composition massique moyenne est la suivante :

Carbone :	49,5 %
Hydrogène :	6 %
Oxygène :	43 %
Azote :	0,5 %
Cendres :	1 %

On peut le considérer comme un assemblage complexe de trois macromolécules (figure I.1) :

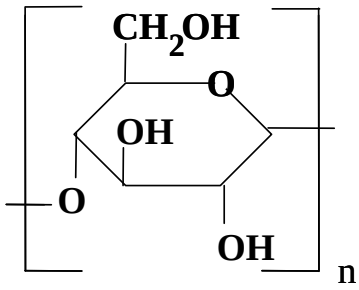
- La cellulose (40–52 % en masse), dont l'unité de base est le glucose ($C_6H_{10}O_5$), est structurée en microfibres encerclées par une matrice d'hémicellulose et de lignine. Le polymère de cellulose est linéaire avec un degré de polymérisation (DP) pouvant atteindre 10000. Les groupes $–CH_2OH$ et –OH forment des liaisons hydrogènes permettant ainsi au polymère de se structurer (tel un cristal) : les fibres de cellulose sont donc mécaniquement très résistantes et insolubles dans la plupart des solvants classiques et dans l'eau. Elle peut aussi former des liaisons hydrogène avec l'eau, sans pour autant être soluble, elle est très hygroscopique. Seuls des mélanges métal/solvant permettent de dissoudre la cellulose par la formation de complexes cations métalliques - fonctions hydroxyle.

- l'hémicellulose (10-30 % en masse) est constituée de monomères à courtes chaînes (DP de 100 à 200) de pentoses (C_5 tels le xylose et l'arabinose présents dans le xylane) et d'hexoses (C_6 tels le glucose, le mannose et le galactose présents dans le mannane), assemblés de façon hétérogène. Il n'y a pas de liaisons chimiques avec la cellulose mais des liaisons hydrogène et des liaisons électrostatiques faibles de type van der Waals.

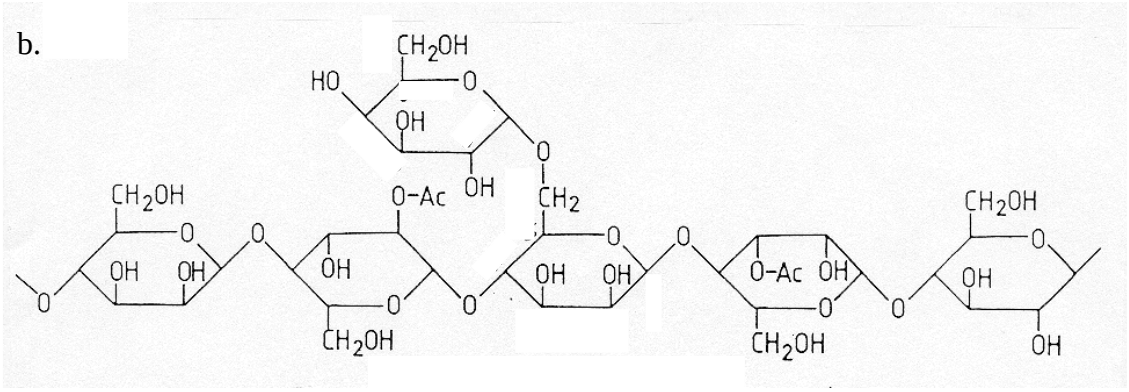
- la lignine (20-25 % en masse) assure la rigidité et la compacité du bois. C'est un mélange de polymères de structure phénylpropane liés par des liaisons éthers. Dans la fabrication des pâtes à papier, les lignines sont indésirables à cause de la coloration qu'elles donnent au papier. Pour obtenir un papier blanc, on les extrait par le procédé Kraft. On arrive rarement à isoler la lignine dans son état natif, tel qu'on la trouve dans le bois. La structure OCL (Organocell Lignin) ainsi que les lignines extraites du bouleau et du peuplier par la méthode CIMV[5] s'en rapprochent le plus, le procédé d'extraction altérant le moins sa composition chimique.

[5] Cette méthode a été brevetée par l'équipe du professeur M. Delmas du Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymérisation de l'INP Toulouse.

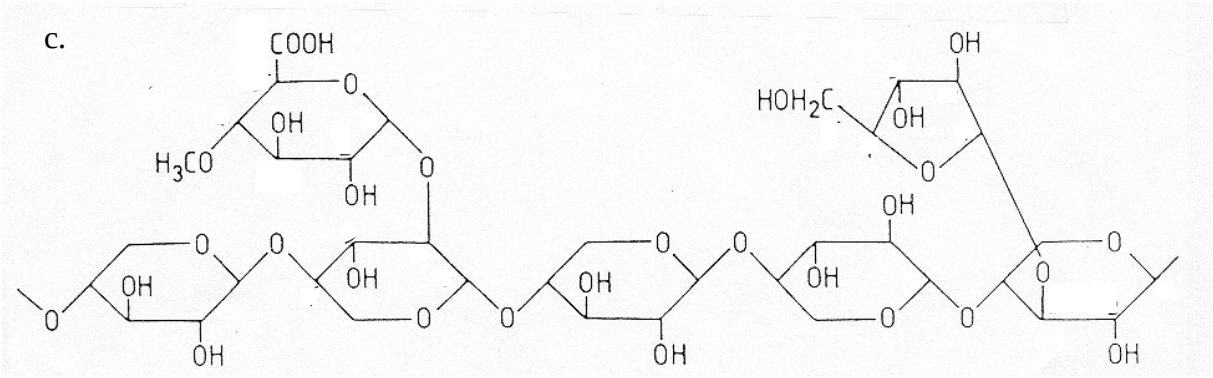
a.



b.



c.



d. e. f.

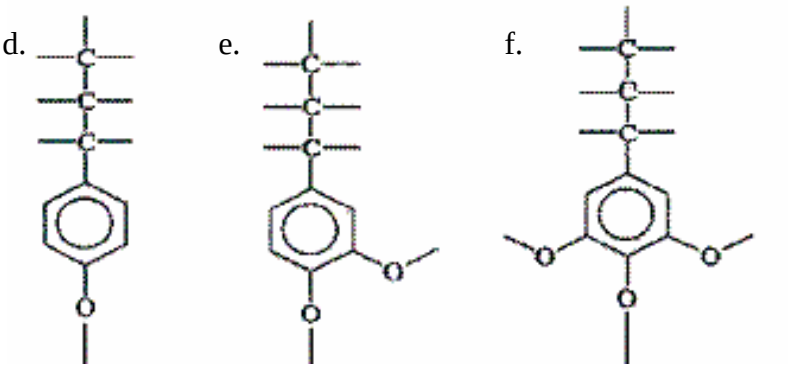


Figure I.1

a. Unité monomère de cellulose

b., c. Motifs de mannane et xylane (Ac- représente le groupe CH_3CO-)

d.-f. Unités monomères de lignine (d. p-hydroxyphy ; e. guaïacyl ; f. syringyl)

I.2 Valorisation de la biomasse : Voie humide

I.2.1 Digestion anaérobie – Production de méthane

Il s'agit de convertir biologiquement la biomasse (déchets végétaux, herbes, rejets de fermes, bois) en méthane (CH_4) et en dioxyde de carbone (CO_2) par digestion anaérobie. Dans une première étape, la biomasse est placée dans une solution acide (à raison de 3-8 % de biomasse). En l'absence d'oxygène, les bactéries acidogènes convertissent les macromolécules en monomères, acides organiques et alcools. Ces derniers sont dégradés dans une seconde étape par des bactéries méthanogènes. Ces réactions se déroulent dans un digesteur dont la température est de l'ordre de 35-40°C et le temps de séjour du solide variable de 15 à 20 jours. Les meilleurs rendements atteignent environ 0,4 Nm^3 par kg de solide avec des concentrations en méthane de 50 à 75 %.

Le digesteur est le plus souvent alimenté par des sous-produits d'élevage ou des fractions fermentescibles d'ordures ménagères (après tri préalable). On contrôle ainsi la fermentation naturelle en limitant les émissions de méthane dans l'atmosphère. Après épuration (il s'agit d'éliminer le CO_2 et les traces de H_2S), le biogaz peut être injecté dans le réseau de gaz ou brûlé dans les moteurs pour produire de l'électricité.

Il s'agit cependant de régler les problèmes liés aux traitements des boues digérées et d'améliorer le rendement de cette filière de production de biogaz par méthanation.

I.2.2 Fermentation alcoolique – Production d'éthanol

Les sucres contenus dans les plantes (canne à sucre, betteraves, céréales, etc.) sont d'abord hydrolysés (enzymatiquement) puis transformés en alcool par fermentation à l'aide de levures.
L'éthanol obtenu après distillation peut être utilisé directement dans des moteurs de combustion spécialement adaptés à cet usage (c'est ce que prévoit le plan « Proalcool » adopté par le Brésil en 1995). Dans les pays industrialisés, au parc automobile conventionnel déjà important, l'éthanol est de préférence intégré soit directement en mélange à 5 ou 10 % dans les carburants, soit indirectement sous forme d'ETBE (éthyl-tertiobutylether obtenu par réaction de l'éthanol et de l'isobutylène). Le simple mélange éthanol-essence laisse un dépôt d'eau dans le réservoir. L'ETBE présente une meilleure miscibilité avec l'essence que l'éthanol, le mélange ETBE-essence une plus faible volatilité.
On préfère l'utilisation de l'ETBE à celle du MTBE (issu du méthanol) car ce dernier est un polluant qui contamine les eaux souterraines.

Les limites de cette filière de production de biocarburant sont imposées par la concurrence et les besoins de l'industrie agroalimentaire. Pour une application à plus grande échelle, l'enjeu est de pouvoir utiliser le bois comme matière première, mais cela n'est pas rentable actuellement. De plus il s'agit de sélectionner des essences riches en cellulose et pauvres en lignine et hémicellulose (en effets ces deux derniers ne contiennent pas de sucres).

I.2.3 Extraction mécanique et chimique – Production de biodiesels

Les graines des plantes oléagineuses (tournesol, colza, soja, etc.) sont séchées, cuites, broyées et pressées pour en extraire les huiles végétales. Avant utilisation comme additifs aux carburants traditionnels, ces huiles sont estérifiées avec de l'éthanol ou du méthanol pour donner des biocarburants tel l'EMC (ester méthylique de colza). L'incorporation d'EMC dans les carburants conventionnels est autorisée à hauteur de 5 % pour des usages standards et jusqu'à 30 % pour des parcs de véhicules appartenant à même propriétaire et gérant lui-même l'entretien et l'approvisionnement en carburant de ce parc.

L'estérification des glycérides se déroule en excès d'alcool (rapport molaire alcool sur glycéride de 6) pour déplacer l'équilibre vers la consommation des réactifs et est catalysée en milieu acide (acide sulfurique, sulfonique ou chlorhydrique) ou basique (soude, potasse ou carbonates). Les cinétiques sont plus rapides en milieu basique pour des températures comprises entre 20 et 60°C, l'idéal étant de travailler en milieu anhydre pour éviter une saponification.

I.3 Valorisation de la biomasse : Voie thermochimique

Un taux élevé en oxygène confère à la biomasse brute une faible valeur énergétique. Le pouvoir calorifique inférieur de la biomasse sèche est de l'ordre de 18 MJ kg^{-1}, soit environ trois fois moins que les combustibles pétroliers. Pour un meilleur rendement énergétique, celle-ci peut être convertie, sous l'effet de la chaleur en charbon, liquides (huiles) et gaz. La fraction et les propriétés de chacune de ces phases dépendent du procédé de transformation et de ses conditions opératoires.

On distinguera selon la quantité d'agent oxydant en présence, les procédés de pyrolyse, gazéification ou combustion.

Néanmoins, on parle aussi de *mécanismes fondamentaux de pyrolyse* c'est-à-dire des processus de décomposition primaires de la biomasse sous l'effet de la chaleur, indépendamment d'un effet chimique de l'oxydant. Ainsi ces processus fondamentaux de pyrolyse ont lieu aussi bien dans des réacteurs de pyrolyse, de gazéification et de combustion. Ces phénomènes physico-chimiques seront tout d'abord détaillés avant d'aborder les procédés thermochimiques mis en œuvre pour convertir la biomasse.

I.3.1 La pyrolyse – Aspects théoriques

Pour rendre compte de la décomposition thermique de la biomasse et de ses constituants, plusieurs modèles ont été proposés ces 40 dernières années. Ces modèles ont le plus souvent été établis pour la cellulose, composé pur bien connu, contrairement aux hémicelluloses et lignines dont la structure varie selon le procédé d'extraction.

Kilzer et Broido [2] mettent en évidence la formation de cellulose déshydratée à basse température (200-280°C) alors que les goudrons sont formés à plus haute température par dépolymérisation. Un modèle avec deux réactions concurrentes a ainsi été proposé (figure I.2).

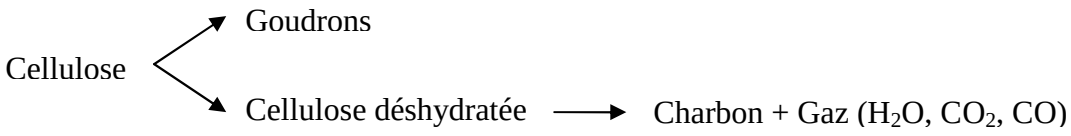


Figure I.2
Schéma de Kilzer et Broido [2]

Le modèle dit de « Broido-Shafizadeh » est proposé par Bradbury et al. [3]. Le charbon est obtenu par repolymérisation d'un composé intermédiaire, la « cellulose active » (figure I.3).

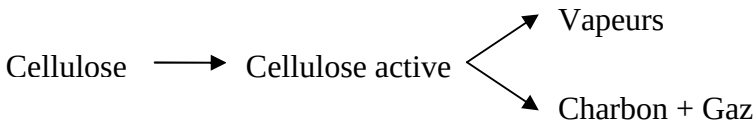


Figure I.3
Schéma de Broido-Shafizadeh [3]

Déterminé à partir d'expériences à basse température, ce schéma est incomplet car il ne rend pas bien compte de la distribution en vapeurs et en gaz quand la température dans le réacteur et/ou la vitesse de chauffage de la biomasse augmente. La notion de composé intermédiaire est une référence reprise dans les études ultérieures : il a été identifié et caractérisé à Nancy au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (CNRS) par l'équipe de J. Lédé [4, 5]. Le schéma de Waterloo [6] propose aussi un modèle avec des réactions de dépolymérisation et de fragmentation en parallèle (figure I.4). La cellulose active serait une cellulose à faible degré de polymérisation (DP).

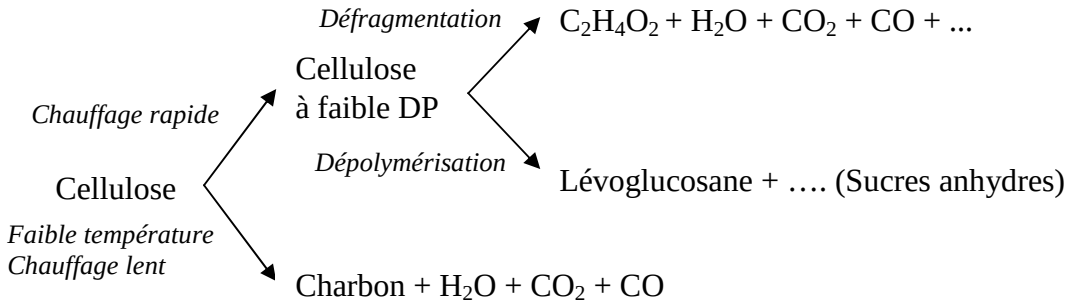


Figure I.4
Schéma de Waterloo [6]

Le modèle de Diebold [7] (figure I.5) est plus global et considère les réactions secondaires de dégradation des produits de dépolymérisation en vapeurs plus légères et gaz (réactions homogènes en phase vapeur). Le charbon, obtenu par repolymérisation dans la matrice solide est majoritaire à basse température et/ou sous hautes pressions.

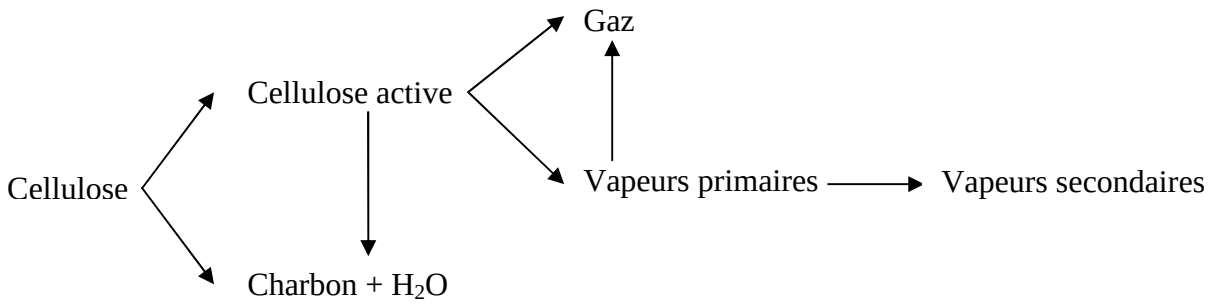


Figure I.5
Schéma de Diebold [7]

Cependant, ces modèles mentionnant la cellulose active sont restés longtemps controversés [8]. En effet, personne n'est arrivé à observer ce composé intermédiaire lors d'expériences avec une thermobalance.

Ainsi pour modéliser le comportement pyrolytique de la cellulose, Antal et Varhegyi [8-10], Di Blasi [11-15] et Grönli et Melaaen [16] utilisent plus volontiers le modèle de Thurner et Mann [17] directement dérivé du bois pour un chauffage très lent entre 20 et 40 K min^{-1} (figure I.6). Les réactions considérées sont intra-particulaires, elles tiennent compte de la décomposition du bois (réactions 1-3) ainsi que des réactions de craquage (formation de gaz par la réaction 4) et de repolymérisation des vapeurs (formation de charbon par la réaction 5) lors du passage à travers les pores du solides[6]. Le craquage des vapeurs en phase gazeuse est aussi à considérer lors du dimensionnement d'un réacteur de pyrolyse-gazéification (voir I.4.1).

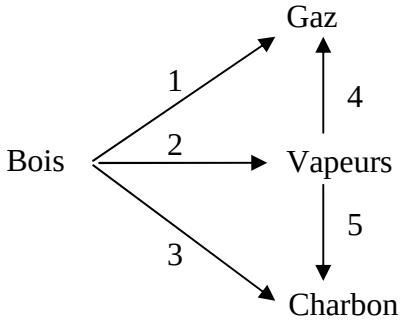


Figure I.6
Schéma de pyrolyse du bois [17]

Cependant dans un réacteur de type industriel, la vitesse de chauffe est rarement aussi faible que dans une thermobalance. Utiliser un modèle déterminé dans des conditions de chauffage lent ne peut pas permettre de prédire le comportement d'une biomasse réelle dans un gazogène où la vitesse de chauffage des particules est au moins 100 fois plus importante (voir I.3.2 et la remarque sur la notion de vitesse de chauffage).

[6] Thurner et Mann [17] considèrent que les réactions 4 et 5 ont lieu au sein même de la particule de biomasse. Ces phénomènes intra-particulaires ne sont pas négligeables pour des grosses particules (quelques mm).

Les travaux de Boutin et Lédé [4, 18, 19] ont mis en évidence la formation d'un composé liquide intermédiaire lors de la pyrolyse de la cellulose dans un four à image (pyrolyse flash avec une vitesse de chauffe initiale estimée à 1600 K s^{-1}). Cette espèce est soluble dans l'eau contrairement à la cellulose et sa composition a été déterminée par HPLC : elle se compose de polymères ayant un DP de 2 à 7.

Les travaux récents de Wooten et al. [20] confirment la présence de ce composé intermédiaire. Luo et al. [21] en tiennent compte et y introduisent des composés issus de la dégradation thermique de la cellulose (figure I.7). Ces derniers avaient déjà été mis en évidence par Lédé et al. [5, 19] en analysant le composé intermédiaire et ne sont rien d'autre que des oligosaccharides anhydres (DP 3 à 7), le cellobiosane (rassemblés par Luo et al. [21] sous le terme « fragments ») et le lévoglucosane.

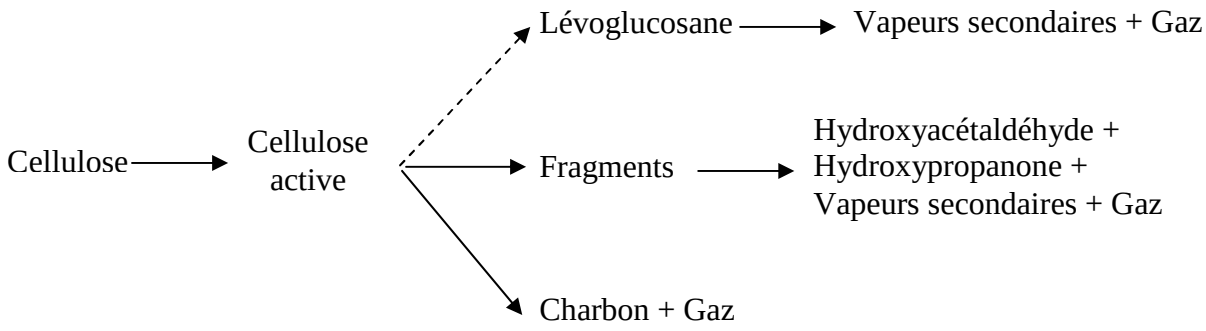


Figure I.7
Modèle de pyrolyse de la cellulose selon Luo et al. [21]

Ainsi pour modéliser la pyrolyse de biomasse sous hauts flux de chaleur, il est indispensable de tenir compte de l'intermédiaire liquide. Pour les études réalisées en thermogravimétrie, Lédé et al. [5] montrent qu'il n'est pas nécessaire d'en tenir compte. En effet, sa durée de vie est très courte (environ 0,3 s) ; la modélisation de sa formation montre qu'il se forme à température quasi constante proche de 720 K [18].

Cet intermédiaire est directement lié au phénomène de fusion du bois mis en évidence par Lédé et al. [22-25]. Des expériences de pyrolyse ablative sur disque tournant ont permis de déterminer une température de fusion du bois de 740 K.

Un modèle plus complet (figure I.8) de modélisation des processus primaires de décomposition de la cellulose basé sur le schéma de Broido Shafizadeh a donc été proposé. Il peut être considéré comme une extension du modèle pour le bois de Thurner et Mann [17] aux hauts flux de chaleur. Les étapes 1, 2, 3 et 5 sont intra-particulaires ; l'étape 4 se déroule en phase homogène gazeuse une fois que les produits ont diffusé à travers les pores de charbon. On ne peut pas exclure que 4 ait aussi lieu pendant ce transport (craquage thermique et/ou catalytique des vapeurs au contact du charbon chaud [26]).

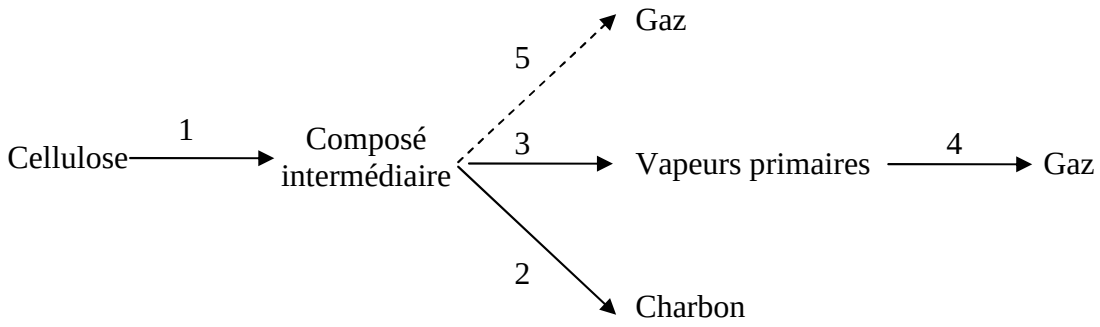


Figure I.8
Modèle de pyrolyse de la cellulose [27]

L'étape 5 de formation de gaz directement issu du composé intermédiaire est proposée par Diebold [7]. Hopkins et Antal [28] ainsi que Lédé et al. [19] ont proposé cette voie pour expliquer la formation de gaz lorsque la biomasse est pyrolysée sous haut flux. Pour la lignine, Baumlin et al. [29] suggèrent aussi la réaction 5 pour justifier les quantités importantes de gaz mesurées lors de la pyrolyse de lignine au four à image. Diebold [30] et Graham et al. [31] formulent aussi l'existence de ces gaz précoces ou prompts[7].

Les constantes cinétiques des étapes 1-3 ont été déterminées le plus souvent pour la cellulose, rarement pour la lignine et l'hémicellulose. L'étape 4 est détaillée en I.3.2. La réaction 5 reste pour le moment une hypothèse de travail : aucune loi de vitesse n'a été proposée pour cette formation de gaz par décomposition du composé intermédiaire. Les cinétiques suivent le plus souvent une loi du 1er ordre de type Arrhenius :

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right). \qquad \text{(I.1)}$$

Publiées par Bradbury et Shafizadeh [3, 32] et analysées par Lédé et al. [5], elles sont rappelées dans le tableau I.1 pour la cellulose.

Réaction	$k_{0,i}$	E_{ai} (kJ mol^{-1})	Sources
1	$2{,}8 \times 10^{19}$ s^{-1}	242	[3]
	$2{,}2 \times 10^{14}$ g s^{-1}	167	[33][8]
2	$1{,}4 \times 10^{10}$ s^{-1}	151	[3]
	$3{,}1 \times 10^{13}$ g$^{-0.5}$ s^{-1}	196	[33][8]
3	$3{,}2 \times 10^{14}$ s^{-1}	198	[3]
	10^{17} s^{-1}	238	[9]
	$9{,}4 \times 10^{15}$ g$^{-0.5}$ s^{-1}	217	[33][8]

Tableau I.1 : Constantes cinétiques de décomposition de la cellulose

[7] Cependant, ces auteurs supposent que les gaz prompts sont formés avec la même constante de vitesse que le charbon, le composé intermédiaire se décomposant en charbon et en gaz par l'étape 2.
[8] Koufopanos et al. [33] supposent un ordre 0 pour la réaction (1) et un ordre 1,5 pour les réactions (2) et (3).

Le tableau I.2 recense les constantes cinétiques de pyrolyse de lignine et d'hémicellulose.

Composé	Réaction	$k_{0,i}$	E_{ai} (kJ mol^{-1})	Sources
Lignine	1	$3{,}3 \times 10^{12}$ g s^{-1}	148	[33][8]
		$9{,}6 \times 10^{8}$ s^{-1}	108	[12]
	2	$4{,}4 \times 10^{7}$ g$^{-0.5}$ s^{-1}	122	[33][8]
	3	$8{,}6 \times 10^{8}$ g$^{-0.5}$ s^{-1}	137	[33][8]
	2 + 3	$3{,}4 \times 10^{5}$ s^{-1}	82	[34][9]
		$7{,}1 \times 10^{5}$ s^{-1}	38	[35][9]
Hémicellulose	1	$3{,}3 \times 10^{6}$ g s^{-1}	72	[33][8]
		$1{,}3 \times 10^{18}$ s^{-1}	187	[36]
	2	$2{,}5 \times 10^{13}$ g$^{-0.5}$ s^{-1}	172	[33][8]
		$2{,}6 \times 10^{11}$ s^{-1}	146	[12]
	3	$1{,}1 \times 10^{14}$ g$^{-0.5}$ s^{-1}	174	[33][8]
		$8{,}8 \times 10^{15}$ s^{-1}	202	[36]

Tableau I.2
Constantes cinétiques de décomposition de l'hémicellulose et de la lignine

Réaction	Composé	ΔH_i (kJ kg^{-1})	Sources
1	Cellulose	0	[12]
		40	[24]
2	Cellulose	418	[37]
		-20	[33]
3	Cellulose	418	[37]
		255	[33]
		210	[38]
4	Cellulose	-42	[39]
	Bois	1600 ± 300	[40][10]

Tableau I.3
Enthalpies de réaction

Les enthalpies de réaction sont indiquées tableau I.3 : leur détermination expérimentale est difficile, comme en témoigne la réaction (2) tantôt endothermique [37], tantôt exothermique [33].

[9] Nunn et al. [34] et Caballero et al. [35] étudient la décomposition totale de la biomasse.
[10] Daugaard et Braun [40] déterminent une enthalpie totale de pyrolyse du bois, c'est-à-dire la somme des énergies nécessaires pour chauffer la biomasse jusqu'à sa température de réaction et de l'énergie de réaction.

La biomasse étant principalement composée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines, on peut penser que la cinétique de pyrolyse de la biomasse est une combinaison des cinétiques propres à chaque composé [41-45]. Cependant la difficulté réside dans le fait que :

- la lignine et l'hémicellulose isolées sont toujours des composés dégradés,
- le rôle de la fraction minérale n'est pas évident à représenter (rôle catalytique).

Le modèle proposé figure I.8 pour la cellulose est souvent étendu à la pyrolyse de bois. En effet, on peut rapprocher le composé intermédiaire mis en évidence pour la cellulose au bois en « fusion » observé par Lédé et al. [22, 23] lors d'expériences de pyrolyse ablative de bois sur un disque tournant chaud. Les auteurs se basent ainsi sur les constantes cinétiques déterminées avec de la cellulose et les extrapolent au bois [27, 46], la cellulose représentant environ 45-50 % de sa composition massique. Néanmoins, Thurner et Mann [17] et Di Blasi et Branca [47] ont déterminé des constantes cinétiques de pyrolyse du bois (tableau I.4) selon le schéma de pyrolyse de la figure I.6.

Réaction	$k_{0,i}$ (s^{-1})	E_{ai} (kJ mol^{-1})	Sources
1	$1,4 \times 10^4$	89	[17]
	$4,4 \times 10^9$	153 ± 18	[47]
2	$4,1 \times 10^6$	113	[17]
	$1,5 \times 10^{10}$	149 ± 17	[47]
3	$7,4 \times 10^5$	107	[17]
	$3,3 \times 10^6$	112 ± 14	[47]

Tableau I.4
Constantes cinétiques de décomposition du bois

I.3.2 **Les procédés de pyrolyse**

Convertie sous l'effet de la chaleur et sous atmosphère inerte, la biomasse donne naissance principalement à des liquides (appelés huiles de pyrolyse, bio-oils, vapeurs condensables ou encore goudrons), à du charbon et en moindre mesure à des gaz. La fraction de chaque phase dépend des conditions opératoires. On distingue :

- la pyrolyse lente : réalisée à basse température, la biomasse produit surtout du charbon de bois.
- la pyrolyse rapide (flash ou éclair selon les auteurs) : un chauffage rapide (la biomasse est exposée à de hauts flux de chaleur) donne majoritairement des liquides et des gaz.

La notion de vitesse de chauffage est souvent employée abusivement. Lors d'expériences réalisées en thermogravimétrie, on indique la vitesse à laquelle le gaz balayant l'échantillon de biomasse est chauffé (de quelques K à quelques dizaines de K min^{-1}). Si le nombre de Biot thermique de la particule est très inférieur à 1 (comparaison de la résistance au transfert par conduction au sein de la particule à la résistance par convection à sa surface[11]), la température

[11] $Bi_{th} = h_S D_p / \lambda_P$

de toute la particule peut être supposée uniforme. Si les grains sont plus gros, il y a des gradients de température internes.

Mais cette vitesse de chauffe n'a de sens qu'aux premiers instants de la pyrolyse, lorsque la particule de biomasse est soumise à une température externe imposée ou à un flux de chaleur extérieur imposé. Par exemple, on peut estimer que dans un lit fluidisé (température du gaz de fluidisation imposée) cette vitesse initiale est de l'ordre de 100 K s^{-1} et jusqu'à quelques milliers de K s^{-1} dans les procédés de pyrolyse rapide tel le four à image [19] ou le réacteur cyclone [48]. Une fois les réactions commencées, cette notion n'a plus de sens, un équilibre s'établissant entre les transferts thermiques et l'énergie nécessaire aux réactions (enthalpies de réaction). Cela conduit à une température de la particule inférieure à celle de la source chaude.

I.3.2.1 Pyrolyse lente

La pyrolyse lente se déroule à basse température (400°C au maximum). Selon la température et la pression, elle conduit à la formation de [1, 49-51] :

- charbon (35 à 40 %),
- goudrons ou liquides pyroligneux (20 à 35 %),
- gaz (30 %), surtout du CO_2, un peu de CO, H_2 et hydrocarbures.

Plus connue sous le nom de carbonisation, son objectif principal est de produire du charbon à usage domestique, ou industriel (électrodes, charbon actif, réducteur pour la métallurgie,...). Les technologies de production sont de type :

- batch (cycle de production allant de quelques heures à plusieurs jours),
- continue (en four tournant) avec des temps de séjour de biomasse entre 30 et 45 minutes pour des particules ayant des dimensions caractéristiques (rapport Volume/Surface) de l'ordre de 10 cm.

I.3.2.2 Pyrolyse rapide

En pyrolyse éclair, la cinétique de décomposition, les transferts de chaleur et de matière et les transitions de phases sont des facteurs déterminants : il s'agit de soumettre la biomasse à de hauts flux de chaleur et de minimiser son exposition à des températures trop faibles qui favoriseraient la formation de charbon [52]. Mise au point après le premier choc pétrolier, l'objectif de la pyrolyse rapide était de produire des gaz (éthylène, acétylène). Une température modérée (500°C) et un temps de séjour des vapeurs dans le réacteur très court favorisent la production de liquides. Ces derniers peuvent être piégés par trempe en aval du réacteur. Scott et Piskorz [53] ont obtenu 60 % de liquides et Broust et al. [27, 54, 55] obtiennent jusqu'à 75 % de liquides vers 650°C. A l'opposé, une température (T) et un temps de séjour (τ) des vapeurs dans le réacteur plus élevés ($T > 700°C$, $\tau > 2$ s) favorisent la conversion des vapeurs en gaz (réaction 4 figure I.8). Ainsi dans ces conditions, on « gazéifie » la biomasse par pyrolyse, et Broust et al. [27, 54, 55] produisent 80 % de gaz vers 950°C.

La montée en température se fait soit par contact direct des particules avec une surface chaude (pyrolyse ablative), soit par l'intermédiaire d'un gaz vecteur, ou encore par un contact avec des particules chaudes inertes ou non (sable, catalyseur).

Actuellement 6 technologies sont utilisées [56, 57]:

- Le lit fluidisé : de construction assez simple, la température de réaction et le temps de séjour des gaz sont aisément contrôlables. Il garantit un bon transfert de chaleur à la biomasse par convection avec le gaz de fluidisation et/ou un matériau inerte pour des particules de l'ordre de 2-3 mm. Le temps de séjour des particules solides dépend de leur taille et de l'hydrodynamique du réacteur.
- Le lit entraîné : il permet de traiter des quantités plus importantes : 20 kg h^{-1} au VTT, (Finlande) jusqu'à 1,5 t h^{-1} pour Dynamotive (Canada) [58]. Le charbon produit au cours de la réaction de pyrolyse et le sable sont transportés dans un second réacteur où le charbon est brûlé et le sable réchauffé. Dans un tel réacteur, les temps de séjour du charbon, des vapeurs et des gaz sont identiques. L'hydrodynamique reste néanmoins complexe ; la taille des particules est de quelques centimètres.
- La pyrolyse ablative : mise au point par Lédé [22] (disque tournant « spinning disk ») et Diebold [59] (fil chaud « hot wire »), la chaleur est transférée à la particule par contact direct avec une surface chaude mobile. On peut donc utiliser de plus grosses particules qui sont pressées contre une surface chaude (procédé en développement par la société Pytec en Allemagne [60]). La vitesse du phénomène d'ablation dépend de la pression exercée sur la particule, de la température de paroi et de la vitesse relative entre la particule et la surface chaude. Le cyclone [48, 54, 61] fonctionne selon ce principe, produisant majoritairement des liquides ou des gaz selon les conditions opératoires. De même le réacteur Vortex [30] permet de maximiser la production de vapeurs de pyrolyse qui sont ensuite craquées.
- Le « rotating cone » (inventé à l'université de Twente, Pays-Bas [62, 63]) : son principe est proche du lit entraîné. Les particules sont entraînées hors du réacteur par la force centrifuge créée par la rotation du réacteur conique de pyrolyse. Le charbon est brûlé dans un second lit et le sable recyclé par un "riser". La société BTG a développé une installation traitant 200 kg h^{-1} de biomasse.
- La « double vis sans fin » (mise au point par Lurgi) : elle est utilisée au centre de recherche de Karlsruhe (Allemagne) [64]. La biomasse (particules de quelques cm) est mélangée à du sable chaud (550°C) avec un rapport sable/biomasse compris entre 5 et 20. Le tout est entraîné par deux vis sans fin dont les pas sont alternés. Le sable est séparé du charbon et recyclé. Le débit maximal de biomasse traité est de 10 kg h^{-1}.
- La pyrolyse sous vide : la biomasse est transportée sur des plaques chaudes placées dans un réacteur sous vide (20 kPa). Elle est mélangée et entraînée vers l'extérieur par un système à râteaux. Les vapeurs sont directement évacuées, elles ne subissent pas de réaction de craquage. Ce procédé Pyrovac (Canada) (capacité : 3 t h^{-1}) a été développé par des canadiens de l'Université de Laval mais l'installation de production d'huiles a été arrêtée.

I.3.2.3 Les bio-oils

Les huiles de pyrolyse sont de couleur brun foncé et ont une composition élémentaire proche de celle de la biomasse initiale si elles sont peu dégradées (en pyrolyse rapide par exemple [30]). Le mélange complexe est constitué de composés oxygénés et d'eau issue de l'humidité originelle et des réactions de décomposition. Des traces de charbon et de métaux alcalins peuvent aussi être présentes [56]. Cette complexité est due au fait que la cellulose mais surtout l'hémicellulose et la lignine se dégradent en un vaste spectre de composés de types phénoliques, éthers ou aldéhydes. Un ordre de grandeur de la composition des bio-oils est donné dans le tableau I.5.

Le pH des bio-oils est de 2,5 environ, (contre 0,85 pour l'essence classique), leur pouvoir calorifique de 17 MJ kg^{-1} (soit 40 % d'un carburant fossile) et leur densité de 1,2. Meier et al. [65] et Oasmaa et al. [66, 67] ont étudié leur stabilité dans le temps. Les propriétés physico-chimiques évoluent : la viscosité augmente, la volatilité diminue, les réactions de polymérisation et d'estérification peuvent dégrader la qualité des huiles.

L'étude de la toxicité de ces huiles (projet BioTox [68, 69]) est un enjeu important pour l'existence de la filière de pyrolyse rapide ; en effet la présence de composés cancérigènes, d'une forte odeur irritante pourraient rendre leur maniement plus difficile.

Famille de composés	Fraction massique (%)
Eau	20 - 30
Fragments de lignine (insolubles)	15 - 30
Aldéhydes (formaldéhyde, glyoxal,…)	10 - 20
Acides (acétique, pentanoïque, ….)	10 – 15
Carbohydrates (cellobiosane, lévoglucosane, oligosaccharides)	5 – 10
Phénols (phénol, crésols, guaiacols,…)	2 – 5
Furfurals	1 – 4
Alcools (méthanol, éthanol)	2 – 5
Cétones (acétol, cyclopentanone)	1 – 5

Tableau I.5
Composition des huiles de pyrolyse [56, 66]

Diverses utilisations de ces huiles sont envisagées :

- en tant que carburant de substitution dans les brûleurs, chaudières et moteurs de production d'électricité,

- comme réactif de base d'une chimie verte (bio-raffinerie) pour former des produits chimiques tel l'hydroxyacétaldéhyde, l'acétate d'éthyle et d'autres composés qui serviront à synthétiser des résines, des colles, des engrais. Une désoxygénation plus poussée, par hydrotraitement, permet de se rapprocher de la composition des carburants fossiles.

- La pyrolyse rapide permet, en produisant principalement des huiles, de densifier la biomasse et d'en rendre son transport et son stockage plus rentables. On imagine donc assez facilement transporter un mélange bio-oils/charbon, produit à l'échelle locale, vers une unité industrielle centralisée de gazéification [70, 71].

I.3.3 **La gazéification**

I.3.3.1 Principe – Objectifs

Contrairement à la pyrolyse où l'on opère en milieu inerte, la gazéification de la biomasse se déroule en présence d'air, d'oxygène ou de vapeur d'eau en défaut. Ainsi, seule une partie de la biomasse est brûlée pour fournir de l'énergie aux réactions de gazéification proprement dites. Il s'agit de convertir la biomasse en un maximum de gaz combustibles utilisables ultérieurement (principalement en CO et H_2, mais on produit aussi du CO_2 et des

hydrocarbures[12] légers ≤ C_3 dont CH_4). On opère à des températures plus élevées, pouvant dépasser 1000°C, et des pressions allant de la pression atmosphérique à 20 atm.

Si le gaz produit est « propre » (c'est-à-dire qu'on a éliminé les particules fines, les métaux alcalins, les vapeurs organiques condensables et les goudrons, les composés soufrés, chlorés et nitrés), il pourra se substituer aux énergies fossiles pour [72] :

- produire de la chaleur (rendement meilleur qu'en combustion directe),
- la génération d'électricité (procédé IGCC Integrated Gasification Combined Cycles de Värnamo – Suède, production de 6 MWe et 9 MWth),
- la synthèse chimique. Via un gaz riche en CO et H_2 (épuré des hydrocarbures), on peut produire du méthanol (procédé CHOREN de Freiberg – Allemagne) ou des hydrocarbures pour carburants diesel (procédé Fischer Tropsch),
- de la production d'hydrogène par vapogazéification ou hydrogazéification (réaction de Water Gas Shift).

I.3.3.2 Les réacteurs

La technologie de la gazéification est connue depuis longtemps. À Londres, dès 1839, le premier gazogène commercial à l'air est installé. Destinés à produire de l'électricité et de la chaleur (dans l'industrie), le développement des gazogènes a continué jusqu'en 1920 avant d'être remplacés par des moteurs à pétrole. Avant et pendant la seconde Guerre Mondiale, des gazogènes de petite taille, à faible émission en goudrons ont été mis au point par l'industrie automobile. Après la guerre, le pétrole étant facilement accessible, on les a oublié !

Actuellement on distingue trois types de réacteurs [57, 73, 74] :

- le lit fixe :
  - A courant d'air descendant (downdraft). La biomasse et l'air sont injectés en tête du gazogène. Les températures de gaz au sein du gazogène sont comprises entre 700 et 1200°C, la concentration en goudrons en sortie est faible. Ils sont surtout mis en œuvre à une échelle locale (< 5 MWth).
  - A courant d'air ascendant (updraft). La biomasse est toujours introduite en tête et l'air circule à contre courant. Les températures de travail sont situées entre 700 et 900°C. La quantité de goudrons produite est très importante. On l'utilise pour une production inférieure à 20 MWth.
- le lit fluidisé:

  Les lits fluidisés denses et/ou circulants permettent d'atteindre des productions de l'ordre de 100 MWth. Ils ont prouvé leur efficacité avec tout type de biomasses (mélangées ou non à du charbon). Citons les procédés de Värnamo (Suède), Lahti (Finlande), Güssing (Autriche) et Freiberg (Allemagne). Les températures sont de l'ordre de 900-1000°C et la quantité de goudrons produite est plus faible qu'en lit fixe à contre courant.
- à flux entraîné:

  Cette technologie fonctionnant autour de 1500°C, ce type de réacteur nécessite une granulométrie de biomasse très faible. Adaptés aux grandes productions (> 100

[12] Selon l'usage envisagé ultérieurement, la présence d'hydrocarbures et surtout du méthane peut être gênante.

MWth), les réacteurs à flux entraîné sont cependant plus difficiles à opérer. Ils ont l'avantage de produire peu de goudrons.

En gazéification à l'air, les gaz sont dilués dans l'azote, ce qui confère au gaz un faible pouvoir calorifique supérieur compris entre 4000 et 7000 kJ Nm^{-3} [73]. Seuls les gazogènes à oxygène pur permettent d'atteindre un pourvoir calorifique de 14000 kJ Nm^{-3}.

Cependant, il s'agit de développer des technologies de purification car les gaz bruts du réacteur contiennent trop d'impuretés qui sont néfastes pour leurs utilisations avales (turbine, brûleur ou catalyseur). Les performances du gazogène seront notamment quantifiées en terme de production d'impuretés.

I.3.4 **La combustion**

C'est un procédé très ancien dont la chaleur produite doit être utilisée immédiatement (stockage non rentable) pour produire de l'électricité et/ou de la chaleur dans un réseau secondaire. Contrairement aux procédés de pyrolyse et de gazéification, il est commercialement largement répandu, le risque lié à l'investissement étant faible lorsqu'on alimente le procédé par des déchets agricoles ou par des rejets de l'industrie papetière. L'efficacité globale reste faible, de 15 % pour de petites installations (quelques kW) à 30 % pour les plus grandes (100 MW) [57].

La combustion peut se décrire en deux étapes : la pyrolyse du solide (cela dépend du rapport stoechiométrique combustible/air) puis l'oxydation des gaz et du charbon. Une opération de la chambre de combustion en défaut d'air (gazéification) puis l'injection d'air dans un deuxième étage permet de diminuer la production de NO_x. Un optimum du rapport permet également de réduire les émissions de CO se situe vers 1,8. Les réacteurs utilisés sont variables : les petites installations (installations domestiques) sont le plus souvent des lits fixes ou alors des réacteurs où la biomasse réagit sur une grille mobile. De plus gros tonnages sont traités dans des lits fluidisés ou entraînés [75].

Selon les conditions opératoires et la biomasse brûlée, différents polluants dits imbrûlés sont émis (CO, hydrocarbures aromatiques, suie). La biomasse herbacée souvent utilisée (paille, miscanthus, …) est riche en azote, soufre, potassium et chlore qui produisent des NO_x, de l'ammoniac, des acides chlorhydrique ou cyanhydrique et des cendres volantes (KCl). La présence de métaux lourds dans certains déchets nécessite le post-traitement des gaz d'échappement [76]. La co-combustion de biomasse et d'autres énergies fossiles (charbon, pétrole) permet d'augmenter l'efficacité des procédés et de réduire les émissions toxiques. La présence de cendres corrosives dans la biomasse limite cependant l'ajout de biomasse à hauteur de 20 % maximum de la charge.

I.3.5 **Conclusion**

En recensant les procédés de pyrolyse et de gazéification de la biomasse, on voit à quel point la notion de vapeurs condensables (ou goudrons) est importante. En pyrolyse rapide, désirant souvent maximiser les rendements en huiles, on optimise le procédé pour réduire leur

conversion en gaz ; à contrario, en gazéification, on favorise la production d'un gaz contenant très peu de goudrons. Les deux approches sont combinées lorsqu'on produit localement des bio-oils que l'on gazéifie ensuite dans des unités centralisées.

Ainsi, la connaissance des cinétiques de craquage des vapeurs, tout comme l'évolution de leur composition en fonction de la température et du temps de séjour dans le réacteur sont essentielles.

I.4 Purification des gaz de pyrolyse-gazéification

Les procédés de pyrolyse-gazéification ne sont de nos jours pas encore industriellement et surtout commercialement viables. Outre le manque de compétitivité avec les énergies fossiles - mais l'impact environnemental est lui bien plus grand -, il subsiste des verrous scientifiques et technologiques à lever : citant le nettoyage des gaz de gazéification, Reed [77] parle de « talon d'Achille ». En effet, les gaz issus de ces procédés sont très « agressifs ». Leur utilisation brute n'est pas envisageable, sauf à les brûler directement. Chargés en particules solides fines, vapeurs condensables (et goudrons corrosifs), soufre et métaux alcalins, ces gaz endommageraient les turbines et réduiraient l'efficacité et la durée de vie des catalyseurs.

Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux méthodes chimiques et physiques d'élimination des goudrons.

I.4.1 Vapeurs condensables de pyrolyse-gazéification[13]

La pyrolyse et la gazéification de la biomasse produisent du charbon, des gaz permanents (CO, CO_2, H_2, hydrocarbures légers) et un mélange d'autres composés organiques liquides à température ambiante, constitués en particulier d'aromatiques (du benzène à des polyaromatiques lourds à 6 noyaux).

Rappelons qu'en pyrolyse rapide, on veut souvent récupérer ces composés organiques liquides ; on optimise donc le procédé pour éviter qu'ils ne se craquent. Ainsi, on recueille en sortie de réacteur des bio-oils issues directement de la décomposition de la biomasse.

Inversement, en gazéification, le temps de séjour de ces vapeurs primaires dans le réacteur est plus grand ; elles peuvent donc être craquées mais aussi se recondenser (i.e. maturation). Elles sont donc plus riches en aromatiques condensés. On parle alors ici de goudrons (traduction de l'anglais « tars ») que l'on veut éliminer pour maximiser la production d'un gaz propre.

Les bio-oils sont donc des produits nobles dont on pourra tirer une valeur ajoutée ; à contrario les goudrons sont des impuretés à éliminer.

Lorsque Brown et al. [78] parlent de goudrons, ils considèrent tous les composés ayant une température d'ébullition supérieure à 150°C alors que Brage et al. [79] appelle goudrons les résidus de l'évaporation sous vide (50°C sous 2 kPa) de composés condensés.

[13] Précisons à ce stade que nous parlerons de vapeurs condensables, d'huiles et de goudrons. Ces trois termes ont la même signification scientifique, les deux premiers termes étant plutôt utilisés par la communauté de la pyrolyse, le dernier par celle de la gazéification

Notons que dans le terme vapeurs condensables (ou goudrons), on inclut à la fois les composés organiques en phase gazeuse mais aussi ceux sous forme d'aérosols (gouttelettes submicroniques). Il est difficile de les mesurer séparément au sein des réacteurs et d'en définir la proportion et la composition indépendamment des composés gazeux. En effet, les analyses sont toutes effectuées après une condensation du mélange réactionnel gazeux. C'est souvent, au moment de cette condensation qu'apparaissent des aérosols : ces derniers ne sont donc pas représentatifs de leur concentration au sein du réacteur. Cependant, des aérosols sont aussi éjectés de la biomasse qui se décompose ; leur quantité ne peut pas être négligée dans le réacteur de conversion.

I.4.1.1 Composition, formation et maturation des goudrons

Aristoff [80] et McNeil [81] divisent dès 1981 les goudrons en deux types selon le procédé :

- les composés oxygénés issus de la décomposition primaire de la biomasse, obtenus après pyrolyse (formés sous 650°C),
- les composés polyaromatiques issus de réactions secondaires des produits primaires, et ceux formés à plus haute température au cours de la gazéification.

Milne et Evans [82-84] tentent d'expliquer (figure I.9) la formation puis l'évolution des goudrons en fonction de la sévérité des conditions de pyrolyse (température et temps de séjour dans le réacteur). Cette figure I.9 ne peut pas tout résumer ; chaque étape mentionnée est elle-même fonction de la pression et de la concentration en agent oxydant (en gazéification). Ce schéma d'évolution avec la température et le temps de séjour des vapeurs organiques issues de la dégradation thermique de la biomasse peut se rapprocher des modèles proposés pour représenter le craquage des coupes pétrolières (annexe I).

Evans et Milne [85] proposent pour les vapeurs issues de la pyrolyse la classification suivante, issue de l'analyse des produits gazeux en sortie de réacteur par spectrométrie de masse :

- les produits primaires (***tars I***) : dérivés de la pyrolyse (vers 500°C) de la cellulose et de l'hémicellulose (levoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furfural, furane) et de la lignine (méthoxyphénols),
- les composés secondaires (***tars II***) : phénols et oléfines,
- les composés tertiaires (***tars III***) se subdivisent en deux sous-classes :
  - alkylés (méthylaromatiques) (***tars III alkylés***),
  - condensés (***tars III polyaromatiques***) : ce sont des composés polyaromatiques sans substituant, précurseurs de la suie: benzène, naphtalène, anthracène, pyrène ou coronène (7 noyaux aromatiques).

L'évolution des fractions massiques des quatre classes de goudrons [84] issus de la pyrolyse de bois peut être représentée dans un diagramme composition vs température (figure I.10). On peut supposer que les composés primaires (tars I d'Evans et Milne [85] ou composés issus du composé intermédiaire caractérisé par Lédé et al. [5, 19]) se condensent et se décarboxylent pour donner des composés tars II et III si ils sont portés à haute température et grand temps de séjour.

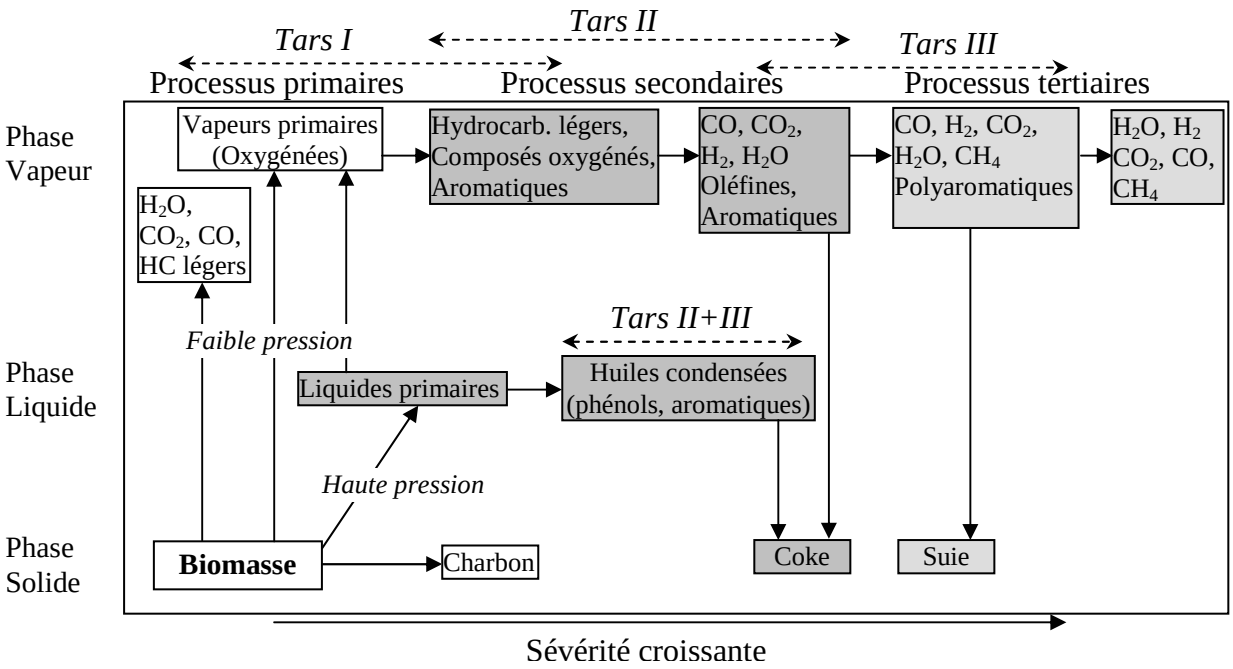


Figure I.9

Formation et maturation des goudrons de pyrolyse [82, 84]

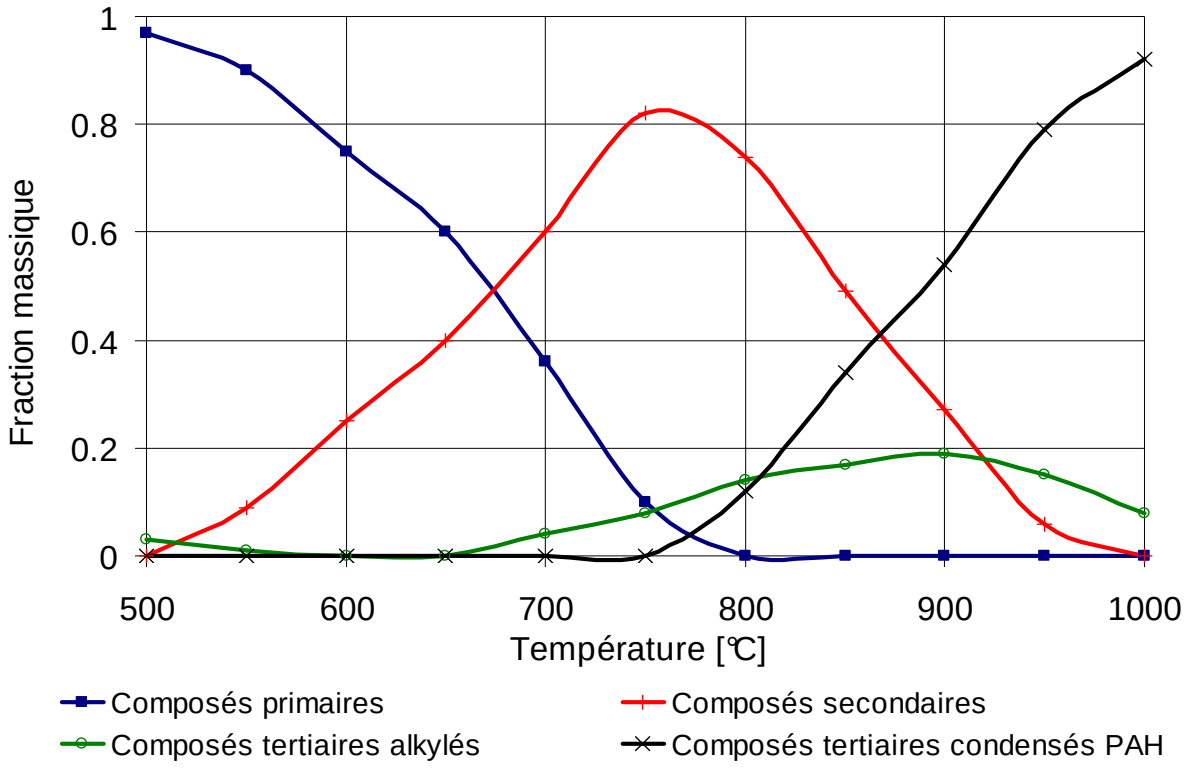


Figure I.10

Distribution des goudrons (tars) de pyrolyse en fonction de la température pour un temps de séjour de 0,3 s dans un réacteur piston [84][14]

[14] Ces fractions sont relatives à la quantité totale de goudrons présents à une température donnée. A basse température (500°C), il y a beaucoup de vapeurs organiques, principalement des composés primaires, alors qu'à haute température (1000°C), il reste peu de vapeurs, composées surtout de polyaromatiques très réfractaires au craquage thermique.

Morf et al. [86] étudient l'évolution de quatre familles de goudrons de pyrolyse en fonction de la température (440-930°C) et du temps de séjour (0,5-13 s) dans le réacteur de craquage. Pour des temps de séjour de l'ordre de 0,5 s, seules les concentrations en tars I (assimilés au furane et aux acides organiques) et tars II (assimilés aux phénols) diminuent. La concentration en composés polyaromatiques (tars III) est faible et varie peu avec la température, ils attribuent cela à des réactions entre composés de cette classe. En travaillant à des temps de séjour plus élevés, les tars I et II disparaissent pour des températures supérieures à 900°C, remplacés par des tars III dont la concentration augmente avec la température du réacteur. Ils confirment ainsi les résultats d'Evans et Milne [84].

Van Paasen et al. [87, 88] s'intéressent quant à eux aux goudrons de gazéification à l'air qu'ils regroupent en 5 familles (après analyse en chromatographie gazeuse) :

- Classe 1 : composés les plus lourds (indétectables par chromatographie),
- Classe 2 : composés aromatiques hétérocycliques (pyridine, phénol, crésol, quinoline),
- Classe 3 : composés aromatiques à 1 cycle (xylène, styrène, toluène),
- Classe 4 : composés aromatiques à 2-3 cycles (naphtalène, fluorène, anthracène, phénanthrène),
- Classe 5 : polyaromatiques lourds à 4-7 noyaux (fluoranthène, pyrène, chrysène, perylène,….).

Ils étudient aussi l'évolution de la concentration en goudrons au sein d'un lit fluidisé et dans l'espace situé au dessus du lit à une température comprise entre 700 et 900 °C pour un temps de séjour variant entre 3 et 4 s. Ils aboutissent à des courbes comparables à celle de la figure I.10. Dans les gaz de sortie, la concentration des composés aromatiques légers (xylène, toluène) passe par un maximum vers 830°C, celle des composés polyaromatiques croît avec la température, preuve que la classe des aromatiques substitués est un intermédiaire de réaction et que les polyaromatiques condensés sont des produits terminaux. De même les oléfines (composés secondaires) réagissent avec les radicaux libres pour aboutir à un noyau benzénique.

En comparant ces deux classifications, on peut affirmer qu'en gazéification, pour un temps de séjour environ 10 fois plus élevé qu'en pyrolyse, les tars I ont été converties (craquées et/ou condensées) en goudrons plus réfractaires. En effet, aucune des classes de van Paasen et al. [87, 88] ne regroupe les composés directement issus de la décomposition de la biomasse (composés primaires dits tars I). La classe 2 s'apparente aux tars II d'Evans et Milne [85], la classe 3 aux tars III alkylées et les classes 1, 4 et 5 aux tars III-polyaromatiques.

Ces produits dits tertiaires sont issus aussi bien de la cellulose que de la lignine, mais du fait de la structure aromatique de la lignine, ils apparaissent plus rapidement pour cette dernière. Sharma et Hajaligol [89] et Mc Grath et al. [90, 91] étudient la composition des produits de la pyrolyse de la cellulose et de la lignine (température comprise entre 500 à 950°C, temps de séjour des vapeurs variant de 2 à 18 s). Pour la cellulose, les composés à deux noyaux sont majoritaires vers 500°C, ceux à 3, 4 ou 5 cycles à 600°C. La lignine se décompose en phénols et en composés aromatiques acides qui se condensent à 870°C pour former des composés à 3 ou 4 cycles. Cela confirme les tendances proposées par Evans et Milne [85]. La destruction ou conversion des goudrons a pour but de les transformer en composés tolérables dans les applications ultérieures du gaz. L'éthylène, le benzène, le toluène et même le naphtalène sont rarement gênants dans des chaudières et les turbines (les normes généralement admises sont données en I.4.1.4).

I.4.1.2 Influence de la température et de l'ajout d'un composé réactif

I.4.1.2.a **Conversion thermique des goudrons**

Il s'agit de mentionner quelques études intéressantes sur la conversion thermique pure des goudrons, non pas en terme de cinétique (voir I.4.2), mais en terme de couple température du réacteur – temps de séjour. Cette conversion peut se faire dans le même réacteur ou dans un second réacteur en aval.

Il s'agit de convertir les goudrons en gaz légers (H_2O_{vap}, CO_2, H_2, CO et hydrocarbures C_1-C_4 principalement). Selon Morf et al. [92], la concentration en hydrogène augmente sensiblement au cours du craquage alors qu'elle serait négligeable en pyrolyse. De même CO est le produit gazeux majoritairement obtenu en craquage, entre 40 et 50 % en volume [27, 48, 93, 94]. Il faut souvent dépasser les 1000°C avec des temps de séjour de quelques secondes pour détruire les composés aromatiques sans catalyseur. Les phénols, stables à 700°C, sont décomposés au-dessus de 900°C; vers 900°C, le naphtalène est le composé majoritaire.

Hellgren et al. [95] étudient la pyrolyse de sciure de bois sec à haute température dans un lit entraîné descendant (un seul réacteur dans lequel ont lieu la pyrolyse la biomasse et le craquage des vapeurs) pour déterminer la distribution des produits en fonction de la température et du temps de séjour des particules dans le réacteur. Comme l'on pouvait s'y attendre, la quantité de gaz produite augmente avec la température du réacteur et inversement, celle de vapeurs diminue. Une disparition quasi totale des vapeurs (à 98 % en masse) est observée à 1400°C pour un temps de séjour de particule de 1 s. Le tableau I.6 reprend les données aux bornes de l'intervalle de température (de la phase gaz). A plus haute température, on produit un peu moins de charbon, par contre on a converti les vapeurs condensables, majoritaires à 800°C, en gaz.

Température	800°C	1400°C
Charbon	20	15
Liquides condensables	48	10
Gaz (H_2, CO, CO_2, hydrocarbures)	20	72
Eau	9	7
Bilan total	*97*	*104*

Tableau I.6
Produits (% massique) de pyrolyse de bois
pour un temps de séjour de particules de 0,5 s [95]

Houben et al. [96] étudient aussi le craquage thermique des vapeurs contenues dans les gaz émis par un gazogène en lit fluidisé. Ils utilisent un réacteur tubulaire et font varier la température (900-1150°C) et le temps de séjour des gaz (1-12 s). Un temps de séjour de 4 s dans un four à 1150°C permet de convertir 98 % des vapeurs. La quantité totale de goudrons diminue largement mais on forme beaucoup de suie. Le tableau I.7 présente la composition en gaz en entrée et sortie de craqueur. La concentration en hydrogène augmente et celle en CO_2 diminue, comportement fréquemment observé dans la littérature. La somme $\{CO_2 + CO\}$ est quasi constante.

Analyse des gaz (vol%)	Entrée	Sortie
H_2	6	14
CO	12	19
CO_2	15	9
CH_4	4	1
Complément (N_2 de l'air de gazéification)	63	57

Tableau I.7
Conversion des vapeurs (issues d'un gazogène) en réacteur piston à 1150°C et un temps de séjour de 4 s [96]

I.4.1.2.b **Reformage et/ou craquage à la vapeur**

L'addition de vapeur d'eau permet de produire des goudrons avec des liaisons de type phénoliques et -C-O-C- plus facilement réformables, principalement en benzène, toluène et phénol. Jess [97] étudie la conversion du naphtalène, benzène et toluène en présence de vapeur d'eau et d'hydrogène dans un réacteur tubulaire sous 1,6 bar et 700-1400°C. Le naphtalène est un précurseur de la suie, et la présence d'hydrogène semble inhiber sa formation (ordre de réaction négatif) et l'eau permet quant à elle de gazéifier rapidement une partie de la suie. La conversion du toluène est meilleure en présence de H_2.
Herguido et al. [98] ont étudié, en lit fluidisé vers 700°C, l'effet du rapport vapeur d'eau – biomasse sur les produits de gazéification. En augmentant ce rapport de 0,5 à 2,5, la quantité de goudrons résiduels est très faible ; H_2 peut atteindre des fractions de 60 vol%, CO diminue de 35 à 10 vol%, et CO_2 croît de 10 à 30 vol%, CH_4 restant stable autour de 5 vol%.

I.4.1.2.c **Oxydation partielle**

L'ajout supplémentaire d'oxygène dans un réacteur placé en aval du gazéifieur assure une meilleure conversion des goudrons primaires. Cependant les goudrons produits après injection de vapeur d'eau sont plus facilement dégradables. L'ajout d'oxygène pour des températures comprises entre 500°C-800°C influe sur le craquage des goudrons en CO, methoxyphénol, hydroxyacetaldehyde et naphtalène avant oxydation complète de ces derniers [84]. En travaillant en présence d'oxygène à des températures inférieures à 650°C, il est possible d'éviter la formation de goudrons plus réfractaires.

Dès que l'on ajoute de l'air à la vapeur d'eau, la quantité de goudrons diminue d'un facteur deux au moins. En effet selon Gil et al. [99], les concentrations en goudrons en sortie d'un lit fluidisé sont situées dans les gammes suivantes: 30-80 g Nm^{-3} sous vapeur d'eau, 4-30 g Nm^{-3} avec un mélange vapeur d'eau – oxygène et enfin 2-20 g Nm^{-3} sous air. Cependant, la fraction de composés réfractaires augmente et le pouvoir calorifique inférieur du gaz produit diminue : en gazéification sous vapeur d'eau pure il vaut environ 13 MJ Nm^{-3} contre 4 MJ Nm^{-3} sous air.

Le souci de produire un gaz utilisable comme gaz de synthèse donne aussi naissance à de nombreuses recherches. Certains préconisent de favoriser la production de H_2 et CO dès l'étape de conversion de la biomasse. Franco et al. [100] étudient la vapogazéification de la biomasse en lit fluidisé ; ils atteignent un rapport molaire H_2/CO proche de 1,5 à 900°C pour un rapport vapeur d'eau/biomasse de 0,8. Panigrahi et al. [101] vapogazéifient en réacteur piston des huiles de pyrolyse obtenues par Dynamotive (Canada). Ils mesurent une conversion des huiles de 83 % à 800°C sous azote. L'ajout de CO_2 permet de produire un gaz plus riche

en H_2 et CO (80 vol%) avec un rapport H_2/CO proche de 2, dû en partie aux réactions de reformage des hydrocarbures. L'ajout de vapeur d'eau produit sensiblement le même effet.

Ce rapport proche de 2 est assez encourageant[15] mais le problème des aérosols et des goudrons plus réfractaires produits reste entier : une purification avale s'impose si on veut faire de la synthèse chimique. En présence d'air et de vapeur d'eau, Lv et al. [102] atteignent au mieux un rapport H_2/CO de 1,2 (la somme H_2 + CO représentant 70 vol%), et cette relation n'évolue plus une fois que l'on dépasse le rapport vapeur d'eau/biomasse de 1,3. Il est cependant assez difficile de comparer ces résultats entre eux car trop de paramètres varient : la biomasse utilisée, les débits d'alimentation, le temps de séjour des vapeurs et des particules solides dans le réacteur, etc….

I.4.1.3 Influence du réacteur sur la composition du gaz en suies et goudrons

Selon le procédé de gazéification, la quantité et la composition des goudrons et des suies varient. Elliott [103] a répertorié les goudrons obtenus selon le procédé de conversion de la biomasse (tableau I.9). En se référant à la classification d'Evans et Milne [84], on peut compléter ce tableau en y ajoutant la nature des goudrons produits.

Pyrolyse Flash **450°C - 500°C**	Pyrolyse Flash **600°C - 650°C**	Gazéification sous vapeur d'eau **700°C - 750°C**	Gazéification sous vapeur d'eau **900°C - 1000°C**
Acides	Benzènes	Naphtalènes	Naphtalène
Aldéhydes	Phénols	Acenaphthylènes	Acenaphthylène
Cétones	Catéchols	Fluorènes	Phénanthrène
Furannes	Naphtalènes	Phénanthrènes	Pyrène
Alcools	Biphényls	Benzaldehydes	Acephénanthrylène
Fonctions oxygénées	Phénanthrènes	Phénols	Benzanthracènes
Phénols	Benzofuranes	Naphthofuranes	Benzopyrènes
Guaiacols	Benzaldéhydes	Benzanthracènes	PAH 226 MW
Syringols			PAH 276 MW
Mélange Tars I et II	Tars II majoritaires Tars III minoritaires	Tars II minoritaires Tars III majoritaires	Tars III

Tableau I.9
Composition des vapeurs condensables de pyrolyse et de gazéification [103]

Le tableau I.10 donne un ordre de grandeur des concentrations en goudrons selon le réacteur de gazéification. Dans le procédé à contre-courant, le gaz chaud ascendant (1000°C-1400°C) transfère de l'énergie à la biomasse descendante. La réaction exothermique air-charbon fournit de l'énergie pour sécher, pyrolyser puis gazéifier la biomasse ; la température de sortie des gaz est plus faible, favorisant la production de goudrons primaires et des teneurs en suie faibles. Ces goudrons sont riches en énergie ; si leur condensation dans la tuyauterie avale peut être évitée, ce gaz pourra être utilisé pour produire de la chaleur.
Dans la gazéification à co-courant, l'air et la biomasse sont introduits en tête du gazéifieur, et brûlent selon le procédé de «flaming pyrolysis». La flamme est localisée au niveau des

[15] Un gaz ayant un rapport molaire H_2/CO proche de 2 pourra être utilisé pour réaliser une synthèse chimique de type Fischer-Tropsch.

interstices des particules (500°C-700°C) et une majorité des goudrons primaires est détruite par craquage thermique, et brûlée en traversant la zone chaude située en bas du réacteur, juste avant la sortie des gaz. Le nettoyage des gaz s'avère donc moins coûteux dans les procédés à co-courant, on les associe ainsi à des unités de production d'électricité.

Les lits fluidisés sont alimentés en solide par le haut. L'obtention d'une température uniforme pour des installations de grande échelle n'étant pas aisée, on y produit deux classes de goudrons (secondaires et tertiaires) tout comme des concentrations en suie et en sels alcalins élevées. Les spécifications des appareils en aval et les normes de rejets dans l'atmosphère des goudrons étant plus faibles, le traitement des gaz s'impose.

Technologie	**Concentration en goudrons (g Nm^{-3})**			**Concentration en particules solides (g Nm^{-3})**			
	Min	Max	I.R	Min	Max	I.R.	
Lit fixe							-Prédominance des goudrons primaires
- Updraft (contre-courant)	1	150	20 - 100	0,1	3	0,1– 1,0	
- Downdraft (co-courant)	0,04	6.0	0,1 – 1,2	0,01	10	0,1 – 0,2	-Exclusivement des goudrons tertiaires
Lit mobile							-Mélange de goudrons secondaires et tertiaires
- Lit fluidisé	< 0,1	23	1 - 15	1	100	2 - 20	
- Lit entraîné	< 1	30	1 - 15	8	100	10 - 35	

Tableau I.10 [85]
Concentrations en goudrons et en suie des gaz de gazéification.
I.R. : intervalle représentatif, gamme dans laquelle se situent la plupart des procédés étudiés

I.4.1.4 Seuils de tolérance des procédés placés en aval des réacteurs de pyrolyse-gazéification

La sélection de la méthode optimale de purification des gaz se fait en fonction de l'utilisation finale du gaz.

On recense selon les applications les seuils de tolérance suivants :

- les moteurs Stirling, les turbines supportent le gaz brut (combustion externe),
- les compresseurs tolèrent entre 100 et 500 mg Nm^{-3} de goudrons [77],
- pour les systèmes à combustion internes [104], on donne comme limite supérieure 30 mg Nm^{-3}, valable aussi bien pour les particules solides que pour les goudrons. Pour Kleinhappel [105], la concentration maximale en goudrons lourds est de 5 mg Nm^{-3} et de 50 mg Nm^{-3} pour les plus légers.
- les turbines à gaz ont un seuil beaucoup plus faible : pas plus de 0,5 mg Nm^{-3} pour les goudrons et le naphtalène [106].
- les piles à combustibles tolèrent peu les hydrocarbures : éthylène moins de 0,25 vol% et aromatiques moins de 0,5 vol% [107]. Le reformage externe préalable est conseillé. En effet, on risque de déposer du coke sur les anodes.

- Pour une utilisation comme gaz de synthèse [108], la concentration en particules solides doit être inférieure à 0,02 mg Nm^{-3}, celle en goudrons inférieure à 0,1 mg Nm^{-3}.

I.4.1.5 Protocoles d'échantillonnage et d'analyse des goudrons

Parler de goudrons sans en donner une définition précise ne permet aucune comparaison entre les études menées par des laboratoires distincts. Il s'agit de décrire avec précision les conditions de condensation des vapeurs, la préparation des échantillons et les méthodes de caractérisations employées.

Les protocoles d'échantillonnage des vapeurs et des gaz produits au cours de la gazéification sont rassemblés dans les rapports du NREL [85, 109], dans le protocole du VTT [110] ainsi que le protocole européen [111, 112].

Le principe d'échantillonnage des goudrons recommandé comporte principalement quatre modules associés en série :

- Module 1 : orifice de prélèvement (4 mm, $0{,}17\times10^{-3}$ $Nm^3\,s^{-1}$).
- Module 2 : les particules de suie sont séparées du gaz dans un cyclone puis dans un filtre à particules chauffé à 400°C. Le premier point sensible des analyses est la température ; choisir la température du filtre à particules revient à trouver un compromis entre la nécessité de garder le gaz à des températures élevées pour éviter la condensation des hydrocarbures lourds et le besoin de limiter toute altération des goudrons suite à des réactions radicalaires avec les oléfines. Les particules sont récupérables par extraction Soxhlet pour une quantification plus précise.
- Module 3 : le gaz chargé de vapeurs est ensuite refroidi pour condenser les vapeurs. Là encore des méthodes distinctes apparaissent selon les équipes. Les uns réalisent une trempe directe du gaz dans un solvant organique (dichlorométhane à 0°C, isopropanol à -15°C ou encore acétone à -55°C), les autres condensent les vapeurs indirectement par passage dans un bain de glace. Si l'on opère à des températures trop basses, on piégera, en plus des goudrons, des alcanes légers. La comparaison devient alors plus difficile. Si la trempe directe dans un solvant a été choisie, comment extraire le solvant sans altérer la composition chimique du mélange (une distillation à une température trop élevée n'est pas souhaitable) pour une analyse ultérieure en HPLC ?
  Enfin, les aérosols et les composés organiques volatils sont filtrés. Les aérosols sont difficilement récupérables car ils polymérisent sur les filtres et sont peu solubles.
- Module 4 : un système de mesure du débit de gaz.

Selon la nature de la charge réactionnelle et les températures du procédé, les gaz peuvent comporter des produits soufrés (H_2S, thiols) ou des composés tels que NH_3, HCN ou HCl souvent récupérés avant analyse par barbotage dans des solutions où ils réagissent selon un équilibre acido-basique.

On détermine ensuite soit

- la quantité totale de goudrons ("gravimetric tar") par pesée du résidu après évaporation du solvant sous vide (2 kPa et 50°C pour Brage et al. [113, 114]; 8 kPa et 30°C pour Neeft et al. [111]),

soit

- la concentration de chaque composé présent dans le mélange condensé. Cela est possible en combinant l'adsorption sur phase solide aminée [114] et la chromatographie en phase

gazeuse (temps d'analyse de l'ordre de 30 min). Cette chromatographie d'adsorption permet de séparer les espèces en composés aliphatiques, aromatiques et polaires. La chromatographie en phase gazeuse peut être couplée à un spectromètre de masse [82]. La complexité du mélange permet de caractériser au plus 70 % (en masse) des goudrons.

Les recommandations générales des auteurs sont les suivantes :

- une condensation à des températures très basses pour éviter toute réaction radicalaire,
- une analyse directe des huiles. Même si les huiles diluées dans un solvant organique vieillissent sans trop s'altérer, les composés qu'elles renferment peuvent réagir pour former des polymères et autres composés pontés de masse molaire élevée. Notons que, selon le VTT, le mélange groudrons-CH_2Cl_2 serait stable plusieurs mois si on le conserve à des températures inférieures à 5°C.

I.4.1.6 Conclusions

La détermination des cinétiques de craquage (chapitre I.4.2) et/ou de la maturation des goudrons est complexe. Plusieurs facteurs entrent en compétition et influent sur la composition chimique des goudrons :

- la composition de la biomasse (les proportions cellulose-hémicellulose-lignine, la présence d'azote, de chlore et de cendres),
- la nature du gaz vecteur (inerte en pyrolyse, réactif en gazéification),
- le type de réacteur utilisé,
- la température et le temps de séjour des gaz dans le (ou les) réacteur(s), si on associe deux réacteurs en série, le premier pour convertir la biomasse, le second pour purifier les gaz,
- la présence ou non d'un catalyseur.

I.4.2 Craquage thermique pur de vapeurs de pyrolyse de biomasse

L'étude des cinétiques de craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification est intéressante pour :

- la purification des effluents de gazéification. En effet, on doit alors déterminer les conditions opératoires et le procédé qui maximise leur craquage ;
- les procédés de pyrolyse rapide. Lorsque l'objectif est de maximiser la production d'huiles, il faut alors éviter le craquage des vapeurs.

Les études cinétiques portant sur le craquage thermique concernent quasi exclusivement les vapeurs condensables produites dans des procédés de pyrolyse. Ceci peut sembler paradoxal, en ce sens que c'est en gazéification qu'on veut éliminer ces vapeurs. Cependant l'étude du craquage thermique des vapeurs primaires (c'est-à-dire directement issues de la décomposition de la biomasse figures I.5 et I.8) peut se justifier :

- pour optimiser les réacteurs de pyrolyse,
- pour modéliser les réactions de craquage thermique au sein d'un gazéifieur, où les réactions de craquage thermique sont en compétition avec les réactions d'oxydation,
- pour modéliser les réacteurs de conversion thermique des mélanges (slurries huiles de pyrolyse-charbon).

I.4.2.1 Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois ou de ses constituants

Le schéma global le plus souvent employé pour déterminer une constante de craquage considère la conversion de l'espèce « vapeurs » en gaz :

Vapeurs ⟶ Gaz permanents.

Figure I.11
Modèle de disparition de vapeurs le plus communément utilisé

La réaction est supposée d'ordre 1 par rapport aux réactifs « vapeurs ». Bien qu'ils soient arrivés à interpréter leurs résultats comme une cinétique d'ordre zéro, Stiles et Kandiyoti [115] reconnaissent que cela n'a aucun fondement physique.

Wurzenberger et al. [116] envisagent un modèle un peu plus complet (figure I.12) pour modéliser un lit mobile.

Vapeurs ⟶ 0,22 Vapeurs inertes + 0,56 CO + 0,11 CO_2 + 0,09 CH_4 + 0,02 H_2

Figure I.12
Modèle de Wurzenberger [116]

La constante de craquage et les coefficients stoechiométriques sont calculés à partir de la composition moyenne des gaz donnée par Boroson et al. [94][16]et Rath et Staudinger [93].

Antal [117] (pour la cellulose et la lignine) et Diebold [30] (pour le bois) proposent un modèle associant deux réactions en parallèle (figure I.13), l'une formant des gaz et l'autre des goudrons plus réfractaires au craquage par des réactions de condensation et de décarboxylation[17]. Ce modèle serait une amorce de modélisation des phénomènes de maturation et/ou craquage des goudrons mentionnés plus haut.

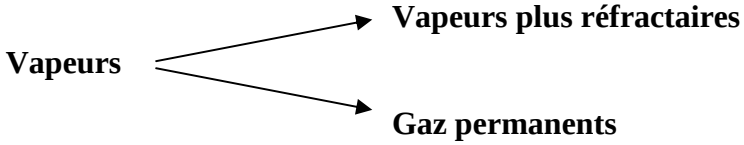


Figure I.13
Schéma de décomposition des vapeurs de pyrolyse d'Antal [117] et Diebold [30]

Morf et al. [92] proposent un modèle un peu plus détaillé, s'inspirant directement de celui proposé par Antal [117] et Diebold [30] pour modéliser les résultats de craquage des vapeurs de pyrolyse. Une première réaction représente la disparition de l'espèce « vapeurs » en gaz; une seconde réaction parallèle produit des composés plus réfractaires et de la suie (figure I.14). Une analyse en chromatographie liquide leur permet de quantifier les goudrons

[16] Boroson et al. [94] étudient le modèle figure I.11 et déterminent une énergie d'activation de 93,4 kJ mol^{-1} et un facteur pré-exponentiel de $9{,}55 \times 10^5$ s^{-1}.

[17] Selon Diebold [30], l'hypothèse d'une seule réaction donnant naissance à des vapeurs plus réfractaires est simplificatrice : elle est la somme d'une série de réaction de condensation et de décarboxylation en compétition avec les réactions de craquage des vapeurs. Ces vapeurs secondaires plus réfractaires n'ont pas forcément une masse molaire plus élevée, elles sont simplement plus difficiles à craquer.

intermédiaires (composés type tars II) et le naphtalène. La cinétique de formation de la suie à partir du naphtalène ayant été déterminée par ailleurs (Jess [97]), ils optimisent les paramètres cinétiques[18]. Cependant, alors que la présence de suie a été expérimentalement observée, leur modèle la prédit mal.

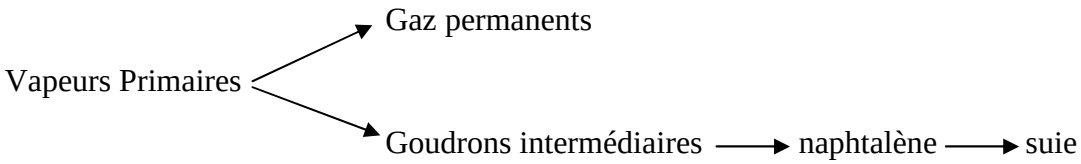


Figure I.14
Schéma de décomposition des vapeurs de pyrolyse de bois selon Morf et al. [92]

Outre cette différence d'approche théorique du phénomène de craquage, d'autres paramètres permettent de classer les publications sur ce thème selon que l'on considère :

- la nature de la biomasse,
- les paramètres de la pyrolyse,
- le réacteur de craquage.

La recherche actuelle porte sur plusieurs types de biomasse : le bois et les résidus d'origine agricoles principalement. Pour recentrer la recherche bibliographique, nous ne considèrerons ici que les articles concernant le bois [30, 48, 92-94, 118-121] et ses composés constitutifs, la cellulose [31, 115, 117] et la lignine [122].

La détermination des constantes de craquage ne peut être menée à bien que si l'on connaît en partie au moins les composés (ou leur classe) qui sont produits au cours de la pyrolyse. La composition des produits varie selon que le chauffage de la biomasse est lent ou rapide.

Rath et Staudinger [93] et Boroson et al. [94] ont réalisé des expériences en condition de pyrolyse lente ; les vitesses de chauffe du bois sont respectivement de 5 - 60 K min^{-1} (en réacteur thermogravimétrique) et de 30 K min^{-1} (en réacteur piston). La biomasse se décompose progressivement lors de la montée en température mais la composition instantanée des huiles varie avec le temps ; Rath et Staudinger [93] distinguent trois classes d'huiles (la première formée vers 300°C, la seconde vers 370°C et la troisième vers 400°C) qui sont craquées successivement, la dernière famille ne se craquant pas. Dans les expériences de Morf et al. [92], la pyrolyse se déroule à 380°C, le bois étant entraîné par une vis sans fin dans un réacteur tubulaire.

Diebold [30] dans un réacteur vortex ou encore Graham et al. [31] dans un "thermovortactor" travaillent à des vitesses de chauffage beaucoup plus importantes, jusqu'à 1000 K s^{-1} tout comme Lédé [48] et Broust [27] en réacteur cyclone. Les huiles qui sont craquées ultérieurement auront une composition constante dans le temps (meilleure homogénéité dans la production des huiles dans les procédés de pyrolyse rapide), ce qui permet une meilleure définition des concentrations d'entrée du craqueur.

[18] Pour la production de gaz, Morf et al. [92] déterminent une énergie d'activation de 76,6 kJ mol^{-1}, et un facteur pré-exponentiel de $4{,}0 \times 10^4$ s^{-1}. Pour l'apparition de goudrons intermédiaires et la formation de naphtalène, les paramètres d'Arrhenius optimisés sont 136 kJ mol^{-1}, $1{,}0 \times 10^4$ s^{-1} et 100 kJ mol^{-1}, $1{,}0 \times 10^7$ s^{-1}.

Fagbemi et al. [120] observent une production maximale de goudrons à 500°C, alors que Rath et Staudinger [93] situent la concentration maximale en goudrons vers 370°C. Ils insistent bien sur le fait que le craquage des goudrons dépend de leur température de formation : les goudrons produits à plus basse température (300-400°C) en pyrolyse lente et maintenus plus ou moins longtemps à ces températures seront de nature différente de ceux produits par pyrolyse rapide.

La figure I.15 recense les principales études menées sur le craquage thermique de vapeurs de biomasse : on a représenté les constantes de craquage dans un diagramme d'Arrhenius[19] pour une meilleure comparaison. Les droites sont limitées aux domaines des températures de travail des différents auteurs. Cette dispersion n'empêche cependant pas de discerner de grands ensembles :

- Les procédés de production d'huiles par pyrolyse lente (thermogravimétrie, four tournant) sont situés plutôt dans la partie inférieure gauche. Ils ont abouti à des constantes de craquage plus faibles que les procédés de pyrolyse rapide. Cette distinction dans la nature des huiles justifierait un comportement différent lors de leur craquage.
- Les auteurs qui ont étudié les réactions de pyrolyse et de craquage au sein d'un même réacteur dans des conditions de pyrolyse plus rapide se situent plutôt dans la partie supérieure droite de la représentation I.15 (cyclone de Lédé [48] et Broust [27], lit fluidisé de Kosstrin [118] ou Liden et al. [119]). Dans cette configuration, la concentration initiale en goudrons n'est pas précisément connue. La détermination des constantes de craquage repose sur des modèles de décomposition des grains de biomasse, elle suppose aussi de connaître l'hydrodynamique du réacteur, les températures et les temps de séjour des particules solides et des gaz.
- Certains auteurs travaillent sous atmosphère réactive, c'est le cas de Lédé [48], d'Antal [117] et de Diebold [30] sous vapeur d'eau. Liden et al. [119] et Kosstrin [118] recyclent une partie de ces gaz de réactions comme gaz de fluidisation. La cinétique de craquage pourrait ainsi être augmentée comme l'a observé Soulignac [123] en recyclant les gaz produits par pyrolyse en réacteur cyclone.

Lorsque le craquage et la pyrolyse sont séparés, le réacteur le plus souvent utilisé pour étudier le craquage est un réacteur piston [30, 31, 92-94, 117]. Le réacteur piston, de conception simple, comporte cependant un certain nombre d'inconvénients pour la détermination de constantes cinétiques :

- La dispersion radiale du gaz (due au régime d'écoulement souvent laminaire) implique une mauvaise définition du temps de séjour des gaz dans le réacteur ; cette dispersion est aussi valable pour la température. Rath et Staudinger [93] ne négligent pas ce phénomène. Ils ont en effet effectué des expériences pour déterminer la distribution des temps de séjour du tube de craquage.
- Il existe un gradient de température important le long de l'axe du tube. Celui-ci est souvent placé dans un four qui ne peut pas fournir une température homogène sur toute sa longueur. Morf et al. [92] et Rath et Staudinger [93] prennent en compte cette distribution axiale des températures et l'intègrent dans la modélisation. Les gradients de température peuvent aussi être dus à des enthalpies de réactions très fortes si les espèces réactives ne sont pas diluées.

[19] Les détails sont rassemblés dans l'annexe II.

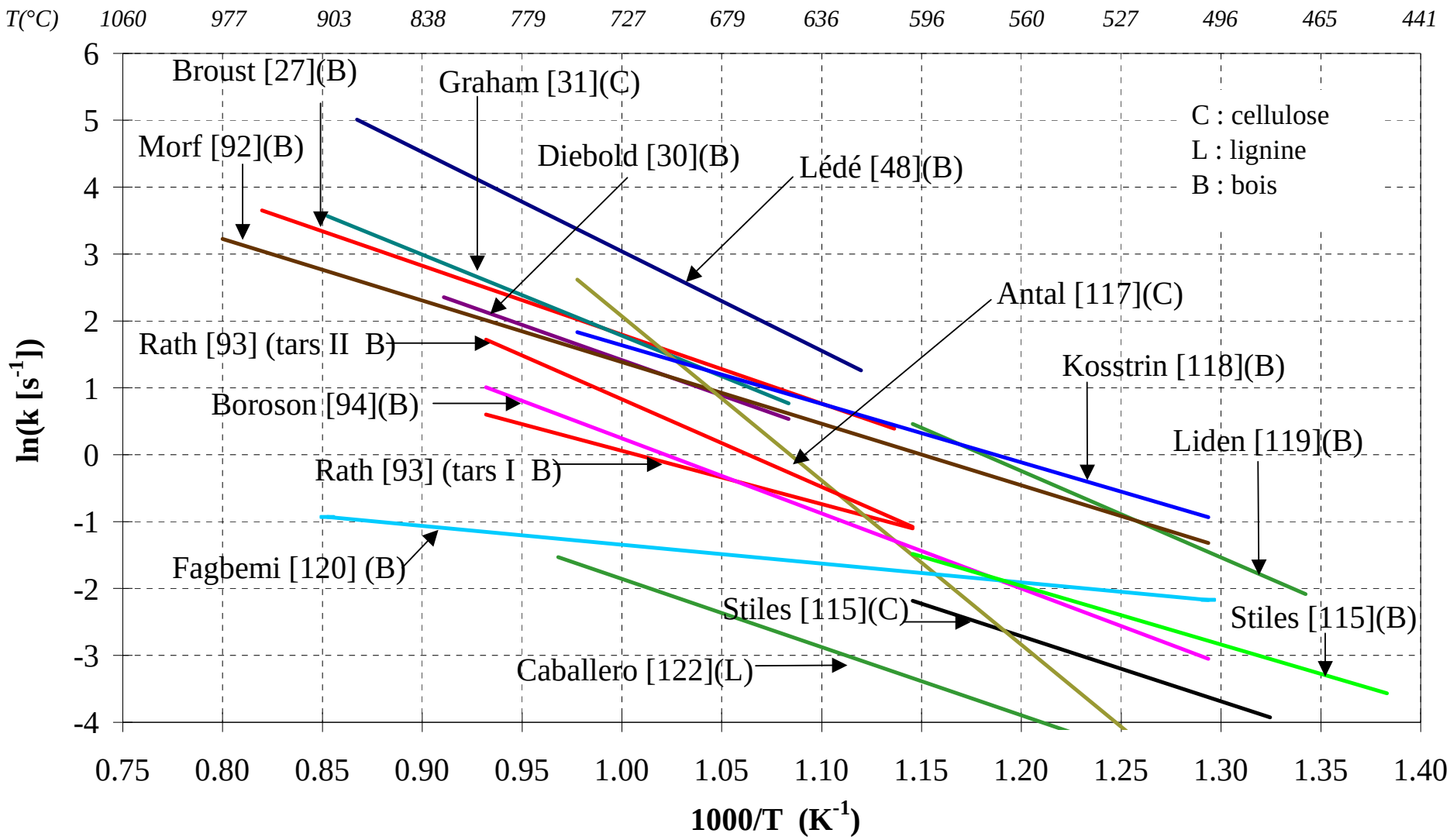


Figure I.15 Diagramme d'Arrhenius de la constante apparente de craquage des vapeurs (1er ordre) en fonction de la température

– Lorsque les deux réactions sont découplées - un premier réacteur de production de vapeurs et un second de craquage -, les deux réacteurs opérant souvent à des températures différentes, les gaz et les vapeurs issues du réacteur de pyrolyse ne se mettent pas immédiatement à la température du tube de craquage. Il y a donc une mise en régime à la fois thermique et hydrodynamique, phénomènes qui se superposent aux problèmes précédents. Il est donc difficile de définir **une** température de craquage dans un réacteur piston.

Ainsi, la majorité des auteurs se situe dans une gamme d'énergie d'activation de 50 à 120 kJ mol^{-1} et des facteurs pré-exponentiels de 3×10^3 à 6×10^7 s^{-1}. Cela résulte au final à des rapports sur les constantes de craquage de 100. Cela est dû à l'effet de compensation entre E_a et k_0 ; il existe donc plusieurs couples donnant des constantes proches, comme c'est le cas pour la pyrolyse [124].

I.4.2.2 Craquage de composés modèles

Les vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse sont un mélange complexe. Déterminer des cinétiques individuelles nécessite donc une identification complète des composés constitutifs, or cela n'est actuellement pas possible (le plus souvent, on identifie 70 % des produits). C'est pourquoi, on peut recommander l'utilisation de composés modèles pour simuler le comportement des goudrons. Il est cependant difficile de préciser les critères de choix de ces composés :

- composé le plus abondant dans les vapeurs, ou représentant la famille chimique majoritaire,
- composé ayant la cinétique de craquage la plus limitante,
- composé ayant une vitesse de craquage proche de celle de vapeurs de biomasse réelles.

Ce choix est très complexe car ce composé doit être « modèle » sur un vaste domaine de température (600-1100°C au moins). L'évaporation de ce composé peut l'altérer (réaction de polymérisation dès 300°C) ; de même, la formation et le craquage des aérosols peuvent être des facteurs limitants. Mélangés, ces composés ne présentent certainement pas le même comportement que pris séparément. Aura-t-on au sein d'un réacteur de craquage de laboratoire une composition représentative de vapeurs de biomasse réelle ? Certes pour une meilleure compréhension des mécanismes de craquage et de maturation, le passage par ces composés est très utile.

Reprenant la méthodologie d'étude proposée par Evans et Milne [84], Marsh et al. [125] étudient la pyrolyse du catéchol (ortho-dihydrobenzène), composé modèle souvent utilisé pour représenter les vapeurs dérivées de la pyrolyse de la lignine ou contenues dans la fumée de tabac. Il est vaporisé puis pyrolysé en réacteur tubulaire pour des températures comprises entre 700 et 1000°C et des temps de séjour variant de 0,4 à 1 s. Vers 900°C, plus de 20 % du catéchol est transformé en polyaromatiques qu'ils regroupent en 8 classes. Les conclusions rapportées par Evans et Milne [84] sur l'évolution de la composition des vapeurs de pyrolyse du bois sont à nouveau vérifiées avec le catéchol : les vapeurs sont à la fois craquées et subissent une maturation ; les composés aromatiques à deux ou trois cycles sont des intermédiaires dans la formation des espèces polycycliques (PAH).

L'hypothèse souvent avancée que les vapeurs se craquent en CO, H_2 et hydrocarbures légers est vraie si l'on considère les vapeurs primaires, mais pas pour les vapeurs tertiaires [84]. Ledesma et al. [126, 127] proposent de modéliser l'apparition des composés aromatiques (dérivés de la pyrolyse du catéchol) par une cinétique du 1er ordre et déterminent ainsi des paramètres d'Arrhenius pour chaque classe : $7{,}9 \times 10^{9}$ s^{-1} et 203 kJ mol^{-1} pour les composés à 2 cycles, et $7{,}9 \times 10^{23}$ s^{-1} et 536 kJ mol^{-1} pour les composés à 6 cycles (valeurs extrêmes). Ces valeurs sont très éloignées de celles mentionnées en I.4.2.1 pour un comportement global des vapeurs de pyrolyse. L'apparition et le rôle des gaz issus de la décomposition du catéchol (C_1 à C_6, CO et H_2) (Wornat et al. [128]) est plus complexe : l'élimination d'une molécule CO serait par exemple à l'origine de réactions de repolymérisation.

Lédé et Mercadier [129] démontrent que l'acide isocyanurique peut être utilisé comme composé modèle pour l'étude du craquage de vapeurs de pyrolyse de biomasse, les constantes de craquage étant comparables à celles obtenue dans le réacteur cyclone [48].

Taralas et al. [130] ont choisi le toluène comme composé modèle des goudrons. Ils modélisent son craquage en réacteur piston entre 700 et 950°C, en présence du mélange $\{N_2+H_2O+O_2\}$ ou bien $\{N_2+H_2O+H_2\}$. Ils comparent leurs données expérimentales aux simulations réalisées avec une combinaison de réactions moléculaires d'ordre 1. Même si la quantité de benzène diminue fortement pour des températures supérieures à 800°C, comme observé au cours du craquage de vapeurs de pyrolyse de biomasse, les énergies d'activation déterminées (respectivement 356 et 250 kJ mol^{-1}) sont très éloignées de celles couramment citées pour le craquage des vapeurs de biomasse (E_a de l'ordre de 50-120 kJ mol^{-1}).

De même Bruinsma et al. [131, 132] donnent un catalogue de paramètres cinétiques du 1er ordre représentant le craquage de composés aromatiques. Les énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels sont 2 à 3 fois supérieurs à ceux recensés pour les vapeurs de biomasse réelle. Le domaine de température où elles sont proches des vapeurs ex-biomasse est restreint (100°C au plus) ; de plus elles représentent très mal le craquage de ces vapeurs à haute température, où elles se craquent 10^3 à 10^4 fois plus rapidement.

Ainsi l'étude de vapeurs de biomasses réelles reste indispensable pour la compréhension de leur comportement thermique global. Nous préférons donc utiliser le terme de composé modèle de la biomasse pour parler de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine.

I.4.3 **Craquage catalytique**

L'utilisation des gaz produits dans les procédés de pyrolyse-gazéification de la biomasse à des fins de synthèse chimique ou de production d'hydrogène nécessite souvent une purification complémentaire à celle obtenue après simple craquage thermique. Le craquage thermique pur s'impose cependant, en ce sens que le couplage direct réacteur de pyrolyse-gazéification avec un réacteur catalytique diminuerait l'efficacité du catalyseur, empoisonné par des concentrations importantes de goudrons.

Il s'agit en particulier d'éliminer les composés organiques condensables, mais aussi des impuretés telles que le méthane, les composés nitrés (NO_x) et soufrés (SO_x) mais aussi des

acides corrosifs (H_2S, HCN), qui peuvent affecter l'usage du gaz de synthèse ou détériorer les matériaux en amont (cokage de la paroi des réacteurs, désactivation des catalyseurs, …).

Les conditions que le catalyseur doit remplir, quelque soit son utilisation envisagée[20] sont les suivantes :

- une très grande efficacité dans la conversion des goudrons,
- une production d'un gaz ayant une proportion H_2/CO proche de 2 (c'est-à-dire utilisable en synthèse chimique),
- une durée de vie importante (résistance au cokage),
- une régénération facile,
- un coût modéré,
- *et* si le gaz final est employé en tant que gaz de synthèse, le catalyseur doit pouvoir réformer le méthane[21].

Les catalyseurs utilisés peuvent être classés en deux groupes :

- on parle de catalyseur « primaire » ou de méthode in-situ lorsque le catalyseur est mélangé directement à la biomasse dans le réacteur de gazéification (procédé mis en œuvre à Värnamô [57]). L'objectif est principalement de craquer les goudrons. Ils doivent être actifs dans les conditions de température et de pression du gazéifieur. Ces catalyseurs ont peu d'effet sur la conversion du méthane et des hydrocarbures légers en C_2 ou C_3 [133]. Jusqu'à présent, ils devaient être peu chers car ils n'étaient pas régénérables, mais des procédés développés actuellement proposent une nouvelle gamme de catalyseurs (procédés FICFB de Güssing [134]) qui peuvent être régénérés facilement.
- le deuxième groupe de catalyseurs regroupe les catalyseurs placés dans un réacteur en aval du gazéifieur. On peut ainsi travailler dans des conditions différentes de celles du gazéifieur. Outre le craquage des vapeurs, ils doivent aussi permettre le reformage des hydrocarbures légers.

Les réactions catalytiques principales mettant en jeu les goudrons C_nH_m sont données dans le tableau I.11 :

Reformage à la vapeur	$C_nH_m + n\ H_2O \rightarrow n\ CO + (n+m/2)\ H_2$
Reformage au CO_2	$C_nH_m + n\ CO_2 \rightarrow 2n\ CO + m/2\ H_2$
Hydro-craquage *ou* Hydro-reformage	$C_nH_m + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2 + ... + coke$
Réaction Water-Gas-Shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Tableau I.11
Conversion catalytique des goudrons

[20] Ceci reste valable pour le craquage catalytique, le reformage et la conversion shift (Water-Gas-Shift).
[21] Si le catalyseur utilisé pour craquer les goudrons n'est pas efficace, on envisagera une unité spécifique de reformage du méthane et une autre d'ajustement du rapport H_2/CO favorable à la synthèse chimique souhaitée.

I.4.3.1 Catalyseurs minéraux

Ce sont des solides homogènes peu chers et disponibles dans la nature. Ils sont le plus souvent utilisables directement après un simple traitement thermique.

- Les roches calcinées contiennent des oxydes métaux alcalino-terreux (groupe 2A de la classification périodique des éléments). Les formes non calcinées sont la craie ($CaCO_3$), le carbonate de magnésium ($MgCO_3$) et la dolomite ou dolomie ($CaCO_3$-$MgCO_3$). On ne connaît pas précisément leur mode d'action, mais les réactions qu'ils catalysent englobent celles mentionnée tableau I.11. La littérature est abondante [85, 133, 135] ; mentionnons simplement quelques exemples précis de cette activité catalytique.

  Donnot et al. [136, 137] comparent plusieurs types de catalyseurs. La dolomite présente une meilleure activité que le charbon ou la silice, permettant de décomposer 98 % de goudrons à 800°C avec un temps de séjour de 2 s. Simell et al. [138] rapprochent aussi cette activité catalytique élevée à la présence d'alcalins (Na, K), et de métaux tels que le fer (sous forme Fe_2O_3), l'aluminium (sous forme Al_2O_3). Orio et al. [139] étudient le craquage des goudrons dans un lit fixe de dolomite (780-920°C, temps de passage de 0,3 s environ) placé en aval d'un lit fluidisé de gazéification de pin à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Ils utilisent quatre dolomites commerciales et attribuent une hausse de la quantité de gaz produite (jusqu'à 20 vol% en plus sans changer sa composition) au contenu plus élevé en Fe_2O_3 des dolomites de Norte et Chiles comparé à celles de Malaga ou Sevilla. Ils atteignent 97 % de conversion en vapeurs dans le meilleur des cas. Delgado et al [140] avaient déjà mis en évidence les propriétés catalytiques des magnésites et calcites, atteignant même 99 % de conversion à 840°C.

  Vassilatos et al. [141] puis Myrén et al. [142] ont mis en évidence l'avantage d'utiliser un catalyseur combiné silice-dolomite dans le traitement des effluents de gazéifieur. Les vapeurs condensables sont produites dans un premier réacteur, on ajoute ensuite de la vapeur d'eau et on envoie le mélange dans un craqueur catalytique (800-900°C). En effet, si les vapeurs subissent un simple traitement thermique, les concentrations en naphtalène et benzène augmentent (phénomènes de craquage **et** de maturation en l'absence de catalyseur), alors qu'en utilisant ce catalyseur, la quantité totale de goudrons diminue tout comme la concentration en naphtalène.

  Corella et al. [143] et Gil et al. [99] constatent cependant que l'utilisation d'un second lit en aval du premier est plus efficace qu'une utilisation in-situ de la dolomite, atteignant des conversions de 95 % au plus. La concentration minimale en goudrons en sortie du réacteur de craquage est de 1,2 g Nm^{-3}.

  Une pression partielle en CO_2 trop élevée (quand elle est supérieure à la pression de l'équilibre de décomposition du carbonate) ou un dépôt de coke sur le catalyseur le désactive. Cependant, la présence de vapeur d'eau ou l'injection d'air permettent de gazéifier une partie du coke déposé, allongeant la durée de vie du catalyseur. Le plus grand inconvénient de ces matériaux est leur fragilité ; en lit fluidisé, ils s'érodent rapidement (attrition). Mais leur faible coût permet de les remplacer facilement.

La complexité des phénomènes mis en jeu incite souvent les auteurs à travailler avec des composés modèles, pour mieux comprendre le rôle des catalyseurs. Ainsi Alden et al. [144] et Lammers et al. [145] étudient le craquage du naphtalène sur lit de dolomite calcinée, Simell et al. [146] utilisent du benzène, Taralas et al. [147] du cyclohexane. Ils déterminent des énergies d'activation apparentes comprises entre 150 et 200 kJ mol^{-1} : ces valeurs sont élevées. En effet, plus l'énergie d'activation du catalyseur est faible, meilleure sera son efficacité.

- L'olivine peut être représenté par la formule $(Mg, Fe)_2SiO_4$ [148]. Les ions magnésium et fer sont situés dans le réseau tétraédrique du silicate. L'activité catalytique est due à la magnésite (MgO) et à l'oxyde fer III (Fe_2O_3), qui est présent à hauteur de 7 % massique dans l'olivine contre environ 0,6 % dans la dolomite. Cependant ce catalyseur est moins sujet à l'attrition que la dolomite ; sa dureté mécanique est comparable à celle du sable, même à haute température. Ainsi il est adapté à une utilisation en lit fluidisé. Son activité est cependant plus faible qu'avec la dolomite pour Rapagna et al. [149]. A 750°C en lit fluidisé et sous vapeur d'eau (gazéification de coques d'amandes, ratio eau/biomasse de 1), l'olivine permet de réduire la quantité de goudrons de 43 à 2,4 g Nm^{-3} contre 0,6 g Nm^{-3} pour la dolomite. Corella et al. [150] font le même constat en gazéification du pin mélangé à des résidus d'olive sous air dans un lit fluidisé et dans un lit entraîné, atteignant 1,5 g Nm^{-3} avec la dolomite et 2,1 g Nm^{-3} avec l'olivine. Mais avec l'olivine, on recueille moins de particules dites « fines » en sortie de réacteur, son attrition est moindre. L'équipe du professeur A. Kiennemann à Strasbourg (Courson et al. [151, 152]) a déposé du nickel sur l'olivine, augmentant encore son activité vis à vis du reformage du méthane au CO_2 et à la vapeur d'eau. C'est aussi cette olivine (contenant 3,7 % de NiO) qui est utilisée dans le procédé FICFB de Güssing [153, 154] : la concentration en goudrons en sortie de réacteur (lit entraîné) est de 1,2 g Nm^{-3} pour une température de gazéification de 850°C et un ratio vapeur d'eau / biomasse de 0,6. Ptasinski et al. [155] constatent qu'une olivine prétraitée à 900°C sous air permet d'oxyder le fer, augmentant ainsi la conversion du naphtalène.

- Les argiles peuvent aussi être utilisées comme catalyseur, telles la kaolinite (53 % SiO_2, 43 % Al_2O_3, le reste étant composé d'oxydes de fer, de magnésium, calcium et potassium) et la montmorillonnite (66 % SiO_2, 20 % Al_2O_3, 5 % MgO, 5 % Fe_2O_3 et 3 % de CaO). Wen et Cain [156] et Adjaye et Bakshi [157] attribuent cette activité à la présence de sites catalytiques acides. Celle-ci est cependant plus faible que celle de la dolomite ou de l'olivine. De plus vers 800-850°C, elles perdent leur structure poreuse donc une très grande partie de leur activité.

- Les oxydes de fer, principalement l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4), catalysent la destruction des goudrons [158]. Une fois réduis, leur activité est encore plus importante. Le fer catalyse en effet la plupart des réactions de décomposition des gaz ainsi que les réactions entre les composés gazeux (H_2, CO, CO_2, H_2O), comme la réaction de Water-Gas-Shift. La présence d'hydrogène permet de ralentir la désactivation du catalyseur due au dépôt de coke. Pour Simell et al. [138] ils présentent la même activité que la dolomite. Pour Tamhankar et al. [158], ces catalyseurs ont une grande sélectivité envers la formation de méthane.

I.4.3.2 Catalyseurs de synthèse

- Le charbon lui-même produit au cours de la pyrolyse constitue aussi un catalyseur de craquage des goudrons [136, 159]. La formation de coke bouche ses pores et diminue la surface active, mais le charbon peut aussi disparaître en étant gazéifié ou réformé en présence de vapeur d'eau ou de CO_2. Ainsi un apport extérieur continu de catalyseur s'impose. Zansi et al. [160] montrent que le charbon produit en pyrolyse rapide est plus réactif.

- Les catalyseurs utilisés traditionnellement dans l'industrie pétrolière (zéolites des procédés Fluid Catalytic Cracking) ont l'avantage d'être bien connus et peu chers. Herguido et al. [161] et Gil et al. [162] arrivent à réduire la concentration en goudrons de 78 à 9 g Nm^{-3}.

- Les métaux alcalins sont présents naturellement dans la biomasse (K et Na surtout). Après gazéification, on les retrouve dans les cendres à hauteur de 1 à 2 % [133]. Elles sont composées principalement de CaO (44,3 %), MgO (15 %) et K_2O (14,3 %). Ces cendres peuvent être utilisées directement (c'est une façon de les valoriser), ou alors sous la forme carbonate du métal alcalin supportée ou non. Ainsi, avant d'introduire la biomasse dans le réacteur, on mélange ces cendres à la biomasse, à sec ou par imprégnation. Cependant on les récupère difficilement après réaction. Padban [163] conclue que le potassium favorise la décomposition des polymères de cellulose. Baker et Mudge [164] observent que la gazéification (en lit fluidisé à 750°C, avec un rapport eau/biomasse de 1) du bois imprégné de K_2CO_3 (17 %) favorise le craquage des goudrons, la production d'hydrogène et la conversion du méthane (fractions passant respectivement de 43 et 9 vol% en gazéification « pure » à 52 et 3 vol% en présence de catalyseur). Un des facteurs limitant l'utilisation de ces catalyseurs est leur stabilité thermique : vers 900°C ils perdent leur activité car ils s'agglomèrent et fondent. La littérature est abondante sur ce type de catalyseur, mais encore une fois on ne distingue pas leur effet sur la pyrolyse de la biomasse de celui sur le craquage des vapeurs, ce qui rend les différents résultats difficilement comparables.

- Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium (Al_2O_3) partiellement hydroxylés ayant des sites basiques et acides actifs. Selon Simell et al. [138], elles sont aussi actives que la dolomite mais se cockeraient plus rapidement.

- Les métaux de transition constituent des catalyseurs de reformage à la vapeur et au CO_2 du méthane et des goudrons. Le nickel supporté sur alumine possède le rapport qualité (taux de conversion) – prix le plus avantageux comparé au platine, ruthénium et rhodium. Ces catalyseurs sont composés de l'élément nickel (site actif sous forme NiO - qui représente entre 10 et 25 % en masse du catalyseur), d'un support assurant sa stabilité mécanique (diminution de l'attrition), et d'un promoteur tel qu'un métal alcalin pour augmenter leur efficacité. La désactivation du catalyseur peut être due :
    - à son attrition (particulièrement importante en lit fluidisé, c'est pourquoi on utilise ces catalyseurs souvent en lit fixe),
    - au coke déposé qui diminue la surface active,
    - à l'adsorption de H_2S (présent entre 20 et 200 ppm dans les gaz de gazogène selon Engelen et al. [165]).

Simell et al. [146, 166] du VTT ont recherché un catalyseur capable de purifier les gaz (élimination des goudrons et de l'ammoniac) en sortie de gazéifieur. Leur étude s'est appuyée sur un catalyseur monolithique en nickel déposé sur de l'alumine. Sous 5 bars et 900°C, un temps de séjour d'environ 1 s est nécessaire pour craquer quasi totalement les goudrons et convertir 80 % de l'ammoniac (ces conditions opératoires évitent un dépôt de coke ainsi qu'une désactivation du catalyseur en présence de H_2S).
Aznar et al. [167] ont étudié un catalyseur au nickel placé dans un lit fixe (température de gaz de 750°C, temps de passage de 0,1 s) : les concentrations en goudrons sont de 4 mg Nm^{-3} en aval du gazogène, et la fraction de méthane de 0,5 vol%. Baker et al. [168] utilisent aussi un catalyseur de nickel supporté (tableau I.12) : à basse température (550°C), ils favorisent la production de méthane ; à plus haute température (750°C) et avec un rapport eau/biomasse double, ils obtiennent un gaz de composition proche de celle d'un gaz de synthèse (H_2/CO de l'ordre de 1,9). Tant que le catalyseur est resté actif, toutes les vapeurs ont été craquées.

Température du gazogène (°C)	550	755
Température du catalyseur (°C)	555	750
Rapport eau-biomasse (kg/kg)	0,33	0,7
H_2 (vol%)	29,5	53,1
CO (vol%)	10,8	28,3
CO_2 (vol%)	34,3	15,5
CH_4 (vol%)	25,5	3,1

Tableau I.12
Composition en sortie d'un réacteur catalytique de nickel [168]

Marquevich et al. [169, 170] ont essayé de maximiser la production d'hydrogène par vaporeformage catalytique (nickel utilisé pour le vaporeformage industriel du naphta) d'huile de tournesol et de composés modèles d'huiles de pyrolyse. Cette façon de procéder permet une meilleure connaissance des produits de réaction qu'en travaillant directement sur les gaz de gazéification. Les composés oxygénés (acide acétique, crésol, dibenzylether) peuvent être convertis totalement en gaz au dessus de 650°C. Pour les sucres (xylose, glucose), des rapports H_2O/C de 30, des températures et des temps de séjour élevés sont nécessaires pour tout convertir et gazéifier le coke déposé sur le catalyseur. Avec une procédure similaire, Coll et al. [171] ont déterminé des constantes apparentes de vaporeformage du benzène, toluène, naphtalène, anthracène et pyrène.
Olivares et al. [172] montrent que l'activité des catalyseurs au nickel est 8 à 10 fois plus grande que celle de la dolomite calcinée, cependant ils se désactivent plus rapidement.

Ces études portant sur le craquage catalytique permettent de dégager des grandes tendances pour la conversion des goudrons. L'influence du type de goudrons produits au cours de la conversion de la biomasse, du dosage du catalyseur, de la température, du temps de séjour et des rapports réactif oxydant/goudrons devra être confirmée, une fois le système catalytique choisi, par des études plus précises pour déterminer la composition des effluents gazeux (concentration en gaz, goudrons et suies).

I.4.4 **Filtration à chaud**

La première étape de nettoyage des gaz issus des réacteurs de gazéification permet de séparer les particules solides du gaz chaud. Un traitement du gaz à l'aide de cyclones ou de filtres électrostatiques est souvent mis en oeuvre. La filtration des particules (aérosols ou suie entre 0,5 μm et 100 μm) sur filtres poreux métalliques ou céramiques (en silice ou en alumine) ou sur des filtres à manches est aussi possible, mais nécessite un nettoyage régulier par jets d'air à contre-courant.
Si un refroidissement ultérieur des gaz est envisagé, cela évitera que les particules collent et bouchent le système. Utilisés à froid, les filtres permettent de condenser les goudrons et de retenir les aérosols et les suies. Cependant la couche de liquide déposée sur les filtres les rend mécaniquement fragiles [85]. Notons que cette première étape est semblable à celle décrite au paragraphe précédent pour récupérer et échantillonner les vapeurs.
Les métaux alcalins (Na, K) à l'état de vapeurs à 700°C risquent de se déposer sur les surfaces froides en aval et de les corroder. Ils sont éliminés par des filtres électrostatiques, par passage des gaz sur un lit de bauxite activée ou bien par des procédés humides.

I.4.5 **Lavage des gaz**

Le benzène et le toluène contenus dans les gaz ne sont pas des composés très gênants pour les applications ultérieures. Le gaz naturel en contient aussi, et leur comportement a été largement étudié. Par contre, les phénols et crésols sont des composés acides et corrosifs qu'il s'agit d'éliminer des gaz.
Parmi les technologies humides, on distingue :

- les tours de lavage (scrubbing-unit à l'eau ou à la chaux) : placées après le cyclone et les filtres, elles permettent de condenser les vapeurs ayant les masses molaires les plus élevées. Pour éliminer les aérosols des goudrons, on utilise l'effet Venturi qui permet de fournir un gaz avec des concentrations très faibles en particules (solides et gouttelettes de goudrons). Les tours de lavage permettent d'atteindre des taux d'élimination des goudrons de 60 %. Les technologies associant un Venturi et un dévésiculeur permettent d'éliminer 99 % des composés organiques condensables.
  Le procédé de Güssing utilise un méthylester de colza pour laver les gaz [134, 153], qui montre d'excellentes propriétés d'absorption des goudrons (de quelques g Nm^{-3} en sortie du gazéifieur, à 10-40 mg Nm^{-3} en sortie du scrubber). ECN (Pays Bas) a développé le procédé Olga [173] comprenant une tour de lavage et une unité de régénération de l'huile de lavage. Développé pour un gazogène produisant 20 g Nm^{-3}, on atteint en sortie une température de condensation du gaz de -15°C (c'est-à-dire qu'au dessus de cette température, aucun produit ne se condense) et les spécifications des turbines à gaz.
- les coalesceurs : ils utilisent la force centrifuge pour faire coalescer les gouttes de brouillard.
- les précipitateurs électrostatiques humides : il s'agit d'épurer les gaz des particules solides et des aérosols. Ils peuvent atteindre un rendement de 99 % pour des particules de 0,5 μm.

Les premiers gazogènes couplés à des unités de lavage humide étaient très rentables, mais pas acceptables pour l'environnement : le problème principal résidait dans le traitement des eaux de lavage qui n'est pas compatible avec celui pratiqué dans des stations d'épurations urbaines.

Le mélange eau-goudrons constitue une émulsion. Après décantation, on obtient une phase aqueuse (eau, acides organiques, aldéhydes et phénols) et une phase plus lourde d'huiles. Il contient aussi d'autres polluants tels l'ammoniac et les métaux lourds. On pourrait les brûler ou les réinjecter dans le gazéifieur, mais en répétant cette procédure d'exposition des goudrons aux conditions sévères de la gazéification, on risque de former des goudrons tertiaires très réfractaires. Des procédés d'oxydation et d'adsorption humide sur charbon actif sont à l'étude pour permettre un traitement biologique classique à posteriori. Cependant le problème de la récupération des métaux lourds reste posé.

I.5 Comparaison des méthodes de purification

Le choix de la méthode de purification des gaz doit se faire selon les critères suivants :

- l'utilisation envisagée (électricité, synthèse chimique, pile à combustible), qui va imposer ses contraintes de pureté,
- le bilan énergétique global du procédé (contrainte économique).

L'utilisation du gaz dans des appareils à combustion interne et pour la synthèse de méthanol requiert un refroidissement préalable. Ainsi des opérations de nettoyage des gaz à froid (tour de lavage) sont appropriées. Cependant des raisons économiques et techniques (efficacité thermique, émissions dans l'environnement, traitement des effluents chargés de goudrons) justifient l'emploi de méthodes de craquage et/ou reformage catalytique ou non à haute température avant refroidissement. Evidement, ces procédés nécessitent de faibles quantités de particules (de suie par exemple) car elles risquent de désactiver les catalyseurs ou de provoquer l'érosion des matériaux des compresseurs. L'efficacité des cyclones gaz-solide et des filtres à chaud est donc un point clé. Ainsi on en revient encore à des méthodes « à chaud » qui sont elles aussi idéales pour les turbines à gaz qui détendent un gaz chaud, propre et sous pression.

Cependant, des procédés de lavage tout à fait viables, avec des composés organiques régénérables [153, 173], sont en développement.

Une fois que le gaz a été purifié, il s'agit de le conditionner avant de l'utiliser comme gaz de synthèse (rapport molaire H_2/CO supérieur à deux). Des réacteurs de reformage du méthane et de réaction Water-Gas-Shift permettent d'ajuster le rapport H_2/CO.

La pression à laquelle ont fait fonctionner le procédé est aussi à optimiser. En effet, une utilisation du gaz pour une synthèse Fisher Tropsch requiert des pressions de l'ordre 10 à 25 bars sous 200 à 350°C sur des catalyseurs à base de fer et de cobalt. Faut-il dans ce cas gazéifier la biomasse sous pression ou comprimer le gaz après la chaîne de purification ? Il s'agit d'optimiser énergétiquement les températures et pressions de l'ensemble du procédé, du réacteur de conversion de la biomasse au réacteur final de synthèse en passant par les procédés d'épuration et de conditionnement.

I.6 Conclusion – Choix d'un réacteur d'étude du craquage des vapeurs condensables

Cette brève revue bibliographique a permis de rassembler les principales méthodes de purification des vapeurs condensables issues des procédés de pyrolyse-gazéification de la biomasse : des procédés physiques (lavage, filtration) et des procédés chimiques (craquage thermique et catalytique).

Néanmoins, lors du développement d'un projet, selon la (ou les) méthode(s) de purification envisagée(s), des tests complémentaires devront être faits sur les gaz du réacteur de pyrolyse ou du gazogène installé pour s'assurer de l'élimination totale des goudrons (du moins sous les seuils de tolérance des appareils en aval).

Les études de craquage de composés modèles de vapeurs de gazéifieur font progresser la compréhension des phénomènes de maturation et de craquage des goudrons et mettent en évidence l'influence de la vapeur d'eau, du CO_2 ou de l'hydrogène sur la réactivité du mélange. Mais il est important d'étudier le comportement global de ces vapeurs car le mélange de vapeurs à craquer est très complexe. La maîtrise du craquage individuel de chaque espèce ne permet pas une extrapolation directe au mélange.

Des tendances générales sur la concentration et la composition des goudrons ont été rappelées et le rôle important du couple température-temps de séjour des vapeurs condensables au sein des réacteurs souligné. Cela a donné naissance à de nombreuses études des cinétiques de craquage des vapeurs dont les résultats restent assez éloignés les uns des autres. Nous attribuons principalement ces écarts à une procédure expérimentale trop complexe :

- les vapeurs sont produites dans des conditions de pyrolyse différentes (lente ou rapide),
- l'étude de la pyrolyse de la biomasse et du craquage des vapeurs se fait souvent au sein du même réacteur, nécessitant l'élaboration de modèles pour rendre compte des différents phénomènes en jeu[22].
- Pour ceux qui séparent dans l'espace les deux réactions, le réacteur de craquage tubulaire utilisé est certes de conception très simple mais pas suffisamment caractérisé en terme de température et de temps de séjour des gaz.

Le réacteur tubulaire est souvent utilisé en régime laminaire, ainsi, des gradients de vitesse et de température radiaux ne permettent pas de calculer facilement le temps de séjour des gaz.
Le craquage des vapeurs est étudié à des températures supérieures à celle existantes dans le réacteur de pyrolyse de la biomasse. Ainsi, le gaz entrant dans le réacteur tubulaire n'atteint pas directement la température du craqueur (établissement des régimes hydrodynamiques et thermiques). De plus, les fours tubulaires dans lesquels sont placés ces réacteurs présentent des gradients de température axiaux importants (de l'ordre de 100 à 150°C).

Ces inconvénients du réacteur tubulaire ne permettent donc pas de définir aisément une température de craquage et un temps de séjour des gaz (problème de gradients radiaux et axiaux en température et en concentration, de micromélange), rendant les interprétations en terme de constantes cinétiques difficiles.

[22] La détermination d'une constante cinétique est peu aisée si on réalise la pyrolyse et le craquage dans le même réacteur. Il est très difficile de concevoir un réacteur triphasique où toutes les phases ont les mêmes températures et temps de séjour. Seul un modèle des différentes phases en présence permet d'optimiser une constante cinétique de craquage [27, 46, 48, 146].

En théorie, l'utilisation d'un réacteur parfaitement agité dans lequel la température et la composition sont uniformes en tout point permet de s'affranchir des inconvénients du réacteur tubulaire. De plus nous verrons que, pour une température et un temps de séjour donné, un simple bilan de matière permet de déterminer une constante cinétique.
Un tel réacteur doit garantir une agitation mécanique efficace, et ce, pour des gaz à haute température. Le réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux, dans lequel l'agitation est assurée par les jets turbulents du gaz d'entrée satisfait tous ces critères.

Notre démarche consiste à travailler sur des vapeurs de pyrolyse de cellulose, lignine ou de bois : **hypothèse de travail**. Cela est certes plus complexe qu'une étude sur le toluène, le naphtalène ou le phénol mais devrait permettre de proposer plus rapidement des conditions favorisant ou non le craquage thermique de ces vapeurs. En effet, dans l'optique du développement des procédés de pyrolyse rapide de la biomasse maximisant le rendement en huiles, le craquage des vapeurs doit être le plus faible possible. Cette pyrolyse rapide permet de densifier la biomasse à une échelle locale. Les huiles ainsi produites sont mélangées au charbon et ces « slurries » sont gazéifiées dans des unités centralisées : les conditions opératoires favoriseront cette fois ci les cinétiques de craquage des vapeurs.

Les vapeurs de pyrolyse de la biomasse (produite sous atmosphère inerte) sont différentes de celles en sortie de gazogène. Ce sont des vapeurs directement issues de la pyrolyse, c'est-à-dire pas (ou peu) dégradées (de classe primaire), alors que celles issues d'un gazogène y ont séjourné plus ou moins longtemps, en présence d'un agent oxydant en quantité variable. Elles auront donc déjà été partiellement maturées (classe III) et/ou converties en gaz. Ainsi, en étudiant la conversion des vapeurs de pyrolyse de biomasse, on se place dans l'étape qui suit directement le processus de pyrolyse de la biomasse, commun à tous les procédés de conversion, rappelons-le. Il s'agit donc de déterminer les conditions (température, temps de séjour) favorisant ou non leur conversion, selon le type d'application envisagée.

Pour étudier le craquage des vapeurs de pyrolyse de biomasse, nous avons associé deux réacteurs en série :

- un premier réacteur de pyrolyse de la biomasse (i.e. de production de vapeurs condensables),
- un second réacteur où les vapeurs produites dans le premier réacteur sont craquées à plus haute température. Le réacteur de craquage que nous avons choisi d'utiliser est le réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux.

Chapitre II

Un réacteur d'étude du craquage de vapeurs de pyrolyse de biomasse :

le Réacteur Parfaitement Auto-Agité par jets gazeux

David et Matras [174, 175] ont développé un réacteur parfaitement agité (RPA) adapté à l'étude de cinétiques rapides à haute température. Le gaz d'agitation est introduit dans le réacteur par des tuyères, judicieusement placées, qui rendent son écoulement turbulent. Une géométrie donnée des tuyères permet d'assurer une distribution des temps de séjour (DTS) approchant celle d'un RPA idéal [176] (c'est-à-dire que la réponse à une injection de type Dirac est une loi exponentielle). Cela a été validé pour des réacteurs ayant différents volumes (de 10^{-6} à 10^{-3} m^3) et géométries (sphériques, cylindriques) et pour des temps de séjour de quelques fractions de secondes à plusieurs secondes.

Dans le cadre de cette thèse, ce réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA) a été validé expérimentalement pour la détermination de constante de vitesse de craquage de vapeurs de pyrolyse de la biomasse. Ces travaux ont donné lieu à la rédaction d'un article paru en 2005 dans la revue *Chemical Engineering Science (Vol. 60)* [177].

Les avantages du RPAA sont les suivants :

- la température au sein du réacteur est homogène (il est cependant nécessaire de préchauffer les gaz lorsqu'on travaille à haute température),
- les concentrations sont uniformes au sein du réacteur.

Ainsi la détermination de constantes cinétiques est simple et donnée par des équations intégrales et non différentielles comme dans le cas d'un réacteur tubulaire.

Avant de décrire le dimensionnement du RPAA et ses lois de fonctionnement, déterminons l'expression de la constante de craquage dans un RPA.

II.1 Détermination d'une constante de vitesse en réacteur parfaitement agité

II.1.1 Constante de vitesse en régime permanent

Soit un RPA alimenté par un débit volumique constant de gaz Q. On suppose que les espèces réactives (vapeurs condensables) subissent une réaction homogène[23] d'ordre *n* de constante de vitesse k.

$$\textbf{Vapeurs} \longrightarrow \alpha\, \textbf{Gaz} \qquad \text{(II.1)}$$

α est un coefficient stoechiométrique égal au rapport de la masse molaire moyenne des vapeurs entrant dans le réacteur à celle des gaz produits. On considère une réaction très simple, où on exclut (pour le moment) toute réaction de maturation des vapeurs.

[23] Nous supposons que les parois du réacteur sont inactives et négligeons toute conversion hétérogène des vapeurs.

Bilan de matière sur les vapeurs :

En régime permanent, le bilan de matière en vapeurs sur le RPAA s'écrit :

$$F_V^0 - kV_{RPA}\left(C_V^S\right)^n = F_V^S \qquad \text{(II.2)}$$

avec F_V^0 et F_V^S, les flux molaires en vapeurs respectivement à l'entrée et en sortie du RPAA,

C_V^S, la concentration en vapeurs en sortie du RPAA.

Si le milieu réactionnel est dilué, on peut négliger la variation du débit due à la réaction chimique. Le temps de séjour moyen τ, calculé à la température T du réacteur de volume V_{RPA} est :

$$\tau = \frac{V_{RPA}}{Q} \ . \qquad \text{(II.3)}$$

Ainsi on peut exprimer (II.2) en terme de concentrations C_V^0 (en entrée) et C_V^S (en sortie) :

$$C_V^0 - k\tau\left(C_V^S\right)^n = C_V^S \qquad \text{(II.4)}$$

Pour une réaction d'ordre 1, on obtient ainsi :

$$F_V^0 - k\tau F_V^S = F_V^S \qquad \text{(II.5)}$$

et $$C_V^0 - k\tau C_V^S = C_V^S \qquad \text{(II.6)}$$

Le taux de conversion X des vapeurs condensables est défini par :

$$X = 1 - \frac{C_V^S}{C_V^0} \ . \qquad \text{(II.7)}$$

Ainsi la constante de vitesse s'écrit :

$$k = \frac{1}{\tau}\frac{X}{1-X} . \qquad \text{(II.8)}$$

Pour une réaction du 1er ordre, la simple connaissance du temps de séjour et du taux de conversion des vapeurs permet ainsi de calculer la constante cinétique de craquage.

Cette relation (II.7) reste toujours vraie si on écrit le bilan de matière en terme de masse. En effet, nous verrons qu'au cours de nos expériences de pyrolyse de biomasse et de craquage des vapeurs, nous ne mesurons pas des concentrations mais des masses de vapeurs entrantes (m_V^0) et sortantes (m_V^S) du réacteur durant le temps d'expérience t_f (voir paragraphe III.3). Nous supposons qu'en 1ère approximation, la masse molaire des vapeurs $\tilde{M}_{vap}$ est identique en entrée et en sortie du réacteur. Dans ce cas nous supposons qu'il n'y a pas de formation d'autres types de vapeurs.

Ces masses sont reliées aux concentrations par les relations (II.9) :

$$C_V^0 = \frac{m_V^0}{Q\, t_f \tilde{M}_{vap}} \ \text{ et } \ C_V^S = \frac{m_V^S}{Q\, t_f \tilde{M}_{vap}} \qquad \text{(II.9)}$$

En raisonnant en débits massiques des vapeurs en entrée $\dot{M}_V^0$ et en sortie $\dot{M}_V^S$, ce bilan s'écrit donc :

$$\dot{M}_V^0 - k\tau\dot{M}_V^S = \dot{M}_V^S \ , \qquad \text{(II.10)}$$

et le taux de conversion X en vapeurs s'exprime par :

$$X = 1 - \frac{\dot{M}_V^S}{\dot{M}_V^0} = 1 - \frac{m_V^S}{m_V^0} \ . \qquad \text{(II.11)}$$

La constante de vitesse peut donc se calculer pour chaque expérience. En combinant (II.8) et (II.11) on obtient :

$$k = \frac{1}{\tau}\frac{m_V^0 - m_V^S}{m_V^0} . \qquad \text{(II.12)}$$

Bilan de matière sur les gaz :

En régime permanent, pour une réaction d'ordre 1, le bilan de matière en gaz sur le RPAA s'écrit :

$$F_G^0 + \alpha\, k\tau\, F_V^S = F_G^S \qquad \text{(II.13)}$$

avec F_G^0 et F_G^S, les flux molaires en gaz respectivement à l'entrée et en sortie du RPAA,

F_V^S, le flux molaire en vapeurs en sortie du RPAA.

En combinant (II.5) et (II.12), on peut définir la constante de vitesse en fonction du rendement en gaz Y_G, en non plus de la disparition de vapeurs X :

$$k = \frac{1}{\tau}\frac{Y_G}{\alpha - Y_G} \ , \qquad \text{(II.14)}$$

avec le rendement en gaz en sortie du RPAA Y_G égal à :

$$Y_G = \frac{F_G^S - F_G^0}{F_V^0} \ . \qquad \text{(II.15)}$$

A nouveau, la simple connaissance du temps de séjour et du rendement en gaz permettent de calculer la constante cinétique de craquage.

Ce modèle très simple permet d'avoir accès facilement à une constante de craquage des vapeurs en gaz. Cependant mesurer m_V^S n'a de sens que si m_V^S représente une fraction de m_V^0 non convertie en gaz. Si la réaction est plus complexe, m_V^S est la somme de la fraction de m_V^0 non convertie et d'une autre classe de vapeurs formées. Mais cette méthode reste aveugle dans ce cas, ne pouvant distinguer les deux classes de produits.
Néanmoins cette masse globale de vapeurs recueillie en sortie est très importante si on est intéressé par la disparition des vapeurs condensables, c'est-à-dire leur conversion en gaz indépendamment de tout processus de maturation des vapeurs qui pourrait avoir lieu.

II.1.2 **Constante de vitesse en régime transitoire**

Le bilan de matière (II.4) suppose que le débit de vapeurs entrant $\dot{M}_V^0$ est constant. Cependant, lorsque l'étape de production de vapeurs condensables se fait dans un réacteur continu par rapport à la phase gaz et fermé par rapport à la biomasse, les débits de vapeurs en entrée et en sortie du RPAA seront fonction du temps. Si t_R est le temps pendant lequel la biomasse se décompose et produit des vapeurs condensables, la masse de vapeurs en entrée et en sortie du RPAA s'exprime :

$$m_V^0 = \int_0^{t_f} \dot{M}_V^0 \, dt \quad \text{et} \quad m_V^S = \int_0^{t_f} \dot{M}_V^S \, dt \,, \tag{II.16}$$

avec t_f un temps supérieur à t_R pour être certain d'avoir piégé toutes les vapeurs.

En régime transitoire, le bilan de matière (II.10) s'écrit :

$$\dot{M}_V^0 - k\tau\dot{M}_V^S = \dot{M}_V^S + \tau\frac{d\dot{M}_V^S}{dt} \,. \tag{II.17}$$

Cette équation peut être résolue après transformation dans le domaine de Laplace :

$$\frac{\dot{M}_V^S}{\dot{M}_V^0} = \frac{1}{1+\tau(k+s)} \,. \tag{II.18}$$

Connaissant l'évolution de $\dot{M}_V^0$ avec le temps, on peut résoudre l'équation II.18. Cette évolution n'est pas précisément connue car difficilement mesurable ; en tous cas, $\dot{M}_V^0$ n'est certainement pas constant à la vue de l'évolution de la composition des gaz en sortie du craqueur avec le temps (annexe III).

On a résolu l'équation (II.18) pour les cas suivants (détails fournis en annexe III) :

1. le signal d'entrée[24] est de type créneau,
2. le signal d'entrée est de type triangulaire,
3. le signal d'entrée est composé de trois étapes : dans un premier temps la réaction s'amorce, puis le taux de production des vapeurs de pyrolyse est constant, avant de diminuer pour s'annuler quand toute la biomasse a réagi.

On a représenté sur les figures II.1 et II.2 les signaux d'entrée et de sortie pour les couples (k, τ) suivants :

- (1 s^{-1}, 0,3 s) : le temps de passage est proche des conditions opératoires du RPAA (voir III.2) et la valeur de la constante cinétique de craquage est de l'ordre de grandeur de celles recensées dans la littérature (voir I.4.2.1). Les temps caractéristiques (temps de réaction et temps de passage) sont négligeables devant le temps de production des vapeurs t_R, ainsi le signal de sortie « suit » le signal d'entrée. Dans les trois cas, la masse normée de vapeurs recueillies en sortie (intégration du débit massique de sortie de l'instant initial à t_f fixé à 250 s) est la même et vaut 0,77 (identique à celle obtenue en supposant un régime permanent).

[24] Pour pouvoir comparer les différents cas, on norme le signal d'entrée par $\int_0^{t_R} \dot{M}_V^0 dt$ avec t_R, le temps de fin de production des vapeurs dans le réacteur de pyrolyse, qui sera arbitrairement pris égal à 210 s pour cette étude.

- (10^{-2} s^{-1}, 100 s) est un cas extrême, où les constantes de temps du système sont du même ordre de grandeur que t_R. Dans ce cas le temps d'intégration t_f (c'est-à-dire le temps de prélèvement des produits en sortie de RPAA) doit être au minimum le double de t_R pour être certains de récupérer tout ce qui sort du RPAA et ainsi pouvoir calculer un taux de conversion X en se basant sur la masse de produit en sortie (eq. II.3). Cette fois encore la masse normée de vapeurs en sortie est la même pour les 3 cas et vaut 0,50 (identique à celle obtenue en supposant un régime permanent).

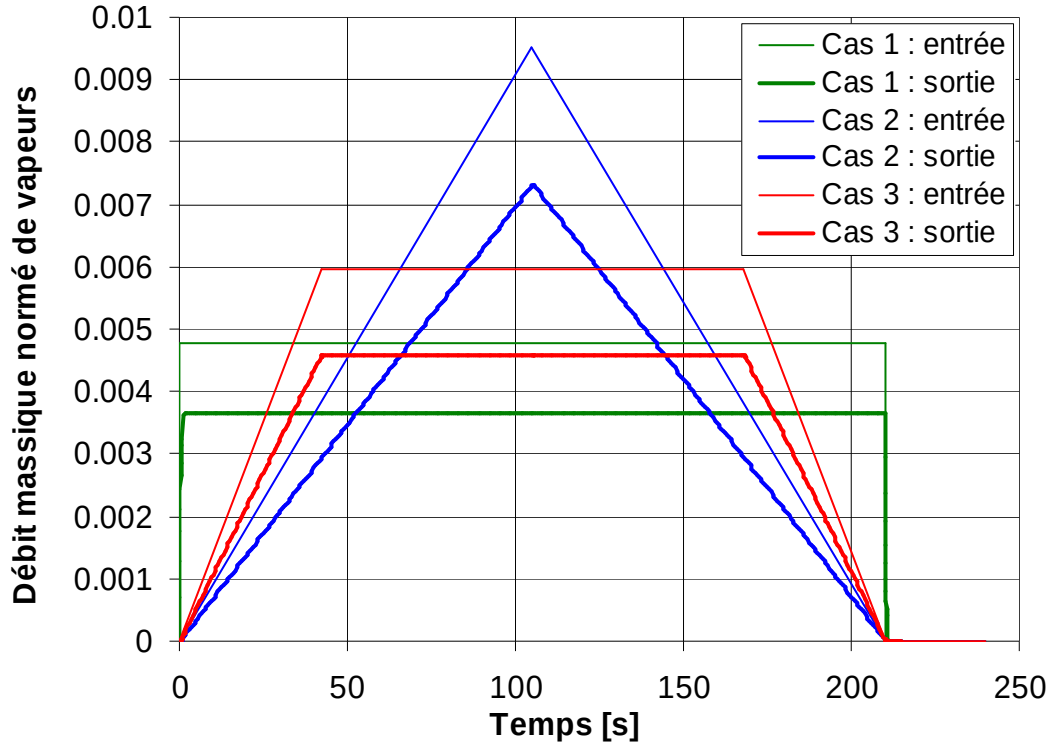


Figure II.1
Réponse du RPAA à trois signaux d'entrée. k = 1 s^{-1}, τ = 0,3 s

Ainsi, le fait d'opérer en régime transitoire n'a pas d'influence sur la détermination de la constante cinétique pourvu que l'on récupère toutes les vapeurs condensables sortant du RPAA, c'est-à-dire que l'on choisisse t_f supérieur à t_R. En effet, pour deux signaux d'entrée plus complexes (cas 2 et 3), l'intégrale du débit massique normé de sortie est la même que celle obtenue pour un signal d'entrée de type créneau.

Nos résultats seront ainsi comparables aux paramètres cinétiques déterminés en régime permanent [48, 92-94]. Cela repose sur l'hypothèse d'une réaction de craquage du 1er ordre. Si cette réaction était du second ordre, l'erreur sera de l'ordre de 5 % sur la valeur de la constante de craquage.

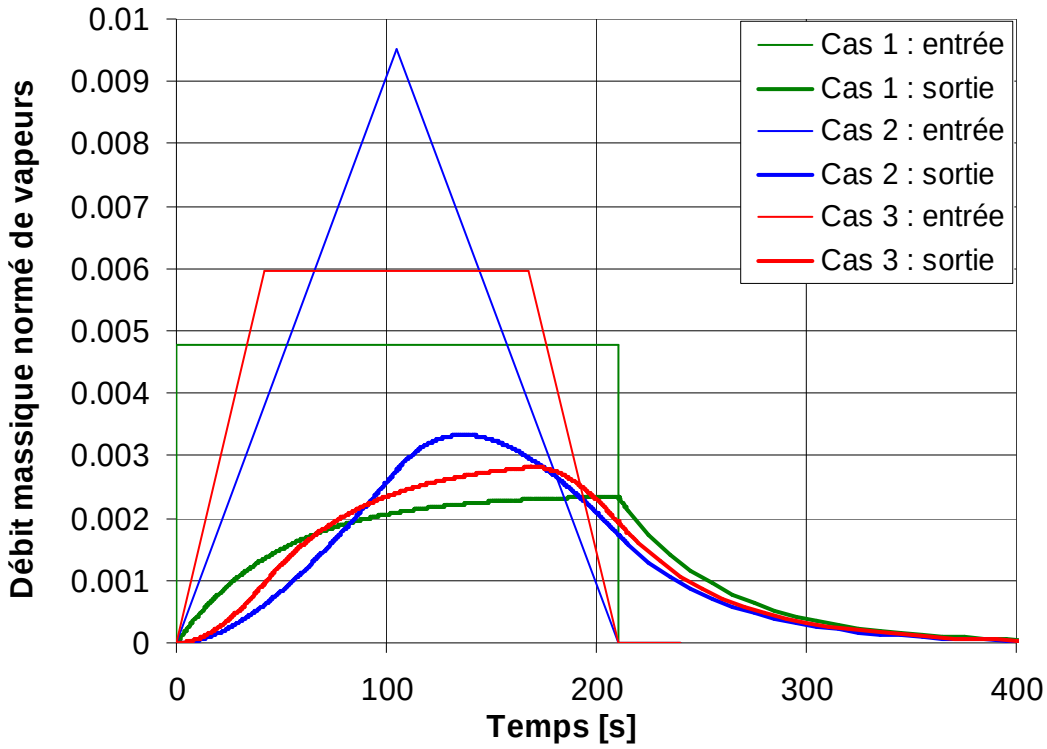


Figure II.2

Réponse du RPAA à trois signaux d'entrée. $k = 10^{-2}\ s^{-1}$, $\tau = 100$ s

II.2 Lois d'extrapolation du Réacteur Parfaitement Auto-Agité par jets gazeux

Les lois d'extrapolation du RPAA ont été déterminées par David et Matras [174, 175, 178] pour un réacteur sphérique et sont valables pour des pressions proches de la pression atmosphérique.

Notre réacteur d'étude est cylindrique (schéma figure II.3). Les produits (vapeurs et gaz de pyrolyse) entrent dans le RPAA et sont entraînées par les jets distribués par quatre tuyères placées en croix. Les tuyères ont un diamètre et des positions tels que les jets soient turbulents et subissent des recyclages internes.

Quatre conditions doivent être remplies pour dimensionner un tel réacteur :

- chaque jet doit être libre (non confiné),
- chaque jet doit être turbulent,
- les quatre jets doivent entraîner tout le volume gazeux du réacteur, c'est-à-dire que le nombre de recyclages internes des jets doit être important,
- la vitesse du jet en sortie de tuyère doit être inférieure à la vitesse du son.

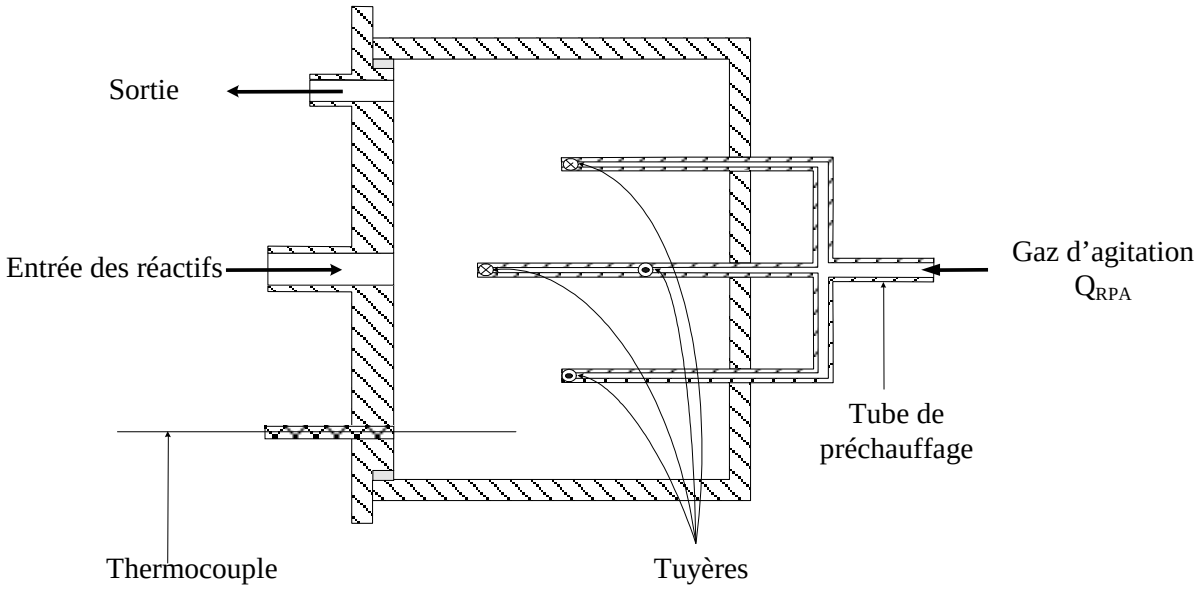


Figure II.3
Schéma de principe du RPAA cylindrique utilisé pour notre étude

Ces critères se traduisent par des inégalités qui définissent la zone de fonctionnement, c'est-à-dire les gammes de débit d'agitation (Q_{RPA}) en fonction de la température de travail. Les lois d'extrapolations sont valides pour des valeurs de diamètre de tuyère (d) et du rayon de sphère équivalente[25] (R_{eq}) données. De plus, il est recommandé d'utiliser des réacteurs où R_{eq}/d est supérieur à 10. On suppose que le gaz d'agitation est préchauffé à la température du réacteur (Azay et Côme [179, 180]).

Décrivons les conditions de fonctionnement pour un RPAA alimenté par de l'argon et travaillant dans un domaine de température comparable à celui mentionné dans la littérature pour les études du craquage des vapeurs de pyrolyse de la biomasse, à savoir 830 – 1300 K. Les propriétés physico-chimiques de l'argon sont rappelées dans le tableau II.1 [181].

Température [K]	Masse volumique [kg m^{-3}]	Viscosité [Pa s]
273	1,75	211×10^{-7}
293	1,64	223×10^{-7}
830	0,578	473×10^{-7}
1300	0,388	631×10^{-7}

C_p = 518,8 J kg^{-1} K^{-1} et C_v = 309,6 J kg^{-1} K^{-1}

Tableau II.1
Données physico-chimiques de l'argon [181]

[25] Le réacteur utilisé pour notre étude est un cylindre, David et Matras [174] ont donné les lois de fonctionnement des RPAA pour des réacteurs sphériques. On définit donc le rayon R_{eq} de la sphère de même volume.

II.2.1 **Jets libres**

Un jet est supposé libre s'il satisfait la condition de Liepmann et Laufer [182] :

$$\mathrm{Re_T}\,\frac{\textbf{Distance entre deux tuyères suivant l'axe du jet}}{\textbf{Diamètre d'une tuyère}} \geq 7\times10^{4} \qquad \text{(II.19)}$$

$\mathrm{Re_T}$ est le nombre de Reynolds de tuyère ; il s'exprime en fonction du diamètre d de la tuyère, de la vitesse u_0 au débouché d'une tuyère, de la masse volumique ρ et de la viscosité μ calculées à la température du gaz en sortie de tuyère (ici égale à la température du réacteur) :

$$\mathrm{Re_T} = \frac{u_0 \rho d}{\mu} \qquad \text{(II.20)}$$

Dans notre cas, le RPAA est cylindrique (rayon $r = 2{,}5\times10^{-2}$ m, hauteur $L = 4\times10^{-2}$ m, voir description complète III.3.2) alors que les travaux de David et Matras [174, 175, 178] portent sur un réacteur sphérique. Calculons le rayon de la sphère équivalente R_{eq} :

$$\frac{4}{3}\pi R_{eq}^{\ 3} = \pi r^2 L - V_T \qquad \text{(II.21)}$$

où $V_T = 6{,}4\times10^{-7}$ m^3 est le volume occupé par les 3 tiges cylindriques (les diamètres extérieurs valent 3,2 mm et leurs longueurs respectivement 23 mm et 33 mm).

d'où un rayon équivalent $R_{eq} = 2{,}65\times10^{-2}$ m,

et un volume de réacteur $V_{RPA} = 77{,}90\times10^{-6}$ m^3.

(II.19) s'écrit alors :

$$\left(\frac{u_0 \rho \pi R_{eq}}{2\mu}\right)_{\text{Tuyère}} \geq 7\times10^{4} \ . \qquad \text{(II.22)}$$

Soit Q_0, le débit volumique en sortie d'une tuyère (à la température et à la pression de sortie de la tuyère). Sachant que le réacteur comporte 4 tuyères, on peut exprimer Q_0 en fonction du temps de séjour des gaz[26] d'agitation dans le réacteur (à la température du réacteur) :

$$Q_0 = \frac{1}{4} Q_{RPA} = \frac{1}{4}\frac{V_{RPA}}{\tau} \ . \qquad \text{(II.23)}$$

On en déduit ainsi :

$$Q_0 = \frac{\pi R_{eq}^{\ 3}}{3\tau} \ , \qquad \text{(II.24)}$$

et $$u_0 = \frac{Q_0}{\pi d^2 / 4} = \frac{4 R_{eq}^{\ 3}}{3\tau d^2} \ . \qquad \text{(II.25)}$$

L'inégalité (II.22) devient :

$$\left(\frac{\rho \pi R_{eq}^{\ 4}}{\mu \tau d^2}\right)_{\text{Tuyère}} \geq 1{,}05\times10^{5} \ . \qquad \text{(II.26)}$$

[26] On suppose pour ce calcul que le débit d'entrée de réactif est nul pour déterminer les critères d'agitation satisfaisante (en terme de débit d'agitation Q_{RPA}).

On aboutit, avec un diamètre de tuyère d = 4×10^{-4} m, aux conditions suivantes sur le temps de séjour et le débit :

- A 830 K : $\tau \leq 1{,}13\,\text{s}$ et $Q_{RPA} \geq 22{,}8\times10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{s}^{-1}$ TPN,
- A 1300 K : $\tau \leq 0{,}57\,\text{s}$ et $Q_{RPA} \geq 28{,}9\times10^{-6}\ \text{m}^3\ \text{s}^{-1}$ TPN.

II.2.2 **Jets turbulents**

David et Matras [175, 178] s'appuient sur les travaux de Hinze [183] sur les jets libres de gaz à symétrie axiale. Le jet libre se développe selon un cône de demi-angle $\beta = 11°$ (figure II.3). Au-delà de 11°, le jet n'existe pratiquement plus. Le débit volumique Q_x et la vitesse du jet u_x, à une distance x de la tuyère (le long de l'axe du jet figure II.4) valent :

$$Q_x = AQ_0\frac{x}{d} \quad \text{et} \quad u_x = u_0 A'\frac{d}{x}, \tag{II.27}$$

où A et A' sont des termes correctifs tenant compte de la température et du gaz.

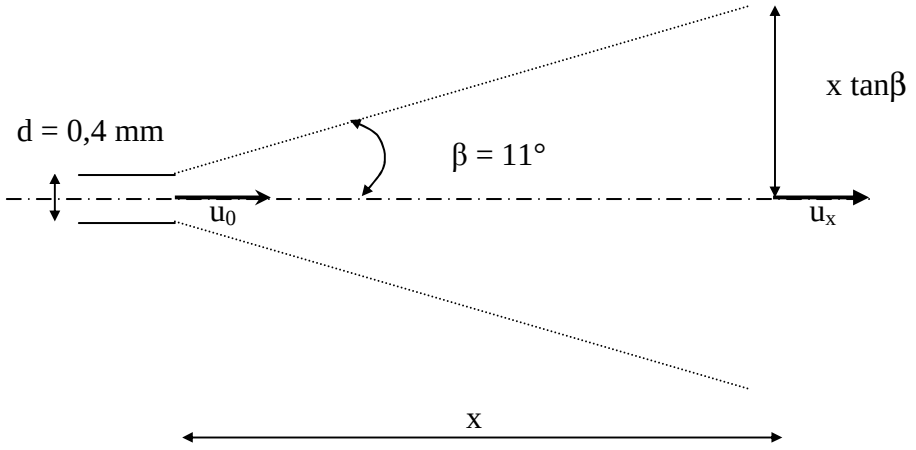


Figure II.4
Vue en coupe d'un jet au débouché d'une tuyère

Barillon [184] rappelle les corrélations de A' en fonction de Re_T :

- en régime turbulent ($Re_T > 3000$) : A' = 6,7 (le régime pour lequel notre réacteur a été dimensionné),
- en régime intermédiaire ($1000 < Re_T < 3000$) : $A' = \dfrac{2\times10^4}{Re_T}$,
- en régime laminaire : $A' = 2\times10^{-2}\,Re_T$.

De plus, pour de l'air à 20° et sous pression atmosphérique, il a montré que $A = \dfrac{A'}{21{,}3}$ et ainsi A(293 K) = 0,29 et A(723 K) = 1,27 .

Le nombre du Reynolds Re_x caractérisant la turbulence du jet à une distance x de la tuyère s'exprime par :

$$Re_x = \frac{\rho u_x(2x\tan\beta)}{\mu} = \frac{2\rho Q_x}{\pi\mu x\tan\beta}\ . \tag{II.28}$$

Sachant que $Re_T = \frac{4\rho R_{eq}^3}{3\mu d\tau}$ et en combinant (II.27) et (II.28), on obtient la relation :

$$Re_x = Re_T \frac{A}{2\tan\beta} . \qquad (II.29)$$

Il existe un nombre de Reynolds limite Re_{lim} en dessous duquel le mélange n'est plus satisfaisant [175]. La première condition s'écrit donc

$$Re_T \frac{A}{2\tan\beta} \geq Re_{lim} , \qquad (II.30)$$

ou bien

$$\frac{A\rho R_{eq}^3}{\mu d\tau} \geq \frac{3}{2} Re_{lim} \tan\beta . \qquad (II.31)$$

A 20°C, Re_{lim} = 800. Il s'agit de calculer Re_{lim} aux températures de travail. Le produit $\rho \times Q_{RPA}$ étant constant quelque soit la température considérée, on en déduit que $Re_{lim}(T)\mu(T)$ est constant[27]. Ainsi les valeurs de Re_{lim} à 830 K et 1300 K sont :

$$Re_{lim}(850\ K) = 377 \quad et \quad Re_{lim}(1300\ K) = 283 .$$

La condition (II.21) s'écrit donc

$$\text{à 830 K : } \frac{A\rho R_{eq}^3}{\mu d\tau} \geq 108 , \qquad (II.32)$$

$$\text{et à 1300 K : } \frac{A\rho R_{eq}^3}{\mu d\tau} \geq 82 . \qquad (II.33)$$

Le facteur A n'est pas corrélé dans la littérature; il augmente avec la température. De plus avec des gaz plus légers que l'air, il faut descendre à des temps de passage plus bas pour obtenir une agitation satisfaisante; ainsi avec de l'argon, plus lourd que l'air, des temps de passage plus élevés permettront une bonne agitation. En posant A = 1,5 sur notre domaine de travail, on extrapole l'évolution de A pour des températures plus élevées en fonctionnement sous argon.

On aboutit aux contraintes suivantes sur le temps de passage et sur le débit d'alimentation :

- A 830 K : $\tau \leq 7{,}8$ s et $Q_{RPA} \geq 3{,}3\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN
- A 1300 K : $\tau \leq 5{,}2$ s et $Q_{RPA} \geq 3{,}2\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN

II.2.3 **Recyclage interne du gaz**

Deux tuyères sont séparées, en suivant l'axe du jet, d'une distance $d_{T\text{-}T} = \pi R_{eq}/2$. Il faut que le temps de séjour τ soit supérieur au temps t_m mis par les molécules issues d'une tuyère pour atteindre la tuyère suivante.

Ce temps vaut, sachant qu'il y a quatre tuyères dans le réacteur, $t_m = \frac{V_{RPA}}{4Q_x}$. Le débit Q_x est ici calculé pour $x = d_{T\text{-}T}$.

[27] Re_{lim} étant connu à 20°C, on calculera ce produit $Re_{lim}(293\ K)\times\mu(293\ K)$.

Ainsi, on en déduit :

$$\frac{\tau}{t_m} = \frac{V_{RPA}}{4Q_0}\frac{4Q_x}{V_{RPA}} = A\frac{d_{T-T}}{d} = \frac{\pi A R_{eq}}{2d} \quad . \tag{II.34}$$

Expérimentalement, David [174] a constaté qu'un rapport $\frac{\tau}{t_m} = \frac{Q_x}{Q_0} \geq 30$ assure un taux de recyclage suffisant soit :

$$\frac{AR_{eq}}{d} \geq 19 \quad . \tag{II.35}$$

Dans notre cas, cela équivaut à A ≥ 0,29. Cette contrainte est toujours vérifiée car R_{eq}/d est proche de 66 dans notre étude.

II.2.4 **Vitesse du son**

Au débouché des tuyères, u_0 doit rester inférieure à la vitesse du son :

$$u_0 \leq u_{son}(T) \quad . \tag{II.36}$$

A une température de réacteur T, supposée égale à celle du gaz si celui-ci est préalablement préchauffé, la vitesse du son s'exprime, dans l'hypothèse du gaz parfait par :

$$u_{son}(T) = \sqrt{\frac{C_p RT}{C_V \tilde{M}_{gaz}}} \quad , \tag{II.37}$$

où C_P et C_V sont les capacités calorifiques des gaz respectivement à pression et volume constant. R est la constante des gaz parfaits et $\tilde{M}_{gaz}$, la masse molaire du gaz[28].

En combinant (II.25) et (II.36), on aboutit à :

$$\frac{R_{eq}^{\ 3}}{\tau d^2} \leq \frac{3}{4}u_{son}(T) \quad . \tag{II.38}$$

Aux bornes de notre domaine de température, on obtient :

- A 830 K : $\tau \geq 0{,}29$ s et $Q_{RPA} \leq 89{,}0\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN
- A 1300 K : $\tau \geq 0{,}23$ s et $Q_{RPA} \leq 71{,}1\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN

II.2.5 **Diagramme de fonctionnement**

Finalement, le débit d'agitation du gaz vecteur argon devra se situer dans le domaine non hachuré de la figure II.5 pour que ce réacteur se comporte comme un RPA. Pour ce réacteur, cela correspond à des temps de séjour compris entre 0,2 et 1 seconde.

[28] La masse molaire de l'argon vaut 39,95 g mol^{-1}.

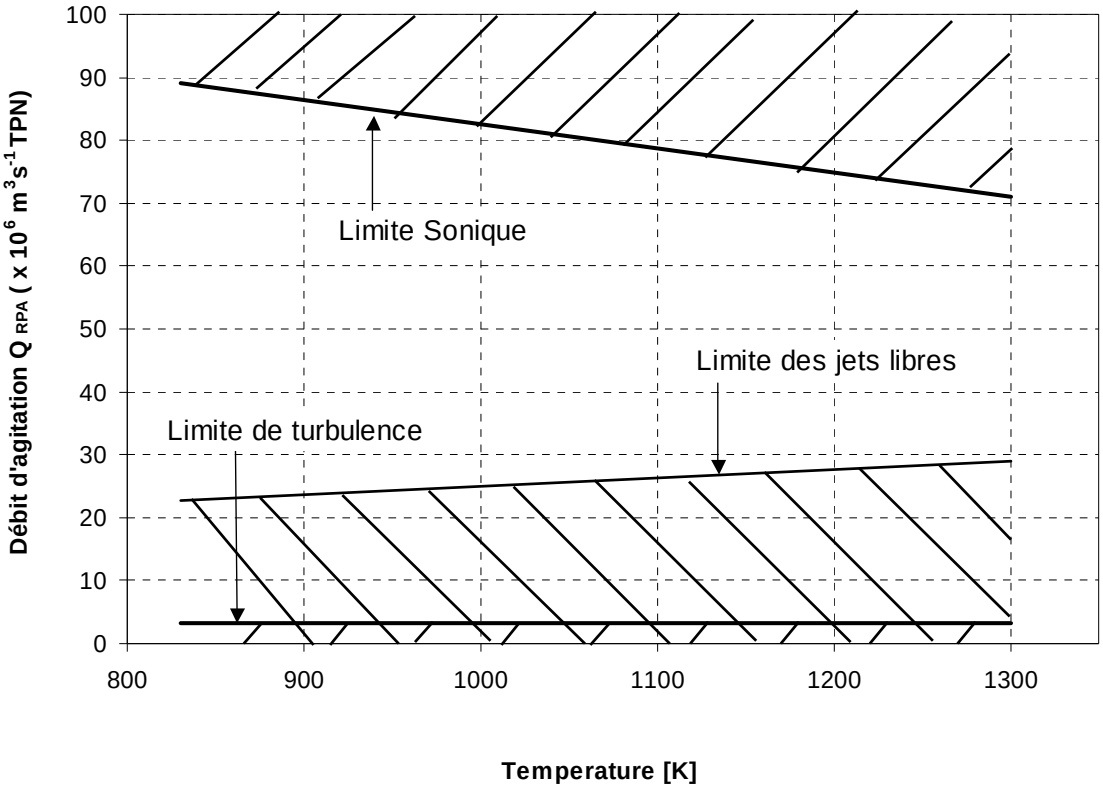


Figure II.5

Domaine de fonctionnement du RPAA utilisé pour l'étude du craquage de vapeurs de pyrolyse de biomasse. Le critère de recyclage est toujours rempli.

II.2.6 **Température au sein du RPAA**

Pour favoriser l'homogénéité en température du RPAA, Azay et Côme [179] recommandent de préchauffer le gaz. L'annexe IV présente les mesures de températures qui ont été réalisées en déplaçant un thermocouple dans le réacteur. On obtient des gradients thermiques moyens de l'ordre de 40 K. Cela est principalement dû au fait que les réactifs (c'est-à-dire les vapeurs et gaz de pyrolyse) entrent dans le RPAA à 540°C environ : ils arrivent dans un milieu où la température est plus élevée (choisie par l'expérimentateur entre 550 et 1050°C).

Une simulation CFD (détails et conditions limites donnés annexe IV) permet d'obtenir les champs de température au sein du RPAA pour un gaz de pyrolyse à 540°C et un gaz d'agitation à 1030°C (figure II.6). Le rapport du débit d'agitation et du débit d'entrée de l'échantillon de pyrolyse est de 2,5. Ainsi, cette simulation confirme que les gradients thermiques sont importants sur 2 mm environ (derrière l'entrée des réactifs). Dans le reste du réacteur, la température est homogène.

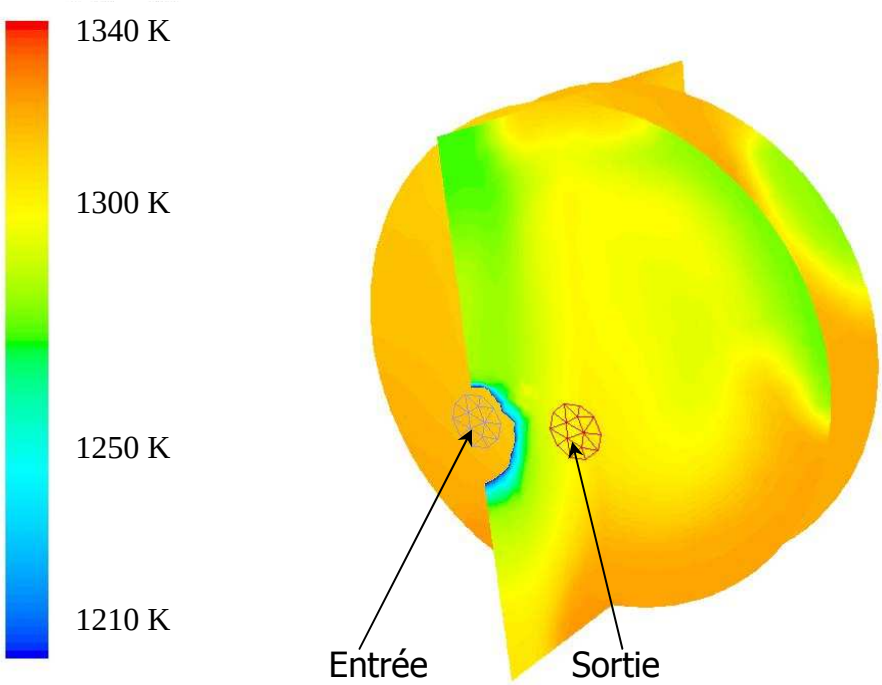


Figure II.6
Champs de température au sein du RPAA.
(Résultats de simulation CFD – 3 vues en coupe)

II.3 Conclusion

Le réacteur d'étude du craquage thermique de vapeurs de pyrolyse et ses domaines d'agitation « parfaite » ont été définis (relation débit d'agitation – température de travail). Ainsi, on pourra déterminer facilement une constante de vitesse et éviter une modélisation complexe des phénomènes hydrodynamiques et thermiques au sein du réacteur comme c'était le cas jusqu'à présent dans la littérature.

Détaillons maintenant le matériel utilisé et la procédure expérimentale mise en œuvre pour l'étude du comportement thermique des vapeurs de pyrolyse de biomasse.

Chapitre III

Matériels et méthodes expérimentales

III.1 La biomasse utilisée

Les expériences ont été réalisées principalement avec de la cellulose et de la sciure de bois. Quelques essais ont été réalisés avec de la lignine, d'autres avec des huiles de pyrolyse produites dans un réacteur cyclone. Présentons les principales caractéristiques de ces produits.

- La **cellulose** retenue ici est la *Microgranular* (type EEC n°232-674-9) de Sigma Aldrich. Elle se présente sous la forme d'une fine poudre blanche de granulométrie inférieure à 10 µm. Des expériences ont été menées avec de la cellulose non séchée ayant un taux d'humidité de l'ordre de 3 %. D'autres expériences ont été réalisées avec de la cellulose séchée 12 h dans une étuve à 110°C.

- La **sciure de bois** utilisée pour l'étude est issue du hêtre ; sa granulométrie est inférieure à 50 µm. Elle a été fournie par J.V. Weber de l'Université de Metz. Elle est composée, en masse, de cellulose (46,5 %), de lignine (22,4 %), d'hémicellulose (25,4 %) et d'extraits (5,7 %). Quelques expériences ont été faites avec du bois non séché.
Dans les autres cas, la sciure est séchée à l'étuve (12 h à 110°C) avant utilisation. La reprise d'eau de l'échantillon une fois sorti de l'étuve est faible (figure III.1). Durant les deux minutes (voir procédure expérimentale III.3.1) nécessaires pour la pesée et la mise en place de l'échantillon de biomasse dans le réacteur, la quantité d'eau accumulée n'excède pas 0,6 % (de la biomasse initiale séchée à l'étuve).

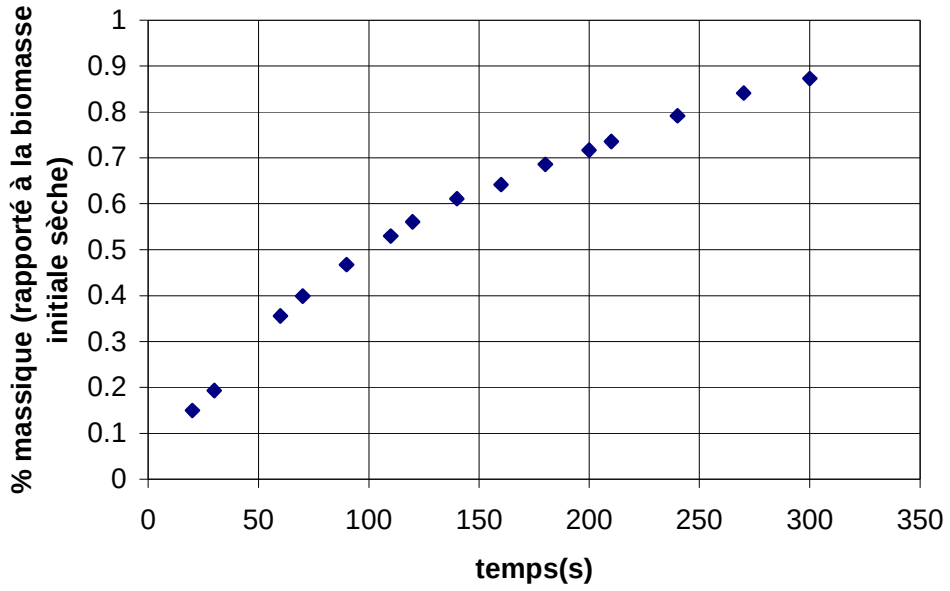


Figure III.1
Courbe de reprise d'eau de la sciure de bois sur balance de précision *Sartorius CP324S*
(forme du tas comparable à celle de la biomasse dans le réacteur de pyrolyse)

- La **lignine Kraft** fournie par la société Borregard Lignotech France a été extraite du bois par un procédé Kraft standard aux sulfates. Cette poudre contient un taux non négligeable de résidus minéraux (25 %) et est riche en sodium et soufre.

- Les **huiles de pyrolyse** ont été produites en réacteur cyclone dans notre laboratoire [27, 54] par Ndiaye et al. [46]. Elles ont été produites lors d'expériences à des températures de paroi de 650°C (c'est-à-dire une température de cœur de réacteur d'environ 530°C[29]) pour une température en sortie (en tête de réacteur) de 490°C.

L'analyse élémentaire des ces réactifs (voir description III.4.2) est donnée tableau III.1.

Eléments / *Biomasses*	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Cendres	* la lignine contient 9% de sodium et 2% de soufre[30]
Cellulose	43,1	6,1	50,5	0,3	
Sciure de hêtre	48,2	6,2	43,6	2,0	
Lignine Kraft *	48,2	4,3	23,7	23,8	
Huiles de pyrolyse	42,3	6,0	51,4	0,3	

Tableau III.1
Composition élémentaire massique des biomasses utilisées[31]

Au sein de notre équipe de travail, des études détaillées sur le comportement des vapeurs de pyrolyse d'hémicellulose et de lignine Kraft ont été menées au cours d'un DEA (Caron S. [185]) et d'un stage Erasmus (Cano Moreno D. [186]).

III.2 Montage expérimental

Le montage expérimental que nous avons mis au point pour étudier le craquage des vapeurs issues de la pyrolyse de la biomasse a été décrit par Baumlin et al. [177] et validé avec de la cellulose (Baumlin et al.[187]).

III.2.1 Principe général

Pour déterminer une constante cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse de biomasse et s'affranchir des modèles complexes mêlant pyrolyse de la biomasse et craquage des vapeurs au sein d'un même réacteur, nous avons adopté un montage qui sépare totalement l'étage de pyrolyse de l'étage de craquage.

Un premier réacteur tubulaire permet de produire des vapeurs de pyrolyse (RP). Pour limiter le temps de séjour des vapeurs dans ce réacteur, elles sont directement entraînées dans un second réacteur, parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA), où elles sont craquées à plus haute température. Les vapeurs sont ensuite condensées dans un bain de glace, les aérosols piégés dans une série de filtres et les gaz accumulés dans un sac.

---

[29] La température du cœur du réacteur cyclone (T_{AG}) est calculée à partir des corrélations suivantes (Broust [27] et Ndiaye et al. [46]) donnant une relation entre les températures de cœur, de paroi (T_P), d'entrée du gaz dans le cyclone (T_1) et de sortie (T_2). Les températures T_P et T_2 sont mesurées.

$$T_2 = 0{,}59\ T_P + 0{,}43\ T_1 \quad \text{et} \quad T_{AG} = 0{,}79\ T_P + 0{,}16\ T_1$$

[30] Donnée fournisseur : quantité de sodium et de soufre total dans l'échantillon. La proportion de cendres est déterminée par combustion totale à 900°C. Dans le résidu que l'on appelle « cendres » est inclus la fraction de soufre non libérée (sous forme de H_2S) et de sodium non évaporée (température de début de fusion des cendres de l'ordre de 900°C [75]).

[31] Réalisée par le Laboratoire Central d'Analyse du CNRS à Solaize (voir III.4.2).

Notre installation ne fonctionne pas en continu par rapport à la biomasse ; nous travaillons sur les produits issus de la décomposition d'une masse donnée de biomasse (le plus souvent 1 g).

Le schéma de principe des expériences est donné figure III.2. Le réacteur de craquage peut être by-passé lorsqu'on veut étudier uniquement les produits issus de la pyrolyse de la biomasse. Dans le cas contraire, si l'on souhaite étudier le craquage des vapeurs de pyrolyse, celles-ci traversent le réacteur de craquage avant piégeage et échantillonnage.

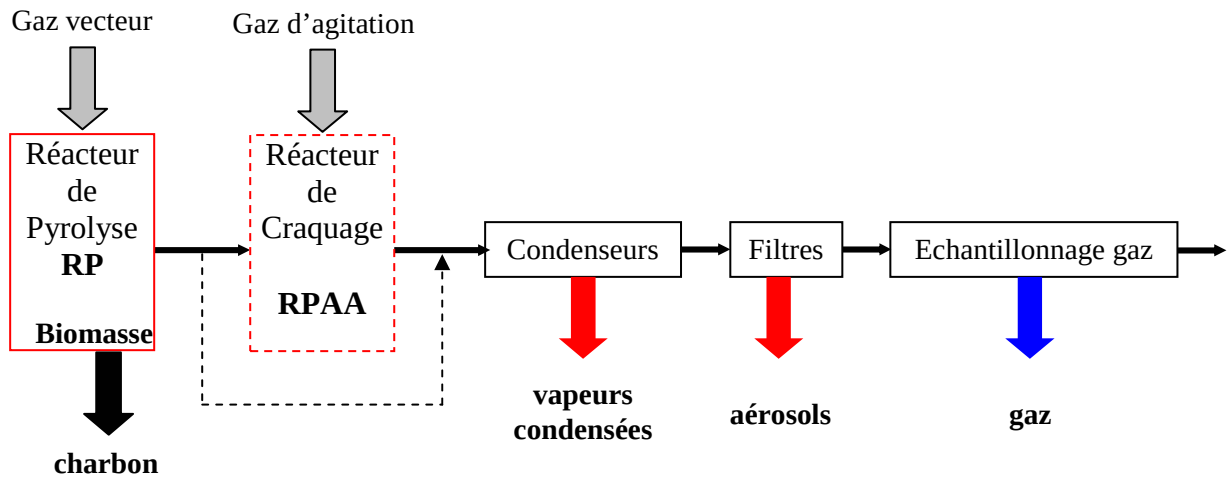


Figure III.2
Schéma de principe des expériences de pyrolyse-craquage

III.2.2 <u>Le réacteur de pyrolyse (RP)</u>

Le RP (figure III.3 et détails annexe V) est un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 900 mm de long et de 22,1 mm de diamètre intérieur. Il est placé dans un four tubulaire Carbolite CTF (3000 W, tube intérieur en céramique de longueur 750 mm et de diamètre 75 mm)[32].Un régulateur de température PID Eurotherm (type 201) permet de commander la température du four. On fixe la température finale du four puis :

- le four commence à chauffer avec la vitesse de chauffe maximale,
- ou bien, on peut régler la vitesse de chauffage du four (en K min^{-1}) pour atteindre la température souhaitée.

La distribution du gaz vecteur (Ar) se fait par l'intermédiaire d'une « douche » située dans l'embout dévissable, ce qui permet de bien répartir le flux (voir annexe V).

La biomasse est placée dans une cuillère qui peut être déplacée le long de l'axe du réacteur (mouvement de translation – étanchéité assurée par un joint viton). Sa forme épouse la partie conique de sortie du RP (angle de 60°) pour qu'elle puisse s'y coller et que les vapeurs soient rapidement entraînées vers la sortie.

[32] Données constructeur : longueur de chauffe effective 700 mm ; en isolant le tube aux deux extrémités, la température est uniforme (± 5 K) sur 350 mm.

Un thermocouple de type K fourni par TC SA (diamètre 2 mm, longueur 25 mm) est placé juste au-dessus de la biomasse et mesure la température du gaz vecteur au-dessus de la cuillère et de la surface de la biomasse. Cette température est lue sur un afficheur numérique (West 8010).

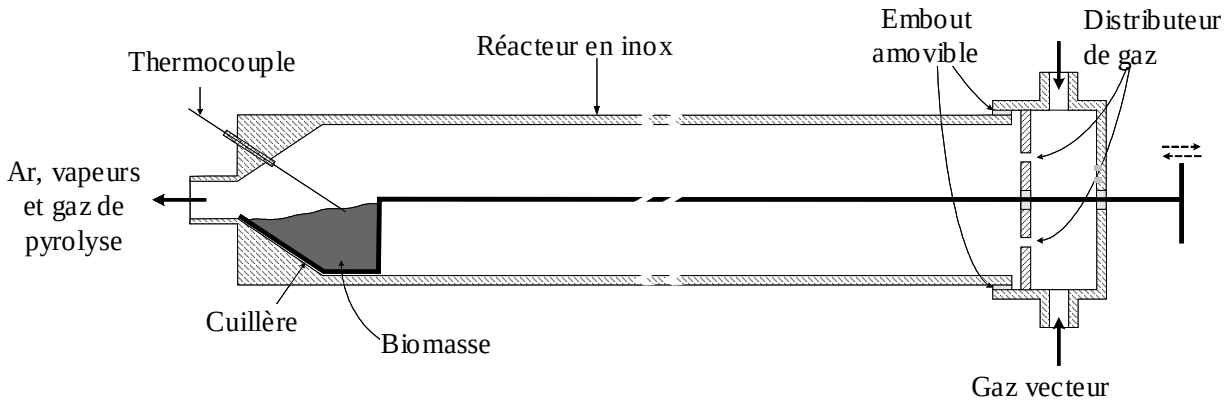


Figure III.3
Schéma de du réacteur de pyrolyse

III.2.3 **Le réacteur de craquage (RPAA)**

Les schémas détaillés du RPAA sont fournis en annexe VI.

Le réacteur (figures III.4 et III.5) est un cylindre en acier réfractaire (inconel). Son diamètre interne est de 5×10^{-2} m et sa hauteur 4×10^{-2} m. Le gaz d'agitation entre dans le RPAA par 4 tuyères disposées en croix et placées sur trois tubes de $3,2\times10^{-3}$ m de diamètre extérieur. Dans le tube central de $3,3\times10^{-2}$ m de long, deux trous de 4×10^{-4} m ont été percés pour produire deux jets dans le même plan mais dans des directions opposées. Deux autres tubes ($2,3\times10^{-2}$ m de long) placés à mi-distance entre le tube central et les parois du réacteur sont percés d'un trou chacun et produisent deux autres jets opposés placés dans un plan perpendiculaire au plan des deux jets issus de l'axe central. En ayant retiré le volume de ces tubes, le volume du RPAA vide est de $77,9\times10^{-6}$ m^3.

Les gaz et les vapeurs produits au cours de la pyrolyse entrent dans le RPAA par un tube de diamètre intérieur 4×10^{-3} m (longueur RP-RPAA de 10^{-1} m) centré sur le couvercle du réacteur, face au gaz d'agitation. Les produits issus du craqueur sortent par un tube de même diamètre et de 6×10^{-2} m de long. Le joint qui assure l'étanchéité entre le couvercle et le réacteur est un joint Cetigraph associant inconnel 600, monel et graphite (dimensions 50×58×3,2 mm, société Garlock Sealing Technology). Six vis en acier réfractaire permettent de fixer le couvercle au réacteur.

Le RPAA est placé dans un four tubulaire de marque Hermann-Moritz (3200 W), commandé par un régulateur de marque EroElectronic (type MKS). Le tube en céramique a un diamètre de 8×10^{-2} m et une longueur de 0,6 m. Le gaz d'agitation est préchauffé (par passage dans un tube - diamètre 6×10^{-3} m, longueur 0,6 m - placé dans le four) jusqu'à la température de réaction mesurée par un thermocouple K placé au sein du RPA à 1,5 cm du couvercle (annexe

VI). Cette température est lue sur un afficheur numérique West 8010. La pression dans le réacteur est proche de 1 atm.

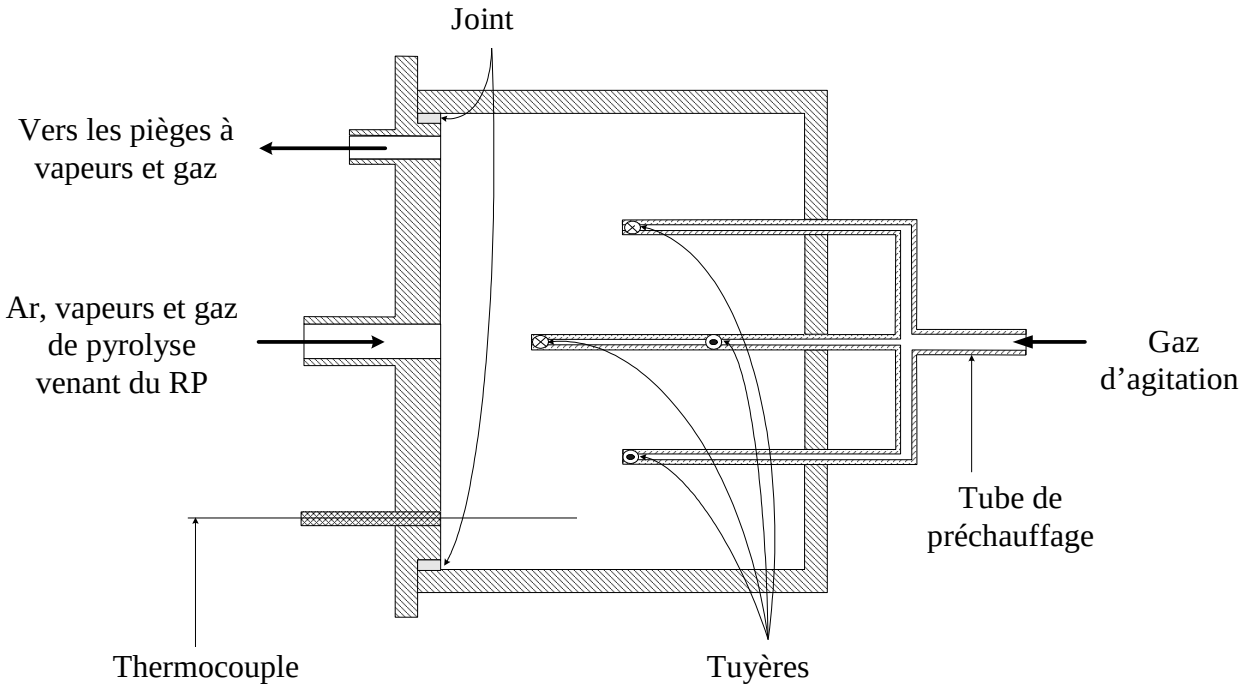


Figure III.4
Schéma de principe du réacteur de craquage (RPAA)



Figure III.5
Réacteur de craquage ouvert

III.2.4 **Le piégeage des produits de réaction**

Il s'agit de récupérer les vapeurs condensables et les gaz produits au cours de la pyrolyse ou sortant du craqueur. Nous travaillons avec un montage de faible capacité (environ 1 g de biomasse à pyrolyser) et nous déterminons la masse globale de vapeurs condensables produites en pyrolyse (sortie RP) ou non converties en gaz (sortie RPAA). Ce raisonnement en terme de « masse » se réfère donc aux « gravimetric tars » des protocoles d'échantillonnage (chapitre I.4.1.5).

III.2.4.1 Les vapeurs condensables

La récupération des vapeurs est directement effectuée par condensation en sortie du réacteur (RP ou RPAA selon le type d'expérience). Le dispositif expérimental comporte (figure III.6) :

- deux serpentins en cuivre (diamètres interne 6×10^{-3} m, externe 8×10^{-3} m, longueur 1,3 m) associés en série et plongés dans une saumure à -10°C (1 % en masse de NaCl).
- une cartouche en polyéthylène (diamètre $2,5\times10^{-2}$ m, longueur 0,15 m) associant en série :
  - un lit de 10 cm de laine de verre borosilicatée courte (Fischer Bioblock),
  - un lit de 5 cm de zéolite (tamis moléculaire CECA 5A, granulé de $1,6\times10^{-3}$ m),
  - un filtre circulaire en microfibres de verre GF/A, diamètre 47×10^{-3} m (Whatman).

III.2.4.2 Les gaz

Une fraction constante[33] du gaz vecteur (contrôlée par un rotamètre à bille Serv'instrumentation 1367 inox, 2,1 L_N min^{-1}) et des gaz produits au cours de la réaction est recueillie dans un sac d'échantillonnage en tedlar de la marque Alltech d'une capacité de 5 L (avec une vanne marche-arrêt et une vanne septum). Initialement, on a fait le vide dans ce dernier.

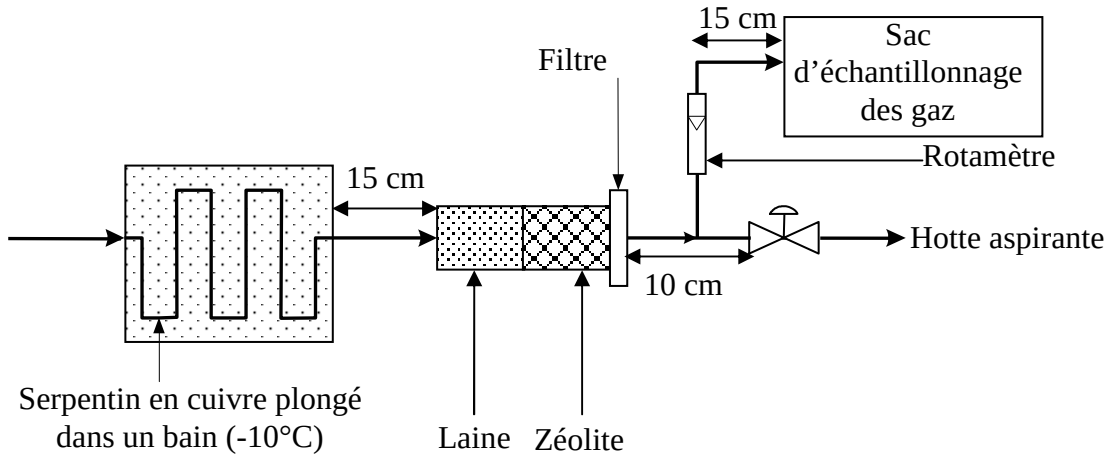


Figure III.6
Piégeage des vapeurs condensables et échantillonnage des gaz

[33] En sortie du RP on peut recueillir tous les gaz (gaz vecteur et gaz de réaction), par contre en sortie du RPAA, on ne peut pas recueillir la totalité de gaz. On recueille environ 1/3 du volume total.

III.2.5 **Introduction de vapeur d'eau dans le RPAA**

L'ajout d'un composé réactif dans le RPAA est susceptible d'augmenter le taux de conversion des vapeurs. Pour injecter de la vapeur d'eau, le montage expérimental a été modifié. L'argon d'agitation se sature en eau par barbotage (figure III.7) dans un bain à une température T^{sat}. La température du bain est fixée par une double enveloppe thermostatée[34]. Les tuyaux en sortie de colonne sont entourés d'une gaine chauffante[35] jusqu'à l'entrée du RPAA. La température du ruban sera supérieure à T^{sat} pour éviter toute condensation dans les canalisations.

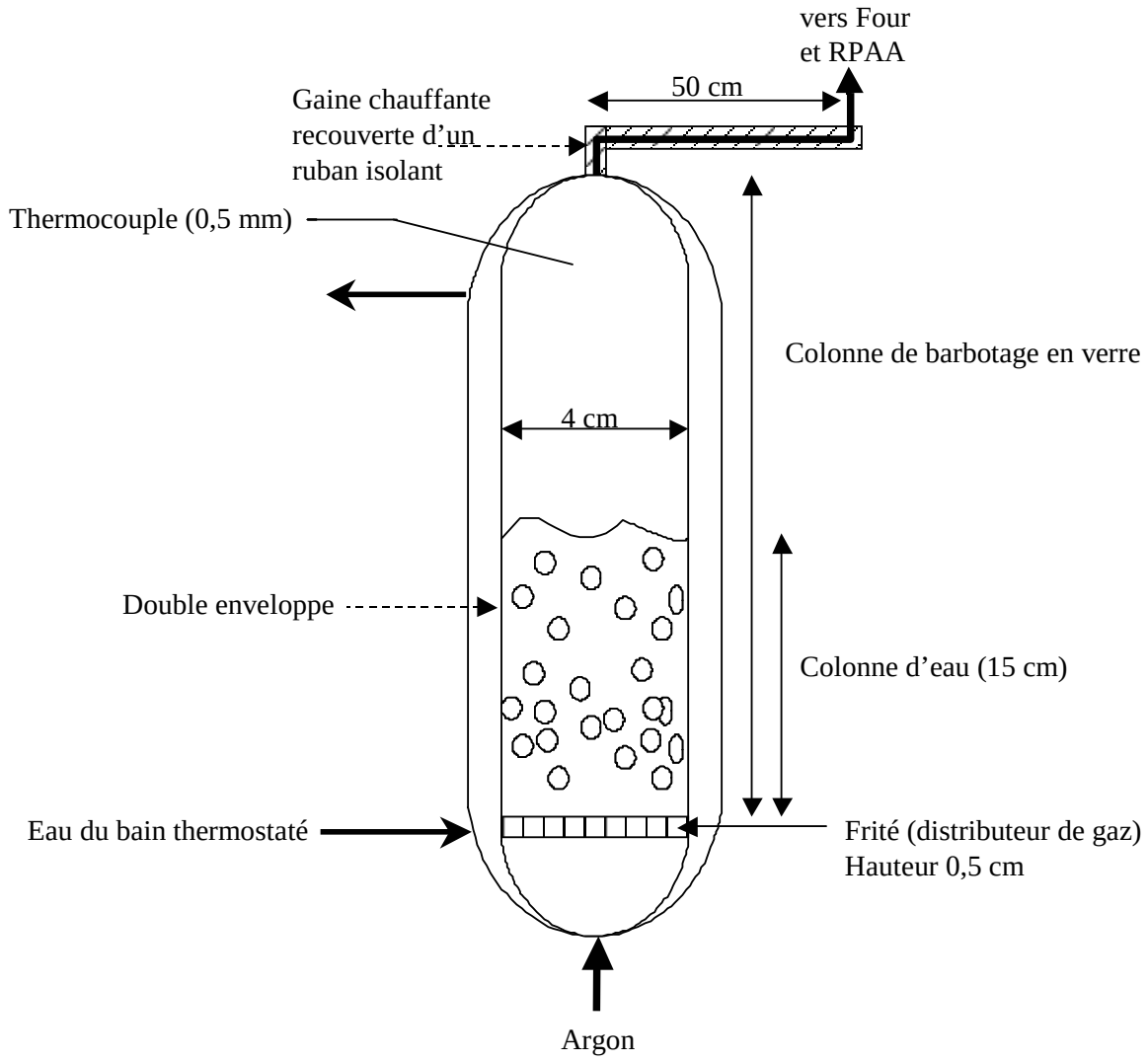


Figure III.7
Saturation en eau de l'argon d'agitation du RPAA

[34] Une résistance chauffante de 1000 W permet de chauffer l'eau du bain thermostaté.
[35] La gaine chauffante (500 W, longueur 4 m, diamètre de courbure de 4 mm) est de marque Horst (type HS). Elle est commandée par un régulateur Instrument Controler Vici (Valco Instruments co. inc.).

Choix de la température du bain thermostaté :
Le temps de manipulation au cours des expériences de craquage est connu. En choisissant un ratio massique vapeur d'eau – biomasse, on a ainsi défini le débit de vapeur d'eau en entrée du RPAA (flux molaire F_{H2O}).
Une fois le temps de séjour dans le RPAA et la température de craquage choisis, on détermine le débit volumique d'argon Q_{RPA} d'agitation du RPAA. La relation des gaz parfaits permet d'obtenir la relation entre la pression de vapeur saturante en eau P^{Sat} et la température T^{Sat} du bain :

$$P^{Sat}Q_{RPA} = F_{H2O}RT^{sat} \quad \text{(III.1)}$$

L'équation d'Antoine donne la deuxième relation entre T^{Sat} et P^{Sat}. Elle s'écrit :

$$\ln\left(P^{Sat}\right) = \delta - \frac{\kappa}{T^{sat}(K) - \gamma} \quad \text{(III.2)}$$

avec δ = 23,47763, κ = 3984,92 K, γ = 39,724 K pour l'eau [188].

On résout ainsi les deux équations pour obtenir T^{Sat}.

Pour vérifier que le gaz est bien saturé en eau, on effectue une expérience « à blanc », c'est à dire que l'on ne fait passer que de l'argon saturé à 20°C en eau. L'eau se condense dans les pièges en aval. On compare la masse piégée à celle prévue par la théorie c'est-à-dire à celle déterminée par la relation (III.1) et l'équation d'Antoine (III.2) pour le RPAA chaud (580°C). Un bilan de matière de 98 % est obtenu, preuve que l'argon est bien saturé en eau.

III.2.6 **Introduction d'un garnissage dans le RPAA**

Le RPAA est en acier réfractaire qui contient du nickel. On pourrait penser que celui-ci puisse avoir un effet catalytique. Ainsi, au craquage thermique « pur » qui se produit en phase homogène au sein du RPAA, se superposerait un craquage hétérogène catalytique sur les parois internes du RPAA.

En effet, visuellement un réacteur « neuf » (c'est à dire décapé dans un bain d'acide chlorhydrique et sulfurique) a une apparence différente d'un réacteur qui a déjà été utilisé pour des expériences de craquage. Le réacteur qui a déjà subi des variations de température et des réactions de craquage est « fait », « culotté ». Cependant, un effet catalytique n'est pas à exclure. L'inconel a certes changé de couleur, mais une fine pellicule de suie[36] s'est déposée sur les parois du RPAA lors des deux premières expériences avec un réacteur « neuf ». Cela n'est plus du tout observé lors des expériences suivantes.

Pour juger de la pertinence de cette hypothèse, nous avons ajouté dans le RPAA des copeaux d'acier réfractaire pour augmenter la surface de contact entre la phase gazeuse et le matériau paroi (fines spirales de 2 mm d'épaisseur et de longueur variable de même matériau que les parois). Leur volume ($1{,}5\times10^{-6}$ m^3) est faible devant celui du RPAA ($77{,}9\times10^{-6}$ m^3). Nous avons aussi introduit un cylindre de quartz recouvrant les parois pour cette fois-ci diminuer l'interface paroi-phase gazeuse. Ainsi on fait varier la surface de 0,37 à 3,2 fois la surface initiale du RPAA[37].

[36] Environ 0,2 % en masse des vapeurs condensables entrées dans le RPAA.
[37] La surface des parois du RPAA est de $1{,}113\times10^{-2}$ m^2.

III.3 Procédure opératoire

III.3.1 Déroulement d'une expérience

Rappelons que le montage expérimental est constitué de deux réacteurs :

- un réacteur de production de vapeurs issues de la pyrolyse de la biomasse (RP),
- et un réacteur de craquage des huiles (RPAA).

Le gaz vecteur du RP et le gaz d'agitation du RPAA sont de l'argon. Leurs débits sont contrôlés par deux débitmètres massiques de la marque Brooks Instruments (série 5850 S, débit maximal 6 L min^{-1}, courbe d'étalonnage fournie dans l'annexe V).

On effectuera des expériences de pyrolyse seule, pour déterminer le taux de conversion de la biomasse en vapeurs au cours de la pyrolyse. Lors des manipulations dites de craquage, l'intégralité des vapeurs issues du réacteur de pyrolyse est directement envoyée dans le craqueur. Grâce aux expériences de pyrolyse, on obtiendra la concentration en vapeurs à l'entrée du RPAA.

III.3.1.1 La pyrolyse

Un schéma de principe d'une expérience de pyrolyse est présenté figure III.8. Le réacteur tubulaire (RP) est positionné dans le four et chauffé sous courant d'argon (généralement Q_{RP} = 26,2×10^{-6} m^3 s^{-1} TPN). Il est dimensionné pour que le gaz atteigne la température de pyrolyse en bout de four (température retenue égale à 540°C), où sera placée la cuillère contenant la biomasse (détails donnés en annexe VII).

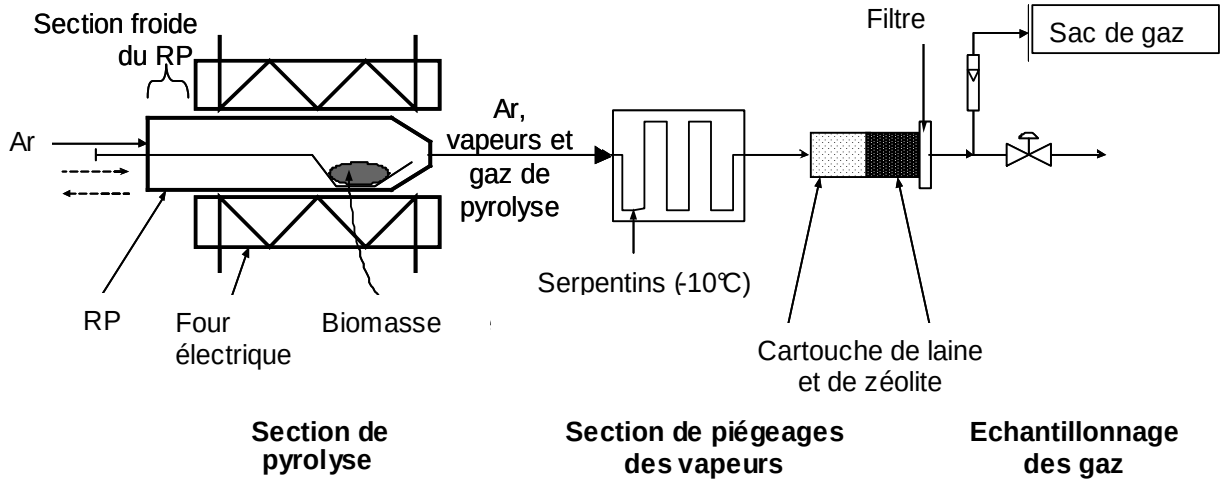


Figure III.8
Montage expérimental de pyrolyse de biomasse

Parallèlement, le matériel de piégeage des vapeurs est nettoyé (à l'éthanol et à l'eau), séché et pesé. On pèsera : le coude[38] (c'est-à-dire le raccord entre le RP et le serpentin), les serpentins en cuivre et enfin la cartouche de laine-zéolite avec le filtre.

Les volumes du serpentin et de la cartouche étant importants, on les inertera à l'argon (gaz vecteur) avant de les peser, leurs extrémités bouchées. En effet, les masses molaires de l'air et de l'argon sont sensiblement différentes (29 g mol^{-1} et 40 g mol^{-1}) ; la pesée en fin de réaction se fait en présence d'argon, puisque les serpentins et la cartouche ont été balayées par le gaz vecteur durant l'expérience.

Une fois que l'argon a atteint la température de réaction souhaitée, on place environ exactement 1 g de biomasse dans la cuillère[39] (masse m_B). On positionne la cuillère dans la zone froide du RP située hors du four, mais balayée par du gaz vecteur froid. On évite ainsi une reprise d'eau de l'échantillon. On fixe les différents pièges et le sac d'échantillonnage des gaz.

Une fois le montage inerté, on enfourne la cuillère jusqu'au bout du réacteur tubulaire et on ouvre la vanne de prélèvement des gaz. Le rotamètre à bille est réglé pour permettre un remplissage du sac d'échantillonnage en 3 minutes environ, temps supérieur au temps de réaction[40], pour être certain d'avoir tout piégé. Lorsque la réaction est terminée, on ferme la vanne d'échantillonnage des gaz, on sépare les éléments constitutifs du piège et le réacteur, on bouche les extrémités des serpentins et de la cartouche. On pèse les pièges sur une balance électronique d'analyse et de précision *Sartorius CP324S* (portée maximale 320 g ; précision 0,1 mg) et on obtient ainsi la masse totale de vapeurs produites au cours de la pyrolyse notée m_V^0, quantité qui représente la masse d'entrée des vapeurs dans le RPAA lors d'une manipulation complète pyrolyse-craquage.

On refroidit le RP en le sortant du four, alors que l'argon balaye encore la cuillère. Placer le charbon chaud restant dans la cuillère à l'air entraînerait sa combustion. Au bout de 2 heures, le charbon restant dans la cuillère est lui aussi pesé, on note sa masse m_{Char}.

Le sac d'échantillonnage des gaz est muni d'un septum ; on analyse ainsi les gaz par chromatographie gazeuse pour obtenir la masse de gaz en pyrolyse m_G^0 (voir paragraphe III.4.1.2).

III.3.1.2 Le craquage

Les fours sont chauffés séparément jusqu'à ce que la température du gaz vecteur les balayant atteigne 540°C pour le réacteur de pyrolyse et la température de craquage souhaitée pour le RPAA (température de consigne du four où est situé le RPAA environ 150°C supérieure à la température souhaitée). La température de réaction sera inférieure à celle de chauffe, en effet,

[38] Le coude est un tube en inox de diamètre interne 6×10^{-3} m et de longueur 6×10^{-2} m.

[39] On travaillait avec 0,5 g lors des premières expériences avec de la cellulose. Passer à 1g permet d'améliorer la précision des pesées.

[40] Ce temps a été déterminé de deux façons :

- en observant le dégagement d'aérosols, visibles dans la cartouche laine-zéolite, ces derniers apparaissent 30 s après l'introduction de la biomasse dans le RP et disparaissent au bout de 180 s.
- en faisant des analyses de gaz au cours de la pyrolyse, on voit que le CO_2 et H_2 apparaissent vers 30 s et, au-delà de 150 s, on ne les détecte plus.

les gaz sortant du réacteur de pyrolyse et entrant dans le craqueur sont à 540°C alors que la température de craquage s'échelonne de 560°C à 1030°C. On appellera T, la température de craquage mesurée par le thermocouple qui se situe dans le RPAA.

Le débit TPN de gaz vecteur dans la section pyrolyse (Q_{RP}) est identique à celui utilisé lors d'expériences de pyrolyse seule ($Q_{RP} = 26{,}2\times10^{-6}$ m^3s^{-1} TPN). En effet, il faut veiller à être dans des conditions expérimentales de pyrolyse identiques, pour que la composition connue en sortie de RP (déterminée par les expériences III.3.1.1) soit celle d'entrée du RPAA.

Le débit d'agitation TPN du RPAA est choisi dans le domaine défini figure II.5, en fonction du temps de séjour des vapeurs et gaz au sein du RPAA que l'on désire. Ce gaz d'agitation barbote ou non dans de l'eau selon que l'on effectue des expériences de craquage thermique pur où des expériences en présence de vapeur d'eau.

Les deux réacteurs sont associés en série. Le raccord entre les deux réacteurs est pesé puis fixé au RPAA et au RP. Ce tube a pour dimensions 10 cm de long et 4 mm de diamètre intérieur. Le temps de passage des vapeurs dans le tube est de l'ordre de 2×10^{-2} s, (pour une température proche de 540°C, température du gaz sortant du RP) alors que le temps de séjour minimum des vapeurs dans le RPAA est de 30×10^{-2} s : le craquage dans cette portion peut donc être négligé.

La liaison entre les deux réacteurs, et les extrémités de chaque four tubulaire sont isolés pour réduire les pertes thermiques[41].

La préparation des pièges à vapeurs se fait de la même façon qu'en manipulation de pyrolyse seule, mais ils sont fixés en sortie du RPAA. Une fois les températures atteintes, la biomasse est placée dans la cuillère, le tout est inerté, et le sac de récupération des gaz positionné en sortie de rotamètre.

La réaction peut débuter. On enfourne la cuillère dans le réacteur tubulaire, on ouvre la vanne d'échantillonnage des gaz. Après 4 minutes de réaction, on sépare les deux réacteurs, le RP et le RPAA se refroidissent à l'air. On sépare le piège et on en pèse les constituants, on obtient ainsi m_V^S, masse de vapeurs sortant du RPAA. La biomasse résiduelle (charbon de masse m_{Char}) est aussi pesée.

On analyse à nouveau le gaz contenu dans le sac par chromatographie gazeuse pour obtenir la masse de gaz issue du craqueur m_G^S.

Lors d'expériences en présence de garnissage de copeaux d'acier réfractaire ou du cylindre de quartz, ceux-ci sont introduits dans le RPAA avant le début de l'expérience. On soustrait le

[41] Il y a très peu de dépôts dans :

- la liaison entre des deux réacteurs. Si celle-ci est bien isolée, aucune condensation partielle de vapeurs de pyrolyse n'a lieu. Grâce à la pesée de cette pièce on connaît la quantité de matière accumulée. Il faut retirer cette quantité à la quantité totale de vapeurs produites en pyrolyse pour obtenir la quantité effective de vapeurs entrant dans le RPAA,
- le RPAA. A plus haute température, il a un léger dépôt de coke sur les paroi, difficilement quantifiable, au maximum 0,2 % de la masse de biomasse initiale, on se situe dans le domaine des erreurs expérimentales (voir chapitre IV).

volume occupé par ces derniers à celui du RPAA vide pour déterminer le temps de séjour des gaz et vapeurs dans le RPAA.

La figure III.9 présente le montage d'une expérience de pyrolyse et craquage associés.

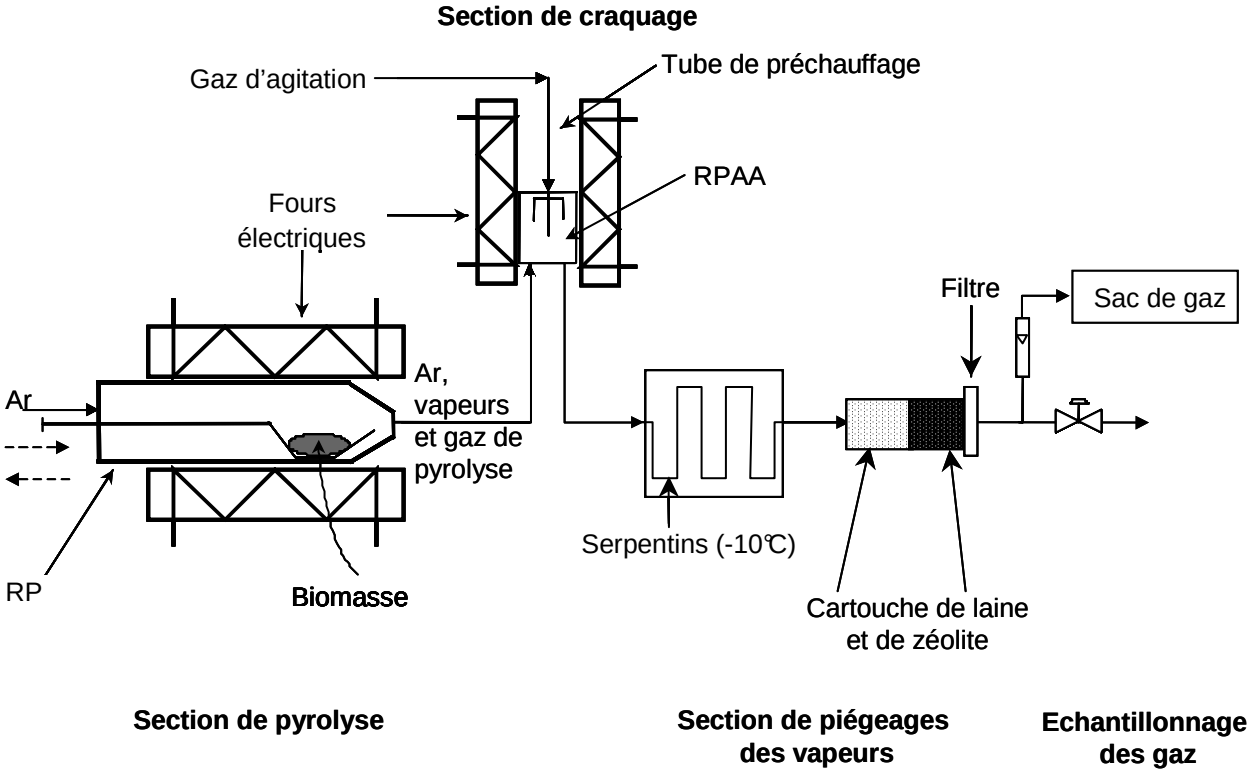


Figure III.9
Montage expérimental de craquage de vapeurs de pyrolyse de biomasse

III.3.2 **Bilans de matière – Validation des expériences**

La validation des expériences de pyrolyse seule et de craquage des vapeurs repose sur des bilans de matière, c'est-à-dire sur la conservation de la masse de biomasse initialement introduite. Toute la biomasse qui est placée dans la cuillère doit être recueillie sous la forme de charbon, liquides condensés[42] ou gaz.

Ainsi la seule composante d'entrée est :

- la biomasse introduite, de masse $\mathbf{m_B}$, placée dans la cuillère de pyrolyse.

On réalise deux types de bilans selon le type d'expérience :

Lors d'une expérience de pyrolyse, la biomasse introduite est convertie en :

- charbon, de masse $\mathbf{m_{Char}}$, on le récupère dans la cuillère du RP,

[42] Rappelons que le terme « liquides condensés » inclut les vapeurs condensées dans les serpentins en cuivre et les aérosols piégés dans la cartouche de laine-zéolite.

- vapeurs condensables, de masse $\mathbf{m_V^0}$ constituée de la somme des masses accumulées dans les deux serpentins et dans la cartouche laine-zéolite,

- gaz, de masse $\mathbf{m_G^0}$ (les masses de gaz produits sont calculées selon la méthode décrite en III.4.1.)

Lors d'une expérience de pyrolyse-craquage, la biomasse introduite est convertie en :

- charbon, de masse $\mathbf{m_{Char}}$, (dans la cuillère du RP).

- vapeurs condensables, de masse $\mathbf{m_V^S}$, en sortie du RPAA (où elles auront été partiellement converties en gaz).

- gaz, de masse $\mathbf{m_G^S}$. La quantité de gaz déterminée ici est la somme des gaz issus de la pyrolyse et de ceux produits par craquage des vapeurs dans le RPAA.

III.4 Techniques d'analyse des produits de réaction

III.4.1 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse nous permet de déterminer la nature chimique et surtout de quantifier les gaz produits lors des réactions (de pyrolyse et/ou craquage) et récupérés dans le sac d'échantillonnage.

L'objectif des analyses est double :

- détermination de la masse totale de gaz en vue d'établir des bilans de matière,
- détermination de la composition chimique des gaz.

Pour chaque analyse, un prélèvement est effectué à travers le septum du sac à l'aide d'une seringue[43]. Le chromatographe utilisé[44] est équipé de deux détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour analyser les hydrocarbures et un catharomètre (TCD) pour les autres gaz (H_2, CO, CO_2). Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel d'intégration qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque gaz séparé. Les conditions d'analyse et des chromatogrammes typiques sont fournis en annexe VIII.

III.4.1.1 Gaz détectés et étalonnages

Des quantités connues de mélanges étalons de gaz[45] sont injectées pour :

- identifier la nature des gaz détectés (en fonction de leur temps de rétention),
- étalonner la masse du composé détecté en fonction de l'aire intégrée du pic.

Les étalonnages sont refaits régulièrement avant chaque série d'analyses pour éviter une éventuelle dérive des résultats. Ils sont réalisés dans des gammes de concentrations comparables à celles des expériences.

[43] Seringue Hamilton Gastight (type 1700 RN) d'un volume de 50, 100, 250 ou 500 µl suivant les cas.
[44] De marques Fisons « GC 8000 Series » puis Varian « GC 3800 ».
[45] Fournisseur : Alltech.

III.4.1.2 Détermination de la masse de gaz recueillie

Soit m_j^{inj} la masse du gaz j injectée dans le chromatographe à l'aide d'une seringue lors d'une analyse et déterminée par la loi d'étalonnage correspondante. La masse totale de gaz de pyrolyse m_{gaz}^{inj} est donnée par la relation (III.3) :

$$m_{gaz}^{inj} = \sum_j m_j^{inj} \quad . \tag{III.3}$$

On en déduit la **fraction massique** f_j^m de chaque gaz, définie par rapport à la masse de gaz produit (gaz sec car l'eau éventuellement présente a été condensée dans les serpentins) :

$$f_j^m = \frac{m_j^{inj}}{m_{gaz}^{inj}} \quad . \tag{III.4}$$

Par ailleurs, le volume de gaz de pyrolyse injecté v_{gaz}^{inj} (dans les conditions de pression et de température ambiantes, pour lesquelles le volume molaire est $v_m = 24{,}4\times10^{-3}$ m^3 mol^{-1}) est donné par la relation (III.5) :

$$v_{gaz}^{inj} = \sum_j v_j^{inj} \tag{III.5}$$

où :

$$v_j^{inj} = v_m \frac{m_j^{inj}}{\tilde{M}_j} \quad . \tag{III.6}$$

On en déduit d'une part la **fraction volumique** f_j^v de chaque gaz, définie par rapport au volume de gaz produits

$$f_j^v = \frac{v_j^{inj}}{v_{gaz}^{inj}} \quad . \tag{III.7}$$

D'autre part, on peut calculer respectivement le volume v_{Ar}^{inj} (III.8) et la masse m_{Ar}^{inj} (III.9) d'argon injecté :

$$v_{Ar}^{inj} = V_{seringue} - v_{gaz}^{inj} \tag{III.8}$$

$$m_{Ar}^{inj} = \frac{v_{Ar}^{inj}\ \tilde{M}_{Ar}}{v_m} \quad . \tag{III.9}$$

Soit χ_{gaz} la fraction massique de gaz produits, définie par rapport à la masse d'argon,

$$\chi_{gaz} = \frac{m_{gaz}^{inj}}{m_{Ar}^{inj}} \tag{III.10}$$

ou encore :

$$\chi_{gaz} = \frac{Q_{gaz}^m}{Q_{Ar}^m} \tag{III.11}$$

où Q_{gaz}^m est le débit massique de production moyen[46] de gaz lors de l'expérience et Q_{Ar}^m le débit massique de gaz vecteur[47].

La **masse totale m_{gaz} de gaz produits** lors d'une expérience d'une durée t_f est donnée par la relation (III.12) :

---

[46] En effet, nous accumulons le gaz dans le sac d'échantillonnage ; le débit de production de gaz n'est pas constant, mais nous récupérons un échantillon représentatif moyen dans le sac.

[47] C'est-à-dire le débit de gaz vecteur de pyrolyse si on effectue uniquement une expérience de pyrolyse, ou bien somme du débit de gaz vecteur du RP et du débit de gaz d'agitation du RPAA pour les expériences de craquage.

$$m_{gaz} = Q^{m}_{gaz}\ t_f \ . \qquad \text{(III.12)}$$

$\mathbf{m_{gaz}}$ est égale à $\mathbf{m^0_G}$ lorsqu'on réalise des expériences de pyrolyse et à $\mathbf{m^S_G}$ après des expériences de craquage.

III.4.2 **Analyses complémentaires**

III.4.2.1 Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires (C, H, O, N, S, Na) et la détermination du taux global de cendres minérales (incluant en partie le soufre et le sodium sous forme non volatile) ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS (Solaize) sur des échantillons de biomasse brute et de charbon du RP. Cela permet de déterminer une composition $C_xH_yO_z$ de la biomasse initiale et du charbon recueilli qui seront comparés à celle des gaz pour en déduire celle des liquides. Le principe des analyses et les seuils de détection sont fournis dans l'annexe IX.

III.4.2.2 Masses molaires des vapeurs condensables

La détermination des masses molaires moyennes des huiles de pyrolyse et des vapeurs issues du craquage peut se révéler intéressante. En effet, la classification et les modèles de craquage-maturation des vapeurs condensables recensés au chapitre I sont liés à la masse molaire des composés et à leur comportement thermique. L'étude de la distribution des masses molaires avant et après craquage, c'est-à-dire en sortie du RP et en sortie du RPAA respectivement, peut fournir des tendances sur le comportement thermique des vapeurs.

Cependant, cette détermination est assez complexe. Pour des faibles masses molaires (inférieures à 2000 g mol^{-1}), et des composés purs, la technique de la tonométrie donne de bons résultats mais est difficile à mettre en œuvre.

Nous nous sommes adressés à l'équipe de recherche du Pr. F. Pla (LSGC, Nancy), qui utilise la chromatographie liquide (HPLC) associée à un réfractomètre pour déterminer la distribution en masse des masses molaires de polymères. Pour cela elle dispose de colonnes séparatrices leur permettant d'analyser des polymères de masse molaire entre 100 000 et plusieurs millions de g mol^{-1}. On peut cependant essayer d'extrapoler cette méthode pour les faibles masses molaires rencontrées dans les études sur les huiles de pyrolyse (typiquement entre 46 g mol^{-1} pour l'acide formique [85] et plus de 1000 g mol^{-1} pour les composés ayant un degré de polymérisation de 7 issus de la dégradation de la cellulose en composé intermédiaire [5, 19]).

Pour ce faire, nos huiles condensées sont extraites des serpentins avec du THF (également éluant des colonnes chromatographiques), elles sont filtrées pour en retirer d'éventuels particules solides (i.e. des fines de charbon ou de coke mélangées aux huiles). On détermine ensuite au spectromètre la longueur d'onde d'absorption maximale de nos huiles. Celle-ci vaut 220 µm. C'est à cette longueur d'onde qu'est réglé le réfractomètre pour avoir la meilleure sensibilité.

Après avoir étalonné la colonne avec 4 composés (monomère et polymères du styrène), on a analysé un échantillon d'huiles de pyrolyse et un échantillon d'huiles sortant du RPAA. Ces étalonnages sont donnés an annexe X.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour l'étude de la pyrolyse de la biomasse et du craquage des vapeurs de pyrolyse. Les divers éléments des montages expérimentaux et les procédures de travail ont été choisis afin de récupérer au mieux les produits de réaction et de pouvoir valider nos expériences par des bilans de matière pertinents sur les trois phases en présence : charbon, vapeurs condensées et gaz.

L'ensemble du montage expérimental a été dimensionné de façon à avoir assez de degrés de liberté sur les paramètres opératoires : nature de la biomasse, température de la phase gazeuse en pyrolyse, température dans le réacteur de craquage, débit et nature des gaz vecteurs.

La chromatographie en phase gazeuse permet de déterminer la composition des gaz de réaction. Des analyses élémentaires de la biomasse et du charbon, ainsi que la détermination de la distribution des masses molaires permettent de mieux caractériser les vapeurs condensables.

Les bilans de matière expérimentaux et l'influence de ces paramètres sur les rendements en charbon, vapeurs condensables et gaz sont présentés au chapitre IV.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux

IV.1 Paramètres opératoires

Dans cette partie, il s'agit de préciser les intervalles de variation des conditions expérimentales de notre étude. Nous définirons aussi les grandeurs utilisées pour l'établissement des bilans de matière. L'estimation de l'erreur permet de juger de la validation d'un résultat. Les incertitudes sont définies en annexe XI, les résultats expérimentaux bruts donnés dans les annexes XII à XIX.

Les erreurs sur les masses sont de l'ordre de 3,5 % pour les vapeurs condensables, de 0,025 g pour les gaz et 0,010 g pour le charbon. L'erreur sur la température du RPAA est de 20 K, ce qui implique une erreur de l'ordre de 2 % sur le temps de séjour dans le RPAA. Cela aboutit à des erreurs de l'ordre de 10 % sur les taux de conversion calculés.

IV.1.1 Intervalle d'étude des paramètres de pyrolyse

Rappelons que l'étape de pyrolyse de la biomasse permet de déterminer les proportions de charbon, vapeurs condensables et gaz produits lors de sa décomposition thermique. Ces données sont essentielles, elles constituent la composition d'entrée du réacteur de craquage (RPAA).

Nous avons principalement étudié le comportement de la cellulose et du bois de hêtre. Quelques essais ont été effectués avec de la lignine pour comparaison. La température du gaz vecteur inerte balayant les échantillons est généralement de 540°C. Cependant quelques essais à des températures de gaz plus faibles (340°C et 420°C) et plus élevées (683°C) ont aussi été effectués. Le tableau IV.1 rassemble ces paramètres opératoires.

Le comportement d'huiles de pyrolyse obtenues en réacteur cyclone [27, 54, 55] a aussi été étudié. Il s'agit ici principalement d'une ré-évaporation des vapeurs condensées (annexe XV).

Biomasse	Température	Expériences
Cellulose	540°C	PC 1 – PC 14 *(annexe XII)*
Bois	540°C 340°C, 420°C, 683°C	PB 1 – PB 12 PB 13- PB 16 *(annexe XIII)*
Lignine	540°C et 700°C	PL 1 – PL 3 *(annexe XIV)*

Tableau IV.1
Paramètres opératoires des expériences de pyrolyse

IV.1.2 Intervalle d'étude des paramètres de craquage

Le tableau IV.2 rassemble les paramètres opératoires des expériences de craquage. Les paramètres tels que la température de craquage et les débits d'agitation du RPAA (c'est-à-dire le temps de séjour) sont choisis pour que le réacteur de craquage se comporte comme un réacteur parfaitement agité (figure II.5).

Paramètre étudié / Biomasse	Température T (sous atm. inerte)	Temps de séjour[48] τ	Ajout de vapeur d'eau Ratio m_{eau}/m_B	Effet de paroi du RPAA
Cellulose *(annexe XVI)*	550°C – 1060°C à τ = 0,30 s	Quelques expériences à τ variable	-	-
Bois	560°C – 1030°C à τ = 0,30 s *(annexe XVII)*	0,12 s – 0,96 s à T ~ 950°C *(annexe XVII)*	0,2 – 2,3 à τ = 0,30 s *(annexe XVIII)*	Surface de contact avec le gaz variable $4{,}1\times10^{-3}$–$3{,}6\times10^{-2}$ m^2 *(annexe XIX)*
Huiles de pyrolyse	650°C et 950°C à τ = 0,30 s *(annexe XV)*	-	-	-

Tableau IV.2
Paramètres opératoires des expériences de craquage de vapeurs de pyrolyse

La température a été le principal paramètre étudié. En effet, la détermination de paramètres cinétiques (type loi d'Arrhenius) requiert l'étude de l'influence de la température sur la conversion des vapeurs en gaz. Pour pouvoir déterminer des taux de conversion, il ne faut pas se placer dans des conditions telles que l'on craque toutes les vapeurs ou au contraire que l'on n'ait aucune conversion. L'étude bibliographique nous a permis de sélectionner une gamme de travail comprise entre 600 et 1000°C. Ceci correspond, dans notre réacteur, à des gammes de temps de séjour variant de 0,25 à 0,60 s.

L'influence de l'ajout de vapeur d'eau dans le réacteur de craquage sur la composition des produits a aussi été étudiée ; les auteurs de la littérature travaillent dans une gamme de rapport massique eau/biomasse allant de 0,5 à 1,5.

L'effet catalytique dû aux parois du RPAA a été étudié en faisant varier le rapport surface/volume du réacteur. La surface interne du réacteur vide vaut $1{,}11\times10^{-2}$ m^2. On a fait évoluer cette surface entre $0{,}4\times10^{-2}$ et $3{,}6\times10^{-2}$ m^2 soit par recouvrement des parois, soit par ajout de copeaux issus du même matériau qui compose la paroi du réacteur (voir paragraphe III.2.6).

IV.2 Bilans de matière

Afin de valider la procédure expérimentale, on effectue des bilans de matière en comparant la masse de biomasse introduite dans le réacteur de pyrolyse à la somme des masses des produits obtenus après expérience. On peut aussi faire des bilans sur le RPAA seul. Dans ce cas, n'ayant pas accès expérimentalement à la composition d'entrée (en gaz et vapeurs) du RPAA,

[48] Le temps de séjour τ des vapeurs et gaz dans le RPAA est calculé à la température T de craquage. Il est défini par $\tau = \frac{V_{RPA}}{Q_{RP} + Q_{RPA}} \frac{T_0}{T}$ à partir des débits volumiques TPN définis à T_0.

ces bilans sur le RPAA reposent sur une composition moyenne d'entrée, déterminée au cours des expériences de pyrolyse de la biomasse.

IV.2.1 **Expériences de pyrolyse**

Pour valider les expériences, on compare la masse de biomasse (m_B) introduite dans le RP à la somme des produits issus de sa décomposition thermique : le charbon (m_{Char}), les vapeurs condensées (m_V^0) et les gaz (m_G^0).

Ainsi le bilan B s'écrit :

$$B = \frac{m_{Char} + m_V^0 + m_G^0}{m_B} \qquad \text{(IV.1)}$$

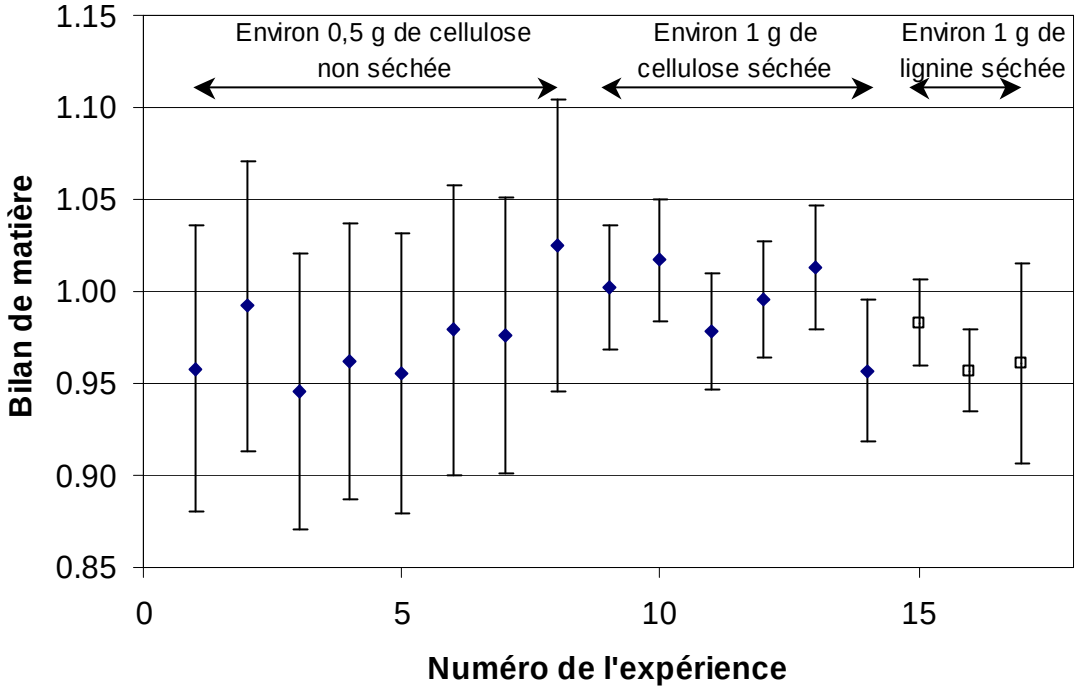


Figure IV.1
Bilans de matière en pyrolyse de cellulose (exp. n° 1-14) et lignine (exp. n° 15-17)

Pour la cellulose, les bilans se situent entre 0,94 et 1,03. La moyenne est de 0,98 ± 0,03. Cette moyenne arithmétique et l'écart type d'échantillonnage sont définis de façon statistique. Pour un nombre N d'observations X_i, la moyenne $\bar{X}$ et l'écart type *s* sont définis par :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N} \quad \text{et} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(X_i - \bar{X}\right)^2}{N-1}} \; . \qquad \text{(IV.2)}$$

Ces bilans sont meilleurs en l'absence d'eau (cellulose séchée) et en travaillant avec une quantité de 1 g. Le fait de travailler avec plus de biomasse permet de diminuer les erreurs

dues aux pesées, car on recueille plus de matière en sortie du RP. Les premières expériences ont été effectuées avec une cellulose non séchée à l'étuve et les bilans de matière sont un peu moins bons. La moyenne des bilans vaut 0,97 pour de la cellulose humide contre 0,99 pour de la cellulose séchée. Cependant, attribuer ces valeurs plus faibles à la présence d'eau n'est pas possible, car cet écart de 0,02 se situe dans le domaine d'incertitude de nos mesures.

Pour la lignine, le bilan moyen est de 0,97 ± 0,015 , alors que pour le bois (figure IV.2), cette moyenne vaut 0,99 ± 0,04 avec des bilans entre 0,94 et 1,07. Pour les expériences effectuées à des températures de pyrolyse distinctes de 540°C (exp. 10-14), les bilans de matière se situent dans la moyenne. Cependant, pour des températures de gaz de 337°C (exp.13), le temps d'expérience est beaucoup plus long (la cartouche de laine est alimentée en aérosols issus des serpentins de cuivre pendant 30 min contre 3 min à T_{RP} = 540°C), ainsi les gaz recueillis sont beaucoup plus dilués[49] et donc pas détectables en chromatographie.

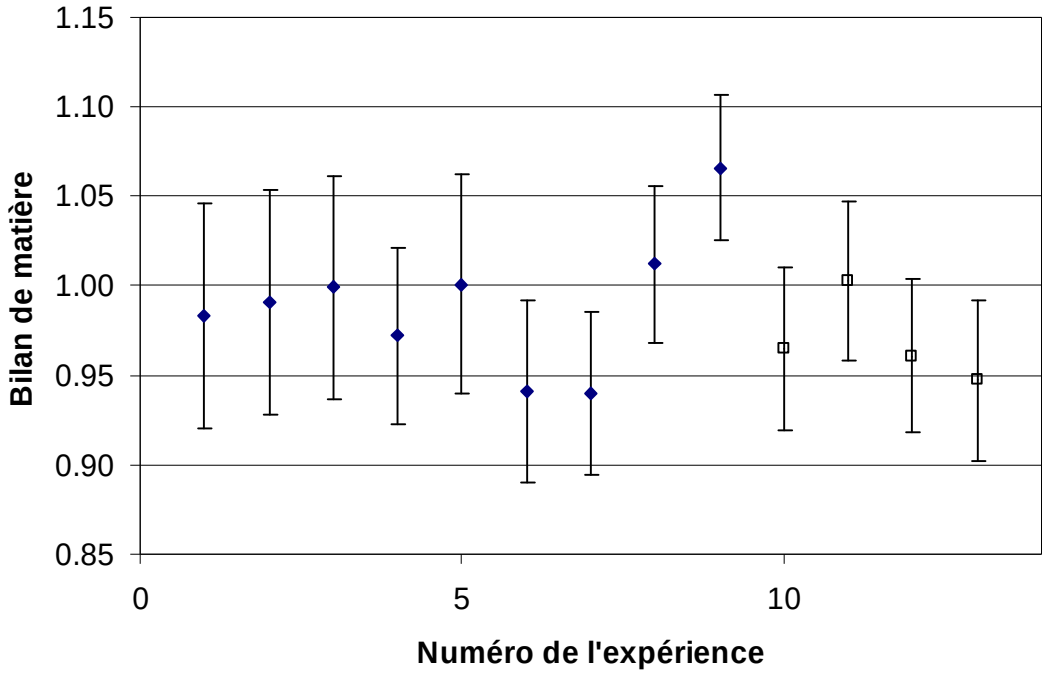


Figure IV.2
Bilans de matière en pyrolyse de sciure de bois pour des températures de gaz T_{RP} d'environ 540°C (exp. n° 1-9) et des températures différentes (exp. n° 10-14)

Ces bilans de matière en pyrolyse supérieurs à 0,95 permettent de valider nos expériences. Ainsi la composition du mélange d'entrée dans le RPAA est bien définie.

[49] En prenant l'hypothèse de la pyrolyse de 1 g de bois à 337°C, le complément à 1 pour boucler le bilan est de 0,037. Attribuons cette masse à celle du gaz. Avec une masse molaire moyenne des gaz de pyrolyse de 35,2 g mol^{-1} (annexe XIII), cela représente environ 10^{-3} mol de gaz produit, c'est-à-dire un volume TPN de l'ordre de $22{,}4\times10^{-6}$ m^3. Pendant 30 min d'expérience, le volume TPN total d'argon (à Q_{RP}) recueilli est $47{,}2\times10^{-3}$ m^3, c'est-à-dire 2100 fois plus que le gaz produit. Sachant que la fraction volumique d'hydrogène dans le gaz de pyrolyse n'est que d'environ 2 % (annexe XIII), il y a environ 100000 fois moins d'hydrogène que d'argon. Cela explique qu'il ne soit pas détecté.

IV.2.2 **Expériences de craquage**

Pour valider les expériences de craquage – RP et RPAA en série -, on compare la masse de biomasse (m_B) introduite dans le RP à la somme des masses des produits recueillis dans la cuillère du RP (charbon m_{Char}) et en sortie de RPAA (vapeurs condensées m_V^S et gaz m_G^S). Ainsi le bilan B s'écrit :

$$B = \frac{m_{Char} + m_V^S + m_G^S}{m_B} \qquad \text{(IV.3)}$$

Pour la cellulose (figure IV.3 et annexe XVI), les bilans se situent entre 0,81 et 1,10. La moyenne est de 0,94 ± 0,07. Cette valeur reste correcte mais est plus faible qu'en pyrolyse. En rajoutant un réacteur, on augmente les incertitudes et les pertes éventuelles.

Les premières expériences accusent des bilans faibles (inférieur à 90 %). Cela est dû à un mauvais piégeage des aérosols et des composés organiques les plus volatils. On a ainsi amélioré leur récupération en ajoutant un lit de zéolites derrière celui de laine de verre.

La figure IV.4 rassemble les bilans de matière de craquage de vapeurs de pyrolyse de bois, sous argon (détails en annexe XVII), en présence de vapeur d'eau (annexe XVIII), et avec des surfaces de contact gaz-paroi variables (annexe XIX). Ils bouclent majoritairement entre 0,85 et 1,05 :

- en moyenne 0,93 ± 0,07 pour le craquage thermique pur sous argon,
- 0,98 ± 0,07 pour le craquage sous vapeur d'eau,
- et 0,98 ± 0,07 pour le craquage en présence d'un garnissage.

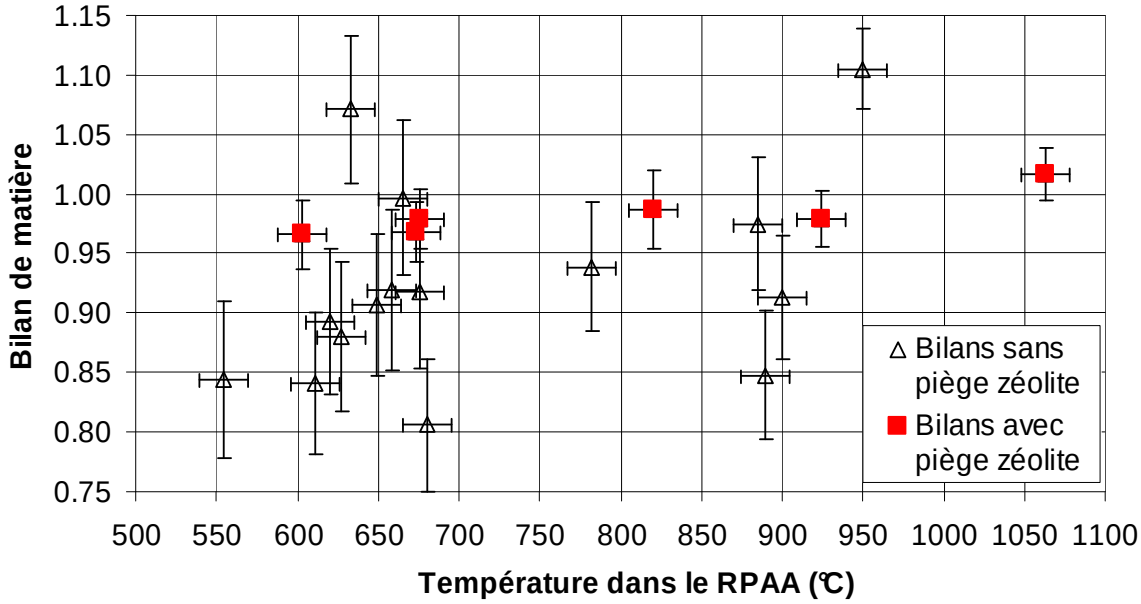


Figure IV.3
Bilans de matière en craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose

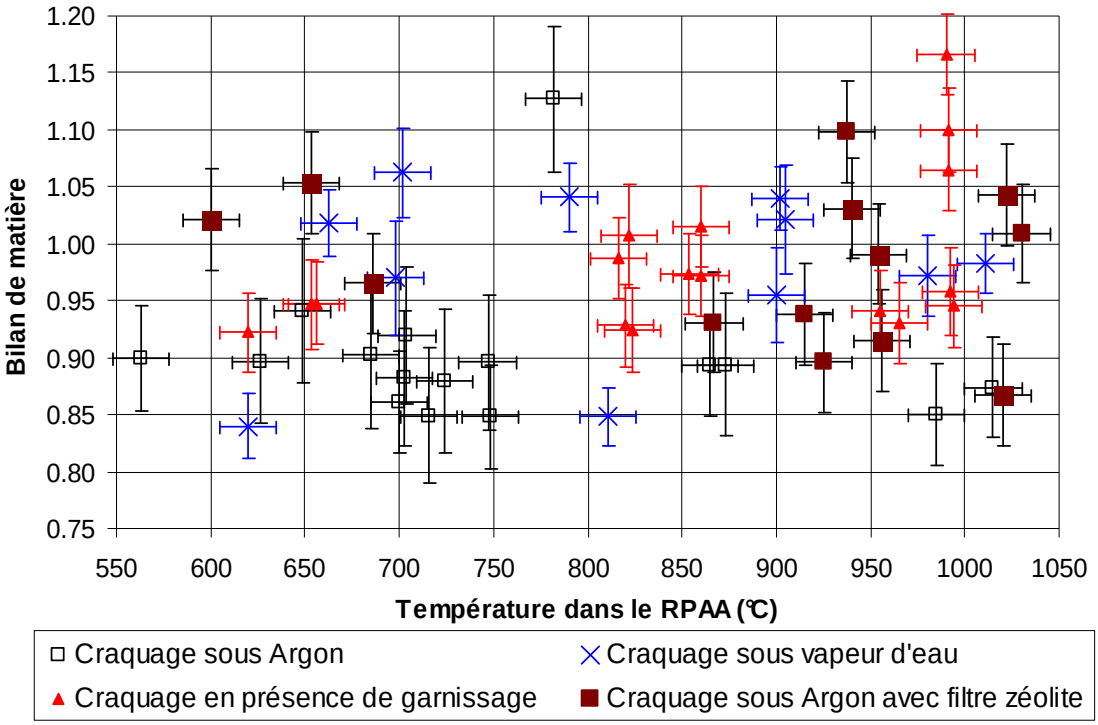


Figure IV.4
Bilans de matière en craquage de vapeurs de pyrolyse de bois sous atmosphère inerte (carrés noirs), sous vapeur d'eau (croix bleues)[50] et en faisant varier la surface de contact (triangles rouges)

Les auteurs travaillant sur la conversion thermochimique de la biomasse n'établissent pas souvent des bilans de matière[51] : Broust [27] en réacteur cyclone obtient des bilans de matière compris entre 0,85 et 1,05, Boroson et al. [94] entre 0,95 et 1,02 et Liden et al. [119] entre 0,94 et 1,01. Cependant, sous vapeur d'eau, ces bilans sont souvent proches de 1, l'eau étant la plupart du temps ajoutée en excès dans le système (Lédé [48] et Antal [117]) et constitue donc le produit majoritaire en sortie du réacteur de conversion. Comme pour les bilans de matière en pyrolyse, l'ajout d'un lit de zéolite améliore les bilans de matière et permet d'atteindre 0,90 et plus.

Les bilans de matière obtenus lors de l'étude de craquage de vapeurs issues d'huiles de pyrolyse en réacteur cyclone valent en moyenne 0,91 ± 0,09 (annexe XV).

Les mauvais bilans peuvent être dus, outre les incertitudes de mesure :

- à un mauvais inertage des pièges à vapeurs et aérosols,
- à des pertes lors du démontage du système avant les pesées.

[50] Pour les expériences sous vapeur d'eau, le bilan s'écrit : $B = \frac{m_{Char} + m_V^S + m_G^S}{m_B + m_{eau}}$, la masse m_V^S recueillie dans les serpentins et les pièges à aérosols comprenant les vapeurs non converties en gaz et l'eau recondensée.

[51] En fait, ils pèsent souvent le charbon et analysent les gaz recueillis. La quantité de vapeurs condensables est alors obtenue par complément.

IV.3 Rendements en produits

IV.3.1 La pyrolyse

IV.3.1.1 Définitions

On définit le rendement massique de chaque produit de pyrolyse par rapport à la biomasse introduite dans le RP :

- le rendement en charbon : $Y_{Char} = \frac{m_{Char}}{m_B}$, (IV.4)
- le rendement en vapeurs condensables : $Y_V^0 = \frac{m_V^0}{m_B}$, (IV.5)
- le rendement en gaz : $Y_G^0 = \frac{m_G^0}{m_B}$. (IV.6)

IV.3.1.2 Etude des rendements massiques de produits de pyrolyse

Les expériences de pyrolyse menées à une température de gaz vecteur de 540°C fournissent les valeurs des rendements rassemblées dans le tableau IV.3.

La cellulose est le composé qui produit le plus de vapeurs condensables. La lignine par contre produit principalement du charbon ; ses polymères se dégradent plus difficilement. Cela a aussi été mis en évidence au four à image [18, 29]. L'hémicellulose [185] produit quant à elle beaucoup de gaz en pyrolyse, et aussi plus de vapeurs que la lignine (environ 45 %). Le bois a un comportement intermédiaire entre la cellulose d'une part et la lignine et l'hémicellulose, de l'autre part.

En faisant varier la température du gaz vecteur dans le RP, on modifie les conditions de pyrolyse du bois (figure IV.5). A 337°C, on observe un dégagement d'aérosols (fumée dense) pendant plus de 30 minutes, contre 3 minutes à 540°C. A plus basse température, on produit plus de charbon et moins de gaz, la proportion de vapeurs condensables recueillie reste cependant assez constante (aux erreurs près). Cela peut s'expliquer par le fait qu'à plus haute température, on produit certes plus de vapeurs mais celles-ci sont partiellement craquées par passage au travers du lit de charbon plus chaud (craquage hétérogène [26]) augmentant le rendement en gaz.

Biomasse / Produits	Cellulose	Bois	Lignine[52]	Hémicellulose[53] [185]	Huiles de réacteur cyclone[54]
Charbon	11 ± 1	21 ± 1	67 ± 2 (57 ± 2)	27 ± 1	8 ± 1
Vapeurs condensables	81 ± 3	65 ± 3	18 ± 1 (24 ± 1)	45 ± 3	90
Gaz	7 ± 2	13 ± 3	12 ± 1 (16 ± 1)	28 ± 3	Pas détectés

Tableau IV.3
Rendements massiques (en %) de charbon, vapeurs condensables et gaz en sortie du RP pour une température de gaz vecteur de 540°C. Pour la lignine, riche en composés minéraux, on a précisé entre ( ) le rendement rapporté à la part organique

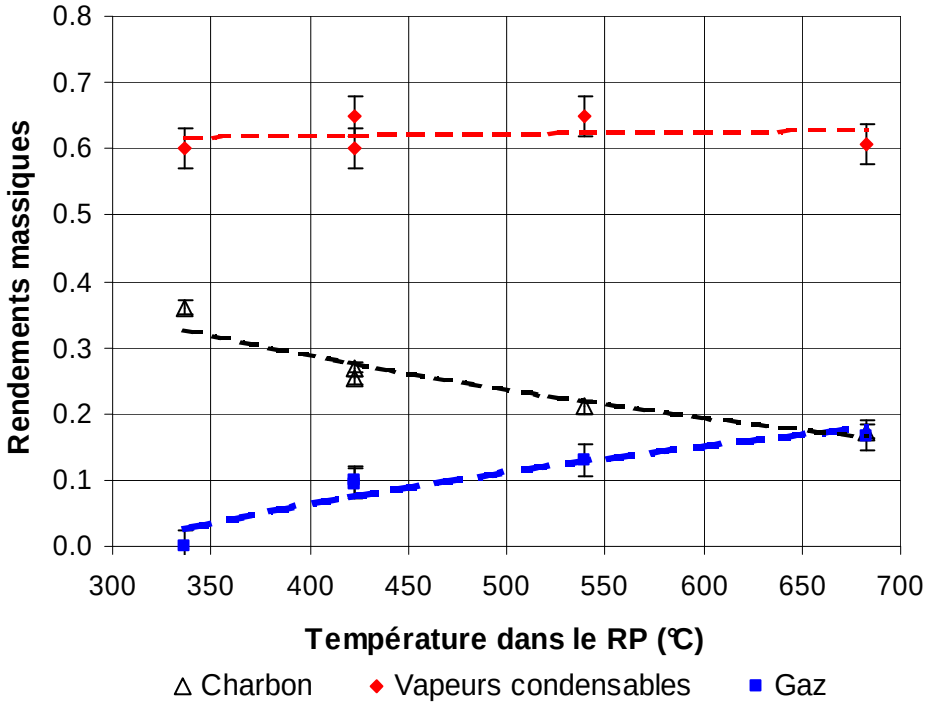


Figure IV.5
Rendements de pyrolyse de bois en fonction de la température du RP

[52] La lignine Kraft est très riche en cendres minérales du fait de son procédé d'obtention (procédé Kraft aux sulfates). En retirant la fraction minérale du bilan (24 % en masse de la lignine) et en rapportant le rendement à la fraction organique de la lignine, Caron [185] obtient des rendements en charbon de 50 %, en vapeurs condensables de 30 % et en gaz de 20 %, du même ordre de grandeur que ceux déterminés ici.
[53] Le composé modèle utilisé pour l'étude est le xylane de bouleau (Fluka), ayant une teneur en cendres minérales de 4,9 %.
[54] Pour le « charbon », il s'agit de résidus de pyrolyse d'huiles qui ne se sont pas évaporées (polymérisation dans la cuillère du RP). La moyenne du « charbon » est faite sur les expériences de pyrolyse et de craquage. Pour la quantité de liquides évaporés, celle valeur ne repose que sur une seule expérience. Les gaz ne sont pas détectés en chromatographie gazeuse : le bilan de matière bouclant de manière satisfaisante, leur quantité est négligeable dans le domaine d'erreur considéré (entre 0 et 3 %).

Les rendements massiques respectivement en vapeurs condensables, gaz et charbon s'élèvent à 65 %, 13 % et 21 % (dans notre étude pour le bois). La pyrolyse rapide de bois en réacteur cyclone, (Broust et Ndiaye [27, 46, 54]) permet d'atteindre vers 590°C des rendements en liquides condensés de l'ordre de 75 %, de 15 % en gaz et de 10 % en charbon. Pour Di Blasi et Branca [47], avec une vitesse de chauffage d'environ 1000 K min^{-1} et une température de réacteur de 530°C, les rendements en vapeurs atteignent 67 %, 12 % en gaz et 15 % en charbon. Par contre, en thermogravimétrie (100 K min^{-1}), Demirbas [189] atteint des rendements en liquides beaucoup plus faibles (27 %) et des rendements en charbon plus élevés (42 %). De même, en pyrolyse lente en lit fixe à 380°C, Morf et al. [86, 92] obtiennent un rendement en vapeurs de 29 % et de 15 % en gaz (par complément à 100 % on peut déduire un rendement en charbon de 56 %).

Dans notre étude, les rendements massiques de pyrolyse de cellulose sont de 81 % en vapeurs condensables, 11 % en gaz et 7 % en charbon. Pour la cellulose pyrolysée sous haut flux de chaleur au four à image (4×10^6 W m^{-2}, temps d'exposition d'environ 0,2 ms), Lédé et al. [19] ne forment pas de charbon, et le rendement en vapeurs condensables s'élève à 93 %. Celui-ci vaut 74 % pour un temps d'exposition de 1,3 s. De même Luo et al. [21] obtiennent en pyrolyse rapide de cellulose, pour une température de réacteur de 550°C, des rendements de 82 % en vapeurs condensables, 10 % en gaz et 6 % en charbon.

Svenson et al. [41], dans un montage expérimental de pyrolyse rapide, étudient le comportement des composés de la biomasse (en terme de rendement en charbon). A 300°C, ils produisent 15 % de charbon pour la cellulose, 40 % pour la lignine et 25 % pour l'hémicellulose. Ces rendements diminuent avec la température du réacteur : à 540°C, ils atteignent respectivement 4, 10 et 18 %. Ferdous et al. [190] étudient le comportement de la lignine Kraft en pyrolyse lente (5 K min^{-1}) : le rendement en vapeurs est très faible (3 %), celui en charbon et en gaz très élevé (respectivement 48 et 49 %).

Ainsi en comparant nos rendements de pyrolyse à ceux de la littérature, nous voyons qu'ils sont intermédiaires entre ceux obtenus en pyrolyse rapide, et ceux reportés pour la pyrolyse lente. En effet, les aérosols se dégagent 30 s après l'introduction de la cuillère dans le RP dont le gaz a été chauffé à 540°C ; ce temps est bien plus élevé qu'en pyrolyse rapide, mais plus faible qu'en pyrolyse lente.

Les résultats rapportés sur la figure IV.5 ne traduisent cependant que des premières tendances. D'autres expériences dans lesquelles les conditions de pyrolyse seront systématiquement modifiées devront être réalisées : on fera varier la température du gaz vecteur, la vitesse de chauffage (plus lente) et la masse de l'échantillon de biomasse.

Ainsi, les conditions et les rendements de pyrolyse étant bien connus, on peut étudier le comportement thermique des vapeurs de pyrolyse en associant le RPAA en série avec le RP. L'entrée du RPAA est composée du gaz vecteur et de la phase gazeuse produite en pyrolyse (vapeurs condensables et gaz).

IV.3.2 **Le craquage**

IV.3.2.1 Définitions

On définit le rendement massique de chaque produit pour la pyrolyse et le craquage (RP et RPAA en série), c'est-à-dire le rapport entre la masse du produit considéré en sortie du RPAA et la biomasse sèche introduite dans le RP :

- le rendement en vapeurs condensables : $$Y_V^S = \frac{m_V^S}{m_B}, \qquad \text{(IV.7)}$$

- le rendement en gaz : $$Y_G^S = \frac{m_G^S}{m_B}. \qquad \text{(IV.8)}$$

Le rendement massique en charbon est identique à celui mesuré en pyrolyse, étant donné que le charbon reste dans le RP (pour la cellulose 0,12 ± 0,01 – annexe XVI – et pour le bois 0,21 ± 0,01 – annexe XVII).

Rappelons que le taux de conversion X des vapeurs en gaz (eq. II.11) dans le RPAA[55] est défini par :

$$X = \frac{m_V^0 - m_V^S}{m_V^0}. \qquad \text{(IV.9)}$$

La conservation de la matière sur le RPAA permet aussi d'écrire X en fonction des quantités de gaz entrant et sortant du RPAA :

$$X = \frac{m_G^S - m_G^0}{m_V^0}. \qquad \text{(IV.10)}$$

IV.3.2.2 Rendements en produits

IV.3.2.2.a **Influence de la température**

En faisant varier la température de craquage pour un temps de séjour dans le RPAA de 0,3 s, on peut tracer l'évolution des rendements en vapeurs Y_V^S et en gaz Y_G^S pour la cellulose (figure IV.6) et le bois (figure IV.7).

Pour pouvoir comparer ces résultats à ceux obtenus avec la lignine et du xylane (composé modèle de l'hémicellulose), on a rappelé les résultats obtenus par Caron [185] et Cano Moreno [186] (figures IV.8 et IV.9) dans le même dispositif expérimental (même RPAA, et temps de séjour de 0,3 s).

[55] On veillera à bien soustraire à m_V^0 (sortie du RP) la quantité de vapeurs condensées dans la liaison entre le RP et le RPAA (de l'ordre de 0,5 à 1 % selon les expériences) pour avoir la masse effectivement entrée dans le RPAA.

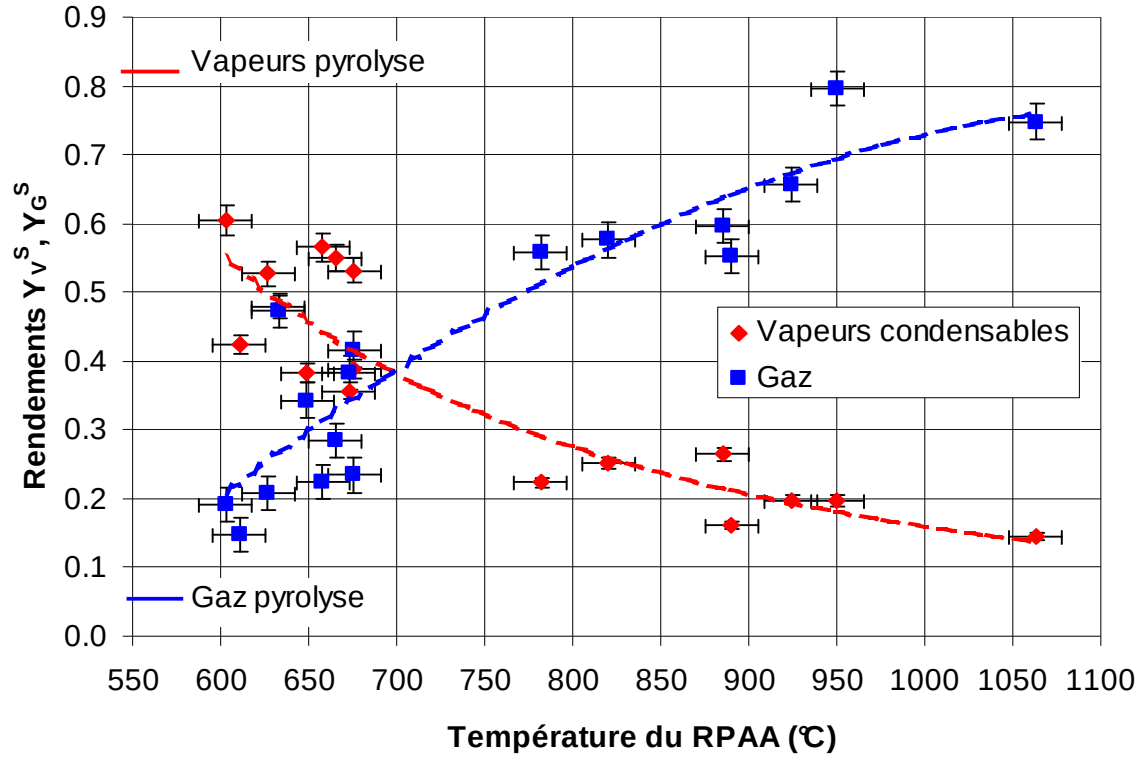


Figure IV.6

Craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose.

Rendements massiques en vapeurs condensables et gaz à la sortie du RPAA (τ = 0,3 s)

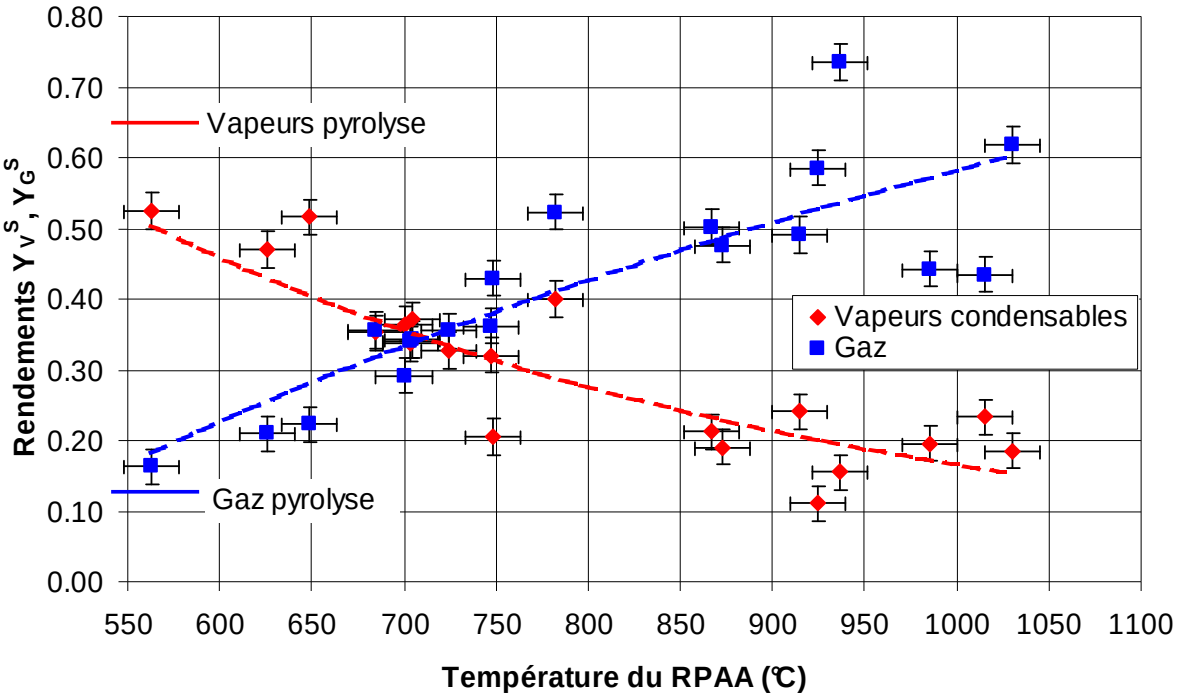


Figure IV.7

Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois.

Rendements massiques en vapeurs condensables et gaz à la sortie du RPAA (τ = 0,3 s)

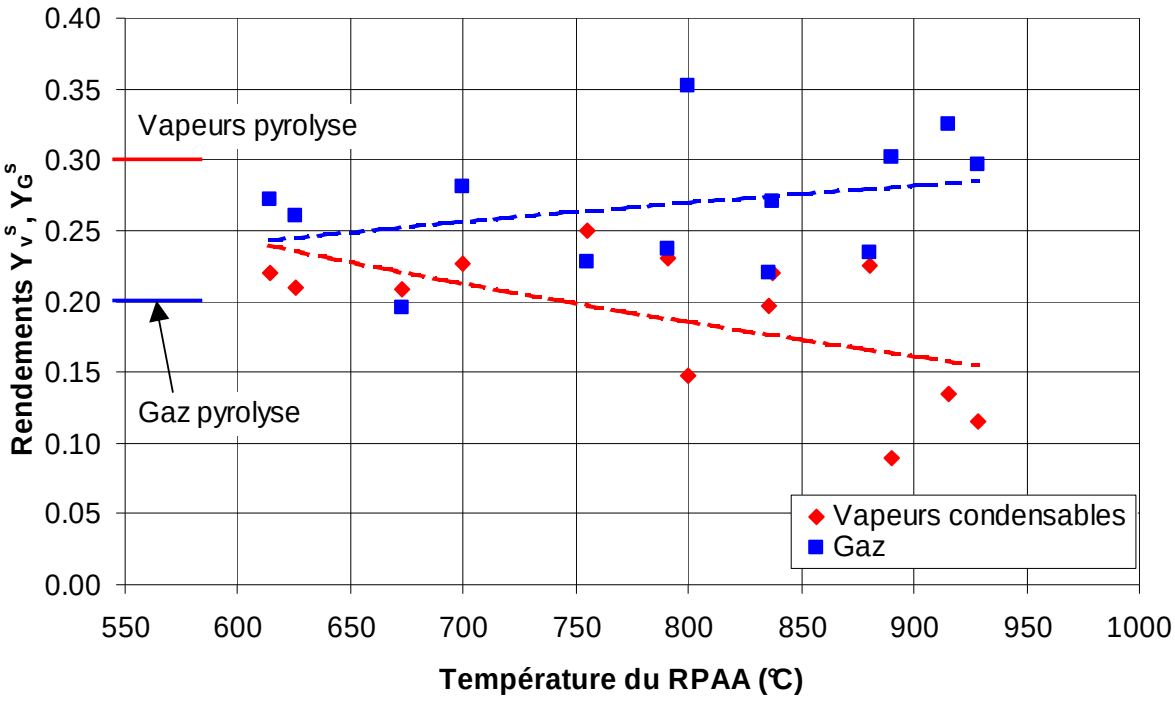


Figure IV.8

Craquage de vapeurs de pyrolyse de lignine Kraft [185, 186]. Rendements massiques (rapportés à la fraction organique de lignine introduite dans le RP) en vapeurs condensables et gaz à la sortie du RPAA (τ = 0,3 s). Le rendement en charbon est de 50 %

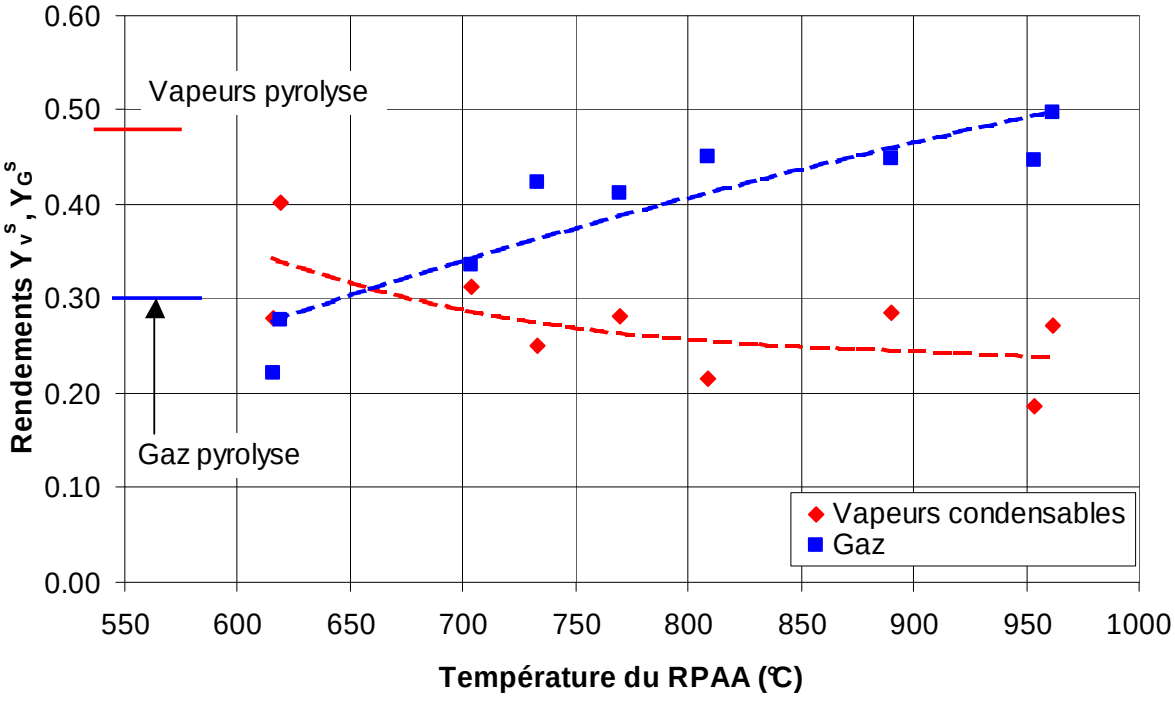


Figure IV.9

Craquage de vapeurs de pyrolyse de xylane de bouleau [185, 186].Rendements massiques (rapportés à la fraction organique de xylane introduite dans le RP) en vapeurs condensables et gaz à la sortie du RPAA (τ = 0,3 s). Le rendement en charbon est de 23 %

Après craquage des vapeurs de pyrolyse à 1000°C et un temps de séjour de 0,3 s dans le RPAA, 75 % de la cellulose est convertie en gaz contre 58 % pour le bois (en masse). Cela confirme que les vapeurs de pyrolyse de cellulose sont moins stables thermiquement que celles issues du bois. Cela est entre autre dû à la fraction de vapeurs produite par la décomposition de la lignine (principalement des composés aromatiques) qui est plus réfractaire au craquage thermique : la figure IV.8 le confirme. Rapportée à la biomasse initiale (fraction organique), seul 30 % de la lignine est convertie en gaz vers 1000°C (par extrapolation). De même pour le xylane, à haute température, le rendement en gaz est d'environ 0,50. Ainsi le bois a un comportement intermédiaire entre celui de la cellulose et de l'hémicellulose. Cependant pour être plus précis, il faut ramener ce rendement à la cellulose initialement présente dans le bois : comme la cellulose est le composé majoritaire dans le bois (environ 50 % en masse), et que, en plus, ce sont les vapeurs de cellulose qui sont le moins réfractaires à la température, le comportement du bois (en terme de rendements en vapeurs et en gaz, de taux de conversion, de composition des gaz) est proche de celui de la cellulose.

Cela se retrouve dans la comparaison des taux de conversion X des vapeurs en gaz. La courbe X vs température est donnée figure IV.10 pour la cellulose et le bois. La figure IV.11 rappelle les résultats pour la lignine et le xylane [185, 186]. On peut représenter que des courbes iso-temps de séjour, ici τ = 0,3 s. Le taux de conversion des vapeurs augmente significativement avec la température, il atteint 80 % à 1000°C[56] pour les vapeurs de cellulose, contre 70 % pour celles du bois.

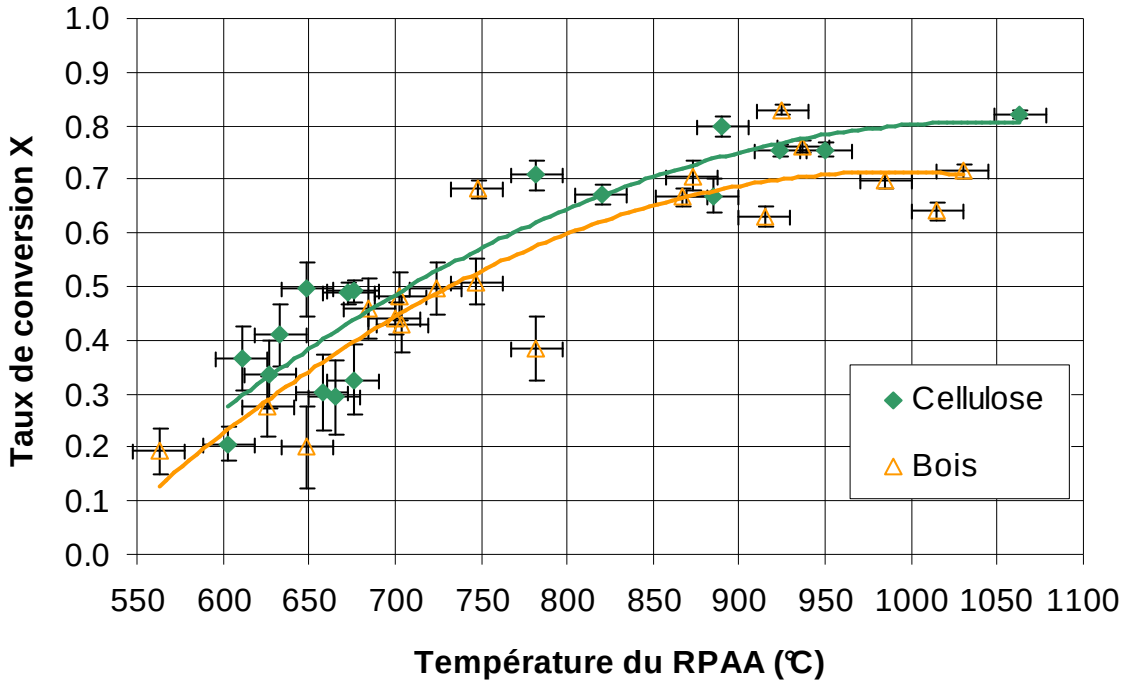


Figure IV.10
Evolution du taux de conversion des vapeurs de pyrolyse de cellulose et de bois avec la température (τ = 0,3 s)

[56] La température de 1000°C est un seuil industriel important pour les matériaux classiques constitutifs des réacteurs (aciers réfractaires), au-delà il faut faire appel à des technologies plus coûteuses.

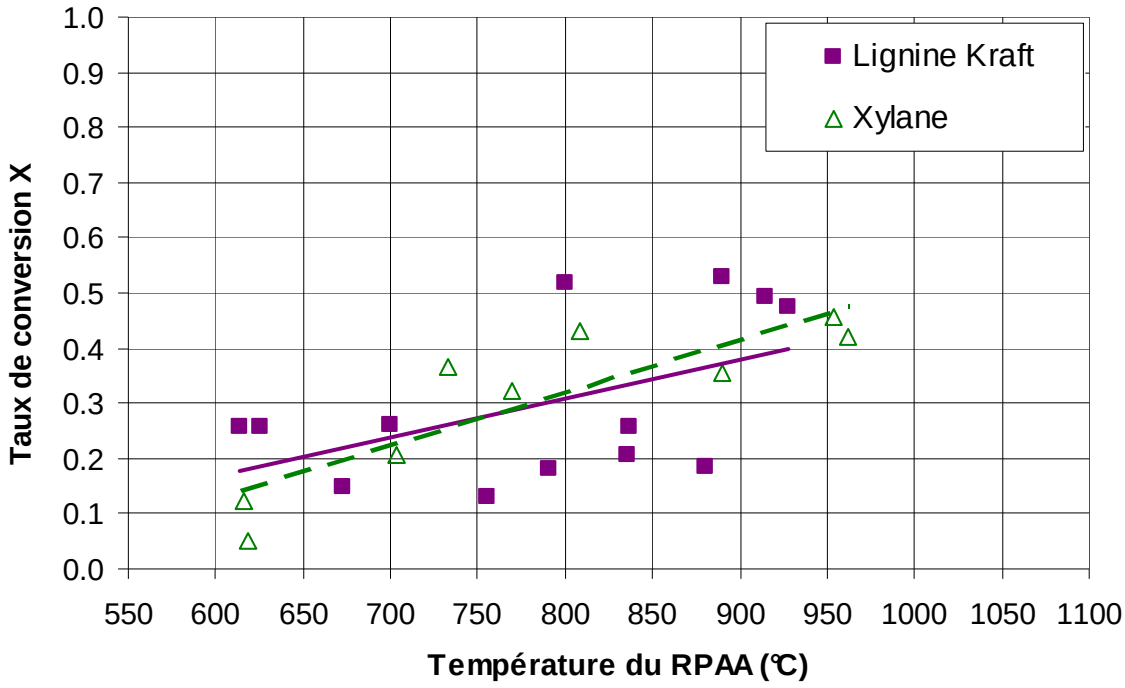


Figure IV.11
Evolution du taux de conversion des vapeurs de pyrolyse de lignine et de xylane[57] avec la température (τ = 0,3 s) [185, 186]

Une comparaison des rendements en vapeurs condensables et gaz avec les données de la littérature n'est pas évidente. On notera cependant que, pour la cellulose, Graham et al. [31] obtiennent à 700°C et τ = 0,32 s un rendement en gaz comparable (37 %). Par contre, une comparaison sur la base des taux de conversion est possible pour des auteurs ayant travaillé à même temps de séjour et même température.

Par exemple, en extrapolant les résultats de Boroson et al. [94] à 0,3 s (leur gamme de temps de séjour va de 0,7 à 2,2 s), on peut les comparer à nos résultats (tableau IV.4). Les différences peuvent être dues :

- à la nature du réacteur (réacteur tubulaire avec des gradients thermiques importants),
- aux conditions de pyrolyse plus lentes de Boroson et al. [94] qui ne garantissent pas la même composition des vapeurs.

IV.3.2.2.b **Influence du temps de séjour**

Le taux de conversion des vapeurs en gaz dépend aussi du temps de séjour de la phase gazeuse dans le craqueur. En fixant la température de craquage à 940°C, on fait varier le temps de séjour des vapeurs et des gaz dans le RPAA entre 0,12 et 0,96 s (figure IV.12).

[57] L'erreur sur ces taux de conversion – plus particulièrement celui de lignine - est d'autant plus important que la quantité initiale de vapeurs (i.e. produites en pyrolyse) est faible. C'est pourquoi le taux de conversion représenté figure IV.11 est une moyenne des taux de conversion calculés par les équations (IV.9) et (IV.10).

Température (°C)	RPAA	Boroson et al. [94]
600	0,22	0,11
650	0,34	0,28
700	0,44	0,47
800	0,60	0,77

Tableau IV.4
Comparaison des taux de conversion des vapeurs de pyrolyse de bois dans le RPAA avec les travaux de Boroson et al. [94] extrapolés à τ = 0,3 s

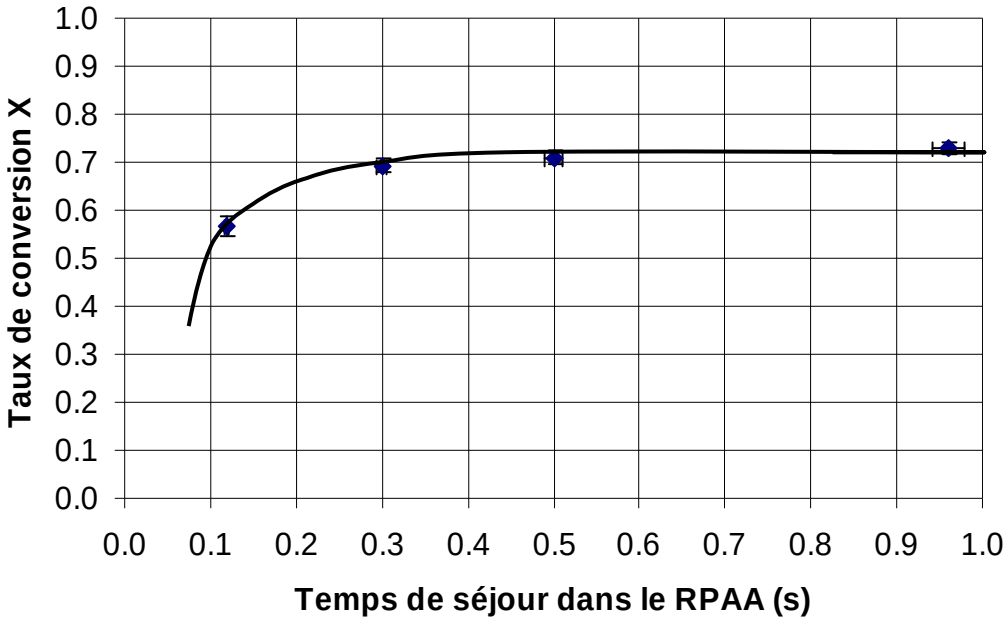


Figure IV.12
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois à 940°C. Evolution du taux de conversion des vapeurs condensables en gaz en fonction du temps de séjour

Le taux de conversion des vapeurs de pyrolyse de bois augmente de 57 à 75 % lorsque le temps de séjour augmente de 0,1 s à 1 s. Pour obtenir ce gain de conversion de 15 %, le temps de séjour a été multiplié par 8. Notons donc qu'en choisissant le couple (T, τ) adapté, on peut augmenter le taux de conversion des vapeurs condensables en gaz permanents.

Morf et al. [92] atteignent un taux de conversion de 86 % à 940°C pour un temps de séjour de 0,12 s (tableau IV.5). Cela est beaucoup plus important que dans notre étude. Cependant, le fait que la température dans le réacteur tubulaire de Morf et al. [92] ne soit pas uniforme (réacteur où il existe des gradients de températures importants de l'ordre de 400°C) rend la définition d'un temps de séjour difficile[58]. De plus, les conditions de pyrolyse sont différentes

[58] Cette température est la température « de référence » du réacteur tubulaire mesurée en son centre (la température d'entrée dans le réacteur est de l'ordre de 400°C, et celle en sortie de 900°C). Le temps de séjour est calculé à partir du volume du réacteur tubulaire qui donnerait le même taux de conversion à la température de référence que celui observé expérimentalement.

des nôtres : 380°C et faible rendement en vapeurs en sortie de leur réacteur de pyrolyse (29 % de la biomasse pyrolysée contre 65 % dans notre étude).

Une extrapolation des résultats de Boroson et al. [94] aux faibles temps de séjour (0,1 s) surestime nos taux de conversion. Pour τ = 1 s, l'écart semble être plus réduit.

L'écart entre les taux de conversion déterminé par les différents auteurs se réduit à haute température et long temps de séjour. Cela peut être dû au fait que les vapeurs de type I et II (selon la classification d'Evans et Milne [84] ou celle de Morf et al. [86]) ont déjà toutes été craquées en gaz ; il ne resterait plus que des vapeurs plus réfractaires à convertir, et leur quantité est comparable d'un auteur à l'autre, indépendamment du réacteur de pyrolyse et de la biomasse utilisée.

τ (s) / T (°C)	0,12			1 s	
	RPAA	Boroson et al. [94]	Morf et al. [92]	RPAA	Boroson et al. [94]
600	-	0,09	-	-	0,19
650	-	0,28	0,03	-	0,43
700	-	0,32	0,17	-	0,62
800	-	0,70	0,45	-	0,83
940	0,57	-	0,86	0,75	-

Tableau IV.5
Comparaison des taux de conversion des vapeurs de pyrolyse de bois dans le RPAA avec les travaux de Boroson et al. [94] et Morf et al. [92]

La figure IV.12 ne donne que des premières tendances et une étude systématique de l'influence du temps de séjour dans le RPAA, notamment pour des valeurs supérieures à 1 s, est à recommander.

IV.3.2.2.c **Influence de l'ajout de vapeur d'eau**

La vapeur d'eau est souvent utilisée pour augmenter la conversion des goudrons en gaz dans les gazogènes. On peut aussi l'injecter dans des réacteurs de craquage en aval des gazogènes, en présence de catalyseur de reformage et/ou de craquage des goudrons. Nous nous intéresserons ici à son influence sur le craquage thermique, pour mettre en évidence la variation des fractions de gaz et vapeurs condensables.

Sur la figure IV.13, on a représenté les rendements en gaz et les rendements théoriques en vapeurs[59] obtenus en présence de vapeur d'eau. On a placé tous les points quelque soit le ratio massique eau/biomasse. En effet, l'influence de ce rapport ne peut pas être mis en évidence ici, on rentre dans le domaine des incertitudes expérimentales. On compare les rendements

[59] Le rendement en vapeurs condensables est obtenu par différence à 100 % connaissant la quantité de charbon recueillie dans le RP et la quantité de gaz par analyse chromatographique. On suppose ici que l'eau introduite ne réagit pas, la quantité introduite est intégralement recondensée dans les serpentins en sortie du RPAA.

déterminés sous argon pur (figure IV.7) à ceux obtenus après injection de vapeur d'eau mélangée à l'argon (comme gaz d'agitation du RPAA). L'ajout de vapeur d'eau semble augmenter le rendement en gaz (de 0,05 en valeur absolue) donc logiquement par complémentarité, diminuer la quantité de vapeurs condensables présentes en sortie de RPAA. Broust [27] et Ndiaye et al. [46] observent la même tendance en ajoutant de la vapeur d'eau dans le réacteur cyclone.

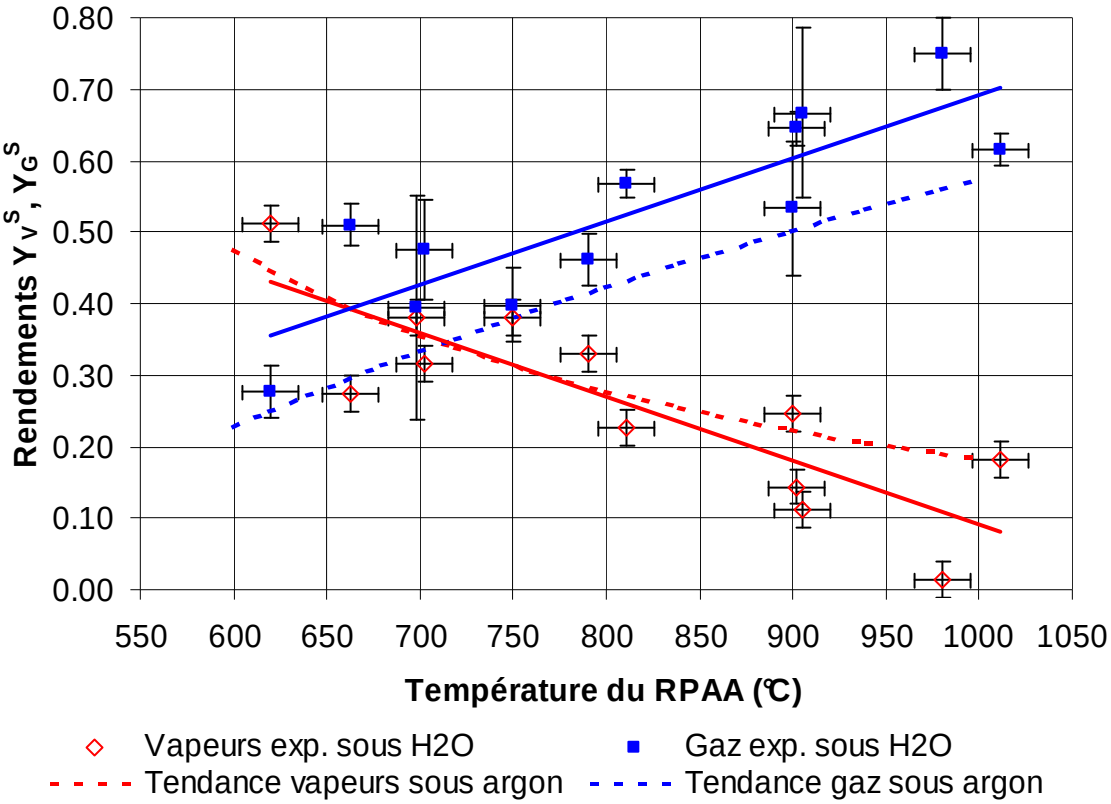


Figure IV.13
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois sous vapeur d'eau (τ = 0,3 s).
Evolution des fractions de gaz et liquides théoriques.
Comparaison au craquage thermique pur (courbes en traits pleines)

Pour un temps de séjour de 0,3 s dans le RPAA, on peut avoir une diminution théorique du rendement en vapeurs d'environ 10 % à 1000°C. Ce raisonnement suppose que l'eau ne réagit pas. Néanmoins on aurait, d'après Pfeifer et al. [153], un taux de conversion de la vapeur d'eau d'environ 8 % en présence d'un catalyseur de reformage.

Pour vérifier cela, nous avons analysé le mélange {vapeurs condensables – eau} en sortie du RPAA par un titrateur Karl Fischer (annexe XVIII). Les fractions de vapeurs calculées coïncident assez bien avec celles théoriquement attendues pour deux expériences alors que pour deux autres, elles différent radicalement. Cela peut s'expliquer par le fait que pour ces deux derniers cas, on a travaillé avec un rapport eau/biomasse de 2,32 et 1,80 (contre 0,75 et 0,87 pour les autres). Ainsi les vapeurs non converties recueillies dans les serpentins sont noyées dans l'eau, rendant ainsi l'analyse de la quantité d'eau plus aléatoire.

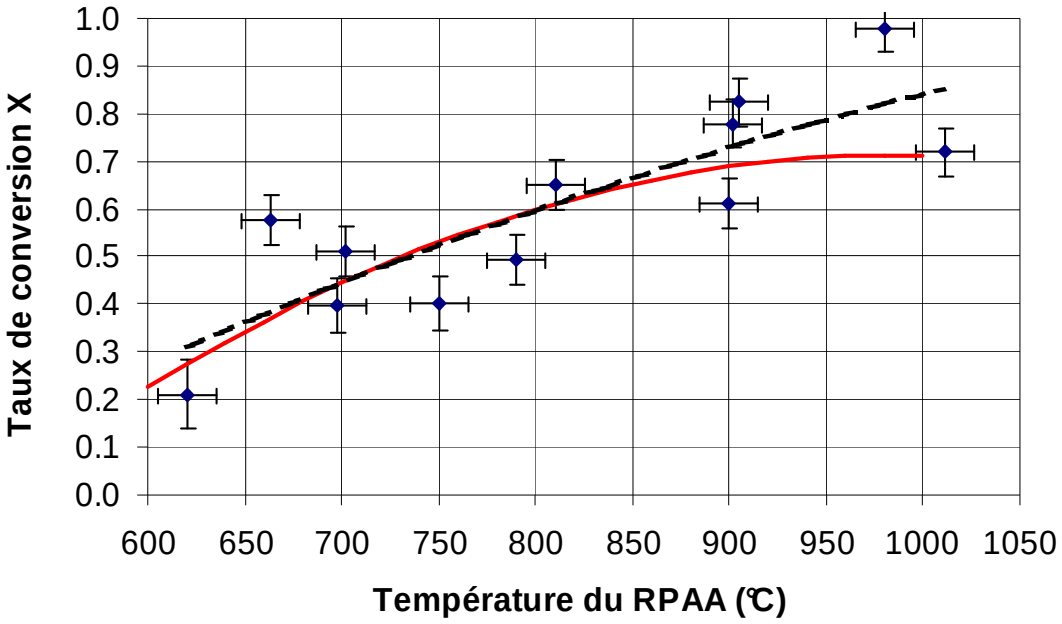


Figure IV.14
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois sous vapeur d'eau (τ = 0,3 s).
Comparaison des taux de conversion sous vapeur d'eau et sous argon pur (trait plein)

L'ajout de vapeur d'eau dans le RPAA permet donc d'augmenter la conversion des vapeurs (figure IV.14) en gaz à haute température (au dessus de 900°C), mais dans des proportions assez modestes.

IV.4 Composition des gaz

IV.4.1 Gaz de pyrolyse

On peut comparer la composition volumique des gaz de pyrolyse de cellulose, bois et lignine à 540°C. Elle est donnée dans les tableaux IV.6 et IV.7.

On peut noter l'influence du séchage de la biomasse. Les quelques expériences de pyrolyse de cellulose et de bois qui ont été effectuées avec une biomasse non séchée produisent un gaz plus riche en CO_2 et plus pauvre en CO. Les autres composés sont peu affectés par le séchage. Pour les expériences de craquage (IV.4.2), la biomasse a été systématiquement séchée.

Le gaz de pyrolyse de lignine est plus riche en CO_2 que celui produit par pyrolyse de bois ou de cellulose, par contre la concentration en CO est 2 à 3 fois plus faible qu'un gaz de pyrolyse de bois ou de cellulose.

La composition volumique en hydrogène d'un gaz de pyrolyse est faible (2-3 %). La concentration en hydrocarbures (méthane et hydrocarbures légers) est elle aussi relativement faible (environ 5 %). La somme {CO + CO_2} représente 90 à 95 % du gaz.

Biomasse / Composé	Cellulose brute	Cellulose séchée	Bois brut	Bois séché
CH_4	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,04
Autres HC	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,005±0,002	0,01 ± 0,005
H_2	0,03 ± 0,015	0,02 ± 0,015	0,02 ± 0,005	0,035±0,015
CO	0,34 ± 0,10	0,55 ± 0,10	0,32 ± 0,02	0,41 ± 0,08
CO_2	0,61 ± 0,10	0,36 ± 0,09	0,62 ± 0,02	0,49 ± 0,08

Tableau IV.6
Composition du gaz de pyrolyse de cellulose et de bois en sortie du RP (fractions volumiques). Pyrolyse à 540°C

	Lignine		Xylane [185]
Température du gaz vecteur / Composé	540°C	706°C	540°C
CH_4	0,03 ± 0,02	0,02	0,03
Autres HC	0,02 ± 0,01	0,01	0,03
H_2	0,03 ± 0,02	0,58	0,03
CO	0,14 ± 0,03	0,16	0,21
CO_2	0,78 ± 0,01	0,23	0,70

Tableau IV.7
Composition (fractions volumiques) du gaz de pyrolyse de lignine et de xylane [185] séchés en sortie du RP

Au four à image (Boutin et al. [4, 18], Baumlin et al. [29]), la fraction volumique d'hydrogène est beaucoup plus élevée (de l'ordre de 25 % pour la cellulose et 50 % pour la lignine Kraft), celle en CO_2 est plus faible (pas détecté avec la cellulose et 7 % pour la lignine), celle en CO est assez comparable (47 % pour la cellulose et 37 % pour la lignine). Par contre la cellulose produit plus d'hydrocarbures (32 %) contre 6 % pour la lignine. La densité de flux imposée à la biomasse joue donc un rôle primordial dans les mécanismes de décomposition. Mok et al. [191] mesurent, en sortie de leur réacteur, la composition des gaz provenant de la pyrolyse rapide de la cellulose. Ils ont eux aussi très peu de CO_2 (3 % en volume), mais plus de CO (57 %) et d'H_2 (22 %) ; le méthane et les autres hydrocarbures légers représentent environ 18 % de l'ensemble. Par rapport à nos résultats dans des conditions de flux plus modéré, les auteurs travaillant en pyrolyse rapide obtiennent un gaz très pauvre en CO_2, riche en H_2 et en hydrocarbures légers. Les fractions de CO sont du même ordre de grandeur.

Néanmoins, en travaillant sous vide (pyrolyse rapide de cellulose à 900°C, 0,35 bars), Hajaligol et al. [192] atteignent des fractions volumiques comparables en hydrogène (25 %) et CO (49,5 %), mais détectent du CO_2 (14,5 %) et moins de méthane (8 %).

La pyrolyse de lignine Kraft à plus haute température (706°C, tableau IV.7) ne produit pas plus de gaz qu'une pyrolyse à 540°C, mais la composition du gaz est différente : 58 vol% d'hydrogène et très peu de CO_2 (23 vol%). Cela peut être dû au craquage d'une partie des

vapeurs produites car le milieu est à une température plus élevée. On notera la fraction élevée d'hydrogène produit, tout comme l'ont observée Ferdous et al. [190] en thermogravimétrie (de 30 à 40 vol% selon la vitesse de chauffe). Cependant, leurs fractions de CO_2 et CO sont différentes (respectivement 14 et 30 vol%), plus faibles que pour de la cellulose ou du bois. Notons que la somme {CO + CO_2} est du même ordre de grandeur (44 % pour Ferdous et al.[190] et 39 vol% dans notre cas).

La température de pyrolyse (i.e dans notre cas, celle du gaz vecteur car on définit difficilement celle du solide [22, 23][60]) a aussi une influence sur la composition du gaz (figure IV.15). A basse température (423°C)[61], le gaz est composé quasi exclusivement de CO et CO_2 (à 99 %). Cela a aussi été observé par Graham et al. [31] et Diebold [30] qui parlent de « gaz prompts ». Pour le bois, à plus haute température de gaz vecteur (680°C figure IV.15), la concentration en hydrogène augmente. Cela peut être dû au craquage de vapeurs condensables (une fraction très faible de l'ordre de 0,5 % est convertie à cette température avant l'arrivée dans le RPAA). On n'atteint cependant pas des fractions en hydrogène aussi élevées qu'en pyrolyse de lignine vers 700°C.

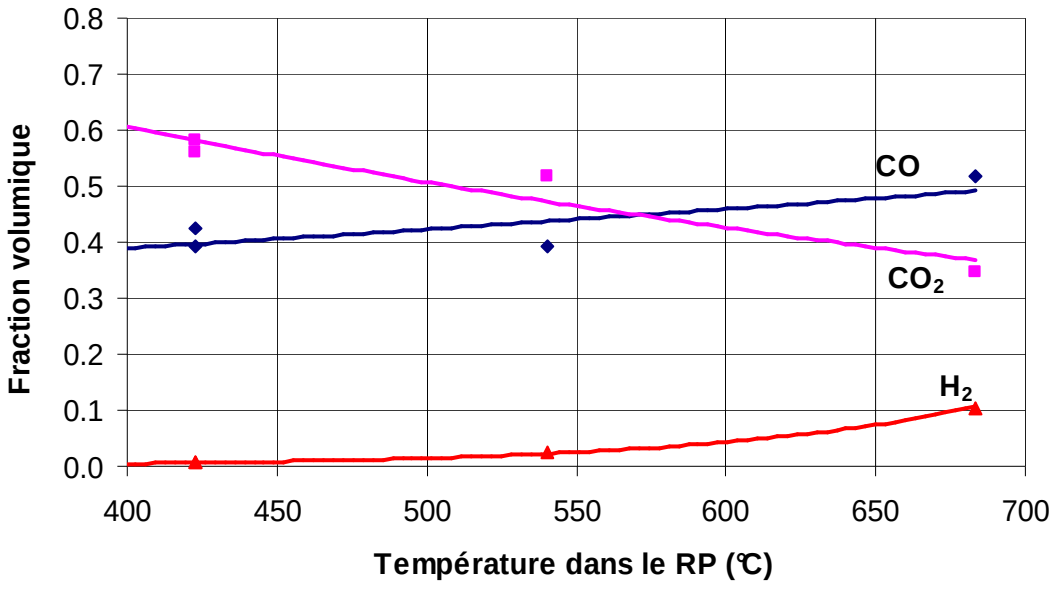


Figure IV.15
Composition du gaz de pyrolyse de bois en fonction de la température du gaz vecteur dans le RP. Les fractions d'hydrocarbures varient très peu

[60] La température de pyrolyse de la biomasse qui se décompose (appelée « température de fusion » en conditions rapides) est de l'ordre de 470°C [22].
[61] Aucun gaz n'a été détecté à 337°C, ces derniers étant trop dilués.

IV.4.2 **Gaz de craquage**

Pour Morf et al. [92], la présence d'hydrogène en quantité importante et surtout l'apparition d'acétylène confirment que les vapeurs de pyrolyse se craquent. Absent en pyrolyse, la fraction volumique d'acétylène dans le gaz issu du RPAA est de l'ordre de 0,1 à 0,3 %.

IV.4.2.1 Influence de la température du RPAA

Les figures IV.16 et IV.17 représentent la composition du gaz en sortie du RPAA en fonction de la température pour τ = 0,3 s, respectivement pour la cellulose et le bois. Cette composition est la somme des gaz issus de la décomposition de la biomasse dans le RP et des gaz produits par craquage partiel des vapeurs dans le RPAA. Elle est définie sur base sèche ; on a retiré l'argon qui représente environ 98 vol% du gaz total.

Pour la cellulose (figure IV.16), la fraction volumique d'hydrogène, qui représentait à peine 2 vol% en sortie du RP, atteint une valeur assez constante d'environ 40 vol%. La fraction de CO est également assez stable, entre 45 et 50 vol%. Par contre la teneur en CO_2 diminue avec la température de 36 en pyrolyse à 3 vol% vers 1050°C. La fraction de méthane et d'hydrocarbures légers augmente avec la température de craquage ; elle ne représente cependant jamais plus de 8 vol%.

Graham et al. [31] obtiennent à 700°C et pour un temps de séjour du même ordre de grandeur (0,32 s) beaucoup plus de CO (65 vol%) et moins de CO_2 et d'H_2 (respectivement 4 et 13 vol%). Leurs conditions de pyrolyse sont plus rapides, ce qui pourrait expliquer l'écart avec nos résultats. Antal [117] à 700°C et un temps de séjour plus élevé (τ = 3,8 s), obtient des fractions volumiques en CO et CO_2 du même ordre de grandeur (respectivement 52 et 8 vol%). Cependant, sa fraction d'hydrogène est plus faible (18 vol%) et celle en méthane et autres hydrocarbures légers est plus importante (20 vol%).

Pour le bois (figure IV.17), les tendances sont les mêmes pour les concentrations en CO et CO_2. Pour l'hydrogène, les concentrations à basse température de craquage (600-700°C) sont plus faibles que pour la cellulose. A plus haute température (1000°C), on atteint une fraction volumique de 35 % : cette concentration est inférieure à celle d'un gaz de craquage de vapeurs de cellulose. A noter que la cellulose est plus riche en hydrogène que le bois (H/C vaut 1,70 pour la cellulose et 1,55 pour le bois, annexe IX). La fraction d'hydrocarbures légers est quasiment constante à 6 vol% (comme la cellulose).

Le craquage de vapeurs de pyrolyse de lignine Kraft et de xylane de bouleau [185, 186] donne un gaz plus riche en CO_2 (respectivement 38 et 35 vol% à 900°C) et plus pauvre en hydrogène (20 vol% pour les deux composés) et CO (respectivement 25 et 32 vol%). Cependant, comme les rendements en gaz de ces deux composés sont faibles et que les proportions de lignine et d'hémicellulose dans le bois sont environ deux fois moins grandes que celle de cellulose, leur contribution dans la composition du gaz est réduite. Ainsi, le gaz issus du craquage des vapeurs de pyrolyse de bois a une composition proche de celui de la cellulose.

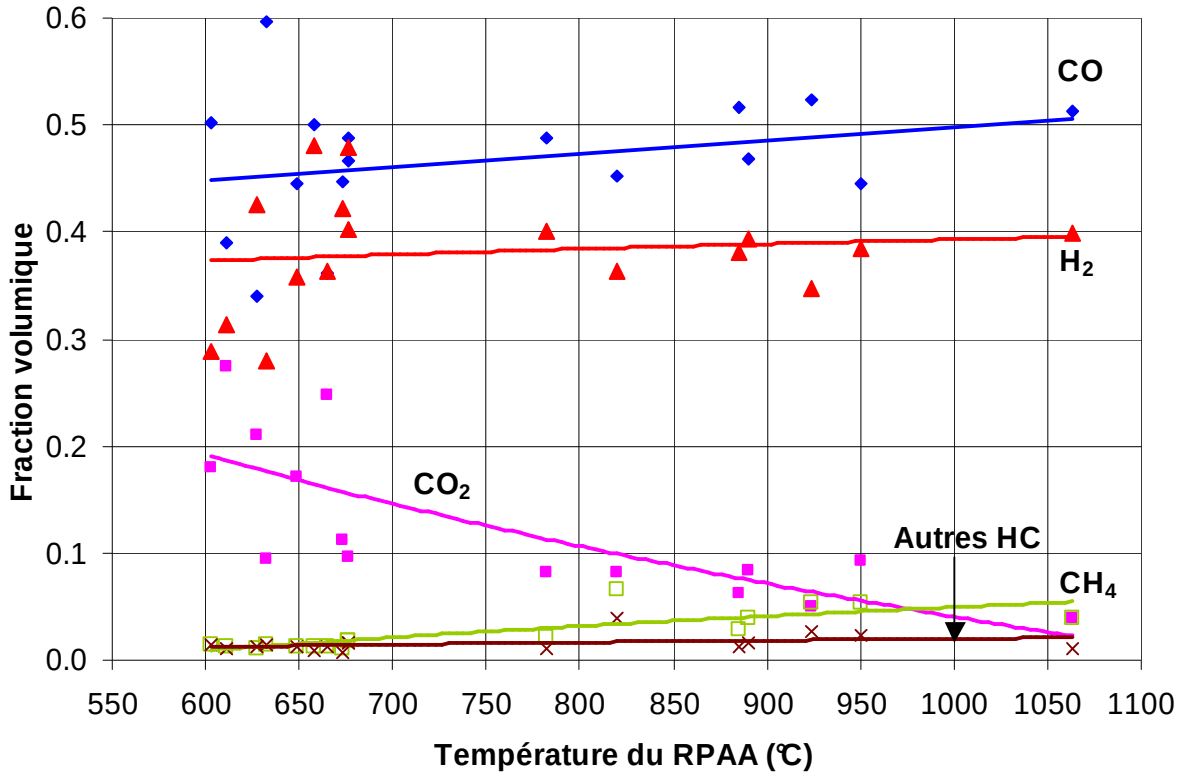


Figure IV.16
Craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose.
Composition du gaz en sortie de RPAA (τ = 0,3 s)

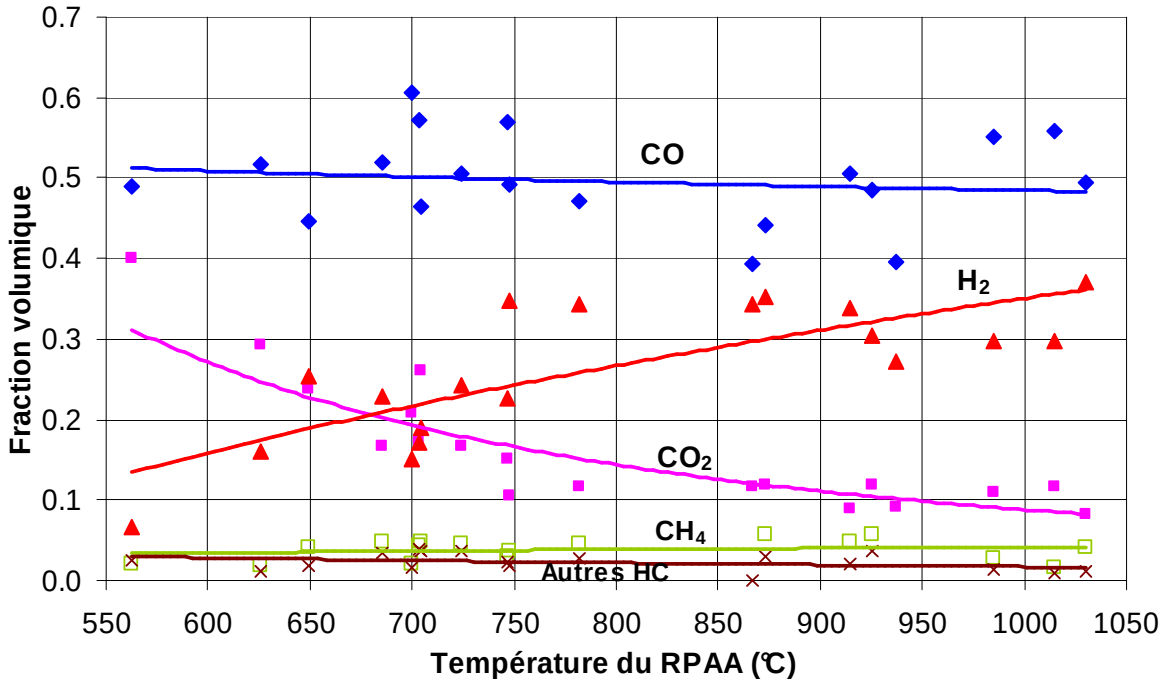


Figure IV.17
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois.
Composition du gaz en sortie de RPAA (τ = 0,3 s)

Pour la cellulose, le rapport molaire H_2/CO est proche de 1 vers 600°C et vaut au plus 0,8 à 1000°C. Pour le bois, il augmente avec la température, de 0,3 à 600°C jusqu'à 0,75 à 1000°C. Afin d'utiliser ce gaz en aval pour une synthèse Fisher Tropsch, il faudrait le conditionner en réformant le méthane et en convertissant une partie du CO en H_2 via la réaction de Water Gas Shift.

Le fait que la concentration en CO_2 diminue à haute température est souvent mentionné dans la littérature, et attribué à un phénomène thermodynamique (en effet les équilibres thermodynamiques sont déplacés à haute température vers la disparition du CO_2, voir annexe XX). Mais dans notre cas, en 0,3 s de temps de séjour moyen, on n'atteint pas l'équilibre. Cette diminution s'explique mieux en observant les rendements massiques en gaz par rapport à la biomasse convertie.

Pour la cellulose (figure IV.18) comme pour le bois (figure IV.19), la fraction massique de biomasse que l'on retrouve sous forme de CO_2 est de l'ordre de 10 %. Pour le bois, le CO_2 est principalement issu de la pyrolyse (rendement massique moyen de 8,3 %), alors que ce n'est pas le cas pour la cellulose (rendement massique de pyrolyse de 3,0 %). Cela s'explique certainement par le fait qu'en pyrolyse de cellulose, on casse principalement les chaînes du polymère formant ainsi du lévoglucosane et des sucres (DP 2 à 7 [19]), ces derniers ne perdant leurs groupements C=O qu'après craquage dans le RPAA.

En sortie de RPAA, vers 1000-1050°C, 60 % de la cellulose et 40 % du bois sont convertis en CO. La conversion en hydrogène représente 3 % pour la cellulose et 2 % pour le bois, contre respectivement 0,01 % et 0,2 % en sortie du RP. Au maximum on pourrait atteindre, connaissant leur composition élémentaire, 3,23 % pour la cellulose et 6,3 % pour le bois (voir paragraphe IV.5).

La fraction de cellulose convertie en hydrocarbures légers atteint environ 5,5 % vers 1050°C. Pour le bois, le rendement en méthane augmente avec la température, atteignant 2 % à haute température. Pour les autres hydrocarbures, leur part semble passer par un maximum vers 850°C et diminuer ensuite : ils sont alors craqués en méthane et hydrogène. Nos rendements en hydrocarbures sont très faibles en sortie du RPAA, comparées à ceux de Boroson et al. [94] pour le bois (environ 12 % en masse à 900°C et τ = 1 s), ou Graham et al. [31] pour la cellulose.

On peut supposer que la fraction de gaz permanents issus de la pyrolyse ne réagit pas en passant dans le RPAA (voir annexe XXI). Ainsi, on peut représenter la composition volumique du gaz issu de craquage des vapeurs de pyrolyse pour la cellulose (figure IV.20) et le bois (figure IV.21). Pour effectuer ce calcul, on détermine pour chaque gaz la fraction massique produite (en masse par rapport à la biomasse initiale) dans le RPAA ($Y_G^S - Y_G^0$). Cette fraction massique correspond pour chaque espèce à un nombre de mole de gaz effectivement produit. Rapporté à la quantité totale de gaz produit (en moles), on obtient la composition volumique du gaz produit par craquage des vapeurs.

On remarque ainsi que le CO_2 est bien un produit de craquage de vapeurs de cellulose, alors qu'il n'est quasiment pas produit en craquage de vapeurs de pyrolyse de bois.

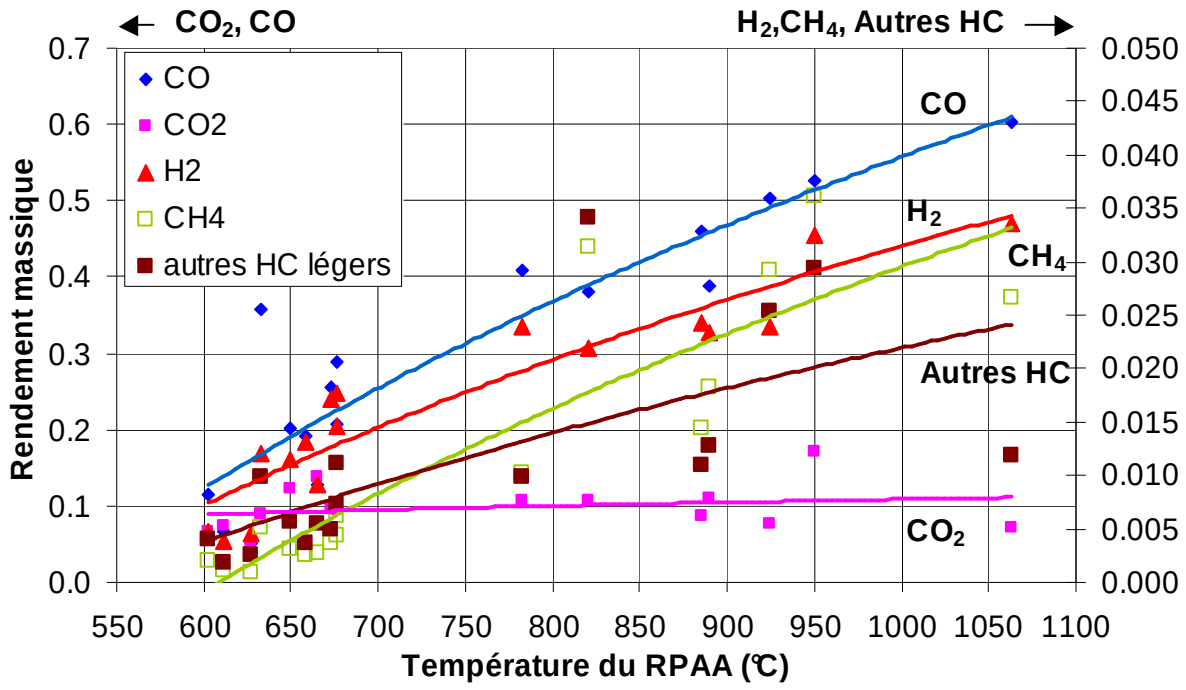


Figure IV.18
Craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose.
Rendement massique (par rapport à la biomasse) en gaz en sortie de RPAA (τ = 0,3 s)

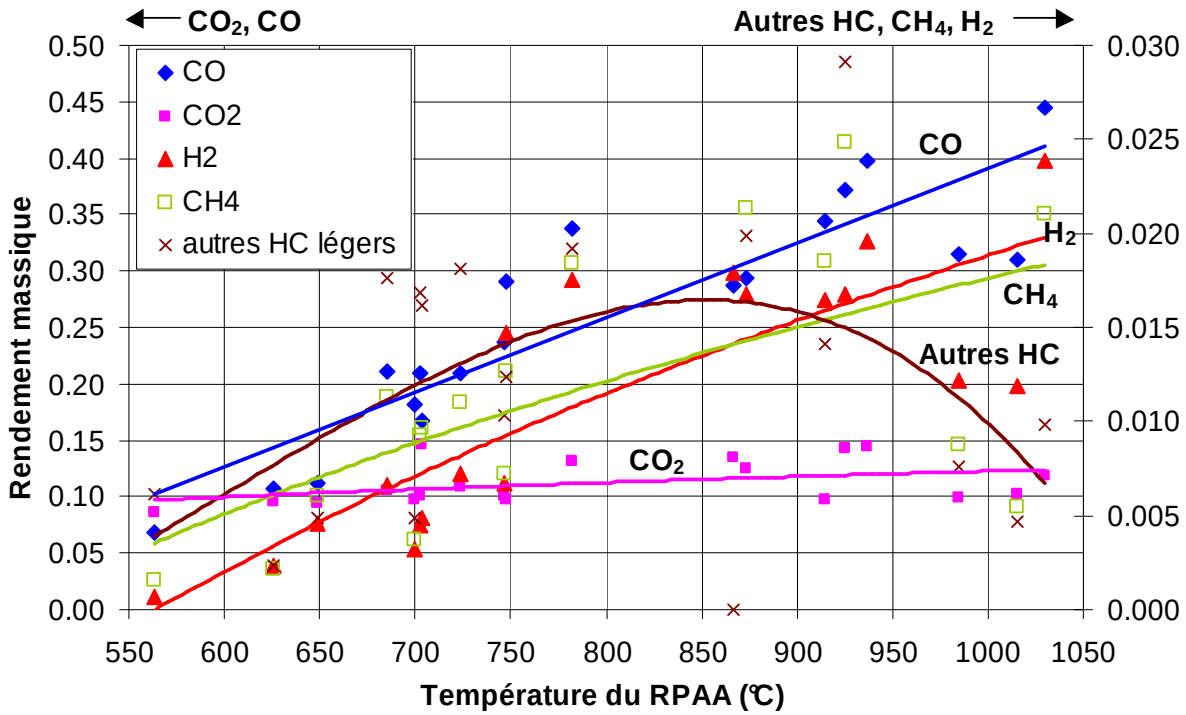


Figure IV.19
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois.
Rendement massique (par rapport à la biomasse) en gaz en sortie de RPAA (τ = 0,3 s)

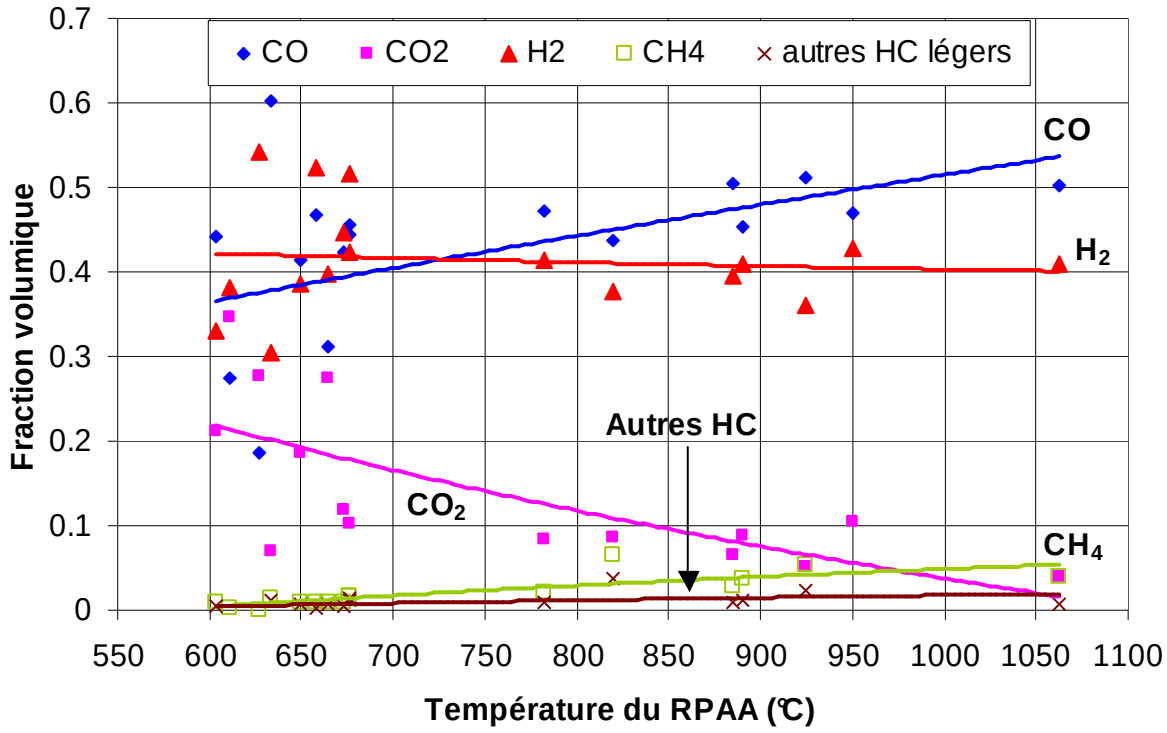


Figure IV.20
Craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose.
Composition (fraction volumique) des gaz produits au cours du craquage (τ = 0,3 s)

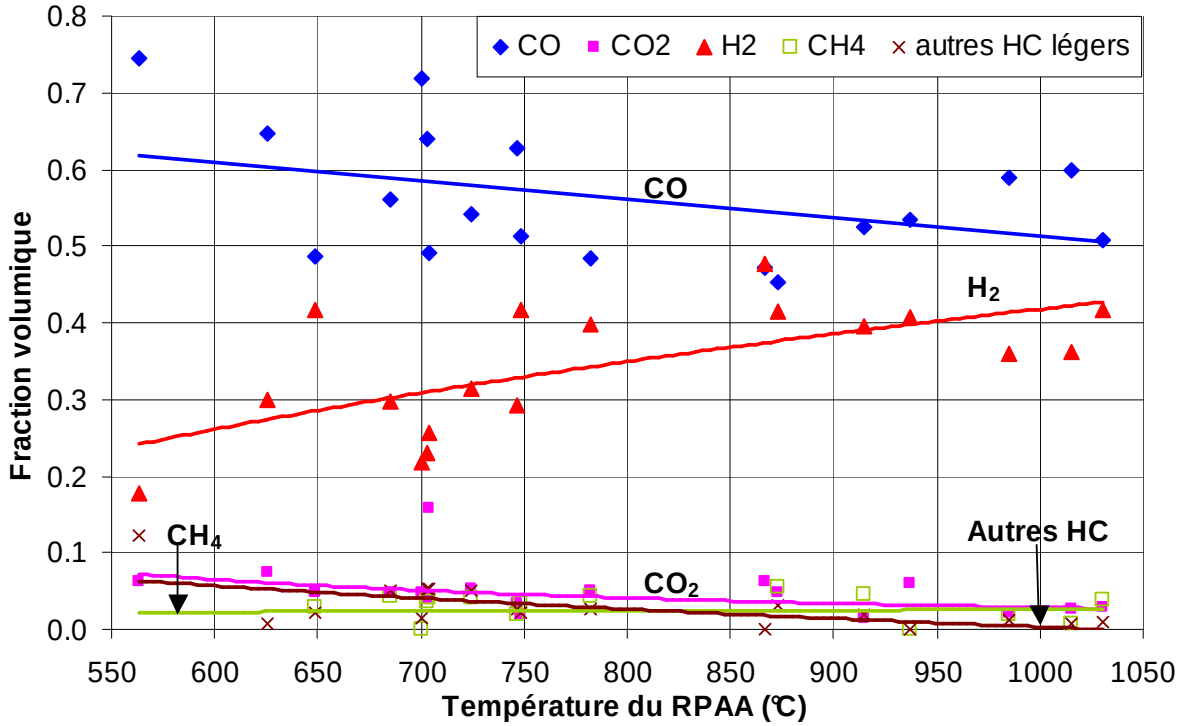


Figure IV.21
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois.
Composition (fraction volumique) des gaz produits au cours du craquage (τ = 0,3 s)

IV.4.2.2 Influence du temps de séjour des vapeurs dans le RPAA

La figure IV.22 montre que la composition du gaz en sortie du RPAA varie peu en augmentant le temps de séjour des gaz et vapeurs entre 0,1 et 0,95 s (facteur 10 environ). Ainsi, même s'il existe un phénomène de maturation des vapeurs, il y a certainement suffisamment de vapeurs primaires de pyrolyse qui se craquent et donnent naissance à un gaz de même composition, ce qui expliquerait ce profil plat de concentration.

Cependant, les rendements massiques (par rapport à la biomasse initiale) de CO et de H_2 augmentent avec le temps de séjour (figure IV.23) passant respectivement de 0,3 à 0,38 et de 0,015 à 0,019. Ceux en CO_2 et CH_4 semblent rester constants respectivement à 0,13 et 0,04.

On peut comparer la composition volumique des gaz à celle de Boroson et al. [94] à 800°C et τ = 1 s, en se basant sur le fait que dans notre étude, il semblerait que le temps de séjour ne modifie pas la composition du gaz. Leurs fractions volumiques en CO et CO_2 sont du même ordre de grandeur que celles représentées figure IV.22 (respectivement 47 et 11 vol%). Cependant leur fraction d'hydrogène est plus faible (18 contre 27 vol% pour nos travaux), compensée par des fractions d'hydrocarbures plus importantes (22 contre 6 vol% pour nos travaux). Rath et al. [121], à 850°C et τ = 1 s, mesurent des fractions volumiques comparables à celles obtenues en sortie du RPAA : 33 % en hydrogène, 55 % en CO et 12 % en CO_2. De même la composition volumique du gaz de Morf et al. [92] se rapproche de la nôtre à 1000°C : une fraction de CO de l'ordre de 49 %, de CO_2 de 16 %, d'H_2 de 24 % et de méthane de 11 %.

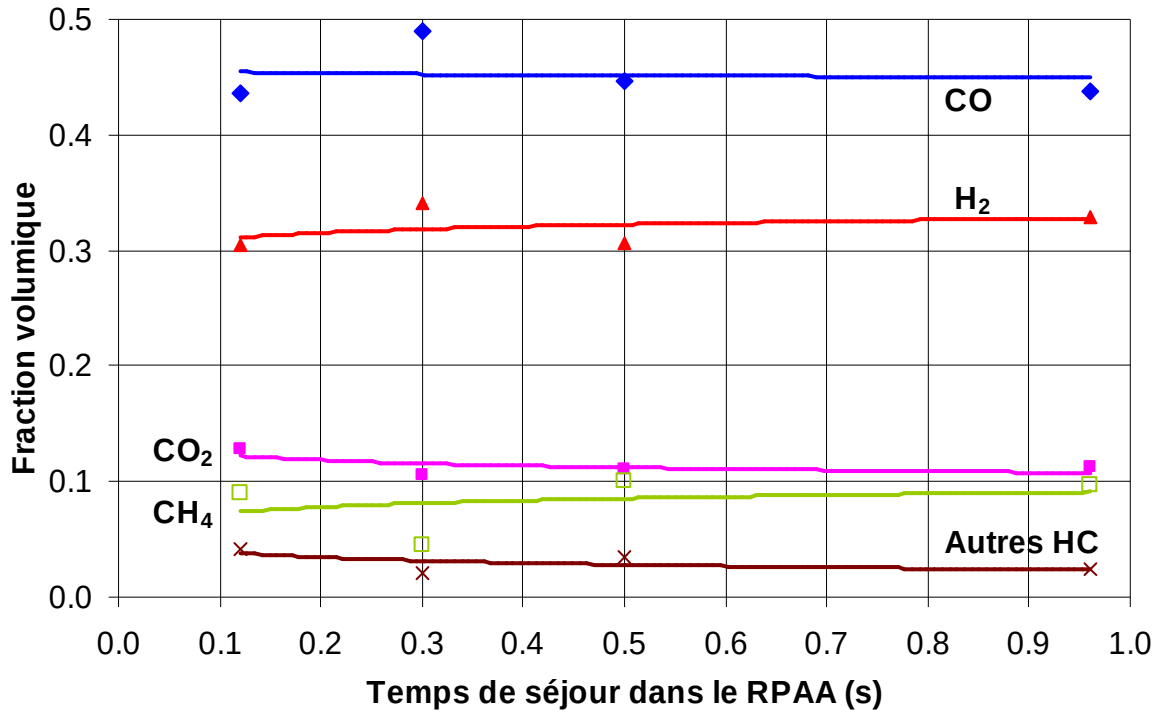


Figure IV.22
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois. Influence du temps de séjour (T ~ 950°C). Composition des gaz en sortie de RPAA

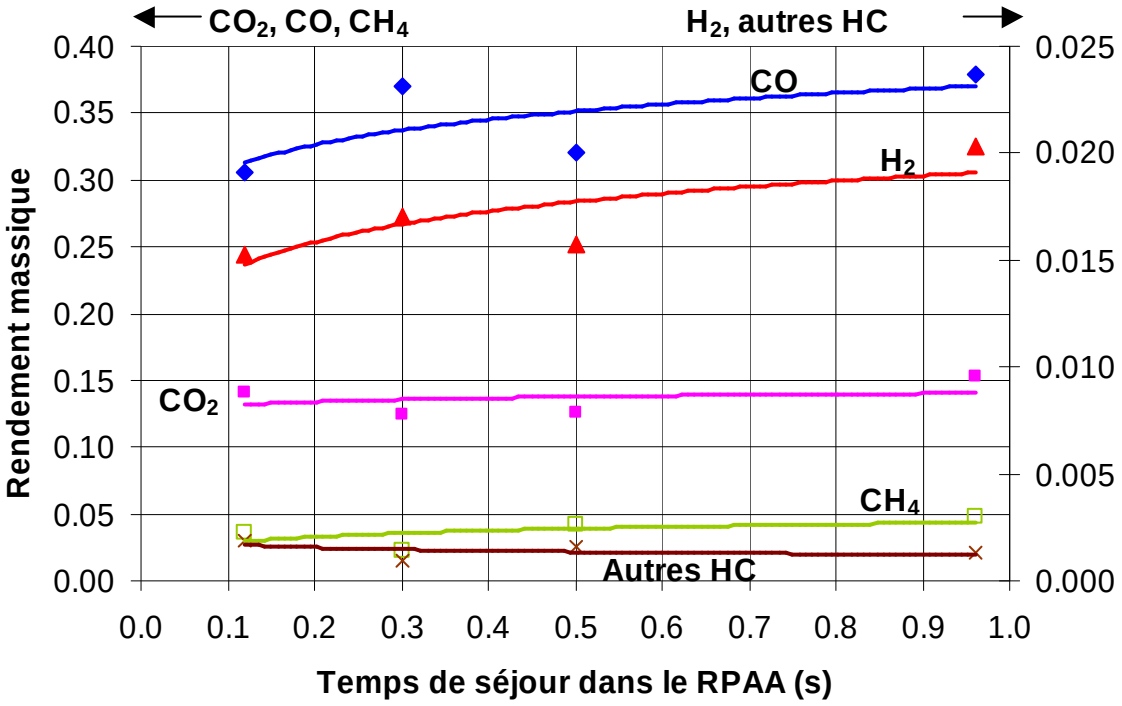


Figure IV.23
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois. Influence du temps de séjour (T ~ 950°C)
Rendement massique (par rapport à la biomasse) en gaz en sortie de RPAA

IV.4.2.3 Influence de la vapeur d'eau

La figure IV.24 présente les résultats des expériences de craquage de vapeurs de pyrolyse de bois en présence de vapeur d'eau. La fraction globale (mélange gaz du RP et du RPAA) de CO_2 n'est pas modifiée par rapport à celle obtenue sous argon (craquage thermique pur). Par contre, l'ajout de vapeur d'eau augmente la concentration en H_2 et diminue celle en CO en sortie de RPAA. Lédé [48] et Broust [27, 55] mesurent, en réacteur cyclone sous vapeur d'eau pour une température de paroi de 900°C environ, les fractions volumiques suivantes : H_2 : 21,7 % (20 % pour Broust), CO : 44,5 % (56 %), CO_2 : 16,2 % (10 %), CH_4 : 8,3 % (8 %), autres HC : 9,3 % (6 %). Leurs fractions en CO et CO_2 sont du même ordre de grandeur que dans nos travaux, cependant ils recueillent un gaz plus pauvre en hydrogène (environ 38 % dans notre étude) et plus riche en méthane et autres HC.

La figure IV.25 (fraction volumique nette de gaz produits par craquage) confirme ces tendances mais cette fois-ci, contrairement au craquage thermique pur, on produit plus de CO_2 sous vapeur d'eau. Cela peut être relié à la réaction Shift, l'eau convertissant une partie du CO en CO_2 et H_2. Il semblerait que la fraction de méthane soit un peu supérieure sous vapeur d'eau à celle obtenue sous argon alors que celle des autres hydrocarbures légers est plus faible, l'eau en craquant et/ou réformant une partie.

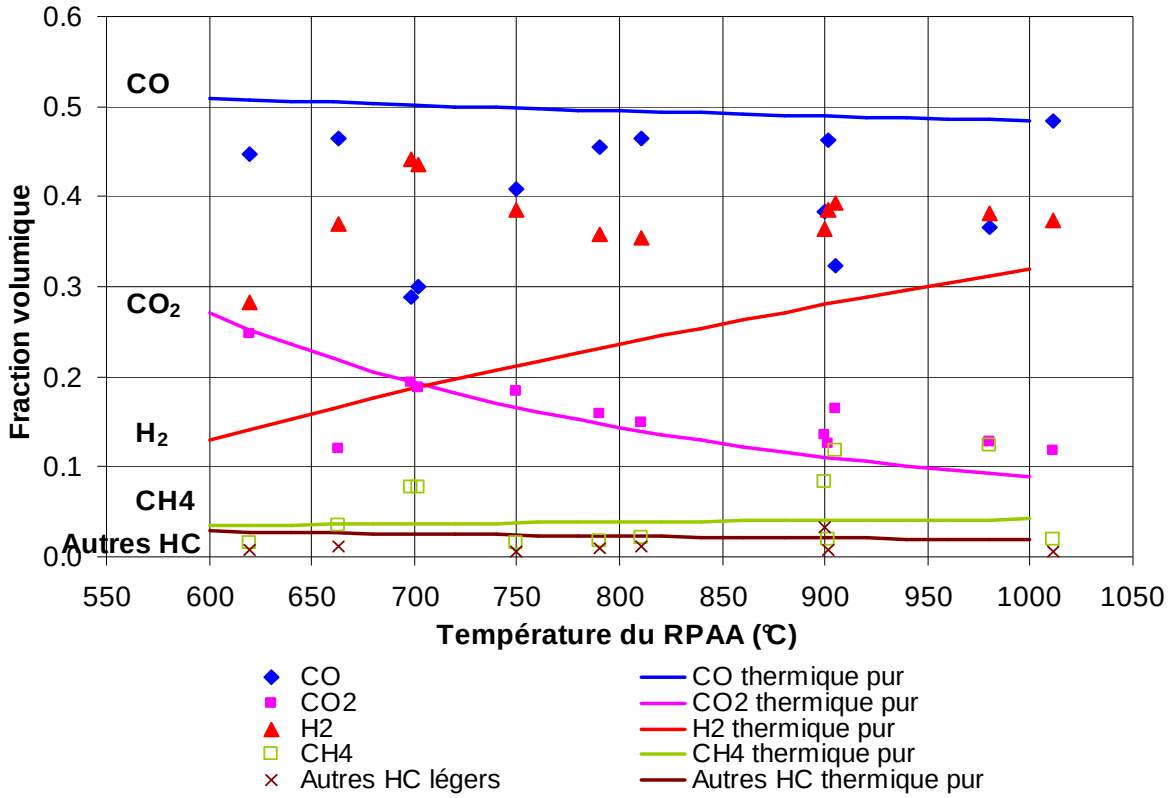


Figure IV.24

Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois en présence de vapeur d'eau (τ = 0,3 s)
Fractions des gaz en sortie de RPAA

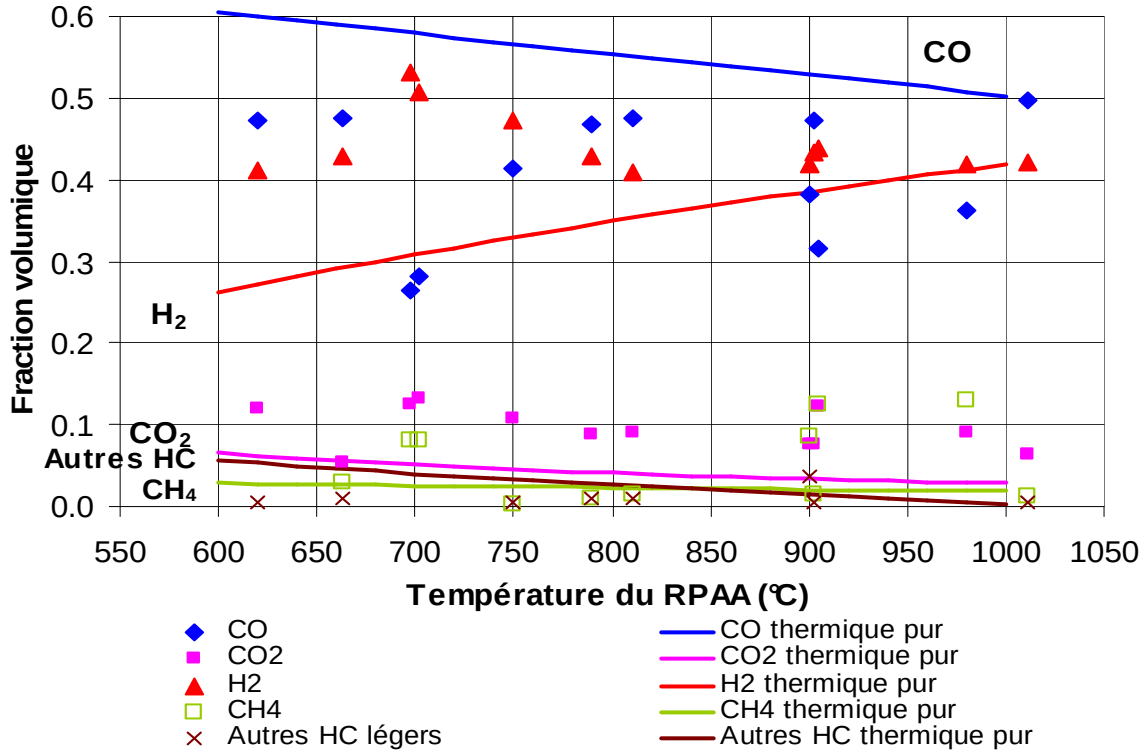


Figure IV.25

Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois en présence de vapeur d'eau (τ = 0,3 s).
Fractions nettes des gaz produits par craquage

IV.5 Analyses complémentaires

IV.5.1 Analyses élémentaires C, H et O

L'analyse élémentaire C, H, O des biomasses utilisées ainsi que du charbon résiduel recueilli dans le RP permet, connaissant la composition du gaz, d'obtenir par différence la composition élémentaire des huiles en sortie de RP et du RPAA[62] (tableaux IV.8a et IV.8b).

En effet, à partir de la composition volumique du gaz (chaque constituant i ayant une fraction volumique f'^{vol}_i dans le mélange – argon exclu) et du nombre d'atome de carbone $n_{C,i}$, d'hydrogène $n_{H,i}$ et d'oxygène $n_{O,i}$ du constituant i, on peut calculer la quantité (en mole) d'atomes C, H et O présents dans le gaz. Pour le carbone cette relation s'écrit :

$$n_C = \sum_{\text{nbre comp.}} n_{C,i} f'^{vol}_i . \qquad \text{(IV.11)}$$

Une relation similaire peut être écrite pour l'hydrogène et l'oxygène. On norme ensuite cette formule à 6 atomes de carbone. On en déduit alors la fraction massique de chaque élément dans le gaz.

On détermine la fraction massique d'un élément dans les vapeurs condensables à partir d'un bilan de matière. Le bilan en carbone en sortie du RP s'exprime en fonction des rendements en produits de pyrolyse et en fonction de la fraction massique de l'élément dans le produit considéré :

$$\%\text{mass C biomasse} = Y_{Char} \times \%\text{mass C charbon} + Y_V^0 \times \%\text{mass C vapeurs} + Y_G^0 \times \%\text{mass C gaz} . \qquad \text{(IV.12)}$$

Ce bilan (IV.12) peut aussi s'écrire pour l'hydrogène et l'oxygène et reste valable en sortie de RPAA en remplaçant les rendements en sortie de RP (Y_V^0, Y_G^0) par ceux en sortie de RPAA (Y_V^S, Y_G^S).

Les huiles de pyrolyse de cellulose (vapeurs primaires) ont une formule élémentaire (normée à C_6) $C_6H_{14,39}O_{6,93}$, celles de pyrolyse de bois $C_6H_{14,49}O_{5,42}$. Les huiles de pyrolyse s'enrichissent donc en hydrogène par rapport à la biomasse initiale et s'appauvrissent en oxygène (composition des biomasses : cellulose : $C_6H_{10}O_5$ et bois : $C_6H_{9,27}O_{4,07}$).

En augmentant la température du RPAA, la composition molaire des vapeurs condensées est différente. Si on recueillait simplement des vapeurs de pyrolyse non converties, la composition des vapeurs (ramenée à C_6) ne changerait pas. On peut attribuer cela à un mélange de vapeurs primaires non converties et d'autres vapeurs formées (maturation).

[62] Nous n'avons pas pu analyser les vapeurs condensées. Ces dernières sont condensées au fond des serpentins et difficilement extractibles, sans utiliser un solvant qu'il faudrait ensuite réevaporer pour recueillir les huiles. On risque de les dégrader. Comme nos bilans de matière sont satisfaisants, on peut déduire la composition des vapeurs condensables par différence.

			Cellulose	Bois
Biomasse brute		% C (massique)	42,68	49,18
		% H (massique)	6,46	6,33
		% O (massique)	50,88	44,49
		Formule brute	$C_6H_{10,90}O_{5,36}$ ou $C_6H_{10}O_5$+ 0,36 H_2O	$C_6H_{9,27}O_{4,07}$
Charbon		% C (massique)	88,60	82,42
		% H (massique)	3,23	3,23
		% O (massique)	8,17	14,35
		Formule brute	$C_6H_{2,62}O_{0,41}$	$C_6H_{2,82}O_{0,78}$
Sortie RP	**Vapeurs**	% C (massique)	36,51	41,57
		% H (massique)	7,30	8,36
		% O (massique)	56,19	50,07
		Formule brute	$C_6H_{14,39}O_{6,93}$	$C_6H_{14,49}O_{5,42}$
	Gaz	% C (massique)	38,19	34,88
		% H (massique)	1,50	1,19
		% O (massique)	60,31	63,93
		Formule brute	$C_6H_{2,82}O_{7,11}$	$C_6H_{2,46}O_{8,25}$
Sortie RPAA 600°C τ = 0,3 s	**Vapeurs**	% C (massique)	37,29	41,16
		% H (massique)	7,81	9,24
		% O (massique)	54,90	49,30
		Formule brute	$C_6H_{15,08}O_{6,62}$	$C_6H_{16,05}O_{5,35}$
	Gaz	% C (massique)	36,04	37,63
		% H (massique)	3,58	1,93
		% O (massique)	60,38	60,44
		Formule brute	$C_6H_{3,58}O_{7,54}$	$C_6H_{3,70}O_{7,23}$
Sortie RPAA 780°C τ = 0,3 s	**Vapeurs**	% C (massique)	35,41	40,93
		% H (massique)	7,72	10,36
		% O (massique)	56,86	48,71
		Formule brute	$C_6H_{15,07}O_{7,23}$	$C_6H_{18,22}O_{5,36}$
	Gaz	% C (massique)	40,26	39,83
		% H (massique)	5,09	4,15
		% O (massique)	54,65	56,02
		Formule brute	$C_6H_{9,10}O_{6,11}$	$C_6H_{7,50}O_{6,33}$

Tableau IV.8a

Analyses élémentaires des biomasses et des produits de réaction

			Cellulose	Bois
Sortie RPAA 1000°C τ = 0,3 s	**Vapeurs**	% C (massique)	17,67	42,06
		% H (massique)	12,58	14,78
		% O (massique)	69,75	43,16
		Formule brute	$C_6H_{51,2}O_{17,8}$	$C_6H_{25,29}O_{4,62}$
	Gaz	% C (massique)	41,29	39,75
		% H (massique)	5,59	4,41
		% O (massique)	53,12	55,74
		Formule brute	$C_6H_{9,75}O_{5,79}$	$C_6H_{7,98}O_{6,32}$

Tableau IV.8b
Analyses élémentaires des produits de réaction (suite)

La composition des vapeurs condensables de pyrolyse de cellulose est proche de celle du composé intermédiaire identifié par Lédé et Boutin [4, 18, 19] dont la formule brute vaut $C_6H_{13,11}O_{7,04}$. Pour un craquage à 600°C , les compositions des vapeurs de pyrolyse et des vapeurs en sortie de RPAA sont très proches comme l'annonce Diebold [30]. A haute température (1000°C), c'est la composition des gaz de cellulose qui est proche de la biomasse initiale. L'utilisation du mot charbon peut paraître abusif, c'est en fait un produit carboné à 80 % (en masse) comprenant encore de l'hydrogène et de l'oxygène.

On peut représenter l'évolution des rapports H/C et O/C des vapeurs condensables et des gaz en sortie du RPAA pour la cellulose (figure IV.26) et le bois (figure IV.27). Le rapport H/C des vapeurs augmente pour la cellulose comme pour le bois (les valeurs en sortie du RP sont respectivement de 2,40 et 2,42). Si on s'intéresse au rapport O/C dans les vapeurs condensées, celui-ci augmente avec la température de craquage pour la cellulose et semble rester constant pour le bois. Pour les gaz, les rapports O/C augmentent et H/C diminuent légèrement : on produit plus de CO que d'hydrogène.

Cependant, ces résultats sont contraires à ce qu'on attend. En sortie du RPAA, les vapeurs étant craquées en gaz, et formant des vapeurs plus réfractaires, le mélange devrait s'enrichir en carbone (c'est-à-dire que les rapports H/C et O/C devraient diminuer).

L'augmentation des fractions molaires en H et O dans les huiles de pyrolyse est peut être due à la présence d'eau: celle qui était intimement liée à la biomasse et qui n'a pas été évaporée par séchage (qui serait donc produite au cours de la pyrolyse), mais aussi celle produites par d'éventuelles réactions de condensation des vapeurs [30]. Si on avait pu accéder à des analyses de la composition élémentaire des vapeurs condensées, il aurait été possible, en plus des bilans de matière globaux, de faire des bilans élémentaires en carbone, hydrogène et oxygène.

Nous ne disposons pas d'informations suffisantes pour quantifier la teneur en eau des huiles en sortie du RP mais aussi en sortie du RPAA. Cette eau est totalement recueillie dans les condenseurs (plongés dans un bain glace-sel), car la température de sortie du gaz est proche de 0°C. Nous travaillons en l'absence de catalyseur, cette eau n'est donc pas ou très peu convertie dans le RPAA, on la retrouve donc intégralement en sortie du craqueur.

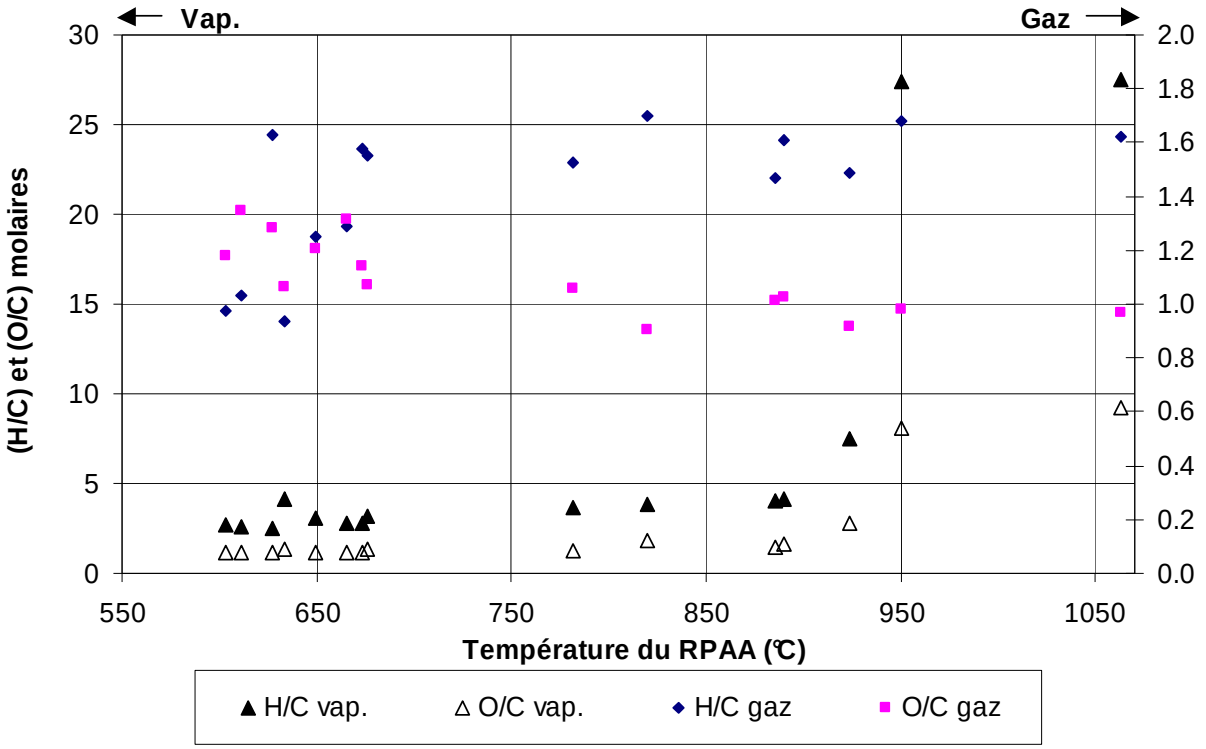


Figure IV.26
Evolution des rapports molaires H/C et O/C des vapeurs condensables et des gaz en sortie de RPAA (cellulose, τ = 0,3 s)

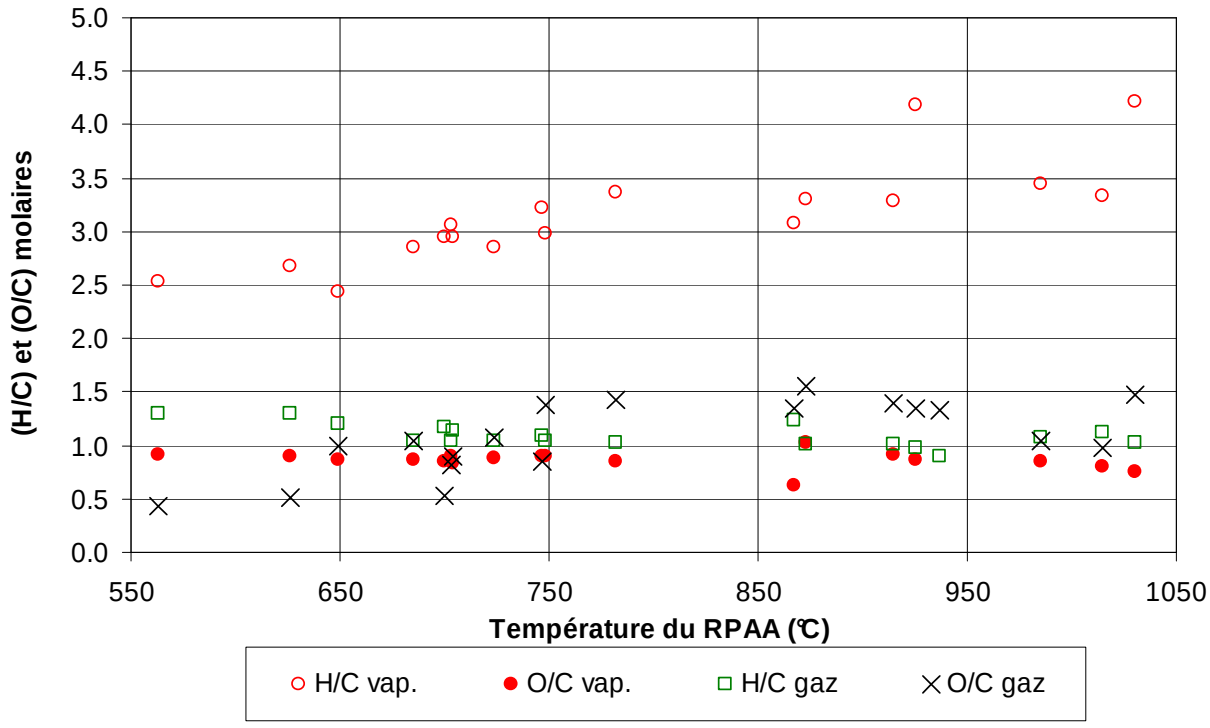


Figure IV.27
Evolution des rapports molaires H/C et O/C des vapeurs condensables et des gaz en sortie de RPAA (bois, τ = 0,3 s)

IV.5.2 **Masses molaires des vapeurs condensées**

Les distributions des masses molaires des vapeurs condensables recueillies en sortie du RP et en sortie du RPAA sont données figure IV.28.

Une majorité des composés a une masse molaire comprise entre 40 et 600 g mol^{-1}. En intégrant puis en moyennant[63] le signal on obtient une masse molaire moyenne des vapeurs de :

- 215 g mol^{-1} en sortie de pyrolyseur (540°C),
- 142 g mol^{-1} en sortie de craqueur (expérience à 780°C, τ = 0,3 s).

Après craquage, les composés les plus lourds (300 - 500 g mol^{-1}) présents en pyrolyse ont disparu laissant place à des composés plus légers (100 - 250 g mol^{-1}). On constate également qu'en sortie du RPAA on n'obtient pas de vapeurs de masse molaire plus élevée qu'en sortie du RP. On peut donc à priori exclure une polymérisation des vapeurs. Ainsi, les réactions de craquage, de condensation et de décarboxylation au sein du RPAA donnent naissance à des gaz mais aussi à d'autres types de vapeurs de masse molaire plus faible. Les autres composés présents en pyrolyse (entre 60 et 300 g mol^{-1}) sont certainement aussi craqués en gaz et vapeurs de masses molaires plus faibles, mais on ne distingue pas la diminution car il y a recouvrement avec les vapeurs produites par les composés les plus lourds.

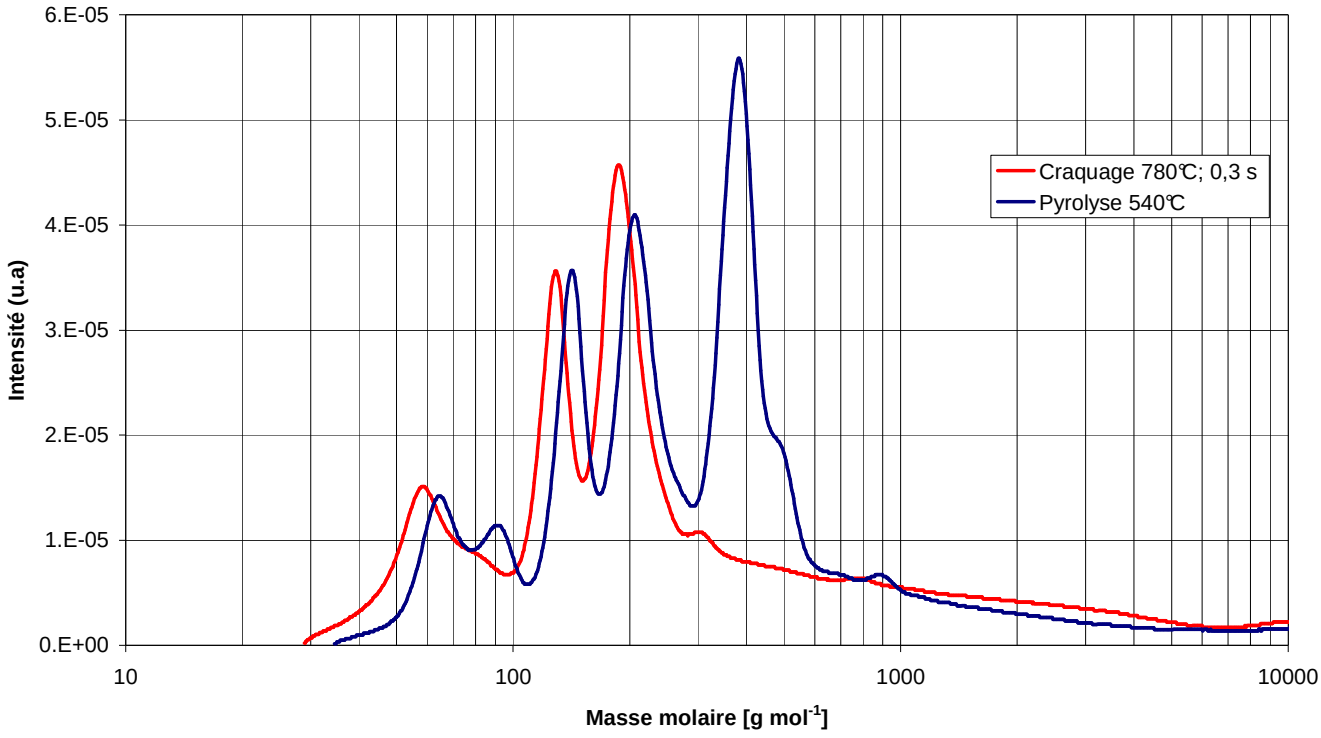


Figure IV.28
Distribution de masses molaires dans des huiles de pyrolyse de sciure de hêtre en sortie RP et en sortie du RPAA (780°C, τ = 0,3 s)

[63] L'intégration est effectuée en pondérant l'intensité du signal par la masse molaire.

En pyrolyse, on a une quantité importante de vapeurs qui ont une masse molaire proche de 380 g mol^{-1} (ce qui est proche de la valeur de 350 g mol^{-1} attribuée par Dielbold [30] aux vapeurs de pyrolyse de bois). En craquage, le pic de plus forte intensité se situe à 187 g mol^{-1}, ce qui correspond quasiment à la moitié 380 g mol^{-1}. On pourrait attribuer cette évolution au craquage d'un polymère (dimère) pour former un monomère.

Les maxima à 128, 142, 187 et 205 g mol^{-1} peuvent être attribués aux composés issus de la dégradation de la cellulose (lévogluconane 162 g mol^{-1}), ou de la lignine (guaiacols et syringols). On ne peut pas exclure la présence de naphtalène dans les vapeurs en sortie du RPAA (de masse molaire 128 g mol^{-1}, très réfractaire au craquage thermique). En sortie du RP, on recense un pic vers 90 g mol^{-1}, attribuable au phénol ou au furfural (respectivement 94 et 96 g mol^{-1}). En sortie du craqueur, ces composés semblent convertis en composés de masse molaire plus faible tels l'hydroxyacétaldéhyde (60 g mol^{-1}), le glyoxal (58 g mol^{-1}) ou le furane (68 g mol^{-1}).

Cependant, ce sont des premières informations qui demandent à être confirmées par une étude systématique de la distribution en masse molaire des vapeurs recueilles en sortie du RPAA.

IV.6 Craquage de vapeurs produites en réacteur cyclone

La décomposition thermique dans le RP des huiles produites en réacteur cyclone (assimilable ici à une ré-évaporation) produit 90 % de vapeurs condensables et environ 8 % de coke (résidu de repolymérisation resté dans la cuillère du RP). En sortie du RPAA on observe un taux de conversion (figure IV.29) de même ordre de grandeur voire légèrement plus élevé (5 % absolu) qu'avec les vapeurs de pyrolyse de bois (figure IV.10). Ceci tendrait à montrer que les résultats obtenus dans le RPAA sont extrapolables au réacteur cyclone. Cela reste à confirmer par la comparaison du comportement des vapeurs de composés modèles (cellulose et lignine) en réacteur cyclone.

L'analyse comparative des gaz[64] est donnée figure IV.30. La composition du gaz de craquage de ces huiles semble être peu influencée par la température de craquage. On produit un gaz plus riche en H_2 avec les huiles issues du réacteur cyclone qu'avec celle issues de la pyrolyse de hêtre. En réacteur cyclone, Broust [27, 54] obtient une fraction volumique en hydrogène de 20 %. En craquant ces huiles dans le RPAA, on atteint une fraction de 40 % environ. La fraction de CO est ici plus faible, 40 % contre 60 % en sortie du réacteur cyclone. Ainsi on a amélioré le rapport H_2/CO d'un facteur 3.

[64] En fraction nette produite, c'est-à-dire en ayant retiré les gaz issus de la pyrolyse de la sciure de hêtre. Pour les huiles de pyrolyse produites en réacteur cyclone, on suppose qu'aucun gaz n'est produit au cours de l'étape de vaporisation.

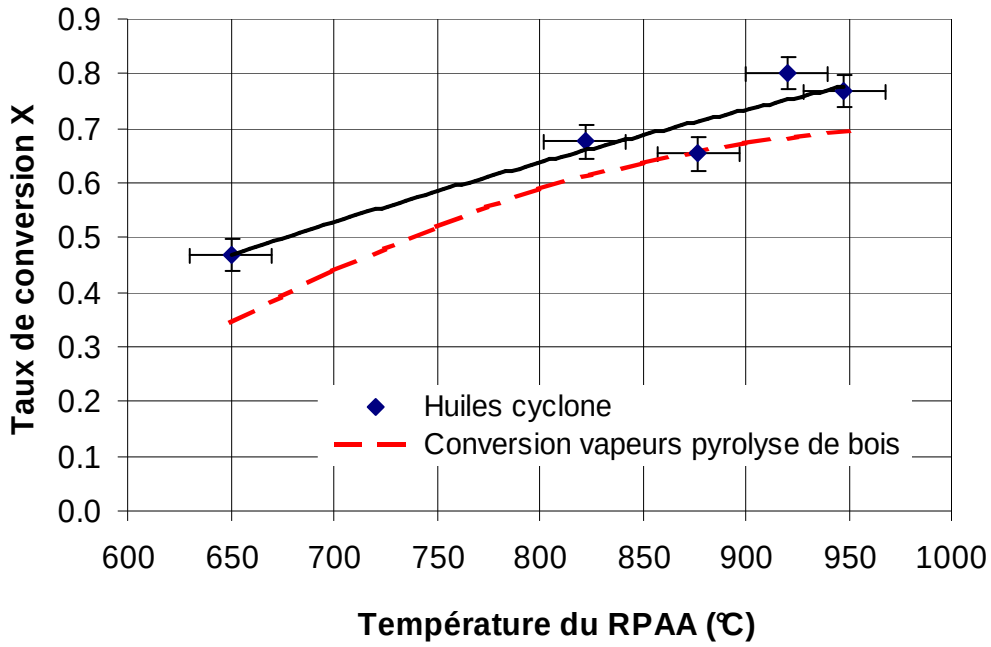


Figure IV.29
Craquage dans le RPAA d'huiles produites dans un réacteur cyclone (τ = 0,3 s)

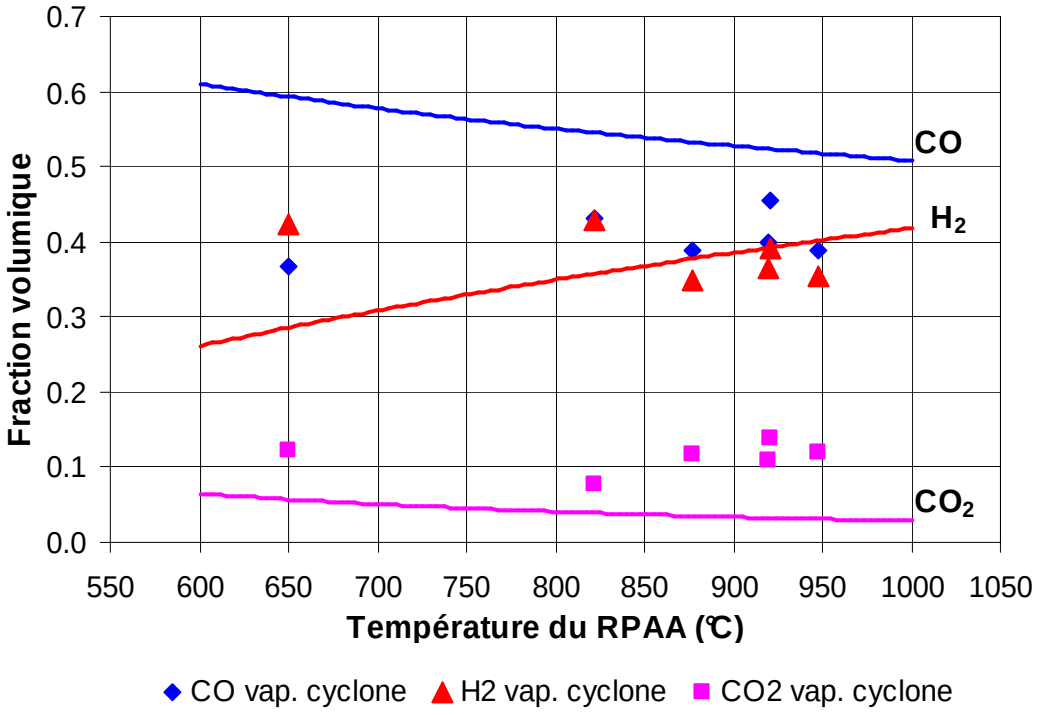


Figure IV.30
Composition du gaz de craquage d'huiles produites en réacteur cyclone (τ = 0,3 s).
Comparaison avec le gaz de craquage de vapeurs de pyrolyse de bois (traits pleins)

IV.7 Rôle de la paroi du RPAA

Pour juger du rôle catalytique des parois du RPAA sur le craquage des vapeurs, nous avons fait varier la surface apparente S entre le gaz et un matériau en acier réfractaire[65]. La figure IV.31 montre l'évolution des rendements massiques en gaz et liquides en sortie de RPAA pour différentes valeurs des surfaces apparentes.

La fraction de vapeurs condensables en sortie de RPAA semble diminuer légèrement en augmentant la surface S/S_0 ($S_0 = 1{,}113 \times 10^{-2}$ m^2). Cependant cette tendance ne se retrouve pas dans l'évolution de la fraction de gaz. En représentant la conversion des vapeurs (figure IV.32), on ne note pas de différence nette due à l'ajout de garnissage ($S/S_0 > 1$), les points expérimentaux en présence de garnissage se confondent dans l'incertitude sur les valeurs du taux de conversion (± 0,04 autour de la courbe de tendance du taux de conversion du RPAA vide).

Ainsi on peut négliger le craquage qui serait dû aux effets des parois du RPAA (quantification des phénomènes de craquage hétérogène et homogène en annexe XXII). On supposera donc que le craquage des vapeurs est uniquement homogène.

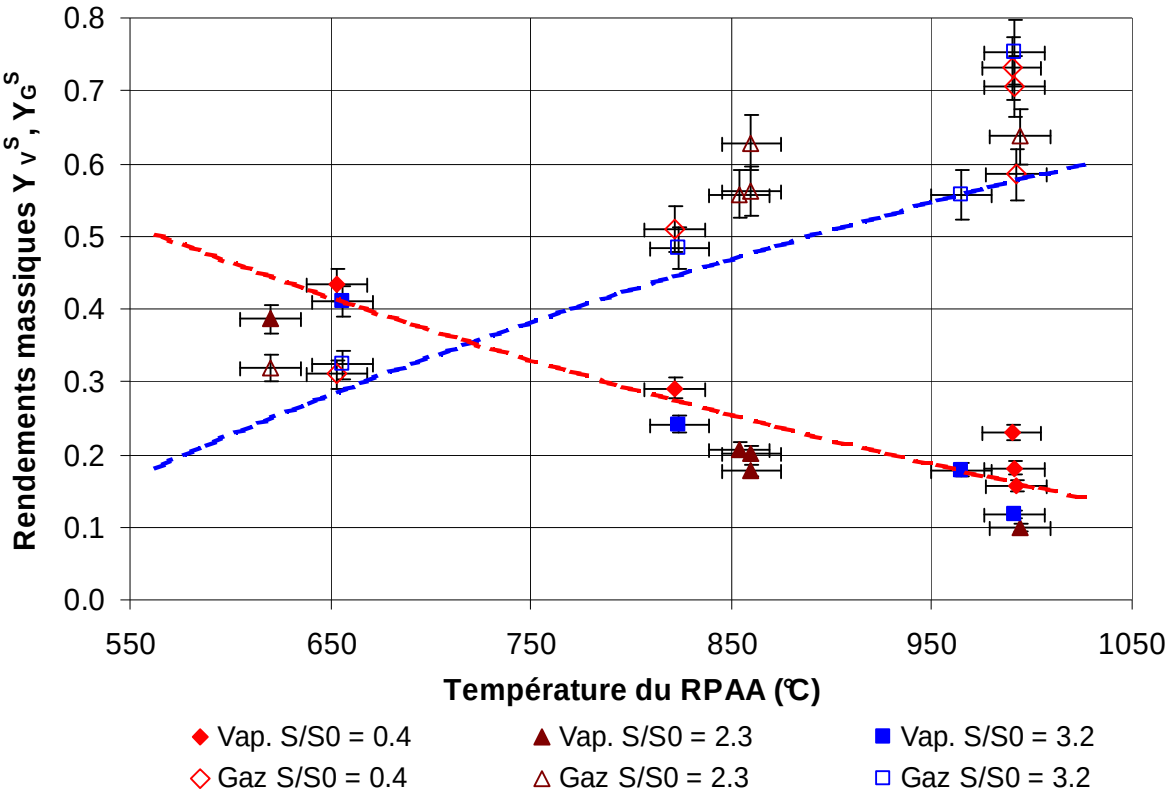


Figure IV.31

Rôle des parois du RPAA. Fractions massiques en vapeurs condensables et gaz (τ = 0,3 s). Surface apparente S variable. Comparaison au RPAA vide (lignes discontinues)

[65] Nous avons ajouté dans le RPAA, un garnissage composé du même acier réfractaire que la paroi du réacteur. Le volume de la phase gaz étant donc variable, nous avons ajusté le débit de gaz d'agitation du RPAA pour travailler à τ = 0,3 s.

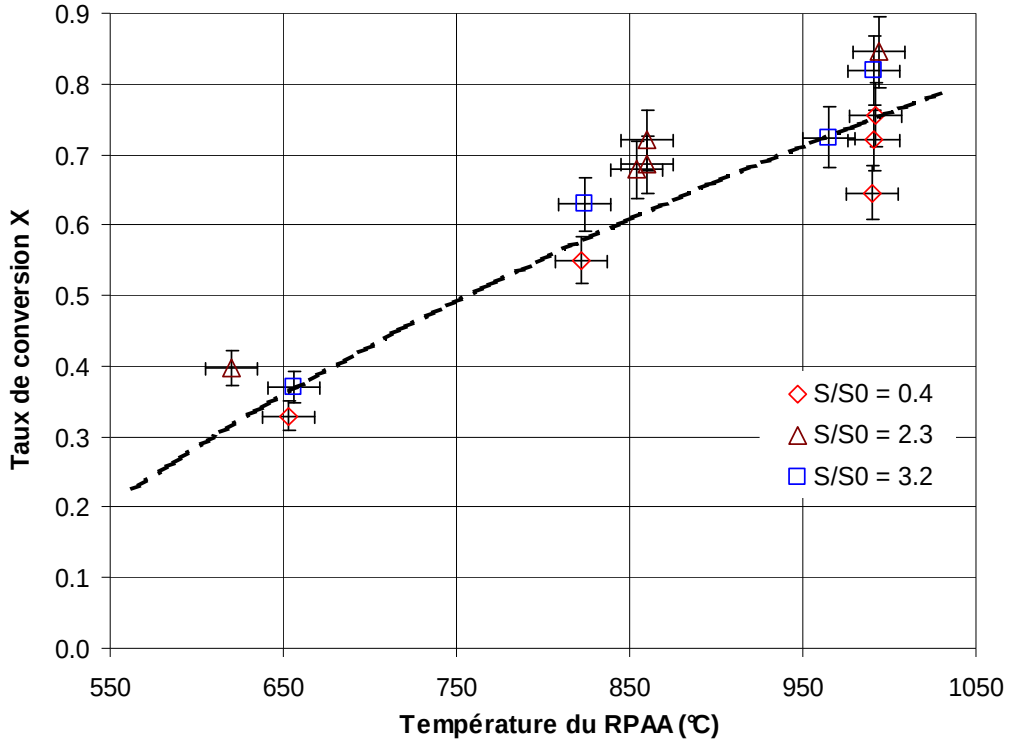


Figure IV.32
Taux de conversion des vapeurs condensables en gaz (τ = 0,3 s).
Surface d'échange S variable. Comparaison au RPAA vide (ligne discontinue)

IV.8 Conclusions

Après avoir étudié la dégradation thermique (pyrolyse) de la cellulose et de bois dans des conditions de chauffage « intermédiaires » (entre une pyrolyse lente et une pyrolyse rapide), on s'est intéressé au craquage thermique des vapeurs condensables produites au cours de cette 1^{ere} étape. Leur taux de conversion en gaz permanents ainsi que la composition des gaz sont plus ou moins influencés par la température, le temps de séjour et l'ajout de vapeur d'eau.

Rappelons brièvement les principaux résultats obtenus pour le bois :

- Une pyrolyse à 540°C produit 21 % de charbon, 65 % de vapeurs et 13 % de gaz permanents (en masse).

- Pour une température de craquage de 1000°C et un temps de séjour de 0,3 s dans le RPAA, le taux de conversion des vapeurs est de 70 %. En passant à 1 s, celui-ci gagne 10 % environ (absolu).

- Le comportement du bois (rendements massiques en vapeurs condensables et gaz, composition du gaz) est proche de celui de la cellulose, son composé majoritaire.

- L'ajout de vapeur d'eau au sein du RPAA se traduit par une augmentation modeste du rendement en gaz, mais l'influence sur la disparition des vapeurs est difficilement quantifiable.

- L’influence de la nature des parois du RPAA (effets catalytiques) reste très limitée, voire confondue avec les incertitudes expérimentales. Les effets volumiques (craquage homogène) sont prépondérants sur les effets surfaciques (craquage hétérogène).

L’évolution de la distribution des masses molaires des vapeurs condensables et l’analyse de leur composition élémentaire C,H,O montrent que les vapeurs ne se convertissent pas uniquement en gaz mais qu’elles donnent naissance à d’autres types de vapeurs plus légères.

Ces tendances vont permettre de proposer des modèles cinétiques de craquage de vapeurs de pyrolyse. L’avantage de l’utilisation d’un RPAA se traduira donc par une modélisation plus aisée, due à l’uniformité en concentration et en température au sein du réacteur.

Chapitre V

Aspects théoriques
Modélisation

Ce chapitre a pour objectif de proposer, à partir des résultats expérimentaux rapportés au chapitre IV, un ou plutôt des schémas cinétiques globaux rendant compte du craquage thermique des vapeurs de pyrolyse de biomasse dans le RPAA.
En effet, les études cinétiques sur le craquage des vapeurs de pyrolyse de biomasse étant nombreuses, les constantes cinétiques de craquage permettent de comparer les études entre elles car elles ne dépendent que de la température, selon l'expression :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (V.1)$$

En travaillant sur cette grandeur, on peut s'affranchir du type de réacteur, du temps de passage des vapeurs et des gaz dans le craqueur. Il est en effet plus logique de comparer les études entre elles sur la base de ce paramètre « généralisé » que sur celle des fractions de gaz produites ou de vapeurs converties, car ces dernières dépendent effectivement du réacteur et du temps de séjour moyen.

On peut aborder la détermination d'une constante cinétique de craquage selon des angles bien différents :

- on s'intéressera tout d'abord à la disparition de l'espèce « vapeurs », c'est-à-dire à sa transformation en gaz. En effet, en sortie du RPAA, c'est la conversion en masse des vapeurs ou la production de gaz qui est rapidement déterminée par pesée des pièges ou analyse des gaz. Dans ce cas, on ne s'intéresse pas à la nature chimique des vapeurs qui peuvent être très différentes de celles en sortie du RP (cf. classes de goudrons chapitre I.4.1.1). Il importera de comparer les vitesses de disparition de vapeurs et d'apparition de gaz.
- on proposera ensuite des modèles plus complets de craquage-maturation des vapeurs de pyrolyse, en se basant sur les travaux d'Antal [117], de Diebold [30] et d'Evans et Milne [82-85].

On abordera ensuite la modélisation du craquage des vapeurs en RPA et en réacteur tubulaire, en s'intéressant à la quantité de goudrons par unité de volume de gaz en sortie du réacteur, critère final permettant une comparaison des différents procédés de purification des gaz.

V.1 Cinétique globale de disparition des vapeurs

On s'intéresse dans ce paragraphe à la disparition de l'espèce « vapeurs » :

$$\textbf{Vapeurs} \longrightarrow \alpha\ \textbf{Gaz} \qquad (V.2)$$

Nous nous placerons ici dans l'hypothèse d'un régime permanent. En effet on peut montrer (paragraphe II.1.2) que la constante cinétique de craquage qui résulte de cette approximation est équivalente à celle que l'on obtient en réalisant des expériences en régime non établi (comme c'est le cas dans nos conditions)[66].

Les problèmes d'optimisation recensés dans ce chapitre ont été résolus par l'écriture de codes de calcul en Fortran 90.

[66] Rappelons que nous ne travaillons pas en régime permanent. En effet, on étudie la pyrolyse d'une masse donnée de biomasse placée dans la cuillère du RP. La réaction de décomposition de la biomasse libère des produits à des concentrations variables dans le temps.

V.1.1 **Optimisation de l'ordre et des paramètres d'Arrhenius de la réaction**

La vitesse de la réaction (V.2) est caractérisée par sa constante d'Arrhenius k (et ses paramètres k_0 et E_a) et son ordre n par rapport aux vapeurs. Les auteurs de la littérature (référencés sur la figure I.15) utilisent le plus souvent une constante d'ordre 1 pour représenter le craquage des vapeurs de pyrolyse, se basant sur les modèles développés pour les coupes pétrolières [193].

Le bilan de matière en RPA (eq. (II.4)) peut s'écrire :

$$\ln\left(\frac{C_V^0 - C_V^S}{\tau}\right) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} + n\ln\left(C_V^S\right) \qquad (V.3)$$

Les concentrations C_V^0 et C_V^S sont calculées à partir des masses expérimentales et de l'équation (II.9). On suppose dans un premier temps que les masses molaires des vapeurs $\tilde{M}_{vap}^0$ sont égales en entrée et en sortie du RPAA, tout en étant conscient que ceci est une hypothèse de travail. Pour les vapeurs de pyrolyse de cellulose, on utilise la masse molaire du lévoglucosane [19] (162 g mol^{-1}) et pour celles du bois, la valeur de 215 g mol^{-1} déterminée par chromatographie (IV.5.2). L'influence de la valeur de la masse molaire a aussi été étudiée en prenant pour les vapeurs de cellulose un dimère du levoglucosane (de masse molaire 324 g mol^{-1}, proche de celle du cellobiosane). Pour le bois, on choisit la valeur de 350 g mol^{-1} proposée par Diebold [30].

Les paramètres du modèle à optimiser sont : $\left[\ln(k_0), E_a, n\right]$.

Le critère J à minimiser sur l'ensemble des expériences N se déduit de (V.3) et est défini selon la méthode des moindres carrés :

$$J = \frac{1}{2}\sum_i^N \left(\frac{\ln(k_0) - \frac{E_a}{RT_i} + n\ln\left(C_{V,i}^S\right)}{\ln\left(\frac{C_{V,i}^0 - C_{V,i}^S}{\tau_i}\right)} - 1 \right)^2 . \qquad (V.4)$$

Un optimum de J est atteint lorsque son gradient est nul, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial J}{\partial\left[\ln(k_0)\right]} = 0 \ , \ \frac{\partial J}{\partial E_a} = 0 \ \text{ et } \ \frac{\partial J}{\partial n} = 0 . \qquad (V.5)$$

Le vecteur gradient, tout comme la matrice hessienne sont analytiquement calculables. Nous avons résolu le système par une méthode de Newton-Raphson, en vérifiant que c'est bien un minimum.

Le critère J est calculé à partir de 21 expériences pour la cellulose et de 29 expériences pour le bois avec des températures variant entre 560 et 1030°C et des temps de séjour moyens compris entre 0,12 et 0,96 s. Le tableau V.1 rassemble les résultats. On remarque que la valeur de la masse molaire des vapeurs a peu d'influence sur l'optimisation des trois paramètres.

Biomasse	$\tilde{M}^0_{vap}$ (g mol^{-1})	**ln(k_0)**	**E_a** (kJ mol^{-1})	**n**	**J**
Cellulose	162	9,26	60,0	1,21	$2{,}6\times10^{-1}$
	324	9,99	62,8	1,26	$2{,}6\times10^{-1}$
Bois	215	9,11	74,8	0,87	$2{,}4\times10^{-1}$
	350	8,51	70,7	0,84	$2{,}2\times10^{-1}$

Tableau V.1
Optimisation de l'ordre de la réaction et des paramètres d'Arrhenius de craquage de vapeurs de cellulose et de bois

Ainsi, l'utilisation d'une loi cinétique d'ordre 1 pour modéliser la disparition des vapeurs en milieu inerte très dilué constitue une hypothèse raisonnable. On pouvait à priori remettre cette hypothèse en cause en se basant sur les travaux de Bruinsma et al. [131, 132] concernant la modélisation de la pyrolyse de composés aromatiques présents dans le coke. Ils se placent à température donnée en milieu dilué et font varier les pressions partielles des composés purs pour déterminer l'ordre de la réaction de craquage[67]. Par exemple, pour le phénol, ils proposent un ordre de réaction de 0,6 à 1048 K et 1,0 à 1081 K.

Cependant l'étude de l'ordre de la réaction de craquage est importante pour la modélisation du craquage des vapeurs de pyrolyse. Elle pourrait être effectuée grâce à un système expérimental permettant de créer une fuite d'une partie des gaz issus du RP avant l'entrée du RPAA. On varierait ainsi les pressions partielles des vapeurs dans le RPAA.

V.1.2 **Paramètres d'Arrhenius**

En fixant n = 1, on peut s'affranchir de la connaissance de la masse molaire des vapeurs et se baser sur le taux de conversion en masse des vapeurs X défini eq. (II.11). Dans ce cas, le calcul de la constante de vitesse est aisé et donné par :

$$k = \frac{1}{\tau}\frac{X}{1-X} \quad \text{et} \quad X = \frac{m_V^0 - m_V^S}{m_V^0}. \tag{V.6}$$

On peut donc tracer $\ln(k)$ vs $1/T$ pour déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation. On obtient les graphes V.1 et V.2 respectivement pour les vapeurs de pyrolyse de cellulose et pour celles de pyrolyse de bois.

En supposant que cet ordre 1 s'applique aussi au craquage des vapeurs d'huiles produites en réacteur cyclone (hypothèse déjà formulée par Lédé [48] et par Baumlin et al. [194]), on peut obtenir par le même raisonnement les paramètres d'Arrhenius de leur réaction de craquage (figure V.3). Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.2.

[67] Cette procédure est dans notre cas difficile à mettre en œuvre, en effet, à conditions de pyrolyse données, la pression partielle des vapeurs de pyrolyse au sein du RPAA est reliée au débit d'agitation du RPAA Q_{RPA}. Ainsi, en faisant varier ce dernier, on modifie à la fois les concentrations mais aussi le temps de passage.

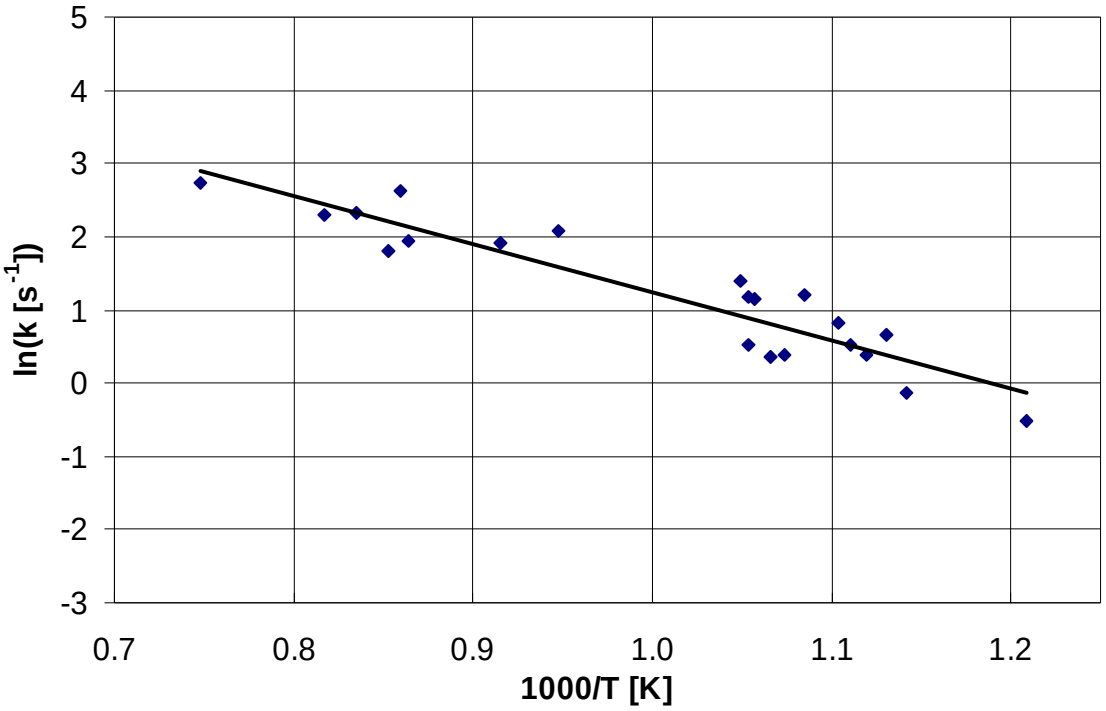


Figure V.1
Détermination des paramètres d'Arrhenius pour la réaction de disparition des vapeurs de pyrolyse de cellulose

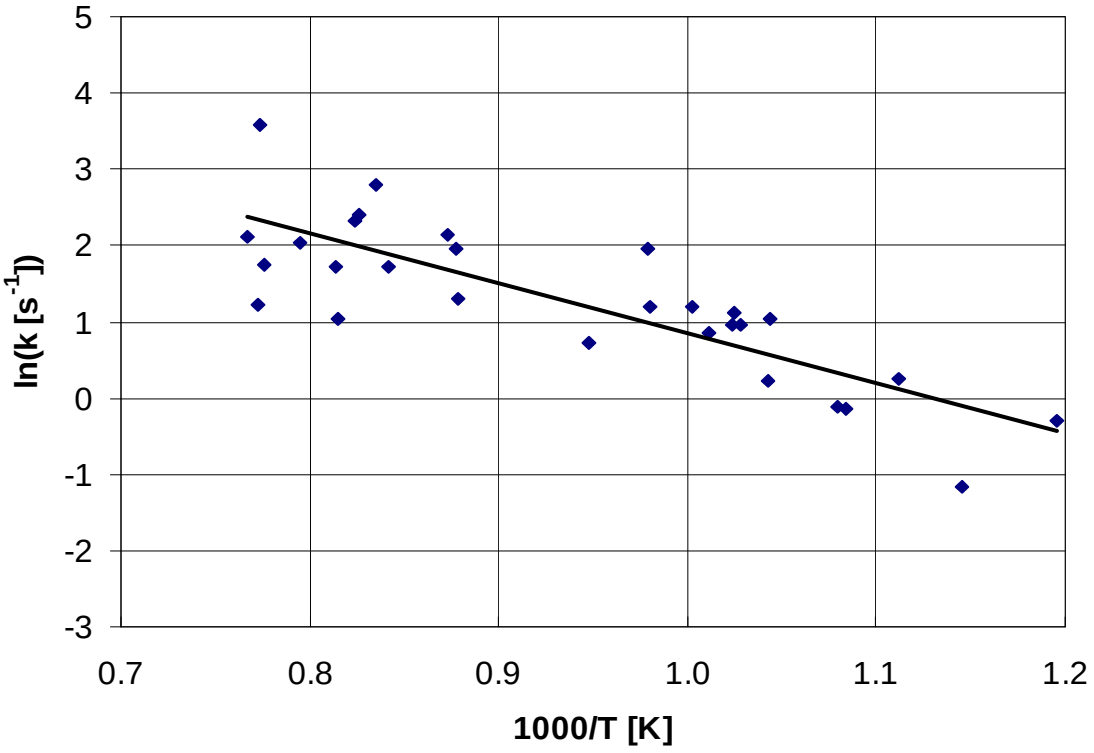


Figure V.2
Détermination des paramètres d'Arrhenius pour la réaction de disparition des vapeurs de pyrolyse de bois

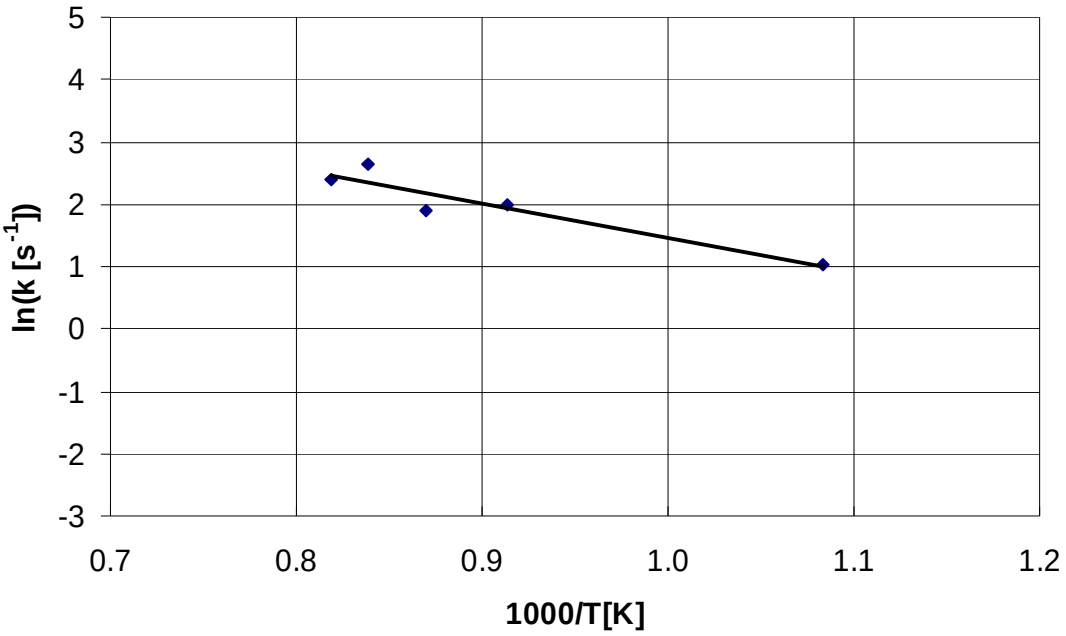


Figure V.3
Détermination des paramètres d'Arrhenius pour la réaction de disparition des vapeurs issues d'huiles produites en réacteur cyclone

Biomasse	**k_0** (s^{-1})	Intervalle de confiance à 80% sur k_0 (s^{-1})	**E_a** (kJ mol^{-1})	Intervalle de confiance à 80% sur E_a (kJ mol^{-1})	J
Cellulose	2545	1130 - 5740	54,8	48 - 61	$4,9\times10^{-2}$
Bois	1630	550 - 4850	54,3	45 - 64	$1,6\times10^{-1}$
Huiles produites en réacteur cyclone	1100	220 - 5500	46,1	45- 48	$5,1\times10^{-1}$

Tableau V.2
Paramètres d'Arrhenius pour la réaction de disparition des vapeurs

Notons que le critère d'optimisation J est meilleur lorsqu'on impose un ordre de réaction de 1. On peut déterminer un intervalle de confiance à 80 % des paramètres d'Arrhenius obtenus par régression linéaire. C'est une définition statistique, dont le détail est donné en annexe XXIII. La valeur déterminée pour le bois est en accord avec celle que nous avons déjà publiée avec des résultats du début de l'étude [177].

Les constantes de craquage des vapeurs provenant de la pyrolyse de cellulose et du bois ont des énergies d'activation du même ordre de grandeur mais les facteurs pré-exponentiels sont dans un rapport de 1,5. Cependant leurs domaines se recoupent. Ceci laisserait penser que les vapeurs de cellulose se craquent mieux, comme le montre l'évolution des taux de conversion comparée aux valeurs expérimentales (figure V.4). Le taux de conversion théorique est calculé à partir de l'équation (V.6) avec les valeurs du tableau V.2.

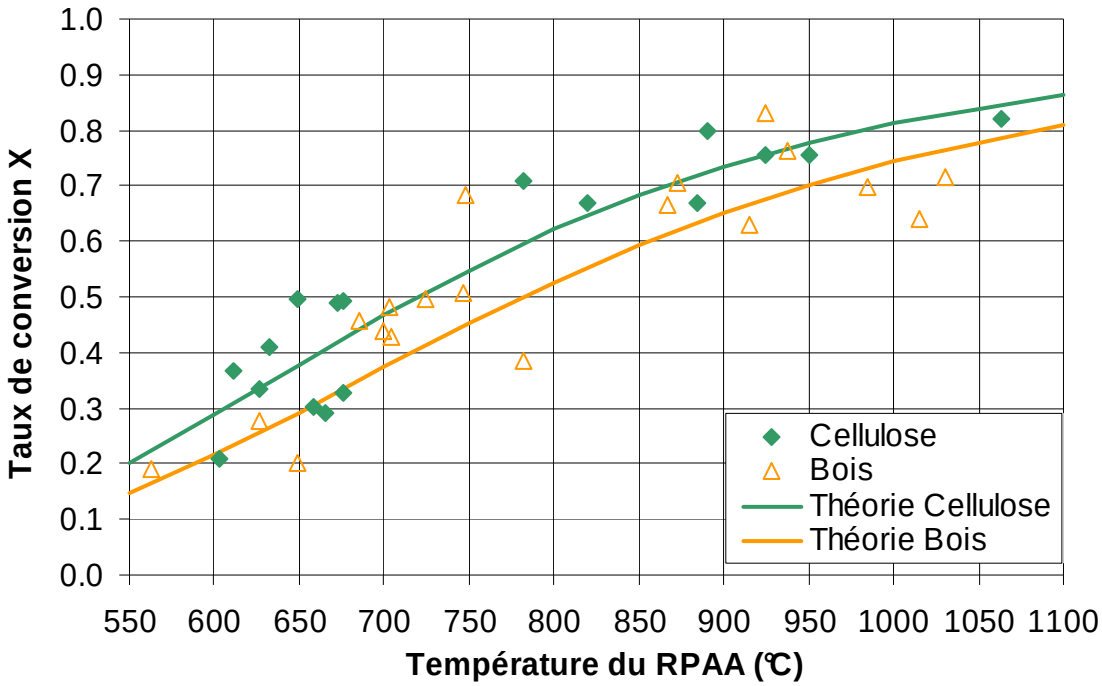


Figure V.4
Comparaison des taux de conversion des vapeurs (expérimentaux et théoriques) en sortie du RPAA à τ = 0,3 s

Le modèle de craquage simple (V.2) prévoit que toutes les vapeurs peuvent être converties en gaz ; il suffirait donc de travailler à température et/ou à temps de séjour élevés pour théoriquement les éliminer complètement.

Le craquage des huiles produites en réacteur cyclone (ayant donc déjà subi un traitement thermique) semble comparable à celui du bois. Produites en pyrolyse rapide, elles subissent une trempe thermique au sein du réacteur cyclone ; elles sont donc principalement composées de vapeurs primaires de pyrolyse, comme c'est le cas pour nos vapeurs produites dans le RP.

V.2 Cinétique globale d'apparition des gaz

On s'intéressera ici à la formation des gaz par craquage des vapeurs de pyrolyse selon le schéma réactionnel (V.2). Dans ce cas, la constante de craquage peut se déduire de l'équation (II.13) par la mesure du rendement en gaz Y_G dans le RPAA :

$$k = \frac{1}{\tau}\frac{Y_G}{\alpha - Y_G} \quad \text{et} \quad Y_G = \frac{F_G^S - F_G^0}{F_V^0} = \frac{m_G^S / \tilde{M}_{gaz}^S - m_G^0 / \tilde{M}_{gaz}^0}{m_V^0 / \tilde{M}_{vap}^0} \; . \qquad (V.7)$$

Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé la constante de vitesse de craquage en nous basant sur la disparition des vapeurs et en ayant fait l'hypothèse que la masse molaire des vapeurs condensées en sortie de RPAA était identique à celle en entrée (c'est-à-dire qu'on

récupèrerait la fraction de vapeurs non convertie). Cette hypothèse suppose donc que toutes les vapeurs qui ont réagi ont été craquées en gaz et non en vapeurs de masse molaire différente. Si cette hypothèse est vraie, on devrait obtenir la même constante de vitesse en se basant sur l'apparition des gaz (eq. V.7) et la disparition des vapeurs (eq. V.6). Par contre si elles sont différentes, on pourrait postuler que les vapeurs dites primaires (c'est-à-dire dans notre cas issues de la pyrolyse dans le RP), ne sont pas uniquement craquées en gaz mais donneraient naissance à d'autres vapeurs, dites plus réfractaires (maturation).

Le calcul des cinétiques de craquage des vapeurs par une approche « production de gaz » est souvent utilisé lorsqu'on ne connaît pas le taux de production de vapeurs lors de l'étape de pyrolyse [27, 48, 194], ce qui est le cas lorsque la pyrolyse et le craquage ont lieu dans le même réacteur.

Dans l'écriture de l'équation bilan, α est une valeur moyenne (sur toutes les expériences) du rapport des masses molaires de vapeurs condensables entrant dans le RPAA ($\tilde{M}^0_{vap}$) et des gaz permanents produits dans le RPAA ($\tilde{M}_{gaz}$). Le calcul des rendements en gaz nécessite aussi de connaître la masse molaire moyenne des gaz entrant dans le RPAA ($\tilde{M}^0_{gaz}$). Les valeurs retenues sont rassemblées dans le tableau V.3. Ces masses molaires sont aussi importantes pour passer des masses (c'est-à-dire des masses de vapeurs et de gaz obtenues expérimentalement par pesées et par analyse GC) aux flux molaires permettant de calculer Y_G pour chaque expérience.

Biomasse	$\tilde{M}^0_{vap}$ [68] ($g\ mol^{-1}$)	$\tilde{M}^0_{gaz}$ ($g\ mol^{-1}$)	$\tilde{M}_{gaz}$ [69] ($g\ mol^{-1}$)	**α**
Cellulose	162	32,2	19,5	8,2
Bois	215	34,6	19,3	11,1

Tableau V.3
Paramètres α retenus pour la modélisation de l'apparition de gaz

On peut, à partir du calcul de la constante k par l'équation (V.7), représenter nos résultats expérimentaux dans un diagramme d'Arrhenius pour la cellulose (figure V.5) et le bois (figure V.6). Le tableau V.4 donne les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation correspondants.

[68] Cette valeur a été déterminée pour le bois (IV.5.2). Pour la cellulose, on utilise la valeur du lévoglucosane. Cependant, cette valeur n'a que très peu d'influence sur la valeur des paramètres d'Arrhenius dont la variation est très inférieure à celle de l'intervalle de confiance.

[69] La masse molaire moyenne des gaz est calculée :
- à partir de la composition (fraction volumique) du gaz en sortie de pyrolyse (annexes XII et XIII) et
- à partir d'une composition moyenne du gaz produit par craquage dans le RPAA (annexes XVI et XVII).

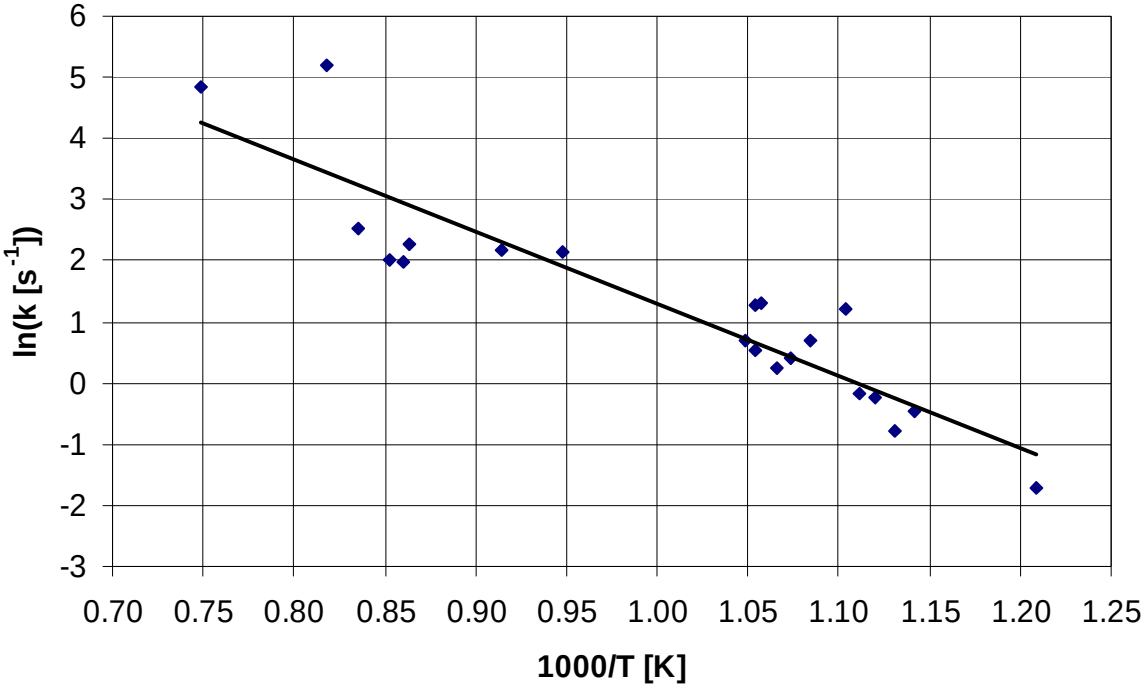


Figure V.5
Détermination des paramètres d'Arrhenius pour la réaction d'apparitions des gaz issus du craquage des vapeurs de pyrolyse de cellulose

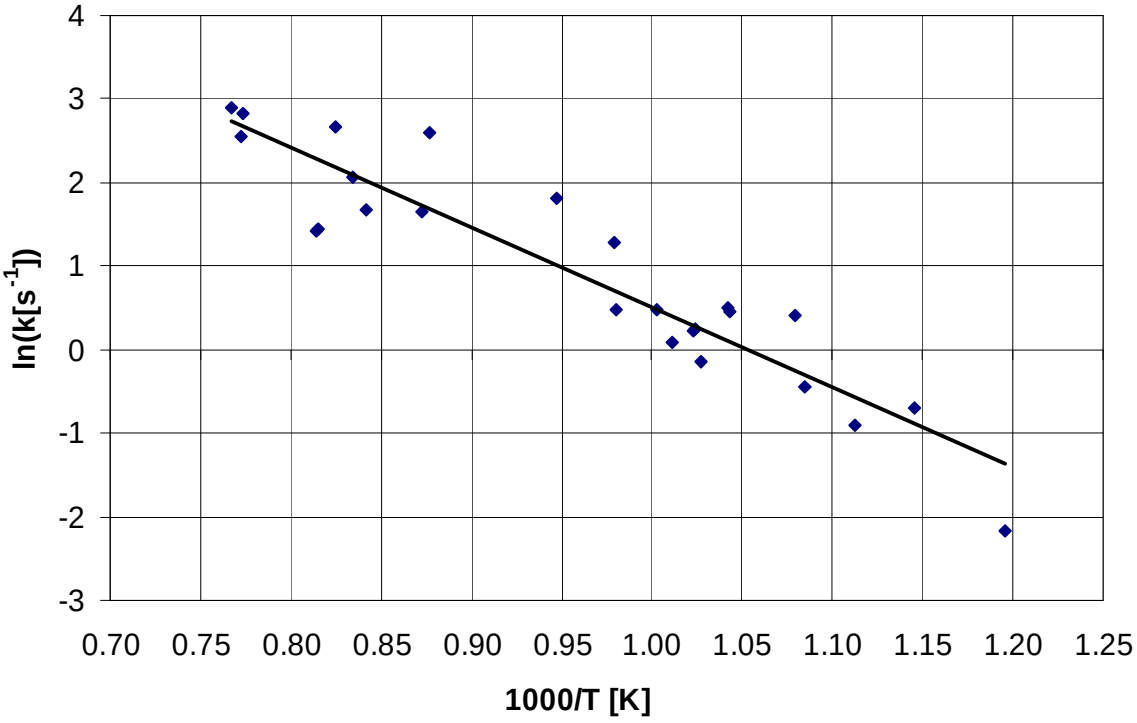


Figure V.6
Détermination des paramètres d'Arrhenius pour la réaction d'apparitions des gaz issus du craquage des vapeurs de pyrolyse de bois

Biomasse	$\mathbf{k_0}$ (s^{-1})	Intervalle de confiance à 80% sur k_0 (s^{-1})	$\mathbf{E_a}$ (kJ mol^{-1})	Intervalle de confiance à 80% sur E_a (kJ mol^{-1})
Cellulose	$5{,}0\times10^{5}$	$1{,}0\times10^{5}$ - $2{,}5\times10^{6}$	98,4	85 - 112
Bois	$2{,}4\times10^{4}$	$8{,}7\times10^{3}$ - $6{,}5\times10^{4}$	79,5	72 - 88

Tableau V.4
Paramètres d'Arrhenius basés sur l'apparition de gaz de craquage

Les valeurs déterminées pour le bois sont tout à fait compatibles avec celles obtenues au sein de notre équipe de recherche en réacteur cyclone [46, 194], où les constantes sont basées sur l'apparition des gaz : $1{,}8\times10^{5}$ s^{-1} et 85,7 kJ mol^{-1}. Cela permet de valider ces deux procédures expérimentales et théoriques. Cette fois ci, la constante de craquage déterminée pour les vapeurs de pyrolyse de cellulose est bien supérieure à celle pour les vapeurs de pyrolyse de bois (environ deux fois vers 700°C et jusqu'à quatre fois à 1100°C).

Il importe donc de bien définir les bases de la modélisation et du calcul de la constante de craquage.

Notons bien que les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels ne se situent pas dans les mêmes domaines selon qu'on effectue le calcul des constantes à partir de la quantité de vapeurs non convertie ou à partir de la quantité de gaz formée (tableaux V.2 et V.4). Cette différence entre les paramètres déterminés pour la disparition des vapeurs et l'apparition des gaz peut assez facilement être reliée au fait que les vapeurs primaires ne se craquent pas seulement en gaz mais forment aussi d'autres vapeurs (dites secondaires) qui à leur tour se craquent pour former des gaz et des vapeurs tertiaires de plus en plus réfractaires au craquage thermique. Ce sont ces modèles que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

Ces différences sur les constantes de craquage s'ajoutent aux remarques déjà formulées sur l'évolution de la distribution des masses molaires et sur la composition C, H, O des vapeurs condensables.

Ainsi, des températures élevées au sein du réacteur de craquage combinées ou non à des temps de séjour des gaz importants favoriseraient la maturation des vapeurs primaires produites en pyrolyse. La figure IV.12 montre l'évolution du taux de conversion des vapeurs de pyrolyse de bois avec le temps de séjour pour une température de 940°C. Représentons l'évolution 1/X vs τ (figure V.7), obtenue à partir de l'équation (V.6):

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{k\tau} + 1 \ . \qquad \text{(V.8)}$$

La constante de vitesse ne dépendant que de la température pour cette série de mesure, on devrait obtenir une droite de pente 1/k (ce qui est effectivement le cas, k étant bien de l'ordre 15 s^{-1} vers 940°C) et, si la loi de vitesse était valable sur tout le domaine de temps de séjour, l'ordonnée à l'origine vaudrait 1. Or ce n'est pas le cas : cette déviation montre qu'une seule réaction d'ordre 1 ne suffit pas, ce qui contribuerait à penser qu'on ne peut probablement pas négliger le phénomène de maturation.

Il est clair que l'évolution montrée par la figure V.7 devrait être confirmée par d'autres séries d'expériences à temps de séjour variables.

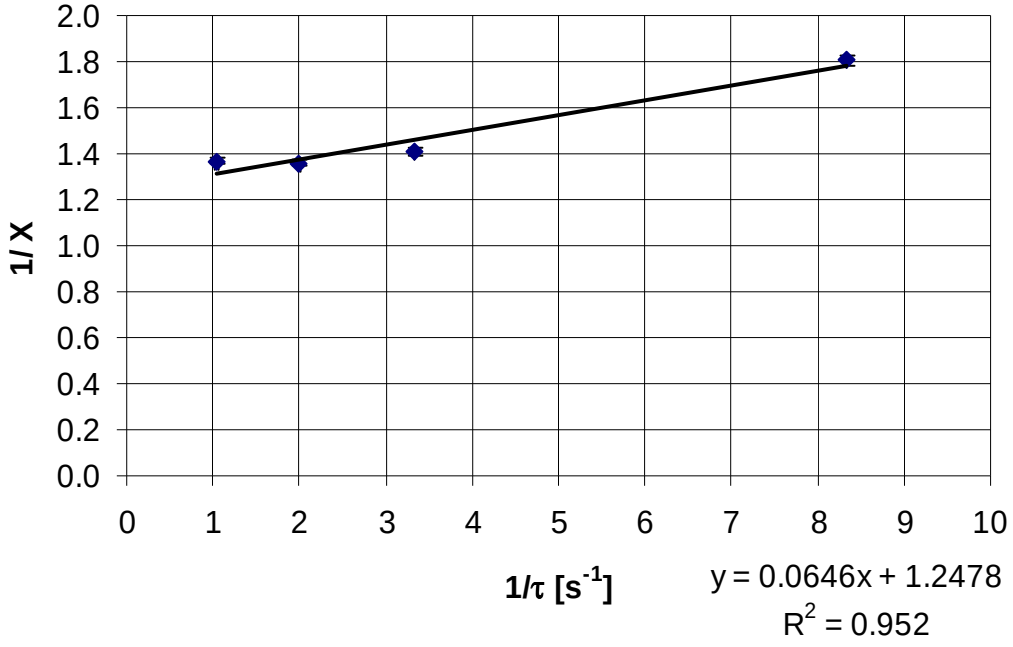


Figure V.7
Evolution du taux de conversion des vapeurs avec le temps de séjour (T = 940°C)

Conclusion

Ces modèles « simples » de conversion des vapeurs montrent qu'on ne peut pas négliger les processus de maturation des goudrons qui se superposent à leur simple craquage en gaz. En effet :

- les masses molaires et la composition élémentaire C, H, O des vapeurs condensables sont différentes en entrée et en sortie du RPAA,
- en considérant la réaction simple de conversion des vapeurs en gaz :
  - les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels des constantes de vitesse calculées à partir de disparition des vapeurs ou de l'apparition des gaz sont différentes (même en considérant les domaines d'incertitudes).
  - on prédit mal l'évolution du taux de conversion des goudrons avec le temps de séjour.

V.3 Modèles de craquage et de maturation des vapeurs

Nous allons essayer de modéliser l'évolution des fractions de vapeurs condensables et de gaz dans le RPAA en tenant compte de l'existence de phénomènes de maturation. Nous considérerons ici que les vapeurs converties dans le RPAA ne sont pas converties totalement en gaz mais en gaz et en vapeurs plus réfractaires au craquage (vapeurs de type II, voire de type III dans la classification d'Evans et Milne [85]). Nous supposerons que nos vapeurs de pyrolyse sont composées uniquement de vapeurs primaires (type I).

Nous allons considérer trois modèles et les confronter à nos résultats expérimentaux :

- un modèle avec une réaction seule, les vapeurs secondaires et les gaz se formant à la même vitesse,
- un modèle de réactions en parallèle s'inspirant des travaux d'Antal [117] et de Diebold [30],
- un modèle plus complexe se basant sur la classification d'Evans et Milne [85].

V.3.1 **Modèle à une seule réaction**

Nous proposons d'étudier le schéma de craquage suivant (figure V.8) :

$$\textbf{Vapeurs I} \xrightarrow{k} \textbf{Vapeurs II} + \beta\ \textbf{Gaz}$$

Figure V.8
Schéma de craquage/maturation des vapeurs selon une seule réaction

Nous supposons que la pyrolyse ne produit que des vapeurs primaires et que le craquage d'une mole de vapeurs I donne naissance à une mole de vapeurs II et β moles de gaz. Nous nous placerons dans le cas de vapeurs de pyrolyse de bois. La masse molaire des vapeurs I est identique à celle utilisée précédemment ($\tilde{M}^0_{vap} = 215$ g mol^{-1}). Pour les vapeurs secondaires, on utilise la valeur moyenne déterminée en sortie de RPAA (paragraphe IV.5.2) : $\tilde{M}^S_{vap} = 142$ g mol^{-1} (on l'assimile à la masse molaire des vapeurs secondaires alors qu'il s'agit de la masse molaire du mélange de vapeurs I non converties et de vapeurs II produites). La masse molaire moyenne des gaz produit au cours du craquage du bois est de : $\tilde{M}_{gaz} = 19,3$ g mol^{-1}. Ainsi, la conservation de la matière permet de fixer β à 3,78.

Avec un tel modèle réactionnel, le rapport entre la quantité de gaz et la quantité de vapeurs II produites doit rester constante quelque soit la température de craquage.
Posons le bilan de matière en vapeurs (I et II) entre l'entrée (exposant 0) et la sortie (exposant S) du RPAA :

$$F^S_I = F^0_V - k\tau F^S_I \qquad (V.9)$$

$$F^S_{II} = k\tau F^S_I \qquad (V.10)$$

$$F^S_G - F^0_G = \beta k\tau F^S_I \qquad (V.11)$$

Rappelons qu'expérimentalement nous avons accès à la quantité totale de vapeurs en entrée $\dot{M}^0_V$ et en sortie du RPAA $\dot{M}^S_V$ (en terme de débit massique), et aussi à la quantité de gaz en entrée et en sortie. Cependant nous n'avons pas accès à la quantité de vapeurs II produites.
Ainsi comme

$$\dot{M}^S_{II} = \dot{M}^S_V - \dot{M}^S_I \ , \qquad (V.12)$$

en combinant les équations (V.9 – V.11) et en introduisant la masse molaire des vapeurs, on peut exprimer le rapport entre des quantités de produits (vapeurs II et gaz de réaction) en fonction de grandeurs que nous mesurons expérimentalement :

$$\frac{F_{II}^{S}}{F_{G}^{S}-F_{G}^{0}}=\frac{1}{\tilde{M}_{vap}^{S}}\left[\frac{\dot{M}_{V}^{S}-\dot{M}_{V}^{0}}{F_{G}^{S}-F_{G}^{0}}+\frac{\tilde{M}_{vap}^{0}}{\beta}\right]. \qquad (V.13)$$

Le terme de droite de l'égalité (V.13), contrairement à celui de gauche, peut se calculer pour chaque expérience. La figure V.9 donne l'évolution du rapport $\frac{F_{II}^{S}}{F_{G}^{S}-F_{G}^{0}}$ avec la température de craquage. Ce rapport est constant, et aussi égal à 1/β (rapport des équations (V.10) et (V.11)). Cependant, le paramètre β estimé initialement à 3,78 est ré-estimé à 2,5 au vue des résultats de la figure V.9 où 1/β vaut 0,4. On peut donc envisager de déterminer les paramètres d'Arrhenius de la constante de vitesse avec cette nouvelle valeur du facteur β.

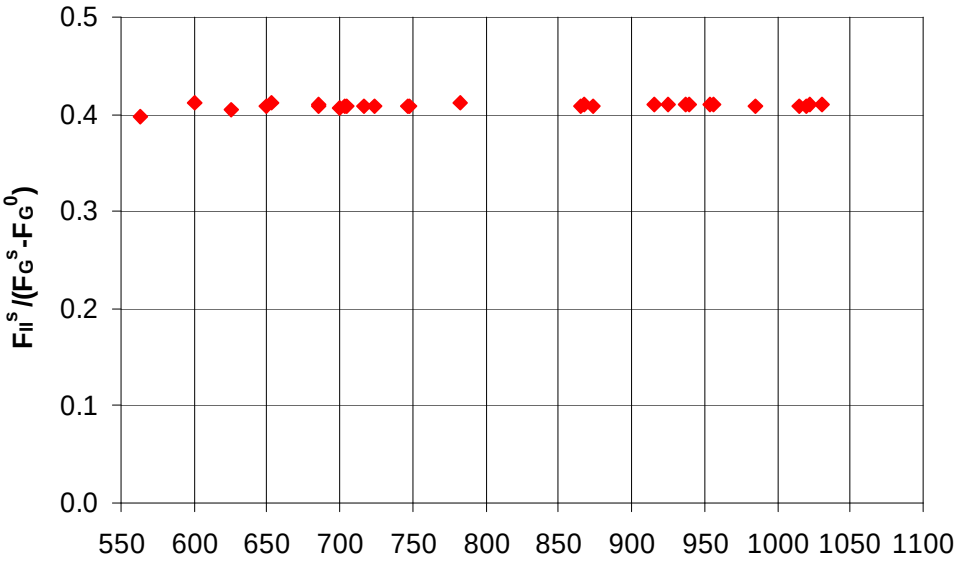


Figure V.9
Evolution du rapport entre les quantités de vapeurs II et de gaz produits dans le RPAA en fonction de la température

En combinant les équations (V.9) et (V.11), on aboutit à une définition de la constante vitesse comparable à celle définie lors de la détermination de cinétiques d'apparition de gaz (paragraphe V.2) :

$$k=\frac{1}{\tau}\frac{Y_G}{\beta-Y_G} \qquad (V.14)$$

Cependant en calculant k par l'équation (V.14), on détermine une constante de vitesse négative pour toutes les expériences effectuées à une température supérieure à 750°C (si τ = 0,3 s, pour τ plus élevé cette température limite s'abaisse). En effet, le rendement en gaz Y_G est alors supérieur à β (figure V.10), ce qui est physiquement impossible.

En traitant les valeurs pour lesquelles la constante de vitesse est positive, on aboutit aux paramètres d'Arrhenius rapportées tableau V.5.

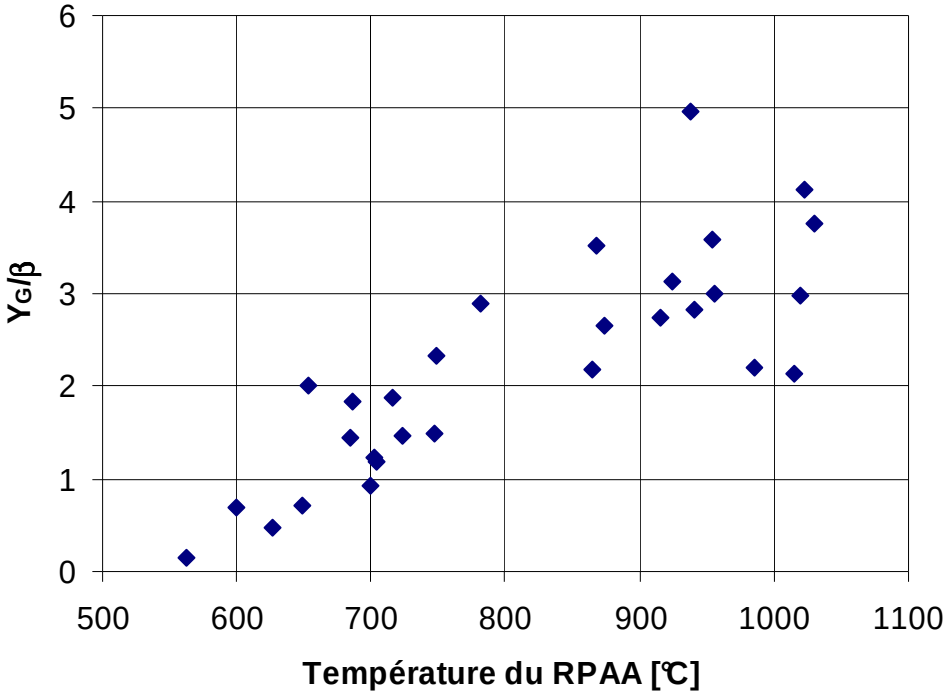


Figure V.10
Evolution du rapport Y_G/β (β = 2,5) en sortie de RPAA

	$\mathbf{k_0}$ (s^{-1})	$\mathbf{E_a}$ (kJ mol^{-1})
Valeurs	$5{,}52 \times 10^{11}$	189,7
Intervalle de confiance à 80%	$2{,}1\times10^{10}$ - $1{,}4\times10^{13}$	165 - 214

Tableau V.5
Paramètres d'Arrhenius pour un schéma ne comportant qu'une seule réaction

Ces valeurs d'énergie d'activation sont très élevées pour du craquage des vapeurs de biomasse ; seul Antal [117] pour le craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose propose une constante du même ordre de grandeur mais avec un schéma cinétique différent (voir V.3.2).

On a représenté l'évolution des rendements en produits en sortie du RPAA (figure V.11). On peut comparer les rendements massiques expérimentaux et théoriques. On a aussi ajouté les rendements en vapeurs I et II prédits par le modèle. On constate que dans le domaine où ont été calculés les paramètres d'Arrhénius (T < 750°C), il y a un accord correct entre la théorie et l'expérience. Par contre, comme on pouvait le prévoir, à plus haute température, le modèle sous-estime les rendements en gaz et surestime ceux en vapeurs, il ne permet plus du tout de représenter la composition en sortie de RPAA.

Ainsi on a montré les limites du schéma simple de maturation à une seule réaction. Les gaz ne sont donc pas produits à la même vitesse que les vapeurs secondaires. On peut donc exclure ce schéma à une seule réaction et envisager un schéma de réactions en parallèles donnant d'un côté des vapeurs II, de l'autre des gaz.

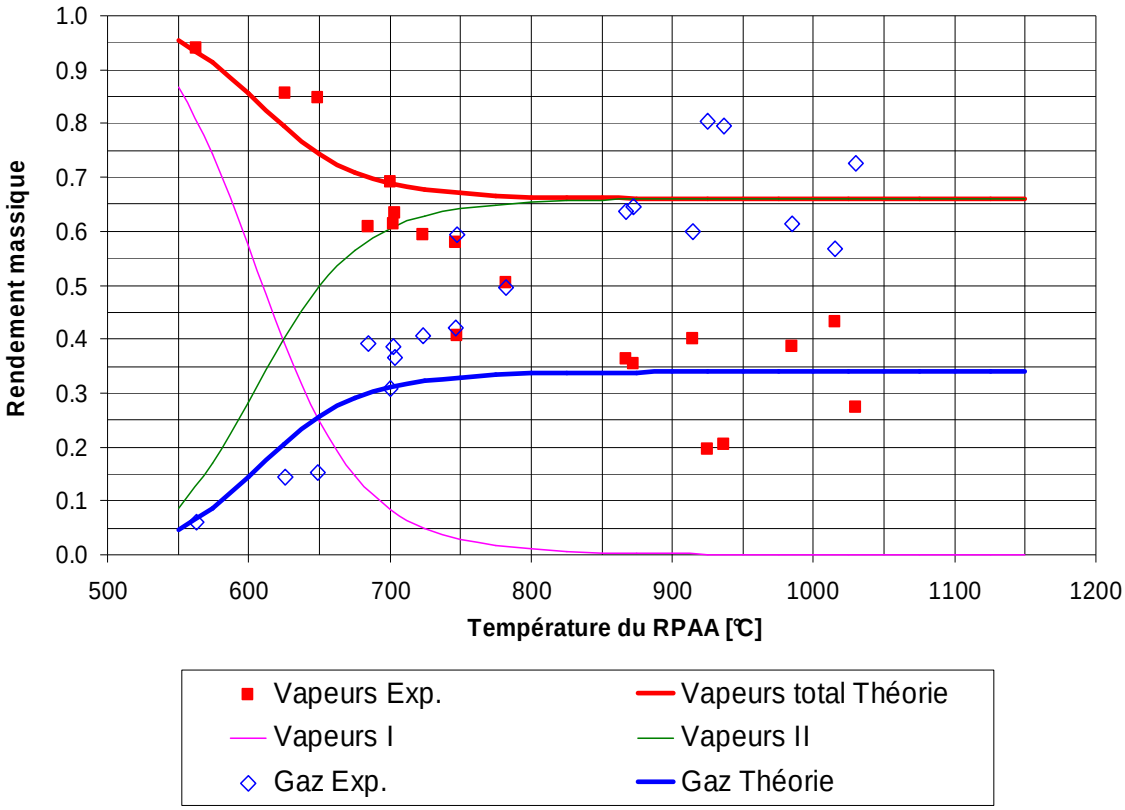


Figure V.11
Comparaison des rendements théoriques et expérimentaux en sortie du RPAA pour un schéma de craquage/maturation simple (τ = 0,3 s)

V.3.2 **Réactions parallèles**

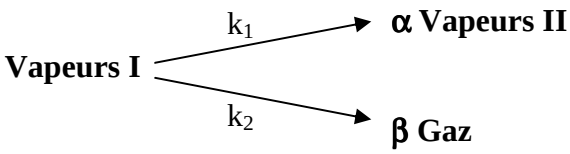


Figure V.12
Schéma de craquage des vapeurs de pyrolyse comportant deux réactions en parallèle [30, 117]

Antal [117] a proposé un tel modèle pour rendre compte du craquage des vapeurs de pyrolyse de cellulose et de lignine dans un réacteur piston. En effet, en augmentant le temps de séjour dans le réacteur jusqu'à 10 s, la fraction de vapeurs atteint un « palier », qu'il attribue à une fraction ultime de vapeurs qui ne se craquent plus. Il parle de vapeurs plus réfractaires au craquage thermique (appelées vapeurs II sur la figure V.12) comparées aux vapeurs primaires dont elles proviennent. Diebold [7, 30] propose un schéma similaire, cependant il ne peut le valider, sa réaction de formation des vapeurs secondaires ayant une énergie d'activation négative, physiquement injustifiable.

Nous nous proposons de déterminer les valeurs des deux constantes de vitesses à partir des résultats expérimentaux dans le RPAA. On distingue en théorie deux types de vapeurs (I et II) même si expérimentalement nous ne pesons en sortie du RPAA que la somme {Vapeurs I + Vapeurs II).

Les bilans de matière dans le RPAA sur les vapeurs I, II et sur les gaz s'écrivent :

$$\dot{M}_I^S = \dot{M}_V^0 - (k_1 + k_2)\tau\dot{M}_I^S \quad (V.15)$$

$$\dot{M}_{II}^S = k_1\tau\dot{M}_I^S \quad (V.16)$$

$$\dot{M}_G^S = \dot{M}_G^0 + k_2\tau\dot{M}_I^S \quad (V.17)$$

Ainsi, le débit de production de gaz dans le RPAA s'exprime :

$$\dot{M}_G^S - \dot{M}_G^0 = \frac{k_2\tau}{1+(k_1+k_2)\tau}\dot{M}_V^0 \quad (V.18)$$

Nous avons supposé des lois de vitesse du 1er ordre, ainsi, nous pourrons travailler en terme de masse de produits pesés (vapeurs) ou analysés (gaz).

Nous allons travailler sur la production nette de gaz dans le RPAA $\left(\dot{M}_G^S - \dot{M}_G^0\right)$. Il s'agit d'optimiser les 4 paramètres d'Arrhenius ($k_{0,1}$, E_{a1}, $k_{0,2}$, E_{a2}) pour minimiser le critère J suivant :

$$J = \frac{1}{2}\sum_i^N \omega_i \left(\dot{M}_{G,\,\mathrm{mod}\,i}^S - \dot{M}_{G,\,\exp i}^0\right)^2 \quad (V.19)$$

avec : $\dot{M}_{G,\,\mathrm{mod}\,i}^S - \dot{M}_{G,\,\exp i}^0$ donné par l'eq. (IV.18), et valant

$$\dot{M}_{G,\,\mathrm{mod}\,i}^S - \dot{M}_{G,\,\exp i}^0 = \frac{k_2\tau}{1+(k_1+k_2)\tau}\dot{M}_{V,\,\exp i}^0 \ , \quad (V.20)$$

et ω_i une pondération expérimentale égale à :

$$\omega_i = \frac{1}{\left(\dot{M}_{G,\,\exp i}^S - \dot{M}_{G,\,\exp i}^0\right)^2} \ . \quad (V.21)$$

Les débits de gaz et de vapeurs entrant varient pour chaque expérience et sont fonction de la masse initiale de biomasse m_B placée dans le RP.

Pour ce faire, nous avons utilisé le programme d'optimisation NLPQL pour les équations quadratiques non linéaires qui est un algorithme modifié de la méthode de Wilson, Han et Powell développé par l'Université de Bayreuth et utilisé au laboratoire par le Pr. J.P. Corriou. L'utilisateur doit fournir la fonction à optimiser (ici J) et son gradient.

Lors de la résolution de problèmes d'optimisation, l'initialisation des variables est souvent difficile. Pour la cellulose, nous avons utilisé les valeurs des constantes déterminées par Antal [117] ($k_{0,1} = 1808\,s^{-1}$, $E_{a1} = 60,7$ kJ mol^{-1}; $k_{0,2} = 3,57\times10^{11}\,s^{-1}$, $E_{a2} = 204$ kJ mol^{-1}).

Pour le bois nous avons procédé de la façon suivante :

- nous avons sélectionné 4 groupes d'expériences se déroulant à la même température de craquage (3 expériences vers 1300 K, 4 expériences vers 1200 K, 4 expériences vers 940 K et 2 expériences à 855 K).

- pour chaque lot d'expérience, nous avons optimisé les valeurs des constantes k_1 et k_2 pour minimiser le critère J.

- on peut ensuite tracer sur un diagramme d'Arrhenius $\ln(k_j)$ vs $1/T$ (j ≡ 1 et 2) pour déterminer les valeurs de $k_{0,j}$ et E_{aj} : $k_{0,1} = 1550\ s^{-1}$, $E_{a1} = 43,5$ kJ mol^{-1} ; $k_{0,2} = 7,7\times10^4\ s^{-1}$, $E_{a2} = 105,6$ kJ mol^{-1}.

- ces valeurs permettent d'initialiser le système d'optimisation sur toutes les expériences (le temps de passage est compris entre 0,12 et 0,96 s et les températures du RPAA varient entre 560 et 1030°C).

Ainsi, l'optimisation aboutit aux paramètres rassemblés dans le tableau V.6.

Biomasse	$\mathbf{k_{0,1}}$ (s^{-1})	$\mathbf{E_{a1}}$ (kJ mol^{-1})	$\mathbf{k_{0,2}}$ (s^{-1})	$\mathbf{E_{a2}}$ (kJ mol^{-1})	**J**
Cellulose	$7,2\times10^3$	73,0	10^6	105,7	0,676
Bois	$6,9\times10^4$	87,8	$8,0\times10^5$	105,1	0,568

Tableau V.6
Résultats de l'optimisation des constantes de craquage
basée sur un modèle de réactions en parallèle

Les figures V.12 et V.13 permettent de comparer les valeurs expérimentales du débit de production de gaz au sein du RPAA à celles prédites par le modèle, respectivement pour la cellulose et le bois. Les points sont distribués autour de la 1ère bissectrice, cependant le modèle sous-estime souvent la fraction de gaz effectivement produite. Néanmoins, l'optimisation peut être jugée très satisfaisante au regard de la dispersion des points expérimentaux.

Pour la cellulose, on peut comparer nos résultats à ceux d'Antal [117]. Ils ne sont pas si éloignés pour la réaction de formation des vapeurs II, par contre beaucoup plus faible pour la formation des gaz. Antal [117] travaillant sous vapeur d'eau, cela peut expliquer la valeur plus élevée de sa constante de formation des gaz car on a montré que l'ajout d'eau augmente sensiblement le taux de conversion.

Pour le bois, Diebold [30] a déterminé une énergie d'activation de l'étape de formation de gaz de 87,6 kJ mol^{-1} et un facteur préexponentiel de $1,55 \times 10^5\ s^{-1}$, un peu plus faible que les nôtres. Pour la constante de formation des vapeurs réfractaires, il a abouti à des énergies d'activation négatives, la constante de vitesse variant comme l'inverse de la température !

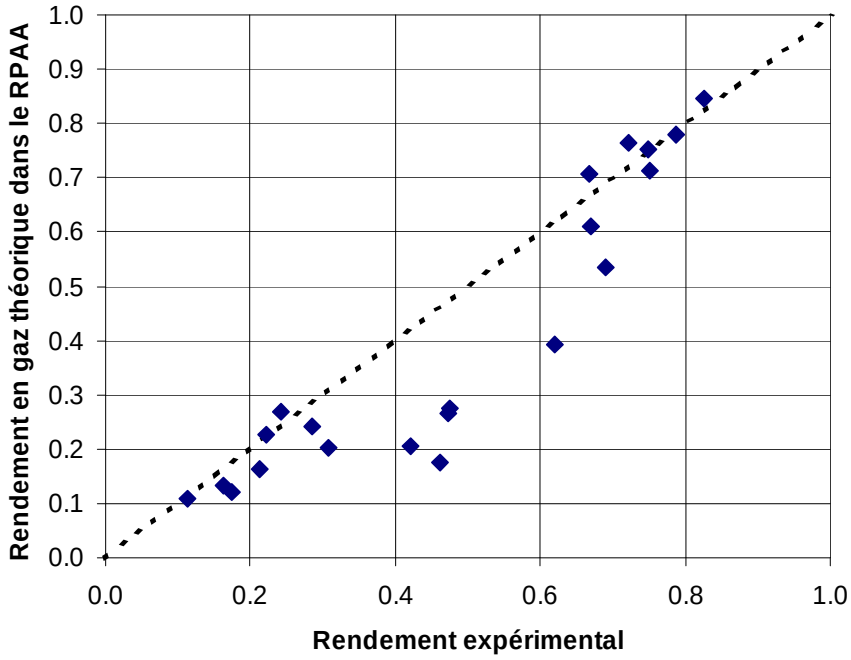


Figure V.12
Comparaison entre le modèle avec deux réactions parallèles et les résultats expérimentaux pour la production de gaz issus du craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose

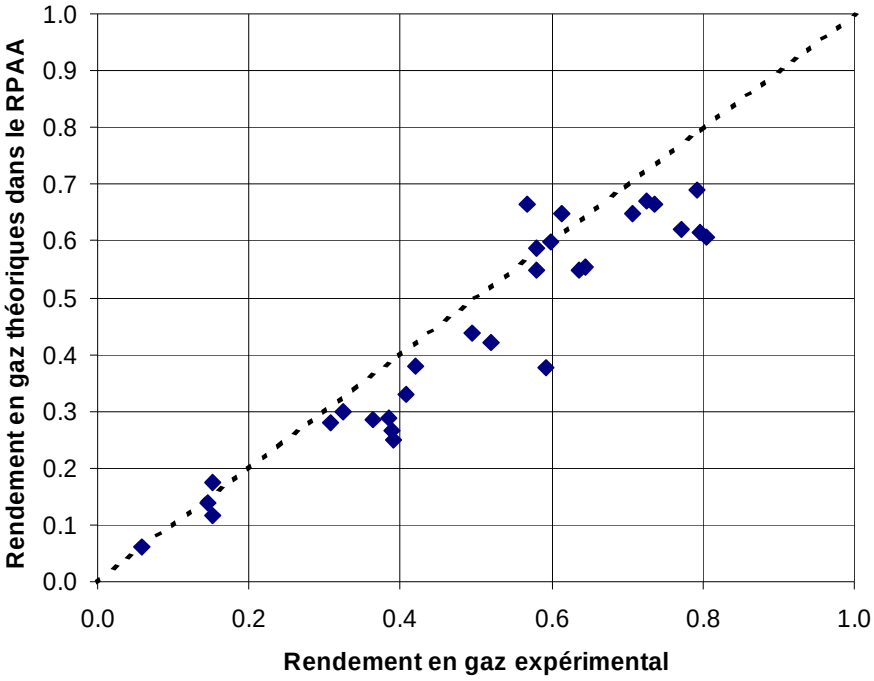


Figure V.13
Comparaison entre le modèle avec deux réactions parallèles et les résultats expérimentaux pour la production de gaz issus du craquage de vapeurs de pyrolyse de bois

Les figures V.14 et V.15 présentent l'évolution des rendements massiques en gaz et en vapeurs en sortie du RPAA respectivement pour la cellulose et le bois. Le tout a été rapporté à une composition d'entrée du RPAA constituée uniquement de vapeurs (on a retiré les gaz de pyrolyse, qui ne réagissent pas). Les traits continus représentent les prédictions du modèle et les points, les résultats expérimentaux. On s'est placé ici pour des expériences effectuées à un temps de passage de 0,3 s (courbes iso-τ). On a aussi représenté la fraction de vapeurs I et celle de vapeurs II prédites par le modèle. Les vapeurs secondaires dominent à haute température : à 1150°C, elles seraient, d'après la modélisation, nettement plus abondantes pour le bois que pour la cellulose. En effet le ratio Vapeurs II / Vapeurs I est de l'ordre de 10 pour le bois et de 5 pour la cellulose. Les vapeurs de pyrolyse de bois sont en effet plus riches en composés issus de la lignine, dont la décomposition a tendance à produire des vapeurs difficilement dégradables [185]. Dans les deux cas, la quantité de vapeurs II produites est maximale vers 850°C, avec une fraction de 30 % dans le mélange de sortie du RPAA pour le bois, contre 2 fois moins pour la cellulose.

Ce modèle a cependant tendance à surestimer les rendements en vapeurs et aucun autre couple (k_0, E_a) ne diminue le critère d'optimisation. La simulation est stable et converge rapidement. Nous proposons d'améliorer le schéma réactionnel de conversion des vapeurs en ajoutant une troisième classe de vapeurs.

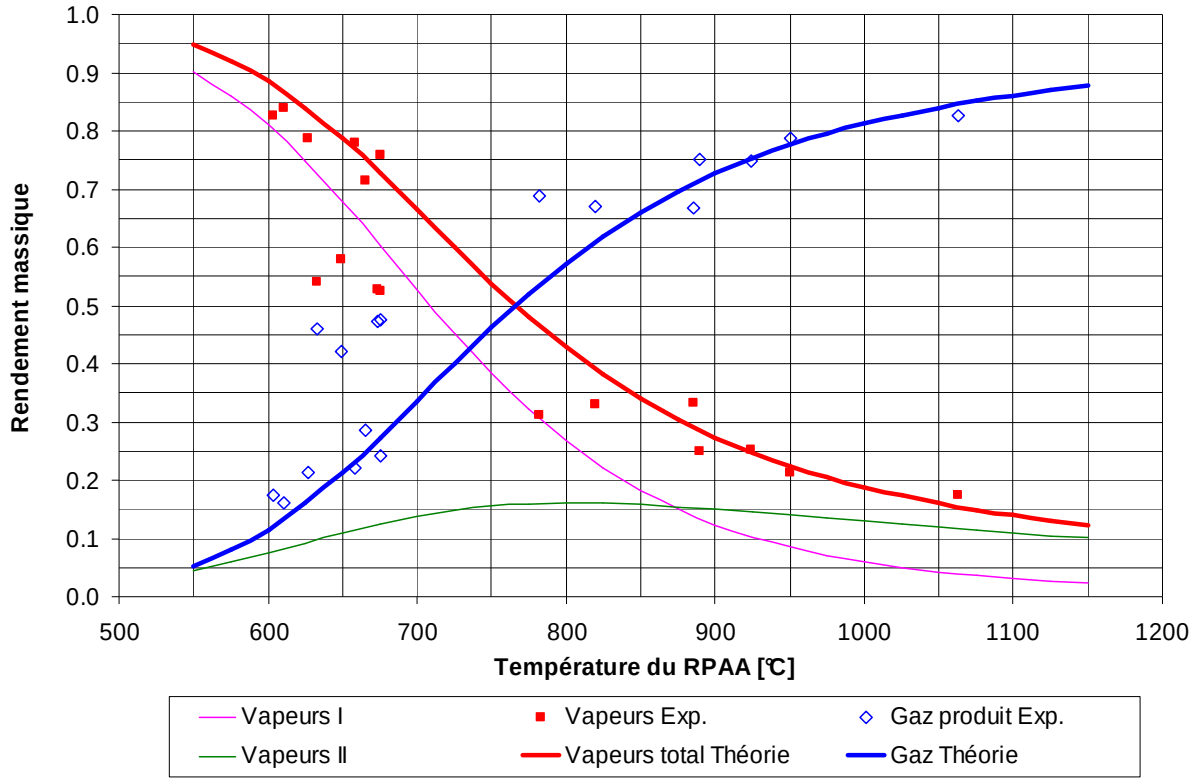


Figure V.14

Evolution des rendements massiques en vapeurs et gaz en sortie du RPAA (τ = 0,3 s).
Comparaison théorie-expérience pour des vapeurs de pyrolyse de cellulose (schéma à deux réactions parallèles)

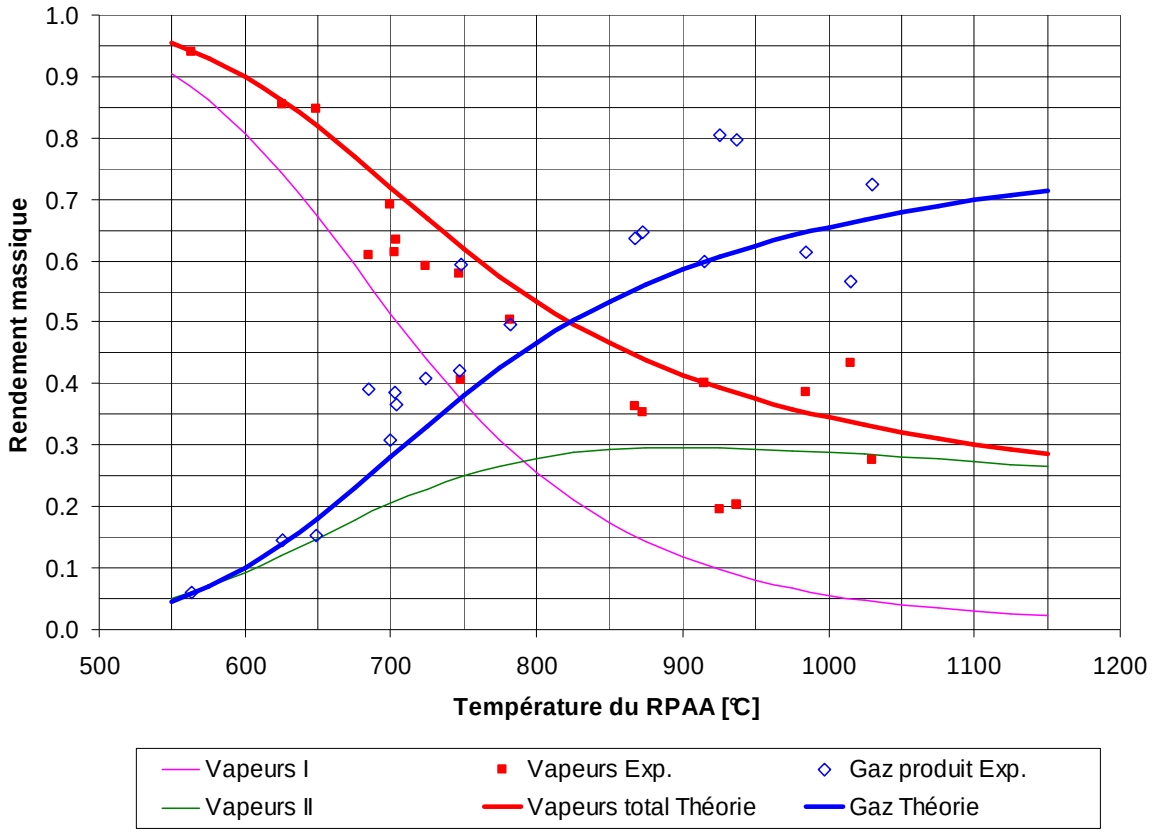


Figure V.15
Evolution des rendements en vapeurs et gaz en sortie du RPAA (τ = 0,3 s).
Comparaison théorie-expérience pour des vapeurs de pyrolyse de bois (schéma à deux réactions parallèles)

V.3.3 **Modèle à trois classes de vapeurs**

Evans et Milne [82-85] ont rassemblé les goudrons de pyrolyse de bois en 3 classes dont ils ont représenté l'évolution des fractions avec la température de craquage dans un réacteur piston pour un temps de séjour de 0,3 s (figure I.8). Ils ne prédisent cependant pas l'apparition des gaz de craquage.

Nous nous proposons donc de combiner ces deux approches en nous appuyant à la fois sur l'évolution des fractions massiques de goudrons données par Evans et Milne et sur les fractions de gaz mesurées au cours de nos expériences en RPAA.

Les vapeurs I et II correspondent aux vapeurs décrites par Evans et Milne ; on se placera dans le cas où en entrée du RPAA il y a 100% de vapeurs primaires I. Les vapeurs III regroupent les composés tertiaires alkylés et les polyaromatiques ; on suppose qu'elles ne craquent pas.

Le modèle que nous proposons est donné figure V.16. Les vapeurs primaires et secondaires sont craquées en gaz et en vapeurs respectivement secondaires et tertiaires par des réactions en parallèle (le modèle précédent d'Antal [117] et Diebold [30] étant plus représentatif que le schéma réactionnel simple où les vapeurs secondaires et les gaz sont produits à la même vitesse). Les vapeurs III ne sont pas craquées.

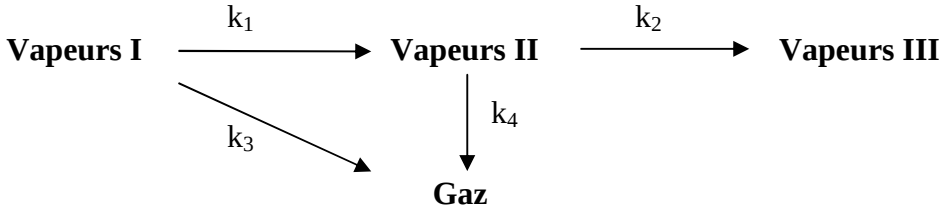


Figure V.16
Modèle de craquage-maturation des vapeurs de pyrolyse de bois

Evans et Milne [82-85] ont étudié l'évolution de la composition des goudrons (en terme de fraction massique) en sortie d'un réacteur piston fonctionnant à un temps de séjour de 0,3 s (figure I.10).
Leurs données sur la composition des goudrons nous permettront de modéliser la maturation des vapeurs de pyrolyse de bois (réactions 1 et 2 du schéma V.16). Ainsi, en supposant des lois du premier ordre, on déterminera dans un premier temps les valeurs des paramètres d'Arrhenius des constantes k_1 et k_2 en écrivant les bilans de matière pour un réacteur piston avec un temps de séjour de 0,3 s ; on ne s'intéressera qu'aux fractions des trois classes de vapeurs.
Dans un second temps, on travaillera sur la formation des gaz pour optimiser les paramètres des constantes k_3 et k_4 à partir de nos résultats expérimentaux puisque nous avons accès à la quantité de gaz produite.

V.3.3.1 Détermination de k_1 et k_2

On se base sur les fractions de vapeurs I, II et III rassemblées dans la figure I.10. Evans et Milne [82-85] ont travaillé en réacteur piston. Appelons $\dot{M}_j^S$, le débit massique de vapeurs j (j ≡ I, II ou III) et y_j, la fraction d'une classe j en sortie du réacteur. Ils s'expriment par :

$$y_j = \frac{\dot{M}_j^S}{\dot{M}_I^S + \dot{M}_{II}^S + \dot{M}_{III}^S} \ . \qquad (V.22)$$

Le bilan de matière sur chaque espèce dans le réacteur piston s'écrit, en régime permanent :

$$\text{pour les vapeurs I : } \frac{d\dot{M}_I^S}{d\tau} = -(k_1 + k_3)\dot{M}_I^S \ , \qquad (V.23)$$

$$\text{pour les vapeurs II : } \frac{d\dot{M}_{II}^S}{d\tau} = k_1\dot{M}_I^S - (k_2 + k_4)\dot{M}_{II}^S \ , \qquad (V.24)$$

$$\text{pour les vapeurs III : } \frac{d\dot{M}_{III}^S}{d\tau} = k_2\dot{M}_{II}^S \ . \qquad (V.25)$$

La résolution de ce système[70] nous permet d'exprimer analytiquement les trois débits en sortie du réacteur piston :

[70] En entrée à τ = 0, on est uniquement en présence de vapeurs primaires de débit massique $\dot{M}_V^0$.

$$\dot{M}_I^S = \dot{M}_V^0 \exp\left(-(k_1+k_3)\tau\right) , \qquad (V.26)$$

$$\dot{M}_{II}^S = \frac{k_1}{k_1+k_3-k_2-k_4}\dot{M}_V^0\left[\exp\left(-(k_2+k_4)\tau\right)-\exp\left(-(k_1+k_3)\tau\right)\right] , \qquad (V.27)$$

$$\dot{M}_{III}^S = \frac{k_1 k_2}{k_1+k_3-k_2-k_4}\dot{M}_V^0\left[\frac{1}{k_2+k_4}\left(1-\exp\left(-(k_2+k_4)\tau\right)\right)+\frac{1}{k_1+k_3}\left(\exp\left(-(k_1+k_3)\tau\right)-1\right)\right]. \qquad (V.28)$$

On a ainsi accès aux fractions $y_{j,mod}$ (j ≡ I, II ou III) prédites par ce modèle.

Il s'agit de déterminer les paramètres d'Arrhenius ($k_{0,i}$, E_{aj}, i ≡ 1-4) qui minimisent le critère J pour les 11 couples (température, fraction massique) de la figure I.10 :

$$J = \frac{1}{2}\sum_i^{11}\left[\left(y_{I,mod\,i}-y_{I,exp\,i}\right)^2+\left(y_{II,mod\,i}-y_{II,exp\,i}\right)^2\right]. \qquad (V.29)$$

On utilise la même méthode d'optimisation NLPQL. Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le tableau V.7. On ne peut pas déterminer k_1 et k_2 indépendamment de k_3 et k_4 car les quatre constantes de vitesse sont reliées par les bilans de matière V.23-25.

Bois	$\mathbf{k_{0,i}}$ (s^{-1})	$\mathbf{E_{ai}}$ (kJ mol^{-1})
Réaction 1	$4{,}0\times10^5$	93,3
Réaction 2	$3{,}5\times10^6$	135,9
Réaction 3	*$1{,}5\times10^5$*	*109,7*
Réaction 4	*$8{,}0\times10^4$*	*110,2*

Tableau V.7
Résultats de l'optimisation (J = 0,087) des constantes du modèle de craquage-maturation à partir des fractions de vapeurs mesurées par Evans et Milne [82-85].
Les valeurs en *italique* servent à initialiser l'étape de calcul suivante

Cependant, les valeurs de k_3 et k_4 sont dans ce cas uniquement déterminées à partir de la mesure des fractions de chaque classe de vapeurs, puisque Evans et Milne [82-85] ne tiennent pas compte de la formation de gaz. On peut cependant aussi optimiser k_3 et k_4 à partir de nos résultats sur la production de gaz en RPAA. On se servira simplement des valeurs de k_3 et k_4 du tableau V.7 pour initialiser l'étape d'optimisation.

V.3.3.2 Détermination de k_3 et k_4

Les valeurs des constantes k_1 et k_2 sont donc connues. On n'aurait pas pu les déterminer à partir de nos résultats expérimentaux car on manque de renseignements sur la composition des vapeurs recueillies dans nos pièges. On se place cette fois dans le cas du RPAA (et pas dans celui du réacteur piston comme Evans et Milne [82-85]), il s'agit d'optimiser les constantes k_3 et k_4 de formation des gaz en s'appuyant sur nos résultats expérimentaux.

Les bilans de matière dans le RPAA sur les vapeurs I, II, III et sur les gaz s'écrivent :

$$\dot{M}_I^S = \dot{M}_V^0 - (k_1 + k_3)\tau\dot{M}_I^S, \quad \text{(V.30)}$$

$$\dot{M}_{II}^S = k_1\tau\dot{M}_I^S - (k_2 + k_4)\tau\dot{M}_{II}^S, \quad \text{(V.31)}$$

$$\dot{M}_{III}^S = k_2\tau\dot{M}_{II}^S, \quad \text{(V.32)}$$

$$\dot{M}_G^S = \dot{M}_G^0 + k_3\tau\dot{M}_I^S + k_4\tau\dot{M}_{II}^S. \quad \text{(V.33)}$$

Nous allons travailler, comme au paragraphe V.3.1, sur la production nette de gaz $\left(\dot{M}_G^S - \dot{M}_G^0\right)$. Il s'agit d'optimiser les 4 paramètres d'Arrhenius ($k_{0,3}$, E_{a3}, $k_{0,4}$, E_{a4}) pour minimiser le critère J suivant :

$$J = \frac{1}{2}\sum_i^N \omega_i \left(\dot{M}_{G,\text{mod i}}^S - \dot{M}_{G,\text{exp i}}^S\right)^2 \quad \text{(V.34)}$$

avec : $\left(\dot{M}_{G,\text{mod i}}^S - \dot{M}_{G,\text{exp i}}^S\right)$ donné par l'eq. (IV.33),

et ω_i une pondération expérimentale égale à : $\omega_i = \dfrac{1}{\left(\dot{M}_{G,\text{exp i}}^S - \dot{M}_{G,\text{exp i}}^0\right)^2}$. (V.35)

C'est à nouveau par la méthode d'optimisation NLPQL que l'on minimise J. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.8.

Bois	$\mathbf{k_{0,j}}$ (s^{-1})	$\mathbf{E_{aj}}$ (kJ mol^{-1})
Réaction 3	$1{,}5\times10^5$	92,4
Réaction 4	$8{,}2\times10^5$	113,3

Tableau V.8
Résultats de l'optimisation (J = 0,716) des constantes de formation de gaz du modèle de craquage-maturation à partir des fractions de gaz mesurées en sortie du RPAA

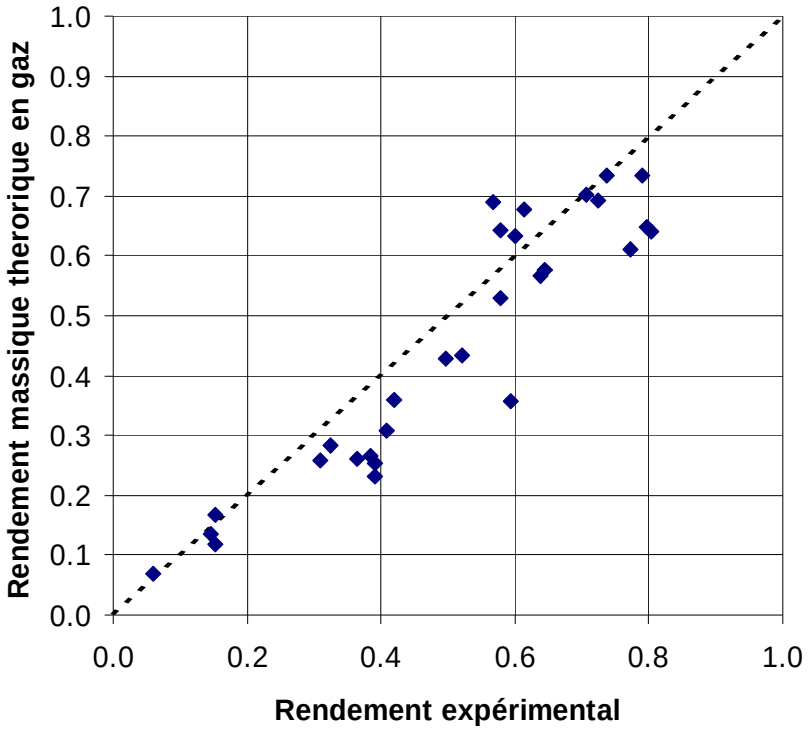


Figure V.17
Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux pour la production de gaz issus du craquage de vapeurs de pyrolyse de bois

Sur la figure V.17, on a représenté le rendement en gaz théorique (résultat de la simulation) vs celui obtenu expérimentalement. L'accord entre les deux est correct. La force de ce modèle réside dans le fait de combiner nos résultats à ceux de la littérature pour proposer un modèle de craquage et de maturation plus global tenant compte de la formation des gaz. Le tableau V.9 résume les valeurs des constantes utilisées pour représenter les évolutions des rendements de chaque composé figure V.18.

A haute température on obtient inévitablement une fraction de vapeurs tertiaires qu'un craquage thermique pur ne permet pas d'éliminer. Cela est ici le cas pour un temps de passage de 0,3 s. En augmentant ce dernier, et en travaillant en réacteur piston, on peut augmenter la production de gaz et diminuer la quantité de vapeurs III produite. Cependant, on notera que ce type de vapeurs est peu présent vers 750°C (4 %). Il s'agit alors, dans des procédés de purification des gaz de pyrolyse-gazéification de se placer dans des conditions opératoire (T,τ) où l'on favorise la production de gaz et minimise la production des vapeurs tertiaires.

Bois	$\mathbf{k_{0,j}}$ (s^{-1})	$\mathbf{E_{aj}}$ (kJ mol^{-1})
Réaction 1	$4{,}0\times10^{5}$	93,3
Réaction 2	$3{,}5\times10^{6}$	135,9
Réaction 3	$1{,}5\times10^{5}$	92,4
Réaction 4	$8{,}2\times10^{5}$	113,3

Tableau V.9

Paramètres d'Arrhenius du modèle de craquage-maturation des vapeurs de pyrolyse de bois

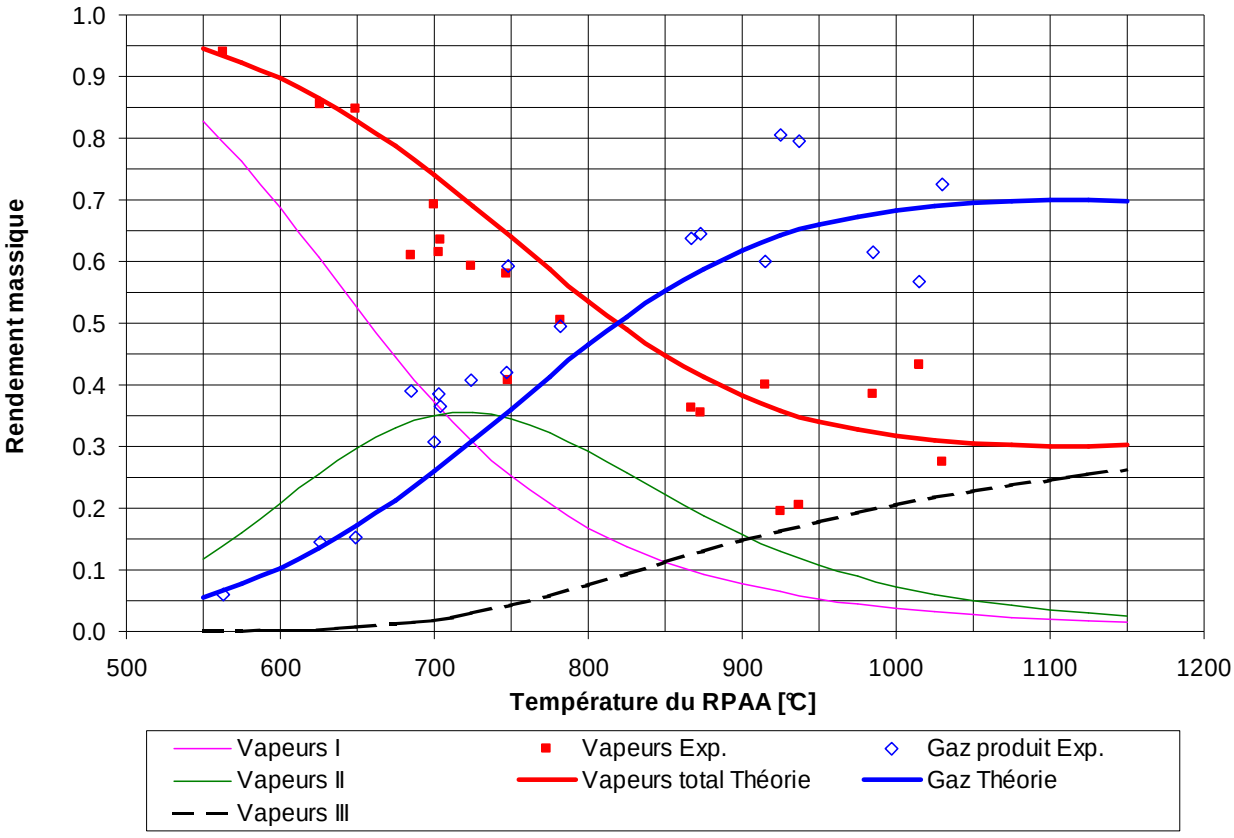


Figure V.18

Evolution des rendements en vapeurs et gaz en sortie du RPAA (τ = 0,3 s).

Comparaison théorie-expérience pour des vapeurs de pyrolyse de bois

V.3.4 **Conclusion**

Le modèle de craquage simple (une seule réaction donnant naissance à des gaz) a montré ses limite. De même, un modèle à 1 seule réaction donnant naissance à des vapeurs secondaires et à des gaz ne permet pas de représenter la composition en sortie du RPAA (en terme de rendements en vapeurs et en gaz). En ne tenant pas compte de la maturation des vapeurs, ils prédisent mal les cinétiques d'apparition des gaz. Nous avons modélisé nos résultats de craquage en considérant l'existence de vapeurs secondaires et tertiaires. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur des réactions en parallèles (Antal [117], Diebold [30]) et nous avons proposé un schéma plus complexe en associant les résultats d'Evans et Milne [82-85] sur la maturation des vapeurs et des cinétiques de formation de gaz déterminées à partir des quantités de gaz recueillies en sortie du RPAA.

Comparons les constantes de craquage déterminées pour les différents modèles avec celles recensées dans la littérature (figure I.15). Lorsqu'on compare des constantes de craquage, il ne faut pas s'en tenir aux valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels. L'effet de compensation étudié par Narayan et Antal [124] ne doit pas être oublié. Ainsi, il vaut mieux placer les droites d'Arrhenius dans un diagramme k vs 1/T afin de comparer les différentes études.

La figure V.19 permet de comparer les constantes de craquage déterminées pour la cellulose avec celles référencées dans la littérature. Nous avons indiqué les résultats des diverses optimisations que nous avons menées :

- celles calculées à partir de la disparition (en masse) des vapeurs condensables (Disp. Vapeurs),
- celles calculées sur la base de l'apparition des gaz (App. Gaz),
- celles calculées à partir du modèle de réaction en parallèle [117] en supposant le craquage des vapeurs primaires en gaz (VapI → Gaz) et leur possible maturation en vapeurs plus réfractaires selon une réaction en concurrente à la première (VapI → VapII).

Nos résultats sont en accord avec la littérature ; on se situe dans le même domaine au vu des erreurs expérimentales recensées au paragraphe V.1.2. La constante de craquage calculée en considérant l'apparition des gaz a une énergie d'activation proche de celle de Graham et al. [31] qui se sont aussi appuyés sur le taux de production de gaz. Ces dernières diffèrent cependant du résultat d'Antal [117] (VapI → Gaz) dont l'énergie d'activation est trois fois plus importante. Cependant, ce dernier travaille sous vapeur d'eau, ce qui favorise le craquage des vapeurs primaires de cellulose. La constante que nous avons déterminée pour la formation de vapeurs plus réfractaires (VapI → VapII) est proche de celle obtenue par Antal [117]. Ainsi la cellulose, composé modèle, nous a permis de valider l'utilisation du RPAA pour le calcul de constantes cinétiques de craquage de vapeurs de pyrolyse de biomasse [187].

La figure V.20 permet de comparer les constantes de craquage déterminées pour le bois. On a représenté la constante de craquage :

- calculée à partir de la disparition (en masse) des vapeurs condensables (Disp. Vapeurs),
- calculée sur la base de l'apparition des gaz (App. Gaz),
- calculée à partir du modèle supposant le craquage des vapeurs en gaz (VapI → Gaz) et leur possible maturation (VapI → VapII) [30].

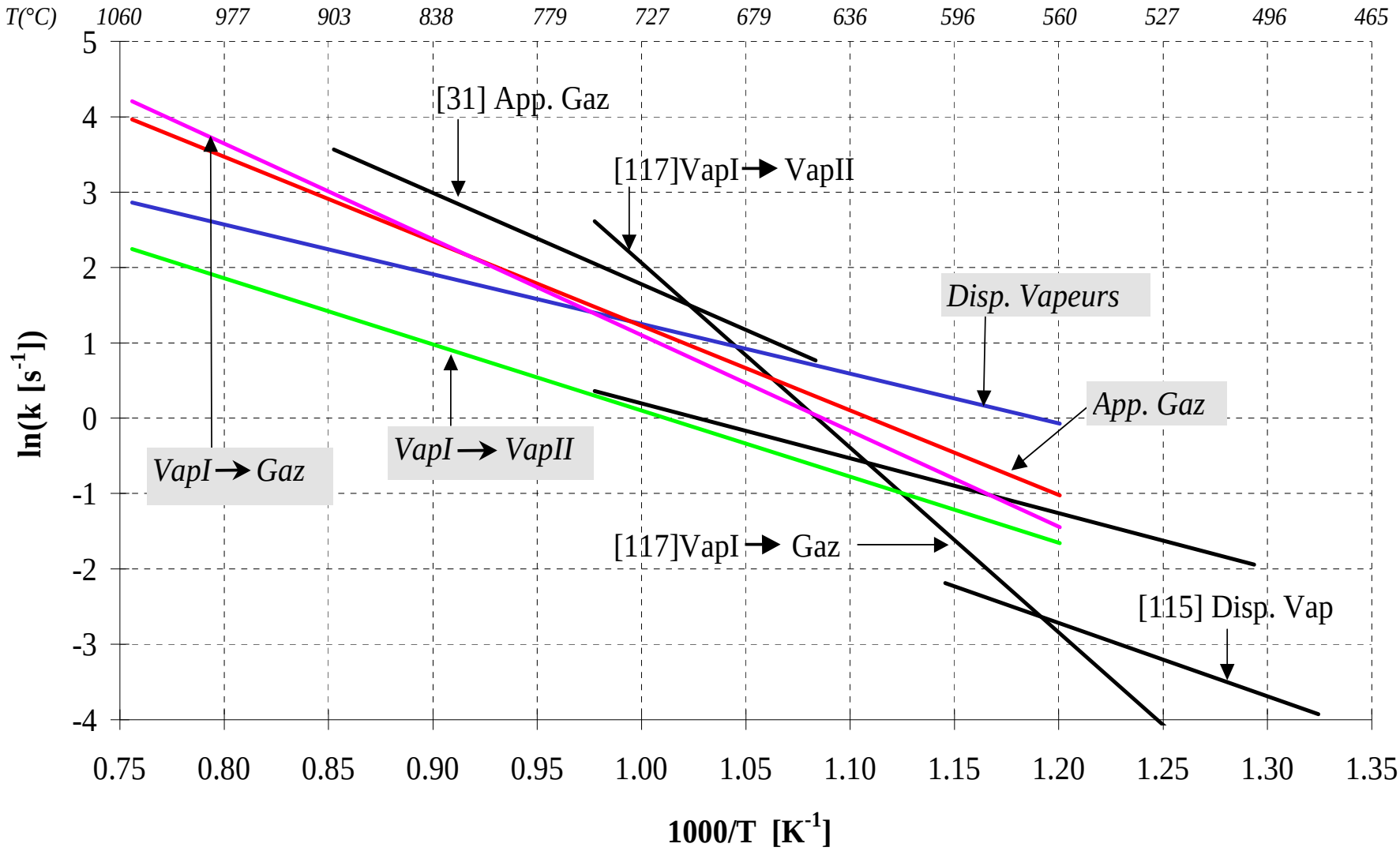


Figure V.19

Diagramme d'Arrhenius pour le craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose.
Comparaison des résultats de notre étude *(en italique)* avec la littérature

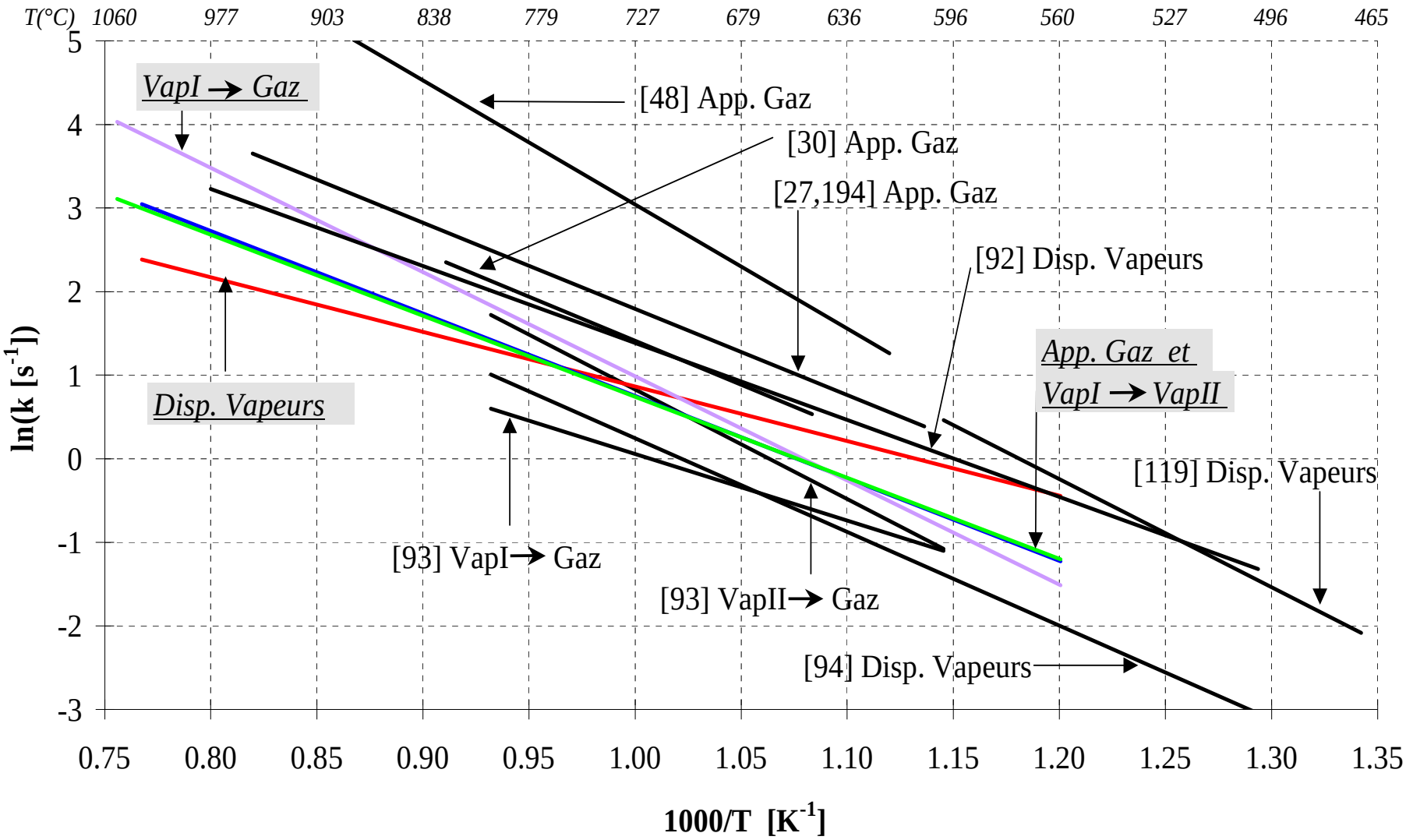


Figure V.20

Diagramme d'Arrhenius pour le craquage de vapeurs de pyrolyse de bois.
Comparaison des résultats de notre étude *(en italique)* avec la littérature

Le modèle le plus simple basé sur la disparition en masse des vapeurs condensables aboutit à une constante qui se situe dans le domaine des constantes recensées dans la littérature. Morf et al. [92] et Boroson et al. [94] travaillent dans des réacteurs de type piston, où la température est variable selon la position ; ils peuvent difficilement calculer une constante à une température bien définie comme c'est le cas en utilisant le RPAA. Morf et al. [92] mentionnent l'absence de vapeurs réfractaires sous 600°C pour des temps de séjour inférieurs à 0,2 s. Il s'agit donc de préciser sur quel couple température-temps de séjour on se base. Notre modèle considérant deux réactions en parallèle prévoit (figure V.15) une fraction massique de 10 % de vapeurs réfractaires à 600°C et τ = 0,3 s.

L'énergie d'activation de la constante de vitesse calculée à partir du taux de production de gaz est la même que celle déterminée par Ndiaye et Broust [27, 46, 194] en réacteur cyclone, où l'hydrodynamique du réacteur et la chimie du système ont été modélisées (la pyrolyse de la biomasse et le craquage des vapeurs condensables se déroulent au sein de la même enceinte, le craquage a lieu dans une couche limite près des parois mais aussi dans le cœur du cyclone). Un modèle plus affiné avec deux types de vapeurs (schéma en parallèle) aboutit à des constantes comparables à celles de Rath et Staudinger [93]. Ces derniers n'ont pas de schéma cinétique bien défini. En effet, les vapeurs sont produites dans un premier réacteur thermogravimétrique. Ils modélisent la perte de masse de l'échantillon de bois en fonction du temps en supposant que trois types de vapeurs sont formés dans des domaines de températures (et donc de temps) suffisamment distincts. Les vapeurs produites sont immédiatement entraînées vers un second réacteur tubulaire de craquage : ils déterminent ainsi trois constantes de vitesse.

Remarquons qu'aux basses températures la vitesse de formation des gaz issus des vapeurs de pyrolyse de bois (VapI → Gaz) est du même ordre de grandeur que la maturation (VapI → VapII). Aux hautes températures (1000°C), il y a un facteur 3 entre ces constantes, en faveur du craquage en gaz.

Le modèle simple avec une seule constante de craquage peut certes être utilisé à basse température (i.e. entre 550°C et 700°C), mais à plus haute température, il a tendance à surestimer la conversion des vapeurs condensables en gaz. Diebold [30] constate également cette tendance. Cependant, cette constante cinétique « unique » reste un outil puissant qui permet de représenter des centaines de réactions de craquage-maturation de façon satisfaisante.

Sur la figure V.21, on a représenté les quatre constantes de craquage optimisées dans le modèle de maturation d'Evans et Milne (figure V.16). On peut difficilement les comparer à la littérature. En effet, aucun auteur parmi ceux qui ont proposé de classer les vapeurs condensables [85, 87] n'a déterminé une constante de craquage. Ils n'indiquent que des évolutions des concentrations de chaque classe en fonction de la température ou en fonction de la position dans le réacteur (c'est-à-dire du temps de séjour). De plus, nous avons intégré (de façon globale et non individuelle) la production de gaz dans ce modèle, alors que la littérature sur la maturation des vapeurs ne discute pas des mécanismes de formation des gaz permanents par craquage (excepté pour le modèle simple). Les constantes de formation des gaz à partir des vapeurs I et des vapeurs II sont assez proches de celles obtenues par Rath et Staudinger [121].

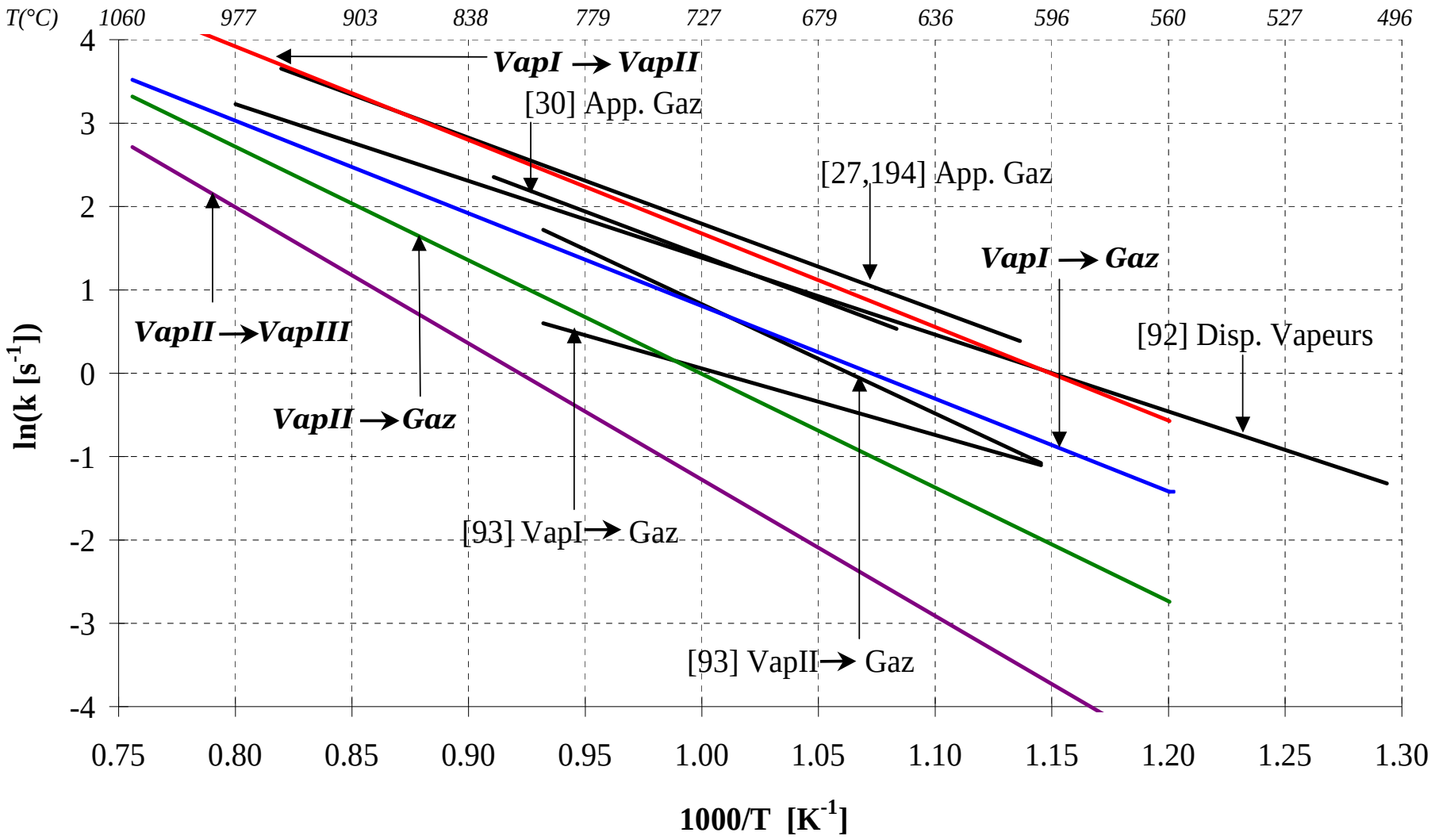


Figure V.21

Diagramme d'Arrhenius pour le craquage de vapeurs de pyrolyse de bois.

Comparaison des constantes déterminées à partir du schéma d'Evans et Milne (*en italique*) avec la littérature

La constante de formation des vapeurs II est plus importante que celle de formation des gaz. A partir des vapeurs I, on forme donc plus de vapeurs II que de gaz ; par contre la conversion des vapeurs II en vapeurs III réfractaires au craquage est quasi inexistante aux basses températures (leur conversion en gaz domine), mais ne peut pas être négligée aux hautes températures.

On peut augmenter la conversion des vapeurs en travaillant sous atmosphère réactive (vapeur d'eau, oxygène en défaut) comme Diebold [30, 119] et Lédé [48] ou en recyclant une partie des gaz comme l'on fait Soulignac [123] et Liden et al. [119]. Cela expliquerait les valeurs plus élevées de leurs constantes.

A ce stade, on peut affirmer qu'un modèle de craquage-maturation des vapeurs de pyrolyse à une seule réaction est à exclure. Par contre il est impossible de privilégier ou de réfuter l'un des deux modèles de craquage-maturation où la formation des gaz et la maturation des vapeurs ont lieu en parallèle. Le modèle d'Evans et Milne est une extension de celui d'Antal et Diebold, avec une classe de vapeurs supplémentaire. Nous y avons introduit les réactions de formation de gaz à partir des vapeurs primaires et secondaires uniquement. La troisième classe de vapeurs ne se craquant pas. Seule une analyse plus poussée de nos condensats (en terme de distribution des masses molaires et de composition chimique) permettrait de quantifier la proportion de chaque classe au sein du mélange recueilli en sortie du RPAA pour affiner nos modèles et peut-être juger de leur pertinence.

Nous nous proposons donc de conserver ces deux derniers modèles et de les comparer. Nous nous placerons dans un cas d'étude en considérant les débits de gaz à traiter d'un procédé type de conversion de la biomasse (Güssing [134, 153, 154]). Nous utiliserons les constantes cinétiques déterminées avec nos résultats dans le RPAA de laboratoire pour simuler le craquage et la maturation des vapeurs dans un réacteur en aval, de type parfaitement agité ou tubulaire. Les performances des deux types de réacteurs seront également comparées.

V.4 Extrapolation du schéma de craquage-maturation des vapeurs. Craquage d'une charge modèle en RPA et en réacteur tubulaire

Une estimation des constantes cinétiques de craquage-maturation des vapeurs de pyrolyse gazéification du bois a été réalisée à partir des résultats expérimentaux obtenus dans un réacteur parfaitement agité. A l'échelle du laboratoire, cette technologie a prouvé son efficacité et sa fiabilité. Cependant dans une optique de développement de procédés de pyrolyse-gazéification et de purification par craquage thermique des gaz issus du réacteur de conversion de la biomasse, on peut envisager d'utiliser un RPA[71] ou un réacteur tubulaire et ainsi discuter les avantages et inconvénients de chaque dispositif en terme de taux de conversion, de rendement en gaz et de sélectivité par exemple.

[71] Dans le cas de réactions en phase gazeuse à haute température ayant une charge importante à traiter, la mise en œuvre d'un seul RPA sera plus difficile, en particulier l'obtention d'une agitation efficace. Cependant, en associant plusieurs RPAA en parallèle, on diminue le débit à traiter par RPA. Le débit à traiter est ici environ 170 fois plus élevé que celui utilisé dans l'étude au laboratoire. Des RPAA ayant un volume de l'ordre de 10 L sont aisément envisageables. De conception similaire avec 4 tuyères, il s'agira donc de remplir les conditions assurant une agitation satisfaisante (détaillées au chapitre II).

L'utilisation énergétique ou chimique d'un gaz produit par pyrolyse-gazéification nécessite une réduction très importante de la concentration en vapeurs condensables. La concentration en vapeurs dans le gaz à traiter est typiquement de l'ordre de 30 g Nm^{-3} (supposée uniquement primaires). Elle doit être ramenée à 50 mg Nm^{-3} pour que le gaz puisse être envoyé sur des turbines et à 0,1 mg Nm^{-3} pour une synthèse Fischer Tropsch.

On se propose de dimensionner un réacteur parfaitement agité et un réacteur tubulaire de craquage thermique des vapeurs en se basant sur le modèle d'Antal [117] et Diebold [30] (figure V.12 ; paramètres cinétiques tableau V.6) et sur celui d'Evans et Milne [82-85] (figure V.16 ; paramètres cinétiques tableau V.9).

Nous raisonnerons en terme de concentration massique totale en vapeurs en sortie de ces réacteurs et

- en terme de temps de séjour pour le RPAA et le réacteur tubulaire lorsqu'il fonctionne de façon isotherme (rapport entre le volume du réacteur et le débit volumique à traiter calculé à la température uniforme du réacteur),
- en terme de temps de passage dans le réacteur tubulaire non isotherme, ce temps étant défini par rapport au débit volumique TPN à l'entrée.

On va s'appuyer en partie sur les données disponibles en sortie du gazogène du procédé autrichien de Güssing [134, 153, 154] :

- le débit de gaz à traiter Q_e est de $1{,}275 \times 10^{-2}$ Nm^3 s^{-1} et
- la composition molaire en gaz permanent est donnée au tableau V.10.

H_2O[72]	0,41	**H_2**	0,21
CO	0,15	**CH_4**	0,07
CO_2	0,13	**N_2**	0,01

Tableau V.10
Composition principale du courant d'entrée du craqueur (fraction molaire).
Le complément à 1 représente des goudrons et des hydrocarbures légers

On fixe la concentration en vapeurs condensables de type I à l'entrée du réacteur à 30 g Nm^{-3} (valeur moyenne en sortie des gazogènes, tableau I.10). On ne se réfère donc plus, pour la concentration en goudrons, aux conditions du procédé de Güssing car les goudrons y sont partiellement convertis au sein du gazogène. Ainsi, la fraction molaire d'entrée en vapeurs condensables est de $3{,}1\times10^{-3}$ (pour une masse molaire de 215 g mol^{-1}). Cette faible fraction d'entrée nous permet de négliger la dilatation chimique. Le débit en vapeurs de type II et III est supposé nul en entrée.

On ne s'intéressera pas dans cette étude à la nature des gaz permanents formés. En effet le schéma de réaction et les constantes cinétiques associées supposent que les gaz sont une espèce unique : on ne connaît pas la cinétique de formation de chaque gaz.

[72] De la vapeur d'eau est injectée dans le procédé de gazéification mise en œuvre à Güssing (on réforme partiellement les goudrons au sein du gazogène), c'est pourquoi une quantité non négligeable de vapeur d'eau est présente dans le gaz.

V.4.1 **Craquage en RPA**

V.4.1.1 Schéma réactionnel d'Antal et Diebold

Les vapeurs sont converties selon le schéma réactionnel d'Antal [117] et Diebold [30]. On supposera que le RPAA opère en régime permanent à la température T_g (celle-ci est par définition uniforme dans un RPA). L'évolution des débits massiques en vapeurs I et II et des gaz produits est donnée à partir des bilans (V.15-17). Ainsi :

$$\dot{M}_I^S = \frac{\dot{M}_V^0}{1+(k_1+k_2)\tau}, \tag{V.36}$$

$$\dot{M}_{II}^S = \frac{k_1\tau\dot{M}_V^0}{1+(k_1+k_2)\tau}, \tag{V.37}$$

et le débit de production de gaz dans le RPAA s'exprime :

$$\dot{M}_G^S - \dot{M}_G^0 = \frac{k_2\tau}{1+(k_1+k_2)\tau}\dot{M}_V^0. \tag{V.38}$$

On peut représenter l'évolution du rendement en gaz Y' (figure V.22) :

$$Y' = \frac{\dot{M}_G^S - M_G^0}{\dot{M}_V^0} = 1 - \frac{\dot{M}_I^S + M_{II}^S}{\dot{M}_V^0} = 1 - \frac{1+k_1\tau}{1+(k_1+k_2)\tau}. \tag{V.39}$$

Celui-ci atteint un palier à grand temps de séjour. L'expression limite s'écrit :

$$Y'_{lim} = \frac{1}{1+k_1/k_2}. \tag{V.40}$$

Or k_1/k_2 diminue avec la température (figure V.23), donc Y'_{lim} augmente. Cependant, la décroissance de k_1/k_2 est lente. Ainsi à 1500°C, on atteint au mieux un rendement en gaz de 0,783.

De même on peut représenter l'évolution des concentrations en vapeurs en sortie en fonction de la température et du temps de séjour dans le RPAA (figure V.24). Celle-ci atteint au mieux environ 6,5 g Nm^{-3} à 1500°C. Plus on augmente la température, plus le temps de séjour nécessaire pour atteindre la conversion limite (c'est-à-dire la concentration en vapeurs la plus faible) est faible. Cette tendance se retrouve sur les courbes iso-τ (figure V.25). Au-delà de 1300°C, le temps de séjour n'a plus d'influence sur la concentration en vapeurs. Toutes les vapeurs I seront alors converties en gaz et en vapeurs II. Cette concentration finale est cependant très éloignée des fractions requises pour utiliser le gaz comme gaz de synthèse.

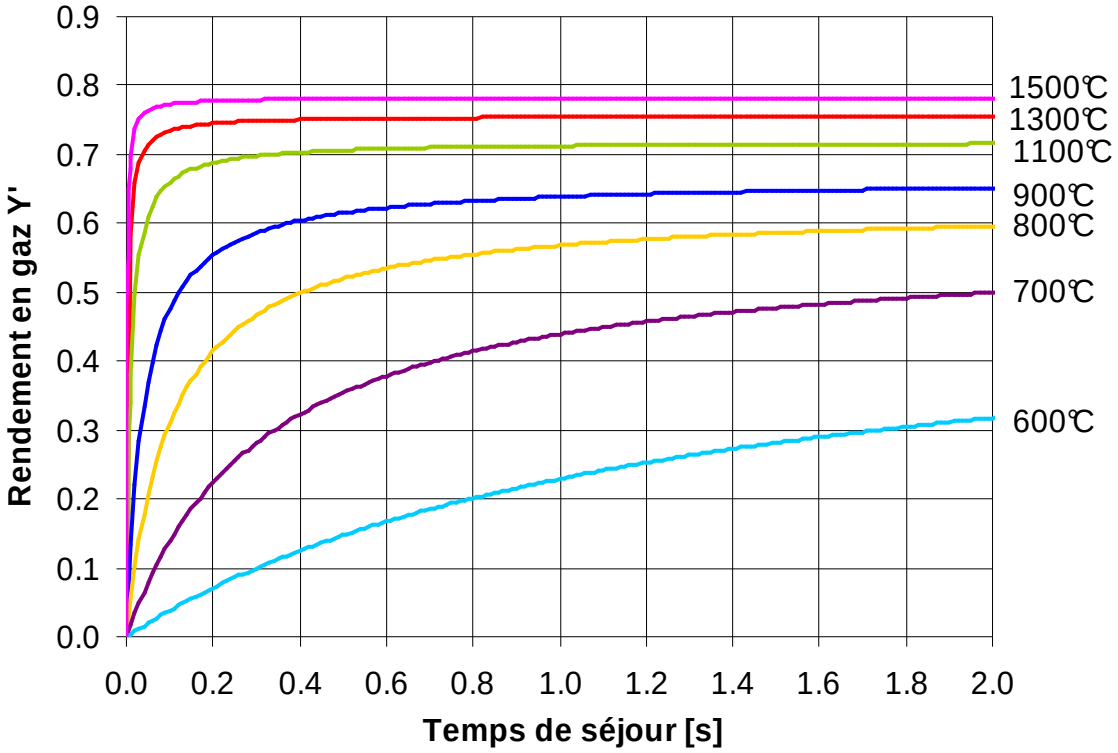


Figure V.22

Evolution du rendement en gaz Y' en sortie de RPAA avec le temps de séjour (courbes iso-T)

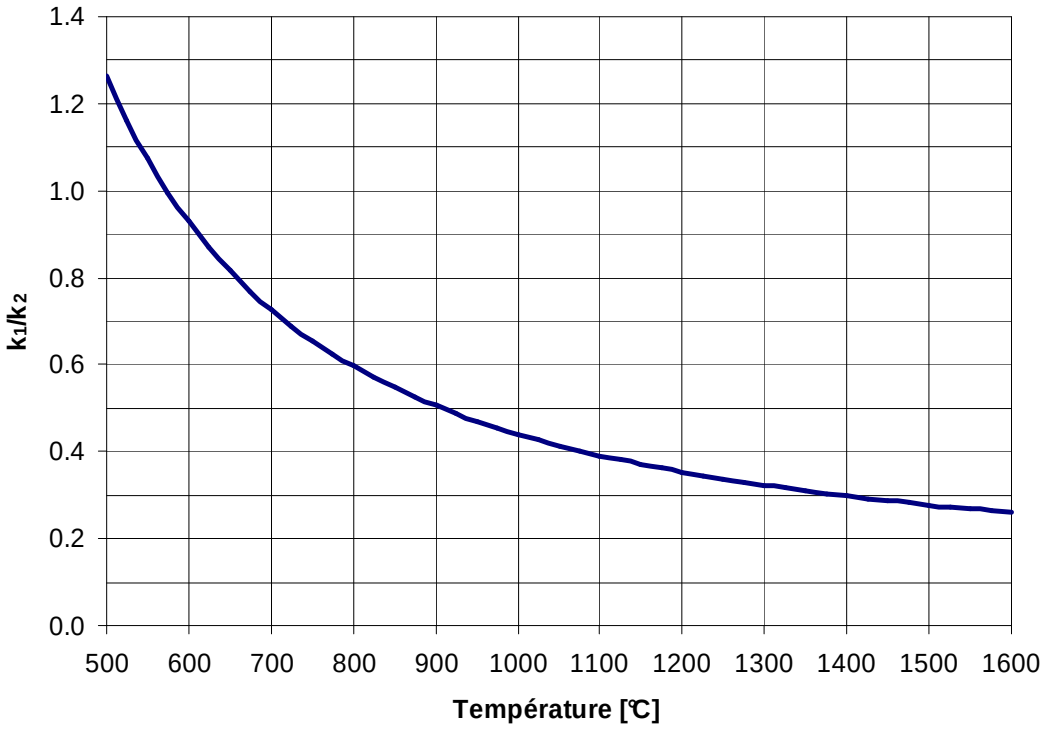


Figure V.23

Evolution du rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 avec la température

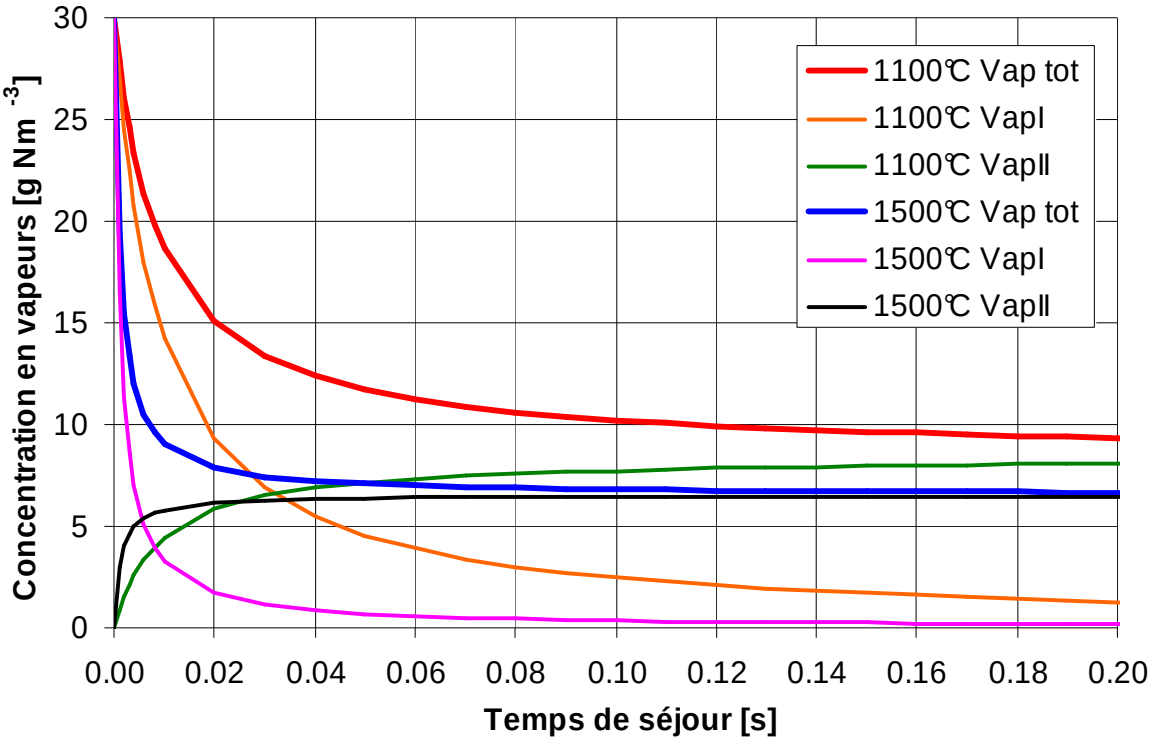


Figure V.24

Evolution de la concentration en vapeurs en sortie de RPAA en fonction du temps de séjour (courbes iso-T)

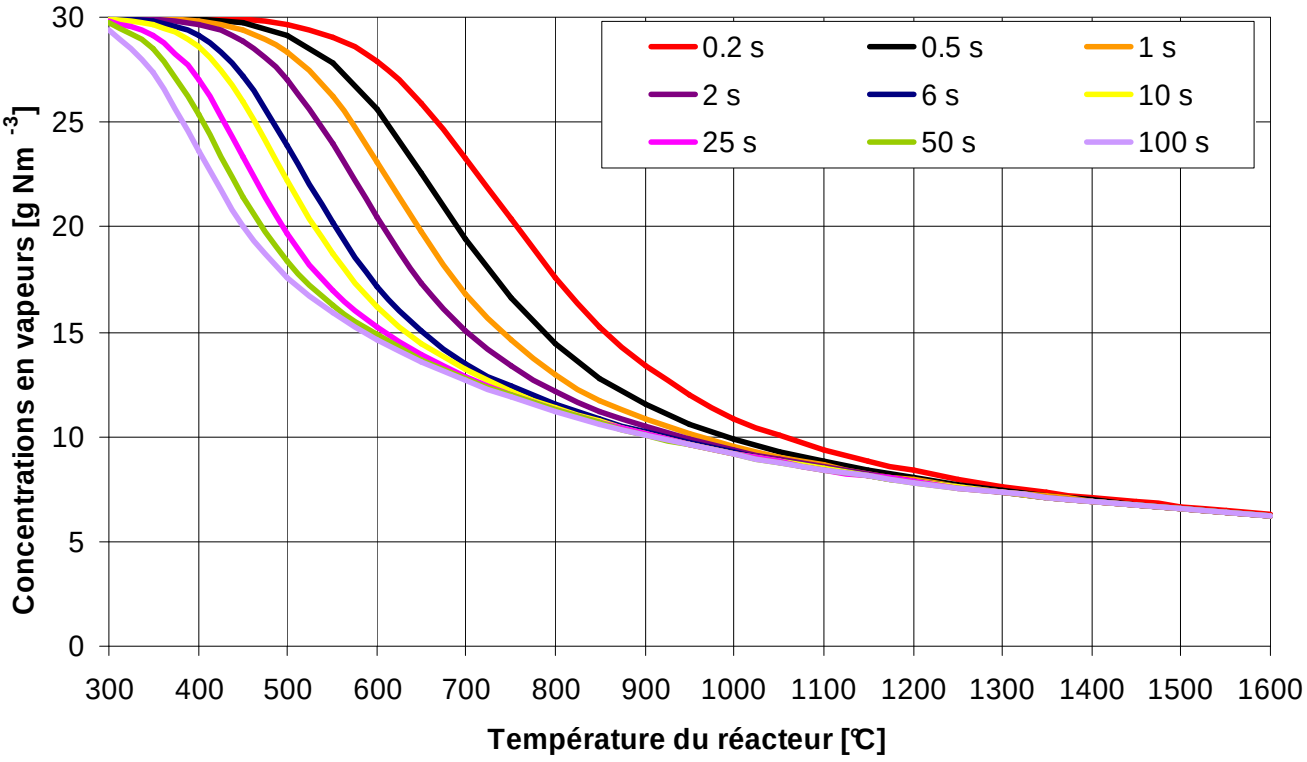


Figure V.25

Evolution de la concentration en vapeurs en sortie de RPAA (courbes iso-τ)

V.4.1.2 Schéma réactionnel d'Evans et Milne

En supposant que le craquage des vapeurs se fait selon le schéma réactionnel d'Evans et Milne, les débits de vapeurs et de gaz formés en sortie du RPAA s'expriment à partir des bilans de matière (V.30-33).

Ainsi :

$$\dot{M}_I^S = \frac{\dot{M}_V^0}{1+(k_1+k_3)\tau}, \tag{V.41}$$

$$\dot{M}_{II}^S = \frac{k_1\tau\dot{M}_V^0}{(1+(k_1+k_3)\tau)(1+(k_2+k_4)\tau)}, \tag{V.42}$$

$$\dot{M}_{III}^S = \frac{k_1k_2\tau^2\dot{M}_V^0}{(1+(k_1+k_3)\tau)(1+(k_2+k_4)\tau)}, \tag{V.43}$$

$$\dot{M}_G^S - M_G^0 = \frac{k_3\tau\dot{M}_V^0}{1+(k_1+k_3)\tau} + \frac{k_4k_1\tau^2\dot{M}_V^0}{(1+(k_1+k_3)\tau)(1+(k_2+k_4)\tau)}. \tag{V.44}$$

Représentons l'évolution du rendement en gaz Y'' (figure V.26) :

$$Y'' = \frac{\dot{M}_G^S - M_G^0}{\dot{M}_V^0} = 1 - \frac{\dot{M}_I^S + M_{II}^S + M_{III}^S}{\dot{M}_V^0} = \frac{k_3\tau}{1+(k_1+k_3)\tau} + \frac{k_1k_4\tau^2}{[1+(k_1+k_3)\tau][1+(k_2+k_4)\tau]}. \tag{V.45}$$

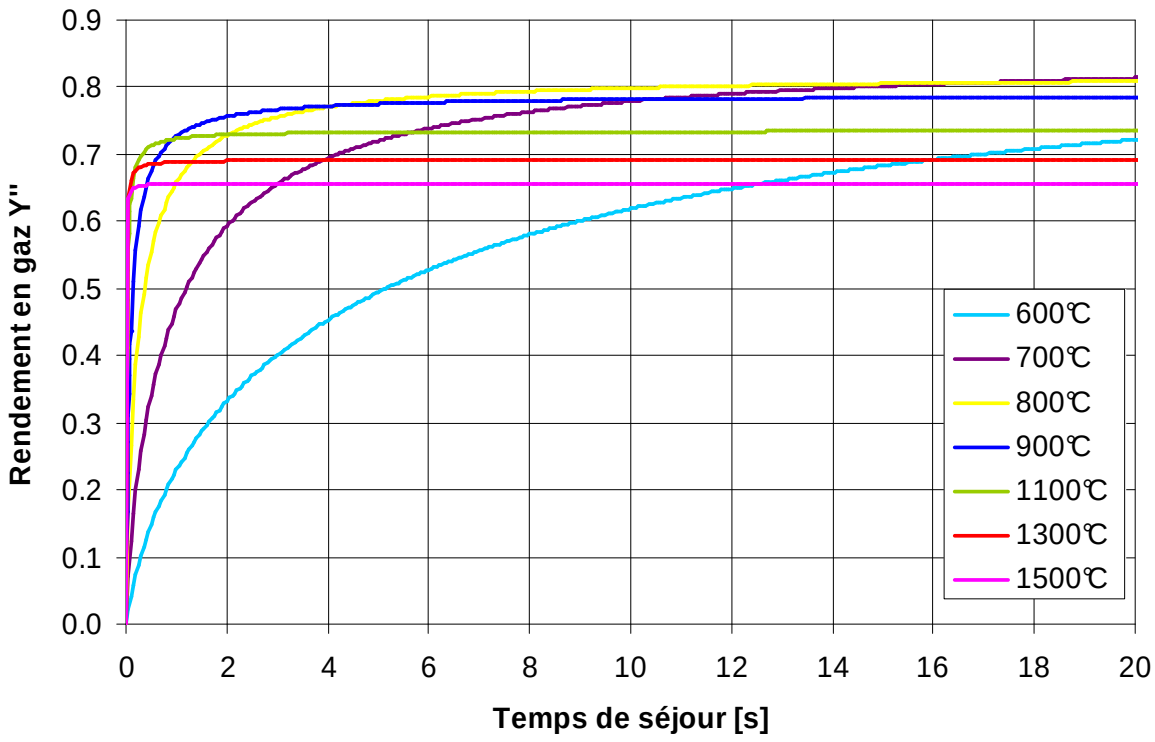


Figure V.26

Evolution du rendement en gaz Y'' en sortie de RPA (courbes iso-T)

En calculant la valeur du rendement en gaz limite Y''_{lim} (pour des temps de séjour très élevés), on constate que celle-ci diminue avec la température,

$$Y''_{lim} = 1 - \frac{k_1 k_2}{(k_1 + k_3)(k_2 + k_4)}. \qquad (V.46)$$

Ainsi, comme on le remarque figure V.26, le rendement en gaz (équivalent à un taux de conversion global des vapeurs) passe par un maximum : Y''est inférieur à haute température, il atteint 0,66 à 1500°C contre 0,81 à 800°C. Le modèle d'Antal prévoit un rendement en gaz de 0,783 à 1500°C (figure V.22).

Pour expliquer une conversion des vapeurs en gaz plus élevée aux basses températures comparons, figure V.27, l'évolution de la concentration globale et individuelle des vapeurs en sortie du RPAA en fonction de la température et du temps de séjour à 800°C et à 900°C. La concentration globale est directement reliée au rendement en gaz Y'' et vaut :

$$C_V^{S,TPN} = \frac{\dot{M}_I^S + M_{II}^S + M_{III}^S}{Q_e} = \frac{\dot{M}_V^0}{Q_e}(1 - Y''), \qquad (V.47)$$

ou encore :

$$C_V^{S,TPN} = \frac{\dot{M}_V^0}{Q_e}\left[1 - \frac{1}{1+(k_1+k_3)\tau}\left[k_3\tau + \frac{k_1 k_4 \tau^2}{1+(k_2+k_4)\tau}\right]\right]. \qquad (V.48)$$

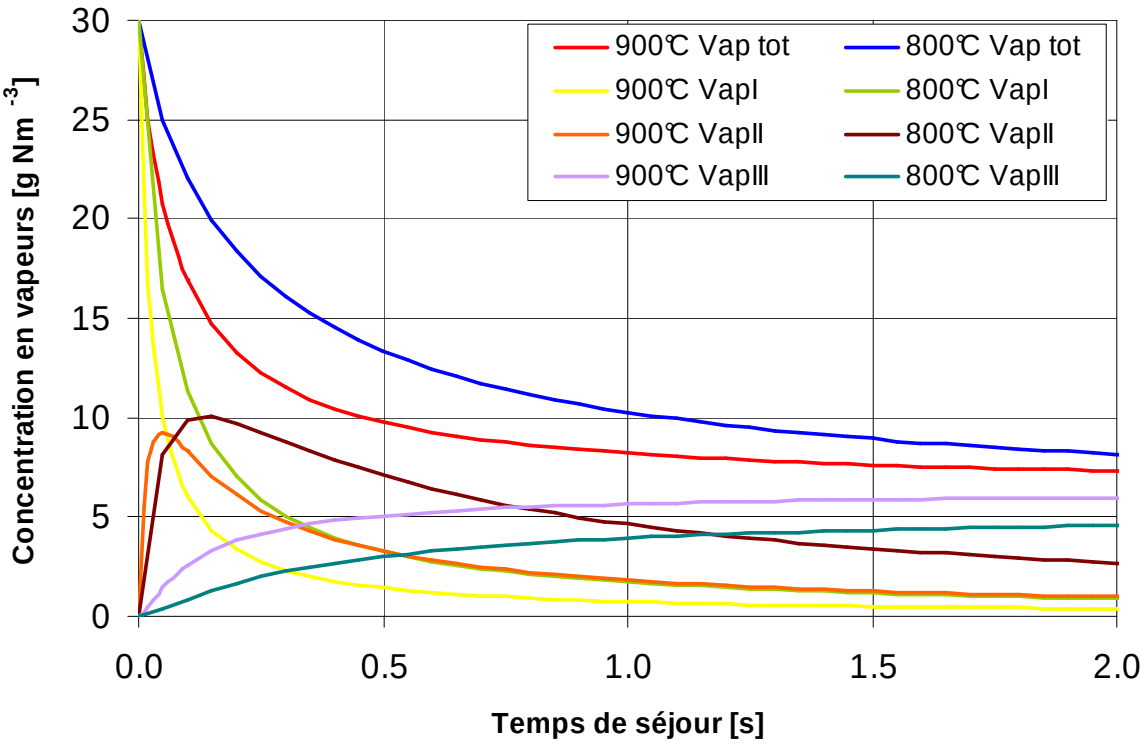


Figure V.27

Evolution de la concentration en vapeurs en sortie de RPAA avec le temps de séjour à 800 et 900°C

On remarque qu'à 800°C on produit certes plus de vapeurs de type II, mais leur conversion en gaz est favorisée par rapport à la réaction donnant naissance à des vapeurs III : la concentration en vapeurs III augmentant moins que si l'on travaillait à 900°C. En travaillant à plus basse température on éviterait donc la formation des vapeurs III et on convertirait plus de vapeurs I et II en gaz. Cela est dû à un rapport des constantes de vitesses de formation des gaz et de formation des vapeurs III (k_4/k_2) plus élevé à basse température (figure V.28)

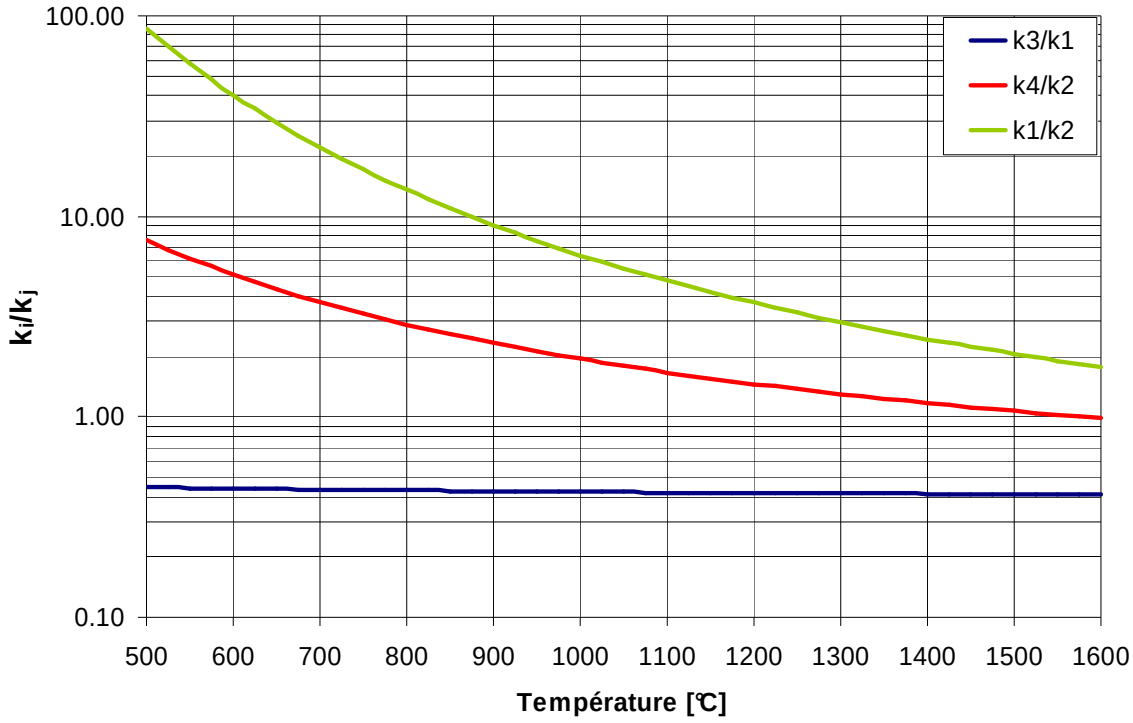


Figure V.28

Comparaison des constantes de craquage du modèle d'Evans et Milne

Sur la figure V.29 on a représenté des courbes iso-τ de la concentration en vapeurs en sortie du RPAA. Pour chaque temps de séjour, il y a un optimum en température où la concentration totale en vapeurs est la plus faible. Le lieu des optimums (pointillés noirs sur la figure V.29) peut être obtenu quand le gradient de l'équation (V.48) par rapport au temps de séjour à température donnée est nul. Le schéma d'Antal et Diebold ne prédit pas un tel optimum, le rendement en gaz maximal (ou la concentration en vapeurs la plus faible) est atteint à haute température. Ainsi en travaillant à haute température, on obtiendrait, avec le schéma d'Antal des concentrations en vapeurs en sortie de réacteur plus faibles qu'avec le schéma d'Evans et Milne. Dans le second cas, des hautes températures favorisent une maturation des goudrons au détriment de leur craquage en gaz.

Le schéma réactionnel d'Evans et Milne prévoit donc contrairement à celui de Diebold et Antal qu'on peut atteindre un rendement en gaz optimal à basse température et grand temps de séjour dans le RPA en favorisant le craquage des vapeurs primaires en gaz et en minimisant la production de vapeurs II et III plus réfractaires au craquage thermique.

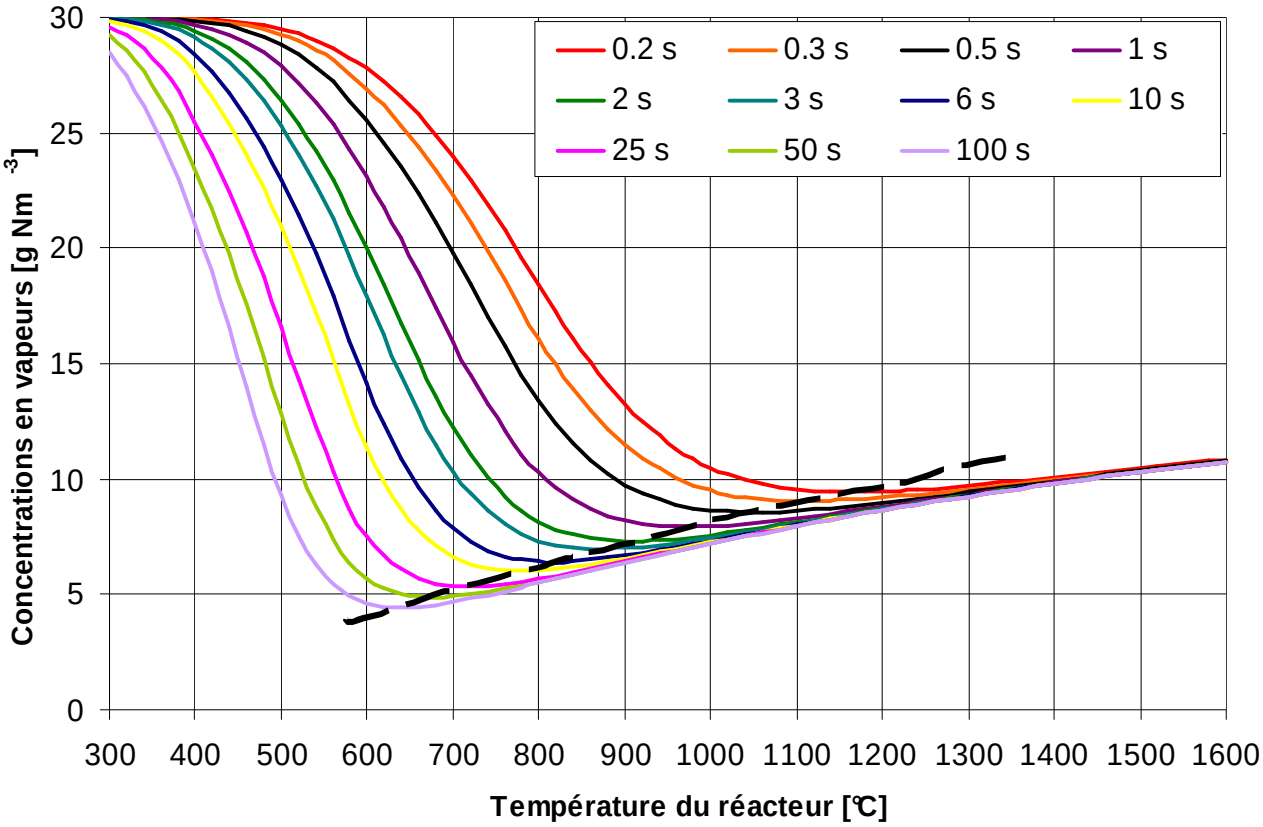


Figure V.29

Evolution de la concentration en vapeurs en sortie de RPAA (courbes iso-τ).
Lieu des mimina de concentration indiqué par la courbe discontinue

V.4.2 **Craquage en réacteur tubulaire**

On choisit un diamètre de tube D_T de 0,1 m, valeur utilisée dans la littérature pour le dimensionnement des réacteurs de vapocraquage du naphta [195].

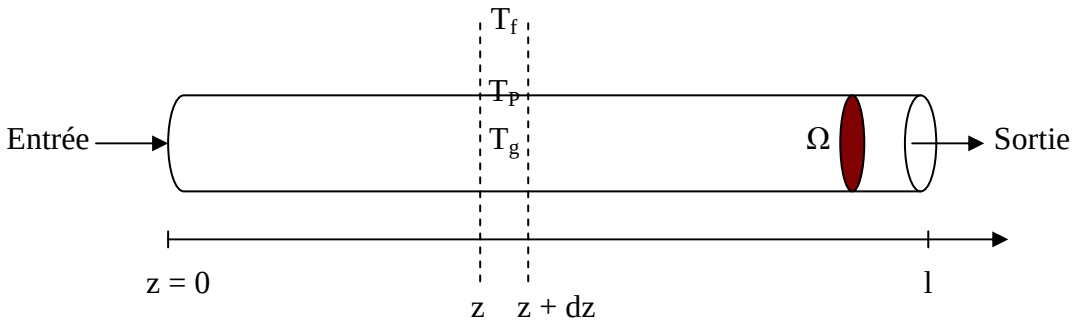


Figure V.30

Schéma du réacteur tubulaire de longueur l

On suppose que l'écoulement est de type piston, c'est-à-dire qu'au sein du volume élémentaire Ωdz, la température et la concentration des espèces sont uniformes. De plus on se placera dans un premier temps en marche isotherme.

V.4.2.1 Schéma réactionnel d'Antal et Diebold

Les bilans de matière sur un volume élémentaire d'épaisseur dz du réacteur tubulaire s'écrivent :

$$\frac{d\dot{M}_I^S}{dz} = -\frac{\Omega}{Q_V}\left(k_1 + k_2\right)\dot{M}_I^S, \qquad (V.49)$$

$$\frac{d\dot{M}_{II}^S}{dz} = \frac{\Omega}{Q_V} k_1 \dot{M}_I^S. \qquad (V.50)$$

Le débit de production de gaz dans le réacteur tubulaire vaut :

$$\frac{d\dot{M}_G^S}{dz} = \frac{\Omega}{Q_V} k_2 \dot{M}_I^S. \qquad (V.51)$$

De plus $d\tau = \frac{\Omega}{Q_V} dz$. Le réacteur étant isotherme, on pourra alors comparer les deux réacteurs (RPA et réacteur tubulaire) sur la base des temps de séjour. L'intégration des équations (V.49-51) permet d'obtenir les expressions des débits massiques de vapeurs I et II et du rendement en gaz Y' :

$$\dot{M}_I^S = \dot{M}_V^0 \exp\left[-\left(k_1 + k_2\right)\tau\right], \qquad (V.52)$$

$$\dot{M}_{II}^S = \frac{k_1}{k_1 + k_2}\dot{M}_V^0\left[1 - \exp\left[-\left(k_1 + k_2\right)\tau\right]\right], \qquad (V.53)$$

et

$$Y' = \frac{\dot{M}_G^S}{\dot{M}_V^0} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}\left[1 - \exp\left[-\left(k_1 + k_2\right)\tau\right]\right]. \qquad (V.54)$$

On peut représenter figure V.31 l'évolution du rendement en gaz Y' des vapeurs en fonction du temps de séjour dans le réacteur. Comparons la avec la figure V.22. A temps de séjour et température donnés, le rendement en gaz est meilleur en réacteur piston qu'en RPAA : ce comportement est bien connu pour des réactions du premier ordre. Ainsi, pour un temps de séjour de 1 s et une température de 800°C, le rendement en gaz atteint 0,626 en réacteur tubulaire contre 0,566 en RPAA. Lorsque toutes les vapeurs primaires entrées ont été converties (haute température ou grand temps de séjour), le taux de conversion Y'_{lim} est identique dans les deux dispositifs.

L'évolution des concentrations en vapeurs condensables dans le réacteur tubulaire est représentée figures V.32 et V.33. Le rendement en gaz en réacteur tubulaire étant plus élevé qu'en RPAA, les concentrations en vapeurs en sortie du réacteur piston (figure V.32) sont donc plus faibles qu'en sortie du RPA (figure V.25) à température et temps de séjour donné, cela évidement hors conversion totale. De même à 600°C, il faut environ 6 s pour convertir toutes les vapeurs primaires contre 0,5 s à 800°C.

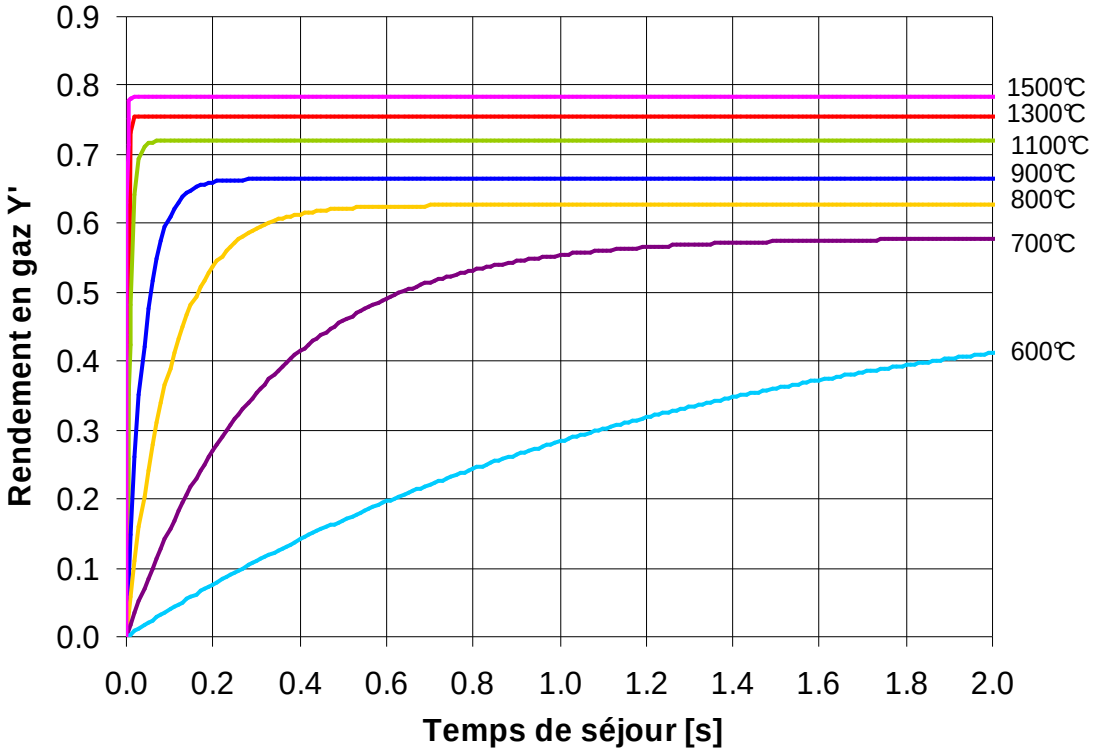


Figure V.31

Evolution du rendement en gaz (courbes iso-T) en fonction du temps de séjour dans le réacteur tubulaire

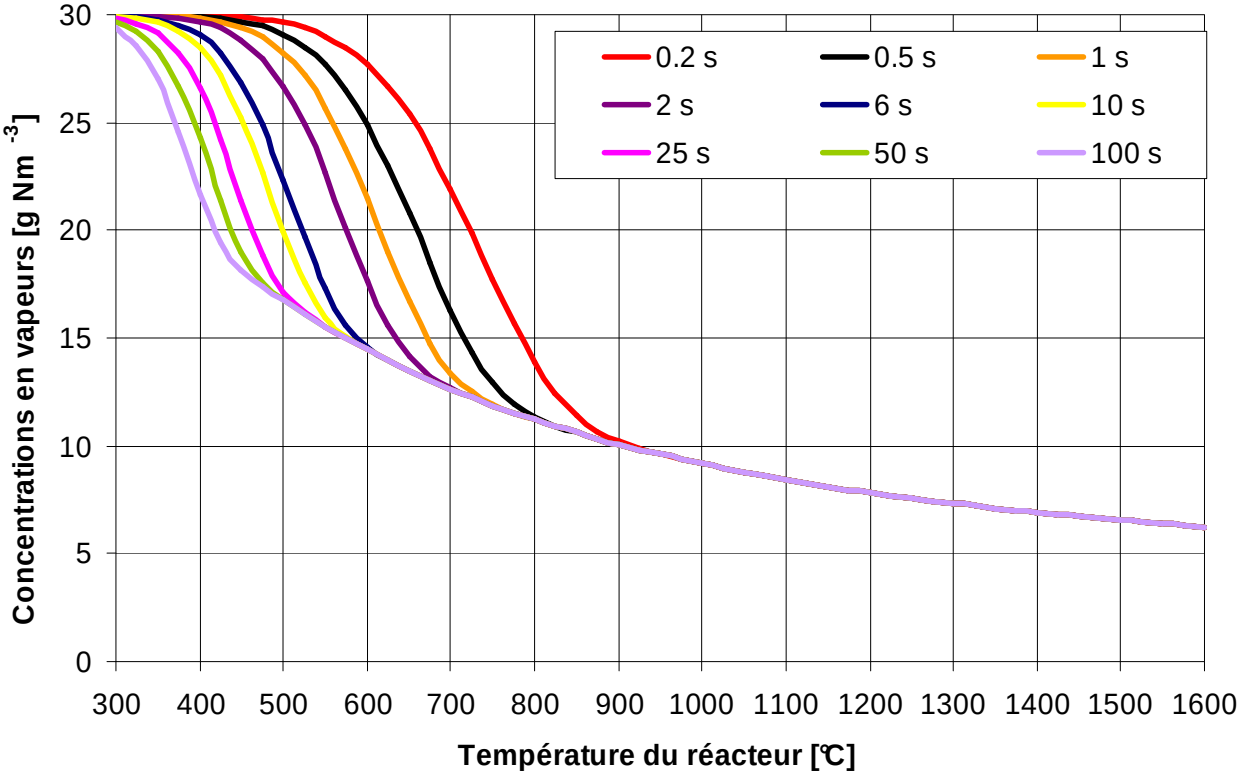


Figure V.32

Evolution de la concentration en vapeurs en sortie du réacteur tubulaire (courbes iso-τ)

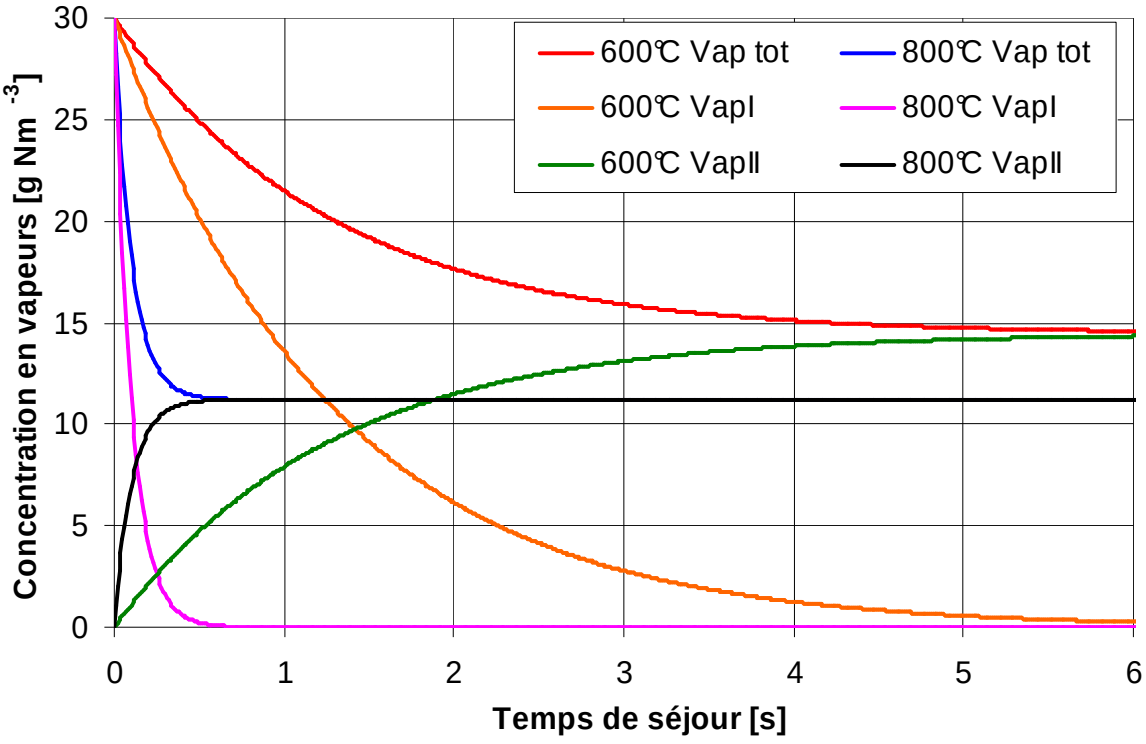


Figure V.33

Concentration en vapeurs en sortie du réacteur tubulaire à 600°C et 800°C en fonction du temps de séjour

V.4.2.2 Schéma réactionnel d'Evans et Milne

Les bilans de matière élémentaires en vapeurs I, II, III dans un volume élémentaire du réacteur tubulaire sont donnés par les équations (V.23-25). L'intégration de ces relations différentielles permet d'exprimer les débits massiques des vapeurs (équations V.26-28). On trace ainsi le rendement Y'' en gaz (figure V.34).

Comme dans le cas du RPA (figure V.29), il existe, lorsqu'on se base sur le schéma réactionnel de craquage de Milne et Evans, un optimum (figure V.35), c'est-à-dire un couple (T,τ) tel que la concentration en vapeurs en sortie de réacteur piston soit minimale. Cet optimum est meilleur que pour un RPA, c'est-à-dire qu'à température donnée, le temps de séjour nécessaire pour atteindre cet optimum est plus faible en réacteur piston qu'en RPA (figure V.28). Par exemple, pour une température de craquage de 700°C et un temps de séjour de 3 s, la concentration en vapeurs en sortie de RPA est de 10,3 g Nm^{-3} contre 4,4 g Nm^{-3} pour le réacteur tubulaire.

Le schéma de Milne et Evans aboutit à des concentrations en vapeurs plus faibles que celui d'Antal et Diebold comme c'était déjà le cas en RPA. Selon le type de schéma réactionnel choisi, on peut travailler à plus basse température, favorisant ainsi la conversion des vapeurs en gaz en minimisant la production de vapeurs tertiaires. La figure V.35 confirme qu'à 800°C on produit plus de vapeurs II qu'à 1000°C, cependant, leur vitesse de conversion en gaz (réaction 4 du schéma d'Evans et Milne figure V.16) est favorisée à basse température par rapport à leur maturation en vapeurs III, ce qui explique que l'on forme moins de goudrons de

classe III à 800°C et que la concentration globale en vapeurs en sortie est plus faible à 800°C qu'à 1000°C.

En étudiant l'évolution du rapport des constantes de craquage du modèle d'Evans et Milne (figure V.28), on remarque qu'on peut difficilement influer sur la conversion des vapeurs I en gaz (cela éviterait de former trop de vapeurs de type II précurseurs des vapeurs III), en effet k_3/k_1 est quasi constant avec la température et vaut environ 0,4. Par contre on peut favoriser la formation de gaz à partir des vapeurs de type II en travaillant à basse température (vers 550-600 °C), le rapport k_4/k_2 vaut 4,5-6, alors qu'il n'est plus que de 2 à 1000°C.

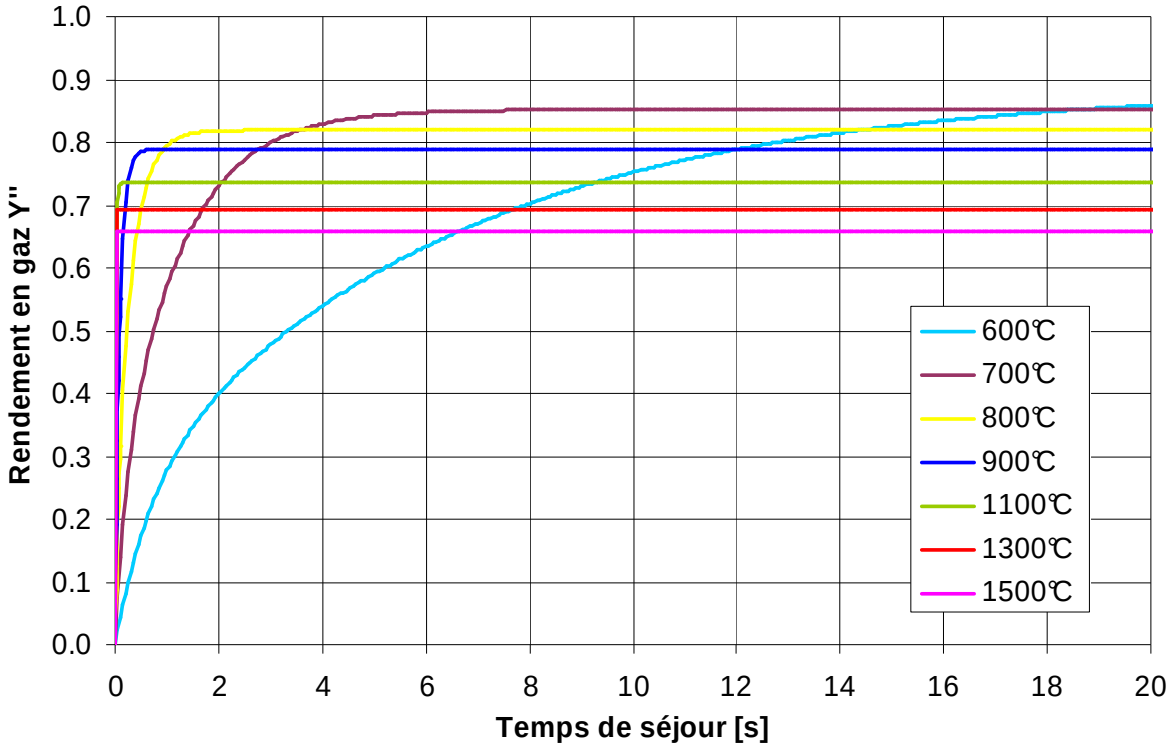


Figure V.34

Evolution du taux de conversion global des vapeurs (courbes iso-T) en fonction du temps de séjour dans le réacteur tubulaire

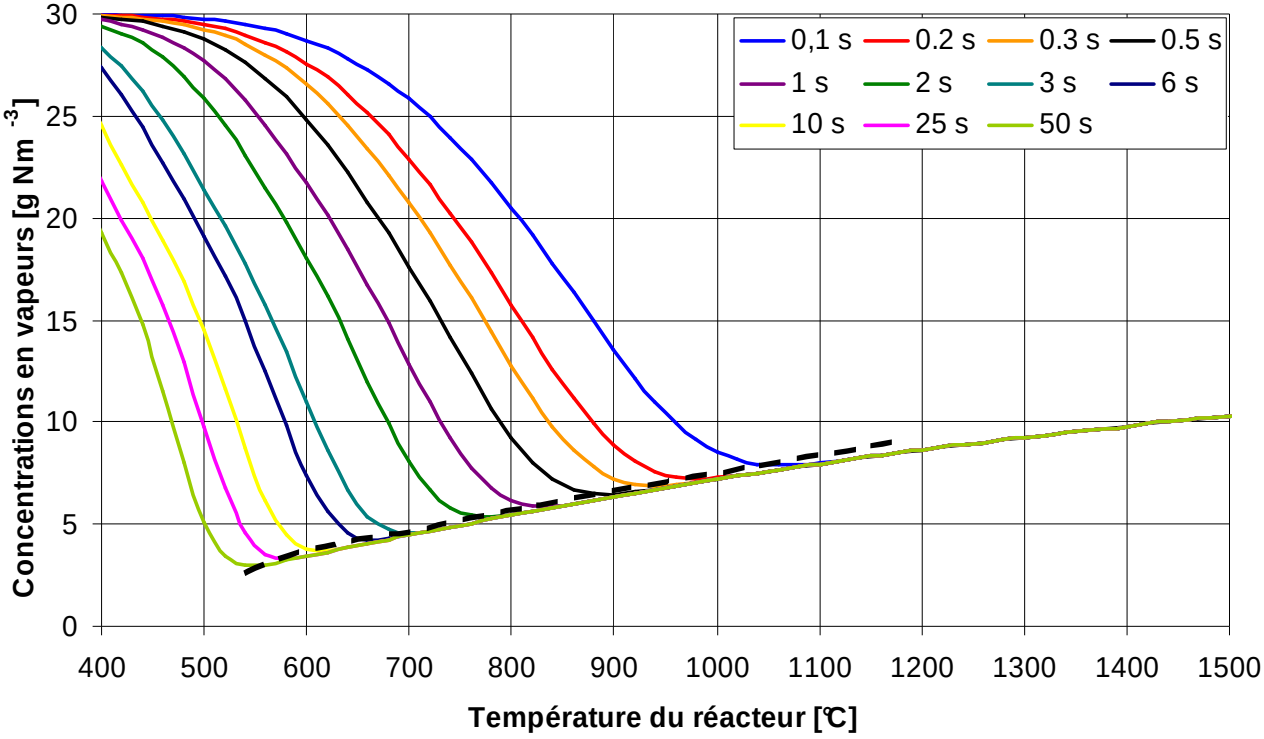


Figure V.35

Evolution de la concentration en vapeurs en sortie du réacteur tubulaire (courbes iso-τ). Lieu des mimina de concentration indiqué par la courbe discontinue

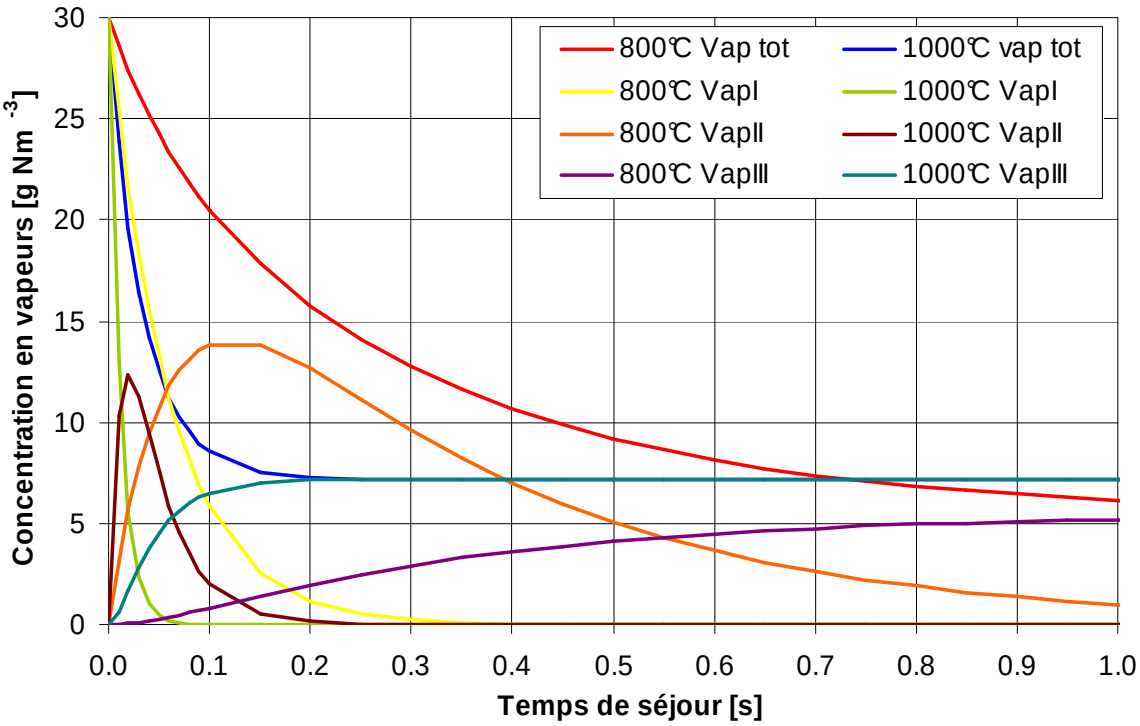


Figure V.36

Concentration en vapeurs en sortie du réacteur tubulaire à 800°C et 1000°C en fonction du temps de séjour

V.4.3 **Réacteurs de craquage et température**

Lorsque la température au sein du réacteur de craquage n'est plus homogène, il s'agit de résoudre des bilans couplés (bilans thermiques et bilans de matière) pour pouvoir obtenir les profils de concentration en sortie du réacteur.

V.4.3.1 Le RPA

Le réacteur parfaitement agité est uniforme en température et en concentration. Cependant, le gaz à purifier est issu d'un gazogène dont la température de fonctionnement est de l'ordre de 800°C, et on peut être amené à vouloir craquer les vapeurs à plus haute température. Appelons T_e la température d'entrée du gaz dans le réacteur de craquage et T_P la température de la paroi du réacteur (qui dépend du four dans lequel celui-ci est placé). En supposant le réacteur sphérique[73] de rayon R_{RPA}, le rapport volume/surface vaut $R_{RPA}/3$. Soit T_g, la température de la phase gaz dans le RPA.

En se plaçant dans le cas du schéma réactionnel d'Antal [117], le bilan thermique sur le réacteur fonctionnant en régime permanent s'écrit :

$$\dot{M}_{tot} C_P^0 \left(T_g - T_e\right) + \frac{4}{3}\pi\left(R_{RPA}\right)^3 \frac{\Delta_R H}{Q_V}\left(k_1 + k_2\right)\dot{M}_I^S = 4\pi\left(R_{RPA}\right)^2 h\left(T_p - T_g\right) \qquad (V.55)$$

avec $\dot{M}_{tot}$, le débit massique total (vapeurs condensables et gaz permanents),

C_P^0, la capacité calorifique massique moyenne du mélange calculée à la température d'entrée T_e,

h, le coefficient de transfert thermique par convection entre le gaz et la paroi,

$\Delta_R H$, l'enthalpie des réactions de craquage/maturation (supposées identiques et égales à -42×10^3 J kg^{-1} [16, 39])[74] et

Q_V, le débit volumique du mélange (vapeurs et gaz) en sortie de réacteur (calculé à la température T_g du gaz).

Le transfert de chaleur à la paroi du tube est caractérisé par le coefficient d'échange par convection h (W m^{-2} K^{-1}) calculable à partir du nombre de Nusselt lui-même fonction du nombre de Reynolds de tuyère [176] :

$$Nu = \frac{2hR_{RPA}}{\lambda} = 23 + 0,06\,Re_T \qquad (V.56)$$

$$\text{avec} \quad Re_T = \left(\frac{\dot{M}_{tot}}{\pi\mu d}\right)_T . \qquad (V.57)$$

Ainsi, la valeur du coefficient de transfert h dépend surtout du débit de gaz à traiter au sein du RPAA.

---

[73] On suppose que ce RPAA comporte aussi 4 tuyères.

[74] Grönli et Melaaen [16] ont ajusté ce paramètre à 50 kJ mol^{-1} dans leur modélisation de la pyrolyse de particules de bois.

L'évolution des propriétés physico-chimiques moyennes du mélange (viscosité μ, conductivité thermique λ et capacité calorifique C_P) est déterminée à la température T_g. Leur évolution avec la température est estimée en fonction des variations individuelles de chaque espèce [188] pondérée par sa fraction massique à l'entrée[75].

Ainsi : $$C_P = 5{,}1917\ 10^{-1}\ T + 1509{,}4\ \text{(J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}, \qquad \text{(V.58)}$$

$$\mu = 5{,}489\ 10^{-8} \times T^{0{,}942}\ \text{(Pa s)}. \qquad \text{(V.59)}$$

La conductivité thermique s'en déduit par la formule de Eucken [188][76] :

$$\lambda = \left(C_P + \frac{5}{4}\frac{R}{\tilde{M}_{gaz}} \right)\mu\ \text{(W m}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{)}. \qquad \text{(V.60)}$$

Associons par exemple 10 RPAA en parallèle (10 L chacun, 4 tuyères de diamètre 2 mm, température de paroi de 1400°C) pour traiter un flux d'entrée à une température de 800°C. La résolution de l'équation (V.55) permet de calculer la température du mélange en sortie du RPA (c'est-à-dire celle au sein du RPA) : elle vaut 1365°C.

Si l'on passe à 20 réacteurs de 5 L, on diminue les débits d'alimentation, le débit au débouché d'une tuyère est donc plus faible et le transfert entre le gaz et la paroi également. On atteint cette fois une température de 1360°C.

Le gaz n'est pas à la température de la paroi ; mais si on travaille dans des gammes de débits tels que le réacteur auto-agité se comporte comme un RPA, alors la température du réacteur est uniforme : on pourra définir une température de craquage.

V.4.3.2 Le réacteur tubulaire

Contrairement au RPA où la température est uniforme au sein du réacteur, c'est rarement le cas pour les réacteurs tubulaires qui sont souvent le siège de gradients de température axiaux et radiaux. Dans notre étude, on pourra négliger les gradients radiaux. En effet le critère de Peclet[77] (comparaison du transport de chaleur convectif et diffusif) est compris entre 1100 et 2500 (pour une gamme de température de 400 à 1400°C).

V.4.3.2.a **Schéma réactionnel d'Antal et Diebold**

Pour le schéma réactionnel d'Antal et Diebold, le bilan thermique au sein du même volume élémentaire s'écrit [196] :

$$\dot{M}_{tot} C_p \frac{dT_g}{dz} = h\left(T_p - T_g\right)P - \Omega \frac{\Delta_R H}{Q_V}\left(k_1 + k_2\right)\dot{M}_I^S \qquad \text{(V.61)}$$

---

[75] Les propriétés physico-chimiques des vapeurs condensables ont été approximées par celles de composés phénoliques et/ou aromatiques [188]. Pour les goudrons on prendra donc : $\mu(T)=1{,}386\times10^{-7}\,T^{0{,}727}$ et $Cp = 2{,}5$ kJ kg^{-1} K^{-1}. Pour les gaz ont utilisera les données de l'Air Liquide [181].

[76] La masse molaire moyenne du mélange gazeux est de l'ordre de 20 g mol^{-1}.

[77] Critère de Peclet : $Pe = \frac{Q_V D_T}{2\Omega}\frac{\rho C_P}{\lambda}$

avec C_p , la capacité calorifique massique moyenne du mélange,

P, le périmètre de la section de d'aire Ω,

z, la distance à l'origine (entrée du réacteur).

On supposera à nouveau les enthalpies des réactions de craquage-maturation identiques.

Ce réacteur est placé dans un four à la température T_f. La paroi du réacteur est chauffée par rayonnement, ainsi, en régime permanent, l'égalité des flux à l'extérieur et à l'intérieur de la paroi, sur une section d'épaisseur dz s'écrit :

$$h\left(T_P - T_g\right) = \sigma\varepsilon\left(T_f{}^4 - T_p{}^4\right) \qquad \text{(V.62)}$$

avec σ, la constante de Stefan Boltzmann,

ε, l'émissivité de la paroi (ε = 0,7 pour de l'acier inox réfractaire [188]).

Le transfert de chaleur à la paroi du tube est caractérisé par le coefficient d'échange par convection h (W m^{-2} K^{-1}). Celui-ci est fonction du nombre de Reynolds et de Prandlt [188] :

$$Nu = \frac{hD_T}{\lambda} = 0,0214\left(Re^{0,8} - 180\right)Pr^{0,4}\left(\frac{T_g}{T_P}\right)^{0,45} \quad \text{pour Re > 2300,} \qquad \text{(V.63)}$$

$$\text{ou} \qquad Nu = 3,66 \quad \text{pour Re < 2300 (température imposée),} \qquad \text{(V.64)}$$

$$\text{avec} \quad Re = \frac{4\dot{M}_{tot}}{\pi\mu D_T} \qquad \text{(V.65)}$$

$$\text{et} \qquad Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}\,. \qquad \text{(V.66)}$$

Dans nos conditions de travail, le nombre de Reynolds varie entre 2500 et 5000 ; nous sommes donc en régime turbulent.

La température d'entrée dans le réacteur de craquage du mélange à épurer dépend de l'étape située en amont. Si le mélange est directement issu du gazogène, sa température est de l'ordre de 800 – 850 °C. Cependant, le gaz peut avoir été refroidi à 400°C pour être filtré à chaud et ainsi éliminer les particules de suie.

Nous avons donc intégré le système d'équations différentielles comprenant les bilans de matière (V.49-51) et le bilan de chaleur (V.61) par une méthode de Runge-Kutta-Merson d'ordre 5 à pas fixe. Nous avons fait varier la température d'entrée du gaz et la température du four dans lequel le réacteur est placé. On s'intéressera aussi au taux de conversion des vapeurs condensables en gaz et à leur concentration en sortie du réacteur.

La température du gaz n'étant plus uniforme, on définira le temps de passage dans le réacteur tubulaire comme le rapport entre le volume du réacteur et le débit volumique TPN entrant dans le réacteur Q_e. Nous allons donner quelques exemples d'évolution du taux de conversion et des concentrations en vapeurs. Ces résultats sont donc difficilement comparables avec ceux déterminés en marche isotherme.

Pour une température d'entrée du gaz de 800°C, en augmentant la température du four de 1000°C à 1400°C (figures V.37 et V.39), le rendement en gaz n'augmente que très peu (de

0,63 à 0,64). En effet les vapeurs I sont totalement converties (figures V.38 et V.39) avant que le gaz n'atteigne la température de paroi. Une température de paroi plus élevée permet simplement d'atteindre plus rapidement un rendement en gaz maximal. Cependant à ces températures, la concentration en vapeurs en sortie du réacteur tubulaire (figure V.40) est encore élevée (11,5 g Nm^{-3}).

1er cas : Entrée : T_g = 800 °C ; Four : T_f = 1000°C

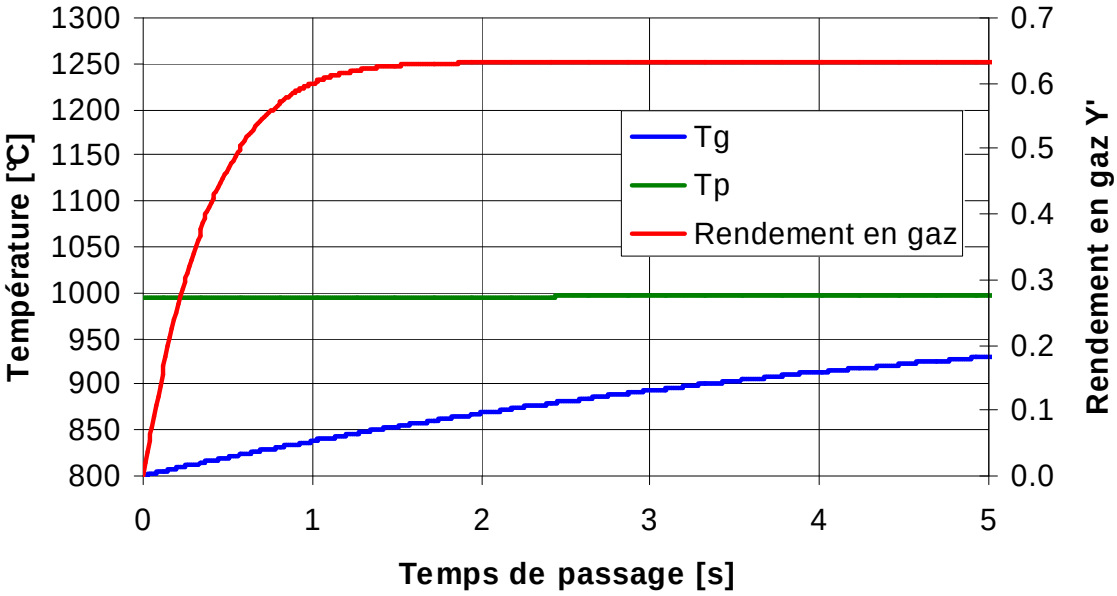


Figure V.37

Evolution du taux de conversion des vapeurs, des température du gaz et de la paroi en fonction du temps de passage

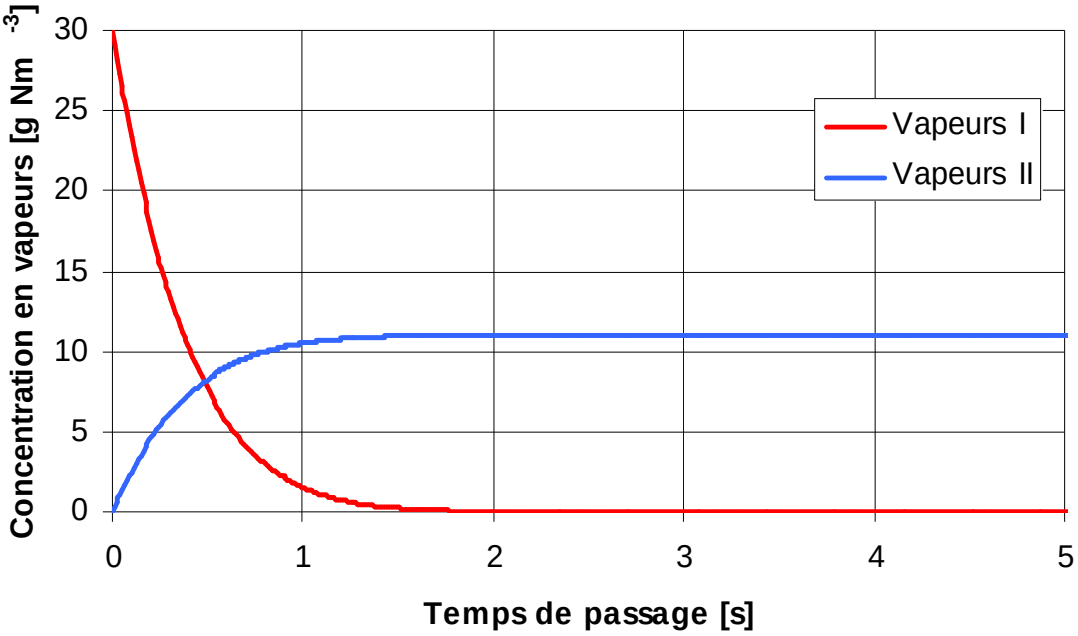


Figure V.38

Distribution en produits dans le craqueur en fonction du temps de passage

2ème cas : Entrée : T_g = 800 °C ; Four : T_f = 1400°C

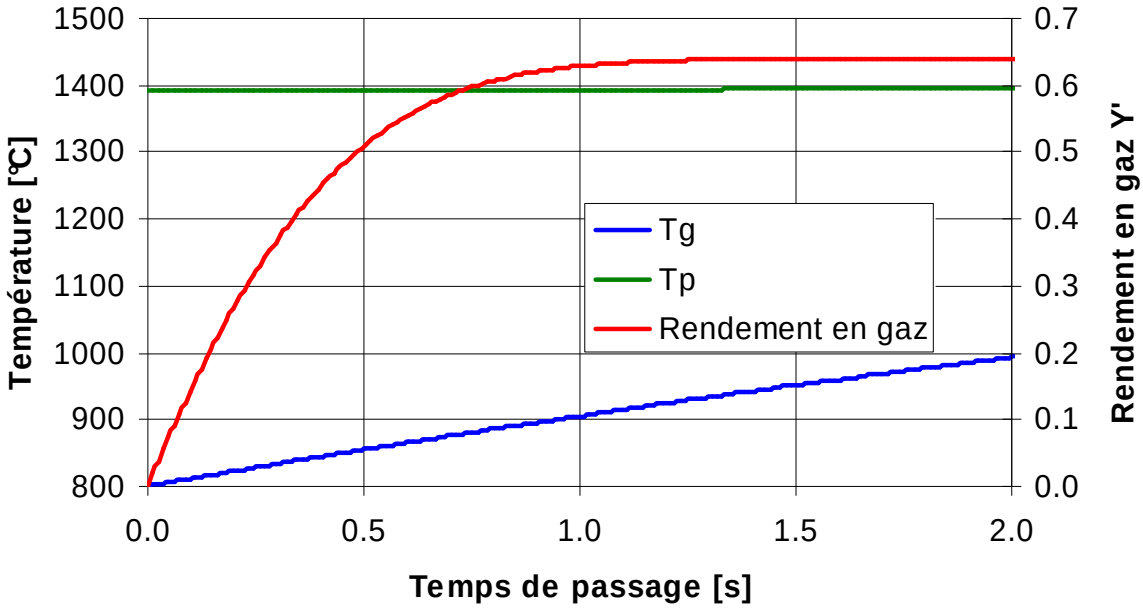


Figure V.39

Evolution du taux de conversion des vapeurs, des température du gaz et de la paroi en fonction du temps de passage

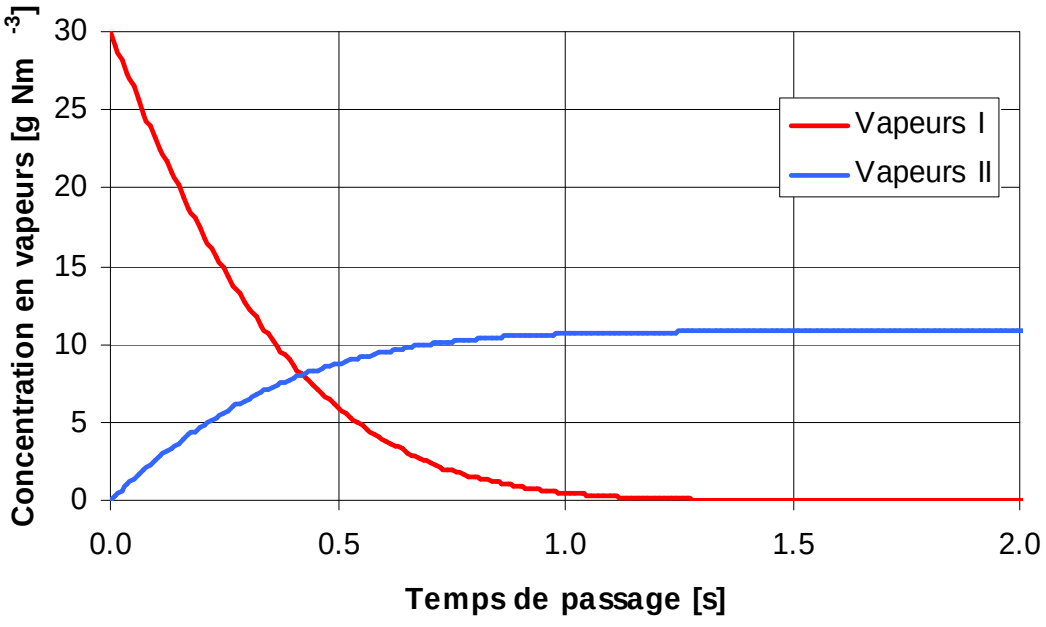


Figure V.40

Distribution en produits dans le craqueur en fonction du temps de passage

En alimentant le réacteur à plus haute température (cela n'est pas forcément possible et dépend de la température du gazogène en amont), la conversion des vapeurs en gaz est meilleure ; on atteint une conversion de 0,70 (figure V.41) et une concentration en goudrons de 8,9 g Nm^{-3} (figure V.42).

<u>$3^{ème}$ cas :</u> Entrée : T_g = 1000 °C ; Four : T_f = 1400°C

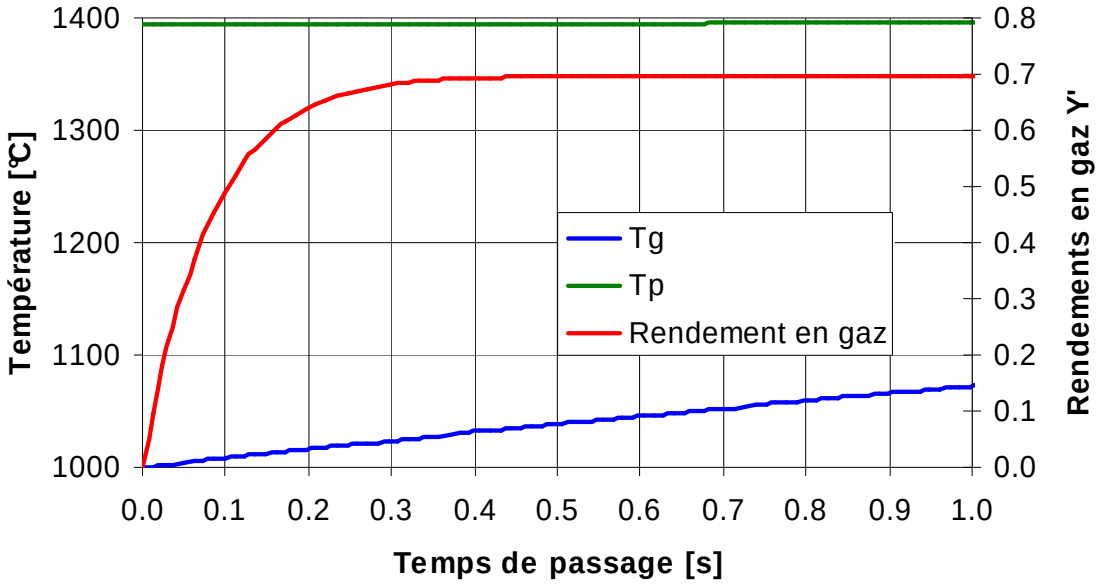


Figure V.41

Evolution du taux de conversion des vapeurs, des température du gaz et de paroi en fonction du temps de passage

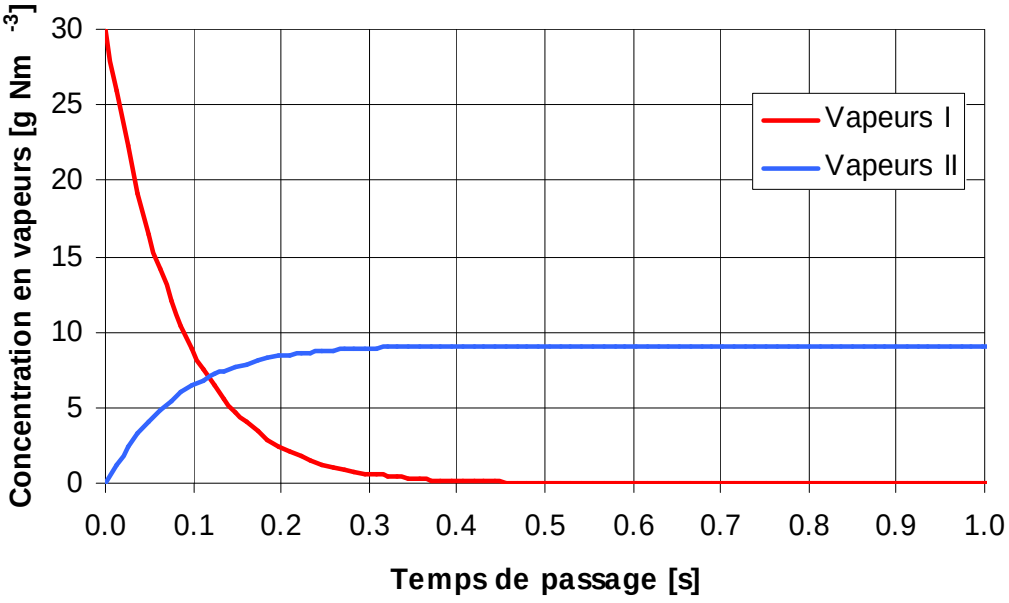


Figure V.42

Distribution en produits dans le craqueur en fonction du temps de passage

V.4.3.2.b **Schéma réactionnel d'Evans et Milne**

Le bilan thermique est quasiment identique et s'écrit :

$$\dot{M}_{tot} C_p \frac{dT_g}{dz} = h\left(T_p - T_g\right) P - \Omega \frac{\Delta_R H}{Q_V} \left[\left(k_1 + k_3\right) \dot{M}_I^S + \left(k_2 + k_4\right) \dot{M}_{II}^S \right]. \qquad (V.67)$$

Il s'agit d'intégrer les équations (V.23-25) et (V.67) par la méthode de Runge-Kutta-Merson d'ordre 5 à pas fixe.

Entre une température de four à 1000°C (figures V.43-44) et 1400°C (figure V.45-46), l'effet sur le taux de conversion maximal n'est pas visible, il diminue même un peu (respectivement 0,810 et 0,798). Cela est dû au fait que, dans ce domaine de température (supérieur à 800°C), la réaction de conversion des vapeurs I en vapeurs II et celle de conversion des vapeurs II en vapeurs III prédominent par rapport à la formation des gaz.

Travaillons ainsi avec une charge à 400°C en entrée du craqueur et une température de four à 650°C (figures V.47 et V.48). Un temps de passage de 60 s permet d'atteindre un taux de conversion de 0,88[78]. On ne peut cependant remplir l'objectif des 50 mg Nm^{-3} en sortie de réacteur (ce qui équivaudrait, avec une concentration en entrée de 30 g Nm^{-3}, à une conversion de l'espèce vapeurs de 99,8 %).

Cependant pour augmenter la conversion, on peut diviser le flux d'entrée. Ainsi, en travaillant avec 5 tubes de craquage (de même diamètre D_T que précédemment), avec une température d'entrée de 400°C et une température de four de 550°C. On atteint un taux de conversion de 0,91 (figure V.49) et une concentration en sortie de réacteur de 2,5 g Nm^{-3} avec un temps de séjour de 250 s : cela est industriellement peu réaliste en terme de régime d'écoulement et de longueur de tube.

[78] La perte de charge du mélange gazeux dans les conduites est ici très faible (au maximum 0,1 bar).

1er cas : Entrée : T_g = 800 °C ; Four : T_f = 1000°C

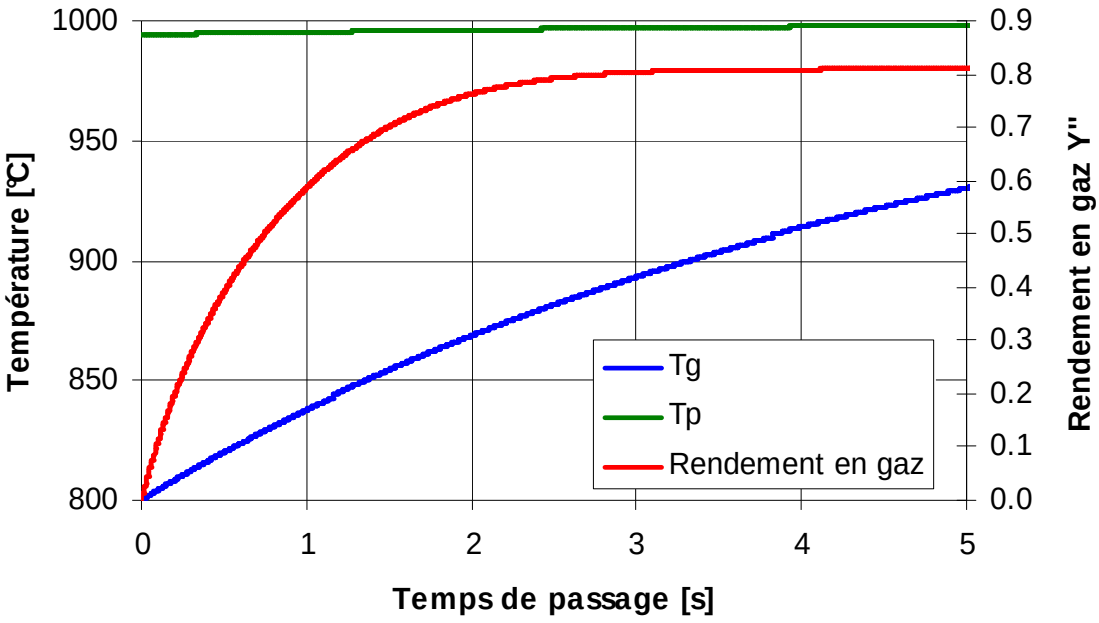


Figure V.43

Evolution du taux de conversion des vapeurs, des température du gaz et de la paroi en fonction du temps de passage

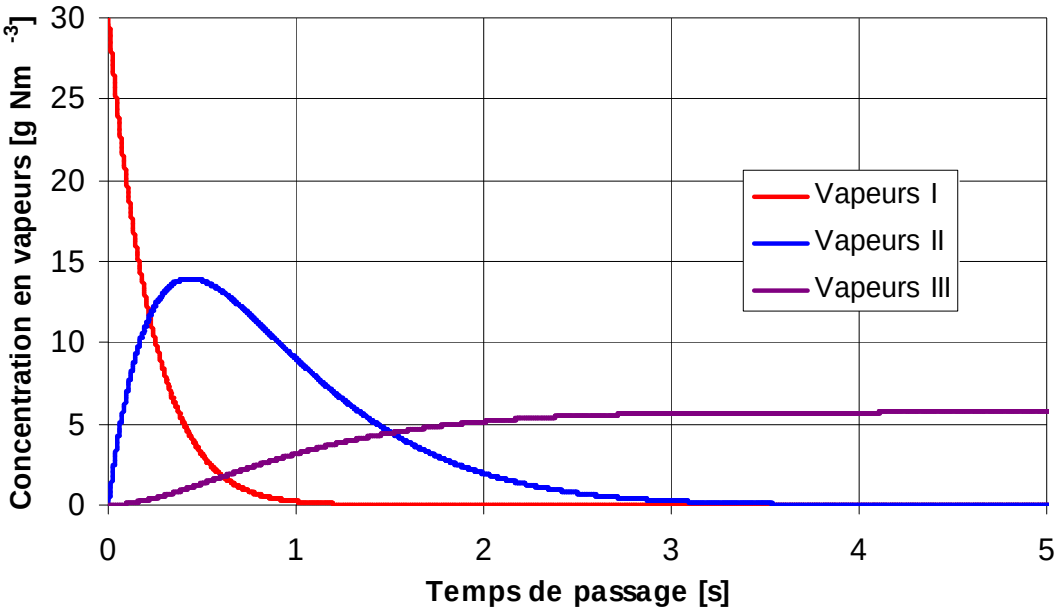


Figure V.44

Distribution en produits dans le craqueur en fonction du temps de passage

2ème cas : Entrée : T_g = 800 °C ; Four : T_f = 1400°C

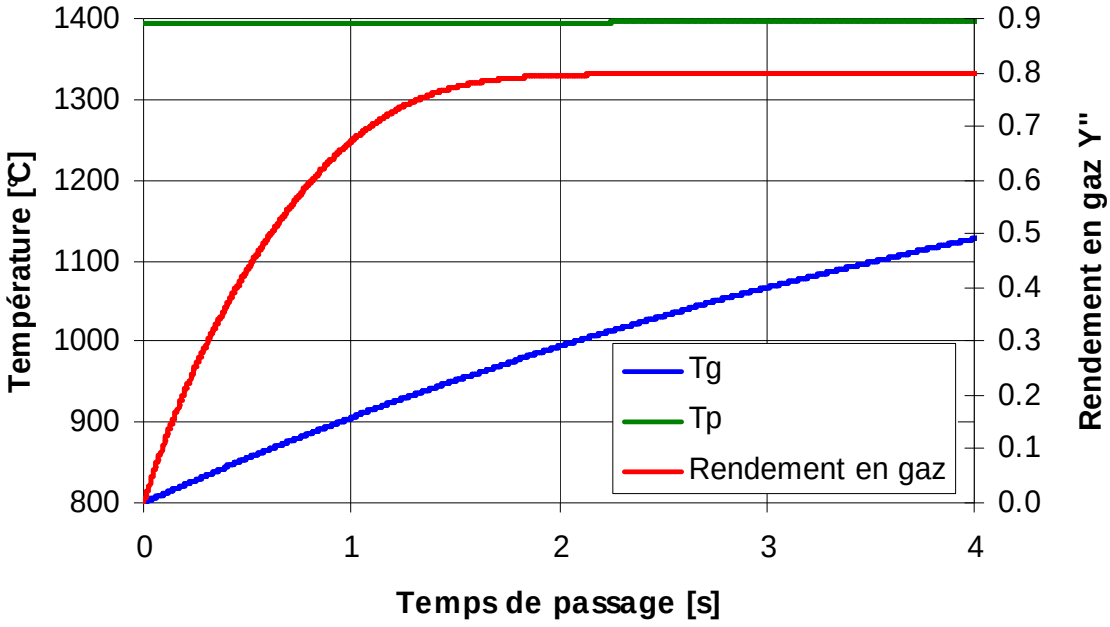


Figure V.45

Evolution du taux de conversion des vapeurs, des température du gaz et de paroi en fonction du temps de passage

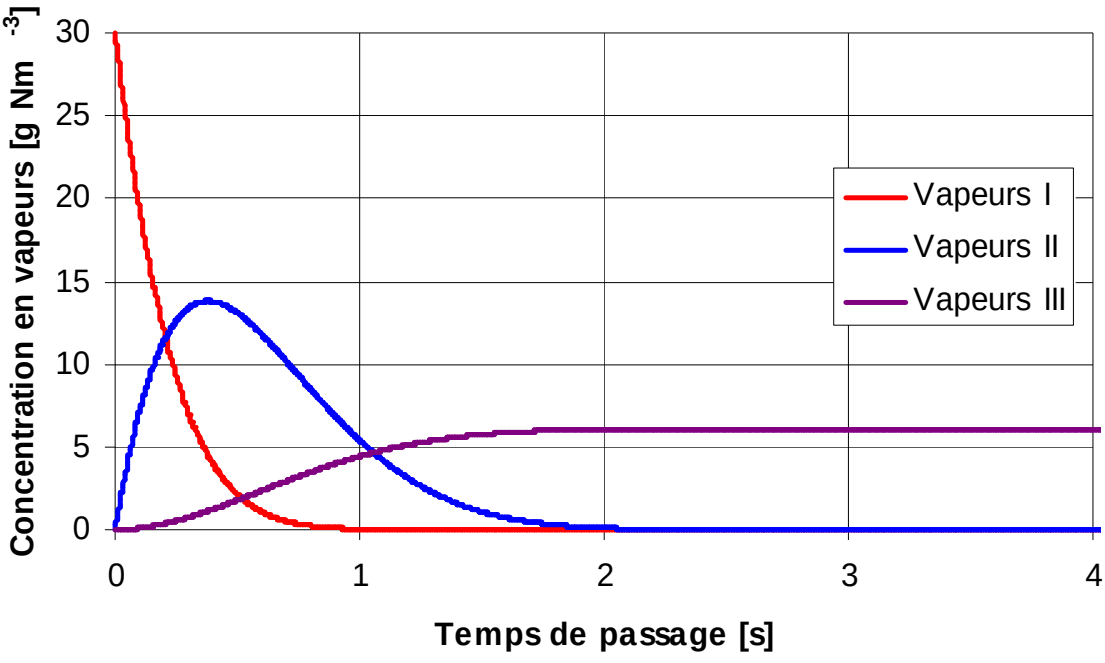


Figure V.46

Distribution en produits dans le réacteur tubulaire en fonction du temps de passage

3ème cas : Entrée : T_g = 400 °C ; Four : T_f = 650°C

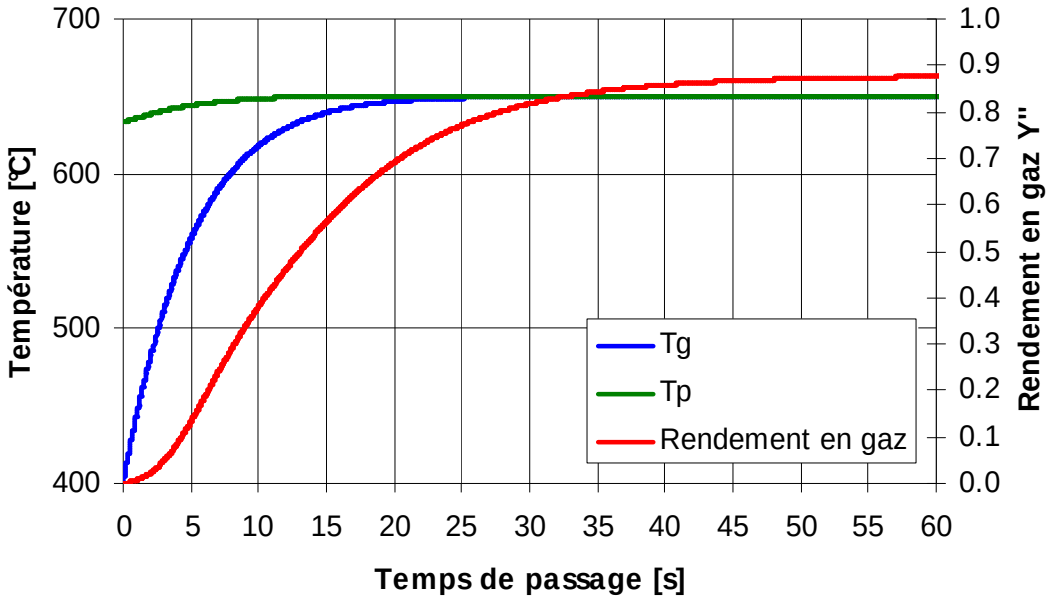


Figure V.47

Evolution du taux de conversion des vapeurs, des température du gaz et de paroi en fonction du temps de passage

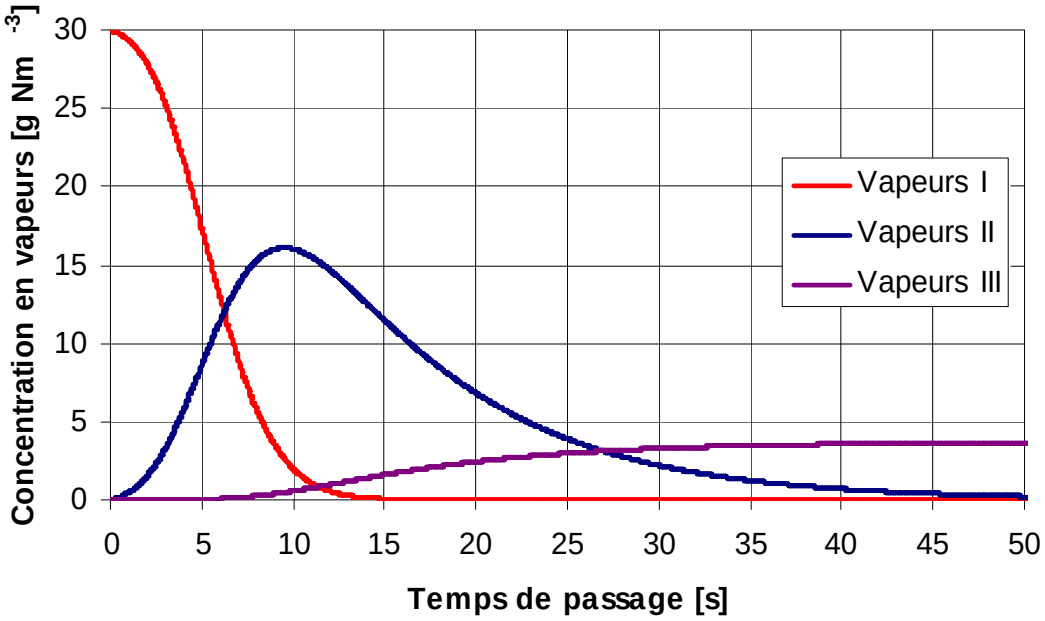


Figure V.48

Distribution en produits dans le craqueur en fonction du temps de passage

4ème cas : Entrée : T_g = 400 °C ; Four : T_f = 550°C ; 5 tubes.

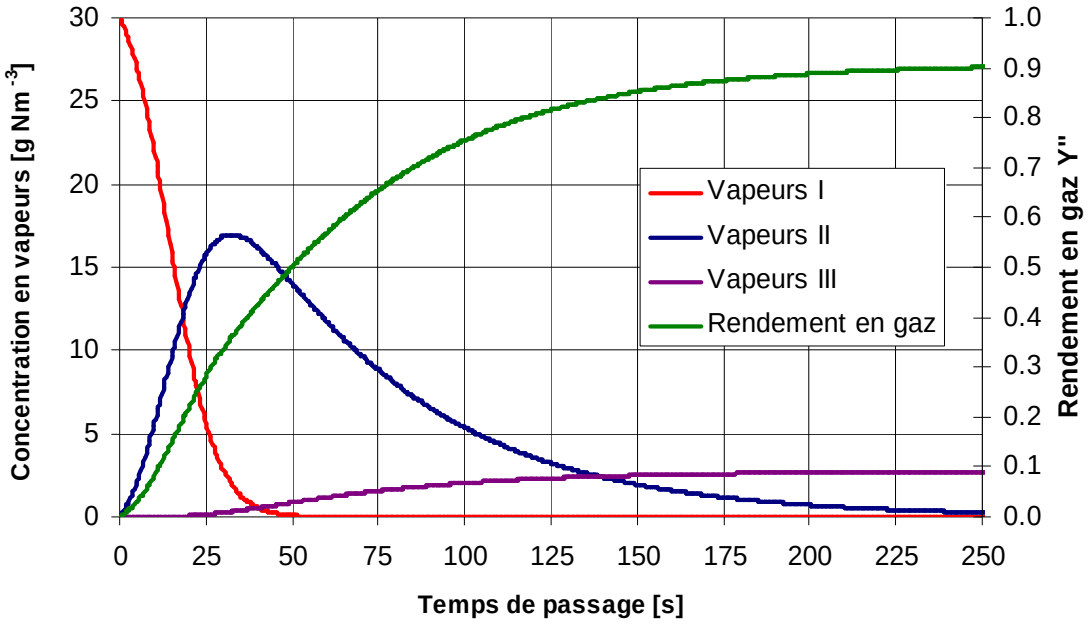


Figure V.49

Distribution en produits et taux de conversion dans le craqueur
en fonction du temps de passage

Comme observé dans le cas d'un réacteur tubulaire à température uniforme, on parvient en réacteur tubulaire, en travaillant à basse température (400-600°C) à augmenter le taux de conversion des vapeurs. En contrepartie il faut travailler à des temps de passage très élevés. Mais la concentration en vapeurs condensables en sortie reste éloignée des conditions requises pour utiliser le gaz en aval. Il faudra donc envisager d'autres étapes de purification (catalytique par exemple).

Le modèle d'Antal aboutit aux plus faibles concentrations en goudrons en travaillant à haute température et à grand temps de séjour, tandis que le modèle d'Evans et Milne permet d'atteindre les teneurs en vapeurs les plus faibles à basse température (400°C-600°C) et grand temps de séjour. Néanmoins, le modèle de Milne et Evans prédit des concentrations finales en vapeurs plus faibles que le modèle d'Antal et Diebold quel que soit le réacteur d'étude envisagé. Mais le choix reste impossible entre les deux. Il faudrait tester leur validité sur un autre bois et avec des composés modèles de la biomasse. Une analyse quantitative systématique des huiles permettrait aussi d'améliorer l'optimisation des constantes cinétiques.

Conclusion générale

Perspectives

La connaissance du comportement thermique des vapeurs de pyrolyse de biomasse peut être intéressante :

- Pour choisir des conditions de température et de temps de séjour optimaux et ainsi maximiser le rendement en vapeurs condensables (huiles) en pyrolyse rapide.
- Dans les unités centralisées de gazéification, où ces huiles de pyrolyse (mélangées à du charbon) seraient vaporisées et craquées (la biomasse étant pyrolysée dans des unités locales et ces « slurries » huiles-charbon transportés vers des unités centrales de traitement).
- Pour modéliser les processus de craquage des vapeurs primaires produites lors de l'étape de pyrolyse (décomposition de la biomasse) dans les gazogènes. Ces réactions se superposent aux réactions des vapeurs et gaz produits avec le milieu ambiant (vapeur d'eau, oxygène ou CO_2, présence d'un catalyseur). C'est ainsi que Di Blasi [15] et Wurzenberger et al. [116] tiennent compte :
    - du craquage thermique des vapeurs en phase gaz (homogène),
    - des réactions homogènes et des équilibres éventuels entre CO, CO_2, H_2, CH_4, O_2 et H_2O,
    - des réactions au niveau de la particule (réactions hétérogènes du charbon avec le milieu ambiant).

Notre étude a porté sur les vapeurs produites par pyrolyse de la biomasse. Est-elle extrapolable à des goudrons issus de gazogènes ? Rappelons que tous les procédés de conversion thermochimique de la biomasse débutent par le processus de pyrolyse. L'évolution des produits (charbon, vapeurs condensables, gaz) dans le réacteur est ensuite fonction de la température, des temps de séjour des particules de biomasse et de la phase gazeuse et de la quantité d'agent oxydant présent. Dans tous ces cas, on se trouve en présence de vapeurs primaires de pyrolyse qui seront plus ou moins dégradées sous l'effet de la chaleur et de la présence d'un composé réactif. Ainsi, la méthodologie que nous avons mise en œuvre vise à découpler ces phénomènes. Elle permet de s'affranchir d'un modèle de décomposition thermique (type Broido-Shafizadeh [3] par exemple) dont les cinétiques pour le bois sont le plus souvent inconnues. On produit les vapeurs de pyrolyse dans un premier réacteur, et on étudie, dans un second réacteur, leur conversion en gaz et leur maturation éventuelle sous l'effet :

- de la chaleur (craquage thermique présenté ici),
- de la présence de vapeurs d'eau (superposition des effets thermiques et du vapocraquage et/ou reformage, de préférence en présence d'un catalyseur).

On peut ainsi représenter la conversion des vapeurs de gazéification. Pour être le plus complet possible, il faudrait envisager de réaliser l'étape de pyrolyse sous vapeur d'eau pour pouvoir quantifier la proportion de gaz issus de la gazéification du charbon. En première approximation, on pourrait la supposer négligeable vers 550°C.
Notre étude du craquage thermique s'inscrit donc dans une démarche globale de compréhension de la conversion des vapeurs sous l'effet de différents facteurs (température, temps de séjour, agent réactif).

Un réacteur original a été utilisé pour réaliser cette étude : le réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA), qui a l'avantage, par rapport aux réacteurs tubulaires, d'avoir une composition et une température homogène pour une certaine gamme de débit d'agitation. Ce réacteur a été dimensionné pour atteindre des taux de conversion des vapeurs entre 0,1 et 0,8. Cela permet, à partir du taux de conversion des vapeurs en gaz et d'une modélisation assez simple d'aboutir à des constantes cinétiques de craquage. Notre méthode expérimentale de détermination des constantes de craquage est donc robuste car elle s'affranchit de l'étape de pyrolyse pour ne s'intéresser qu'au craquage des vapeurs condensables.

De nombreuses études ont été menées sur des composés modèles des vapeurs de pyrolyse de la biomasse (toluène [130, 197], naphtalène [90, 97, 197], dérivés du phénols [126, 128], etc….) souvent reliées à des études antérieures sur les goudrons issus de coke [131, 132]. Mais les valeurs des constantes individuelles ainsi déterminées sont beaucoup plus élevées que ce qui a pu être recensé pour des biomasses réelles. De plus on néglige leurs interactions, leur comportement thermique individuel n'est certainement pas représentatif de celui d'un mélange. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur des biomasses réelles (bois ou ses composés modèles : cellulose, hémicellulose et lignine).

Un modèle simple qui ne considère qu'un seul type de vapeurs se craquant simplement en gaz tend à surestimer le taux de conversion des vapeurs à grand temps de séjour. Une détermination des masses molaires moyennes des vapeurs condensables en entrée et en sortie du RPAA ainsi que des bilans élémentaires C, H, O ont montré qu'en sortie de RPAA, les condensats ne sont pas uniquement composés des vapeurs primaires non converties, mais d'un mélange de vapeurs primaires et de vapeurs secondaires ou tertiaires. En nous appuyant sur les études d'Antal [117], de Diebold [30] et d'Evans et Milne [85], nous avons proposé des schémas réactionnels qui tiennent compte à la fois du craquage des vapeurs en gaz permanents mais aussi de leur maturation en vapeurs plus réfractaires au craquage thermique.

Nous avons ensuite modélisé un RPAA et un craqueur tubulaire en partant d'une charge industrielle type à craquer (teneur en goudrons de 30 g Nm^{-3}). L'objectif est d'atteindre des teneurs en vapeurs condensables acceptables par les appareils ou catalyseurs situés en aval. Les domaines de concentration pour lesquels nous avons mené l'étude des cinétiques en RPAA de laboratoire sont comparables à ceux en sortie des procédés actuellement existants [134] et mentionnés dans la littérature [27, 31, 48, 92-94, 117, 119, 194] : nous avons travaillé avec des concentrations initiales en vapeurs condensables de 20 à 170 g Nm^{-3} pour le bois.

La conversion des vapeurs condensables en vapeurs tertiaires est inévitable à haute température et/ou grand temps de séjour (selon le modèle de maturation d'Evans et Milne [85]). Le réacteur tubulaire permet d'atteindre des rendements en gaz plus élevés. Cependant, il ne faut pas forcément travailler à haute température et grand temps de séjour pour convertir au mieux les vapeurs en gaz. Selon le schéma réactionnel et le réacteur, il peut exister un optimum (T, τ) tel que la concentration totale en vapeurs en sortie soit minimale.
Un craquage thermique seul ne permet pas d'éliminer tous les goudrons : les simulations indiquent qu'on atteint des concentrations totales en vapeurs de l'ordre de 5 g Nm^{-3} en sortie de réacteur (soit un rendement en gaz de 0,83). En présence d'un catalyseur (nickel déposé sur alumine), Simell et al. [146, 166] convertissent quasiment tous les goudrons à 900°C pour un temps de séjour de 1 s. Pour Delgado et al. [140], on atteint des conversions de 0,99 en présence de dolomite. Le craquage catalytique permet donc d'atteindre des teneurs en goudrons plus faibles qu'en craquage thermique pur. Cependant, le lavage des gaz est actuellement le seul procédé de purification qui permette d'atteindre des concentrations proches de celles requises pour l'utilisation de gaz sur des turbines ou comme gaz de synthèse (une fois le méthane éliminé et le rapport H_2/CO ajusté). Le procédé OLGA [173] permet d'obtenir un gaz conforme aux normes requises pour être envoyé sur des turbines. Le procédé de lavage de Güssing [134] permet d'atteindre des teneurs de 10 à 40 mg Nm^{-3} en goudrons.

Ainsi, pour diminuer la teneur en goudrons il serait envisageable de coupler différents procédés :

- Un craquage thermique suivi d'un lavage des gaz. Le craquage thermique en aval du réacteur de conversion de la biomasse permet d'augmenter la conversion des vapeurs en gaz,

et donc le rendement global du procédé de valorisation de la biomasse. En effet, un lavage direct des gaz élimine définitivement cette source potentielle de production de gaz (sauf si l'huile de lavage utilisée est recyclée dans le gazogène). Le lavage permet d'atteindre les spécificités des appareils en aval du procédé. Cependant, l'efficacité énergétique globale du procédé diminue. En effet, le lavage nécessite de baisser considérablement la température du gaz alors que les opérations unitaires avales requièrent des températures plus élevées (turbines plus efficaces à haute température, synthèses chimiques vers 200-300°C).

- Un craquage thermique suivi d'un craquage et/ou reformage catalytique. Le craquage thermique permet de diminuer la concentration en goudrons dans le gaz à épurer. On améliore ainsi le rendement du réacteur catalytique (désactivation ralentie). Néanmoins, il s'agit de trouver un compromis entre un taux de conversion élevé et une composition finale du gaz riche en composés réfractaires (vapeurs III) qui sont difficilement convertibles, même en présence de catalyseurs. Il faudrait donc que le réacteur de craquage thermique produise peu de vapeurs tertiaires (d'où l'importance des optimums T-τ déterminés pour le schéma réactionnel d'Evans et Milne [85]), en effet les vapeurs II seraient assez bien craquées catalytiquement [84].

Perspectives

- *Influence de la vitesse de chauffage de la biomasse dans le RP.*

D'après l'étude bibliographique, la quantité et la nature des vapeurs de pyrolyse dépend du procédé de conversion de la biomasse mis en œuvre. Nous avons travaillé avec une température du gaz vecteur de 540°C ; la biomasse est introduite dans le réacteur de pyrolyse une fois cette température atteinte ; sa vitesse de chauffe initiale est intermédiaire entre la thermogravimétrie (quelques K min^{-1}) et la pyrolyse rapide (1000 K s^{-1}). Ainsi, le jus pyroligneux mentionné par les expérimentateurs de pyrolyse lente est très riche en vapeurs tertiaires d'où l'appellation goudrons qui leur est souvent attribuée. De même, les procédés de pyrolyse rapide produisent principalement des composés primaires non maturés. Il s'agirait d'étudier l'influence des conditions de pyrolyse (c'est-à-dire de la nature des vapeurs formées par pyrolyse) sur les produits de craquage issus du RPAA. On exprimerait les résultats en fonction des 4 paramètres : température dans le RP, vitesse de chauffe, température et temps de séjour dans le RPAA.

- *Les aérosols : origine et craquage.*

Les réactions primaires de décomposition pyrolytique de la biomasse libèrent des aérosols. Au sein du réacteur, on est donc en présence de vapeurs condensables sous forme gazeuse, mais aussi sous forme de gouttelettes. Leur composition et concentration respectives sont difficilement quantifiables. Ainsi, les cinétiques de craquage thermique de ces gouttelettes sont certainement différentes de celles des vapeurs gazeuses. Il s'agirait de réaliser un dispositif permettant de produire exclusivement des aérosols de vapeurs de pyrolyse (en minimisant la fraction évaporée qui se retrouverait sous forme vapeur) et d'en étudier le craquage thermique. A noter également la difficulté de distinguer ces aérosols de ceux produits par recondensation des vapeurs en phase gazeuse.

- *Influence du temps de séjour sur la conversion des vapeurs de pyrolyse.*

Les schémas réactionnels (modèle de deux réactions en parallèle, modèle de maturation) qui nous ont permis de rendre de compte des rendements en sortie de RPAA devront être confrontés à des études à temps de séjour plus élevé. Limitée par les conditions garantissant une agitation satisfaisante du RPAA, notre plage d'étude est réduite entre 0,1 et 1 s

(idéalement 0,1 à 0,6 s). Un RPAA plus volumineux ou alors un réacteur piston dont on contrôlerait et connaîtrait bien la température devrait permettre de travailler jusqu'à 3-5 s (facteur 10 par rapport aux expériences rapportées dans cette étude). Pour de telles valeurs, les vapeurs tertiaires seront certainement dominantes.

- *Influence de l'ajout d'un composé réactif sur la conversion des vapeurs de pyrolyse.*

Nos travaux se sont déroulés essentiellement sous atmosphère inerte. L'ajout de vapeur d'eau a permis d'augmenter légèrement le rendement en gaz. Il s'agirait d'étudier le craquage des vapeurs en présence d'autres espèces réactives (air, O_2, H_2, …).

- *Détermination systématique de la composition des vapeurs.*

Il serait aussi intéressant d'avoir accès, après chaque expérience de pyrolyse et de craquage, à la composition des vapeurs condensables en terme de distribution des masses molaires et/ou de composition élémentaire C, H, O. Il faut pour cela mettre au point un procédé d'extraction (non destructif) des huiles condensées dans les pièges froids et les cartouches en aval des réacteurs. En s'appuyant sur ce qui a été développé pour les coupes pétrolières et les polymères, il s'agira de choisir les colonnes de séparation, les solvants et des méthodes d'analyses adaptés à une telle étude pour confectionner des banques de données. Dans notre étude, ce manque d'information concernant la nature chimique des vapeurs condensables permettant une ébauche de classification est indéniable. Elle aurait permis de mieux affiner voire de choisir un modèle de craquage-maturation en connaissant pour chaque couple (T, τ) étudié, la proportion de chaque famille de vapeurs dans la fraction de vapeurs non convertie. Nous avons donc raisonné en terme de masse de vapeurs converties globalement (« gravimetric tars »).

- *Vaporisation et craquage de vapeurs des slurries huiles de pyrolyse-charbon.*

Dans des approches où l'on envisage de gazéifier les slurries huiles-charbon produits par pyrolyse, l'étude de la vaporisation puis du craquage d'huiles issues d'un tel mélange devra aussi être menée. Ces huiles ont une qualité et une composition variable dans le temps [67], le charbon a-t-il un effet de stabilisant ou alors favorise-t-il les réactions de décomposition des vapeurs ?

Néanmoins tout est jeu d'optimisation pour déterminer les meilleures conditions opératoires pour un procédé donné. En fonction de l'utilisation finale du gaz (ou dans certains cas des huiles de pyrolyse), et des spécifications requises (teneur en impuretés - principalement goudrons et suies - composition chimique en gaz permanents), il s'agit de choisir une filière de production (réacteur de conversion de la biomasse, procédés d'épuration) et une biomasse adaptée. L'obtention de lois plus générales de combinaison sur le comportement thermique de la biomasse (à partir de sa composition en cellulose, lignine et hémicellulose) et de ces huiles de pyrolyse devrait permettre d'approcher ces objectifs.

Nomenclature

A, A' facteurs correctifs

A_1, A_2, A_3 constantes

B bilan de matière

Bi_{th} nombre de Biot thermique

C_P capacité calorifique massique moyenne à pression constante (J kg^{-1} K^{-1})

C_P^0 capacité calorifique massique moyenne à pression constante du mélange réactionnel dans les conditions d'entrée (J kg^{-1} K^{-1})

C_V capacité calorifique massique moyenne à volume contant (J kg^{-1} K^{-1})

C_V^0 concentration en vapeurs à l'entrée du RPAA (mol m^{-3})

$C_{V,i}^0$ concentration en vapeurs à l'entrée du RPAA pour l'expérience i (mol m^{-3})

C_V^S concentration en vapeurs à la sortie du RPAA (mol m^{-3})

$C_{V,i}^S$ concentration en vapeurs à la sortie du RPAA pour l'expérience i (mol m^{-3})

$C_V^{S,TPN}$ concentration en vapeurs à la sortie dans des conditions TPN (mol m^{-3})

d diamètre de la tuyère (4×10^{-4} m)

D_P diamètre de la particule (m)

d_{RP} diamètre du réacteur tubulaire le pyrolyse (m)

$d_{T\text{-}T}$ distance entre deux tuyères le long de l'axe du jet (m)

D_T diamètre du réacteur tubulaire (m)

$D_{vap\text{-}gaz}$ coefficient de diffusion des vapeurs dans le gaz (m^2 s^{-1})

E_a énergie d'activation (J mol^{-1} K^{-1})

E_a' estimateur de E_a (J mol^{-1} K^{-1})

E_{ai} énergie d'activation de la réaction i (J mol^{-1} K^{-1})

f_i fraction massique du produit i

f_j^m fraction massique de l'espèce j dans le gaz injecté dans la colonne d'analyse

$f_j^{'mol}$ fraction molaire effective de l'espèce j (hors argon)

f_j^v fraction volumique de l'espèce j dans le gaz injecté dans la colonne d'analyse

F_{H2O} débit molaire d'eau entraîné en sortie du saturateur (mol s^{-1})

F_G^0 flux molaire de gaz en entrée du RPAA (mol s^{-1})

F_G^S flux molaire de gaz en sortie du RPAA (mol s^{-1})

F_j^S flux molaire de vapeurs condensables de type j (I, II ou III) en sortie du RPAA (mol s^{-1})

F_V^0 flux molaire de vapeurs condensables en entrée du RPAA (mol s^{-1})

F_V^S flux molaire total de vapeurs condensables en sortie du RPAA (mol s^{-1})

H fonction de Heaviside

h coefficient de transfert de chaleur par convection entre le gaz et la paroi du réacteur ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)

h_s coefficient de transfert de chaleur par convection entre le gaz et la particule solide ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)

J critère d'optimisation

k constante de vitesse (en s^{-1} pour les réactions du 1er ordre)

k_i constante de vitesse de la réaction i (en s^{-1} pour les réactions du 1er ordre) ou constante de vitesse de l'expérience i (lors de l'étude statistique)

k_0 facteur pré-exponentiel (en s^{-1} pour les réactions du 1er ordre)

k_0' estimateur de k_0 (en s^{-1} pour les réactions du 1er ordre)

$k_{0,i}$ facteur pré-exponentiel de la réaction i (en s^{-1} pour les réactions du 1er ordre)

k_{app} constante de vitesse de craquage hétérogène apparente ($m\ s^{-1}$)

k_H constante de vitesse de craquage hétérogène ($m\ s^{-1}$)

K_g conductance de transfert à la paroi du RPAA ($m\ s^{-1}$)

l longueur du réacteur tubulaire (m)

L hauteur du RPAA (m)

L_{RP} longueur du réacteur de pyrolyse (m)

m_{Ar}^{inj} masse d'argon injectée dans la colonne d'analyse (kg)

m_B masse de biomasse placée dans la cuillère du RP (kg)

m_{Char} masse de charbon dans la cuillère du RP après une expérience de pyrolyse (kg)

m_{eau} masse d'eau introduite dans le RPAA (kg)

m_{gaz} masse de gaz (kg)

m_G^0 masse de gaz en sortie du RP (kg)

m_G^S masse de gaz en sortie du RPAA (kg)

$\dot{M}_G^0$ débit massique des gaz en entrée du réacteur de craquage ($kg\ s^{-1}$)

$\dot{M}_G^S$ débit massique des gaz en sortie du réacteur de craquage ($kg\ s^{-1}$)

$\dot{M}_{G,expi}^0$ flux molaire de gaz en entrée du RPAA pour l'expérience i ($mol\ s^{-1}$)

$\dot{M}_{G,modi}^S$ flux molaire de gaz en sortie du RPAA calculé à partir du modèle ($mol\ s^{-1}$)

m_{gaz}^{inj} masse totale de gaz injectée dans la colonne d'analyse (kg)

m_j^{inj} masse d'espèce j injectée dans la colonne d'analyse (kg)

$\dot{M}_j^S$ débit massique de vapeurs de type j en sortie du réacteur de craquage ($kg\ s^{-1}$)

$\dot{M}_{RP}$ débit massique de gaz vecteur dans le réacteur de pyrolyse ($kg\ s^{-1}$)

$\dot{M}_{tot}$ débit massique total de vapeurs condensables et gaz entrant dans le réacteur ($kg\ s^{-1}$)

$\dot{M}_{V,expi}^0$ flux molaire de vapeurs en entrée du RPAA pour l'expérience i ($mol\ s^{-1}$)

m_V^0 masse de vapeurs condensables (piégées dans les serpentins et dans les cartouches) en sortie du RP (kg)

m_V^S masse de vapeurs en sortie du RPAA (kg)

$\dot{M}_V^0$ débit massique de vapeurs condensables en entrée du RPAA (kg s^{-1})

$\dot{M}_V^S$ débit massique de vapeurs condensables en sortie du RPAA (kg s^{-1})

$\tilde{M}_j$ masse molaire du composé j (kg mol^{-1})

$\tilde{M}_{gaz}$ masse molaire moyenne des gaz produits dans le RPAA(kg mol^{-1})

$\tilde{M}_{gaz}^0$ masse molaire moyenne des gaz entrant dans le RPAA (kg mol^{-1})

$\tilde{M}_{gaz}^S$ masse molaire moyenne des gaz sortant du RPAA (kg mol^{-1})

$\tilde{M}_{vap}^0$ masse molaire moyenne des vapeurs condensables entrant dans le RPAA (kg mol^{-1})

$\tilde{M}_{vap}^S$ masse molaire moyenne des vapeurs condensables sortant du RPAA (kg mol^{-1})

$\tilde{M}_{vap}$ masse molaire des vapeurs condensables (kg mol^{-1})

N nombre d'expériences

n ordre de la réaction

n_j nombre d'atome de l'espèce j

$n_{j,i}$ nombre d'atome de l'espèce j dans le gaz i

Nu nombre de Nusselt

p pression (Pa)

P périmètre de la section droite du réacteur tubulaire d'aire Ω (m)

P_{atm} pression atmosphérique (Pa)

Pe critère de Peclet

P^{sat} pression de vapeur saturante d'eau dans le saturateur (Pa)

Pr nombre de Prandlt

Q_e débit total TPN de la charge à traiter (m^3 s^{-1})

Q_{Ar}^m débit massique d'argon en sortie du réacteur à la température T_0 (m^3 s^{-1})

Q_{gaz}^m débit massique de gaz produit au cours de la réaction à la température T_0 (m^3 s^{-1})

Q_0 débit au débouché d'une tuyère à la température T (m^3 s^{-1})

Q_{RP} débit de gaz vecteur dans le RP (m^3 s^{-1})

Q_{RPA} débit d'agitation du RPAA à la température T (m^3 s^{-1})

Q débit total de gaz vecteur en entrée du RPAA à la température T (m^3 s^{-1})

Q_{TPN} débit total de gaz vecteur en entrée du RPAA dans les conditions normales (m^3 s^{-1})

Q_x débit de gaz à une distance x de la tuyère le long de l'axe à la température T (m^3 s^{-1})

Q_V débit volumique de gaz dans le réacteur tubulaire à la température T_g (m^3 s^{-1})

r, R_{RPA} rayon du RPAA cylindrique (m)

R constante des gaz parfaits (R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1})

R_{eq} rayon de sphère équivalente de même volume que le RPAA cylindrique (m)

Re nombre de Reynolds

Re_{lim} nombre de Reynolds limite

Re_T nombre de Reynolds de tuyère

Re_x nombre de Reynolds de jet en x

s variable de Laplace ou écart type de la variable statistique étudiée

S surface apparente entre le garnissage et la phase gazeuse dans le RPAA (m^2)

S_0 surface interne du RPAA (m^2)

Sc nombre de Schmidt

Sh nombre de Sherwood

t temps (s)

t_f temps de l'expérience (s)

t_m temps mis par une molécule issue d'une tuyère pour atteindre la tuyère suivante (s)

t_R temps de réaction (s)

t_{vap} temps de vaporisation d'une gouttelette (s)

$t_{\alpha,\upsilon}$ valeur de la distribution de Student

$1/\overline{T}$ moyenne de l'inverse des températures (K^{-1})

T_0 température de référence (K)

T, T_{craq} température de craquage (°C ou K)

T_e température d'entrée dans le réacteur de craquage (K)

T_f température du four dans lequel est placé le réacteur tubulaire (K)

T_g température du gaz dans le réacteur de craquage (K)

T_i température de l'expérience i (K)

T_P température de la paroi du réacteur de craquage (K)

T_{RP} température du gaz vecteur en bout du réacteur de pyrolyse (°C ou K)

T^{sat} température dans le saturateur (K)

T_x température mesurée à la position x dans le RPAA (°C ou K)

u_{son} vitesse du son à la température du RPAA (m s^{-1})

u_0 vitesse du jet au débouché d'une tuyère à la température T (m s^{-1})

u_{RP} vitesse d'entrée dans le RPAA des produits issus du RP à la température T_{RP} (m s^{-1})

u_x vitesse à une distance x d'une tuyère le long de l'axe du jet à la température T (m s^{-1})

v_{Ar}^{inj} volume d'argon injecté dans la colonne d'analyse (m^3)

v_{gaz}^{inj} volume de gaz injecté dans la colonne d'analyse (m^3)

v_j^{inj} volume de l'espèce j injecté dans la colonne d'analyse (m^3)

v_m volume molaire des gaz à 20°C, à la pression atmosphérique (m^3 mol^{-1})

V_{RPA} volume du RPAA de craquage (m^3)

$V_{seringue}$ volume de la seringue (m^3)

V_T volume occupé par les tiges constitutives des tuyères (m^3)

x position du thermocouple dans le RPAA (cm) ou distance à la tuyère le long de l'axe du jet (m)

X taux de conversion des vapeurs en gaz dans le RPAA ou grandeur statistique d'étude

X_i valeur de la grandeur statistique d'étude pour la réaction i

$\overline{X}$ moyenne de la grandeur statistique X

$X_{reg.\ perm}$ taux de conversion massique des vapeurs en gaz en régime permanent

$X_{reg.\ trans}$ taux de conversion massique des vapeurs en gaz en régime transitoire

Y_{Char} rendement massique en charbon

Y' rendement en gaz selon le schéma réactionnel d'Antal

Y'' rendement en gaz selon le schéma réactionnel d'Evans et Milne

Y'_{lim} valeur limite de Y' à grand temps de séjour

Y''_{lim} valeur limite de Y'' à grand temps de séjour

Y_V^0 rendement massique en vapeurs condensables en sortie du RP

Y_V^S rendement massique en vapeurs en sortie de l'installation (RP+RPAA)

Y_G rendement molaire en gaz en sortie du RPAA (en terme de gaz net produit)

Y_G^0 rendement massique en gaz en sortie du RP

Y_G^S rendement massique en gaz en sortie de l'installation (RP+RPAA)

y_j fraction massique du composé j

$y_{j,expi}$ fraction massique du composé j en sortie du réacteur pour l'expérience i (mol s^{-1})

$y_{j,modi}$ fraction massique du composé j en sortie du réacteur prédite par le modèle (mol s^{-1})

y_0 fraction massique d'aérosols dans le mélange entrant dans le craqueur

z abscisse le long de l'axe du réacteur tubulaire (m)

Lettres grecques :

α, β coefficients stoechiométriques

β demi-angle du cône du jet issu d'une tuyère

δ, γ, κ constantes

δ_0 diamètre d'une gouttelette d'aérosol

ΔH_i enthalpie de la réaction i(J kg^{-1})

$\Delta_R H$ enthalpie de réaction (J kg^{-1})

Δx erreur sur la grandeur x (J kg^{-1})

ε émissivité de la paroi du réacteur de craquage

λ conductivité thermique du gaz à la température du réacteur (W m^{-1} K^{-1})

λ_P conductivité thermique de la particule (W m^{-1} K^{-1})

ρ, ρ_{gaz} masse volumique du gaz à la température du réacteur (kg m^{-3})

ρ_{liq} masse volumique d'une gouttelette à la température du réacteur (kg m^{-3})

μ viscosité dynamique du gaz à la température du réacteur (Pa s)

ν_j constante tabulée pour le composé j

σ constante de Stefan Boltzmann ($5{,}672\times10^{-8}$ W m^{-2} K^{-4})

ω_i pondération pour l'expérience i

Ω aire de la section droite du réacteur tubulaire (m^2)

τ temps de séjour moyen de la phase gaz dans le réacteur calculé à T (s)

τ_i temps de séjour moyen de la phase gaz dans le réacteur pour l'expérience i calculé à T (s)

χ_{gaz} fraction massique de gaz produit au cours de la réaction par rapport au gaz vecteur

Indices

i	numéro de l'expérience ou de la réaction
j	type de vapeurs
G	la grandeur se réfère aux gaz
lim	désigne la valeur limite de la grandeur
mod	la grandeur se réfère au modèle
exp	la grandeur a été déterminée expérimentalement
V	la grandeur se réfère aux vapeurs condensables
Ar	la grandeur se réfère à l'argon

Exposants

0	la grandeur se réfère à l'entrée du réacteur
S	la grandeur se réfère à la sortie du réacteur

Glossaire

HC	hydrocarbures
RP	réacteur de pyrolyse
RPA	réacteur parfaitement agité
RPAA	réacteur parfaitement auto-agité
VapI	vapeurs primaires
VapII	vapeurs secondaires
VapIII	vapeurs tertiaires

Bibliographie

1. Dumon R, Gélus M. **Valorisation chimique du bois**. Masson ed. Paris; 1982.
2. Kilzer FJ, Broido A. **Speculation on the nature of cellulose pyrolysis**. *Pyrodynamics* 1965,2:151-163.
3. Bradbury AGW, Sakai Y, Shafizadeh F. **A kinetic model for pyrolysis of cellulose**. *J. Appl. Polymer Science* 1979,23:3271-3280.
4. Boutin O, Ferrer M, Lédé J. **Radiant flash pyrolysis of cellulose--Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1998,47:13-31.
5. Lédé J, Diebold JP, Peacocke GVC, Piskorz J. **The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials**. In: *Fast pyrolysis of biomass : A handbook*. Edited by Bridgwater AV. Newbury: CPL Press; 2002:51-65.
6. Piskorz J, Radlein D, Scott DS. **On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1986,9:121-137.
7. Diebold JP. **A unified, global model for the pyrolysis of cellulose**. *Biomass and Bioenergy* 1994,7:75-85.
8. Varhegyi G, Jakab E, Antal J, Michael J. **Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True?** *Energy & Fuels* 1994,8:1345-1352.
9. Antal J, Michael J., Varhegyi G. **Cellulose Pyrolysis Kinetics : The Current State of Knowledge**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995,34:703-717.
10. Antal MJ, Varhegyi G. **Cellulose Pyrolysis Kinetics : Revisited**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998,37:1267-1275.
11. Di Blasi C. **Numerical simulation of cellulose pyrolysis**. *Biomass and Bioenergy* 1994,7:87-98.
12. Di Blasi C, Russo G. **Modeling of Transport Phenomena and Kinetics of Biomass Pyrolysis**. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV. New York: Blackie Academic and Professional; 1994:906-921.
13. Di Blasi C. **Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation**. *Chem. Eng. Sci.* 1996,51:1121-1132.
14. Di Blasi C. **Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1998,47:43-64.
15. Di Blasi C. **Modeling Intra- and Extra-Particle Processes of Wood Fast Pyrolysis**. *AIChE Journal* 2002,48:2386-2397.
16. Gronli MG, Melaaen MC. **Mathematical model for wood pyrolysis-comparison of experimental measurements with model predictions**. *Energy & Fuels* 2000,14:791-800.
17. Thurner F, Mann U. **Kinetic investigation of wood pyrolysis**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981,20:482-488.
18. Boutin O, Ferrer M, Lédé J. **Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation: experiments and modelling**. *Chem. Eng. Sci.* 2002,57:15-25.
19. Lédé J, Blanchard F, Boutin O. **Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions**. *Fuel* 2002,81:1269-1279.
20. Wooten JB, Seeman JI, Hajaligol MR. **Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by 13C CPMAS NMR. A new mechanistic model**. *Energy & Fuels* 2004,18:1-15.
21. Luo Z, Wang S, Liao Y, Cen K. **Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004,43:5605-5610.

22. Lédé J, Panagopoulos J, Li HZ, Villermaux J. **Fast pyrolysis of wood: direct measurement and study of ablation rate**. *Fuel* 1985,64:1514-1520.
23. Lédé J, Li HZ, Villermaux J, Martin H. **Fusion-like behaviour of wood pyrolysis**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1987,10:291-308.
24. Lédé J. **Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization. Application to the fast pyrolysis of biomass**. *Biomass and Bioenergy* 1994,7:49-60.
25. Martin H, Lédé J, Li HZ, Villermaux J, Moyne C, Degiovanni A. **Ablative melting of a solid cylinder perpendicularly pressed against a heated wall**. *Int. J. Heat and Mass Transfer* 1986,29:1407-1415.
26. Boroson ML, Howard JB, Longwell JP, Petres WA. **Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces**. *Energy & Fuels* 1989,3:735-740.
27. Broust F. **Le cyclone : un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et a la pyroliquéfaction de la biomasse.** Nancy: LSGC-CNRS. Thèse INPL; 2003.
28. Hopkins MW, Antal MJ. **Radiant Flash Pyrolysis of Biomass Using a Xenon Flashtube**. *J. Appl. Polymer Science* 1984,29:2163-2175.
29. Baumlin S, Broust F, Bazer-Bachi F, Bourdeaux T, Herbinet O, Ndiaye FT, Ferrer M, Lédé J. **Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis**. *Int. J. Hydrogen Energy* 2006,31:2179-2192.
30. Diebold JP. **The Cracking Kinetics of Depolymerized Biomass Vapours in a Continuous Reactor** [T-3007]. Golden, Colorado: Colorado School of Mines; 1985.
31. Graham RG, Bergougnou MA, Freel BA. **The kinetics of vapour-phase cellulose fast pyrolysis reactions**. *Biomass and Bioenergy* 1994,7:33-47.
32. Shafizadeh F. **Introduction to pyrolysis of biomass**. In: *Specialists workshop on fast pyrolysis of biomass*. Copper Moutain, Colorado, Solar Energy Research Institute, USA; 1980:79-103.
33. Koufopanos C, Maschio G, Lucchesi A. **Kinetic Modelling of the Pyrolysis of Biomass and Biomass Components**. *Can. J. Chem. Eng.* 1989,67:75-84.
34. Nunn TR, Howard JB, Longwell JP, Peters AW. **Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985,24:844-852.
35. Caballero JA, Font R, Marcilla A, Conesa JA. **New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995,34:806-812.
36. Ward SM, Braslaw J. **Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum**. *Combustion and Flame* 1985,61:261-269.
37. Chan W-CR, Kelbon M, Krieger BB. **Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle**. *Fuel* 1985,64:1505-1513.
38. Mok WS-L, Antal J, Michael J. **Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis**. *Thermochimica Acta* 1983,68:165-186.
39. Curtis LJ, Miller DJ. **Transport model with radiative heat transfer for rapid cellulose pyrolysis**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988,27:1775-1783.
40. Daugaard DE, Brown RC. **Enthalpy of Pyrolysis for several types of Biomass**. *Energy & Fuels* 2003,17:934-939.
41. Svenson J, Pettersson JBC, Davidsson KO. **Fast pyrolysis of the main components of birch wood**. *Combust. Sci. and Tech.* 2004,176:977-990.

42. Miller RS, Bellan J. **A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics**. *Combust. Sci. and Tech.* 1997,126:97-137.
43. Miller RS, Bellan J. **Analysis of Reaction Products and Conversion Time in the Pyrolysis of Cellulose and Wood Particles**. *Combust. Sci. and Tech.* 1996,119:331-373.
44. Manya JJ, Velo E, Puigjaner L. **Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parall-reactions model**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003,42:434-441.
45. Muller-Hagedorn M, Bockhorn H, Krebs L, Muller U. **A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003,68-69:231-249.
46. Ndiaye FT, Broust F, Baumlin S, Ferrer M, Lédé J. **Fast pyrolysis in a cyclone reactor: experiments and modelling**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:717-720.
47. Di Blasi C, Branca C. **Kinetics of primary products formation from wood pyrolysis**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001,40:5547-5556.
48. Lédé J. **The cyclone: a multifunctional reactor for fast pyrolysis of biomass**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000,39:893-903.
49. Antal J, Michael J., Mok WS-L, Varhegyi G, Szekely T. **Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass**. *Energy & Fuels* 1990,4:221.
50. Antal MJ, Croiset E, Dai XY, DeAlmeida C, Mok WS-L, Norberg N. **High-Yield Biomass Charcoal**. *Energy & Fuels* 1996,10:652-658.
51. Demirbas A. **Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004,72:243-248.
52. Bridgwater AV, Meier D, Radlein D. **An overview of fast pyrolysis of biomass**. *Organic Geochemistry* 1999,30:1479-1493.
53. Scott DS, Piskorz J. **The flash pyrolysis of Aspen-poplar wood**. *Can. J. Chem. Eng.* 1982,60:666-674.
54. Broust F, Ferrer M, Lédé J. **Fast pyrolysis of biomass in a cyclone reactor for the production of either liquids or gases.** In: *12th European Biomass Conference*. Amsterdam, NL: ETA-Florence and WIP-Munich; 2002:545-548.
55. Broust F, Ferrer M, Lédé J. **Fast pyrolysis of biomass in a multifunctional cyclone reactor**. In: *AIChE Annual Meeting*. Indianapolis, USA; 2002:61-64.
56. Bridgwater AV, Czernik S, Piskorz J. **The status of biomass fast pyrolysis**. In: *Fast pyrolysis of biomass : A handbook*. Edited by Bridgwater AV. Newbury: CPL Press; 2002:1-22.
57. Bridgwater AV. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**. *Chem. Eng. J.* 2003,91:87-102.
58. Bridgwater AV, Peacocke GVC. **Fast pyrolysis processes for biomass**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2000,4:1-73.
59. Diebold J. **Ablative pyrolysis of macroparticles of biomass**. In: *Specialists workshop on fast pyrolysis of biomass*. Copper Moutain, Colorado, Solar Energy Research Institute, USA; 1980:237-251.
60. Meier D, Schoell S, Klaubert H. **New ablative pyrolyser in operation in Germany**. *Pyne* 2004,17.
61. Bramer EA, Holthuis MR, Brem G. **Development of a cyclonic reactor with internal particle filter for the flash pyrolysis of biomass**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:963-966.

62. Wagenaar BM, Prins W, van Swaaij WPM. **Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification**. *Chem. Eng. Sci.* 1994,49:5109-5126.
63. Prins W, Wagenaar BM. **Review of the Rotating Cone Technology for Fast Pyrolysis of Biomass**. In: *Biomass Gasification and Pyrolysis. State of the Art and Future Prospects*. Edited by Bridgwater MKaAV. Newbury (UK): CPL Press; 1997:316-326.
64. Heinrich E, Weirich F. **A twin screw mixer for fast pyrolysis of biomass**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:982-985.
65. Meier D, Jessussek G, Radtke S. **Chemical stability of wood fast pyrolysis liquids**. In: *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. Edited by Bridgwater AV. Newbury, UK: CPL press; 2003:221-228.
66. Oasmaa A, Kuoppala ET, Solantausta Y. **Fast pyrolysis of forest residue. 2. Physicochemical composition of product liquid**. *Energy & Fuels* 2003,17:433-443.
67. Oasmaa A, Kuoppala ET. **Fast pyrolysis of forest residue. 3. Storage stability of liquid fuel**. *Energy & Fuels* 2003,17:1075-1084.
68. Blin J, Girard P, Bridgwater AV, Meier D. **An assessment of bio-oil toxicity for safe handling and transportation : toxicological & ecotoxicological tests**. In: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. Newbury, UK: CPL Press; 2006:1511-1525.
69. Blin J, Volle G, Maghnaoui N, Girard P. **Biodegradability of fast pyrolysis oils**. In: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. Newbury, UK: CPL Press; 2006:1627-1648.
70. Raffelt K, Heinrich E, Stahl R, Steinhardt J, Weirich F, Koegel A. **Stable slurries from biomass pyrolysis products for entertained flow gasification**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:914-917.
71. Heinrich E, Raffelt K, Stahl R, Weirich F. **Clean syngas from bio-oil/char slurries**. In: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. Newbury, UK: CPL Press; 2006:1565-1579.
72. Babu SP, Hofbauer H. **Overview of gasification**. In: *Science in thermal and chemical biomass conversion*. Victoria, Vancouver Island, BC, Canada: Oral communication; 2004.
73. Knoef HAM. **Overview of small scale biomass gasification**. In: *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. Edited by Bridgwater AV. Newbury, UK: CPL press; 2003:315-324.
74. Maniatis K. **Progress in Biomass Gasification**. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. London, UK: Blackie Academic & Professional; 1997:1-31.
75. Nussbaumer T. **Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamantals, Technologies, and Primary measures for Emission Reduction**. *Energy & Fuels* 2003,17:1510-1521.
76. Nussbaumer T, Hustad JE. **Overview of biomass combustion**. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. London, UK: Blackie Academic & Professional; 1997:1229-1243.
77. Reed TB, Gaur S. **Survey of biomass gasification - 1998**. Golden, Co., USA: National Renewable Energy Laboratory. Biomass Energy Foundation, Inc.; 1998.
78. Brown MD, Baker EG, Mudge LK. **Evaluation of processes for removal of particulates, tars, and oils from biomass gasifier product gases**. In: *Energy from biomass and wastes X*. Edited by Klass DL. London: Elsevier; 1986:655-676.

79. Brage C, Yu Q, Sjostrom K. **Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor**. *Fuel* 1996,75:213-219.
80. Aristoff E. **Low temperature tar**. In: *Chemistry of Coal Utilization*. Edited by Wiley. New-York, USA; 1981:983-1002.
81. McNeil D. **High temperature coal tar**. In: *Chemistry of Coal Utilization*. Edited by Wiley. New-York, USA; 1981:1003-1083.
82. Evans RJ, Milne T. **Molecular characterization of the pyrolysis of biomass: I. Fundamentals**. *Energy & Fuels* 1987,1:123-137.
83. Evans RJ, Milne T. **Molecular characterization of the pyrolysis of biomass: II. Application**. *Energy & Fuels* 1987,1:311-319.
84. Evans RJ, Milne T. **Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass**. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. London, UK: Blackie Academic & Professional; 1997:803-816.
85. Milne T, Evans B, Abatzoglou N. **Biomass gasifiers "tars": their nature, formation and conversion**. In. Golden, Co., USA: National Renewable Energy Laboratory; 1998:NREL/TP-570-25357.
86. Morf P, Hasler P, Hugener M, Nussbaumer T. **Characterization of Products from Biomass Tar Conversion**. In: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV. London, UK.: Blackwell Science; 2001:150-161.
87. van Paasen SVB, Kiel JHA. **Tar formation in fluidised-bed gasification - impact of gasifier operating conditions**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:952-955.
88. van Paasen SVB, Bergman PCA, Neeft JPA, Kiel JHA. **Primary measures for tar reduction. Reduce the problem at the sources.** In: *12th European Biomass Conference*. Amsterdam, NL: ETA-Florence and WIP-Munich; 2002:597-599.
89. Sharma RK, Hajaligol MR. **Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003,66:123-144.
90. McGrath T, Sharma R, Hajaligol M. **An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials**. *Fuel* 2001,80:1787-1797.
91. McGrath TE, Chan WG, Hajaligol MR. **Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003,66:51-70.
92. Morf P, Hasler P, Nussbaumer T. **Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips**. *Fuel* 2002,81:843-853.
93. Rath J, Staudinger G. **Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood**. *Fuel* 2001,80:1379-1389.
94. Boroson ML, Howard JB, Longwell JP, Peters WA. **Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars**. *AIChE Journal* 1989,35:120-128.
95. Hellgren R, Lindblom M, Andersson L, Bjerle I. **High-temperature pyrolysis of biomass**. *Energy from Biomass and Waste* 1991,15:877-894.
96. Houben MP, Verschuur K, De Lange HJ, Neeft JPA, Daey-Ouwens K. **An analysis and experimental investigation of the cracking and polymerisation of tar**. In: *12th European Biomass Conference*. Amsterdam, NL: ETA-Florence, WIP-Munich; 2002:581-584.

97. Jess A. **Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels**. *Fuel* 1996,75:1441-1448.
98. Herguido J, Corella J, Gonzalez-Saiz J. **Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at small pilot scale. Effect of the type of feedstock.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992,31:1274-1282.
99. Gil J, Corella J, Aznar MP, Caballero MA. **Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution**. *Biomass and Bioenergy* 1999,17:389-403.
100. Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I, Cabrita I. **The study of reactions influencing the biomass steam gasification process**. *Fuel* 2003,82:835-842.
101. Panigrahi S, Dalai AK, Chaudhari ST, Bakhshi NN. **Synthesis gas production from steam gasification of biomass-derived oil**. *Energy & Fuels* 2003,17:637-642.
102. Lv P, Chang J, Xiong Z, Huang H, Wu C, Chen Y, Zhu J. **Biomass air-steam gasification in a fluidized bed to produce hydrogen-rich gas**. *Energy & Fuels* 2003,17:677-682.
103. Elliott DC. **Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolyis oil**. In: *Pyrolysis oils from biomass*. Edited by Soltes J, Milne TA. Denver: American Chemical Society; 1987.
104. Bridgwater AV. **The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation**. *Fuel* 1995,74:631-653.
105. Kleinhappl M. **Gascleaning in biomass gasification plants**. In: *12th European Biomass Conference*. Amsterdam, NL: ETA-Florence, WIP-Munich; 2002:461-464.
106. Aigner M. **LCV gas-turbines requiements, status, results**. Espoo, Finland: Ananlysis and Coordination of the activities concerning gasification of biomass (AIR3-CT94-2284); 1996.
107. Bain RL. **Biomass fuel cell testing**. Golden, Co., USA: National Renewable Energy Laboratory. BP712130; 1997.
108. Graham RG, Bain RL. **Biomass gasification: hot-gas clean-up**: International Agency, Biomass Gasification Working Group; 1993.
109. Stevens D. **Hot gas conditioning : recent progress with larger-scale biomass gasification systems**. Golden, Co., USA: National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-29952; 2001.
110. Stahlberg P, Lappi M, Kurkela E, Simell P, Oesch P, Nieminen M. **Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifiers**. Espoo, Finland: VTT Technical Research Center of Finland, Research note 1903; 1998.
111. Neeft JPA, Knoef HAM, Zielke U, Sjöström K, Hasler P, Simell P, Dorrington MA, Abatzoglou N, Deutsch S, Greil C, Buffinga GJ, Brage C, Suomalainen M. **Guideline for sampling and analysis tar and particles in biomass producer gas**. *Energy project EEN5-1999-00507, prepared for the European Commission* 2002.
112. Coda B, Zielke U, Suomalainen M, Knoef HAM, Good J, Liliedahl T, Unger C, Ventress L, Neeft JPA, v.d. Hoek HW, Kiel JHA. **Tar measurement standard: a joint effort fot the standardisation of a method for measurement of tars and particulates in biomass producer gases**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:793-796.
113. Brage C, Yu Q, Chen G, Sjostrom K. **Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation**. *Fuel* 1997,76:137-142.
114. Brage C, Yu Q, Chen G, Rosen C, Liliedahl T, Sjöström K. **Application of solid-phase adsorption (SPA) to monitoring evolutiong of biomass tar from different types of gasifiers**. In: *Biomass gasification & pyrolysis: state of the art & future prospects*. Edited by Bridgwater Ka. Newbury, UK: CPL Press; 1997:218-227.

115. Stiles HN, Kandiyoti R. **Secondary reactions of flash pyrolysis tars measured in a fluidized bed pyrolysis reactor with some novel design features**. *Fuel* 1989,68:275-282.
116. Wurzenberger JC, Wallner S, Raupenstrauch H, Khinast JG. **Thermal Conversion of Biomass: Comprehensive Reactor and Particle Modeling**. *AIChE Journal* 2002,48:2398-2411.
117. Antal MJ. **Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and Kraft lignin-derived volatile matter**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983,22:366-375.
118. Kosstrin HM. **Direct formation of pyrolysis oil from biomass**. In: *Specialist's workshop on fast pyrolysis of biomass*. Copper Mountain, Co., USA: Solar Energy Research Institute; 1980:105-121.
119. Liden AG, Berruti F, Scott DS. **A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass**. *Chem. Eng. Comm.* 1988,65:207-221.
120. Fagbemi L, Khezami L, Capart R. **Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar**. *Applied Energy* 2001,69:293-306.
121. Rath J, Steiner G, Wolfinger MG, Staudinger G. **Tar cracking from fast pyrolysis of large beech wood particles**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2002,62:83-92.
122. Caballero JA, Font R, Marcilla A. **Kinetic study of the secondary thermal decomposition of Kraft lignin**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1996,38:131-152.
123. Soulignac F. **Le cyclone: un nouveau réacteur chimique. Application à la pyrolyse éclair de bois divisé.** Nancy: LSGC-CNRS. Thèse INPL; 1984.
124. Narayan R, Antal MJ. **Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996,35:1711-1721.
125. Marsh ND, Ledesma EB, Sandrowitz AK, J. WM. **Yields of polycycloc aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol: temperature and residence time effects**. *Energy & Fuels* 2004,18:209-217.
126. Ledesma EB, Marsh ND, Sandrowitz AK, J. WM. **An experimental study on the thermal decomposition of catechol**. *Proceedings of the Combustion Institute* 2002.
127. Ledesma EB, Marsh ND, Sandrowitz AK, J. WM. **Global kinetic rate parameters for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons for the pyrolysis of catechol, a model fuel representative of solid fuel moities**. *Energy & Fuels* 2002,16:1331-1336.
128. Wornat MJ, Ledesma EB, Marsh ND. **Polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol (ortho-dihydroxybenzene), a model fuel representative of entities in tobacco, coal, and lignin**. *Fuel* 2001,80:1711-1726.
129. Lédé J, Mercadier J. **Simulation of the thermal cracking of biomass derived vapours, by the model reaction of decomposition of isocyanuric acid**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003,67:295-305.
130. Taralas G, Kontominas MG, Kakatsios X. **Modeling the thermal destruction of toluene as tar-related species for fuel gas cleanup**. *Energy & Fuels* 2003,17:329-337.
131. Bruinsma OSL, Geertsma RS, Bank P, Moulijn JA. **Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor. 1. Benzene and derivatives**. *Fuel* 1988,67:327-333.
132. Bruinsma OSL, Tromp PJJ, de Sauvage Nolting HJJ, Moulijn JA. **Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor. 2. Heterocyclic compounds, their benzo and dibenzo derivatives**. *Fuel* 1988,67:334-340.

133. Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. **Review of literature on catalysts for biomass gasification**. *Fuel Proc. Tech.* 2001,73:155-173.
134. Hofbauer H, Rauch R, Bosch K, Koch R, Aichernig C. **Biomass CHP Plant Güssing - A Success Story**. In: *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. Edited by Bridgwater AV. Newbury, UK: CPL press; 2003:527-536.
135. Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. **Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification process**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004,43:6911-6919.
136. Donnot A, Magne P, Deglise X. **Experimental approach to the catalysed cracking reaction of tar from wood pyrolysis**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1991,21:265-280.
137. Donnot A, Magne P, Deglise X. **Kinetic parameters of the cracking reaction of tar from wood pyrolysis; comparison of dolomite with industrial catalysts**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1991,22:47-59.
138. Simell P, Leppalahti J, Bredenberg JB. **Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials**. *Fuel* 1992,71:211-218.
139. Orio A, Corella J, Narvaez I. **Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997,36:3800-3808.
140. Delgado J, Aznar MP, Corella J. **Calcined dolomite, magnesite and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996,37:3637-3643.
141. Vassilatos V, Taralas G, Sjostrom K, Bjornbom E. **Catalytic cracking of tar in biomass pyrolysis gas in the presence of calcined dolomite**. *Can. J. Chem. Eng.* 1992,70:1008-1013.
142. Myren C, Hornell C, Bjornbom E, Sjostrom K. **Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica**. *Biomass and Bioenergy* 2002,23:217-227.
143. Corella J, Aznar MP, Gil J, Caballero JA. **Biomass gasification in fluidized bed: where to locate the dolomite?** *Energy & Fuels* 1999,13:1122-1127.
144. Alden H, Bjorkman E, Carlsson M, Waldheim L. **Catalytic cracking of naphtalene and dolomite**. In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV. London, UK: Blackie Academic; 1992:216-232.
145. Lammers G, Beenackers AACM, Corella J. **Catalytic tar removal from biomass producer gas with secondary air**. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. London, UK: Blackie Academic & Professional; 1997:1179-1193.
146. Simell P, Hepola J, Krause AOI. **Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts**. *Fuel* 1997,76:1117-1127.
147. Taralas G. **Cyclohexane-steam cracking catalysed by calcined dolomite**. In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. London UK: Blackie Academic & Professional; 1997:1086-1100.
148. Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brenner A. **Removal of naphtalene as the model tar compound on calcined dolomites, olivines and commercial nickel catalyst in a fixed bed tubular reactor**. In: *12th European Biomass Conference*. Amsterdam, NL: ETA-Florence and WIP-Munich; 2002:607-610.
149. Rapagna S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo PU. **Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles**. *Biomass and Bioenergy* 2000,19:187-197.
150. Corella J, Toledo JM, Padilla R. **Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in fluidized bed, which is better?** In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:1077-1081.

151. Courson C, Makaga E, Petit C, Kiennemann A. **Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming**. *Catalysis Today* 2000,63:427-437.
152. Courson C, Udron L, Swierczynski D, Petit C, Kiennemann A. **Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts : Tests for dry reforming of methane**. *Catalysis Today* 2002,76:75-86.
153. Pfeifer C, Rauch R, Hofbauer H. **In-bed catalytic tar reduction in a dual fluidized bed biomass steam gasifier**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004,43:1634-1640.
154. Pfeifer C, Rauch R, Hofbauer H. **Hydrogen-rich gas production with a catalytic dual fluidized bed biomass gasifier**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:1168-1171.
155. Ptasinski KJ, Devi L, Janssen FJJG. **Olivine as a tar removal catalyst for biomass gasifiers**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italy: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:879-882.
156. Wen YW, Cain E. **Catalytic pyrolysis of a coal tar in a fixed-bed reactor**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1984,23:627-637.
157. Adjaye JD, Bakhshi NN. **Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways**. *Fuel Proc. Tech.* 1995,45:185-202.
158. Tamhankar SS, Tsuchiya K, Riggs JB. **Catalytic cracking of benzene on iron oxide-silica: catalyst activity and reaction mechanism**. *Applied Catalysis* 1985,16:103-121.
159. Bentzen JD, Hummelshoj RM, Henricksen U, Gobel B, Ahrenfelt J, Elmegaard B. **Upscale of the two-stage gasification process**. In: *2nd World Conference on Biomass*. Rome, Italie: ETA-Florence and WIP-Munich; 2004:1004-1007.
160. Zanzi R, Sjostrom K, Bjornbom E. **Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor**. *Fuel* 1996,75:545-550.
161. Herguido J, Corella J, Antal G, Garcia-Bordeje JE. **Results with a multisolod circulating fluid bed pilot plant for the improved steam gasification of biomass**. *Biomass for Energy, Industry and Environment*. Londres, UK 1992.
162. Gil J, Caballero JA, Martin JA, Aznar MP, Corella J. **Biomass gasification with air in a fluidized bed: effect of the in-bed use of dolomite under different operating conditions**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999,38:4226-4235.
163. Padban N. **PFB Air gasification of biomass : investigation of product formation and problematic issues to ammonia, tar and alkali**. Lund, Suède: Lund University; 2000.
164. Baker EG, Mudge LK. **Mechanisms of catalytic biomass gasification**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1984,6:285-297.
165. Engelen K, Zhang Y, Draelants DJ, Baron GV. **A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H2S**. *Chem. Eng. Sci.* 2003,58:665-670.
166. Simell P, Kurkela E, Stahlberg P, Hepola J. **Catalytic hot gas cleaning of gasification gas**. *Catalysis Today* 1996,27:52-62.
167. Aznar MP, Caballero MA, Gil J, Martin JA, Corella J. **Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures. 2. Catalytic tar removal**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998,37:2668-2680.
168. Baker EG, Mudge LK, Brown MD. **Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987,26:1335-1339.

169. Marquevich M, Czernik S, Chornet E, Montane D. **Hydrogen from biomass: steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil**. *Energy & Fuels* 1999,13:1160-1166.
170. Marquevich M, Coll R, Montane D. **Steam reforming of sunflower oil for hydrogen production**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000,39:2141-2147.
171. Coll R, Salvado J, Farriol X, Montane D. **Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation**. *Fuel Proc. Tech.* 2001,74:19-31.
172. Olivares A, Aznar MP, Caballero JA, Gil J, Franes E, Corella J. **Biomass gasification: produced gas upograding by in-bed use of dolomite**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997,36:67-75.
173. Bergman PCA, van Paasen SVB, Boerrigter H. **The Novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas**. In: *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. Edited by Bridgwater AV. Newbury, UK: CPL Press; 2003:347-356.
174. David R, Matras D. **Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux**. *Can. J. Chem. Eng.* 1975,53:297-300.
175. David R. **Le réacteur auto-agité par jets: un outil pour l'étude de la cinétique des réactions rapides par des méthodes transitoires.** Nancy: LSGC-CNRS. Thèse INPL; 1976.
176. David R, Houzelot JL, Villermaux J. **A novel and simple jet stirred reactor for homogeneous and heterogeneous reactions with short residence times**. *Chem. Eng. Sci.* 1979,34:867-876.
177. Baumlin S, Broust F, Ferrer M, Meunier N, Marty E, Lédé J. **The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours**. *Chem. Eng. Sci.* 2005,60:41-55.
178. Matras D. **Conception et essai d'un réacteur autoagité pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides en phase gazeuse**. Nancy: Thèse Université de Nancy I; 1973.
179. Azay P, Côme G-M. **Temperature gradients in a continuous flow stirred tank reactor**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1979,18:754-756.
180. Côme G-M. **Gas-phase thermal reactions - Chemical Engineering kinetics**. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers; 2001.
181. L'Air Liquide. In: *L'Encyclopédie des Gaz*. Amsterdam, NL: Elsevier Scientific Publishing Compagny; 1976.
182. Liepmann HW, Laufer J. **Investigation of free turbulent mixing**. In: *Technical Notes. National Advisory Committee for Aeronautics*; 1969.
183. Hinze JO, van der Hegge Zijnen BG. *Applied Science Research* 1949,A1:435.
184. Barillon B. **Interaction entre un jet gazeux chargé de particules réactives et une surface chaude. Application à un procédé de dépôt de couches minces.** Nancy: LSGC-CNRS. Thèse INPL; 1996.
185. Caron S. **Etude du craquage thermique des vapeurs condensables issues de pyrolyse-gazéification de la biomasse**. Nancy: DEA INPL, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique; 2005.
186. Cano Moreno D. **Etude de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse d'hémicellulose**. *Rapport interne, LSGC, Nancy*, juin 2005.
187. Baumlin S, Broust F, Ferrer M, Meunier N, Lédé J, Marty E. **Measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapors inside a continuous stirred tank reactor**. In: *12th European Biomass Conference*. Amsterdam, NL: ETA-Florence, WIP-Munich; 2002:541-544.

188. **VDI Wärmeatlas - Berechnungsblätter für den Wärmeübergang**. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure Verlag; 1994.
189. Demirbas A. **Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004,71:803-815.
190. Ferdous D, Dalai AK, Bej SK, Thring RW. **Pyrolysis of lignins: experimental and kinetics studies**. *Energy & Fuels* 2002,16:1405-1412.
191. Mok LK, Graham RG, Freel BA, Bergougnou MA. **Fast pyrolysis (ultrapyrolysis) of cellulose and wood components**. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1985,8:391-400.
192. Hajaligol MR, Howard JB, Longwell JP, Peters AW. **Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982,21:457-465.
193. Shu WR, Ross LL. **Cracking severity index in pyrolysis of petroleum fractions**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982,21:371-377.
194. Baumlin S, Ndiaye FT, Broust F, Ferrer M, Lédé J. **Thermal cracking kinetics of biomass derived vapours : comparison of two experimental and theoretical approaches**. In: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. Edited by Bridgwater AV, Boocock D. Newbury, UK: CPL Press; 2006:473-486.
195. Raimbault C, Lefebvre G. **Vapocraquage des hydrocarbures**. In: *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie des Procédés*; 1995:J 5460.
196. Villermaux J. **Génie de la réaction chimique - Conception et fonctionnement des réacteurs**: Lavoisier - Tec & Doc; 1993.
197. Corella J, Caballero JA, Aznar M-P, Brage C. **Two advanced models for the kinetics of the variation of the tar composition in its catalytic elimination in biomass gasification**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003,42:3001-3011.
198. Ungerer P, Behar F, Villalba M, Heum OR, Audibert A. **Kinetic modelling of oil cracking**. *Organic Geochemistry* 1988,13:857-868.
199. Ungerer P, Espitalié J, Irwin I, Marquis F. **Primary cracking of kerogens. Experimenting and C1, C2-C5, C6-C15 and C15+ classes of hydrocarbons formed**. *Organic Geochemistry* 1988,13:893-899.
200. Quann RJ, Jaffe SB. **Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining**. *Chem. Eng. Sci.* 1996,51:1615-1635.
201. Ayasse AR, Nagaishi H, Chan EW, Gray MR. **Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen**. *Fuel* 1997,76:1025-1033.
202. Meng X, Xu C, Li L, Gao J. **Studies on the kinetics of heavy oil catalytic pyrolysis**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003,42:6012-6019.
203. Kumar P, Kunzru D. **Modeling of naphta pyrolysis**. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985,24:774-782.
204. Sigma-Aldrich, Riedel-Haën. **Latest developments of Karl Fischer reagents. More comprehensive and less toxicity**; 2003.
205. Lederlin T, Gauthier JED. **An evaporation model for bio-oil fuel**. In: *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. Edited by Bridgwater AV. Newbury, UK: CPL press; 2003:203-214.
206. Wuithier. **Raffinage et génie chimique**. Publication de l'IFP; 1972.
207. Broust F, Ferrer M, Ponzoa Pina R, Baumlin S, Lédé J. **Dissociation thermique du méthane par voie solaire pour la production d'hydrogène**. In: *Rapport final du projet intégré "Hysol" - Production d'hydrogène par énergie solaire*: Programme Energie CNRS-MNRT-DGA; 2004:33-68.
208. Lédé J, Villermaux J. **Mesure de constantes cinétiques d'espèces très réactives dans les systèmes en écoulement. I. Le réacteur tubulaire en régime laminaire permanent**. *J. Chem. Phys.* 1977,4:459-467.

209. Lédé J, Villermaux J. **Mesure de constantes cinétiques d'espèces très réactives dans les systèmes en écoulement. II. Le réacteur autoagité par jets gazeux**. *J. Chem. Phys.* 1977,4:468-474.
210. Lédé J, Villermaux J. **Mesure de constantes cinétiques d'espèces très réactives dans les systèmes en écoulement. III. Réacteur parfaitement agité et réacteur tubulaire : intérêts pratiques respectifs**. *J. Chem. Phys.* 1977,7-8:761-766.
211. Corriou JP. **Méthodes statistiques**. *Polycopié de cours. Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Nancy*. 1999.

ANNEXES

Annexe I : Modélisation du craquage thermique de coupes pétrolières

Les coupes pétrolières constituent un mélange tout aussi complexe que les huiles de pyrolyse de biomasse, ces dernières étant simplement plus riches en composés oxygénés, difficilement quantifiables.

Les auteurs distinguent différentes classes (fractions) de composés selon qu'ils aient des comportements similaires vis à vis du craquage thermique ou simplement selon des espèces que l'on valorisera par la suite. Ainsi, Ungerer et al. [198, 199] considèrent 5 espèces : le méthane, les hydrocarbures légers (C_2-C_5), les condensables (C_6-C_{13}), les hydrocarbures lourds (C_{13+}), et le coke. Ils considèrent les molécules (C_6-C_{13}) et (C_{13+}) comme instables - les 3 autres étant stables- elles se craquent selon une cinétique du 1er ordre produisant les 3 autres espèces. Il s'agit d'optimiser les coefficients stoechiométriques pour deux types de pétrole :

Un pétrole riche en composés aromatiques :

$C_{13+} \rightarrow$ 0,29 C_6-C_{13} + 0,35 C_2-C_5 + 0,01 C_1 + 0,35 coke

C_6-$C_{13} \rightarrow$ 0,00 C_2-C_5 + 0,36 C_1 + 0,64 coke

Un pétrole riche en paraffines :

$C_{13+} \rightarrow$ 0,39 C_6-C_{13} + 0,42 C_2-C_5 + 0,00 C_1 + 0,19 coke

C_6-$C_{13} \rightarrow$ 0,46 C_2-C_5 + 0,17 C_1 + 0,37 coke

Quann et Jaffe [200] préconisent aussi d'analyser le processus dans le sens inverse, en identifiant les besoins plutôt qu'en basant le modèle sur nos connaissances, ils regroupent ainsi les produits en classes d'isomères (les paraffines, les n-alkylbenzènes, les o-méthyl alkylbenzènes, etc….).

Shu et Ross [193] proposent de regrouper les constituants en 4 familles, selon leurs températures d'ébullition (T_{eb}) (modèle figure A.I.1) :

A étant l'alimentation (naphta, gasoil),
B les composés ayant une température d'ébullition comprise entre celle du butane et 204°C,
C les hydrocarbures légers jusqu'aux C_3 (inclus) et
D les composés lourds ayant une température d'ébullition supérieure à 204°C.

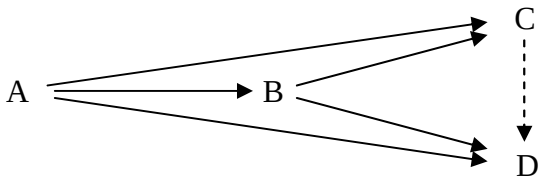


Figure A.I.1
Schéma de craquage des coupes pétrolières selon Shu et Ross [193]

Ils supposent les réactions de condensation des fractions pétrolières du 1er ordre bien que celles-ci le soient rarement. Ils valident leur modèle en simulant le craquage du n-heptane (C_6) et du n-hexadecane (C_{16}), composés modèles des coupes.

Ayasse et al. [201] s'intéressent au vapocraquage des bitumes, cette charge étant constituée de « hard residue » (T_{eb}>524°C), de « soft residue » (T_{eb} compris entre 424 et 524°C) et de « Gas oil ». Le schéma réactionnel proposé est repris figure A.I.2, les produits de

décomposition se regroupant en quatre classes (« Gases », « Gas Oil », « Middle Distillate » et « Naphta ») :

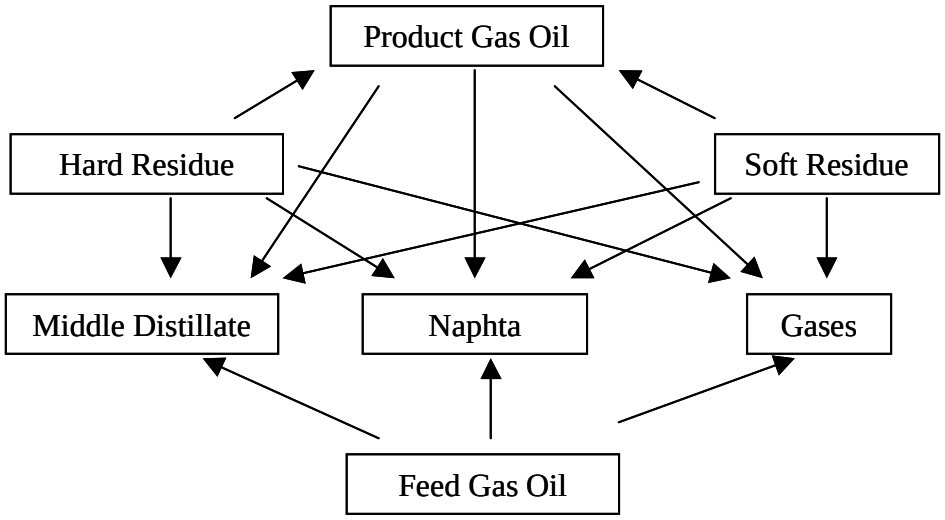


Figure A.I.2

Schéma de craquage des bitumes selon Ayasse et al. [201]

Meng et al. [202] proposent un modèle semblable (à 5 composés, figure A.I.3) pour représenter le craquage catalytique de coupes lourdes. Ils s'intéressent plus particulièrement à la production d'oléfines, c'est pourquoi ils distinguent cette classe par rapport aux autres hydrocarbures légers (en particuliers des alcanes). L'apparition de coke est aussi envisagée, car ce dernier désactive les catalyseurs.

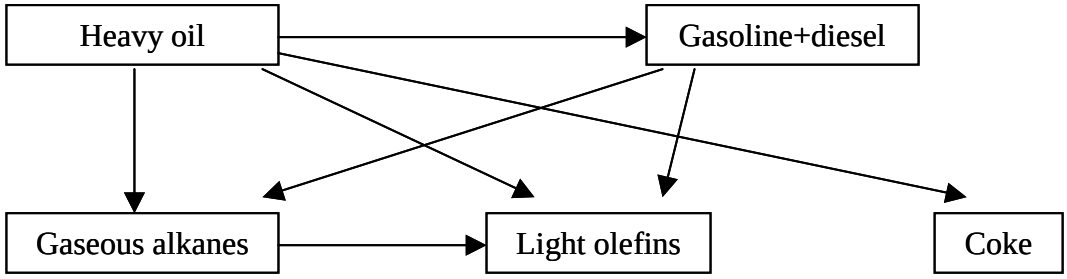


Figure A.I.3

Schéma de craquage des coupes pétrolières lourdes d'après Meng et al. [202]

La modélisation de la pyrolyse du naphta (sous vapeur d'eau) est souvent évoquée dans la littérature, et la grande variabilité de l'alimentation des fours tubulaires de craquage oblige les scientifiques à développer une approche globale des phénomènes. Kumar et Kunzru [203] définissent ainsi, par analogie au craquage d'hydrocarbures purs, une première réaction de décomposition du naphta basée sur les produits formés à faible conversion, ainsi :

$$\text{Naphta} \rightarrow 0{,}58\ H_2 + 0{,}68\ CH_4 + 0{,}88\ C_2H_4 + 0{,}1\ C_2H_6 + 0{,}6\ C_3H_6 + 0{,}02\ C_3H_8 + 0{,}035\ C_4H_{10} + 0{,}2\ C_4H_8 + 0{,}07\ C_4H_6$$

Cette réaction est supposée du 1er ordre, (E_a= 221 kJ mol^{-1} et k_0 = 6,6×10^{11} s^{-1} pour un rapport massique eau-charge de 1,4). Les gaz produits réagissent ensuite en se craquant ou selon une série de réactions moléculaires qui vont aboutir à des composés aromatiques. Ainsi, en augmentant la température et le temps de séjour dans le réacteur, les fractions de méthane, d'éthylène et d'hydrogène croissent alors que les fractions de propylène, de butène passent par des maxima avant de décroître, au détriment de la fraction d'aromatiques qui augmente.

Conclusion

La problématique à laquelle nous sommes confrontés est semblable à celle que rencontre la communauté scientifique qui envisage la modélisation du craquage des coupes pétrolières. L'alimentation du réacteur de craquage est complexe. On la considère dans son ensemble ou on la divise en quelques sous-classes (deux ou trois selon la température d'ébullition des composés). Les produits issus du craquage ou de la repolymérisation sont aussi rassemblés en classes (de trois à six, définies selon la nature chimique des produits, ou selon le composé dont l'on désire optimiser la production). Cette approche, entre autres, a permis de proposer les premiers modèles de craquage et/ou de maturation des vapeurs de pyrolyse de la biomasse.

Annexe II : Tableau récapitulatif des études sur le craquage thermique de vapeurs de pyrolyse-gazéification

On considère les réactions : Vapeurs → Gaz du 1er ordre

Auteurs	Biomasse	Réacteurs	Analyses	k_0 (s^{-1}) E_a (kJ mol^{-1})	Remarques
Lédé [48]	Sciure de bois	- Réacteur cyclone en inconel - Etude sous vapeur d'eau	-Condensation des huiles puis extraction de l'eau par CH_2Cl_2 -Chromatographie gazeuse (FID+TCD)	**$5{,}90\times10^{7}$ 123,5** Sur [620-1050°C]	Modélisation du craquage dans une couche limite à la surface des parois du réacteur
Broust [27]	Sciure de bois	- Réacteur cyclone en inconel	- GC (FID+TCD) - Détermination du taux de conversion des particules de biomasse (ATG)	**$1{,}8\times10^{5}$ 85,7** Sur [600-950°C]	Le craquage des vapeurs a lieu dans : - une couche limite à la surface des parois du réacteur, - et dans le cœur du réacteur
Antal [117]	Cellulose	3 réacteurs pistons en série : - chauffage vapeur d'eau - pyrolyse biomasse - craquage vapeurs	Chromatographie gazeuse	**$3{,}57\times10^{11}$ 204** **$1{,}81\times10^{3}$ 60,7** Sur [500-750°C]	Vapeurs → Gaz Vapeurs → Goudrons Temps de séjour des vapeurs = 2-10 s
Liden [119]	Bois	Lit fluidisé		**$4{,}28\times10^{6}$ 107,5** Sur [450-600°C]	Recyclage d'une partie des gaz pour fluidiser le lit
Diebold [30]	Bois	- Pyrolyse en réacteur vortex sous vapeur d'eau - Craquage en réacteur piston	Chromatographie gazeuse	**$1{,}55\times10^{5}$ 87,6** Sur [650-825°C]	Temps de séjour des vapeurs = 5 – 6,5 s (diamètre du tube = 5 cm ; longueur du tube = 5,2 m)

Auteurs	Biomasse	Réacteurs	Analyses	k_0 (s^{-1}) E_a (kJ mol^{-1})	Remarques
Boroson [94]	Bois (sweet gum)	2 réacteurs pistons en série : - pyrolyse biomasse (30 K min^{-1}) - craquage vapeurs	-Goudrons récupérés par lavage à la pyridine - Analyse par chromatographie d'exclusion de taille	**$9{,}55\times10^{4}$ 93,3** Sur [500-800°C]	Diamètre particules = 45-250 µm Tps de séj. vapeurs = 0,9 – 2,2 s Modèle de distribution des énergies d'activation pour chaque composé (vapeurs et gaz permanents)
Stiles [115]	Cellulose Bois (bouleau)	- Pyrolyse en lit fluidisé : - Craquage en réacteur piston	-Condensation des huiles dans $N_{2,liq}$ -Lavage au méthanol (cellulose) ou méthanol-acétone (bois) - GC + MS	**$7{,}90\times10^{3}$ 81 ± 12** Sur [450-600°C] **$5{,}30\times10^{3}$ 73 ± 6**	Diam. Part. cellulose < 76 µm Diam. Part. bois < 152 µm Temps de séjour des vapeurs = 0,25 – 3,5 s
Graham [31]	Cellulose	- Pyrolyse en réacteur conique (entrée tangentielle) - Craquage en réacteur piston - Réacteur conique de trempe	Chromatographie gazeuse	**$1{,}09\times10^{6}$ 100,8** Sur [620-1050°C]	Diamètre particules = 100 µm Temps de séjour des vapeurs = 0,5 – 1,2 s
Caballero [122]	Lignine (Kraft)	Réacteur piston de craquage	Chromatographie gazeuse en ligne	**$4{,}14\times10^{3}$ 84,7** Sur [620-1050°C]	- DTS (modifiée par empilement de billes) - Modèle de dispersion des températures et concentrations
Fagbemi [120]	Bois	Craquage en réacteur garni	Chromatographie gazeuse	**4,34 23,4** Sur [400-900°C]	Diamètre particules = 3 -5 mm Tps séj. Vap. = 0,5 – 1,2 s Concentration en goudrons maximale à 500°C
Kosstrin [118]	Sciure de bois	Lit fluidisé	Chromatographie gazeuse	**$3{,}26\times10^{4}$ 72,8** Sur [650-825°C]	- Modèle de réaction de surface - Distribution de la concentration en goudrons dans le lit

Auteurs	Biomasse	Réacteurs	Analyses	k_0 (s^{-1}) E_a (kJ mol^{-1})	Remarques
Morf [86]	Bois	2 réacteurs pistons en série : - pyrolyse biomasse (vis sans fin) - craquage vapeurs	-Trempe dans méthoxypropanol -Gel Permeation Chrom.d huiles associée à détection UV	**$2{,}24 \times 10^5$ 99,4** Sur [500-950°C]	Diamètre particules = 10-20 mm Tps séj. Vap < 0,5 s
Morf [92]	Bois	Même montage	- Mêmes analyses des huiles - Analyse des gaz en ligne	**$4{,}00 \times 10^4$ 76,6** Sur [500-1000°C]	Diamètre particules = 10-40 mm Tps séj. Vap < 0,2 s - Intégration du profil de température - Détermination d'une cinétique de formation du naphtalène
Rath [93]	Bois (sapin)	- Pyrolyse (5 K min^{-1}) - Craquage des vapeurs en réacteur piston (3 zones chauffantes)	Chromatographie gazeuse en ligne	**$3{,}08 \times 10^3$ 66,3** **$1{,}13 \times 10^6$ 109,0** Sur [600-800°C]	- DTS sur tout l'appareillage (réacteur + GC) - Intégration du profil de température - 3 classes de tars (la $3^{ième}$ ne se craque pas)
Rath [121]	Bois (hêtre)	- Pyrolyse (5-60 K min^{-1}) - Craquage des vapeurs en réacteur piston (3 zones chauffantes)	-Condensation dans des pièges à -15°C - GC + Détection infrarouge (FTIR) en ligne	**$1{,}38 \times 10^5$ 93,4** Sur [650-850°C]	Diamètre particules = 0,5-20 mm Tps séj. Vap < 1 s

Annexe III : Dynamique du RPA

Il est assez aisé de déterminer une constante cinétique du 1er ordre à partir d'une étude dans un RPAA fonctionnant en régime permanent (i .e. pas d'accumulation de matière dans le réacteur, composition d'entrée constante), comme le montrent les développements du paragraphe II.1.1.

Cependant, la procédure expérimentale mise en œuvre est telle que nous ne travaillons pas dans des conditions de « régime permanent » : la biomasse n'est pas introduite dans le réacteur de pyrolyse avec un débit constant. Nous travaillons avec une masse m_B de réactif initialement placée dans le réacteur de pyrolyse qui ne fournit donc pas des huiles avec un débit constant. Cela se déduit des mesures expérimentales de la concentration en gaz (ici H_2 et CO_2, figure A.III.1) effectuées en sortie du réacteur de pyrolyse de cellulose. Les concentrations semblent passer par des maxima. On peut donc supposer que le comportement des vapeurs est similaire, non constant dans le temps. La concentration d'entrée du RPAA varie avec le temps de l'expérience. Dans ce cas, peut-on utiliser les bilans établis en régime permanent pour déduire des constantes cinétiques à partir d'expériences en régime transitoire ?

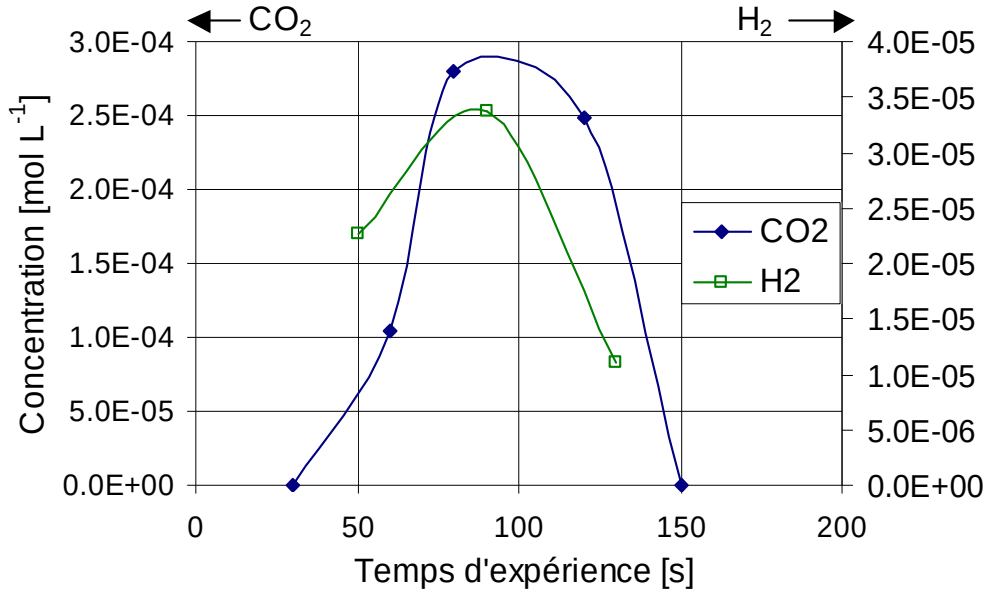


Figure A.III.1

Pyrolyse de cellulose.

Concentration en H_2 et CO_2 en sortie du pyrolyseur vs le temps de manipulation[79]

Nous raisonnerons ici en terme de concentrations en vapeurs et non pas en débit massique. Cela ne change en rien les conclusions de cette étude.

[79] Le temps t = 0 s correspond à l'introduction dans le réacteur de la cuillère remplie de biomasse (voir protocole expérimental III.3.1).

Il s'agit donc de comparer les valeurs d'une constante déterminée à partir de l'hypothèse « régime permanent » à celle obtenue en régime transitoire. Plaçons nous selon trois régimes de fonctionnement du RPAA (figure A.IV.2) :

1. le signal d'entrée[80] $C_V^0(t)$ est de type créneau,
2. le signal d'entrée est de type triangulaire,
3. le signal d'entrée est composé de l'addition de trois régimes : dans un premier temps la réaction s'amorce, puis le taux de production des vapeurs de pyrolyse est constant, avant de diminuer pour s'annuler quand toute la biomasse a réagi.

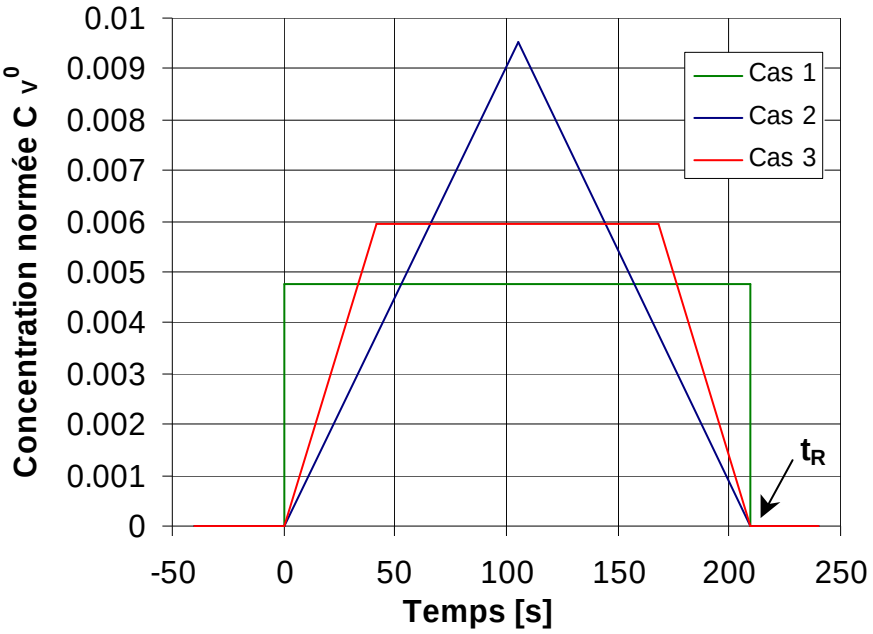


Figure A.III.2
Trois régimes de fonctionnement analysés

Le bilan de matière en vapeurs sur le RPAA en régime transitoire pour une réaction d'ordre *n* s'écrit :

$$C_V^0 - k\left(C_V^S\right)^n \tau = C_V^S + \tau\frac{dC_V^S}{dt} \quad , \qquad \text{(A.III.1)}$$

avec C_V^0 et C_V^S les concentrations de vapeurs en entrée et en sortie du RPAA, k la constante cinétique de craquage et τ le temps de passage des vapeurs dans le RPAA.

Pour une réaction du 1er ordre, ce bilan se simplifie :

$$C_V^0 = C_V^S(1+k\tau) + \tau\frac{dC_V^S}{dt} \quad . \qquad \text{(A.III.2)}$$

[80] Pour pouvoir comparer les différents cas, le signal d'entrée est normé par $\int_0^{t_R} C_V^0(t)dt$ avec t_R le temps de fin de production des vapeurs dans le RP, qui sera arbitrairement pris égal à 210 s pour cette étude. Ce temps est inférieur au temps de prélèvement effectif des gaz t_f qui est de 240 s (gaz produits lors des expériences de pyrolyse et/ou de craquage). Rappelons qu'expérimentalement les aérosols de vapeurs ne sont plus visibles dans la cartouche de laine au-delà de 180 s d'expérience.

En transposant cette équation différentielle linéaire dans le domaine de Laplace (variable s), on obtient la fonction de transfert suivante :

$$\frac{C_V^S(s)}{C_V^0(s)} = \frac{1}{\tau}\frac{1}{k+s+1/\tau} \quad . \tag{A.III.3}$$

Ainsi, on peut déterminer la réponse du système RPAA (au travers de la concentration C_V^S) pour les trois signaux d'entrée C_V^0.

Cas n°1

La concentration d'entrée est un créneau de durée t_R. Elle peut s'écrire :

$$C_V^0(t) = A_1\left[H(t) - H(t-t_R)\right] \tag{A.III.4}$$

avec H la fonction de Heaviside : $H(t) = 0$ pour $t < 0$; $H(t) = 1$ pour $t \geq 0$ (A.III.5)

et A_1 une constante valant $1/t_R$.

Ainsi, dans le domaine de Laplace, la concentration de sortie s'exprime :

$$C_V^S(s) = \frac{1}{\tau}\frac{A_1}{1/\tau + k + s}\left(\frac{1}{s} - \frac{\exp(-st_R)}{s}\right) \quad . \tag{A.III.6}$$

Dans le domaine réel, on obtient :

- $0 \leq t \leq t_R$: $C_V^S(t) = \frac{A_1}{1+k\tau}\left[1-\exp(-(1/\tau+k)t)\right]$, (A.III.7)
- pour $t \geq t_R$: $C_V^S(t) = \frac{A_1}{1+k\tau}\left[-\exp(-(1/\tau+k)t)) + \exp(-(1/\tau+k)(t-t_R))\right]$ (A.III.8)

Cas n°2

La concentration d'entrée est triangulaire. Elle peut s'écrire :

$$C_V^S(t) = A_2 t\left[H(t) - H(t-\frac{t_R}{2})\right] - A_2(t+t_R)\left[H(t-\frac{t_R}{2}) - H(t-t_R)\right] \tag{A.III.9}$$

avec A_2 une constante valant $(2/t_R)^2$.

Ainsi, dans le domaine de Laplace, la concentration de sortie s'exprime :

$$C_V^S(s) = \frac{1}{\tau}\frac{1}{1/\tau + k + s}\frac{A_2}{s^2}\left[1 - 2\exp(-st_R/2) + \exp(-st_R)\right] \quad . \tag{A.III.10}$$

Dans le domaine réel, on obtient :

- pour $0 \leq t \leq t_R/2$: $C_V^S(t) = \frac{A_2}{1+k\tau}\left[\frac{-\tau}{1+k\tau} + t + \frac{\tau}{1+k\tau}\exp(-(1/\tau+k)t))\right]$, (A.III.11)

- pour $t_R/2 \le t \le t_R$:

$$C_V^S(t) = \frac{A_2}{1+k\tau}\left[\frac{\tau}{1+k\tau} + (t_R - t) + \frac{\tau}{1+k\tau}(\exp(-(1/\tau + k)t) - 2\exp(-(1/\tau + k)(t - t_R/2))\right], \quad \text{(A.III.12)}$$

- pour $t \ge t_R$:

$$C_V^S(t) = \frac{A_2\tau}{(1+k\tau)^2}\exp(-(1/\tau + k)t)\left[1 - 2\exp(-(1/\tau + k)t_R/2) + \exp(-(1/\tau + k)t_R)\right]. \quad \text{(A.III.13)}$$

Cas n°3

La concentration d'entrée est composée de la somme de trois régimes. Elle peut s'écrire :

$$C_V^0(t) = A_3 t\left[H(t) - H(t - \frac{t_R}{5})\right] + A_3\frac{t_R}{5}\left[H(t - \frac{t_R}{5}) - H(t - \frac{4t_R}{5})\right] + -A_3(t + t_R)\left[H(t - \frac{4t_R}{5}) - H(t - t_R)\right] \quad \text{(A.III.14)}$$

avec A_3 une constante valant $\frac{1}{4}\left(\frac{5}{t_R}\right)^2$.

Ainsi, dans le domaine de Laplace, la concentration de sortie s'exprime :

$$C_V^S(s) = \frac{1}{\tau}\frac{1}{1/\tau + k + s}\frac{A_3}{s^2}\left[1 - \exp(-st_R/5) - \exp(-4/5\ st_R) + \exp(-st_R)\right] . \quad \text{(A.III.15)}$$

Dans le domaine réel, on obtient :

- pour $0 \le t \le t_R/5$:

$$C_V^S(t) = \frac{A_3}{1+k\tau}\left[\frac{-\tau}{1+k\tau} + t + \frac{\tau}{1+k\tau}\exp(-(1/\tau + k)t))\right], \quad \text{(A.III.16)}$$

- pour $t_R/5 \le t \le 4t_R/5$:

$$C_v^S(t) = \frac{A_3}{1+k\tau}\left[\frac{t_R}{5} + \frac{\tau}{1+k\tau}\exp(-(1/\tau + k)t)\left[1 - \exp((1/\tau + k)t_R/5)\right]\right], \quad \text{(A.III.17)}$$

- pour $4t_R/5 \le t \le t_R$:

$$C_V^S(t) = \frac{A_3}{1+k\tau}\left[\frac{\tau}{1+k\tau} + (t_R - t)\right] + \frac{A_3}{1+k\tau}\frac{\tau}{1+k\tau}\left[\exp(-(1/\tau + k)t) - \exp(-(1/\tau + k)(t - t_R/5)) - \exp(-(1/\tau + k)(t - 4/5t_R))\right] \quad \text{(A.III.18)}$$

- pour $t \ge t_R$:

$$C_V^S(t) = \frac{A_3\tau}{(1+k\tau)^2}\exp(-(1/\tau + k)t)\left[1 - \exp((1/\tau + k)t_R/5) - \exp(4/5\ (1/\tau + k)t_R) + \exp((1/\tau + k)t_R)\right] \quad \text{(A.III.19)}$$

Sur la figure A.III.3, on a représenté la réponse à ces trois signaux d'entrée pour un cas particulier : t_R= 210 s, k = 1 s^{-1} (ordre de grandeur des constantes de craquage thermique de vapeurs de pyrolyse de la biomasse recensées dans la littérature) et τ = 0,3 s (valeur la plus souvent utilisée au cours de nos expériences).

Le signal de sortie suit parfaitement l'évolution du signal d'entrée, avec un retard quasi indécelable. Cela est dû au fait que la constante de temps du système (τ) et la constante de temps de la réaction (1/k) sont petites devant le temps de l'expérience (t_R). On remarque qu'après 210 s, la réaction est quasiment terminée. Ainsi, en prélevant les produits de réactions (vapeurs et gaz) pendant 240 s (temps t_f), on est certain de récupérer tout. De plus on peut comparer la valeur du taux de conversion calculé à partir de l'hypothèse RPAA en régime permanent :

$$X_{reg.perm} = \frac{k\tau}{1+k\tau} \quad , \qquad \text{(A.III.20)}$$

à celle obtenue en régime transitoire :

$$X_{reg.trans} = \frac{\int_0^{t_f} C_V^0(t)dt - \int_0^{t_f} C_V^S(t)dt}{\int_0^{t_f} C_V^0(t)dt} \quad . \qquad \text{(A.III.21)}$$

Ces deux valeurs sont les même (0,77) pour les trois cas étudiés. Ainsi nous pouvons déterminer la constante cinétique de craquage du 1er ordre en supposant que notre RPAA fonctionne en régime permanent.

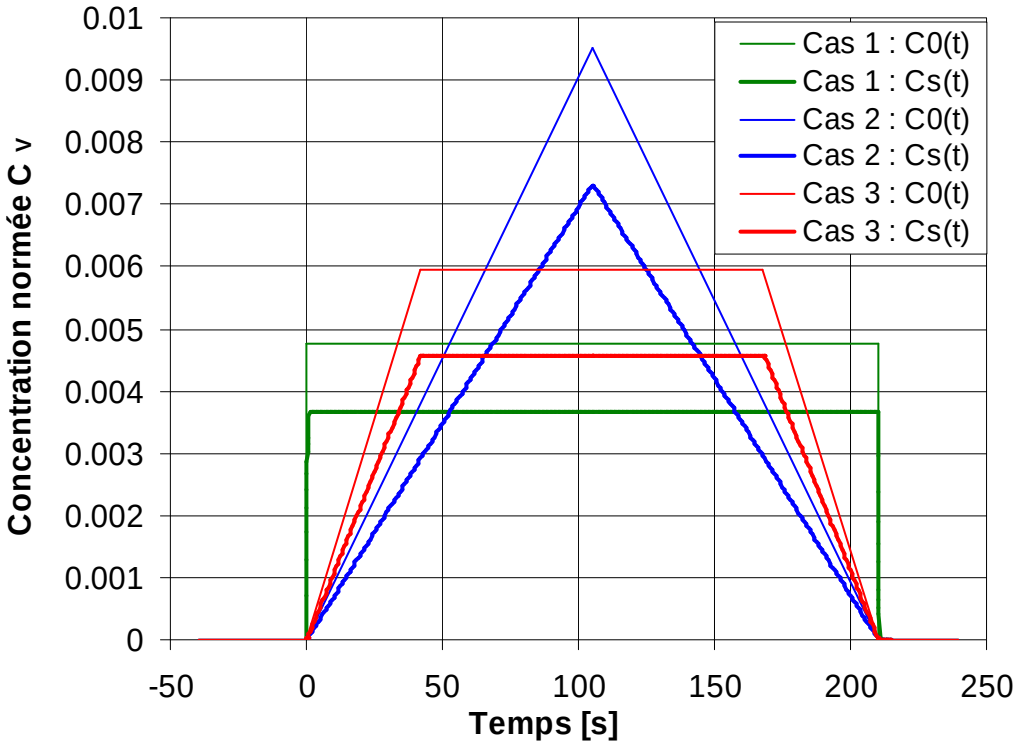


Figure A.III.3
Réponse du RPAA à trois signaux d'entrée. t_R = 210 s, k = 1 s^{-1}, τ = 0,3 s

Si la constante de temps du système (τ) et la constante de temps de la réaction (1/k) sont du même ordre de grandeur que le temps de l'expérience (t_f), la réponse de sortie (figure A.III.4) est bien différente ; le retard est plus important. Cependant en intégrant le signal de sortie jusqu'à $2t_f$ on pourra toujours déterminer une constante de vitesse. Il suffira donc d'adapter la prise d'échantillonnage à des temps d'expérience plus longs. Les deux taux de conversion (en régime permanent et en régime transitoire) valent 0,50 pour tous les cas étudiés.

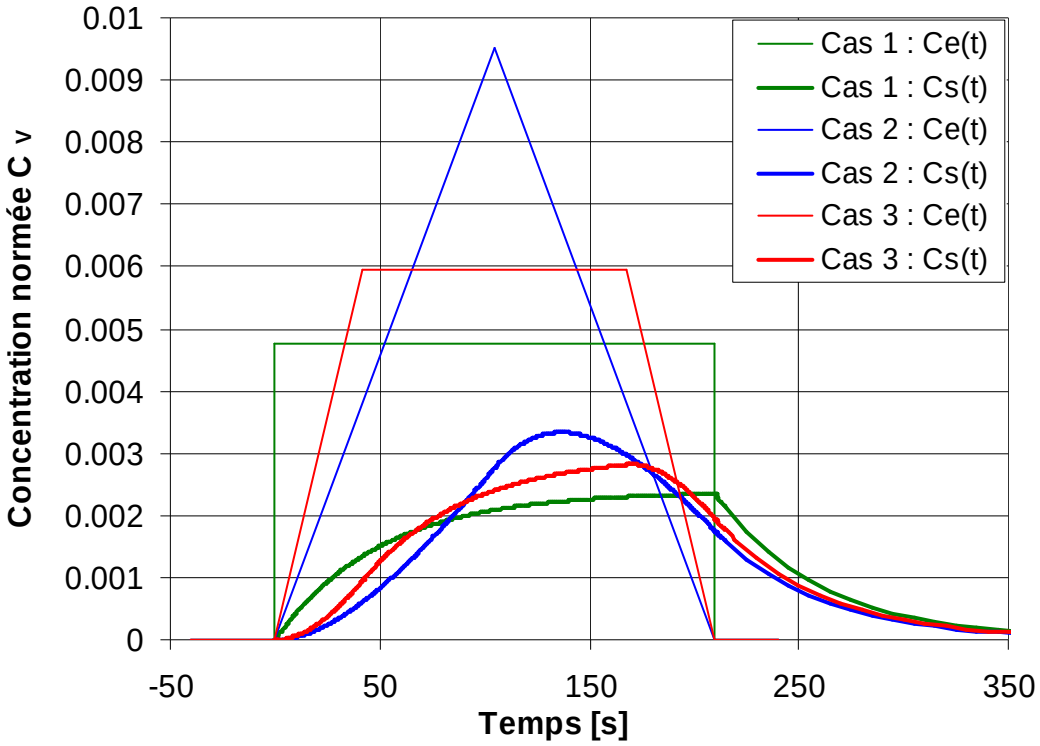


Figure A.III.4

Réponse du RPAA à trois signaux d'entrée. t_R= 210 s, k = 10^{-2} s^{-1}, τ = 100 s

Annexe IV : Mesure des températures dans le RPAA

Il s'agit de vérifier l'homogénéité en température du RPA auto-agité par jets gazeux. David et al. [176] ont effectué des mesures de DTS montrant l'homogénéité en concentration de ce type de réacteur.
Le problème d'inhomogénéité en température dans un RPA auto-agité sphérique (de volume 80 cm^3, le nôtre est cylindrique et a un volume V_{RPA} = 77,9 cm^3) a été étudié par Azay et Côme [179]. Pour une différence T_{RPAA}-$T_{Entrée}$ de 500°C et un temps de séjour de 1 s, ils mesurent des gradients de température entre la paroi et le centre de 80°C. Pour des temps de séjour plus faibles, ces gradients ne peuvent devenir que plus importants. Ils préconisent un préchauffage « suffisant » des gaz de réaction pour palier en partie le problème. Nous avons donc aussi adopté un préchauffage du gaz d'agitation sur une distance de 60 cm. Un calcul analogue à celui décrit annexe VII a été effectué pour déterminer cette distance.

Ainsi, nous avons « promené » un thermocouple le long des axes (AA') et (BB') (température T_x, voir dimensions figure A.IV.1). Ces expériences ont été effectuées pour une différence de température entre l'entrée (T_{RP}) et celle mesurée par le thermocouple[81] (T_{craq}) de 425°C environ (T_{RP} = 540°C, T_{craq} = 967°C). La température au centre du four est de 1100°C environ, celle en bout de four (où est placé le RPAA) est de l'ordre de 1000°C.

La figure A.IV.2 représente l'écart à la température T_{craq}. Cet écart maximal serait de 40 K environ et plus important au fond du réacteur, face placée dans le four chaud. Cependant dans une majeure partie du réacteur, la température semble raisonnablement homogène (entre x = 0,5 cm et x = 3,5 cm, l'origine x = 0 étant la face interne du couvercle du réacteur). La valeur de température élevée mesurée au fond du réacteur est soit la température de paroi, soit celle d'une couche limite située près de ces parois, l'erreur pouvant être importante car on a aucun accès visuel pour juger de la position exact du thermocouple dans le RPAA. Près de la paroi, le phénomène de rayonnement de la paroi sur le thermocouple peut être plus important que la convection. Le réacteur n'est donc pas parfaitement isotherme mais le profil de température est nettement moins prononcé que dans un réacteur piston ou les écarts peuvent atteindre 200 K. En moyenne, l'écart est de ± 20 K.

Des simulations complémentaires en CFD (Fluent 3D) permettent d'avoir accès aux champs de température et de vitesse au sein du RPA. Ces simulations ont été réalisés avec un autre groupe de recherche du LSGC. On représente le RPAA de façon suivante :

- un cylindre aux dimensions précisées figure A.IV.1. Le réacteur est placé dans un four à 1030°C. On a donc imposé une température de paroi constante égale à 1030°C.
- l'orifice d'entrée (arrivée des produits de pyrolyse) et de sortie du RPA ont un diamètre de 5 mm.
- les trois tubes d'arrivée du gaz d'agitation sont remplacés par 4 sources ponctuelles.

Les variables d'entrée du système, sous argon pur, sont :

- pour l'arrivée pyrolyse : T_{RP} = 540°C et u_{RP} = 3,2 m s^{-1} (soit 21×10^{-5} m^3 s^{-1} TPN),
- au débouché de chaque tuyère T = 1030°C et u_0 = 470 m s^{-1} (soit un débit total d'agitation de 50×10^{-5} m^3 s^{-1} TPN),
- le nombre de Mach étant supérieur à 0,1, il s'agit de considérer la compressibilité du fluide ; celle-ci impose une condition de sortie du réacteur, fixée à 800°C et à pression atmosphérique.

[81] Cette température est celle mesurée par le thermocouple en position « habituelle », à 1,5 cm environ du couvercle du réacteur.

Les conclusions de la simulation, représentées figure II.6 sont les suivantes :

- au cœur du réacteur, le gradient de température de 40 K expérimentalement observé est confirmé.
- sur une distance de 0,2 cm derrière l'entrée, la température du jet de pyrolyse est inférieure à 930°C. Ce dernier est ensuite mélangé aux jets issus des tuyères.

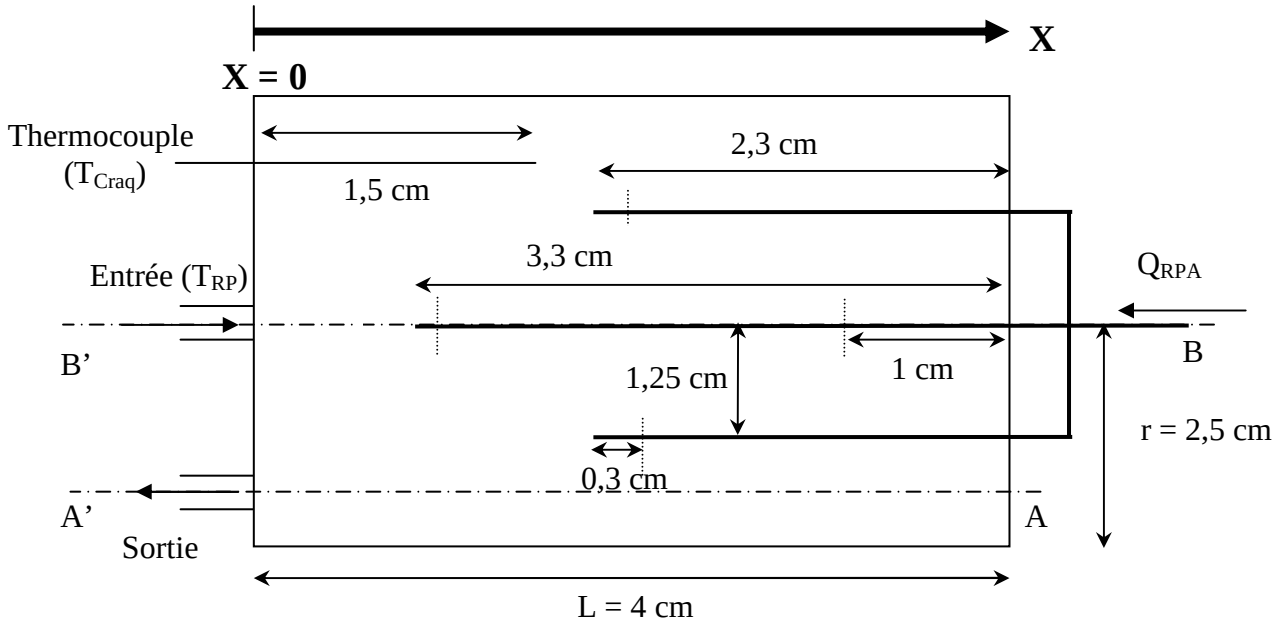


Figure A. IV.1

Vue en coupe du réacteur cylindrique de craquage. Le thermocouple est représenté tel qu'il est placé au cours des expériences de craquage des vapeurs de pyrolyse

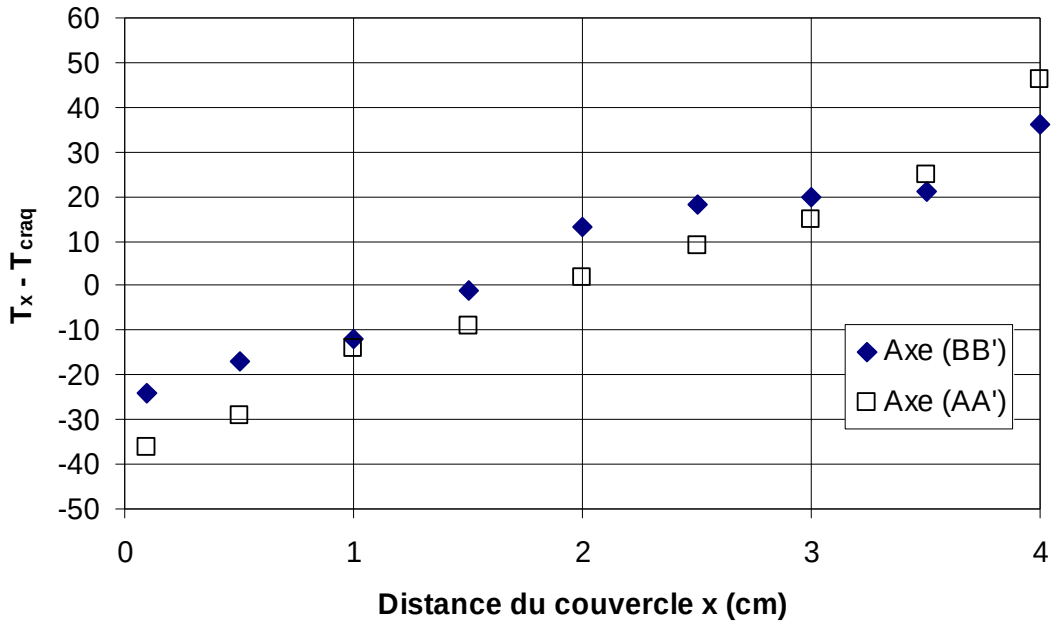


Figure A.IV.2

Profil de température expérimental au sein du RPAA.
L'axe x, les axes (AA') et (BB') sont représentés sur la figure A.IV.1

Annexe V : Le réacteur de pyrolyse (RP)

Les grandeurs sont exprimées en mm.

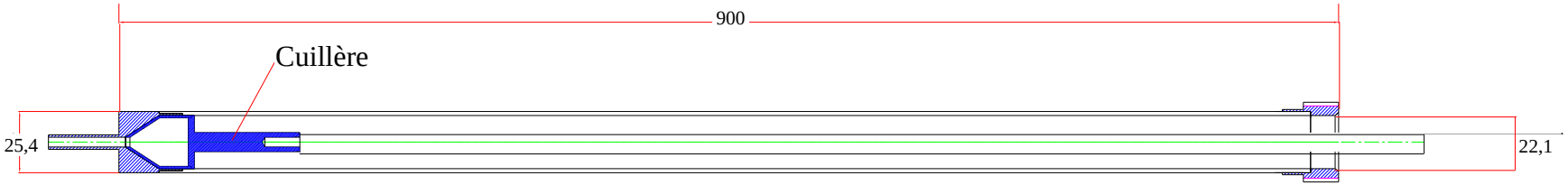


Figure A.V.1
Vue d'ensemble du Réacteur Tubulaire (RP) et de la cuillère de pyrolyse (coupe transversale)

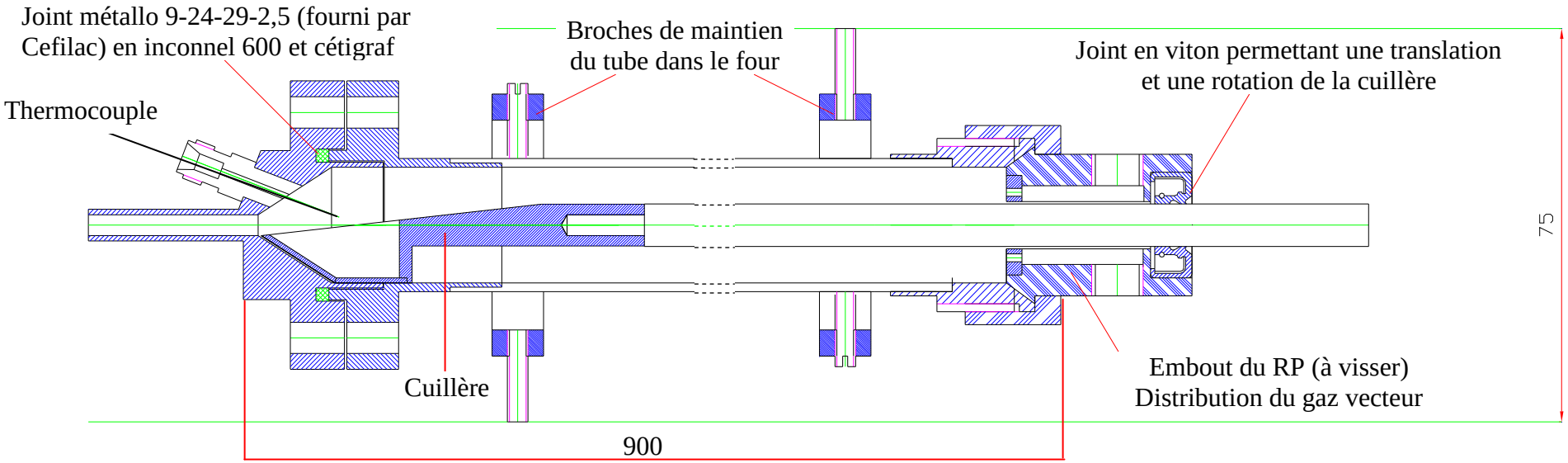


Figure A.V.2
Vue d'ensemble du réacteur de pyrolyse (cuillère de pyrolyse, position du thermocouple, entrée du gaz vecteur)

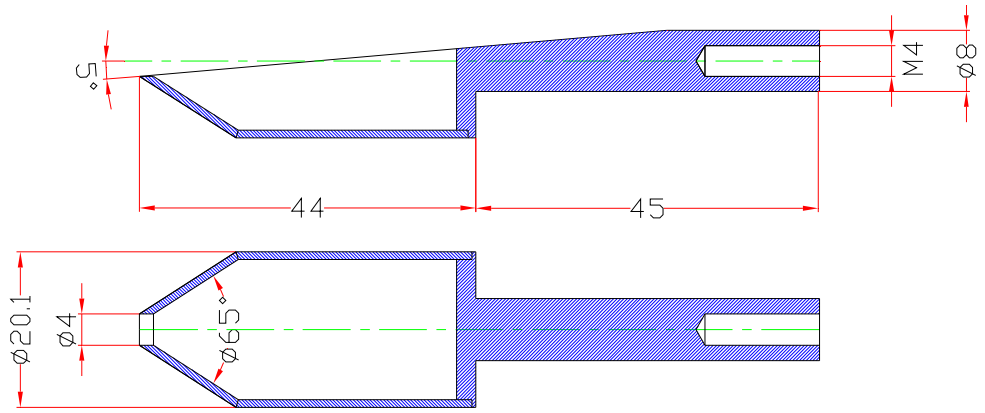


Figure A.V.3
Cuillère de pyrolyse

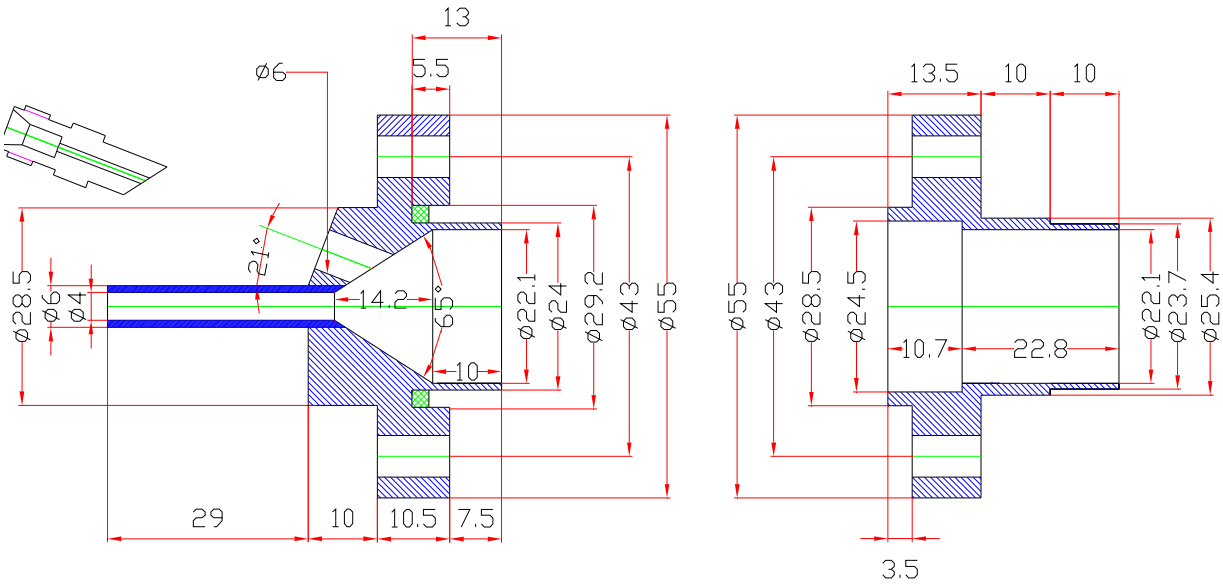


Figure A.V.4
Réacteur de pyrolyse : couvercle de sortie

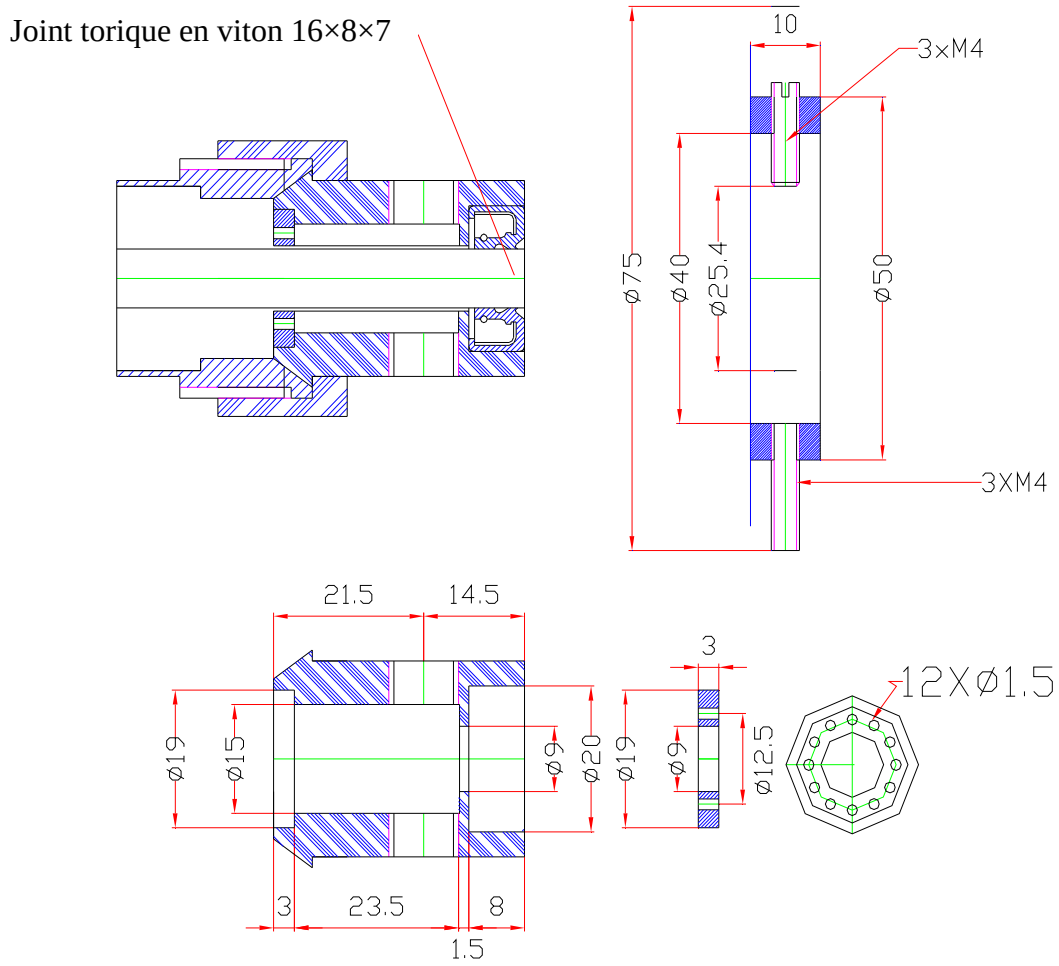


Figure A.V.5
Réacteur de pyrolyse : entrée et distribution des gaz

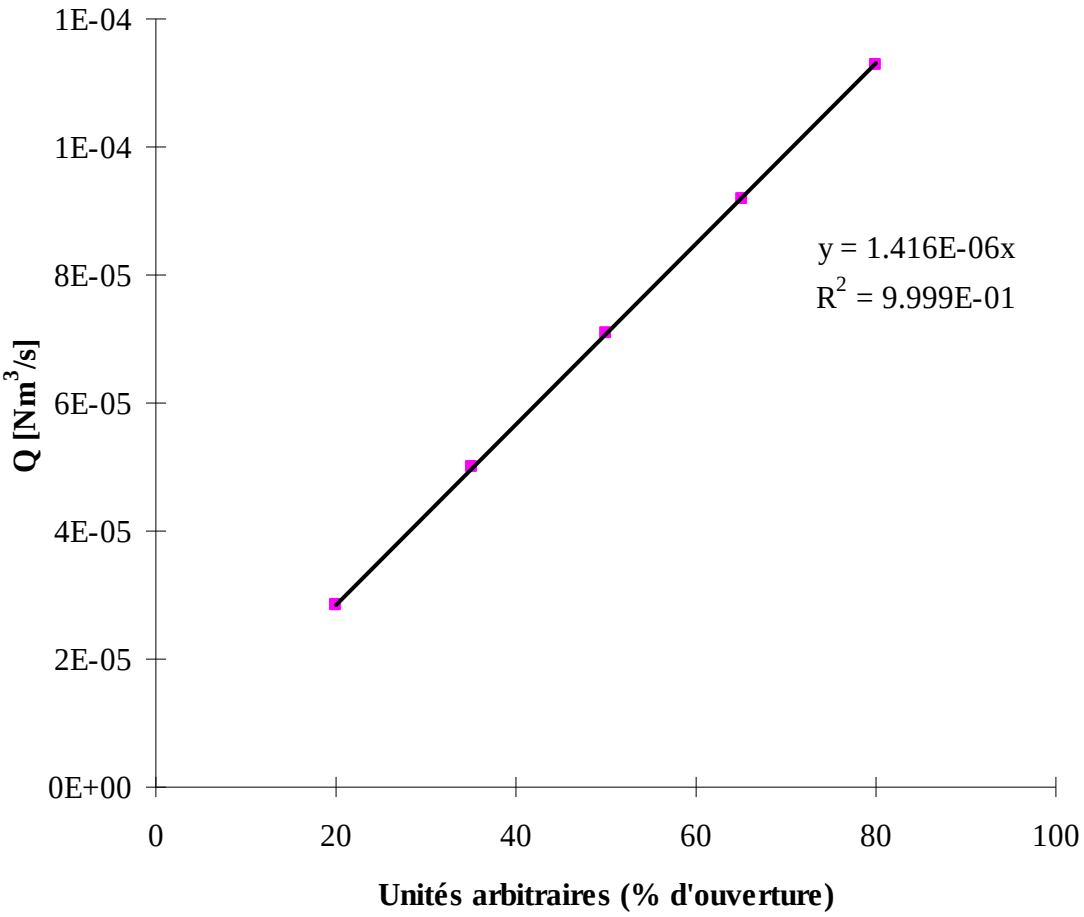


Figure A.V.6
Droite d'étalonnage du débitmètre massique

Annexe VI : Le réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux (RPAA)

Les grandeurs sont exprimées en mm.

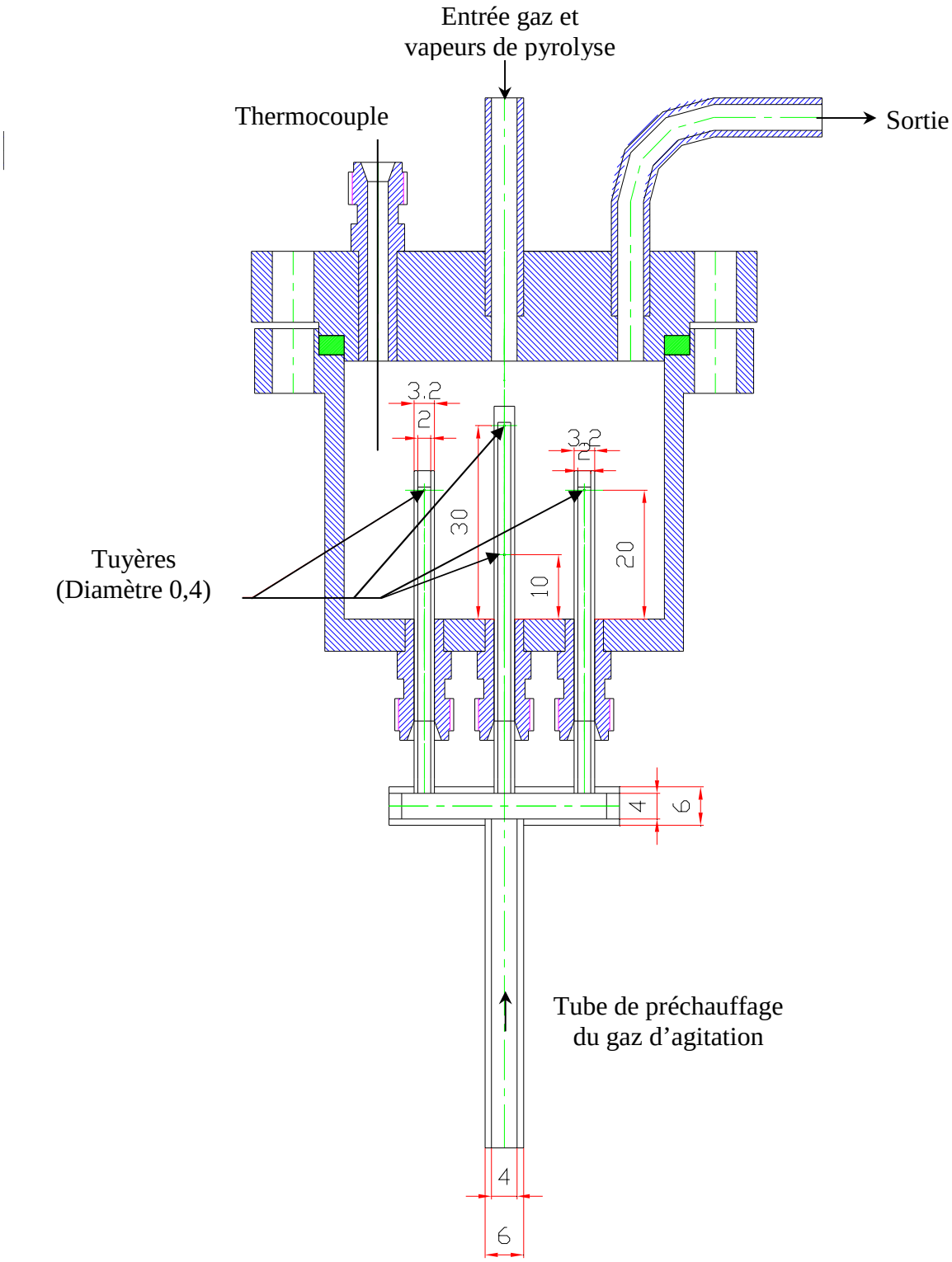


Figure A.VI.1
Vue d'ensemble du RPAA - Injection du gaz d'agitation

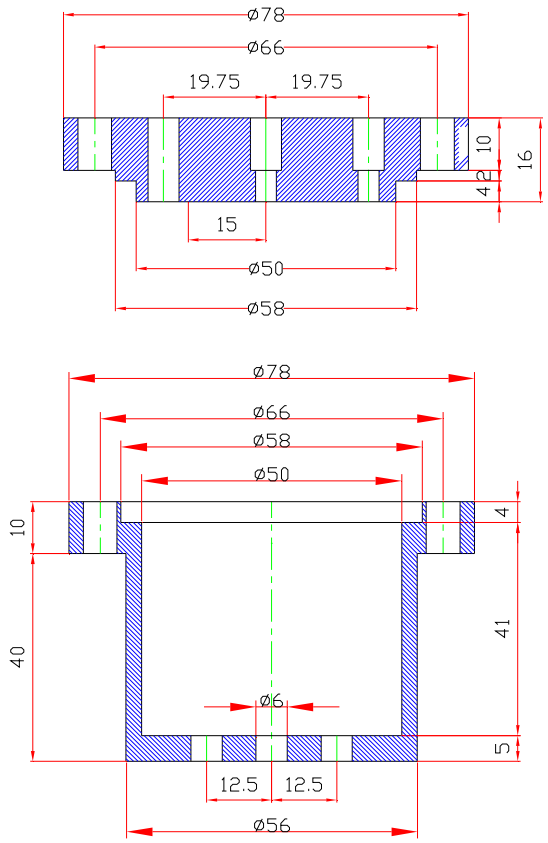


Figure A.VI.2
RPAA : le réacteur cylindrique et son couvercle

Annexe VII : Dimensionnement du réacteur de pyrolyse (RP)

Le tube de pyrolyse (figure A.IV.1) est en inox. Son diamètre intérieur d_{RP} vaut 22,1 mm et sa longueur 0,90 m. Cependant, seulement une partie du tube est placée dans le four (L_{RP} = 0,70 m). Il est balayé par de l'argon[82] avec un débit $Q_{RP} = 26{,}2\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN. En bout de four, le gaz doit atteindre la température T_{RP} dite de pyrolyse (le plus souvent 540°C dans notre étude).

Le nombre de Reynolds dans le tube s'exprime en fonction du débit massique du gaz $\dot{M}_{RP}$, de la viscosité μ, et du diamètre du tube :

$$\mathrm{Re} = \frac{4\dot{M}_{RP}}{\pi\mu d_{RP}}. \qquad \text{(A.VII.1)}$$

Il décroît quand la température augmente. Ainsi, il est maximal à l'entrée du réacteur qui est à température ambiante (293 K) et vaut 121. Le régime d'écoulement est donc laminaire.

Etablissons un bilan de chaleur sur une tranche d'épaisseur *dz* de ce tube dans lequel l'écoulement est supposé parfaitement piston (figure A.VII.1). La température de paroi T_P est supposée constante et égale à 813 K (540°C). La température T_g du gaz dans le volume d'épaisseur *dz* est uniforme.

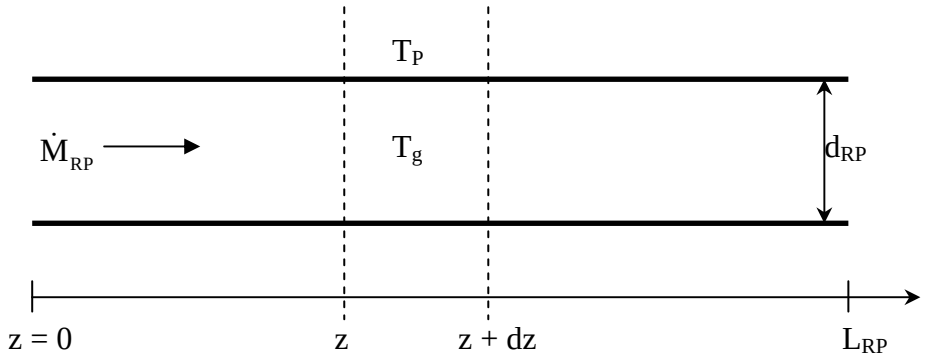


Figure A.VII.1
Volume élémentaire du réacteur de pyrolyse

Appelons h le coefficient de transfert de chaleur par convection entre l'argon et la paroi. En régime permanent, le bilan de chaleur s'écrit :

$$\dot{M}_{RP} C_P \frac{dT_g}{dz} = h\pi d_{RP}\left(T_P - T_g\right). \qquad \text{(A.VII.2)}$$

[82] L'évolution des propriétés physico-chimiques de l'argon en fonction de la température (exprimée en K) est tirée de l'Encyclopédie des gaz [181] :
Masse molaire : 39,95 g mol^{-1}
Capacités calorifiques : C_P = 518,8 J kg^{-1} K^{-1} C_V = 309,6 J kg^{-1} K^{-1}
Masse volumique : ρ (kg m^{-3}) = -4,684 10^{-15} T^5 + 2,244 10^{-11} T^4 - 4,238 10^{-8} T^3 + 4,018 10^{-5} T^2 - 2,007 10^{-2} T + 4,984
Viscosité : μ (Pa s) = 1,394 10^{-14} T^3 - 4,664 10^{-11} T^2 + 8,476 10^{-8} T + 1,105 10^{-6}
Conductivité thermique : λ (W m^{-1} K^{-1}) = -3,814 10^{-15} T^4 + 1,937 10^{-11} T^3 - 4,213 10^{-8} T^2 + 7,000 10^{-5} T – 1,331 10^{-5}

Le nombre de Nusselt du gaz s'exprime par :

$$Nu = \frac{h d_{RP}}{\lambda}. \qquad \text{(A.VII.3)}$$

En régime laminaire, il est constant et vaut 3,66 pour une température de paroi imposée.

Ainsi le bilan de chaleur (A.VII.2) s'intègre pour obtenir la température T_g du gaz à une position z donnée :

$$z = \frac{\dot{M}_{RP} C_P}{3,66\pi} \int_{293K}^{T_g} \frac{dT_g}{\lambda\left(T_g\right)\left(T_P - T_g\right)}. \qquad \text{(A.VII.4)}$$

Pour $z = L_{RP}$, on résout l'équation (A.VII.4) par intégration numérique. Le gaz atteint une température de 812 K après 0,50 m. En bout de four, au niveau de la position de la cuillère contenant l'échantillon de biomasse, la température T_{RP} de 540°C est donc atteinte.

Annexe VIII : Chromatographie gazeuse

Le chromatographe utilisé est de la marque Varian CP3800.

Détecteur à ionisation de flamme FID

La colonne associée à ce détecteur est du type CP - Poraplot U (colonne capillaire, phase stationnaire : silice, $25 \times 0{,}53\ 10^{-3}$ m).
Le gaz vecteur est de l'argon qui circule avec un débit de 3 mL min^{-1}. La température de l'injecteur est fixée à 220°C. Le programme de température du four de la colonne est le suivant : isotherme à 30°C pendant 3 min, puis augmentation de la température de 40°C min^{-1} jusqu'à 190°C, suivie d'une isotherme pendant 10 min.
Le bloc détecteur FID est à une température de 250°C. Les débits d'hydrogène et d'air alimentant la flamme sont respectivement de 30 et 300 mL min^{-1}. Le débit d'argon de compensation (make-up), ajouté en sortie de colonne est de 27 mL min^{-1}.
Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel d'intégration Star qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque gaz séparé.

Détecteur catharomètre TCD

La colonne associée à ce détecteur est une colonne remplie de type carbosphère ($2 \times 2\ 10^{-3}$ m). Le gaz vecteur est de l'argon qui circule avec un débit de 35 mL min^{-1}. La température de l'injecteur est fixée à 220°C. Le bloc catharomètre est à une température de 200°C et le filament à une température de 280°C.
Une programmation en température provoque une dérive du signal. C'est pourquoi deux analyses successives[83] sont systématiquement effectuées pour deux températures de four :

- isotherme de 6 min à 80°C pour détecter H_2 et CO,
- isotherme de 6 min à 150°C pour détecter le CO_2.

De même, le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel d'intégration qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque gaz séparé.

Les deux colonnes sont régulièrement régénérées afin d'éliminer les traces éventuelles de composés lourds. Pour cela, le four est chauffé à 190°C pendant 30 min. Cette opération est répétée après chaque série d'analyse.

Deux exemples de chromatographes sont donnés figure A.VIII.1 et A.VIII.2.

Etalonnages

Les tableaux A.VIII.1 et A.VIII.2 rassemblent les gaz identifiés sur les chromatogrammes ainsi que les lois d'étalonnage obtenues.

[83] Entre deux analyses, on monte la colonne à 190°C pendant 5 min afin d'évacuer les gaz résiduels non désorbés.

Exemples de chromatogrammes

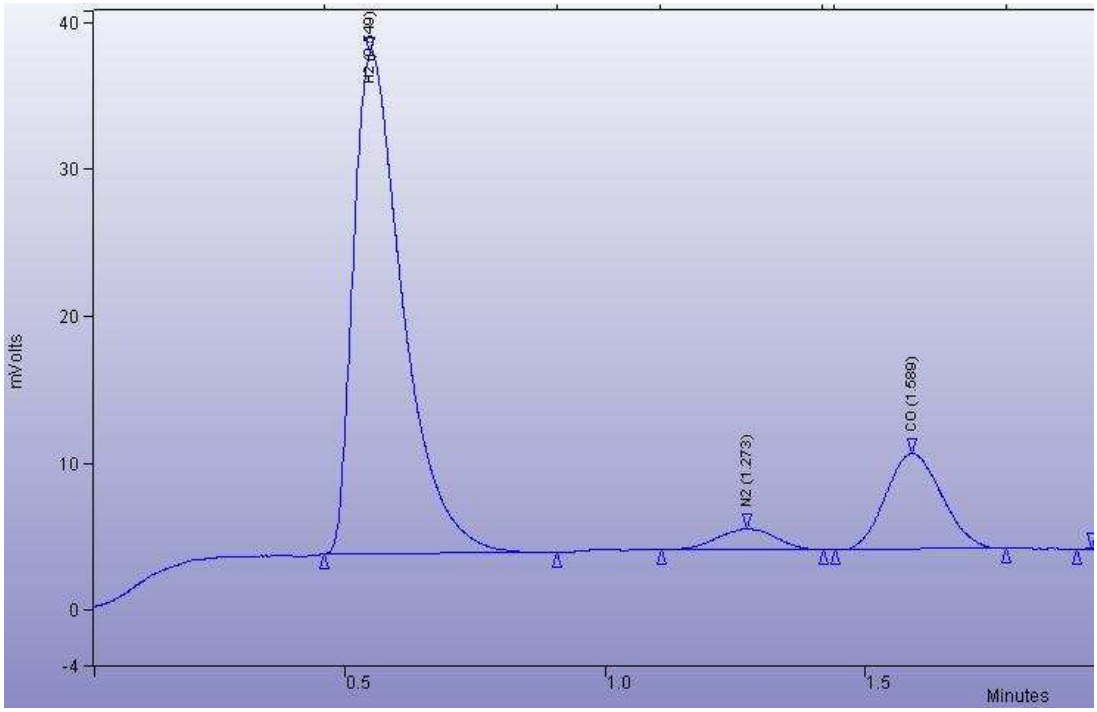


Figure A.VIII.1
Exemple de chromatogramme (catharomètre 80°C, analyse H_2 et CO)

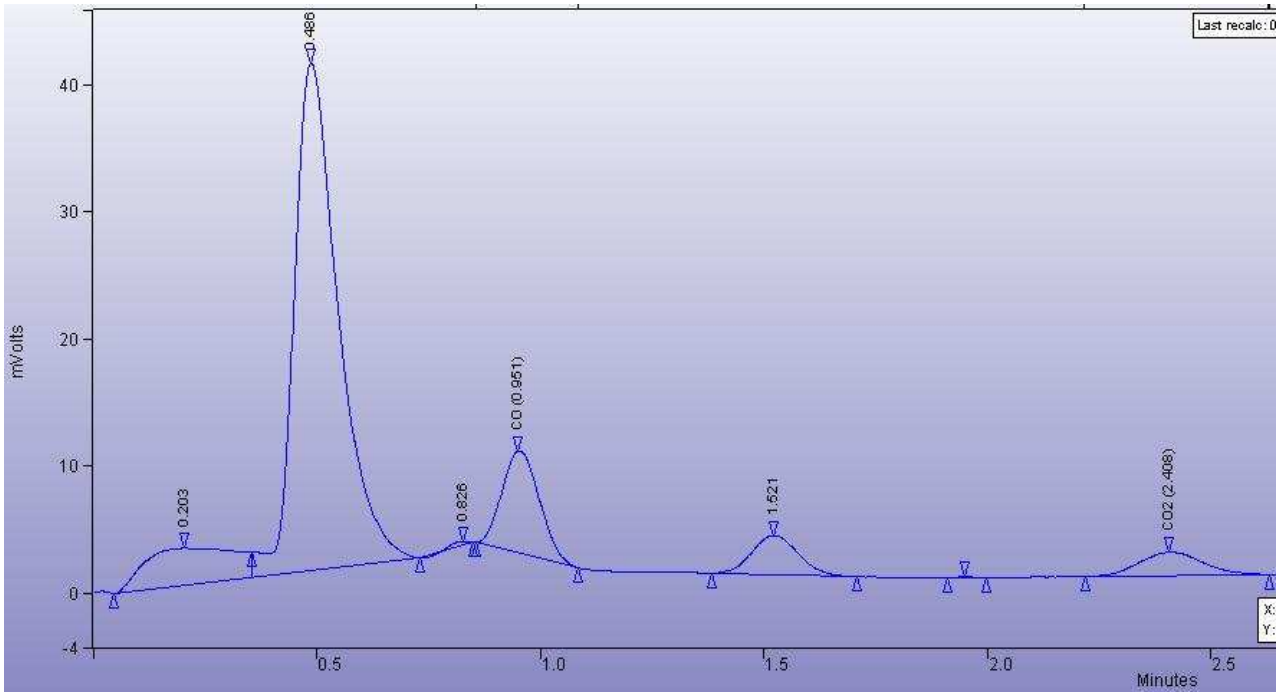


Figure A.VIII.2
Exemple de chromatogramme (catharomètre 150°C, analyse CO_2)

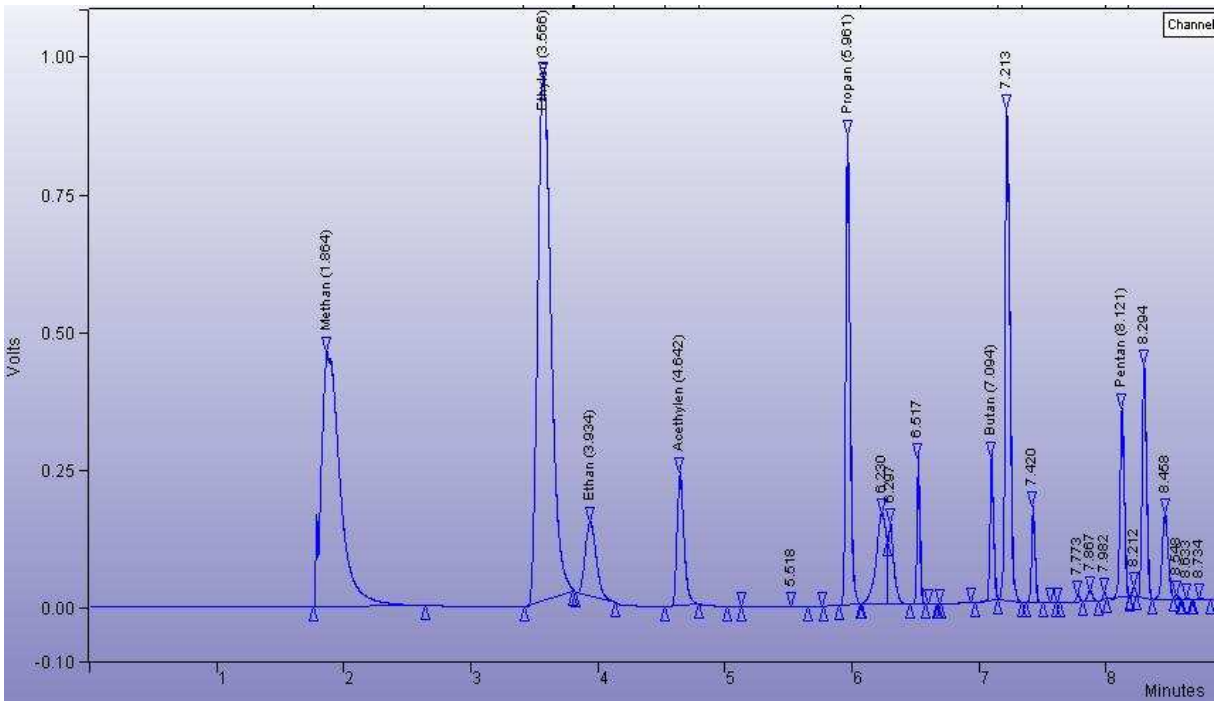


Figure A.VIII.3
Exemple de chromatogramme (FID, analyse des hydrocarbures)

Détecteur	Gaz détecté	Temps de rétention (min)	Domaine de variation de l'aire des pics	Etalonnage
Catharomètre 80°C	H_2	0,55	8000 - 440000	m^{inj}_{H2} (g) = 9,38 10^{-13}×aire - 1,07 10^{-9}
	CO	1,58	1500 - 50000	m^{inj}_{CO} (g) = 1,51 10^{-10}×aire + 5,62 10^{-8}
Catharomètre 150°C	H_2	0,45	-	-
	CO_2	2,39	1500 - 32000	m^{inj}_{CO2} (g) = 1,87 10^{-10}×aire +2,26 10^{-8}

Tableau A.VIII.1
Gaz détectés et temps de rétention : TCD

Détecteur	Gaz détecté	Temps de rétention (min)	Domaine de variation de l'aire des pics	Etalonnage
FID	CH_4	1,81	28000-2600000	m^{inj}_{CH4} (g) = 1,03 10^{-13}×aire + 1,03 10^{-9}
	C_2H_4	3,55	70000-5500000	m^{inj}_{C2H4} (g) = 9,93 10^{-14}×aire - 4,48 10^{-9}
	C_2H_6	3,89	55000-4900000	m^{inj}_{C2H6} (g) = 9,76 10^{-14}×aire + 6,89 10^{-9}
	C_2H_2	4,57	400000-4000000	m^{inj}_{C2H2} (g) = 8,10 10^{-14}×aire
	C_3H_8	5,95	80000-4300000	m^{inj}_{C3H8} (g) = 1,01 10^{-13}×aire + 9,03 10^{-9}
	n-C_4H_{10}	7,05	90000-3040000	m^{inj}_{C4H10} (g) = 1,07 10^{-13}×aire +1,19 10^{-8}

Tableau **A.VIII.2**
Gaz détectés et des temps de rétention : FID

Annexe IX : Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires (C,H,O,N,S) ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS, Solaize.

Principe des analyses et limites de détection

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différentes teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme. Les principes des analyses sont les suivants[84] :

- **Carbone et Hydrogène** : combustion totale de l'échantillon à 1050°C sous courant d'oxygène. Le carbone et l'hydrogène sont respectivement transformés en CO_2 et en eau, lesquels sont quantifiés soit par coulométrie soit par des détecteurs spécifiques infrarouge.
- **Azote** : combustion totale de l'échantillon à 1050°C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote est transformé en divers oxydes d'azote, lesquels sont réduits en azote moléculaire avant d'être quantifiés par catharométrie (conductivité thermique).
- **Soufre** : combustion totale de l'échantillon à 1350°C sous courant d'oxygène. Le soufre est transformé en dioxyde de soufre, lequel est quantifié à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge.
- **Oxygène** : pyrolyse totale de l'échantillon à 1080°C sous courant d'azote. L'oxygène des produits de pyrolyse obtenus est transformé en CO par passage sur du charbon actif à 1120°C. Le CO est quantifié par un détecteur spécifique infrarouge.
- **Cendres** : combustion totale de l'échantillon à 900°C sous courant d'air. La quantification s'effectue par différence de pesée de l'échantillon.
- **Sodium** : attaque à l'acide sulfurique et nitrique (mise en solution du sodium) puis analyse ICP-AES.

Les seuils de détection de la méthode d'analyse sont les suivants (% massiques du composé considéré) :

- Carbone : 0,25 % à 100 %.
- Hydrogène : 0,3 % à 16 %.
- Azote : 0,07 % à 70 %.
- Oxygène : 0,3 % à 88 %.
- Soufre : 0,01 % à 100 %.
- Cendres : 0,3 % à 100 %.

Résultats des analyses

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur des échantillons de :

- biomasse brute : cellulose, sciure de hêtre et lignine,
- charbon résiduel issu des pyrolyses de cellulose, sciure de hêtre et lignine.

Les résultats fournis sont exprimés en fractions massiques par rapport à la masse brute de l'échantillon analysé (tableau A.IX.1).

- la teneur en azote est toujours inférieure à 0,30 %,
- l'oxygène n'a pas pu être dosé en présence de résidus solides après combustion. On l'a donc déterminé par différence (le complément à 100% par rapport à la somme carbone, hydrogène et résidu), sans prendre en compte le soufre et le sodium, présents en grande majorité dans les résidus.

[84] Source : SCA-CNRS. Référence : RC-E2-01.

Eléments / *Produit*	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Résidus solides	S	Na
Cellulose	0,426	0,064	0,507	0,003	< 0,001	< 0,0001
Sciure de hêtre	0,482	0,062	0,436	0,020	n.a	n.a
Lignine Kraft	0,482	0,043	0,237	0,238	0,022	0,066
Huiles de pyrolyse	0,423	0,060	0,514	0,003	< 0,003	< 0,0002
Charbon cellulose	0,878	0,032	0,081	0,009	n.a	n.a
Charbon sciure hêtre	0,816	0,032	0,142	0,010	n.a	n.a
Charbon lignine Kraft	0,469	0,023	0,158	0,350	0,019	0,092

Tableau A.IX.1
Analyses élémentaires des biomasses et charbons (fractions massiques) (n.a : non analysé)

On peut traduire les fractions massiques du tableau A.IX.1 en fractions molaires (rapportées à la fraction organique) et proposer une formule brute du composé normé à C_6 (tableau A.IX.2).

Eléments / *Produit*	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Formule brute
Cellulose	0,426	0,064	0,507	$C_6H_{10,90}O_{5,36}$ ou $(C_6H_{10}O_5)+0,36\ H_2O$
Sciure de hêtre	0,310	0,576	0,253	$C_6H_{9,27}O_{4,07}$
Lignine Kraft	0,410	0,439	0,151	$C_6H_{6,42}O_{2,21}$
Huiles de pyrolyse	0,277	0,471	0,272	$C_6H_{10,21}O_{5,47}$
Charbon cellulose	0,664	0,290	0,046	$C_6H_{2,62}O_{0,41}$
Charbon sciure hêtre	0,625	0,294	0,082	$C_6H_{2,82}O_{0,78}$
Charbon lignine Kraft	0,543	0,320	0,137	$C_6H_{3,53}O_{1,52}$

Tableau A.IX.2
Analyses élémentaires des biomasses et charbons (fractions molaires)

L'analyse élémentaire de la cellulose aboutit à une formule de $C_6H_{10,90}O_{5,36}$. La poudre de cellulose étant hydrophile, on peut écrire sa formule brute sous la forme $(C_6H_{10}O_5)+0,36\ H_2O$.

Annexe X : Détermination de masses molaires moyennes d'huiles

Les colonnes utilisées en HPLC pour déterminer la distribution des masses molaires de polymères sont étalonnées pour attribuer à chaque pic sa masse molaire. Les polymères étalons sont injectés dissous dans du THF (éluant).

L'étalonnage est donné tableau A.X.1 : la relation entre le temps d'élution et la masse molaire est logarithmique (figure A.X.1). Les molécules les plus grosses sont les moins retenues. L'erreur absolue est de l'ordre de 10 g mol^{-1}.

Masse molaires ($g\ mol^{-1}$)	Temps d'élution (min)
19880	11,5
580	16,9
116	19,9
104	20,0

Tableau A.X.1
Etalonnage de la colonne HPLC

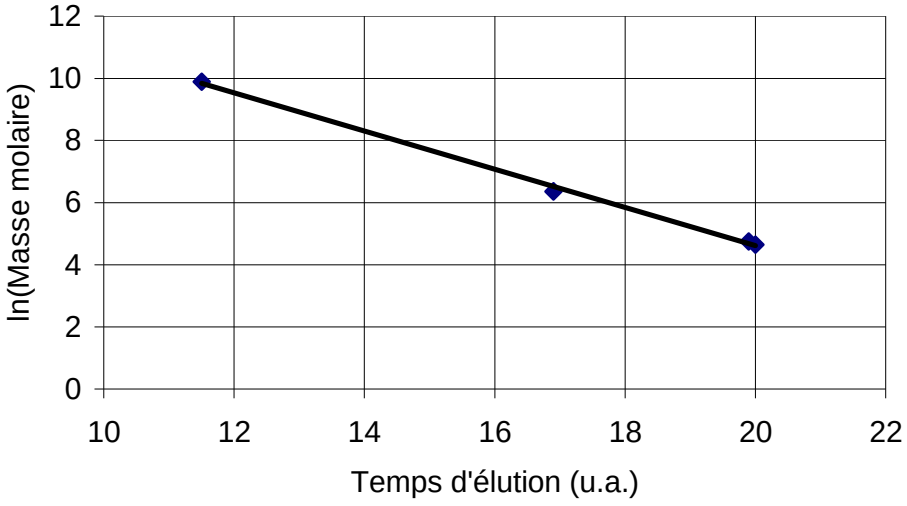


Figure A.X.1
Droite d'étalonnage Masse molaire vs temps de rétention

Annexe XI : Calculs d'erreur

Le calcul des incertitudes permet de juger de la validité d'un résultat, mais aussi de déceler des tendances. Il est à la base des barres d'erreurs placées sur les différentes représentations graphiques.

Pour une grandeur x quelconque, on définira l'erreur absolue par Δx et l'erreur relative par $\frac{\Delta x}{x}$. Ces valeurs sont obtenues à partir des essais de reproductibilité (une dizaine d'expériences) de pyrolyse de la biomasse, à une même température de gaz vecteur ($\pm\Delta T$).

Grandeur x	Erreur absolue Δx	Erreur relative $\frac{\Delta x}{x}$
m_B	0,0001 g (précision de la balance)	-
m_{Char}	0,01 g	-
[85] m_V^0, m_V^S	-	3,5 %
m_G^0, m_G^S	0,025 g	-
Q_{RP}, Q_{RPA}	-	0,5 %[86]
m_{eau}	-	5 %
[87] T	20 K	-
$\tilde{M}_{vap}$ [88]	10 g mol^{-1}	-
$\tilde{M}_{gaz}$ [89]	2 g mol^{-1}	-

Soit une fonction f telle que $f(x_1, x_2, \ldots, x_i)$. L'erreur absolue sur f due aux erreurs absolues sur x_i s'exprime par :

$$\Delta f = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 (\Delta x_i)^2}\,. \qquad \text{(A.XI.1)}$$

Ainsi l'erreur sur le bilan B s'exprime par :

$$\Delta B = \sqrt{\frac{1}{m_B{}^2}\left(\Delta m_{Char}{}^2 + \Delta m_{vap}{}^2 + \Delta m_{gaz}{}^2 + B^2 \Delta m_B{}^2\right)}\,. \qquad \text{(A.XI.2)}$$

où Δm_{vap} représente Δm_V^0 ou Δm_V^S et Δm_{gaz} représente Δm_G^0 ou Δm_G^S (selon que l'on considère les expériences de pyrolyse ou de craquage).

[85] Calculées à partir d'essais de reproductibilité d'expériences de pyrolyse en RP. L'erreur est définie à partir de l'écart type (cf annexes XII et XIII).
[86] Donnée constructeur Brooks.
[87] Cf. annexe VI.
[88] Cf. annexe X.
[89] Cf. annexe XII.

L'erreur Δf_i sur les fractions massiques de l'espèce i (vapeurs ou de gaz produits, fraction exprimée par rapport à la biomasse introduite dans le RP) s'exprime par :

$$\Delta f_i = \sqrt{\frac{1}{m_B^{\,2}}\Delta m_i^{\,2} + B^2 \Delta m_B^{\,2}} \qquad \text{(A.XI.3)}$$

où Δm_i représente Δm_V^0, Δm_V^S, Δm_G^0 ou Δm_G^S selon que l'on considère vapeurs condensables ou la gaz permanents en sortie du RP ou du RPAA.

L'erreur ΔX sur le taux de conversion des vapeurs condensables au sein du RPAA vaut :

$$\Delta X = \sqrt{\frac{1}{(m_V^0)^2}(\Delta m_V^S)^2 + \left(\frac{m_V^S}{(m_V^0)^2}\right)^2 (\Delta m_V^0)^2} \; . \qquad \text{(A.XI.4)}$$

L'erreur ΔX sur le temps de passage τ au sein du RPAA vaut :

$$\Delta\tau = \tau\sqrt{\left(\frac{\Delta Q_{TPN}}{Q_{TPN}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2} \; . \qquad \text{(A.XI.5)}$$

Ainsi, on peut déterminer l'incertitude sur la constante de craquage k :

$$\Delta k = k\sqrt{\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{\Delta X}{X}\right)^2} \; , \qquad \text{(A.XI.6)}$$

$$\Delta(\ln k) = \sqrt{\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{\Delta X}{(1-X)^2}\right)^2} \; . \qquad \text{(A.XI.7)}$$

Annexe XII : Résultats expérimentaux de pyrolyse de cellulose

Numéro	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6	PC 7	PC 8	PC 9	PC 10	PC 11	PC 12	PC 13	PC 14
Bilan global	**en pourcentage massique de cellulose brute**								cellulose sèche					
	23/01/2002	23/01/2002-1	06/02/2002	06/02/2002-1	13/02/2002	19/02/2002	08/04/2002	10/04/2002	03/12/2002	04/12/2002	12/12/2002	13/12/2002	17/12/2002	30/03/2004
T (°C)	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	548	541	541	540
m cellulose (g)	0.5034	0.4996	0.5083	0.5133	0.5078	0.5041	0.5078	0.5023	1.1987	1.2012	1.2218	1.2215	1.1621	1.0085
Y_{char}	0.101	0.095	0.107	0.119	0.118	0.101	0.096	0.102	0.116	0.112	0.119	0.120	0.118	0.113
Y_V^0	0.813	0.816	0.771	0.779	0.790	0.834	0.766	0.848	0.847	0.847	0.796	0.793	0.799	0.806
Y_G^0	0.044	0.081	0.068	0.064	0.047	0.044	0.114	0.075	0.039	0.058	0.063	0.083	0.096	0.038
Bilan global	*0.958*	*0.992*	*0.946*	*0.962*	*0.955*	*0.979*	*0.976*	*1.025*	*1.002*	*1.017*	*0.978*	*0.996*	*1.013*	*0.957*
erreur bilan	*0.078*	*0.079*	*0.075*	*0.075*	*0.076*	*0.079*	*0.075*	*0.080*	*0.033*	*0.033*	*0.032*	*0.032*	*0.033*	*0.039*
Analyse des gaz (en fraction volumique, sur base sèche et fraction d'argon retirée)														
CH_4	0.011	0.023	0.013	0.015	0.027	0.035	0.007	0.008	0.023	0.032	0.041	0.031	0.035	0.022
C_2H_4	0.004	0.008	0.004	0.005	0.007	0.008	0.001	0.001	0.000	0.006	0.011	0.007	0.008	0.004
C_2H_6	0.002	0.009	0.003	0.003	0.008	0.008	0.000	0.000	0.002	0.006	0.007	0.006	0.007	0.000
C_3H_8	0.002	0.006	0.002	0.003	0.005	0.006	0.000		0.000	0.004	0.006	0.005	0.005	0.000
C_4H_{10}	0.004	0.006		0.003	0.006	0.006			0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004
C_5H_{12}	0.001	0.025		0.001	0.004				0.002		0.006	0.007	0.006	
C_6H_{14}	0.000	0.032			0.004						0.001	0.001	0.001	
autres HC*	0.013	0.086	0.009	0.015	0.033	0.027	0.002	0.001	0.004	0.016	0.031	0.027	0.027	0.008
H_2	0.008	0.020	0.018	0.005			0.044	0.034	0.028	0.017	0.060	0.020	0.041	0.041
CO	pas analysé	0.332	0.449	0.472	0.459	0.343	0.287	0.203	0.745	0.601	0.553	0.465	0.498	0.581
CO_2	0.969	0.539	0.512	0.492	0.481	0.595	0.661	0.754	0.200	0.335	0.315	0.456	0.399	0.348
M_{gaz} (g mol^{-1})	43.39	34.53	35.62	35.75	35.71	37.37	37.35	39.09	30.16	32.63	30.93	34.27	32.82	32.36

* "autres HC" regroupe la somme de tous les hydrocarbures légers hors méthane

Analyse des gaz (en pourcentage massique, par rapport à la biomasse initiale)

CH_4									0.05%	0.09%	0.13%	0.12%	0.16%	0.04%
C_2H_4									0.00%	0.05%	0.10%	0.08%	0.11%	0.01%
C_2H_6									0.01%	0.05%	0.07%	0.07%	0.09%	0.00%
C_3H_8									0.00%	0.05%	0.08%	0.08%	0.10%	0.00%
C_4H_{10}									0.00%	0.01%	0.02%	0.01%	0.02%	0.03%
C_5H_{12}									0.02%		0.13%	0.20%	0.20%	
C_6H_{14}											0.03%	0.04%	0.04%	
autres HC									0.04%	0.16%	0.43%	0.48%	0.55%	0.04%
H_2									0.01%	0.01%	0.02%	0.01%	0.02%	0.01%
CO									2.70%	2.94%	3.03%	3.03%	3.90%	1.90%
CO_2									1.14%	2.57%	2.71%	4.67%	4.92%	1.79%

Tableau A.XII.1 : Expériences de pyrolyse de cellulose dans le RP, sous débit d'argon de $26{,}2\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN

Les moyennes et les écarts types (définition statistique) sur toutes les expériences de pyrolyse de cellulose séchée sont rassemblées dans le tableau A.XII.2.

	moyenne	écart type +/-
% charbon	**11.0%**	**0.9%**
% liquide	**80.8%**	**2.8%**
% Gaz	**6.5%**	**2.3%**
Bilan global	***98.3%***	**2.54%**

	Pourcentage volumique		*Rendement massique*	
	moyenne	**ecart type +/-**	**moyenne**	**ecart type +/-**
CH_4	**3.1%**	**0.7%**	**0.10%**	**0.05%**
C_2H_4	**0.6%**	**0.4%**	**0.06%**	**0.04%**
C_2H_6	**0.5%**	**0.3%**	**0.05%**	**0.04%**
C_3H_8	**0.3%**	**0.2%**	**0.05%**	**0.04%**
C_4H_{10}	**0.1%**	**0.1%**	**0.01%**	**0.01%**
C_5H_{12}	**0.5%**	**0.2%**	**0.14%**	**0.08%**
C_6H_{14}	**0.1%**	**0.0%**	**0.04%**	**0.01%**
autres HC	**1.9%**	**1.1%**	**0.28%**	**0.23%**
H_2	**3.4%**	**1.6%**	**0.01%**	**0.01%**
CO	**57.4%**	**9.8%**	**2.92%**	**0.65%**
CO_2	**37.1%**	**8.6%**	**2.97%**	**1.53%**
M_{gaz} (g mol^{-1})	**32.20**			

Tableau A.XII.2

Composition moyenne du gaz de pyrolyse de cellulose à 540°C.
(les fractions volumiques sont définies par rapport au gaz sec,
les rendements massiques par rapport à la biomasse introduite dans la cuillère)

Annexe XIII : Résultats expérimentaux de pyrolyse de bois

Numéro	PB 1	PB 2	PB 3	PB 4	PB 5	PB 6	PB 7	PB 8	PB 9		
Bilan global	**% massique de bois brut**		**(en pourcentage massique de bois brut seché)**							**moyenne**	**écart type +/-**
	03/05/2002	06/05/2002	26/06/2002	03/07/2002	12/07/2002	23/08/2002	10/09/2002	16/09/2003	22/09/2003		
m0 bois (g)	0.5126	0.5149	0.5178	0.7853	0.5363	0.7346	0.9481	1.0331	1.2802		
T (°C)	540	540	540	540	553	560	540	540	546		
Y_{char}	0.203	0.226	0.213	0.210	0.217	0.188	0.213	0.210	0.207	**0.210**	**0.010**
Y_V^0	0.677	0.637	0.673	0.625	0.648	0.634	0.619	0.681	0.652	**0.650**	**0.023**
Y_G^0	0.103	0.128	0.113	0.137	0.136	0.119	0.108	0.121	0.207	**0.130**	**0.031**
Bilan global	*0.983*	*0.991*	*0.999*	*0.972*	*1.001*	*0.941*	*0.940*	*1.012*	*1.066*	***0.989***	**0.038**
erreur bilan	*0.063*	*0.063*	*0.063*	*0.049*	*0.061*	*0.051*	*0.045*	*0.044*	*0.041*		
Analyse des gaz (en fraction volumique, sur base sèche et fraction d'argon retirée)											
CH_4	4.74%	3.34%	5.28%	4.09%	6.34%	1.71%	0.92%	13.28%	11.10%	**5.6%**	**4.1%**
C_2H_4	0.14%	0.04%	0.23%	0.21%	0.46%	0.17%	0.08%	0.19%	0.70%	**0.2%**	**0.2%**
C_2H_6	0.19%	0.08%	0.27%	0.25%	0.53%	0.14%	0.11%	0.94%	1.09%	**0.4%**	**0.4%**
C_3H_8	0.08%		0.08%	0.09%	0.36%	0.04%	0.14%	0.00%	0.00%	**0.1%**	**0.1%**
C_4H_{10}				0.77%	1.40%	0.12%	0.12%	0.00%	0.04%	**0.4%**	**0.6%**
C_5H_{12}											
C_6H_{14}											
autres HC	0.41%	0.12%	0.59%	1.31%	2.74%	0.48%	0.44%	1.14%	1.83%	**1.0%**	**0.8%**
H_2	2.47%	1.27%	5.91%	1.86%	1.49%	3.04%	1.00%	2.21%	1.80%	**2.3%**	**1.5%**
CO	31.06%	31.89%	24.59%	50.19%	43.43%	46.96%	41.66%	43.55%	39.11%	**39.2%**	**8.3%**
CO_2	61.32%	63.38%	63.63%	42.55%	46.01%	47.81%	55.98%	39.82%	46.16%	**51.9%**	**9.3%**
M_{gaz} (g mol^{-1})	36.62	37.41	36.03	34.08	34.70	34.70	36.65	32.22	33.62	**35.2**	**1.7**

* "autres HC" regroupe la somme de tous les hydrocarbures légers hors méthane

Analyse des gaz (en pourcentage massique, par rapport à la biomasse initiale)

CH_4	0.21%	0.18%	0.27%	0.26%	0.40%	0.09%	0.04%	0.80%	1.10%	**0.37%**	**0.35%**
C_2H_4	0.01%	0.00%	0.02%	0.02%	0.05%	0.02%	0.01%	0.02%	0.12%	**0.03%**	**0.04%**
C_2H_6	0.02%	0.01%	0.03%	0.03%	0.06%	0.01%	0.02%	0.11%	0.20%	**0.05%**	**0.06%**
C_3H_8	0.01%	0.00%	0.01%	0.02%	0.06%	0.01%	0.03%	0.00%	0.00%	**0.02%**	**0.02%**
C_4H_{10}				0.18%	0.32%	0.02%	0.03%	0.00%	0.01%	**0.09%**	**0.13%**
C_5H_{12}											
autres HC	0.04%	0.01%	0.06%	0.25%	0.49%	0.06%	0.09%	0.13%	0.34%	**0.16%**	**0.1631%**
H_2	0.01%	0.01%	0.04%	0.01%	0.01%	0.02%	0.01%	0.02%	0.02%	**0.0169%**	**0.0093%**
CO	2.45%	3.05%	2.17%	5.65%	4.77%	4.51%	3.44%	4.59%	6.76%	**4.15%**	**1.51%**
CO_2	7.61%	9.52%	8.81%	7.53%	7.95%	7.22%	7.27%	6.59%	12.53%	**8.34%**	**1.80%**

Tableau A.XIII.1 : Expériences de pyrolyse de bois dans le RP, sous débit d'argon de $26{,}2\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN

	PB 13	PB 14	PB 15	PB 16	
	Expériences réalisées sur bois seché				*Rappel*
	04/09/2002-M	04/09/2002-AM	11/06/2003	12/09/2003	*540°C*
m0 bois (g)	0.9413	0.9907	1.0653	0.9722	*(moyenne)*
T (°C)	423	423	337	683	*540*
Y_{char}	0.268	0.254	0.360	0.173	*0.210*
Y_V^0	0.602	0.650	0.601	0.607	*0.650*
Y_G^0	0.095	0.099	0.000	0.167	*0.130*
Bilan global	*0.965*	*1.003*	*0.961*	*0.947*	
erreur bilan	*0.045*	*0.044*	*0.043*	*0.045*	
Analyse des gaz (fravtion volumique, base sèche)					
CH_4	0.6%	1.3%		2.7%	*5.64%*
C_2H_4	0.0%	0.1%	non detectés	0.3%	*0.25%*
C_2H_6	0.0%	0.1%		0.2%	*0.40%*
C_3H_8	0.0%	0.0%		0.2%	*0.10%*
C_4H_{10}	0.1%	0.3%			*0.41%*
C_5H_{12}					*0.00%*
C_6H_{14}					*0.00%*
autres HC	0.3%	0.5%		0.7%	*1.01%*
H_2	0.6%	0.7%		10.4%	*2.34%*
CO	42.6%	39.3%		51.7%	*39.16%*
CO_2	55.9%	58.3%		34.5%	*51.85%*
M_{gaz} (g mol^{-1})	36.78	37.08		30.54	
Analyse des gaz (pourcentages massiques par rapport à la biomasse initiale)					
CH_4	0.03%	0.05%		0.23%	*0.37%*
C_2H_4	0.00%	0.01%		0.08%	*0.03%*
C_2H_6	0.00%	0.01%		0.06%	*0.05%*
C_3H_8	0.00%	0.00%		0.09%	*0.02%*
C_4H_{10}	0.02%	0.02%			*0.09%*
C_5H_{12}					
autres HC	0.03%	0.03%		0.22%	*0.16%*
H_2	0.00%	0.00%		0.11%	*0.02%*
CO	3.09%	2.94%		7.88%	*4.15%*
CO_2	6.36%	6.85%		8.28%	*8.34%*

Tableau A.XIII.2

Expériences de pyrolyse de bois dans le RP à des températures différentes de 540°C (débit d'argon de $26{,}2\times10^{-6}$ m^3 s^{-1} TPN°

Annexe XIV : Résultats expérimentaux de pyrolyse de lignine Kraft

Numéro	PL 1	PL 2	PL 3
	17/09/02-M	17/09/02-AM	02/06/2002
m LIGNINE (g)	1.1671	1.2393	0.5199
T (°C)	540	533	706
% charbon	68.9%	66.1%	59.6%
% liquide	17.4%	18.6%	24.1%
% Gaz	12.0%	11.0%	12.4%
Bilan global	*98.3%*	*95.7%*	*96.1%*
erreur bilan	*0.024*	*0.022*	*0.054*
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)			
CH_4	4.8%	1.6%	1.7%
C_2H_4	0.3%	0.1%	0.1%
C_2H_6	0.3%	0.2%	0.2%
C_3H_8	0.4%	0.1%	0.1%
C_4H_{10}	1.8%	0.1%	0.0%
C_5H_{12}	0.9%	0.1%	
C_6H_{14}			
autres HC	3.6%	0.6%	0.4%
H_2	1.4%	4.9%	58.5%
CO	11.3%	16.0%	16.4%
CO_2	78.9%	76.9%	23.1%
M_{gaz} (g mol^{-1})	40.05	38.87	16.31
Analyse des gaz (en pourcentage massique)			
CH_4	0.07%	0.347%	0.22%
C_2H_4	0.01%	0.062%	0.04%
C_2H_6	0.03%	0.146%	0.04%
C_3H_8	0.02%	0.084%	0.09%
C_4H_{10}	0.04%	0.172%	0.49%
C_5H_{12}			
autres HC	0.10%	0.47%	0.65%
H_2	0.03%	0.128%	0.01%
CO	1.25%	5.888%	0.90%
CO_2	9.48%	44.503%	9.90%

Tableau A.XIV.1

Pyrolyse de lignine sous débit d'argon de 26,2 10^{-6} m^3 s^{-1} TPN

Annexe XV : Résultats expérimentaux de craquage de vapeurs produites en réacteur cyclone

	CH 1	CH 2	CH 3	CH 4	CH 5	CH 6
Date	25/06/2003	11/02/2004	12/02/2004	13/02/2004	17/02/2004	18/02/2004
Temps sej. (s)	0.29	0.28	0.28	0.32	0.29	0.30
T (°C)	921	822	877	650	920	948
m0 huiles (g)	0.5628	0.9008	0.4699	0.5033	0.5565	0.4097
Y_{char}	7.4%	9.0%	8.0%	6.6%	7.6%	8.1%
Y_V^S	41.3%	28.8%	30.3%	46.5%	17.5%	20.1%
Y_G^S	47.9%	41.1%	60.4%	35.7%	53.5%	67.0%
% Liaison	0.4%	1.3%	2.6%	2.4%	2.2%	2.9%
Bilan global	*97.0%*	*80.2%*	*101.3%*	*91.2%*	*80.8%*	*98.1%*
erreur bilan	*0.0593*	*0.0460*	*0.0671*	*0.0639*	*0.0597*	*0.0745*
erreur bilan%	*6.1%*	*5.7%*	*6.6%*	*7.0%*	*7.4%*	*7.6%*
err liq abs	*0.0145*	*0.0101*	*0.0106*	*0.0163*	*0.0061*	*0.0070*
err liq relative	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	5.2%	6.1%	4.1%	7.0%	4.7%	3.7%
Conversion (%)	53.9%	67.5%	65.3%	46.9%	80.1%	76.9%
err conver	0.022	0.015	0.016	0.025	0.009	0.011
err rel conv	4.0%	2.2%	2.5%	5.3%	1.2%	1.4%
débit TPN(m3/s)	6.14E-05	6.94E-05	6.61E-05	7.20E-05	6.15E-05	5.81E-05
err tps sej abs	0.0051	0.0053	0.0051	0.0071	0.0051	0.0051
err tps sej rel	1.7%	1.9%	1.8%	2.2%	1.7%	1.7%
err k abs	0.18	0.22	0.21	0.16	0.29	0.25
err k rel	4.4%	2.9%	3.1%	5.7%	2.1%	2.2%
err ln(k) abs	0.5513	0.6860	0.6643	0.4816	0.8084	0.7777
1000/T(K)	0.84	0.91	0.87	1.08	0.84	0.82
ln(k) k en s^{-1}	1.39	2.01	1.91	1.02	2.63	2.41
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)						
CH_4	1.3%	6.1%	14.5%	8.8%	12.77%	13.5%
C_2H_4	0.3%					
C_2H_6	0.0%					
C_2H_2	0.1%					
C_3H_8	0.0%					
C_4H_{10}	0.0%					
C_5H_{12}						
autres HC	0.4%					
H_2	39.1%	42.9%	34.8%	42.3%	36.38%	35.5%
CO	45.5%	43.2%	39.0%	36.7%	39.97%	38.9%
CO_2	13.7%	7.8%	11.8%	12.2%	10.88%	12.1%
M_{gaz} (g mol^{-1})	19.88	17.35	19.11	17.90	18.75	19.07
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 90% de vapeurs et 0% de gaz en pyrolyse						
M vap ent (g)	0.5043	0.7990	0.4107	0.4409	0.4886	0.3568
M vap sort (g)	0.2324	0.2594	0.1424	0.2340	0.0974	0.0823
M gaz ent (g)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
M gaz sort (g)	0.2696	0.3702	0.2838	0.1797	0.2977	0.2745
Bilan RPA	**99.6%**	**78.8%**	**103.8%**	**93.8%**	**80.9%**	**100.0%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)						
CH_4	0.49%	2.31%	3.83%	2.80%	5.83%	7.61%
C_2H_4	0.22%					
C_2H_6	0.01%					
C_2H_2	0.03%					
C_3H_8	0.01%					
C_4H_{10}	0.01%					
C_5H_{12}						
autres HC	0.29%					
H_2	1.89%	2.03%	3.37%	1.69%	2.08%	2.50%
CO	30.71%	28.63%	47.40%	20.52%	31.91%	38.28%
CO_2	14.55%	8.11%	13.43%	10.72%	13.66%	18.63%

Tableau A.XV.1
Craquage de vapeurs produites en réacteur cyclone

(La pyrolyse de ces huiles à 540°C forme 8 % de charbon et 90 % d'huiles vaporisées. Aucun gaz n'est détecté)

Annexe XVI : Résultats expérimentaux de craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose

Bilan global (en pourcentage massique de cellulose brute)									
Date	28/01/2002	14/03/2002	15/03/2002	27/03/2002	04/04/2002	08/04/2002	11/04/2002	15/04/2002	23/04/2002
Temps sej. (s)	0.30	0.29	0.29	0.30	0.29	0.29	0.30	0.29	0.29
T (°C)	633	676	658	627	665	649	611	885	890
m0 cellulose (g)	0.5138	0.504	0.4959	0.5155	0.5052	0.5081	0.5146	0.5081	0.5097
% charbon	0.118	0.131	0.128	0.128	0.131	0.13	0.128	0.104	0.131
% liquide	0.479	0.532	0.565	0.527	0.55	0.384	0.424	0.264	0.162
% Gaz	0.474	0.234	0.225	0.207	0.284	0.343	0.147	0.596	0.553
% Liaison	0	0.021	0.001	0.018	0.032	0.05	0.142	0.011	0.002
Bilan global	*107.1%*	*91.8%*	*91.9%*	*88.0%*	*99.7%*	*90.7%*	*84.1%*	*97.5%*	*84.8%*
erreur bilan	*0.076*	*0.077*	*0.078*	*0.075*	*0.077*	*0.076*	*0.075*	*0.076*	*0.076*
erreur bilan%	*7.1%*	*8.4%*	*8.5%*	*8.6%*	*7.7%*	*8.4%*	*9.0%*	*7.8%*	*9.0%*
err liq abs	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*
err liq relative	5.8%	5.3%	5.0%	5.3%	5.1%	7.3%	6.6%	10.6%	17.3%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	5.3%	10.7%	11.1%	12.1%	8.8%	7.3%	17.0%	4.2%	4.5%
Conversion (%)	40.9%	32.6%	30.2%	33.5%	29.3%	49.5%	36.5%	67.0%	80.0%
err conver	0.069	0.073	0.072	0.071	0.074	0.074	0.083	0.070	0.068
err rel conv	17.0%	22.4%	24.0%	21.2%	25.2%	14.9%	22.8%	10.4%	8.5%
débit TPN(m3/s)	7.67E-05	7.57E-05	7.72E-05	7.72E-05	7.66E-05	7.79E-05	7.86E-05	6.21E-05	6.18E-05
err tps sej abs	0.0052	0.0048	0.0049	0.0052	0.0049	0.0049	0.0053	0.0040	0.0040
err tps sej rel	1.7%	1.7%	1.7%	1.7%	1.7%	1.7%	1.8%	1.4%	1.4%
err k abs	0.39	0.37	0.36	0.36	0.36	0.51	0.44	0.73	1.19
err k rel	17.0%	22.4%	24.1%	21.3%	25.3%	15.0%	22.9%	10.5%	8.6%
err ln(k) abs	0.4394	0.3517	0.3256	0.3606	0.3169	0.5345	0.3989	0.7198	0.8582
1000/T(K)	1.10	1.05	1.07	1.11	1.07	1.08	1.13	0.86	0.86
ln(k) k en s^{-1}	0.83	0.51	0.40	0.52	0.36	1.22	0.65	1.94	2.62
err 1000/T abs	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)									
CH_4	1.5%	1.8%	1.2%	1.1%	1.3%	1.2%	1.2%	2.8%	3.9%
C_2H_4	1.0%	1.2%	0.7%	1.0%	1.1%	1.0%	0.9%	1.1%	1.3%
C_2H_6	0.1%		0.0%		0.0%			0.1%	0.1%
C_2H_2	0.1%					0.0%		0.1%	0.2%
C_3H_8	0.3%	0.1%		0.1%	0.1%	0.1%	0.1%		
C_4H_{10}	0.0%	0.2%	0.1%	0.3%	0.2%				
C_5H_{12}									
autres HC	1.5%	1.6%	0.8%	1.3%	1.3%	1.2%	1.0%	1.2%	1.5%
H_2	27.9%	47.9%	48.0%	42.5%	36.3%	35.9%	31.3%	38.2%	39.4%
CO	59.7%	48.8%	50.0%	33.9%	36.2%	44.6%	39.0%	51.6%	46.9%
CO_2	9.4%			21.1%	24.8%	17.2%	27.5%	6.2%	8.4%
M_{gaz} (g mol^{-1})	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 81% de vapeurs et 6.5% de gaz en pyrolyse)									
M vap ent (g)	0.4162	0.4081	0.4017	0.4175	0.4091	0.4113	0.4161	0.4115	0.4128
M vap sort (g)	0.2461	0.2681	0.2802	0.2717	0.2779	0.1951	0.2182	0.1341	0.0826
M gaz ent (g)	0.0334	0.0328	0.0322	0.0335	0.0328	0.0330	0.0334	0.0330	0.0331
M gaz sort (g)	0.2435	0.1179	0.1116	0.1067	0.1435	0.1743	0.0756	0.3028	0.2819
Bilan RPA	**108.9%**	**87.6%**	**90.3%**	**83.9%**	**95.3%**	**83.1%**	**65.4%**	**98.3%**	**81.7%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)									
CH_4	0.51%	0.43%	0.26%	0.09%	0.27%	0.31%	0.11%	1.44%	1.83%
C_2H_4	0.58%	0.51%	0.26%	0.14%	0.38%	0.47%	0.15%	0.94%	1.04%
C_2H_6	0.09%				0.00%	0.00%	0.00%	0.06%	0.09%
C_2H_2	0.05%				0.00%	0.00%	0.00%	0.11%	0.14%
C_3H_8	0.24%			0.02%	0.03%	0.09%	0.03%	0.00%	0.00%
C_4H_{10}	0.01%	0.21%	0.11%	0.08%	0.12%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_5H_{12}					0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
autres HC	0.98%	0.72%	0.37%	0.25%	0.54%	0.56%	0.18%	1.10%	1.28%
H_2	1.20%	1.45%	1.32%	0.45%	0.92%	1.15%	0.38%	2.43%	2.34%
CO	35.82%	20.73%	19.27%	5.00%	12.85%	20.08%	6.64%	45.99%	38.94%
CO_2	8.91%			4.88%	13.83%	12.15%	7.36%	8.63%	10.93%

Tableau A.XVI.1 : Craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose

numéro	CC 10	CC 11	CC 12	CC 13	CC 14	CC 15	CC 16
Bilan global (en pourcentage massique de cellulose brute)							
Date	09/07/2002	05/12/2002	11/12/2002	12/12/2002	13/12/2002	16/12/2002	02/04/2004
Temps sej. (s)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
T (°C)	782	673	676	924	603	1063	820
m0 cell	0.5143	1.2067	1.1899	1.2048	1.1993	1.231	0.8549
% charbon	0.109	0.114	0.127	0.119	0.122	0.124	0.112
% liquide	0.223	0.356	0.388	0.198	0.605	0.145	0.251
% Gaz	0.559	0.383	0.417	0.656	0.192	0.748	0.576
% Liaison	0.048	0.115	0.047	0.006	0.047	0	0.048
Bilan global	*93.9%*	*96.8%*	*97.9%*	*97.9%*	*96.6%*	*101.7%*	*98.7%*
erreur bilan	*0.076*	*0.032*	*0.033*	*0.032*	*0.032*	*0.032*	*0.045*
erreur bilan%	*8.0%*	*3.3%*	*3.3%*	*3.3%*	*3.4%*	*3.1%*	*4.6%*
err liq abs	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*
err liq relative	12.6%	7.9%	7.2%	14.1%	4.6%	19.3%	11.2%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	4.5%	6.5%	6.0%	3.8%	13.0%	3.3%	4.3%
Conversion (%)	70.7%	48.8%	49.1%	75.4%	20.7%	82.1%	67.1%
err conver	0.072	0.036	0.034	0.030	0.038	0.029	0.044
err rel conv	10.2%	7.4%	6.9%	3.9%	18.3%	3.5%	6.6%
débit TPN(m3/s)	6.58E-05	7.34E-05	7.32E-05	5.80E-05	7.93E-05	5.20E-05	6.36E-05
err tps sej abs	0.0045	0.0050	0.0050	0.0040	0.0054	0.0037	0.0044
err tps sej rel	1.5%	1.7%	1.7%	1.3%	1.8%	1.2%	1.5%
err k abs	0.83	0.24	0.23	0.43	0.16	0.56	0.46
err k rel	10.3%	7.6%	7.1%	4.2%	18.3%	3.7%	6.7%
err ln(k) abs	0.7623	0.5064	0.5090	0.7769	0.2160	0.8452	0.7016
1000/T(K)	0.95	1.06	1.05	0.84	1.14	0.75	0.91
ln(k) k en s^{-1}	2.09	1.16	1.17	2.32	-0.14	2.73	1.91
err 1000/T abs	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)							
CH_4	2.1%	1.1%	1.8%	5.3%	1.5%	4.0%	6.5%
C_2H_4	0.7%	0.4%	1.1%	2.1%	0.7%	0.7%	3.5%
C_2H_6	0.1%	0.1%	0.2%	0.1%	0.2%	0.0%	0.0%
C_2H_2	0.1%	0.0%	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%	0.0%
C_3H_8	0.1%	0.1%	0.3%	0.1%	0.3%	0.0%	0.2%
C_4H_{10}	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.1%	0.0%	0.1%
C_5H_{12}							
autres HC	1.1%	0.7%	1.6%	2.6%	1.5%	1.0%	3.8%
H_2	40.0%	42.1%	40.3%	34.8%	28.8%	39.9%	36.3%
CO	48.7%	44.8%	46.7%	52.3%	50.2%	51.2%	45.2%
CO_2	8.1%	11.2%	9.7%	5.0%	18.0%	3.9%	8.2%
M_{gaz} (g mol^{-1})	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 81% de vapeurs et 6.5% de gaz en pyrolyse)							
M vap ent (g)	0.4163	0.9760	0.9633	0.9758	0.9709	0.9971	0.6921
M vap sort (g)	0.1147	0.4296	0.4617	0.2386	0.7256	0.1785	0.2146
M gaz ent (g)	0.0334	0.0784	0.0773	0.0783	0.0780	0.0800	0.0556
M gaz sort (g)	0.2875	0.4622	0.4962	0.7903	0.2303	0.9208	0.4924
Bilan RPA	**89.4%**	**84.6%**	**92.0%**	**97.6%**	**91.1%**	**102.1%**	**94.6%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)							
CH_4	1.01%	0.37%	0.63%	2.91%	0.20%	2.67%	3.13%
C_2H_4	0.60%	0.25%	0.65%	1.99%	0.17%	0.84%	2.99%
C_2H_6	0.09%	0.07%	0.10%	0.13%	0.06%	0.02%	0.00%
C_2H_2	0.07%	0.01%	0.03%	0.27%	0.03%	0.30%	0.00%
C_3H_8	0.07%	0.12%	0.27%	0.13%	0.12%	0.01%	0.28%
C_4H_{10}	0.17%	0.05%	0.05%	0.02%	0.03%	0.01%	0.15%
C_5H_{12}							
autres HC	0.99%	0.50%	1.11%	2.54%	0.40%	1.19%	3.41%
H_2	2.39%	1.72%	1.78%	2.38%	0.48%	3.35%	2.18%
CO	40.82%	25.57%	28.80%	50.22%	11.62%	60.28%	38.09%
CO_2	10.70%	10.07%	9.41%	7.56%	6.55%	7.28%	10.80%

Tableau A.XVI.2 : Craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose

numéro	CC 17	CC 18	CC 19	CC 20	CC 21
Bilan global (en pourcentage massique de cellulose brute)					
Date	05/04/2004	26/04/2002	30/04/2002	02/05/2002	07/05/2002
Temps sej. (s)	0.31	0.45	0.56	0.64	0.49
T (°C)	950	620	680	554	900
m0 cell	0.8161	0.5084	0.5082	0.5035	0.5339
% charbon	0.107	0.119	0.083	0.109	0.111
% liquide	0.197	0.447	0.243	0.54	0.202
% Gaz	0.797	0.263	0.46	0.134	0.589
% Liaison	0.004	0.064	0.02	0.061	0.011
Bilan global	*110.5%*	*89.3%*	*80.6%*	*84.4%*	*91.3%*
erreur bilan	*0.048*	*0.076*	*0.076*	*0.077*	*0.073*
erreur bilan%	*4.3%*	*8.6%*	*9.5%*	*9.1%*	*8.0%*
err liq abs	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*	*0.0280*
err liq relative	14.2%	6.3%	11.5%	5.2%	13.9%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	3.1%	9.5%	5.4%	18.7%	4.2%
Conversion (%)	75.6%	40.1%	69.2%	27.9%	74.7%
err conver	0.043	0.076	0.070	0.077	0.066
err rel conv	5.7%	18.9%	10.1%	27.6%	8.8%
débit TPN(m3/s)	5.50E-05	5.19E-05	3.90E-05	3.94E-05	3.63E-05
err tps sej abs	0.0041	0.0079	0.0092	0.0120	0.0067
err tps sej rel	1.3%	1.8%	1.7%	1.9%	1.4%
err k abs	0.58	0.28	0.41	0.17	0.54
err k rel	5.9%	19.0%	10.3%	27.6%	8.9%
err ln(k) abs	0.7897	0.4340	0.7449	0.3029	0.8001
1000/T(K)	0.82	1.12	1.05	1.21	0.85
ln(k) k en s^{-1}	2.30	0.40	1.39	-0.50	1.80
err 1000/T abs	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)					
CH_4	5.4%	1.3%	2.9%	0.9%	4.7%
C_2H_4	1.8%	1.0%	1.5%	0.5%	1.1%
C_2H_6	0.0%	0.0%	0.2%		0.1%
C_2H_2	0.4%	0.1%	0.2%		0.2%
C_3H_8	0.0%				
C_4H_{10}	0.2%				
C_5H_{12}					
autres HC	2.3%	1.1%	1.8%	0.5%	1.4%
H_2	38.4%	30.7%	36.7%	35.2%	42.2%
CO	44.6%	53.5%	48.4%	39.3%	46.2%
CO_2	9.3%	13.4%	10.2%	24.1%	5.6%
M_{gaz} (g mol^{-1})	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 81% de vapeurs et 6.5%					
M vap ent (g)	0.6610	0.4115	0.4115	0.4075	0.4324
M vap sort (g)	0.1608	0.2273	0.1235	0.2719	0.1078
M gaz ent (g)	0.0530	0.0330	0.0330	0.0327	0.0347
M gaz sort (g)	0.6504	0.1337	0.2338	0.0675	0.3145
Bilan RPA	**113.6%**	**81.2%**	**80.4%**	**77.1%**	**90.4%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)					
CH_4	3.62%	0.25%	1.09%	0.08%	2.53%
C_2H_4	2.13%	0.33%	0.95%	0.09%	1.01%
C_2H_6	0.00%	0.01%	0.12%	0.00%	0.07%
C_2H_2	0.42%	0.03%	0.09%	0.00%	0.20%
C_3H_8	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_4H_{10}	0.37%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_5H_{12}		0.00%	0.00%		
autres HC	2.94%	0.37%	1.16%	0.09%	1.28%
H_2	3.24%	0.74%	1.71%	0.42%	2.86%
CO	52.62%	17.91%	31.58%	6.50%	43.86%
CO_2	17.24%	7.04%	10.47%	6.28%	8.38%

Tableau A.XVI.3 : Craquage de vapeurs de pyrolyse de cellulose

Annexe XVII : Résultats expérimentaux de craquage de vapeurs de pyrolyse de bois (sous atmosphère inerte, T_{RP} = 540°C)

numéro	CB 1	CB 2	CB 3	CB 4	CB 5	CB 6	CB 7
Bilan global (en pourcentage massique de bois brut seché)							
Date	14/05/2002	15/05/2002	01/07/2002	17/07/2002	22/07/2002	23/07/2002	26/07/2002
Temps sej. (s)	0.29	0.28	0.30	0.30	0.30	0.29	0.30
T (°C)	649	873	782	724	685	704	703
m0 bois (g)	0.5084	0.5138	0.5067	0.5114	0.487	0.5502	0.561
Y_{char}	19.7%	22.6%	20.4%	19.8%	19.5%	20.5%	20.4%
Y_V^S	51.6%	19.0%	40.0%	32.7%	35.2%	37.1%	33.7%
Y_G^S	22.3%	47.6%	52.3%	35.5%	35.6%	34.3%	34.1%
% Liaison	0.5%	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Bilan global	*94.1%*	*89.4%*	*112.7%*	*88.0%*	*90.3%*	*91.9%*	*88.2%*
erreur bilan	*0.0635*	*0.0630*	*0.0636*	*0.0632*	*0.0654*	*0.0602*	*0.0594*
erreur bilan%	*6.7%*	*7.0%*	*5.6%*	*7.2%*	*7.2%*	*6.5%*	*6.7%*
err liq abs	*0.0178*	*0.0180*	*0.0177*	*0.0179*	*0.0170*	*0.0193*	*0.0196*
err liq relative	3.4%	9.5%	4.4%	5.5%	4.8%	5.2%	5.8%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	11.2%	5.3%	4.8%	7.0%	7.0%	7.3%	7.3%
Conversion (%)	20.0%	70.7%	38.5%	49.7%	45.8%	42.9%	48.2%
err conver	0.078	0.028	0.060	0.049	0.055	0.051	0.046
err rel conv	38.9%	4.0%	15.6%	9.8%	12.0%	12.0%	9.5%
débit TPN(m3/s)	7.96E-05	6.63E-05	6.72E-05	7.11E-05	7.40E-05	7.51E-05	7.27E-05
err tps sej abs	0.0069	0.0056	0.0064	0.0067	0.0069	0.0066	0.0068
err tps sej rel	2.4%	2.0%	2.1%	2.2%	2.3%	2.3%	2.3%
err k abs	0.34	0.39	0.33	0.33	0.35	0.32	0.30
err k rel	39.0%	4.5%	15.8%	10.1%	12.2%	12.2%	9.8%
err ln(k) abs	0.2182	0.7276	0.4098	0.5228	0.4857	0.4530	0.5051
1000/T(K)	1.08	0.87	0.95	1.00	1.04	1.02	1.02
ln(k) k en s^{-1}	-0.15	2.15	0.73	1.19	1.04	0.95	1.13
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)							
CH_4	4.2%	5.6%	4.5%	4.7%	4.9%	4.7%	4.4%
C_2H_4	1.6%	2.5%	2.3%	2.4%	2.0%	2.3%	2.3%
C_2H_6	0.3%	0.2%	0.3%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
C_2H_2		0.2%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.2%
C_3H_8		0.0%		0.3%	0.4%	0.4%	0.4%
C_4H_{10}				0.4%	0.5%	0.5%	0.5%
C_5H_{12}							
autres HC	1.9%	3.0%	2.7%	3.7%	3.5%	3.8%	3.8%
H_2	25.4%	35.3%	34.2%	24.2%	22.9%	19.0%	17.2%
CO	44.7%	44.2%	47.0%	50.6%	52.0%	46.5%	57.2%
CO_2	23.8%	11.9%	11.6%	16.8%	16.7%	26.0%	17.4%
M_{gaz} (g mol^{-1})	24.71	20.06	20.43	24.01	24.37	26.86	25.98
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 65% de vapeurs et 13% de gaz en pyrolyse)							
M vap ent (g)	0.3304	0.3340	0.3294	0.3324	0.3166	0.3576	0.3647
M vap sort (g)	0.2623	0.0976	0.2027	0.1672	0.1714	0.2041	0.1891
M gaz ent (g)	0.0661	0.0668	0.0659	0.0665	0.0633	0.0715	0.0729
M gaz sort (g)	0.1134	0.2446	0.2650	0.1815	0.1734	0.1887	0.1913
Bilan RPA	**94.7%**	**85.4%**	**118.3%**	**87.4%**	**90.8%**	**91.5%**	**86.9%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)							
CH_4	0.61%	2.14%	1.85%	1.10%	1.13%	0.96%	0.930%
C_2H_4	0.40%	1.67%	1.63%	1.00%	0.82%	0.83%	0.831%
C_2H_6	0.09%	0.17%	0.25%	0.22%	0.21%	0.20%	0.193%
C_2H_2	0.00%	0.11%	0.04%	0.04%	0.03%	0.03%	0.072%
C_3H_8	0.00%	0.04%		0.21%	0.25%	0.21%	0.229%
C_4H_{10}	0.00%	0.00%		0.34%	0.45%	0.35%	0.356%
C_5H_{12}		0.00%					
autres HC	0.492%	1.991%	1.917%	1.810%	1.763%	1.612%	1.680%
H_2	0.46%	1.68%	1.75%	0.72%	0.66%	0.49%	0.452%
CO	11.27%	29.35%	33.74%	20.99%	21.03%	16.65%	21.021%
CO_2	9.44%	12.46%	13.08%	10.92%	10.58%	14.62%	10.048%

Tableau A.XVII.1 Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois

numéro	CB 8	CB 9	CB 10	CB 11	CB 12	CB 13	CB 14
Bilan global (en pourcentage massique de bois brut seché)							
Date	20/08/2002	21/08/2002	22/08/2002	02/09/2002	18/09/2002	20/09/2002	16/10/2002
Temps sej. (s)	0.31	0.30	0.30	0.32	0.30	0.31	0.30
T (°C)	747	626	700	563	985	1015	748
m0 bois (g)	0.565	0.6424	0.959	0.9022	0.9969	1.0501	0.9567
Y_{char}	21.4%	21.7%	20.5%	21.2%	21.0%	20.4%	20.9%
Y_V^S	32.0%	47.0%	36.4%	52.5%	19.6%	23.3%	20.5%
Y_G^S	36.2%	21.0%	29.2%	16.3%	44.2%	43.5%	42.9%
% Liaison	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.2%	0.2%	0.5%
Bilan global	*89.6%*	*89.7%*	*86.1%*	*90.0%*	*85.0%*	*87.4%*	*84.8%*
erreur bilan	*0.0591*	*0.0546*	*0.0449*	*0.0460*	*0.0442*	*0.0434*	*0.0449*
erreur bilan%	*6.6%*	*6.1%*	*5.2%*	*5.1%*	*5.2%*	*5.0%*	*5.3%*
err liq abs	*0.0198*	*0.0225*	*0.0336*	*0.0316*	*0.0349*	*0.0368*	*0.0335*
err liq relative	6.2%	4.8%	9.2%	6.0%	17.8%	15.8%	16.3%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	6.9%	11.9%	8.6%	15.3%	5.7%	5.7%	5.8%
Conversion (%)	50.8%	27.7%	44.0%	19.2%	69.8%	64.0%	68.2%
err conver	0.043	0.056	0.029	0.044	0.015	0.017	0.016
err rel conv	8.5%	20.1%	6.6%	23.0%	2.2%	2.6%	2.4%
débit TPN(m3/s)	6.73E-05	7.89E-05	7.29E-05	7.95E-05	5.64E-05	5.33E-05	6.95E-05
err tps sej abs	0.0068	0.0073	0.0069	0.0083	0.0056	0.0057	0.0066
err tps sej rel	2.2%	2.4%	2.3%	2.6%	1.9%	1.8%	2.2%
err k abs	0.29	0.26	0.18	0.17	0.22	0.19	0.23
err k rel	8.8%	20.3%	7.0%	23.2%	2.9%	3.2%	3.3%
err ln(k) abs	0.5310	0.2943	0.4537	0.2029	0.7084	0.6517	0.6939
1000/T(K)	0.98	1.11	1.03	1.20	0.79	0.78	0.98
ln(k) k en s^{-1}	1.20	0.24	0.96	-0.30	2.04	1.75	1.97
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)							
CH_4	3.0%	1.8%	2.2%	2.0%	2.7%	1.7%	3.8%
C_2H_4	1.6%	0.7%	1.0%	0.5%	1.0%	0.5%	1.4%
C_2H_6	0.3%	0.2%	0.2%	0.2%	0.0%	0.0%	0.3%
C_2H_2	0.2%	0.1%	0.1%	0.0%	0.3%	0.3%	0.0%
C_3H_8	0.2%	0.1%	0.1%	0.1%	0.0%	0.0%	0.2%
C_4H_{10}			0.1%	1.7%			0.0%
C_5H_{12}							
autres HC	2.3%	1.1%	1.5%	2.5%	1.3%	0.9%	1.9%
H_2	22.6%	16.0%	15.1%	6.6%	29.8%	29.8%	34.7%
CO	56.9%	51.8%	60.5%	49.0%	55.2%	55.9%	49.1%
CO_2	15.2%	29.3%	20.7%	39.9%	11.0%	11.7%	10.5%
M_{gaz} (g mol^{-1})	24.24	28.31	27.18	32.98	21.69	21.91	20.25
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 65% de vapeurs et 13% de gaz en pyrolyse)							
M vap ent (g)	0.3673	0.4176	0.6234	0.5864	0.6480	0.6825	0.6218
M vap sort (g)	0.1808	0.3019	0.3491	0.4737	0.1954	0.2447	0.1961
M gaz ent (g)	0.0735	0.0835	0.1247	0.1173	0.1296	0.1365	0.1244
M gaz sort (g)	0.2045	0.1349	0.2800	0.1471	0.4406	0.4568	0.4104
Bilan RPA	**87.4%**	**87.2%**	**84.1%**	**88.2%**	**81.8%**	**85.6%**	**81.3%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)							
CH_4	0.72%	0.22%	0.37%	0.16%	0.88%	0.54%	1.27%
C_2H_4	0.68%	0.15%	0.31%	0.06%	0.55%	0.30%	0.84%
C_2H_6	0.14%	0.05%	0.07%	0.03%	0.03%	0.01%	0.18%
C_2H_2	0.07%	0.01%	0.03%	0.00%	0.18%	0.15%	0.01%
C_3H_8	0.14%	0.03%	0.04%	0.03%	0.00%	0.01%	0.16%
C_4H_{10}			0.03%	0.49%			0.04%
C_5H_{12}							
autres HC	1.036%	0.232%	0.484%	0.618%	0.757%	0.467%	1.239%
H_2	0.67%	0.24%	0.32%	0.06%	1.21%	1.18%	1.47%
CO	23.78%	10.74%	18.20%	6.78%	31.52%	31.06%	29.10%
CO_2	9.99%	9.54%	9.79%	8.68%	9.86%	10.23%	9.78%

Tableau A.XVII.2
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois

numéro	CB 15	CB 16	CB 17	CB 18	CB 19	CB 20	CB 21	CB 22
Bilan global (en pourcentage massique de bois brut seché)								
Date	18/10/2002	21/10/2002	21/03/2003	08/10/2004	20/02/2004	11/07/2002	13/09/2002	17/10/2002
Temps sej. (s)	0.30	0.30	0.29	0.30	0.28	0.67	0.49	0.42
T (°C)	915	1030	937	925	867	716	865	686
m0 bois (g)	0.9924	1.0241	0.9797	0.9921	1.0153	0.5592	1.023	1.0009
Y_{char}	20.6%	20.6%	20.7%	20.0%	20.4%	18.9%	20.7%	20.5%
Y_V^S	24.1%	18.5%	15.5%	11.1%	21.2%	25.4%	23.3%	42.6%
Y_G^S	49.1%	61.8%	73.5%	58.5%	50.2%	40.6%	45.1%	33.4%
% Liaison	0.0%	0.0%	0.1%	0.0%	1.3%	0.0%	0.2%	0.0%
Bilan global	*93.8%*	*100.9%*	*109.8%*	*89.6%*	*93.1%*	*84.9%*	*89.3%*	*96.5%*
erreur bilan	*0.0443*	*0.0438*	*0.0445*	*0.0443*	*0.0439*	*0.0595*	*0.0438*	*0.0441*
erreur bilan%	*4.7%*	*4.3%*	*4.1%*	*4.9%*	*4.7%*	*7.0%*	*4.9%*	*4.6%*
err liq abs	*0.0347*	*0.0358*	*0.0343*	*0.0347*	*0.0355*	*0.0196*	*0.0358*	*0.0350*
err liq relative	14.4%	19.4%	22.1%	31.3%	16.8%	7.7%	15.4%	8.2%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	5.1%	4.0%	3.4%	4.3%	5.0%	6.2%	5.5%	7.5%
Conversion (%)	62.9%	71.5%	76.1%	82.9%	66.7%	60.9%	64.0%	34.5%
err conver	0.018	0.014	0.012	0.009	0.016	0.035	0.017	0.032
err rel conv	2.9%	1.9%	1.6%	1.0%	2.4%	5.7%	2.7%	9.4%
débit TPN(m3/s)	5.97E-05	5.44E-05	6.06E-05	5.92E-05	6.67E-05	3.21E-05	3.82E-05	5.28E-05
err tps sej abs	0.0059	0.0055	0.0056	0.0058	0.0057	0.0151	0.0099	0.0097
err tps sej rel	2.0%	1.8%	1.9%	1.9%	2.0%	2.3%	2.0%	2.3%
err k abs	0.20	0.22	0.27	0.36	0.23	0.14	0.12	0.12
err k rel	3.5%	2.7%	2.5%	2.2%	3.2%	6.1%	3.4%	9.7%
err ln(k) abs	0.6414	0.7256	0.7707	0.8366	0.6785	0.6315	0.6521	0.3569
1000/T(K)	0.84	0.77	0.83	0.83	0.88	1.01	0.88	1.04
ln(k) k en s^{-1}	1.73	2.13	2.40	2.78	1.97	0.84	1.29	0.22
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)								
CH_4	4.7%	4.1%		5.7%		7.0%	2.4%	2.9%
C_2H_4	1.6%	0.9%	5.4%	2.5%		2.8%	0.9%	0.6%
C_2H_6	0.2%	0.0%	0.6%	0.2%		0.5%	0.1%	0.2%
C_2H_2	0.1%	0.2%	0.9%	0.5%			0.1%	0.0%
C_3H_8	0.1%	0.0%	0.3%	0.1%		0.5%	0.0%	0.1%
C_4H_{10}	0.0%	0.0%	0.2%	0.1%		0.5%		0.0%
C_5H_{12}			CH4: 16.4%	0.1%	CH4: 14.7%			
autres HC	2.0%	1.1%		3.5%	0.0%	4.2%	1.0%	0.9%
H_2	33.8%	37.1%	27.3%	30.5%	34.3%	27.3%	28.2%	40.1%
CO	50.5%	49.4%	39.7%	48.5%	39.3%	47.4%	55.7%	45.5%
CO_2	9.0%	8.3%	9.2%	11.8%	11.8%	14.1%	12.6%	10.6%
M_{gaz} (g mol^{-1})	20.10	19.21	17.85	21.30	16.86	22.54	22.39	18.95
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 65% de vapeurs et 13% de gaz en pyrolyse)								
M vap ent (g)	0.6451	0.6657	0.6368	0.6449	0.6598	0.3635	0.6649	0.6506
M vap sort (g)	0.2392	0.1895	0.1519	0.1101	0.2152	0.1420	0.2384	0.4264
M gaz ent (g)	0.1290	0.1331	0.1274	0.1290	0.1320	0.0727	0.1330	0.1301
M gaz sort (g)	0.4873	0.6329	0.7201	0.5804	0.5097	0.2270	0.4614	0.3343
Bilan RPA	**93.8%**	**102.9%**	**114.1%**	**89.2%**	**91.6%**	**84.6%**	**87.7%**	**97.4%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)								
CH_4	1.86%	2.10%		2.48%		2.03%	0.79%	0.83%
C_2H_4	1.13%	0.79%	5.41%	1.93%		1.39%	0.51%	0.28%
C_2H_6	0.12%	0.04%	0.69%	0.20%		0.27%	0.04%	0.13%
C_2H_2	0.05%	0.13%	0.82%	0.36%			0.04%	0.00%
C_3H_8	0.08%	0.02%	0.45%	0.18%		0.36%	0.00%	0.06%
C_4H_{10}	0.03%	0.01%	0.38%	0.12%		0.47%		0.02%
C_5H_{12}				0.12%				
autres HC	1.411%	0.981%		2.912%	0.000%	2.497%	0.584%	0.490%
H_2	1.65%	2.38%	1.96%	1.675%	1.79%	0.98%	1.14%	1.41%
CO	34.49%	44.51%	39.839%	37.22%	28.75%	23.91%	31.41%	22.47%
CO_2	9.66%	11.80%	14.502%	14.25%	13.53%	11.17%	11.19%	8.19%

Tableau A.XVII.3 : Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois

numéro	CB 23	CB 24	CB 25	CB 26	CB 27	CB 28	CB 29
Bilan global (en pourcentage massique de bois brut seché)							
Date	22/10/2002	25/03/2003	20/11/2003-1	20/11/2003-2	25/11/2003	26/11/2003	27/11/2003
Temps sej. (s)	0.36	0.54	0.99	0.12	0.50	0.96	0.12
T (°C)	600	653	1022	1020	956	954	940
m0 bois (g)	0.9551	0.964	0.9641	0.9985	0.9698	0.9812	1.0085
Y_{char}	20.2%	20.4%	19.2%	20.4%	19.8%	19.6%	21.2%
Y_V^S	58.4%	43.7%	15.0%	12.1%	16.6%	17.5%	29.0%
Y_G^S	23.5%	40.9%	69.9%	54.0%	52.9%	62.0%	52.9%
% Liaison	0.0%	0.3%	0.2%	0.2%	2.2%	0.0%	0.0%
Bilan global	*102.1%*	*105.3%*	*104.3%*	*86.7%*	*91.5%*	*99.1%*	*103.1%*
erreur bilan	*0.0449*	*0.0448*	*0.0448*	*0.0442*	*0.0447*	*0.0445*	*0.0440*
erreur bilan%	*4.4%*	*4.3%*	*4.3%*	*5.1%*	*4.9%*	*4.5%*	*4.3%*
err liq abs	*0.0334*	*0.0337*	*0.0337*	*0.0349*	*0.0339*	*0.0343*	*0.0353*
err liq relative	5.7%	7.7%	22.5%	28.9%	20.4%	19.6%	12.2%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	10.6%	6.1%	3.6%	4.6%	4.7%	4.0%	4.7%
Conversion (%)	10.2%	32.5%	76.9%	81.3%	73.6%	73.1%	55.4%
err conver	0.047	0.035	0.012	0.009	0.013	0.014	0.022
err rel conv	45.9%	10.7%	1.5%	1.1%	1.8%	1.9%	4.0%
débit TPN(m3/s)	6.77E-05	4.25E-05	1.66E-05	1.37E-04	3.46E-05	1.81E-05	1.46E-04
err tps sej abs	0.0090	0.0129	0.0182	0.0022	0.0095	0.0184	0.0023
err tps sej rel	2.5%	2.4%	1.8%	1.8%	1.9%	1.9%	1.9%
err k abs	0.14	0.10	0.08	0.79	0.15	0.08	0.46
err k rel	45.9%	10.9%	2.4%	2.2%	2.6%	2.7%	4.4%
err ln(k) abs	0.1094	0.3371	0.7780	0.8211	0.7460	0.7411	0.5666
1000/T(K)	1.15	1.08	0.77	0.77	0.81	0.81	0.82
ln(k) k en s^{-1}	-1.16	-0.12	1.21	3.59	1.72	1.04	2.34
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)							
CH_4	2.8%	12.0%	8.1%	7.8%	10.1%	9.6%	8.9%
C_2H_4	0.5%	3.3%	1.4%	2.9%	3.0%	2.1%	3.5%
C_2H_6	0.2%	1.0%	0.0%	0.1%	0.1%	0.1%	0.0%
C_2H_2	0.0%	0.2%	0.3%	0.8%	0.4%	0.2%	0.6%
C_3H_8	0.2%	1.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_4H_{10}	0.0%	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.1%
C_5H_{12}							
autres HC	1.1%	5.9%	1.7%	3.9%	3.5%	2.4%	4.2%
H_2	23.5%	29.4%	34.6%	30.2%	30.7%	32.9%	30.4%
CO	42.6%	36.8%	42.9%	49.1%	44.6%	43.8%	43.6%
CO_2	30.0%	16.0%	12.7%	8.9%	11.1%	11.3%	12.8%
M_{gaz} (g mol^{-1})	26.39	21.75	20.04	20.62	20.59	20.10	21.11
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 65% de vapeurs et 13% de gaz en pyrolyse)							
M vap ent (g)	0.6208	0.6266	0.6266	0.6490	0.6302	0.6378	0.6555
M vap sort (g)	0.5578	0.4213	0.1446	0.1208	0.1610	0.1717	0.2925
M gaz ent (g)	0.1242	0.1253	0.1253	0.1298	0.1261	0.1276	0.1311
M gaz sort (g)	0.2244	0.3943	0.6739	0.5392	0.5130	0.6083	0.5335
Bilan RPA	**105.0%**	**108.5%**	**108.8%**	**84.7%**	**89.1%**	**101.9%**	**105.0%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)							
CH_4	0.40%	3.60%	4.51%	3.27%	4.14%	4.75%	3.57%
C_2H_4	0.13%	1.76%	1.35%	2.13%	2.13%	1.84%	2.47%
C_2H_6	0.07%	0.55%	0.05%	0.11%	0.09%	0.05%	0.00%
C_2H_2	0.01%	0.10%	0.28%	0.57%	0.27%	0.16%	0.37%
C_3H_8	0.08%	0.91%	0.00%	0.00%	0.02%	0.01%	0.04%
C_4H_{10}	0.03%	0.26%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.14%
C_5H_{12}							
autres HC	0.312%	3.580%	1.683%	2.815%	2.508%	2.069%	3.033%
H_2	0.42%	1.10%	2.42%	1.58%	1.58%	2.03%	1.52%
CO	10.63%	19.38%	41.86%	36.02%	32.09%	37.84%	30.58%
CO_2	11.75%	13.23%	19.41%	10.30%	12.60%	15.30%	14.14%

Tableau A.XVII.4 : Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois

Annexe XVIII : Résultats expérimentaux de craquage de vapeurs de pyrolyse de bois (sous vapeur d'eau, T_{RP} = 540°C)

Numéro	CBeau 1	CBeau 2	CBeau 3	CBeau 4	CBeau 5	CBeau 6	CBeau 7
Bilan global (en pourcentage massique de bois seché)							
Date	24/02/2003	26/05/2003	27/05/2003	28/05/2003	12/06/2003	16/06/2003	13/11/2003
Temps sej. (s)	0.30	0.30	0.27	0.30	0.31	0.30	0.31
T (°C)	663	902	811	620	790	1011	750
mEAU/m0	0.20	0.20	0.28	0.32	0.22	0.21	0.99
m0 bois (g)	0.9765	0.9865	0.9892	1.0412	0.9936	1.0091	1.0152
% Liaison	0.0%	0.3%	0.2%	0.2%	0.1%	0.1%	1.6%
% charbon	21.5%	20.8%	20.4%	21.0%	20.9%	20.1%	20.6%
% Gaz	51.0%	64.5%	56.8%	27.7%	46.1%	61.6%	39.8%
% Liquides	49.6%	39.1%	31.2%	62.0%	59.9%	37.1%	86.2%
% vap (à 100%)	27.5%	14.4%	22.6%	51.1%	32.9%	18.2%	38.0%
Bilan global	*101.8%*	*103.9%*	*84.8%*	*84.0%*	*104.1%*	*98.3%*	
erreur bilan	*0.0363*	*0.0342*	*0.0291*	*0.0399*	*0.0408*	*0.0326*	*0.0545*
erreur bilan%	*3.6%*	*3.3%*	*3.4%*	*4.7%*	*3.9%*	*3.3%*	
err liq abs	*0.0179*	*0.0226*	*0.0199*	*0.0097*	*0.0161*	*0.0216*	*0.0139*
err liq relative	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%
err gaz abs	*0.0298*	*0.0235*	*0.0187*	*0.0372*	*0.0359*	*0.0223*	*0.0517*
err gaz relative	6.0%	6.0%	6.0%	6.0%	6.0%	6.0%	6.0%
Conversion (%)	57.7%	77.7%	65.1%	21.1%	49.3%	72.0%	40.1%
err conver	0.051	0.050	0.051	0.071	0.053	0.051	0.057
err rel conv	8.8%	6.5%	7.9%	33.8%	10.7%	7.1%	14.1%
débit TPN(m3/s)	7.42E-05	5.91E-05	7.12E-05	7.78E-05	6.32E-05	5.41E-05	6.57E-05
err tps sej abs	0.0050	0.0041	0.0040	0.0053	0.0046	0.0038	0.0048
err tps sej rel	1.7%	1.4%	1.5%	1.8%	1.5%	1.3%	1.5%
err k abs	0.41	0.77	0.55	0.30	0.34	0.62	0.31
err k rel	9.0%	6.6%	8.0%	33.8%	10.8%	7.2%	14.2%
err ln(k) abs	0.6081	0.8187	0.6865	0.2284	0.5208	0.7583	0.4249
1000/T(K)	1.07	0.85	0.92	1.12	0.94	0.78	0.98
ln(k) k en s^{-1}	1.51	2.45	1.93	-0.11	1.14	2.15	0.77
err 1000/T abs	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)							
CH_4	3.5%	1.9%	2.1%	1.5%	1.8%	1.9%	1.5%
C_2H_4	0.8%	0.6%	1.0%	0.4%	0.9%	0.5%	0.4%
C_2H_6	0.3%	0.0%		0.2%		0.0%	0.1%
C_2H_2	0.0%	0.1%	0.1%		0.1%	0.1%	
C_3H_8	0.1%	0.0%	0.1%	0.2%	0.1%	0.0%	0.1%
C_4H_{10}	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%
C_5H_{12}							
autres HC	1.2%	0.7%	1.1%	0.7%	1.0%	0.6%	0.6%
H_2	37.0%	38.6%	35.5%	28.3%	35.9%	37.3%	38.5%
CO	46.4%	46.3%	46.5%	44.6%	45.4%	48.4%	40.9%
CO_2	12.0%	12.5%	14.8%	24.8%	15.9%	11.8%	18.5%
M_{gaz} (g mol^{-1})	19.91	19.74	20.90	24.45	21.02	19.96	20.79
Analyse des gaz (en pourcentage massique)							
CH_4	1.43%	1.01%	0.91%	0.27%	0.62%	0.93%	0.45%
C_2H_4	0.56%	0.54%	0.74%	0.11%	0.52%	0.40%	0.23%
C_2H_6	0.22%	0.01%		0.07%		0.01%	0.07%
C_2H_2	0.00%	0.06%	0.04%		0.03%	0.10%	
C_3H_8	0.10%	0.05%	0.10%	0.08%	0.06%	0.01%	0.08%
C_4H_{10}	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.07%	0.00%	0.00%
C_5H_{12}							
autres HC	0.881%	0.656%	0.884%	0.264%	0.685%	0.516%	0.378%
H_2	1.90%	2.52%	1.93%	0.64%	1.57%	2.30%	1.48%
CO	33.302%	42.313%	35.352%	14.181%	27.893%	41.853%	21.951%
CO_2	13.54%	17.99%	17.71%	12.39%	15.32%	16.03%	15.58%

Tableau A.XVIII.1 Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois sous vapeur d'eau

Numéro	CBeau 8	CBeau 9	CBeau 10	CBeau 11	CBeau 12
Bilan global (en pourcentage massique de bois seché)					
Date	18/12/2003	13/01/2004	14/01/2004	15/01/2004	16/01/2004
Temps sej. (s)	0.35	0.28	0.28	0.29	0.27
T (°C)	900	698	702	905	980
mEAU/m0	1.42	2.32	0.75	1.80	0.87
m0 bois (g)	0.9832	0.9683	0.9716	0.9943	0.9257
% Liaison	1.6%	1.7%	0.3%	1.6%	1.7%
% charbon	20.3%	20.8%	20.6%	20.6%	22.1%
% Gaz	53.4%	39.4%	47.5%	66.7%	74.9%
% Liquides	155.8%	260.2%	117.5%	197.1%	83.0%
% vap (à 100%)	24.7%	38.1%	31.6%	11.1%	1.3%
Bilan global	*95.5%*	*97.0%*	*106.2%*	*102.1%*	*97.2%*
erreur bilan	*0.0959*	*0.1571*	*0.0732*	*0.1210*	*0.0574*
erreur bilan%	*10.0%*	*16.2%*	*6.9%*	*11.8%*	*5.9%*
err liq abs	*0.0187*	*0.0138*	*0.0166*	*0.0233*	*0.0262*
err liq relative	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%	3.5%
err gaz abs	*0.0935*	*0.1561*	*0.0705*	*0.1183*	*0.0498*
err gaz relative	6.0%	6.0%	6.0%	6.0%	6.0%
Fraction liquides KF :		69.7%	40.8%	71.8%	-1.4%
Erreur abs:		6.6%	8.0%	9.4%	10.7%
Conversion (%)	61.0%	39.8%	51.2%	82.5%	97.9%
err conver	0.052	0.056	0.053	0.050	0.050
err rel conv	8.5%	14.2%	10.3%	6.1%	5.1%
débit TPN(m3/s)	5.08E-05	7.66E-05	7.63E-05	6.10E-05	6.16E-05
err tps sej abs	0.0048	0.0045	0.0045	0.0040	0.0035
err tps sej rel	1.4%	1.6%	1.6%	1.4%	1.3%
err k abs	0.38	0.34	0.39	1.02	9.26
err k rel	8.6%	14.3%	10.5%	6.3%	5.2%
err ln(k) abs	0.6439	0.4222	0.5404	0.8688	1.0308
1000/T(K)	0.85	1.03	1.03	0.85	0.80
ln(k) k en s^{-1}	1.50	0.86	1.32	2.79	5.17
err 1000/T abs	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)					
CH_4	8.3%	7.8%	7.8%	11.9%	12.4%
C_2H_4	2.7%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_2H_6	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_2H_2	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_3H_8	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_4H_{10}	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_5H_{12}					
autres HC	3.3%				
H_2	36.4%	44.2%	43.6%	39.3%	38.2%
CO	38.4%	28.8%	29.9%	32.4%	36.6%
CO_2	13.6%	19.3%	18.7%	16.4%	12.9%
M_{gaz} (g mol^{-1})	19.79	18.67	18.72	18.96	18.65
Analyse des gaz (en pourcentage massique)					
CH_4	3.58%	2.62%	3.17%	6.70%	7.94%
C_2H_4	2.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_2H_6	0.19%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_2H_2	0.11%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_3H_8	0.10%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_4H_{10}	0.26%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
C_5H_{12}					
autres HC	2.664%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
H_2	1.96%	1.86%	2.21%	2.77%	3.07%
CO	28.98%	16.98%	21.27%	31.90%	41.18%
CO_2	16.17%	17.92%	20.89%	25.32%	22.75%

Tableau A.XVIII.2
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois sous vapeur d'eau

Essai de détermination de la quantité d'eau présente dans les huiles

La méthode de Karl Fischer (KF) s'utilise aussi bien pour doser l'eau dans les poudres que dans les liquides, à condition que celle-ci soit bien dissociée lorsqu'on met l'échantillon en solution, c'est à dire qu'elle ne soit plus intimement liée. Notre objectif est de mieux comprendre le rôle de l'eau au cours de nos réactions de craquage, c'est pourquoi on se propose de doser l'eau contenue dans les huiles de pyrolyse et dans les huiles en sortie du RPAA.

Karl Fischer [204] a essayé de déterminer l'humidité contenue dans SO_2 par la réaction de Bunsen (en présence de pyridine) : $2\ H_2O + SO_2 + I_2 = H_2SO_4 + 2\ HI$
Cependant, la détermination (visuelle à l'époque) du point final de dosage était assez difficile, car la réaction est lente. Dans les années 1980, la pyridine est remplacée par de l'imidazole (base tampon) et du méthanol pour stabiliser le mélange.

L'appareil de titration que nous utiliserons est le *Radiometer Tim 550* dont les gammes de mesure s'étalent de 0,01 % à 100 % d'eau. Le réactif et le solvant sont issus de la série Hydranal® de Riedel-de Haën. Au vu des données bibliographiques, la quantité d'eau présente dans les vapeurs condensées serait de quelques pourcents (maximum 20%), c'est pourquoi nous utiliserons un titrant de type 5, c'est-à-dire 1 mL de titrant dosant 5 mg ± 0,02 mg d'eau. Cependant, les huiles analysées ont une viscosité élevée et sont difficiles à extraire des serpentins. C'est pourquoi on extrait les vapeurs des serpentins avec du THF.
On dose donc d'abord l'eau contenue dans le THF puis l'eau du mélange huile – THF. Par différence, on détermine la quantité d'eau contenue dans les huiles.

La figure A.XVIII.1 permet de comparer la fraction théorique de vapeurs condensables avec celle obtenue après analyse Karl Fischer. La fraction théorique est obtenue par différence, connaissant la masse initiale de biomasse introduite dans le RP, la fraction de charbon produite et celle de gaz en sortie du RPAA. On suppose que l'eau ajoutée ne réagit pas.

On remarque la grande incertitude dans la détermination de la quantité d'eau présente dans les huiles. Cela peut être dû à la complexité du mélange à analyser. Il contient des centaines de composés dont certains peuvent réagir avec le titrant Karl Fischer pour former à leur tour de l'eau. Cela peut être le cas avec les aldéhydes et les cétones qui se décomposent en présence de méthanol (présent dans les réactifs Karl Fischer usuels) pour donner de l'eau. Cela pourrait expliquer que l'on dose, au final, une plus grande quantité d'eau et que l'on obtienne des résultats pas exploitables. On peut donc difficilement conclure quant au rôle de l'eau dans notre étude.

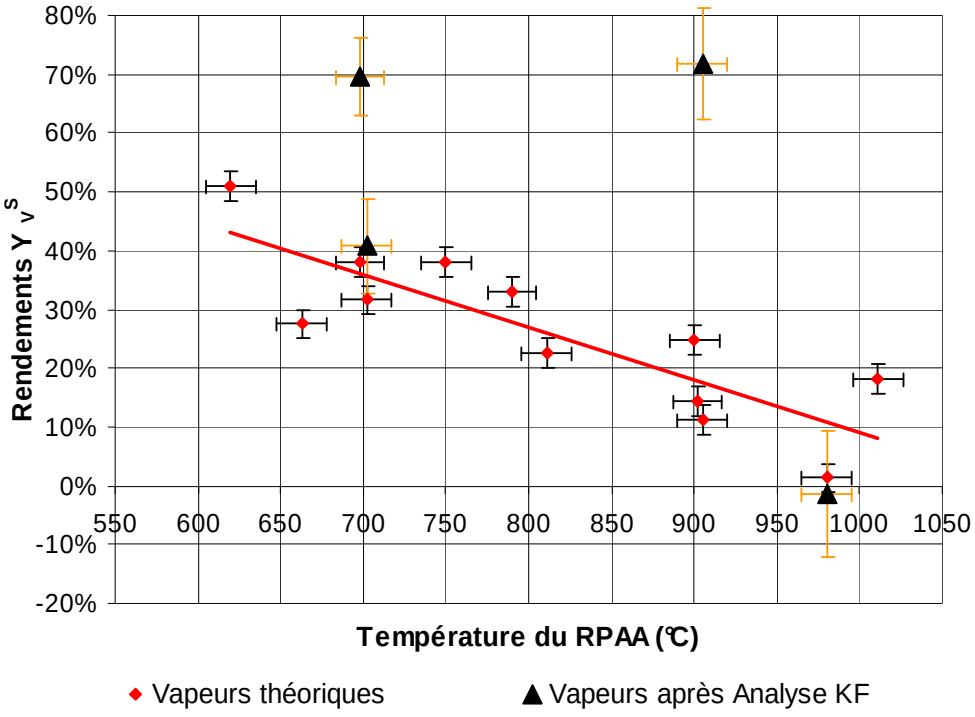


Figure A.XVIII.1

Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois sous vapeur d'eau. Evolution des fractions de vapeurs. Comparaison de la fraction théorique avec celle obtenue après analyse Karl Fischer

Annexe XIX : Résultats expérimentaux de craquage de vapeurs de pyrolyse de bois en présence d'un garnissage

		CG 1	CG 2	CG 3
Date	Normal	16/03/2004	28/05/2004	11/10/2004
Temps sej. (s)	0.30	0.31	0.29	0.29
T (°C)	650	620	653	656
m0 bois (g)	1.0000	1.0109	0.8976	0.991
Y_{char}	20.0%	20.7%	20.0%	21.4%
Y_V^S	41.6%	38.6%	43.3%	41.0%
Y_G^S	28.2%	31.9%	31.0%	32.4%
% Liaison	0.0%	1.0%	0.4%	0.0%
Bilan global	*89.8%*	*92.2%*	*94.7%*	*94.8%*
erreur bilan	*0.0354*	*0.0350*	*0.0395*	*0.0357*
erreur bilan%	*3.9%*	*3.8%*	*4.2%*	*3.8%*
err liq abs	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*
err liq relative	5.5%	6.0%	5.3%	5.6%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	8.9%	7.8%	8.1%	7.7%
Conversion (%)	36.0%	39.7%	33.0%	36.9%
err conver	0.038	0.038	0.043	0.039
err rel conv	10.6%	9.6%	12.9%	10.4%
Surface (m2)	1.113E-02	2.610E-02	4.110E-03	3.583E-02
Volume RPAA	7.63E-05	7.48E-05	5.82E-05	7.53E-05
débit TPN(m3/s)	7.53E-05	7.38E-05	5.92E-05	7.63E-05
err tps sej abs	0.0051	0.0054	0.0049	0.0049
err tps sej rel	1.7%	1.8%	1.7%	1.7%
err k abs	0.20	0.21	0.22	0.21
err k rel	10.8%	9.8%	13.0%	10.6%
err ln(k) abs	0.3747	0.4130	0.3448	0.3844
1000/T(K)	1.08	1.12	1.08	1.08
ln(k) k en s^{-1}	0.63	0.75	0.53	0.70
err 1000/T abs	0.02	0.02	0.02	0.02
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)				
CH_4	3.5%	5.5%	8.3%	3.3%
C_2H_4		1.9%	3.4%	0.9%
C_2H_6		0.0%	0.0%	0.3%
C_2H_2		0.0%	0.1%	0.1%
C_3H_8		0.4%	0.7%	0.3%
C_4H_{10}		0.6%	0.2%	0.2%
C_5H_{12}				0.0%
autres HC	3.5%			
H_2	18.5%	31.4%	19.7%	32.9%
CO	50.5%	35.6%	39.7%	42.1%
CO_2	24.0%	24.7%	27.9%	19.7%
M_{gaz} (g mol^{-1})	25.63	22.32	25.11	21.67
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 65% de vap				
M vap ent (g)	0.6500	0.6570	0.5834	0.6442
M vap sort (g)	0.4160	0.3902	0.3887	0.4063
M gaz ent (g)	0.1300	0.1314	0.1167	0.1288
M gaz sort (g)	0.2820	0.3225	0.2783	0.3211
Bilan RPA	**89.5%**	**90.4%**	**95.3%**	**94.1%**
Analyse des gaz (en pourcentage massique)				
CH_4	0.90%	1.21%	1.56%	0.76%
C_2H_4		0.7%	1.1%	0.4%
C_2H_6		0.0%	0.0%	0.1%
C_2H_2		0.0%	0.0%	0.1%
C_3H_8		0.3%	0.3%	0.2%
C_4H_{10}		0.5%	0.2%	0.2%
C_5H_{12}				0.0%
H_2	0.50%	0.9%	0.5%	0.95%
CO	16.00%	13.57%	12.98%	17.10%
CO_2	10.50%	14.79%	14.36%	12.58%

Tableau A.XIX.1
Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois en présence d'un garnissage en acier réfractaire

		CG 4	CG 5	CG 6	CG 7	CG 8	CG 9	CG 10
Date	Normal	11/03/2004	12/03/2004	15/03/2004	27/05/2004	13/10/2004	27/10/2004	29/10/2004
Temps sej. (s)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.29	0.30	0.30	0.30
T (°C)	830	854	860	860	822	824	816	820
m0 bois (g)	1	0.994	0.9989	0.7833	0.9532	0.9913	0.993	0.9889
Y_{char}	20.0%	19.9%	19.8%	19.6%	20.3%	19.9%	19.7%	19.4%
Y_V^S	26.9%	20.6%	20.1%	17.8%	29.1%	24.1%	26.8%	16.8%
Y_G^S	45.2%	55.8%	56.3%	62.8%	51.0%	48.4%	52.1%	56.6%
% Liaison	0.0%	1.0%	1.0%	1.3%	0.3%	0.0%	0.1%	0.0%
Bilan global	*92.1%*	*97.3%*	*97.2%*	*101.5%*	*100.7%*	*92.4%*	*98.7%*	*92.8%*
erreur bilan	*0.0354*	*0.0356*	*0.0355*	*0.0452*	*0.0372*	*0.0357*	*0.0357*	*0.0358*
erreur bilan%	*3.8%*	*3.7%*	*3.6%*	*4.5%*	*3.7%*	*3.9%*	*3.6%*	*3.9%*
err liq abs	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*
err liq relative	8.6%	11.2%	11.4%	12.9%	7.9%	9.5%	8.6%	13.7%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	5.5%	4.5%	4.4%	4.0%	4.9%	5.2%	4.8%	4.4%
Conversion (%)	58.6%	67.8%	68.6%	72.1%	55.0%	62.9%	58.7%	74.2%
err conver	0.037	0.037	0.037	0.047	0.039	0.037	0.037	0.036
err rel conv	6.3%	5.4%	5.3%	6.5%	7.0%	5.8%	6.3%	4.9%
Surface (m2)	1.113E-02	2.610E-02	2.610E-02	2.610E-02	4.110E-03	3.583E-02	2.129E-02	2.269E-02
Volume RPAA	7.63E-05	7.48E-05	7.48E-05	7.48E-05	5.82E-05	7.53E-05	7.53E-05	7.53E-05
débit TPN(m3/s)	6.30E-05	6.04E-05	6.01E-05	6.01E-05	5.01E-05	6.25E-05	6.29E-05	6.27E-05
err tps sej abs	0.0043	0.0043	0.0042	0.0042	0.0042	0.0044	0.0044	0.0044
err tps sej rel	1.4%	1.4%	1.4%	1.4%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%
err k abs	0.30	0.40	0.40	0.57	0.30	0.34	0.31	0.49
err k rel	6.4%	5.6%	5.5%	6.6%	7.2%	6.0%	6.5%	5.1%
err ln(k) abs	0.6086	0.7043	0.7122	0.7559	0.5726	0.6534	0.6097	0.7696
1000/T(K)	0.91	0.89	0.88	0.88	0.91	0.91	0.92	0.91
ln(k) k en s^{-1}	1.55	1.95	1.99	2.15	1.44	1.73	1.56	2.26
err 1000/T abs	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)								
CH_4	3.9%	10.5%	10.1%	9.6%	11.0%	5.8%	6.5%	5.89%
C_2H_4		4.9%	4.2%	3.8%	6.4%	0.2%	0.2%	0.23%
C_2H_6		0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.3%	0.4%	0.39%
C_2H_2		0.3%	0.3%	0.2%	0.7%	2.1%	3.1%	2.83%
C_3H_8		0.3%	0.2%	0.2%	0.0%	0.2%	0.3%	0.30%
C_4H_{10}		0.2%	0.1%	0.1%	0.2%	0.1%	0.1%	0.20%
C_5H_{12}						0.0%	0.0%	0.02%
autres HC								
H_2	28.5%	29.3%	32.9%	32.5%	22.3%	25.6%	27.7%	28.09%
CO	49.0%	41.6%	40.0%	40.0%	41.7%	43.1%	48.4%	47.12%
CO_2	14.0%	12.9%	12.2%	13.6%	17.6%	22.5%	13.3%	14.93%
M_{gaz} (g mol^{-1})	21.07	19.61	18.85	19.37	21.65	23.40	20.99	21.27
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 65% de vapeurs et 13% de gaz en pyrolyse)								
M vap ent (g)	0.6500	0.6460	0.6492	0.5090	0.6196	0.6443	0.6454	0.6428
M vap sort (g)	0.2690	0.2048	0.2008	0.1394	0.2774	0.2389	0.2661	0.1661
M gaz ent (g)	0.1300	0.1292	0.1299	0.1018	0.1239	0.1289	0.1291	0.1286
M gaz sort (g)	0.4520	0.5547	0.5624	0.4919	0.4861	0.4798	0.5174	0.5597
Bilan RPA	**92.4%**	**98.0%**	**98.0%**	**103.4%**	**102.7%**	**92.9%**	**101.2%**	**94.1%**
Analyse des gaz (en pourcentage massique)								
CH_4	1.30%	4.41%	4.492%	4.69%	3.78%	1.84%	2.42%	2.37%
C_2H_4		3.6%	3.3%	3.2%	3.9%	0.1%	0.1%	0.2%
C_2H_6		0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.2%	0.3%	0.3%
C_2H_2		0.2%	0.2%	0.2%	0.4%	1.1%	1.9%	1.9%
C_3H_8		0.3%	0.3%	0.3%	0.0%	0.2%	0.3%	0.3%
C_4H_{10}		0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.1%	0.1%	0.3%
C_5H_{12}						0.0%	0.0%	0.0%
H_2	1.30%	1.5%	1.8%	2.0%	1.0%	1.02%	1.30%	1.42%
CO	28.00%	30.58%	31.064%	34.11%	25.09%	24.06%	31.79%	33.24%
CO_2	11.80%	14.92%	14.966%	18.19%	16.66%	19.72%	13.76%	16.55%

Tableau A.XIX.2 : Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois en présence d'un garnissage en acier réfractaire

		CG 11	CG 12	CG 13	CG 14	CG 15	CG 16	CG 17
Date	Normal	20/07/2004	08/07/2004	07/07/2004	19/07/2004	18/10/2004	25/10/2004	26/10/2004
Temps sej. (s)	0.30	0.28	0.30	0.28	0.29	0.30	0.30	0.30
T (°C)	985	992	994	990	991	991	965	955
m0 bois (g)	1	0.9193	0.9598	0.9858	0.9509	0.9964	1.0063	0.9915
Y_{char}	20.0%	21.2%	20.5%	20.5%	21.0%	19.5%	19.4%	20.1%
Y_V^S	16.5%	15.8%	10.0%	23.0%	18.1%	11.7%	17.9%	16.1%
Y_G^S	57.1%	58.5%	63.7%	73.1%	70.6%	75.3%	55.7%	57.6%
% Liaison		0.3%	0.3%	0.0%	0.3%	0.0%	0.0%	0.3%
Bilan global	*93.6%*	*95.8%*	*94.5%*	*116.6%*	*110.0%*	*106.5%*	*93.0%*	*94.1%*
erreur bilan	*0.0354*	*0.0385*	*0.0369*	*0.0359*	*0.0372*	*0.0355*	*0.0352*	*0.0357*
erreur bilan%	*3.8%*	*4.0%*	*3.9%*	*3.1%*	*3.4%*	*3.3%*	*3.8%*	*3.8%*
err liq abs	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*	*0.0230*
err liq relative	13.9%	14.6%	23.0%	10.0%	12.7%	19.7%	12.8%	14.3%
err gaz abs	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*	*0.0250*
err gaz relative	4.4%	4.3%	3.9%	3.4%	3.5%	3.3%	4.5%	4.3%
Conversion (%)	74.6%	75.6%	84.5%	64.6%	72.0%	82.0%	72.5%	75.1%
err conver	0.036	0.039	0.037	0.037	0.038	0.036	0.036	0.036
err rel conv	4.8%	5.2%	4.4%	5.7%	5.3%	4.4%	4.9%	4.8%
Surface (m2)	1.113E-02	2.610E-02	2.610E-02	4.110E-03	4.110E-03	3.583E-02	3.583E-02	2.129E-02
Volume RPAA	7.63E-05	7.48E-05	7.48E-05	5.82E-05	5.82E-05	7.53E-04	7.53E-05	7.53E-05
débit TPN(m3/s)	5.52E-05	5.77E-05	5.37E-05	4.49E-05	4.34E-05	5.42E-04	5.54E-05	5.58E-05
err tps sej abs	0.0039	0.0036	0.0039	0.0036	0.0037	0.0039	0.0039	0.0040
err tps sej rel	1.3%	1.3%	1.3%	1.3%	1.3%	1.3%	1.3%	1.3%
err k abs	0.49	0.59	0.84	0.38	0.48	0.69	0.45	0.50
err k rel	5.0%	5.3%	4.6%	5.8%	5.4%	4.5%	5.1%	5.0%
err ln(k) abs	0.7740	0.7866	0.8782	0.6710	0.7488	0.8505	0.7516	0.7796
1000/T(K)	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.81	0.81
ln(k) k en s^{-1}	2.28	2.40	2.90	1.88	2.18	2.72	2.17	2.31
err 1000/T abs	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Analyse des gaz (en pourcentage volumique)								
CH_4	4.2%	7.5%	9.8%	9.2%	6.8%	5.0%	5.6%	7.4%
C_2H_4		2.8%	3.1%	3.7%	3.2%	0.3%	0.3%	0.4%
C_2H_6		0.2%	0.3%	0.3%	0.2%	0.1%	0.2%	0.2%
C_2H_2		1.1%	1.6%	2.3%	2.3%	2.3%	2.6%	3.2%
C_3H_8		0.1%	0.2%	0.2%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
C_4H_{10}		0.1%	0.1%	0.1%	1.5%	0.1%	0.1%	0.1%
C_5H_{12}						0.0%	0.0%	0.0%
autres HC								
H_2	35.0%	26.1%	25.8%	20.0%	19.9%	31.0%	31.3%	29.9%
CO	48.0%	49.3%	46.2%	40.2%	43.0%	51.5%	50.5%	48.9%
CO_2	8.0%	12.8%	12.9%	24.2%	22.9%	9.6%	9.3%	9.8%
M_{gaz} (g mol^{-1})	18.33	21.14	20.70	23.77	23.62	20.07	19.75	19.78
Bilan sur le réacteur parfaitement agité (basé sur la production de 65% de vapeurs et 13% de gaz en pyrolyse)								
M vap ent (g)	0.6500	0.5975	0.6238	0.6408	0.6181	0.6477	0.6541	0.6444
M vap sort (g)	0.1650	0.1452	0.0960	0.2267	0.1721	0.1166	0.1801	0.1596
M gaz ent (g)	0.1300	0.1195	0.1248	0.1282	0.1236	0.1295	0.1308	0.1289
M gaz sort (g)	0.5710	0.5378	0.6114	0.7206	0.6713	0.7503	0.5605	0.5711
Bilan RPA	**94.4%**	**95.3%**	**94.5%**	**123.2%**	**113.7%**	**111.5%**	**94.4%**	**94.5%**
Analyse des gaz (en pourcentage massiques)								
CH_4	1.65%	3.12%	4.50%	4.20%	2.95%	2.87%	2.43%	3.28%
C_2H_4		2.1%	2.5%	2.9%	2.5%	0.3%	0.3%	0.3%
C_2H_6		0.2%	0.2%	0.2%	0.1%	0.1%	0.1%	0.2%
C_2H_2		0.8%	1.2%	1.7%	1.6%	2.2%	1.8%	2.3%
C_3H_8		0.1%	0.2%	0.2%	0.1%	0.2%	0.1%	0.2%
C_4H_{10}		0.1%	0.2%	0.1%	2.4%	0.1%	0.1%	0.1%
C_5H_{12}						0.0%	0.0%	0.1%
H_2	1.80%	1.37%	1.48%	1.14%	1.08%	2.24%	1.69%	1.65%
CO	38.00%	36.06%	37.08%	32.16%	32.567%	51.96%	38.09%	37.77%
CO_2	12.50%	14.73%	16.29%	30.427%	27.29%	15.31%	10.99%	11.85%

Tableau A.XIX.3 : Craquage de vapeurs de pyrolyse de bois en présence d'un garnissage

Annexe XX: Equilibres thermodynamiques

Avant d'aborder une phase de modélisation de la cinétique des réactions au sein du RPAA, des simulations thermodynamiques ont été effectuées en relation avec G. Boissonnet (CEA, Grenoble).

La figure A.XX.1 rappelle le système étudié. En sortie du réacteur de pyrolyse de bois, on récupère 65 % d'huiles 15 % de gaz (fraction massique référencée par rapport à la biomasse initialement placée dans la cuillère du RP, le gaz vecteur n'est pas considéré ici). Les 20 % restant représentent le charbon qui reste dans la cuillère de pyrolyse.

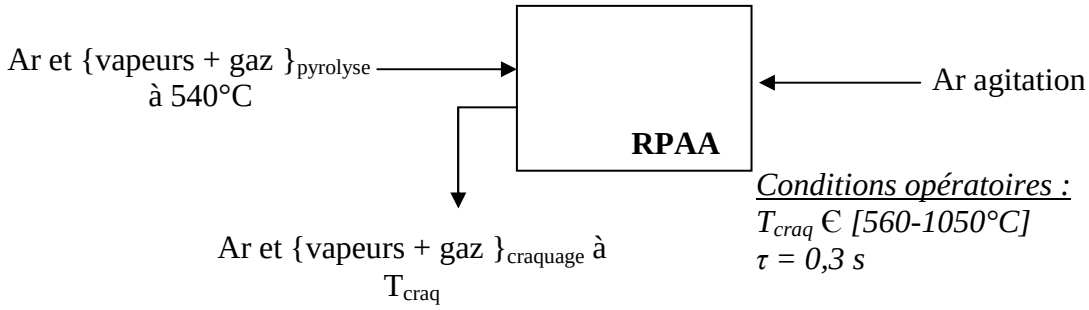


Figure A.XX.1
Principe d'une expérience de craquage

Considérons uniquement les produits entrant dans le RPAA, c'est à dire 100 % d'un mélange {vapeurs + gaz} qui est constitué (en masse) :

- de gaz de pyrolyse (19 % : CO, CO_2, CH_4, H_2, H_2O principalement, les hydrocarbures légers étant inclus dans le méthane),
- d'huiles de pyrolyse sous forme vapeurs (56 %),
- et d'une phase qui contient des aérosols (25 %)[90]. On supposera que toutes les huiles sont sous forme vaporisée pour l'étude. Un calcul rapide montre qu'un aérosol (ici gouttelette de toluène[91] de diamètre 10 µm dans de l'argon, taille largement surestimée) s'évapore en 0,3 ms à 600°C (valeur à comparer à 0,3 s de temps de passage), ce temps diminuant en augmentant la température et/ou diminuant le diamètre des gouttes [205].[92]

[90] C'est une valeur moyenne de la fraction de vapeurs condensables recueillie dans la cartouche de laine et de zéolite.

[91] Le toluène est un composé modèle souvent utilisé pour représenter les vapeurs de pyrolyse-gazéification. Nous avons donc utilisé les propriétés physico-chimiques du toluène pour le calcul du temps de vaporisation.

[92] Un modèle simple d'évaporation est proposé par Lederlin et Gauthier [205]. On peut ainsi exprimer le temps nécessaire à la vaporisation d'une goutte de diamètre initial δ_0 par :

$t_{vap} = \frac{\delta_0^2 \rho_{liq}}{8\, D_{vap\text{-}gaz} \rho_{gaz} \ln\left(\frac{1}{1-y_0}\right)}$. On appelle y_0, la fraction massique initiale en aérosols dans le mélange ; ρ_{liq}, la masse volumique des aérosols ; ρ_{gaz}, la masse volumique du gaz et $D_{vap\text{-}gaz}$, le coefficient de diffusion en phase gazeuse de l'aérosol sous forme vaporisée.

Connaissant la composition élémentaire du bois pyrolysé, du charbon restant dans le réacteur de pyrolyse et des gaz de pyrolyse, on en déduit la composition C,H,O des huiles de pyrolyse par différence ($C_6H_{14,5}O_{5,4}$) . Pour un calcul de composition à l'équilibre thermodynamique, la composition molaire globale d'entrée du RPA (incluant vapeurs et gaz de pyrolyse) vaut : $C_6H_{12,53}O_{5,68}$.

En sortie, nous recueillons :

- des huiles non converties et/ou repolymérisées et/ou dégradées,
- des gaz de craquage et de pyrolyse.

Les logiciels de calculs ne prennent pas en compte ces vapeurs non converties qui sortent du réacteur. Le logiciel de calcul GEMINI minimise l'énergie de Gibbs globale du système, les produits « ultimes » de l'équilibre étant du carbone, CO, CO_2, CH_4, H_2 et H_2O. La figure A.XX.2 présente l'évolution de la fraction molaire de ces produits avec la température du réacteur, une fois l'équilibre atteint. Dans cette simulation, la formation d'hydrocarbures légers autres que le méthane n'est pas prise en compte, alors qu'expérimentalement on en observe.

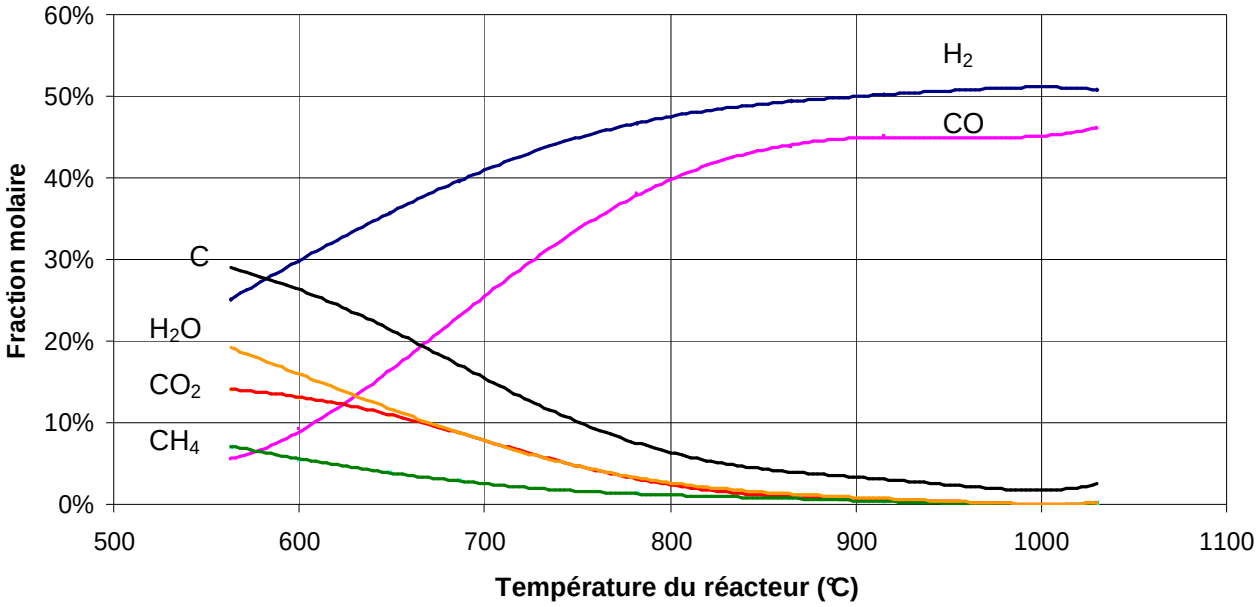


Figure A.XX.2
Evolution des produits de réaction avec la température à l'équilibre thermodynamique.
Résultats de la simulation

Pour comparer ces résultats à ceux de nos expériences, l'eau et le carbone ne sont plus pris en compte (l'eau étant condensée dans nos pièges et le coke éventuellement formé retenu par les filtres et/ou déposé en très faible quantité sur les parois du RPAA). On ne représente (figure A.XVIII.3) que la fraction de gaz permanents (CO, CO_2, H_2 et CH_4). En sortie du RPAA, la composition des gaz[93] est éloignée de celle attendue à l'équilibre, cependant à haute température on s'en rapproche.

[93] Les gaz produits en pyrolyse sont aussi inclus et ils ont pu réagir conformément aux équilibres thermodynamiques.

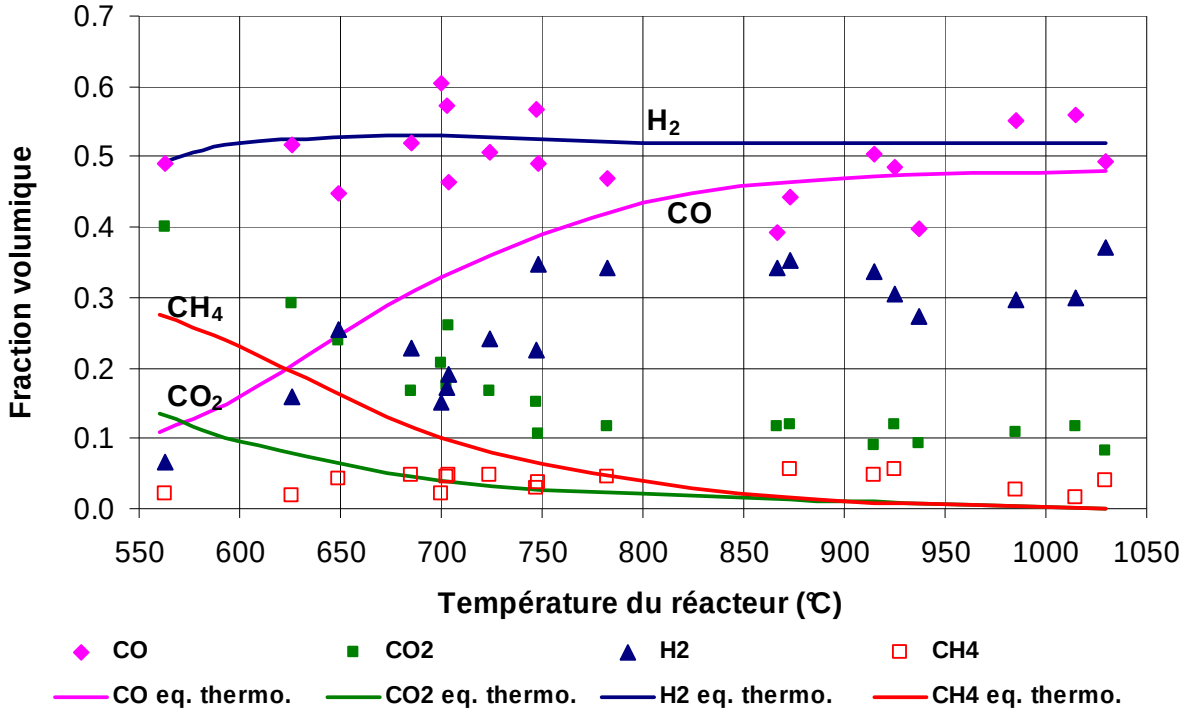


Figure A.XX.3
Comparaison des résultats expérimentaux (τ = 0,3 s) et des compositions à l'équilibre thermodynamique (en traits pleins)

Le temps de séjour dans le RPAA étant faible, on est éloigné des conditions favorisant l'établissement de l'équilibre. Idéalement à l'équilibre on a éliminé CO_2 et CH_4 : dans la réalité, cela n'est pas le cas et le gaz doit être conditionné pour éliminer le méthane.

Annexe XXI : Conversion des gaz de pyrolyse dans le RPAA

Les vapeurs condensables et les gaz produits dans le RP entrent dans le RPAA. Les vapeurs sont soumises au processus de craquage/maturation mais qu'en est-il pour les gaz de pyrolyse ? Réagissent-ils ? Ou bien traversent-ils le RPAA sans être modifiés ?

Il s'agit de déterminer la quantité de gaz effectivement produite au cours du craquage. Rappelons qu'après craquage à 1000°C, 58 % (en masse) de la biomasse initiale est convertie en gaz (contre 15% en sortie de pyrolyse). La relation $m_G^S - m_G^0$ ne fournit la masse de gaz produite par craquage des vapeurs que si les gaz de pyrolyse ne réagissent pas, comme l'a supposé Diebold [30].
Pour vérifier si les gaz de pyrolyse subissent des transformations ou non, on a réalisé l'expérience suivante. La biomasse est pyrolysée à 540°C dans le réacteur tubulaire (comme précédemment). Entre le réacteur de pyrolyse et le RPAA, on a placé un piège où les vapeurs sont condensées et les aérosols récupérés dans un filtre. Ainsi ne rentrent dans le RPAA[94] que les gaz de pyrolyse (CO, CO_2, H_2, CH_4, et autres HC légers) ; leur temps de séjour dans le craqueur est de 0,3 s. Les fractions massiques de gaz recueillis (CO, CO_2, H_2 et CH_4 uniquement, les autres hydrocarbures légers n'ayant pas été détectés car le mélange est trop dilué) sont représentées figures A.XXI.1 et A.XXI.2, et comparées aux valeurs moyennes de pyrolyse (domaine représenté par la flèche).

La composition du gaz de sortie du RPAA est sensiblement la même que celle du gaz d'entrée ; elle se situe dans le domaine d'incertitude sur la détermination de la concentration des gaz de pyrolyse. Il semblerait que la fraction d'hydrogène soit un peu plus faible en sortie et celle de méthane un peu plus élevée. Il semblerait donc que les gaz de pyrolyse ne réagissent pas (ou très peu) au sein du RPAA. Les concentrations en CO et CO_2 restent vraisemblablement les mêmes au sein du réacteur. En effet, la plupart des réactions mettant en jeu ces composés se font en présence de catalyseurs, ou alors il faut attendre l'établissement de l'équilibre thermodynamique pour voir évoluer leur concentration.

Par contre, on peut vérifier que la conversion en méthane est faible dans nos conditions d'expérience. Considérons la réaction :

$$CH_4 \rightarrow \tfrac{1}{2}\, C_2H_4 + H_2$$

avec une constante de craquage $k = 7{,}5\times10^{11}\exp\left(\frac{-311800}{RT}\right) s^{-1}$ [206].

A 900°C, pour un temps de séjour de 0,3 s, le taux de conversion du méthane est de 0,3 %, à 1000°C de 3,5 %.

Pour l'éthane, si celui-ci est présent, il se décompose rapidement en éthylène qui se craquera en acétylène. Broust et al. [207] confirment cette tendance en étudiant la pyrolyse du méthane à plus haute température (1500-2100°C). Mais pour ces hydrocarbures, ces réactions sont difficiles à déceler car nous travaillons en milieu dilué (95 à 98 % d'argon en volume).

[94] Ces gaz entrent à 20°C environ dans le RPAA et non plus à 540°C comme cela était le cas précédemment.

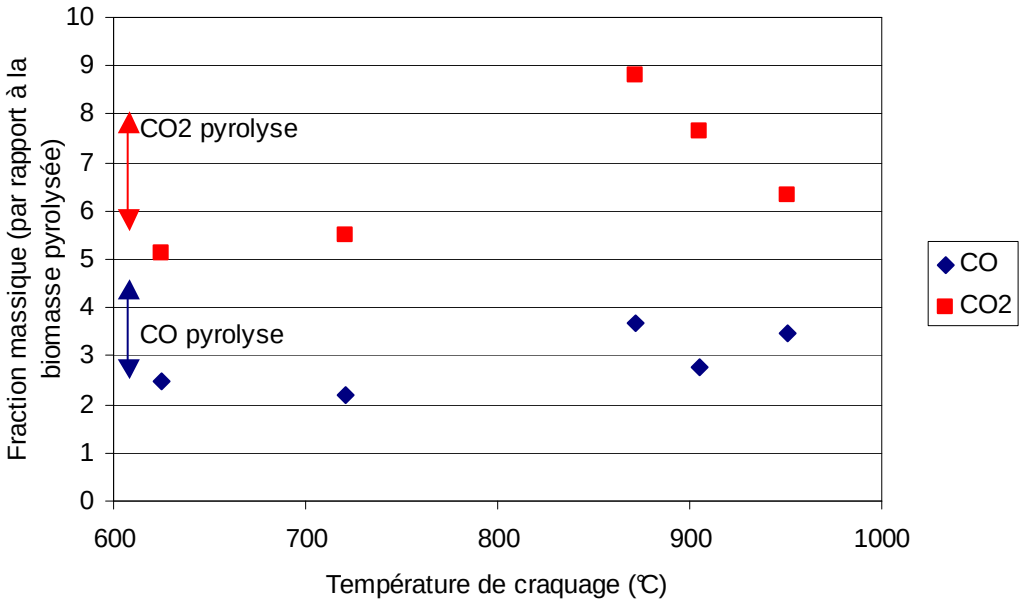


Figure A.XXI.1
Evolution des fractions en CO en CO_2 après que les gaz de pyrolyse soient passés dans le RPA à $\tau = 0,3$ s

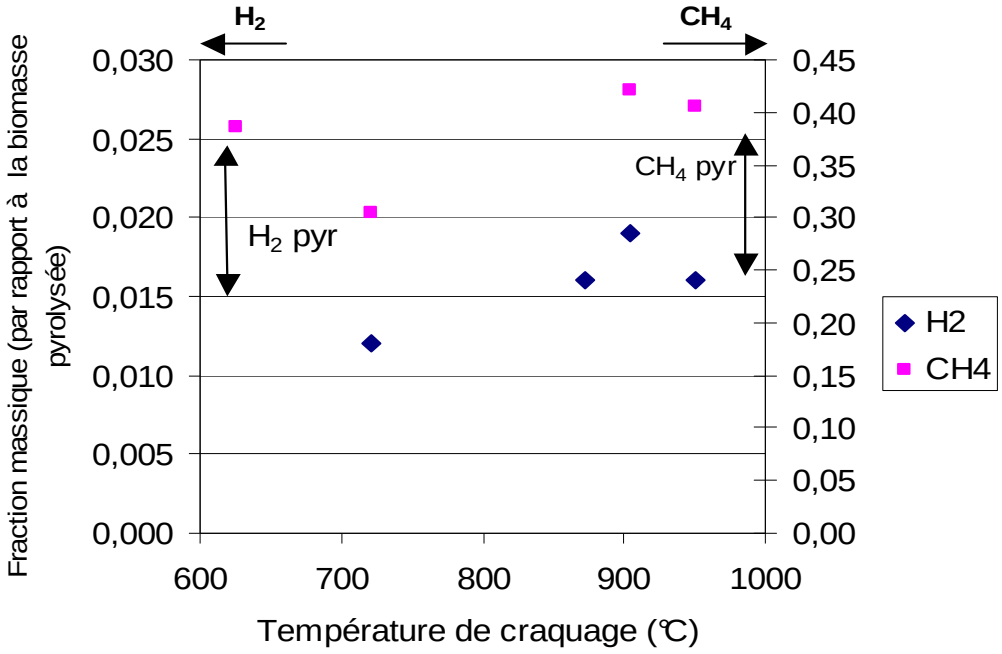


Figure A.XXI.2
Evolution des fractions en CH_4 en H_2 après que les gaz de pyrolyse soient passés dans le RPA à $\tau = 0,3$ s

Annexe XXII : Détermination d'une constante de craquage hétérogène

Les parois du RPAA sont composées d'un acier réfractaire contenant du nickel ; ce dernier peut jouer un rôle catalytique et favoriser le craquage des vapeurs de pyrolyse de biomasse. En faisant varier la surface apparente entre la phase gazeuse et le matériau réfractaire, on a observé de très faibles variations des fractions de gaz et de vapeurs en sortie du RPAA (paragraphe IV.7). On peut donc essayer de modéliser le phénomène de craquage hétérogène en surface des parois du réacteur qui se superpose au craquage homogène pur au sein du volume gazeux. On vérifiera ainsi que le craquage hétérogène est négligeable devant le craquage homogène.

On va se placer dans le cas d'un modèle de disparition des vapeurs selon des lois cinétiques du 1er ordre, de constantes de craquage homogène k (s^{-1}) et de craquage hétérogène apparente k_{app} (m s^{-1}). En effet k_{app} est la combinaison de deux effets : la conductance K_g de transfert physique à travers une couche limite près de la paroi, et la constante k_H de la réaction de craquage hétérogène. Ainsi :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K_g} + \frac{1}{k_H}. \qquad \text{(A.XXII.1)}$$

La conductance de transfert est liée à l'écoulement dans le réacteur. On peut la calculer pour chaque température, en supposant les propriétés de diffusion des vapeurs dans l'argon identiques à celle du toluène (composé modèle).

<u>Calcul de la conductance de transfert K_g</u>

K_g est corrélé, à travers le nombre de Sherwood Sh, au nombre de Reynolds de tuyère Re_T [176] :

$$Sh = 23 + 0,06\,Re_T \qquad \text{(A.XXII.2)}$$

où
$$Re_T = \frac{\rho u_0 d}{\mu} \qquad \text{(A.XXII.3)}$$

et
$$Sh = \frac{2K_g R_{eq}}{D_{vap-gaz}} \qquad \text{(A.XXII.4)}$$

avec K_g, la conductance de transfert à travers la couche limite (m s^{-1}),

R_{eq}, le rayon de sphère équivalente (m),

$D_{vap-gaz}$, le coefficient de diffusion moléculaire des vapeurs dans le gaz vecteur (m^2 s^{-1}).

Ainsi K_g vaut :

$$K_g = \frac{11,5 D_{vap-gaz}}{R_{eq}} + \frac{9,55\times10^{-3}}{Sc}\frac{Q}{R_{eq} d} \qquad \text{(A.XXII.5)}$$

où le nombre de Schmidt Sc est caractéristique du système chimique considéré :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{vap-gaz}}. \qquad \text{(A.XXII.6)}$$

La relation (A.XXII.2) s'exprime en fonction du nombre de Reynolds de tuyère. Cependant, cette relation a été déterminée dans le cas d'un réacteur sphérique où l'entrée des réactifs se fait par quatre tuyères, sans entrée additionnelle comme c'est le cas dans notre RPAA avec l'arrivée des gaz et vapeurs de pyrolyse. Ainsi, on extrapole cette relation en introduisant dans (A.XXII.5) le débit total Q, somme des débits issus des tuyères et du débit balayant le RP.

On considère en première approximation un système réactionnel composé de vapeurs de toluène (composé modèle des vapeurs de pyrolyse de biomasse) dans de l'argon. On estime ainsi le coefficient de diffusion des vapeurs dans l'argon $D_{vap-gaz}$ par la relation de Fuller, Schettler et Giddings [188] :

$$D_{vap-gaz} = \frac{1,013\times10^{-7} T^{1,75} \left(\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \tilde{M}_2} \right)^{0,5}}{p\left(\nu_1^{1/3} + \nu_2^{1/3} \right)^2} \qquad \text{(A.XXII.7)}$$

où la température T s'exprime en K,

la pression p en bar,

les masses molaires $\tilde{M}_1$ et $\tilde{M}_2$ des deux corps en présence en g mol^{-1}.

Les coefficients ν_1 et ν_2 sont tabulés et se calculent par la théorie des contributions de groupe. Ainsi, ils valent 111,14 pour le toluène et 16,1 pour l'argon.

Considérant que nous travaillons à pression atmosphérique, le coefficient de diffusion (A.XXII.7) s'exprime en première approximation par :

$$D_{vap-gaz} = 3,57\times10^{-10} T^{1,75} . \qquad \text{(A.XXII.8)}$$

Les vapeurs de pyrolyse étant diluées dans de l'argon, la viscosité et la masse volumique du mélange seront assimilées celle de l'argon [181].

On calcule ainsi pour différentes températures de craquage le coefficient de transfert K_g (tableau A.XXII.1).

Température (°C)	650	985
$D_{vap-gaz}$ (m^2 s^{-1})	$5,5\times10^{-5}$	$1,33\times10^{-4}$
ρ (kg m^{-3})	0,738	0,478
μ (Pa s)	$4,03\times10^{-5}$	$5,27\times10^{-5}$
Sc	0,540	0,189
Q (m^3 s^{-1}) tel que τ = 0,3s	$2,60\times10^{-4}$	$2,60\times10^{-4}$
K_g (m s^{-1})	0,46	1,30

Tableau A.XXII.1
Calcul de la conductance de transfert K_g

Détermination de la constante de craquage apparente k_{app}

Nous nous sommes basés sur les travaux de Lédé et Villermaux [208-210], Les réactifs sont soumis lors de leur passage dans le réacteur parfaitement agité à :

- une dispersion très rapide au sein du RPA due principalement à la turbulence (dans notre cas). Pour des faibles pressions, la diffusion moléculaire ne serait pas négligeable et améliorerait encore l'homogénéité dans le RPAA,
- une réaction de craquage en phase homogène (constante de craquage k),
- une réaction hétérogène (constante de craquage k_H) sur les parois du réacteur une fois la couche limite franchie.

Le bilan de matière sur les vapeurs dans le réacteur de volume V_{RPA} (accessible aux gaz) présentant une surface d'échange S s'écrit [210] :

$$F_V^0 = F_V^S + k\, C_V^S V_{RPA} + k_{app} C_V^S S. \qquad \text{(A.XXII.9)}$$

En appelant C_V^0 la concentration en vapeurs à l'entrée, et Q le débit de gaz total balayant le RPAA (à la température T), (A.XXII.9) mène à :

$$\frac{C_V^0}{C_V^S} = 1 + k\, \frac{V_{RPA}}{Q} + k_{app} \frac{S}{Q}. \qquad \text{(A.XXII.10)}$$

Ainsi en traçant $\frac{C_V^0}{C_V^S}$ vs $\frac{S}{Q}$ (figure A.XXII.1), la pente de la droite obtenue est égale à k_{app}. Il s'agit cependant de se placer à une température de craquage et à un temps de passage constants pour ne pas faire varier le produit $k\tau$. On a fait varier la surface de contact S pour des températures de 650°C et 985°C, pour un temps de passage fixé à 0,3 s.

Pour calculer la concentration en vapeurs de pyrolyse de bois à partir des résultats expérimentaux (en masse), on a interpolé et extrapolé linéairement les valeurs mesurées à 540°C et 780°C (figure IV.28). Ainsi à 650°C, leur masse molaire vaut 182 g mol^{-1} et à 985°C, elle vaut 80 g mol^{-1}.

Les valeurs des constantes sont données dans le tableau A.XXII.2. Le phénomène de diffusion vers les paroi n'est pas limitant car $K_g >> k_{app}$, la constante chimique k_H est donc quasi identique à k_{app} (cela était prévisible étant donné que le RPAA opère dans des conditions de très bonne agitation).

En comparant la contribution du craquage catalytique $k_{app} \frac{S}{Q}$ au craquage thermique $k\tau$ pour un RPAA « vide » (tableau A.XXII.2), nous pouvons conclure que le dépouillement des résultats expérimentaux est possible en négligeant l'effet de craquage hétérogène aux parois. L'incertitude actuelle sur les valeurs expérimentales permet difficilement de quantifier avec précision la contribution du craquage hétérogène, qui reste très faible.

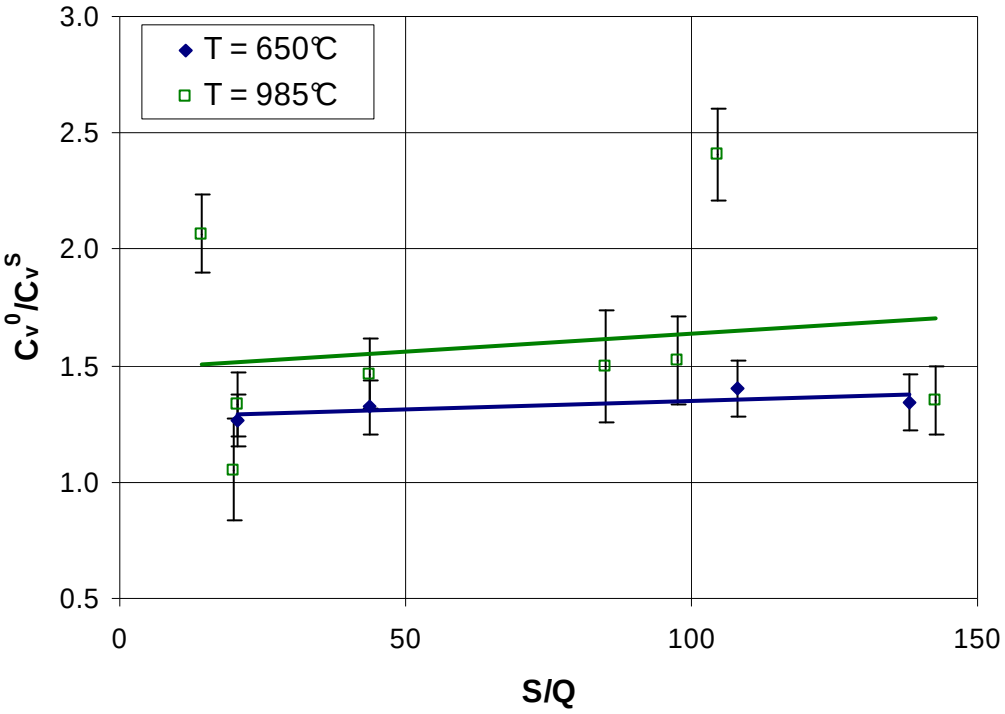


Figure A.XXII.1

Détermination de la constante apparente de craquage hétérogène

Température (°C)	**k_{app}** ($m\ s^{-1}$)	**K_g** ($m\ s^{-1}$)	**kτ**	$k_{app}\frac{S}{Q}\Big/ k\tau$
650	$7{,}85\times10^{-5}$	0,46	0,27	0,013
985	$1{,}50\times10^{-3}$	1,30	0,49	0,13

Tableau A.XXII.2

Part du craquage hétérogène dans le cas d'un réacteur vide opérant à 0,3 s ($S/Q \approx 44$)

Annexe XXIII : Estimation des intervalles de confiances

Le détail de cette théorie est donné dans le polycopié de cours de J.P. Corriou [211]. La détermination de la constante de vitesse k par une régression linéaire est possible en exprimant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température. A partir des couples de points expérimentaux $\left(\frac{1}{T_i};\ln(k_i)\right)$, on détermine par régression linéaire k_0' et E_a', des estimateurs de k_0 et E_a. Rappelons que :

$$\ln(k) = -\frac{E_a'}{R}\frac{1}{T} + \ln(k_0'), \qquad \text{(A.XXIII.1)}$$

et définissons les variables suivantes :

$\frac{1}{\overline{T}}$, la moyenne de l'inverse des températures,

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(\ln(k_i))^2 - \ln(k_0')\sum_{i=1}^{N}\ln(k_i) + \frac{E_a'}{R}\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\ln(k_i)}{T_i}\right]}{N-2}},$$

et $t_{\alpha;\upsilon}$ la valeur de la distribution de Student à ν degrés de liberté ayant la probabilité α d'être dépassée (tableau A.XXIII.1).

Un intervalle de confiance de k_0 et E_a au seuil de confiance de α vaut :

$$\ln(k_0') - t_{(1-\alpha)/2;N-2}\frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{T_i}-\frac{1}{\overline{T}}\right]^2}} \le \ln(k_0) \le \ln(k_0') + t_{(1-\alpha)/2;N-2}\frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{T_i}-\frac{1}{\overline{T}}\right]^2}} \qquad \text{(A.XXIII.2)}$$

$$\frac{E_a'}{R} - t_{(1-\alpha)/2;N-2}\times s\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{\left(1/\overline{T}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{T_i}-\frac{1}{\overline{T}}\right]^2}} \le \frac{E_a}{R} \le \frac{E_a'}{R} + t_{(1-\alpha)/2;N-2}\times s\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{\left(1/\overline{T}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{T_i}-\frac{1}{\overline{T}}\right]^2}} \qquad \text{(A.XXIII.3)}$$

$1-\alpha$ / ν	**75%**	**80%**	**85%**	**90%**	**95%**	**97,5%**	**99%**	**99,5%**	**99,75%**	**99,9%**	**99,95%**
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
50	0,679	0,849	1,047	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
80	0,678	0,846	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	2,887	3,195	3,416
100	0,677	0,845	1,042	1,290	1,660	1,984	2,364	2,626	2,871	3,174	3,390
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Tableau A.XXIII.1 : Distribution de Student.
Valeurs de $t_{\alpha;\upsilon}$ à ν degrés de liberté ayant la probabilité α d'être dépassée

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Sylvain SALVADOR, Professeur, LGPSD, ENS Mines Albi Carmeaux, Albi

Monsieur Jean Victor WEBER, Professeur, LCA, Université de Metz, St Avold

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BAUMLIN Sébastien

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 septembre 2006
Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55