



HAL
open science

Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone - Recherche des conditions optimales de fonctionnement

Fatou Toutie Ndiaye

► **To cite this version:**

Fatou Toutie Ndiaye. Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone - Recherche des conditions optimales de fonctionnement. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL013N . tel-01752987

HAL Id: tel-01752987

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752987>

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

Fatou Toutie NDIAYE

**PYROLYSE DE LA BIOMASSE EN REACTEUR CYCLONE –
RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE
FONCTIONNEMENT**

Soutenance le 11 mars 2008 devant la commission d'examen

MEMBRES DU JURY :

Rapporteurs : M. J.M. CORMIER
M. J. MERCADIER

Examineurs : M. F. BROUST
M. G. MARTIN
M. J. LEDE (Directeur de thèse)
Mme M. FERRER (Co-directrice de thèse)

À mon merveilleux mari.

À ma bien aimée maman

À mon bébé.

REMERCIEMENTS

L'occasion m'est donnée ici d'exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont de près ou de loin fait de cette thèse ce qu'elle est.

Je remercie M. Michel Sardin, directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de m'avoir accueilli au sein du Groupe Génie de la Réaction Chimique pour réaliser cette thèse.

Mes remerciements tous particuliers vont à M. Jacques Lédé, Directeur de Recherche CNRS et responsable de l'équipe Génie des REActions Thermiques pour les Energies Renouvelables (GREATER) qui a accepté de diriger cette thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé, sa disponibilité, son soutien et ses conseils. Toutes ces années que j'ai passé au sein de son équipe m'ont énormément apporté tant d'un point de vue scientifique qu'humain.

Je joins à ces remerciements Mme Monique Ferrer Maître de Conférence à l'ENSIC qui a codirigé cette thèse. Ces conseils en modélisation m'ont été d'une grande aide. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour avoir suivi ce travail et pour sa disponibilité.

Je les remercie enfin pour le temps consacré à la relecture de cette thèse et pour la patience dont ils ont pu faire preuve durant toutes ces années malgré les nombreux obstacles rencontrés. Ces deux personnes m'ont donné le goût de la recherche.

Je remercie M. Jacques Mercadier Professeur à l'ENSGTI de Pau et M. Jean-Marie Cormier Professeur à l'Université d'Orléans d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leurs commentaires pertinents sur ce manuscrit. Je remercie également M. François Broust Ingénieur au CIRAD de Montpellier et M. Gérard Martin Ingénieur à ATANOR de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je tiens à les remercier pour la richesse de la discussion qui a suivi l'exposé de la soutenance, de par leurs interventions qui m'ont beaucoup apporté.

Je tiens maintenant toutes les personnes qui par leurs concours techniques ont contribué à la réalisation de cette thèse :

- Tout le personnel de l'atelier pour les différentes réparations du montage réalisées avec rapidité et efficacité avec un enthousiasme certain : René Lorrain, Pascal Beaurain, Alain Cherèque, Christian Blanchard, Patrick Louis, Gilbert Siffert et Yann Niedergang .
- Les membres du service Electronique et Micro-Informatique pour leur aide pour la bonne marche du générateur et du boîtier d'induction : Hakim, Mathieu, Richard et Alain Chenu. Un merci particulier à Claude Grandjean pour sa disponibilité malgré son départ en retraite, ta présence à ma soutenance m'a beaucoup touché.
- Le service informatique, Raman pour le service documentaire, ainsi que les filles du secrétariat et du service financier pour leur bonne humeur et leur disponibilité. J'exprime particulièrement ma profonde gratitude à Muriel Haudot, secrétaire générale du laboratoire, qui a été présente tout au long de cette thèse et de différentes manières.
- Je tiens à remercier M. Jean Pierre Corriou pour ses précieux conseils en modélisation et pour sa disponibilité, Cécile Vallières pour son aide en analyse thermogravimétrique, Véronique Falk pour m'avoir permis d'utiliser la presse servant à la fabrication de pastilles de cellulose, Laurent Falk pour son aide en analyse granulométrique, Philippe Marchal pour les mesures de viscosité, Jean-François Rémy

pour son aide en microscopie électronique à balayage et enfin Jean Siotte et Alain Paternotte pour la fourniture de bouteilles d'azote

Qu'auraient été ces années de thèse sans toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments agréables et chaleureux au sein du laboratoire et parfois en dehors : Sébastien, Stéphanie, François, Maud, Jocelyn, Guillain, Marie, Eric, Réda, Mohamed, Cédric, Delphine, Frédéric, Akrama, Olivier, Thibaut, Caroline, Xavier et tous ceux que je n'ai pas cités ici mais auxquels j'adresse mes remerciements les plus affectueux.

Je ne saurais finir ces remerciements sans témoigner ma plus profonde gratitude à ma famille et particulièrement à ma mère, à mon mari, ma belle mère ainsi que ma tante et mon oncle. Très chère maman, merci pour ta dévotion et pour tous les sacrifices faits pour que j'arrive jusqu'ici. Un merci d'Amour à mon cher mari pour sa patience et son soutien sans faille.

RESUME

Les procédés conventionnels de transformation thermique de la biomasse sont conçus pour la production d'huiles ou de gaz riches en CO, CO₂, H₂ et hydrocarbures légers à des fins énergétiques ou chimiques. Le pilote de pyrolyse rapide utilisé dans cette étude comporte un réacteur cyclone, chauffé à ses parois, et capable de mettre en oeuvre la pyroliquéfaction ou la pyrogazéification par le simple jeu des conditions opératoires.

Les produits de réaction (charbon, huiles et gaz) sont récupérés et analysés. Les bilans de matière massiques et élémentaires (C, H, O) bouclent de façon très satisfaisante.

Les basses températures de paroi et faibles débits de gaz vecteur favorisent la pyroliquéfaction. La production d'huiles augmente avec le débit de biomasse. La taille des particules a une faible influence sur les sélectivités en gaz, liquides et charbon.

Un modèle de fonctionnement du cyclone est établi en tenant compte de l'hydrodynamique des phases gaz et solide ainsi que des lois de transferts de chaleur paroi-gaz et paroi-solides dans le cyclone. Ce modèle inclut également un schéma cinétique de pyrolyse rapide intégré dans un modèle de décomposition de la particule, ainsi qu'un modèle de craquage des vapeurs. Validé successivement sur la cellulose puis sur le bois, il permet de prédire les variations des sélectivités en fonction des conditions opératoires. Le modèle montre que les réactions de craquage se déroulent majoritairement dans une mince couche limite proche des parois chaudes. On propose deux lois générales (pyrogazéification et pyroliquéfaction) regroupant les différents paramètres opératoires contrôlant les performances du réacteur.

Mots clés : biomasse, huiles de pyrolyse, cellulose, réacteur cyclone, craquage thermique, énergies renouvelables, génie des procédés, expérience et modélisation, pyrolyse, réacteur multifonctionnel.

ABSTRACT

The usual processes of biomass thermal upgrading are designed for the production of bio-oils or of gases rich in CO, CO₂, H₂ and light hydrocarbons for energy or chemical productions. The laboratory-scaled set-up used in this study includes a cyclone reactor, heated at its walls and able to carry out the fast pyroliquefaction or pyrogazeification by simply changing the operating conditions. The reaction products (charcoal, liquids and gases) are recovered and analyzed. The masses and elementary (C, H, O) balances closures are very accurate.

Pyroliquefaction conditions are favoured by low walls temperatures and small carrier gas flowrates. The bio-oils fractions increase with the biomass flowrate. The particles size has only a weak influence on gas, liquids and charcoal selectivities.

A model representing the cyclone behaviour is established by taking into account the hydrodynamics of the gases and solids, and the wall-gas and wall-solids heat transfer laws inside the cyclone. This general model includes also a model of particle decomposition (scheme of fast pyrolysis in competition with heat transfers) and a model of vapours cracking. Validated successively with cellulose and then with wood, it allows to predict the variations of the selectivities according to the operating conditions. The model shows that the cracking reactions occur mainly inside a thin boundary layer close to the hot walls. Two laws (pyrogazeification and pyroliquefaction) gathering the various operational parameters that control the performances of the reactor are finally proposed.

Key words: biomass, bio-oils, cellulose, cyclone reactor, thermal cracking, renewable energies, chemical and process engineering, experiments and modelling, pyrolysis, multipurposes reactor.

Sommaire

Remerciements.....	2
Résumé.....	3
Introduction générale.....	10
<u>ICHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u>	<u>17</u>
<u>I.1 La biomasse.....</u>	<u>17</u>
I.1.1 Qu'est ce que la biomasse ?.....	17
I.1.2 Le bois.....	18
I.1.2.1 Origine du bois.....	18
I.1.2.2 Composition chimique du bois.....	18
I.1.2.2.1 L'eau dans le bois.....	18
I.1.2.2.2 Composition élémentaire du bois.....	19
I.1.2.2.3 Les constituants organiques du bois.....	19
I.1.2.3 Caractéristiques physiques du bois.....	21
I.1.2.3.1 La densité.....	21
I.1.2.3.2 La conductivité thermique.....	22
I.1.2.3.3 Le pouvoir calorifique.....	22
<u>I.2 Valorisation de la biomasse.....</u>	<u>22</u>
I.2.1 Les voies humides de valorisation de la biomasse.....	23
I.2.1.1 La voie biologique ou méthanisation.....	23
I.2.1.2 La voie enzymatique ou fermentation alcoolique.....	23
I.2.1.3 La voie chimique ou transestérification.....	24
I.2.2 Conversion thermique de la biomasse : les voies sèches.....	24
I.2.2.1 La combustion.....	25
I.2.2.2 La gazéification.....	26
I.2.2.2.1 Principes.....	26
I.2.2.2.2 Technologies et réacteurs.....	26
I.2.2.2.3 Nature, qualité et utilisations des gaz (tableau I-4).....	27
I.2.2.3 La pyrolyse.....	29
I.2.2.3.1 La pyrolyse lente.....	29
I.2.2.3.2 La pyrolyse rapide.....	30
I.2.2.3.3 Les huiles de pyrolyse rapide ou bio-oils.....	32
<u>I.3 Pyrolyse de la biomasse - Mécanismes fondamentaux.....</u>	<u>38</u>
I.3.1 Introduction.....	38
I.3.2 Modèles cinétiques de la pyrolyse de la biomasse.....	39
I.3.2.1 La cellulose.....	39
I.3.2.2 La biomasse.....	42
I.3.2.3 Analyse critique des différents modèles cinétiques de pyrolyse.....	44
I.3.2.4 Proposition d'un modèle général.....	45
I.3.2.5 Constantes cinétiques et enthalpies de réaction.....	46
I.3.2.5.1 Paramètres cinétiques.....	46
I.3.2.5.2 Enthalpies de réaction.....	49
<u>I.4 Le réacteur cyclone.....</u>	<u>50</u>
I.4.1 Le cyclone séparateur - principes.....	50
I.4.2 Le cyclone réacteur.....	52
I.4.2.1 Propriétés du cyclone réacteur.....	52
I.4.2.1.1 Hydrodynamique.....	52
I.4.2.1.2 Transferts de chaleur et matière.....	52
I.4.2.2 Applications possibles pour le cyclone réacteur.....	53
I.4.3 Pyrolyse rapide de la biomasse en réacteur cyclone.....	53

I.5 But de l'étude.....	55
<i>II CHAPITRE II :</i>	56
II.1 La biomasse	57
II.1.1 Types de biomasse utilisée.....	57
II.1.1.1 Le bois.....	57
II.1.1.2 La cellulose.....	57
II.1.1.3 La lignine.....	58
II.1.2 Classes et distributions granulométriques.....	58
II.1.3 Humidité des biomasses utilisées.....	60
II.2 Montage expérimental.....	62
II.2.1 Principe général.....	62
II.2.2 Le réacteur cyclone.....	63
II.2.2.1 Méthode de chauffage.....	63
II.2.2.2 Dimensionnement.....	63
II.2.2.3 Description du réacteur cyclone.....	65
II.2.3 Alimentation du réacteur cyclone.....	67
II.2.3.1 Alimentation en biomasse.....	67
II.2.3.2 Alimentation en gaz vecteur.....	68
II.2.3.2.1 L'azote.....	68
II.2.3.2.2 La vapeur d'eau.....	68
II.2.4 Récupération et piégeage des produits de pyrolyse.....	70
II.2.4.1 Collecte des résidus solides.....	70
II.2.4.2 Condensation des vapeurs lourdes.....	71
II.2.4.3 Filtration des aérosols.....	71
II.2.4.4 Condensation des vapeurs légères.....	72
II.2.4.5 Echantillonnage des gaz.....	72
II.2.5 Mesure et acquisition des données.....	72
II.2.5.1 Les températures.....	73
II.2.5.2 La pression.....	73
II.2.6 Techniques d'analyse des produits de pyrolyse.....	75
II.2.6.1 Analyse des résidus solides.....	75
II.2.6.2 Analyse des gaz par chromatographie.....	75
II.2.6.2.1 Procédure d'analyse.....	76
II.2.6.2.2 Etalonnage des gaz.....	76
II.2.6.2.3 Détermination de la masse de gaz produit.....	76
II.2.6.3 Analyse des liquides.....	77
II.2.6.3.1 La teneur en eau.....	78
II.2.6.3.2 La viscosité.....	78
II.2.6.3.3 La densité.....	78
II.2.6.3.4 Le pH.....	78
II.2.6.3.5 Analyses élémentaires en C,H,O,N et cendres minérales.....	79
II.2.6.3.6 Taux de particules solides.....	79
II.2.6.3.7 Analyses GC/MS.....	79
II.2.6.3.8 Analyse ATG.....	79
II.2.7 Procédure opératoire – Déroulement d'une expérience.....	80
<i>IIICHAPITRE III :</i>	82
III.1 Caractéristiques des expériences.....	83
III.1.1 Présentation des paramètres opératoires.....	83
III.1.1.1 La température de paroi.....	83
III.1.1.2 La nature et le débit du gaz vecteur.....	84
III.1.1.3 La nature et le débit de biomasse.....	84
III.1.1.4 La granulométrie des particules.....	84
III.1.1.5 La durée des expériences.....	84
III.1.2 Etablissement des bilans de matière.....	84
III.1.2.1 Définition des masses.....	84
III.1.2.2 Définition des rendements en produits.....	85
III.1.2.2.1 Pour le bois.....	85

III.1.2.2.2 Pour la cellulose.....	86
III.1.2.3 Bilans de matière globaux : définition et résultats.....	87
III.1.2.3.1 Expériences avec le bois.....	87
III.1.2.3.2 Expériences avec la cellulose.....	89
III.2 Etude de l'influence des conditions opératoires sur les rendements en produits de pyrolyse de bois.....	90
III.2.1 Rappel des résultats antérieurs - Influence de la température de paroi.....	90
III.2.2 Le débit de gaz vecteur.....	93
III.2.3 Le débit de biomasse.....	96
III.2.4 La taille des particules.....	97
III.2.5 Le rapport eau/biomasse.....	100
III.3 Composition des gaz de pyrolyse de bois.....	101
III.3.1 Influence du temps de passage des gaz.....	101
III.3.2 Influence du débit de biomasse.....	104
III.3.3 Influence de la taille des particules.....	106
III.3.4 Influence du rapport eau/biomasse.....	108
III.4 Caractérisation des huiles de pyrolyse	111
III.4.1 Propriétés Physico-chimiques des huiles de pyrolyse.....	111
III.4.1.1 Teneur en eau.....	111
III.4.1.2 Particules solides et cendres.....	112
III.4.1.3 Viscosité.....	113
III.4.1.4 Densité.....	114
III.4.1.5 pH.....	114
III.4.1.6 Analyse élémentaire.....	114
III.4.2 Composition chimique.....	115
III.4.2.1 Analyse GC/MS.....	115
III.4.2.2 Analyses ATG.....	116
III.4.3 Vieillissement des huiles de pyrolyse.....	117
III.4.3.1 Teneur en eau.....	117
III.4.3.2 Particules solides et cendres.....	117
III.4.3.3 Viscosité.....	118
III.4.3.4 Densité.....	118
III.4.3.5 pH.....	119
III.4.3.6 Analyse élémentaire.....	119
III.4.3.7 Analyses GC/MS	119
III.5 Analyse élémentaire - Bilan complémentaire.....	120
III.5.1 Bilan global.....	120
III.5.2 Bilan en eau.....	122
III.6 Pyrolyse de constituants du bois.....	122
III.6.1 La cellulose.....	122
III.6.2 Rendements en produits.....	123
III.6.3 Composition et propriétés des gaz.....	124
III.6.4 La lignine et les mélanges cellulose+lignine.....	126
III.7 Dépôt de charbon sur les parois du réacteur.....	129
III.7.1 Définition du problème.....	129
III.7.2 Essais de compréhension du mécanisme de dépôt de charbon.....	130
III.7.2.1 Etude microscopique.....	130
III.7.2.2 Hypothèses sur le mécanisme de formation du dépôt de charbon.....	131
III.7.2.2.1 Phénomène précurseur du dépôt de charbon.....	132
III.7.2.2.2 Croissance du dépôt de charbon.....	132
III.7.3 Essais de résolution du problème de dépôt de charbon.....	132
III.7.3.1 Effet abrasif du sable.....	133
III.7.3.1.1 Comportement du sable dans le cyclone.....	133
III.7.3.1.2 Pyrolyse de mélange sable + biomasse.....	133
III.7.3.1.3 Balayage préalable avec du sable.....	134
III.7.3.2 Autres solutions envisageables.....	135

III.8 Conclusions.....	135
<i>IV</i>CHAPITRE IV :	138
IV.1 Introduction – définition du problème.....	138
IV.1.1 But de la modélisation.....	138
IV.1.2 Cinétique globale de pyrolyse de la biomasse.....	139
IV.2 Décomposition de la particule de biomasse.....	140
IV.2.1 Choix du modèle de consommation des particules et du régime réactionnel.....	140
IV.2.2 Principales hypothèses.....	141
IV.2.3 Ecriture des bilans de matière et de chaleur.....	142
IV.2.3.1 Bilan de matière.....	142
IV.2.3.2 Bilan de chaleur.....	143
IV.2.4 Exemples de résolution du modèle.....	144
IV.2.4.1 Valeurs des différents paramètres utilisés.....	145
IV.2.4.2 Résultats du modèle.....	145
IV.2.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	149
IV.3 Modélisation du craquage des vapeurs de pyrolyse.....	151
IV.3.1 Réaction modèle.....	151
IV.3.2 Modèle global du réacteur cyclone.....	151
IV.3.3 Définition des volumes des différents réacteurs.....	153
IV.3.3.1 Réacteur CL.....	153
IV.3.3.2 Réacteur PG.....	154
IV.3.3.3 Réacteur AG.....	154
IV.3.4 Définition des débits d'alimentation.....	154
IV.3.4.1 Réacteur CL.....	155
IV.3.4.2 Réacteur PG.....	155
IV.3.4.3 Réacteur AG.....	155
IV.3.5 Définition des températures.....	155
IV.3.5.1 Réacteur CL.....	155
IV.3.5.2 Réacteur PG.....	156
IV.3.5.3 Réacteur AG.....	156
IV.3.6 Bilans de matière.....	157
IV.3.6.1 Réacteur CL.....	157
IV.3.6.2 Réacteur PG.....	158
IV.3.6.3 Réacteur AG.....	159
IV.3.7 Détermination des rendements en produits de pyrolyse en sortie du réacteur cyclone.....	160
IV.3.8 Détermination de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse de cellulose.....	161
IV.3.8.1 Procédure de calcul.....	161
IV.3.8.2 Principe de l'optimisation.....	162
IV.3.8.3 Expériences de référence.....	162
IV.3.8.4 Résultats.....	164
IV.3.9 Comparaison avec la littérature.....	165
IV.3.10 Etude de sensibilité sur la constante cinétique.....	166
IV.3.10.1 Influence des paramètres cinétiques.....	166
IV.3.10.2 Influence des incertitudes de mesure.....	167
IV.3.10.3 Influence des paramètres physico-chimiques.....	168
IV.3.11 Localisation des réactions de craquage des vapeurs.....	169
IV.3.12 Application au bois.....	171
IV.3.12.1 Détermination de la cinétique de craquage des vapeurs.....	172
IV.3.12.2 Comparaison avec la littérature.....	172
IV.3.12.3 Comparaison entre le modèle et les expériences avec le bois.....	173
IV.3.12.3.1 Influence du débit de gaz vecteur.....	174
IV.3.12.3.2 Influence du débit de biomasse.....	174
IV.3.12.3.3 Influence de la taille de la particule.....	175
IV.4 Extrapolation du modèle – Mise en œuvre optimale.....	177
IV.4.1 Sélectivités et conditions opératoires.....	177
IV.4.1.1 Température de paroi et temps de passage des gaz.....	177
IV.4.1.1.1 Choix des conditions de calcul.....	177

IV.4.1.1.2 Résultats.....	179
IV.4.1.2 Charge en biomasse.....	182
IV.4.1.3 Taille des particules.....	185
IV.5 Conclusion.....	190
<i>Annexe 1: Le cyclone séparateur.....</i>	<i>211</i>
1.1.1 Dimensions standard.....	211
1.1.1.1 Définitions des cotes standard.....	211
1.1.1.2 Définitions des principaux paramètres géométriques.....	212
1.1.2 Caractéristiques d'un cyclone séparateur	212
1.1.2.1 Perte de charge.....	212
1.1.2.2 Efficacité de séparation.....	213
1.1.2.3 Application à notre cyclone.....	213
<i>Annexe 2 : Le cyclone réacteur – Lois de fonctionnement générales.....</i>	<i>214</i>
1.2.1 Hydrodynamique de la phase gazeuse [2].....	214
1.2.1.1 Modèle d'écoulement du gaz.....	214
1.2.1.2 Lois générales d'extrapolation.....	214
1.2.1.3 Quelques remarques.....	215
1.2.2 Hydrodynamique de la phase solide [3].....	215
1.2.2.1 Modèle et loi d'extrapolation.....	215
1.2.2.2 Quelques remarques.....	216
1.2.3 Transfert de chaleur parois - gaz.....	217
1.2.3.1 Gaz vecteur seul, sans charge solide	217
1.2.3.1.1 Modèle simplifié.....	217
1.2.3.1.2 Modèle complet.....	217
1.2.3.2 Gaz vecteur en présence d'une charge solide	218
1.2.4 Transfert de chaleur parois - solides	218
<i>Annexe 3 : Alimentation en solides.....</i>	<i>220</i>
1.3.1 Types de solides.....	220
1.3.2 Dispositif d'alimentation.....	221
1.3.3 Etalonnage des débits de solides délivrés par la vis.....	222
<i>Annexe 4 : Méthode de chauffage du réacteur cyclone.....</i>	<i>224</i>
1.4.1 Principe de l'induction.....	224
1.4.2 Application au chauffage du réacteur cyclone.....	225
1.4.2.1 Détermination de l'épaisseur des parois.....	225
1.4.2.2 Adaptation de l'inducteur.....	225
1.4.3 Le four à induction.....	226
1.4.3.1 Description d'ensemble.....	226
<i>Annexe 5 : Dimensions du réacteur cyclone.....</i>	<i>227</i>
1.5.1 Choix de la taille du réacteur cyclone	227
1.5.2 Plans du réacteur cyclone.....	228
<i>Annexe 6 : Alimentation en gaz vecteur.....</i>	<i>229</i>
1.6.1 Etalonnage du débit d'azote.....	229
1.6.2 Etalonnage du débit de vapeur d'eau.....	230
<i>Annexe 7: Enregistrement des températures et de la pression.....</i>	<i>231</i>

<u>Annexe 8: Analyses thermogravimétriques (ATG).....</u>	<u>233</u>
<u>1.8.1 Principe de la mesure – Exemples de thermogrammes.....</u>	<u>234</u>
<u>1.8.2 Détermination de la fraction de charbon dans les résidus solides.....</u>	<u>237</u>
1.8.2.1 Etalonnage.....	237
1.8.2.2 Résultats des analyses des résidus solides.....	238
<u>Annexe 9: Analyses élémentaires.....</u>	<u>239</u>
<u>1.9.1 Principe des analyses et limites de détection</u>	<u>239</u>
<u>1.9.2 Résultats des analyses.....</u>	<u>239</u>
<u>Annexe 10: Analyses des gaz.....</u>	<u>241</u>
<u>1.10.1 Procédure d'analyse.....</u>	<u>241</u>
1.10.1.1 Détecteur catharomètre.....	241
1.10.1.2 Détecteur à ionisation de flamme (FID).....	241
<u>1.10.2 Etalonnage des gaz.....</u>	<u>242</u>
<u>1.10.3 Résultats des analyses de gaz.....</u>	<u>242</u>
<u>Annexe 11: Analyse des liquides.....</u>	<u>252</u>
<u>1.11.1 Mesure de la teneur en eau.....</u>	<u>252</u>
<u>1.11.2 Mesure de la viscosité.....</u>	<u>253</u>
<u>1.11.3 Mesure de la densité.....</u>	<u>254</u>
<u>1.11.4 Mesure de la fraction de particules solides.....</u>	<u>254</u>
<u>1.11.5 Analyse GC/MS</u>	<u>255</u>
<u>1.11.6 Analyse ATG</u>	<u>257</u>
<u>Annexe 12 : Bilans de matière - Expériences avec le bois.....</u>	<u>259</u>
<u>1.12.1 Influence du temps de passage des gaz - Expériences B1 - B20.....</u>	<u>259</u>
<u>1.12.2 Influence du débit de biomasse - Expériences B21 - B26.....</u>	<u>261</u>
<u>1.12.3 Influence de la taille des particules - Expériences B27 - B32.....</u>	<u>262</u>
<u>1.12.4 Caractérisation des huiles - Expériences B33 - B35 et A32.....</u>	<u>263</u>
<u>1.12.5 Influence du ratio eau/biomasse - Expériences B36 - B38.....</u>	<u>264</u>
<u>Annexe 13: Bilans de matière - Expériences avec les constituants de la biomasse.....</u>	<u>265</u>
<u>Annexe 14 : Erreurs théoriques</u>	<u>268</u>
<u>1.14.1 Erreur sur la température de paroi.....</u>	<u>268</u>
<u>1.14.2 Erreur sur le temps de passage des gaz.....</u>	<u>268</u>
<u>1.14.3 Erreurs sur les masses.....</u>	<u>268</u>
1.14.3.1 Erreur systématique de pesée.....	268
1.14.3.2 Erreur sur la masse introduite de biomasse.....	268
1.14.3.3 Erreur sur la masse de résidus solides.....	269
1.14.3.4 Erreur sur la masse de liquides.....	269
1.14.3.5 Erreur sur la masse de gaz.....	270
1.14.3.6 Erreur sur la masse de vapeur d'eau.....	270
<u>1.14.4 Erreur sur la fraction volumique des gaz.....</u>	<u>270</u>
<u>1.14.5 Erreur théorique sur les bilans de matière.....</u>	<u>270</u>
<u>1.14.6 Erreur théorique sur les rendements</u>	<u>271</u>

1.14.7 Intervalles de confiance.....	271
<i>Annexe 15 : Propriétés physiques.....</i>	273
1.15.1 Propriétés physiques des gaz vecteur.....	273
1.15.1.1 L'azote.....	273
1.15.1.2 La vapeur d'eau.....	273
1.15.2 Les biomasses.....	273
1.15.2.1 Le bois.....	273
1.15.2.2 La cellulose.....	274
<i>Annexe 16 : Influence du débit de biomasse et de la taille des particules.....</i>	275
1.16.1 Influence du débit de biomasse.....	275
1.16.2 Influence de la taille des particules.....	277
<i>Annexe 17 : Densité de flux de chaleur absorbée par la cellulose dans le cyclone.....</i>	279
<i>Annexe 18 : Expériences avec le sable.....</i>	281
<i>Annexe 19 : Régime de consommation des particules.....</i>	282
1.19.1 Différents régimes de consommation et conditions nécessaires	282
1.19.2 Vérification de l'hypothèse d'un régime chimique.....	283
<i>Annexe 20 : Résultats des calculs du modèle de fonctionnement du réacteur cyclone.....</i>	285
1.20.1 La cellulose.....	285
1.20.2 Le bois.....	286

Introduction générale

Notre société actuelle connaît un accroissement phénoménal de la consommation d'énergie, étroitement lié à la croissance démographique et à l'ensemble des activités humaines (industrie, transport...). Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande énergétique mondiale est passée de 5 milliards TEP¹ pour 3,7 milliards d'habitants en 1970 à 9,2 milliards TEP pour 6 milliards de personnes en 2000. Elle atteindra 15,2 milliards TEP pour 8,2 milliards d'humains à l'horizon 2030, soit une progression d'un facteur trois depuis 1970. La part des énergies fossiles dans cette consommation énergétique est très prépondérante comme le montre la figure 1.

¹ Tonne Equivalent Pétrole (1 TEP = 4,19 10¹⁰ J)

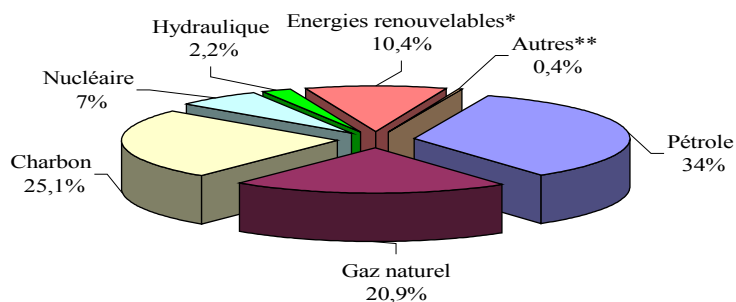


Figure 1 : Part des différentes sources d'énergie dans la consommation mondiale en 2004²

* Combustibles (biomasse et déchets)

** Géothermie, solaire, éolien

Face à une demande mondiale en hausse constante, la pénurie pourrait progressivement s'installer. Ces énergies fossiles essentielles à notre économie pourraient disparaître. En un peu plus d'un siècle, nous aurions déjà consommé la moitié des réserves ultimes récupérables de pétrole, lentement accumulées dans le sous-sol pendant des dizaines de millions d'années. Selon certaines estimations³, les ultimes barils de pétrole pourraient être pompés en 2080, alors que le gaz naturel serait épuisé, à consommation constante, en une soixantaine d'années. Les réserves prouvées en uranium (nucléaire) et charbon tiendraient plus d'un siècle pour le premier et deux siècles pour le second.

A cette amenuisement des ressources s'ajoute le scénario catastrophe que connaît notre planète actuelle : pollution et réchauffement climatique entre autres. Au rythme actuel, la température de la planète aura augmenté de 1,5°C à 4,5°C durant ce siècle. La principale cause est l'émission de gaz à effet de serre due à la combustion des énergies fossiles. La concentration de CO₂ dans l'atmosphère a augmenté de 31% depuis 1750. Le taux actuel d'augmentation est sans précédent depuis au moins 20000 ans. Environ ¾ des émissions humaines de CO₂ au cours des vingt dernières années est due à la combustion d'énergies fossiles.

Dès la fin des années 1970, la réflexion sur les problèmes environnementaux n'était déjà plus cantonnée aux seuls cercles écologistes. L'environnement était devenu un objet de préoccupation des Etats. Mais ce n'est qu'en 1992, lors du sommet de la Terre à Rio, qu'ils ont finalement reconnu la nécessité d'agir dans le cadre d'un "partenariat mondial". Nécessité d'autant plus grande dans le cas du changement climatique que ce phénomène fait peser sur la planète une menace globale. Après le temps de la prise de conscience, l'adoption de la convention cadre sur le changement climatique à Rio en 1992, puis du Protocole de Kyoto en 1997, marque le début d'une nouvelle phase qui est celle d'une politique concertée entre les Etats. Le consensus à Rio était précisément de "stabiliser les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse

² Source : Agence Internationale de l'Energie - Key World Energy Statistics 2006

³ Source : Institut Français du Pétrole.

du système climatique." Afin de parvenir à cet objectif, le [Protocole de Kyoto](#) a prévu des engagements chiffrés de réduction des émissions d'ici 2008-2012 de la part des pays industrialisés. En moyenne, ils se sont engagés à réduire leurs émissions de 5,2% par rapport à 1990. Ce protocole n'est cependant entré en vigueur qu'au début de l'année 2005⁴.

La réalisation des objectifs de Kyoto nécessite une diversification des sources d'énergie. Le développement du recours aux énergies renouvelables constitue une des meilleures alternatives. Ces énergies, d'origine naturelle, considérées comme inépuisables en référence à leur vitesse de consommation et de régénération ont un faible impact, voire nul, sur l'environnement. Elles permettent ainsi de répondre aux besoins actuels (au moins en partie) sans limiter la capacité des générations futures à satisfaire leurs propres besoins. Les énergies renouvelables représentent par ailleurs une chance pour plus de 2 milliards de personnes isolées d'accéder enfin à l'électricité. Ces atouts ont poussé l'Union européenne, en 1997, à se fixer des objectifs pour 2010 : une hausse de 6 à 12% de la part des énergies renouvelables dans la consommation des pays de l'union. Cette hausse a par la suite été précisée avec 21% pour l'électricité (21% également pour la France), 5,75% pour les biocarburants et 12% pour la consommation intérieure d'énergie finale⁵.

Les sources d'énergies renouvelables regroupent le soleil, l'eau, la terre et la biomasse. Toutefois, elles sont toutes plus ou moins dérivées du soleil. L'énergie solaire est utilisée sous forme de chaleur souvent pour le chauffage domestique (captage par panneaux solaires) ou sous forme électrique (panneaux photovoltaïques). Elle peut également servir à la mise en œuvre de réactions à haute température, les produits obtenus permettent un stockage chimique de l'énergie solaire. L'énergie éolienne, tirée du vent, est utilisée sous forme mécanique (éoliennes) ou électrique. L'hydraulique est principalement destinée à la production d'électricité tandis que la géothermie est aussi bien source de chaleur que d'électricité. La biomasse, à laquelle nous nous intéressons dans cette étude, est en fait une énergie solaire stockée sous forme organique par le biais de la photosynthèse. Une fois recouverte, cette énergie peut être transformée en chaleur, en électricité ou encore en produits chimiques.

Le principal atout de la biomasse est lié à ses capacités de recyclage, de capture et de stockage du CO₂. En effet, elle respecte le cycle du carbone : le CO₂ issu de sa transformation est entièrement réutilisé dans la croissance des végétaux. En plus, les temps de recyclage sont infiniment plus courts que pour les énergies fossiles. Outre son abondance sur la planète, la biomasse peut être de diverses sources : naturelle comme le bois et ses sous produits ou le résultat d'activités agricoles (cultures dédiées, déchets agricoles ou d'élevage) ou industrielles (pâte à papier, déchets des industries agroalimentaires). La biomasse, sous toutes ses formes, fournissait 68% de la part des énergies renouvelables dans la consommation énergétique française en 2005 comme le montre la figure 2⁶. Le bois en représentait 85% soit environ 3,5% de l'énergie primaire consommée en France, mais cette production pourrait être quadruplée si les gisements étaient utilisés de manière optimale.

⁴ Il convient de signaler que jusqu'à l'entrée en vigueur de ce protocole de Kyoto deux grands pays industrialisés (l'Australie et les Etats Unis qui à eux seuls émettent 30 à 35 % des gaz à effet de serre) l'ont signé sans la ratifier.

⁵ Source : EurObserv'ER – Le baromètre européen 2003 des énergies renouvelables

⁶ Source : <http://www.industrie.gouv.fr/energie/politiqu/politique-energetique.htm>

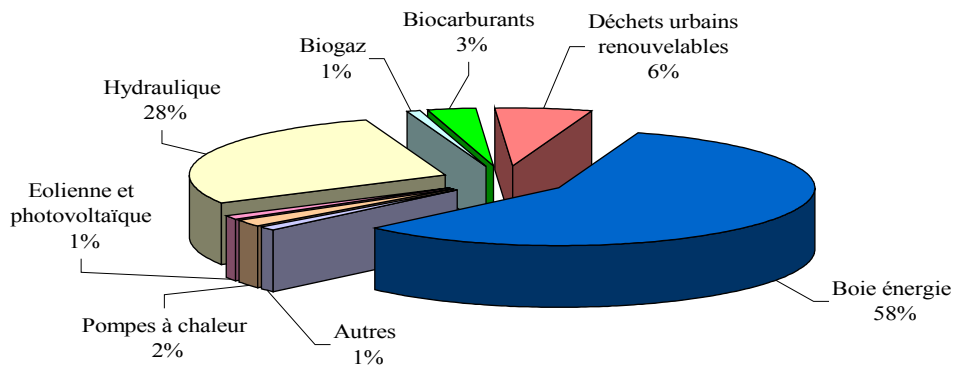


Figure 2 : Répartition de la consommation des énergies renouvelables en France en 2005

La récupération de l'énergie contenue dans la biomasse passe par sa transformation. On distingue plusieurs voies de valorisation aboutissant à des produits différents. Les filières les plus développées actuellement à l'échelle commerciale sont celles de la production de biocarburants de première génération à partir de ressources agricoles et celles de la cogénération chaleur/électricité par combustion. Les filières thermochimiques (pyrolyse et gazéification) connaissent néanmoins un grand essor de développement avec les diverses et intéressantes applications qu'elles offrent : production directe de chaleur et/ou d'électricité, ou de produits utilisables à des fins énergétiques et/ou chimiques (biocarburants de seconde génération par synthèse Fischer Tropsch ; hydrogène).

Ces avantages ont encouragés divers organismes à soutenir des recherches sur la valorisation thermochimique de la biomasse. C'est dans ce cadre que l'équipe de « Génie des REActions à hautes Températures appliquées aux Energies Renouvelables » (GREATER) du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) de Nancy a entrepris d'étudier la pyrolyse-gazéification du bois dans un réacteur multifonctionnel de type cyclone. Les premiers résultats obtenus ont montré que la simple modification de la température de paroi du réacteur cyclone pouvait orienter la réaction de pyrolyse de bois vers une production maximale de gaz ou de liquides. L'effet sur le taux de production de charbon a également été démontré. Le présent travail, qui s'inscrit dans la continuité, aborde l'étude d'autres conditions opératoires, la caractérisation des produits de pyrolyse (gaz et bio-oils) et la modélisation du fonctionnement du réacteur cyclone en tant que pyrolyseur.

Le premier chapitre est consacré à un point bibliographique sur les aspects fondamentaux et pratiques de la pyrolyse de la biomasse ainsi que ceux du réacteur cyclone. Le pilote de laboratoire sur lequel les expériences de pyrolyse ont été réalisées est décrit dans le chapitre II. Il en est de même pour le mode opératoire des expériences. Le chapitre III présente et discute les résultats expérimentaux : bilans de matière, principales propriétés des produits de pyrolyse. Les modèles de fonctionnement du réacteur sont présentés dans le chapitre IV. Dans ce chapitre sont comparés les résultats du modèle avec les expériences et des essais d'extrapolation du modèle de fonctionnement du réacteur y sont également

présentés. On terminera par une conclusion générale suivie des perspectives de poursuite de travail.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I

I.1 La biomasse

I.1.1 Qu'est ce que la biomasse ?

Le terme "biomasse" désigne au sens large l'ensemble de la matière vivante. Depuis le premier choc pétrolier, ce concept s'applique aux produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques, forestiers ou agronomiques.

On peut distinguer quatre types de biomasse :

- Le bois et les divers déchets ligneux issus de l'exploitation forestière et de l'industrie du bois (sciure, écorces...),
- Les produits agricoles (coton, paille, canne à sucre...) et les déchets organiques d'origine agricole (fumiers, lisiers...),
- Les cultures énergétiques (colza, miscanthus...),

- Les déchets agroalimentaires (bagasse...) ou urbains (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères...).

Tout en étant conscient de l'existence des autres ressources en biomasse, notre étude portera plus particulièrement sur le bois et certains de ses constituants : la cellulose et la lignine. L'emploi du terme biomasse dans ce travail concernera donc ces trois produits.

I.1.2 Le bois

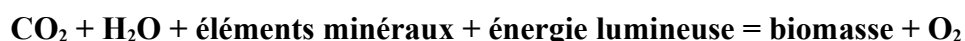
Le bois a constitué pendant des millénaires l'unique source d'énergie utilisée par l'homme, jusqu'à la découverte des combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon et le gaz. Même si il a longtemps été supplanté par ces derniers, il occupe de nouveau une place sans cesse grandissante dans l'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques.

La compréhension des réactions intervenant dans les procédés de valorisation énergétique de bois nécessite de bien connaître et comprendre l'origine et la composition du bois.

I.1.2.1 Origine du bois

La formation du bois repose sur les processus de la photosynthèse à l'origine de la croissance des végétaux. La photosynthèse consiste à convertir l'énergie solaire en énergie chimique sous forme de substances organiques (glucides) à partir de l'eau et du gaz carbonique. Le gaz carbonique et la lumière sont absorbés au niveau des feuilles tandis que l'eau et les éléments minéraux passent par les racines.

La production photosynthétique est décrite sommairement par l'équation (I-1) :



L'énergie ainsi stockée dans le bois peut être restituée par les diverses techniques de valorisation de la biomasse. Ces dernières rejettent du CO₂ qui se retrouve dans les processus de formation et de croissance de la biomasse. Par conséquent, le bilan global en CO₂ est nul (pas d'accumulation de CO₂). En tant que source d'énergie renouvelable, la biomasse possède donc la propriété unique de recycler, capter et stocker le CO₂ (principal gaz à effet de serre).

I.1.2.2 Composition chimique du bois

Le comportement pyrolytique du bois n'est pas seulement régi par les caractéristiques thermiques de la substance organique constituante. La composition joue également un rôle important dans le processus.

Le bois a une composition très variable selon l'espèce (feuillus ou résineux) et la partie de l'arbre dont il est issu. Le bois se compose principalement d'eau, de matières organiques et de substances minérales appelées cendres.

I.1.2.2.1 L'eau dans le bois

L'eau contenue dans le bois peut atteindre 50 % en masse. Cette eau est de deux types :

- L'eau de constitution des molécules ligneuses qui est liée chimiquement au bois
- L'eau d'imprégnation et de capillarité contenu dans les parois cellulaires et les pores du bois, qui est liée au bois par des processus physiques.

Cette dernière eau peut être éliminée par séchage à l'air après une période dont la durée varie avec l'espèce et les conditions opératoires. Seul un étuvage poussé (à environ 100°C)

permet de déshydrater totalement le bois. Toutefois, l'humidité résiduelle ainsi éliminée est vite reprise après exposition à l'air et s'établit à 10-15 %. Il convient alors de se référer au bois sec pour exprimer une composition ou encore un rendement d'une opération sur le bois.

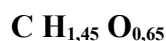
1.1.2.2.2 Composition élémentaire du bois

Les constituants élémentaires du bois sont le carbone (C), l'oxygène (O), l'hydrogène (H) l'azote (N) et des minéraux ou cendres sous forme de traces (Si, K, Mg,...). Ces éléments se trouvent en quantités à peu près identiques dans les diverses espèces de bois. Le tableau I-1 représente la composition élémentaire moyenne en pourcentage de la masse de bois sec.

Tableau I-1 : Composition chimique élémentaire (% massique) du bois sec

Elément chimique	Composition
C	49,5
H	6
O	43
N	0,5
Cendres	1

Une formule chimique globale (molaire) approchée a ainsi été trouvée en se basant sur le carbone. En négligeant l'azote et les cendres, elle s'écrit de la manière suivante:



et de façon approchée, rapporté à 6 atomes de C :



La composition élémentaire du bois est, cependant, à l'origine de quelques limitations dans les technologies de valorisation énergétique et/ou dans les applications des produits obtenus. En effet, la forte teneur en oxygène a pour conséquence d'affecter négativement son pouvoir calorifique qui est assez faible comparé à ceux des principaux combustibles d'origine fossile, comme l'illustre le tableau I-2.

En outre, lors de la pyrolyse, une grande part de l'oxygène contenu dans la biomasse se retrouve dans les huiles, limitant de fait leur utilisation comme carburant moteur. L'azote peut induire des niveaux de NO_x non tolérés dans les fumées de combustion. Les cendres quant à elles, sont souvent à l'origine de dépôts dans les réacteurs ainsi que de corrosion et de blocage dans les chaudières et turbines. Elles peuvent, en outre, jouer un rôle catalytique dans certains processus pyrolytiques.

Tableau I-2 : Pouvoir calorifique inférieur (PCI) de quelques combustibles

Combustible	PCI (kJ.kg⁻¹)
Bois sec	18000 - 18800
Pétrole	41800
Charbon	27600

Il est tout de même intéressant de signaler que le bois a l'avantage de ne contenir pratiquement pas de soufre, ni de chlore, ce qui en fait un combustible « propre » (le soufre produit des composés nocifs par réaction avec l'oxygène).

1.1.2.2.3 Les constituants organiques du bois

La composition élémentaire du bois se traduit dans celui-ci par un assemblage de trois principales macromolécules: cellulose, hémicelluloses et lignines. Ces polymères forment un réseau rigide et complexe où la lignine joue le rôle de matrice. Leurs proportions dépendent de la nature et de l'origine du bois. Néanmoins, une composition moyenne peut être proposée, pour un bois sec (tableau I-3).

Tableau I-3 : Constituants chimiques (% massique) du bois sec

Constituants	Bois résineux	Bois feuillus
Cellulose	42-44	43-47
Lignine	25-30	17-26
Hémicelluloses	10-30	20-40
Extraits	1-10	0,5-2

-La **cellulose** est le constituant le plus important et est principalement localisée dans les parois des cellules. C'est un polymère de d(+)-glucose ($C_6H_{12}O_6$) comportant plusieurs monomères (de 200 à 3000) liés entre eux par des liaisons éthers bêta 1-4. Les unités de base ont pour formule brute élémentaire $C_6H_{10}O_5$ comme le montre la figure I-1. Des liaisons hydrogène intercaténares⁷ relient plusieurs molécules de cellulose et permettent la formation de feuillets rigides et résistants. Des liaisons hydrophobes assurent ensuite la cohésion de ces feuillets sous forme de microfibrilles, donnant ainsi à la cellulose des propriétés de résistance remarquables et une insolubilité dans l'eau et dans la plupart des solvants classiques. Seuls des mélanges métal/solvant permettent de dissoudre la cellulose par l'apparition de complexes cations métalliques - fonctions hydroxyle.

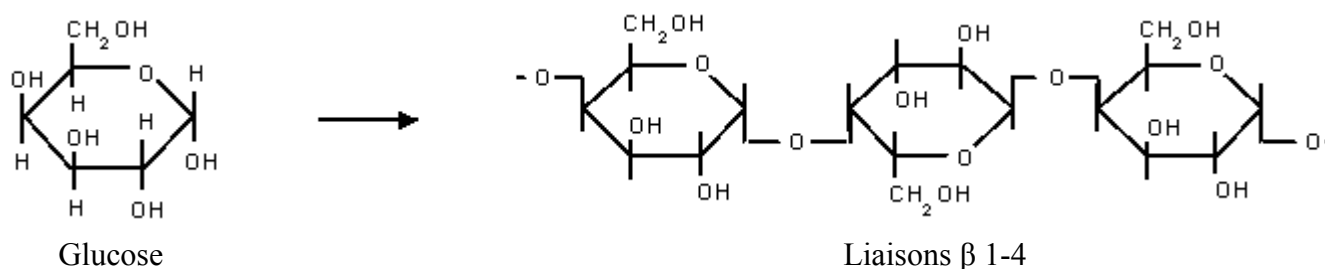


Figure I-1 : Unité monomère et liaisons constitutives de la cellulose

-Les **hémicelluloses** forment des classes de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et mal définis. Les monomères en question sont des hexoses (mannanes, galactanes...) ou des pentoses (xylanes, arabanes...). La classe la mieux étudiée et la mieux connue correspond aux xyloglucanes qui sont constitués d'une chaîne de glucose (bêta 1-4) et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fructose. Les polymères d'hémicellulose occupent les espaces libres laissés par la cellulose et peuvent contracter des liaisons hydrogène avec cette dernière, contribuant ainsi au maintien de l'architecture pariétale des cellules végétales. Les hémicelluloses sont de faible poids moléculaire et solubles dans les milieux alcalins. En pratique, pour les expériences, on fait appel à une molécule modèle : le xylane.

-La **lignine** est un polymère tridimensionnel dont les unités sont trois alcools phénylpropénoïques : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (figure I-2). La fraction de chaque monomère varie fortement en fonction de la lignée

⁷ Le terme « intercaténaire » désigne des liaisons qui se forment entre différentes chaînes de molécules par opposition à « intracaténaire » qui indique des liaisons se formant à l'intérieur d'une même chaîne.

végétale, l'espèce, l'organe et le tissu. La lignine se dépose dans les parois secondaires des cellules végétales et leur confère leur solidité.

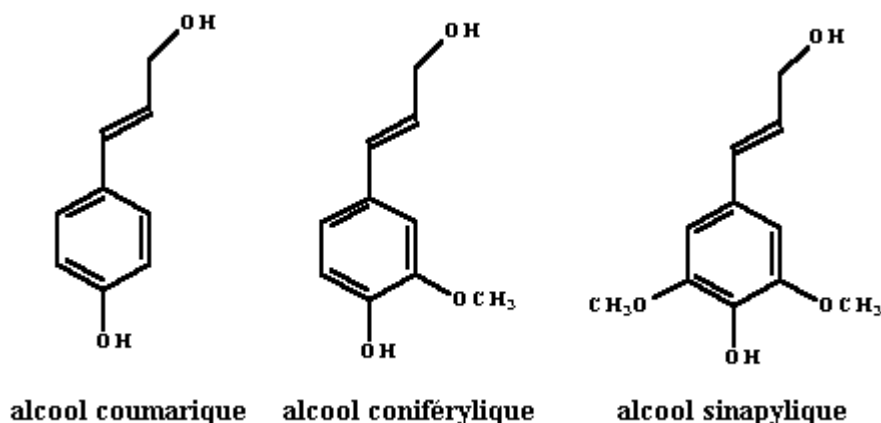
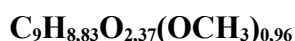


Figure I-2 : Représentation des trois unités monomères de la lignine

La composition exacte de la lignine n'est pas connue, mais il existe une formule brute molaire approchée qui s'exprime de la façon suivante :



Les bois riches en lignine sont très recherchés en combustion en raison de son haut pouvoir calorifique. Cependant, ils sont moins prisés en pyrolyse et gazéification. En effet, la lignine est le composé le plus stable thermiquement (même si sa décomposition thermique démarre plus tôt que celle de la cellulose). Elle est à l'origine des fractions lourdes et insolubles dans les huiles de pyrolyse et les goudrons.

En pratique, il est difficile d'extraire la lignine sans en altérer la structure d'origine. En industrie papetière, la lignine est indésirable et est extraite grâce au procédé Kraft pour obtenir du papier blanc. Cependant, les structures qui se rapprochent plus de la structure native (telle qu'elle est dans le bois) sont l'OCL (Organocell Lignin) et celles des lignines extraites à partir du bouleau et du peuplier par le procédé CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale).

I.1.2.3 Caractéristiques physiques du bois

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux caractéristiques susceptibles d'avoir une importance dans les procédés thermochimiques de valorisation : la densité, la conductivité thermique et le pouvoir calorifique.

I.1.2.3.1 La densité

Il convient de distinguer entre la densité réelle du bois (appelée densité de la matière ligneuse) et la densité apparente de la masse du bois. La densité de la matière ligneuse est sensiblement la même quelle que soit l'espèce considérée. Elle est comprise entre 1,40 et 1,50. C'est la densité dont on s'approche en diminuant par compression, la porosité du bois. Par contre la densité apparente est très variable d'une espèce à une autre (0,35 à 1,1), dans la même espèce suivant les conditions de climat, de sol et de luminosité, et enfin dans les diverses parties d'un même bois. Cette densité varie surtout en fonction de la teneur en eau.

Le taux de 15 % d'humidité (moyenne entre l'état anhydre et l'état de saturation) a été adopté pour établir la densité apparente du bois.

1.1.2.3.2 La conductivité thermique

Les phénomènes de transfert de chaleur qui interviennent au sein du bois lors d'une conversion thermique sont directement liés à sa conductivité thermique. Le bois est connu pour être un mauvais conducteur de chaleur en raison de sa forte porosité, mais les transferts thermiques peuvent être améliorés en réduisant autant que possible la taille des morceaux de bois.

La conductivité thermique du bois est fonction de l'essence, de la teneur en eau, de la densité et de la direction du flux de chaleur par rapport à l'orientation des fibres. Toutefois une valeur moyenne dans le sens des fibres de $0,23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a pu être dégagée.

1.1.2.3.3 Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique exprime le contenu énergétique d'un corps. Il varie très légèrement d'une espèce à l'autre, mais est fortement dépendant de l'humidité du bois. Il a ainsi été défini un pouvoir calorifique net (PCI_{net}) qui rend compte de cette humidité (H) :

$$\text{PCI}_{\text{net}} = \text{PCI}(1 - 0,015H)$$

Il apparaît ainsi que plus le bois est humide plus son PCI est faible.

I.2 Valorisation de la biomasse

Valoriser la biomasse pour une utilisation énergétique et/ou chimique nécessite (sauf dans le cas de la combustion) de la transformer en produits dérivés. Il est difficile de distinguer nettement les différentes formes de valorisation de la biomasse selon l'application à laquelle sont destinés les produits.

Les principales voies de transformation peuvent être regroupées en deux catégories : les voies humides et les voies sèches. Cette subdivision se rapporte essentiellement au type de biomasse utilisé comme matière première brute. Ainsi certaines parties des biomasses sont préférentiellement converties par voies humides, tandis les autres biomasses sèches et résidus précédents sont plutôt valorisés par des procédés à haute température (voies sèches). D'une manière générale, la partie lignocellulosique (souvent majoritaire) ne peut être valorisée par voies humides.

I.2.1 Les voies humides de valorisation de la biomasse

La valorisation par voie humide se traduit essentiellement par l'hydrolyse des principaux constituants de la biomasse à l'exception de la lignine. En effet, cette voie ne valorise pas ou très peu la lignine qui reste un résidu solide (seule une attaque alcaline dissout la lignine).

On distingue trois principaux créneaux dans la valorisation de la biomasse dite humide : la voie biologique du biogaz, la voie biologique (enzymatique) du bioéthanol et la voie chimique du biodiesel.

I.2.1.1 La voie biologique ou méthanisation

La méthanisation est un processus de fermentation anaérobie de matières organiques qui se déroule en quatre étapes (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse) sous l'action de bactéries pour aboutir à la formation d'un gaz appelé **biogaz**. Elle est réalisée dans un réacteur appelé digesteur qui peut fonctionner dans trois gammes de températures selon les bactéries utilisées (psychrophiles : 15 – 25°C, mésophiles : 25 – 35°C et thermophiles : 50 – 60°C) avec des temps de séjour pouvant varier de 10 à 30 jours selon la température et la masse de solide .

Le procédé de digestion anaérobie se déroule en quatre étapes :

- une *hydrolyse* des macromolécules sous l'action des enzymes libérées par les bactéries
- une *acidogénèse* sous l'action des bactéries acidogènes qui aboutit à la formation d'acétate, d'acides organiques, de gaz carbonique et d'hydrogène.
- une acétogénèse qui consiste à convertir les acides organiques en acétate et en hydrogène.
- une *méthanogénèse* pendant laquelle l'acétate et l'hydrogène sont convertis en méthane et en gaz carbonique.

Le biogaz est ainsi principalement composé de méthane (50 à 75 %) et de gaz carbonique (35 à 40 %). Suivant la biomasse traitée, il contient aussi des quantités variables d'eau, d'azote, d'hydrogène sulfuré (H₂S), d'oxygène, d'aromatiques et de composés organo-halogénés (chlore et fluor), ces deux dernières familles chimiques étant présentes à l'état de traces. Le PCI du biogaz est proportionnel à sa teneur en méthane (entre 4 et 6 kWh/m³) .

La méthanisation est généralement appliquée aux ordures ménagères brutes ou à leur fraction fermentescible, aux boues de stations d'épuration des eaux usées urbaines ou industrielles, aux déchets organiques industriels (industrie agro-alimentaire (IAA), cuirs et peaux, chimie, parachimie,...), ainsi qu'aux déchets de l'agriculture et de l'élevage (fientes, lisier, fumier,...). Ces applications en font une technologie de dépollution parallèlement à l'objectif énergétique. Malgré une technologie de production peu coûteuse, le biogaz ne semble pas être destiné à un large développement en raison de la faible productivité et des quantités importantes de déchets générés (les boues digérées). Son utilisation se résume souvent à une combustion directe, in situ, en vue de la production de chaleur et/ou d'électricité.

I.2.1.2 La voie enzymatique ou fermentation alcoolique

Par cette voie, on valorise la biomasse saccharifère (canne à sucre, betterave) ou amylacée (maïs, patate douce...).

Suivant l'état de polymérisation, ces sucres doivent subir un (ou plusieurs) traitement(s) préalable(s) (hydrolyse), dont le but est de transformer les chaînes de polymères dont la structure est complexe, en sucres simples fermentescibles. Après fermentation à l'aide de micro-organismes (levures, bactéries, etc.), l'éthanol est recouvré par distillation (éthanol hydraté à 96% vol.), puis par déshydratation (éthanol anhydre à 99,7% vol.).

L'éthanol ainsi obtenu (communément appelé *bioéthanol*) est utilisé soit pur comme substitut, soit comme additif aux carburants actuels (essence). Il convient cependant de signaler que les premières utilisations de carburants au bioéthanol remontent quasiment au début de l'automobile. Il a été éclipsé par l'offre abondante de pétrole à bas prix durant les années 60, mais il a connu un nouvel essor depuis le choc pétrolier de 1973 grâce au soutien de certains gouvernements (Brésil, Etats Unis). Actuellement, la production mondiale de bioéthanol s'élève à plus de 16 millions de tonnes par an et son utilisation est de plus en plus répandue, notamment au Brésil (40% de l'essence y est constitué de bioéthanol)⁸.

En Europe (sauf en Suède), le bioéthanol n'est pas directement consommé comme carburant, il est plutôt utilisé sous forme d'ETBE (éthyl-tertiobutylether) obtenu par réaction d'éthérisation de l'éthanol avec de l'isobutylène. Cette spécificité européenne tient à l'obligation du respect d'une norme sur les propriétés des carburants et particulièrement sur la volatilité et les phénomènes de démixtion (séparation des phases alcool et essence).

Il existe des perspectives d'utilisation du bioéthanol dans les piles à combustible.

I.2.1.3 La voie chimique ou transestérification

La voie chimique est essentiellement un moyen de valorisation d'huiles végétales brutes issues de plantes oléagineuses tels que le colza ou le tournesol.

La réaction de transestérification s'effectue entre des triglycérides et du méthanol ajouté, en présence d'un catalyseur alcalin (NaOH ou KOH), on obtient des esters méthyliques d'acides gras et de la glycérine. Ces esters sont plus connus sous le nom générique de *biodiesel* ou encore esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV).

Le biodiesel est utilisé en mélange avec le gazole en guise de carburant (entre 5 et 30% selon le type de moteur). Son intérêt écologique réside dans le fait qu'il permet de réduire de manière considérable les émissions atmosphériques (en SO₂ particulièrement). La production française est relativement faible (inférieure au million de tonne en 2004) comparée à celle du gazole.

La technologie reste fortement limitée par son important coût de production, dû notamment à la nécessité d'un apport énergétique pour accélérer le processus d'estérification ainsi que le traitement dans des raffineries spécialisées. Les études récentes ont montré que la catalyse hétérogène permet d'obtenir un biodiesel et une glycérine de meilleure qualité avec des rendements améliorés, ce qui contribuera au développement rapide de la filière. Dans la balance économique, la glycérine ainsi que les tourteaux issus de l'extraction des huiles constituent une véritable valeur ajoutée. Ces derniers représentent une intéressante source de protéines végétales en alimentation animale. Néanmoins, l'utilisation annexe de la glycérine n'est pas encore optimisée, on s'efforce à en trouver des débouchés intéressants.

I.2.2 Conversion thermique de la biomasse : les voies sèches

Les procédés thermiques de conversion de la biomasse utilisent toujours une matière première brute ayant moins de 50 % d'humidité.

La biomasse, soumise à de hautes températures, se décompose en trois produits différents : du charbon, des vapeurs condensables et du gaz permanent. Cette transformation est le processus primaire de dégradation de la biomasse, ou encore pyrolyse, lorsque celle-ci est prise dans son sens étymologique de pyro (feu) et de lyse (coupure).

Selon la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et/ou les conditions opératoires (température, temps de séjour, flux thermiques...), ces produits primaires peuvent évoluer vers d'autres produits dits secondaires. On distingue ainsi trois principaux procédés de conversion thermique de la biomasse (figure I-3) :

⁸ Source: www.etha-plus.ch « Le bioéthanol, carburant du futur ».

-Sous atmosphère inerte ou sous vide, la dégradation de la biomasse se limite généralement aux processus primaires. On parle alors du *procédé de pyrolyse*. Néanmoins, sous certaines conditions opératoires, des réactions secondaires plus ou moins avancées peuvent prendre place.

-En présence d'un gaz oxydant (air, H₂O, O₂) en défaut d'un point de vue stoechiométrique, les vapeurs condensables et le charbon sont transformés en gaz permanents (essentiellement en CO et H₂). Une fraction des produits est oxydée pour fournir l'énergie nécessaire à cette transformation. Il s'agit là du *procédé de gazéification*.

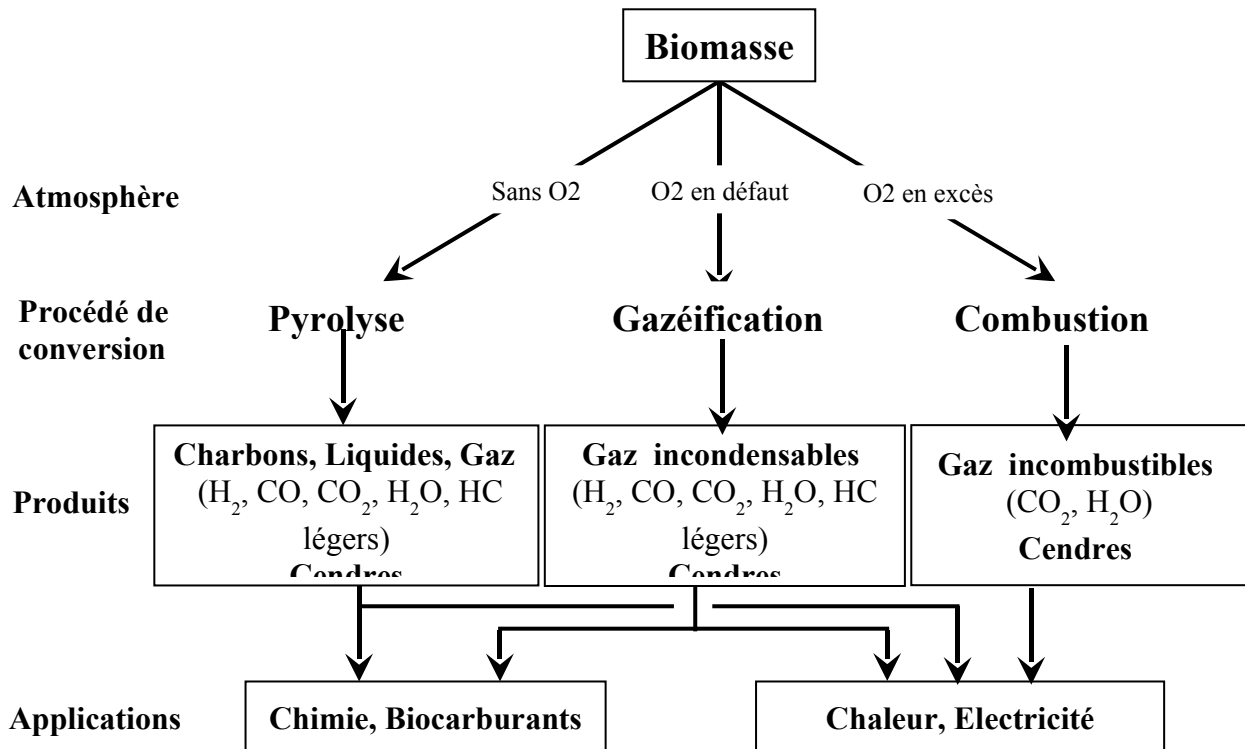


Figure I-3 : Les principales voies de valorisation thermique de la biomasse⁹

-Lorsque le facteur oxydant est présent en excès, la totalité des produits de dégradation de la biomasse est brûlée pour donner des gaz (H₂O et CO₂) et de la chaleur (liée à l'exothermicité des réactions d'oxydation). C'est le *procédé de combustion*.

Les produits issus des procédés de pyrolyse et de gazéification peuvent être destinés à une utilisation énergétique et/ou chimique, tandis que la combustion est destinée à une valorisation énergétique.

Il existe une quatrième voie (plus rare) de valorisation thermique de la biomasse : *la liquéfaction directe sous pression*. Le procédé consiste à convertir la biomasse en produits liquides à haut pouvoir calorifique, sources de combustibles ou de produits chimiques. C'est un processus à haute pression (100 – 500 bars) exécuté à température modérée (473 – 773 K) dans un milieu aqueux et en présence de catalyseur.

I.2.2.1 La combustion

⁹ Certains procédés peuvent combiner ces trois voies de dégradation thermo-chimique de la biomasse

L'objectif de la combustion de la biomasse est la production de chaleur et/ou d'électricité. De l'oxygène (air) est fournie au système en quantité suffisante (en excès) pour permettre l'oxydation totale de la biomasse en gaz permanent, et les réactions exothermiques mises en œuvre lors de la conversion produisent de la chaleur. Comme signalé dans le § I.2.2, en réalité, la biomasse elle-même ne brûle pas mais ce sont les produits de sa dégradation primaire qui sont combustibles.

Les gaz de combustion sont utilisés en chaudière pour la production d'énergie thermique ou d'énergie mécanique par l'intermédiaire de turbine à vapeur. La production de chaleur par combustion est la plus ancienne et reste la principale forme actuelle de valorisation énergétique de la biomasse au niveau mondial.

Les technologies sont pour la plupart opérationnelles et bien maîtrisées. Toutefois, elles nécessitent encore des améliorations tant d'un point de vue économique (faible efficacité : 15 à 30%), qu'environnemental (forte émission de polluants).

Salzmann et al. et Nussbaumer ont identifié deux types de polluants et proposé des solutions pour leur élimination :

-Les émissions liées aux types de réacteurs de combustion et au procédé (conception et méthodes opératoires) : la combustion incomplète du carbone peut mener à la formation de polluants dits imbrûlés tels que le CO, la suie et des hydrocarbures aromatiques. Une conception optimisée des fours de combustion pourrait réduire ces émissions. Bien que des efforts aient été réalisés dans ce sens, il reste toujours des améliorations à apporter.

-Les émissions liées à la nature de la biomasse : la formation de NO_x et de très fines particules polluantes est le résultat de la présence de constituants tels que N, K, Cl, Ca, Na, Mg, P et S dans la biomasse. La combustion étagée offre un potentiel de réduction des émissions de NO_x de 50 à 80%. Elle consiste à une injection étagée de l'air (air « primaire » en défaut et air « secondaire » en excès) qui peut être associé à une alimentation étagée en biomasse pour de meilleure performance .

La co-combustion de la biomasse avec les combustibles fossiles tels que le pétrole ou charbon semble être la meilleure solution pour augmenter l'efficacité du procédé (jusqu'à 45%) et réduire les émissions de particules . Les recherches actuelles sont plutôt tournées dans ce sens .

I.2.2.2 La gazéification

I.2.2.2.1 Principes

La gazéification de la biomasse est le procédé par lequel la matière organique initiale est convertie en un gaz combustible sous une atmosphère réactive. Le gaz réactif peut être constitué d'air, d'O₂ pur et/ou de H₂O. Les produits gazeux obtenus sont principalement constitués de CO et de H₂, avec, en quantité moindre, du CO₂ et des hydrocarbures (essentiellement du CH₄). En réalité, la réaction de gazéification proprement dite est précédée de la dégradation primaire de la biomasse sous forme de charbon, vapeurs condensables et gaz (pyrolyse). Ce n'est qu'après cette première étape que commence la gazéification consistant en une succession de réactions d'oxydation et de réduction en molécules gazeuses simples. Une fraction des produits de la phase primaire de décomposition sert à fournir la chaleur (par combustion) nécessaire à la phase de gazéification. Les températures de gazéification sont supérieures à 800°C et peuvent dépasser 1300°C selon le type de procédé.

I.2.2.2.2 Technologies et réacteurs

Les premiers pas de la gazéification de la biomasse remontent au milieu des années quarante avec l'utilisation du gaz comme carburant dans les automobiles (les gazogènes sont embarqués dans les véhicules), afin de faire face aux problèmes d'approvisionnement en pétrole. Durant les trois décennies qui suivirent, le petit gazogène portable fit progressivement place à de petites installations pilotes de gazéification de la biomasse. D'énormes efforts de développement de la filière ont abouti à l'émergence de procédés de gazéification évolués visant, d'une part, à améliorer la qualité du gaz produit et, d'autre part, à augmenter la taille des installations pour pouvoir alimenter des centrales électriques de plusieurs dizaines de mégawatts. Les premières installations commerciales ont ainsi vu le jour en Finlande (Wisaforest Oy) et en Suède (Väro) dans les années 1980 avec des capacités de production de 17 à 35 MWth¹⁰. Depuis 1990, un sérieux intérêt est porté au développement de cycles avancés de génération de puissance intégrés aux procédés de gazéification. Ces technologies sont plus connues sous les acronymes anglais IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles) et HATC (Hot Air Turbines cycles). Des projets pilotes ont été implantés en Europe du Nord, aux Etats-Unis et au Brésil avec des capacités de production de 0,5 à 3 MWe pour les HATC et 7 à 30 MWe pour les IGCC. Ils offrent une très grande efficacité (35 à 40 %) et sont d'ailleurs considérés comme viables aujourd'hui.

Les réacteurs de gazéification ou gazogènes sont très nombreux et variés. Beenackers et al., Knoef et Babu¹⁰ font un état de l'art sur les technologies de gazéification qui existent et décrivent les gazogènes. Les plus courants sont :

- les gazogènes à lit fixe : développés surtout pour la gazéification à l'air, ils sont classés selon le mode d'alimentation (à cocourant –downdraft- ou contre courant – updraft-). Les gazogènes downdraft ont l'avantage de produire moins de goudrons que les updraft.

- Les gazogènes à lit fluidisé (parfois circulant) : ils sont surtout utilisés pour la production de gaz de synthèse (méthanol et synthèse Fischer-Tropsch par exemple) mais aussi pour l'alimentation de turbines. L'installation de Värnamo est un exemple de technologie utilisant les lits fluidisés. Même si elle ne fonctionne plus de nos jours, elle a été le premier pilote IGCC mis sur pied avec une production de 6 MWe d'électricité et 9MWth de chaleur à partir de l'équivalent de 18 MW de biomasse. On peut également citer le procédé FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) de Güssing en Autriche qui tourne actuellement avec une capacité de 8 MWth.

Il convient de signaler l'émergence de deux autres types de réacteurs de gazéification. Les gazogènes à lit entraîné et les réacteurs cyclone. Les lits entraînés semblent être très adaptés aux hautes températures de gazéification et produisent beaucoup moins de goudrons que les lits fixes et les lits fluidisés. Le cyclone utilisé en tant que réacteur de gazéification optimiserait l'élimination des particules et des métaux alcalins (Na et K) qui se déposent et corrodent les turbines à gaz placées en aval des procédés. Gabra et al. ont aussi utilisé un cyclone pour la gazéification de la bagasse et de déchets de canne à sucre. Ils ont comparé les performances du réacteur cyclone et d'un réacteur à lit fluidisé en terme de séparation des métaux alcalins. Les expériences ont été réalisées avec la même biomasse (bagasse) dans des conditions opératoires semblables. Les gaz produits dans le cyclone ont une concentration en métaux alcalins de 155 mg/kg contre 275 mg/kg pour les gaz produits dans le lit fluidisé, soit 70% de séparation avec le cyclone contre tout juste 12% avec le lit fluidisé.

1.2.2.3 Nature, qualité et utilisations des gaz (tableau I-4)

¹⁰ Source: www.media.godashboard.com (Babu, S. P. "Observations on the current Status of Biomass Gasification". 2005)

La composition des gaz issus des gazogènes dépend largement des conditions de fonctionnement et de la nature du gaz réactifs . Cette composition détermine très souvent leurs applications possibles. Les gaz produits peuvent être subdivisés en trois classes selon leur pouvoir calorifique supérieur (PCS) :

Tableau I-4 : Influence de la nature de l’atmosphère réactive sur les gaz issus de la gazéification

Atmosphère réactive	Type de gaz	Composition volumique (%)						Utilisation possible
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C _n H _m	N ₂	
Air	Gaz à faible PCS (5MJ/Nm ³)	20	24	13	3	-	40	Production d’électricité et de chaleur
O ₂ + H ₂ O	Gaz à moyen PCS (17 MJ/Nm ³)	26	51	6	13	3	-	Synthèse du méthanol, Fisher-Tropsch, source de H ₂ ,...
H ₂ O		35-45	30-35	13-16	7-9	3	1-2	
H ₂	Gaz à haut PCS (31.5 MJ/Nm ³)	14	-	1	81	4	-	Substitut du gaz naturel

La production de chaleur se fait par combustion tandis que l’électricité est obtenue par l’intermédiaire de turbines à gaz. La synthèse chimique (méthanol, H₂, Fisher-Tropsch) nécessite un ajustement du rapport H₂/CO à 2.

Toutefois, les gaz sortant des gazogènes sont pollués par des traces de goudrons résiduels (PAH...) et des particules solides souvent riches en composés alcalins, ce qui rend souvent leur utilisation brute impossible. Ces polluants sont responsables de corrosion dans les turbines et brûleurs à gaz et d’empoisonnement des catalyseurs. Leur élimination est devenue une étape clé des procédés de gazéification, et le degré de purification est déterminé par les spécifications des appareils et catalyseurs placés en aval :

- Les moteurs Stirling et les turbines alimentés par combustion externe, supportent le gaz brut.
- Les compresseurs tolèrent entre 100 et 500 mg Nm⁻³ .
- La limite supérieure de 30 mg Nm⁻³ est donnée pour les systèmes à combustion interne, aussi bien pour les particules solides que pour les goudrons . Pour les brûleurs à gaz, 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 naphthalène .
- Les piles à combustibles tolèrent peu les hydrocarbures : moins de 0,25 vol% pour l’éthylène et moins de 0,5 vol% pour les aromatiques .
- Pour une utilisation comme gaz de synthèse la concentration en particules solides doit être inférieure à 0,02 mg Nm⁻³ et celle en goudrons inférieure à 0,1 mg Nm⁻³ .

De multiples recherches ont été faites et sont encore faites pour la purification des gaz. Elles concernent aussi bien le craquage thermique et catalytique des vapeurs que les méthodes de séparation physiques (tours de lavage, filtration à chaud...).

De nouveaux concepts, telles que la co-gazéification et la gazéification étagée sont également en développement afin de surmonter cette limite de la technologie de gazéification. Syred et al. ont développé un procédé de cogénération à deux étages comportant un réacteur cyclone de gazéification suivi d’un deuxième cyclone pour la combustion des gaz produits.

Les réacteurs sont alimentés par le bas d'où leur appellation de « cyclone inversé ». Ces réacteurs sont munis à leur sortie d'un collecteur vortex (VCP : Vortex Collector Pocket) qui a pour rôle d'améliorer la séparation des particules et des cendres. En plus du VCP, le cyclone de gazéification est muni en son sein d'un collecteur central (CCP : Central Collecteur Pocket) qui permet de maximiser la séparation. Les gaz ainsi produits sont directement utilisables pour la combustion sans passer par une étape de purification (élimination de 50% des métaux alcalins Na et K). A la sortie du réacteur de combustion, les particules de diamètre supérieur à 5 µm sont séparées du gaz, tel qu'il est spécifié pour les turbines à gaz.

I.2.2.3 La pyrolyse

La pyrolyse correspond à la décomposition de la biomasse sous l'action de la chaleur et en absence d'oxygène pour donner du charbon, des liquides (vapeurs condensables) et des gaz (H₂, CO, CO₂, hydrocarbures légers).

Les fractions de ces différents produits dépendent fortement des conditions opératoires (température, conditions de chauffage...). Deux types de pyrolyses se distinguent ainsi selon les conditions opératoires :

- Un procédé à faible température extérieure (environ 300°C) et long temps de contact entre les vapeurs primaires et le solide en décomposition favorise la production de charbon. On parle alors de *pyrolyse lente* ou de *carbonisation* ;
- Une température extérieure et/ou une densité de flux de chaleur imposée élevées a pour effet de minimiser considérablement la formation de charbon en faveur des vapeurs et/ou des gaz selon le temps de séjour des vapeurs. On parle dans ce cas de *pyrolyse flash, rapide* ou *éclair*. Dans la suite de ce travail, nous retiendrons la qualification unique de rapide.

I.2.2.3.1 La pyrolyse lente

La pyrolyse lente conduit classiquement à la formation de charbon (environ 35 %), de condensables à hauteur de 35% et de 30% de gaz incondensables (surtout du CO₂ et un peu de CO, H₂ et hydrocarbures) . Ces fractions peuvent évoluer sous certaines conditions de température et de pression. Antal et al. ont ainsi réussi à atteindre un rendement de 50% de charbon, atteignant alors la limite théorique de 50% établie à partir de la stochiométrie de la cellulose .

L'objectif ultime de la pyrolyse lente est la production de charbon, d'où son appellation de procédé de carbonisation. Le charbon produit est destiné à l'usage domestique (barbecue, chauffage et cuisine en Afrique) et industriel (métallurgie au Brésil, Charbons actifs, chimie...).

Les techniques et les matériels développés pour la production de charbon de bois sont connus depuis de très nombreuses années. On distingue trois modes opératoires de carbonisation :

- la carbonisation par combustion partielle : l'énergie nécessaire à la carbonisation est fournie par la combustion d'une partie de la charge,
- la carbonisation par chauffage externe : l'énergie nécessaire est fournie à la charge par un foyer de chauffage externe, par l'intermédiaire d'une surface d'échange,
- la carbonisation par contact de gaz chauds : l'énergie est fournie par la mise en contact direct de la charge et d'un gaz chaud provenant d'un foyer externe.

L'essentiel de la production de charbon de bois est le fait de techniques artisanales reposant sur le premier principe, notamment dans les pays tropicaux. A l'échelle industrielle, on peut retrouver les trois procédés. Les technologies de production sont de deux types :

- batch avec des cycles de production pouvant aller de quelques heures à plusieurs jours.

- continue (en four tournant) avec des temps de séjours de biomasse variant de 30 à 45 minutes pour des particules de dimensions caractéristiques de l'ordre de 10 cm.

1.2.2.3.2 La pyrolyse rapide

➤ Principes et objectifs

La pyrolyse rapide est un procédé très complexe, dans lequel les particules de biomasse sont soumises à de hautes températures extérieures et/ou à d'importantes densités de flux de chaleur imposées, en absence d'oxygène. Ces conditions minimisent la formation de charbon et, par opposition à la pyrolyse lente, donnent lieu à essentiellement des composés liquides ou gazeux en proportions variables selon les conditions opératoires.

Le concept de pyrolyse rapide est apparu dans les années 1970 après le premier choc pétrolier, l'objectif étant alors la production de gaz (éthylène, acétylène). Les gaz obtenus par pyrolyse présentent un pouvoir calorifique plus important que celui obtenu dans certains procédés classiques de gazéification (gaz non dilués dans l'air et contenant une bonne proportion d'hydrocarbures).

Plus tard (début des années 1980), les orientations de la pyrolyse rapide ont progressivement évolué vers la production de liquides. Cette nouvelle conception est directement liée à l'apparition de la notion de pyrolyse ablative avec les travaux de Diebold sur le fil chaud et ceux de Lédé et al. sur le disque tournant et sur une surface chaude fixe. L'ablation consiste à imposer un contact plus ou moins direct entre la biomasse et une surface chaude en mouvement relatif permettant d'éliminer les produits primaires de pyrolyse. Les procédés ablatifs, qui permettent l'utilisation de fortes granulométries, ont montré que la pyrolyse rapide peut aboutir à d'importants rendements en liquides, qui sont en fait les produits primaires. A partir de ce moment, la pyrolyse rapide fut, plutôt destinée à la production de liquides ou *bio-oils*. Cette conception de la pyrolyse rapide est celle prévalant actuellement même si des études plus récentes ont prouvé que, sous certaines conditions, certains procédés sont susceptibles d'être orienté vers une production maximale de gaz rejoignant ainsi les objectifs des années 70.

Les cinétiques de décomposition, les transferts de chaleur et de matière et les transitions de phases sont des facteurs déterminants en pyrolyse rapide. Bridgwater et Peacocke ont énuméré les caractéristiques essentielles d'un procédé de pyrolyse rapide pour la production de liquide :

- Un transfert de chaleur efficace à l'interface réactionnelle
- Un contrôle précis de la température des vapeurs à 400 - 450°C avec de courts temps de séjours des vapeurs (typiquement moins de 2 secondes).
- Une trempe rapide des vapeurs.

Dans ces conditions, la pyrolyse aboutit à la distribution typique des produits suivante :

- 50 - 75% de liquides ou bio-oils
- 10 - 25% de gaz
- 10 - 20% de charbon

Ces valeurs moyennes peuvent varier selon le réacteur de pyrolyse et les conditions opératoires. Par exemple, les travaux de Broust sur la pyrolyse de bois au réacteur cyclone ont montré qu'une température de parois élevée (supérieure à 973 K) favorise la conversion

des vapeurs en gaz. On atteint ainsi un rendement en gaz de 80% (base sèche) vers 1223 K. Un résultat similaire (85% sur base sèche et sans cendre à 1273 K) a été trouvé par Zanzi et al. pour la pyrolyse de résidus agricoles dans un réacteur à chute libre. Les travaux de Soullignac toujours au réacteur cyclone ont montré qu'on peut atteindre de très faibles rendements en charbon (de l'ordre de 3%) en travaillant sous vapeur d'eau ou en recyclant les gaz de pyrolyse.

➤ **Les procédés de pyrolyse rapide**

Comme dans tout procédé chimique, le réacteur est le cœur du procédé de pyrolyse rapide. De nombreux types de réacteurs ont ainsi été développés pour la mise en œuvre de la pyrolyse rapide. A ce jour, six principaux types de technologies sont répertoriés :

-Les procédés à lit fluidisé : les réacteurs à lit fluidisé sont les plus développés en matière de pyrolyse rapide en raison de leur simplicité d'emploi et de leur relative facilité de mise en échelle pour un développement industriel. La température 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. On retrouve les lits fluidisés (circulants ou bouillonnants) dans plusieurs installations de pyrolyse rapide de biomasse. La plus grosse installation actuellement en fonction est celle de Dynamotive (Canada) avec une capacité de traitement de 4000 kg h⁻¹. On peut également citer le procédé Ensyn/Red Arrow (USA) avec 1850 kg h⁻¹.

-Les procédés à lit entraîné : 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. Il n'en reste pas moins que l'hydrodynamique du réacteur est assez complexe. Les lits entraînés offrent une capacité de traitement plus importantes : Red Arrow/Ensyn (USA) avec 1500 kg h⁻¹, ENEL/Ensyn (Italie) avec 650 kg h⁻¹ et VTT/Ensyn (Finlande) avec 20 kg h⁻¹.

-Les procédés ablatifs : les réacteurs de type ablatif imposent un contact plus ou moins direct entre la biomasse et une surface chaude mobile. Le déplacement relatif de la paroi chaude permet une élimination en continu des produits primaires liquides de dégradation de la biomasse dès leur formation. Ces procédés offrent l'avantage d'être adaptés à de grosses particules de biomasse, ce qui évite leur broyage fin. L'ablation (réaction dans une fine couche périphérique) dépend, entre autres, de la pression exercée sur la particule, la température de paroi et la vitesse relative entre la particule et la surface chaude. Les recherches menées par Lédé et al. ont permis de définir les relations entre ces trois paramètres. Comme il a été signalé dans le §1.2.2.3.2, les travaux pionniers en ablation ont été réalisés avec un fil chaud et un disque tournant, mais l'idée a été plus tard reprise par l'Université d'Aston avec le développement du réacteur à plaque ablative (capacité : 3 kg h⁻¹). Un réacteur similaire a récemment été développé par Pytec avec une capacité de traitement plus importante (15 kg h⁻¹). Un projet d'industrialisation de ce procédé est en cours avec 250 kg h⁻¹ de capacité de traitement. Le principe de la pyrolyse ablative a également inspiré le réacteur Vortex conçu par le NREL afin de maximiser la production de vapeurs de pyrolyse qui sont ensuite craquées dans un second réacteur. Le réacteur cyclone actuellement utilisé au CNRS de Nancy pour réaliser la pyrolyse rapide de bois fonctionne également selon le principe d'un vortex. Ce réacteur sera décrit de manière détaillée par la suite dans le § I.4.2. Un réacteur cyclone muni d'un filtre de particule à l'intérieur, dénommé Réacteur PyRos (capacité : 30 kg h⁻¹), a été conçu à l'Université de Twente (Pays-Bas) pour produire des huiles exemptes de particules solides

-Les procédés à cône rotatif : c'est une technologie créée à l'université de Twente (capacité : 50 kg h⁻¹) et développée par la société BTG (installation de 200kg h⁻¹) . Son principe s'inspire à la fois de ceux des réacteurs de type ablatif, des réacteurs à lit entraîné et des réacteurs vortex sauf que le transport des particules de biomasse est assuré non pas par le gaz mais par des forces de centrifugation générées par la rotation du réacteur conique. Le chauffage des particules se fait grâce à du sable préchauffé en brûlant le charbon produit . Le sable est recyclé à l'aide d'un "riser". Les caractéristiques spécifiques du cône rotatif sont : un court temps de séjour des particules solides (environ 0,5 s) et des vapeurs produites (de l'ordre de 0,2 s), et l'absence de gaz vecteur (ce qui évite la dilution des vapeurs et réduit l'importance de leur traitement en aval). La société BTG a plus récemment mis sur place une installation pouvant traiter jusqu'à 2000 kg h⁻¹.

-Les procédés sous vide : même si on peut se poser la question de savoir s'il s'agit véritablement de pyrolyse rapide en regard des vitesses de chauffage qui sont faibles comparées aux procédés déjà décrits, les temps de séjour des vapeurs sont comparables . Le procédé permet d'atteindre de hauts rendements en bio-oils grâce au vide (20 kPa) qui offre la possibilité d'évacuer rapidement les vapeurs produites et d'éviter les réactions secondaires. La technologie a vu le jour à l'université de Laval (Canada) avec le procédé **Pyrovac** (capacité : 3,5 t h⁻¹). Les particules de biomasse sont introduites dans le réacteur par un système sous vide (20 kPa). A l'intérieur du réacteur, la biomasse circule sur des plateaux horizontaux chauffés par un mélange de sels fondus porté à une température de 500°C. Les sels sont chauffés grâce à la combustion des gaz incondensables produits . Le procédé Pyrovac n'est plus en service actuellement.

-Les procédés à vis mélangeuses : le centre de recherche de Karlsruhe a récemment (2003) repris un concept de Lurgi Ruhrgas (LR mixer reactor). Le procédé repose sur deux vis sans fin, parallèles et à pas alternés, tournant entre 1 et 4 trs s⁻¹ et assurant le mélange mécanique entre un sable caloporteur (500 - 550 °C) et la biomasse. Le ratio sable/biomasse peut varier entre 5 et 20. Une unité pilote capable de traiter 10 kg h⁻¹ est déjà sur pied et une installation pouvant atteindre 500 kg h⁻¹ est en cours de développement. Le principal avantage de ce procédé est l'absence de gaz vecteur. Néanmoins, les rendements en bio-oils sont faibles comparés aux autres procédés. En outre, la qualité des huiles produites est médiocre d'où l'orientation du procédé vers les slurries.

1.2.2.3.3 Les huiles de pyrolyse rapide ou bio-oils

Les huiles de pyrolyse se présentent typiquement sous la forme d'un fluide brun foncé avec une odeur caractéristique (âcre). Elles contiennent de l'eau et plusieurs centaines de composés organiques (hydrocarbures oxygénés) dans des proportions variables, depuis des composés volatils à faible poids moléculaire (tel que le formaldéhyde et l'acide acétique) jusqu'à des composés plus complexes à hauts poids moléculaire (phénols et sucres) . La composition chimique ainsi que les propriétés physiques des bio-oils restent sous l'influence de la nature de la biomasse et des conditions opératoires .

➤ Caractérisation chimique

La connaissance de la composition chimique des bio-oils est importante. Elle aide à la compréhension de leur comportement chimique depuis la fabrication jusqu'à l'utilisation, à la résolution des problèmes susceptibles de survenir durant leur stockage et à leurs applications. Sipilä et al. proposent une procédure analytique, modifiée par Oasmaa et al. , pour la caractérisation chimique des liquides de pyrolyse. Elle est basée sur le fractionnement des bio-oils avec de l'eau (rapport massique bio-oil/eau de 1/10) en une partie soluble et une autre

insoluble (lignine pyrolytique). La fraction insoluble est filtrée puis les résidus sont séchés avant d'être pesés. Ces résidus subissent ensuite une extraction au dichlorométhane (CH_2Cl_2). Les deux fractions obtenues sont évaporées à une température inférieure ou égale à 40°C puis les résidus sont pesés. La fraction soluble dans l'eau est à son tour soumise à une extraction au diéthyléther ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) et au dichlorométhane. Les fractions solubles et insolubles ainsi obtenues sont évaporées ($\leq 40^\circ\text{C}$) et les résidus séchés puis pesés.

-La fraction soluble dans le dichlorométhane de la fraction insoluble dans l'eau représente les composés à faible poids moléculaire (400 Da^{11}) issus de la dégradation de la lignine (monomères : guaiacol, cresol... et dimères de lignine : stilbènes).

-La fraction insoluble dans le dichlorométhane de la fraction insoluble dans l'eau est composée des produits de dégradation de la lignine à haut poids moléculaire (1050 Da) et de solides (charbon). Cette fraction, débarrassée des solides, est soluble dans le méthanol.

-La fraction soluble dans le diéthyléther et dans le dichlorométhane de la fraction soluble dans l'eau représente les aldéhydes, les cétones et quelques monomères de la lignine.

-La fraction insoluble dans le diéthyléther et le dichlorométhane de la fraction soluble dans l'eau est constituée d'acides ($\text{C} < 10$), d'oligosaccharides et de monosaccharides, et de furfurals.

La figure I-4 résume la procédure analytique.

La complexité de sa composition est la principale cause de l'inexistence, à ce jour, d'une composition chimique standard des bio-oils, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Néanmoins, il est possible de trouver dans la littérature la liste des quelques composés majeurs identifiés. Le tableau I-5 donne un exemple de composition retrouvé dans la littérature.

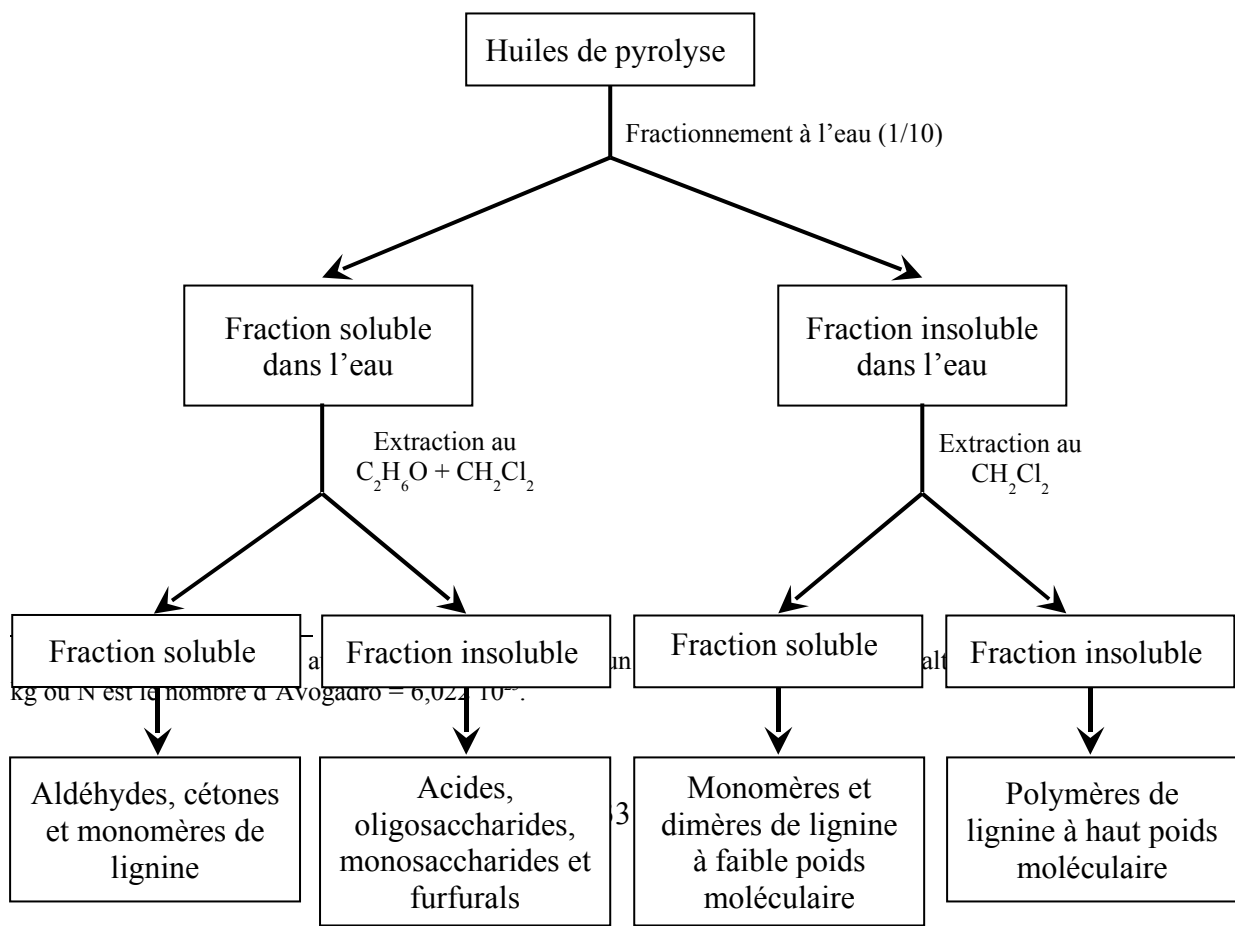


Figure I-4 : Schéma de la procédure de fractionnement des huiles de pyrolyse en vue d'une caractérisation chimique

Tableau I-5 : Exemple de composition chimique des huiles de pyrolyse

Famille de composés	Fraction massique (%)
<i>Eau</i>	20-30
<i>Fragments de lignine</i> (lignine pyrolytique)	15-30
<i>Aldéhydes</i> (formaldéhyde, acétaldéhyde, hydroxyacétaldéhyde...)	10-20
<i>Acides acroxyliques</i> (formique, acétique, proprionic...)	10-15
<i>Sucres</i> (lévoglucosane, cellobiosane, anhydroglucofuranose...)	5-10
<i>Phénols</i> (phénol, cresols, guaiacols, syringols...)	2-5
<i>Furanes</i> (furfurals...)	1-4
<i>Alcools</i> (méthanol, éthanol...)	2-5
<i>Cétones</i> (acetone, cyclo-pentanone...)	1-5
<i>Esters</i> (angelicalactone...)	0,1-1

La complexité de la composition des bio-oils est directement liée à la composition de la biomasse d'origine, dans le sens où le large spectre de composés retrouvés dans les huiles provient de la dégradation des trois constituants de la biomasse : cellulose, hémicelluloses et lignine (tableau I-6) .

Tableau I-6 : Composition chimique des bio-oils : produits de dégradation des constituants de la biomasse par pyrolyse rapide

Constituants de la biomasse	Produits de dégradation
Cellulose	Lévoglucosane, 5-hydroxyméthylfurfural, hydroxyacétaldéhyde, acétol, formaldéhyde
Hémicelluloses	Acide acétique, furfural, furane
Lignine	Phénols (cresols, guaiacols...), des oligomères de masse moléculaire variant de centaines à des milliers de Da.

➤ **Caractérisation physique**

Contrairement aux fuels conventionnels (pétrole...), il n'existe pas de normes de qualité définies pour les bio-oils. Il appartient donc à l'utilisateur de définir ses propres normes selon l'application envisagée. Il est alors nécessaire de connaître les principales caractéristiques physiques des bio-oils. Celles ci sont comparées à celles du fioul lourd dans le tableau I-7.

-La *teneur en eau* : l'eau contenue dans les bio-oils semble provenir de l'humidité de la biomasse de départ et des réactions de déshydratation qui ont lieu lors de la pyrolyse . Cette teneur en eau couvre une large gamme (16-30% massique) dépendant beaucoup de la biomasse utilisée et des techniques de condensation des vapeurs. Cette fraction d'eau forme une phase liquide stable et homogène. Les huiles de pyrolyse peuvent tolérer l'ajout d'une quantité d'eau jusqu'à une limite de 35 % de teneur en eau globale. Au-delà de cette valeur, une séparation de phase est constatée et témoigne de la non miscibilité complète des huiles de pyrolyse avec l'eau. La présence d'eau dans les huiles de pyrolyse a aussi bien un effet positif que négatif.

Tableau I-7 : Principales caractéristiques physiques des huiles de pyrolyse rapide

Propriétés physiques	Bio-oil	Fioul lourd
Teneur en eau (%)	16-30	0,1
pH	2,0-3,7	-
Masse volumique à 15°C (kg m ⁻³)	1100-1300	940
Viscosité à 40 °C (Pa s)	0,04-0,20	0,18
Cendres (%)	0,01-0,2	0,1
Particules solides : charbons (%)	0,01-1	1
PCI (MJ kg ⁻¹)	13-19	40
Analyse élémentaire (%) : C	48-60	85
H	5,9-7,2	11
O	34-45	1
N	0-0,3	0,3
S		

D'une part, l'eau baisse le PCI des huiles, augmente leur point d'inflammabilité et ralentit la combustion dans certains cas. D'autre part, elle améliore les propriétés d'écoulement des bio-oils (par réduction de la viscosité), ce qui conduit à un pompage et une atomisation facilitée en combustion. Cela améliore également l'uniformité de la température dans les cylindres des moteurs diesel et réduit les émissions de NO_x.

-Le faible *pH* des bio-oils (2 - 3,7) s'explique par la présence d'acides organiques tels que les acides acétique et formique. Cette acidité peut être à l'origine de la corrosion des matériaux de construction (acier carboné, aluminium) servant communément à la fabrication des équipements utilisés depuis la récupération dans le procédé de pyrolyse jusqu'à leur utilisation (cuves de stockage, conduites d'acheminement...) . La corrosivité est d'autant plus importante que la température et la teneur en eau sont élevées. Il convient donc de porter une grande attention au matériau de construction de ces équipements (l'inox est généralement très adapté).

-La *masse volumique* (autour de 1200 kg m⁻³) est très élevée comparée à celle des combustibles liquides classiques (environ 940 kg m⁻³). Ceci a des implications directes sur la conception et la spécificité du matériel à employer (notamment les pompes).

-La viscosité des huiles de pyrolyse peut varier de valeurs aussi faibles de 0,04 Pa s jusqu'à plus de 0,2 Pa s, selon la teneur en eau, le taux de particules solides et la durée de stockage des huiles ou encore la technologie utilisée pour les collecter. Une viscosité élevée peut entraîner une grande perte de charge dans les conduites, pouvant conduire à des fuites ou même une rupture et/ou un coût très élevé des équipements. Un chauffage contrôlé à basse température et/ou l'ajout d'eau ou de solvants tels que le méthanol ou l'éthanol peuvent contribuer à réduire la viscosité des bio-oils .

-La teneur en oxygène : l'oxygène est retrouvé dans la plupart des composés chimiques identifiés dans les huiles de pyrolyse. La distribution est fonction du type de biomasse utilisée et de la sévérité du procédé de pyrolyse (température, temps de séjour et vitesse de chauffage). La forte teneur en oxygène des bio-oils est la première explication aux différences observées sur leurs propriétés physico-chimiques par rapport à celles des fiouls conventionnels. Elle est notamment à l'origine du faible PCI des huiles de pyrolyse (40 - 50% plus faible que celui des fiouls conventionnels) et, en partie, de leur instabilité.

-Le taux de particules solides et de cendres dans les liquides de pyrolyse est un facteur important dans la plupart de leurs applications. Les cendres minérales et les particules de charbon sont reconnues pour accélérer les problèmes d'instabilité des huiles lors de leur stockage . Ils peuvent également être à l'origine d'érosion et de blocage des équipements (chaudière, turbine et moteur), ou encore de dépôt et d'émissions de CO lorsque les huiles sont utilisées en combustion . La recherche actuelle se penche beaucoup sur le développement de techniques d'élimination des particules solides. Il s'agit généralement de la filtration à chaud des vapeurs avec un filtre souvent intégré au réacteur .

-Le poids moléculaire des huiles de pyrolyse est encore très mal connu. Il est admis que la plupart des molécules qui composent les vapeurs de pyrolyse ont un poids moléculaire d'environ 200 Da . Toutefois une fois condensées, les huiles obtenues semblent avoir un poids moléculaire beaucoup plus grand (environ 500 Da), qui augmente encore durant le stockage et à température élevée (jusqu'à 900 Da) probablement du à des réactions de repolymérisation . Récemment, Bayerbach et Meier ont analysé par chromatographie à perméation de gel la fraction insoluble dans l'eau (lignine pyrolytique) d'huiles de pyrolyse issues de différentes essences de bois. Ils ont trouvé un poids moléculaire moyen variant de 244 à 482 Da selon la biomasse d'origine.

➤ **Applications possibles**

Les huiles de pyrolyse ont la potentialité de servir de combustible de substitution aux fiouls lourds ou légers pour la production de chaleur et d'électricité. Elles peuvent également servir de carburant de substitution pour le transport ou encore de matière première pour la fabrication d'un large éventail de composés chimiques. Cette potentialité est cependant limitée par la viscosité élevée des bio-oils, leur teneur élevée en oxygène et leur instabilité thermique et au stockage (forte teneur en cendres ou en matières solides). Ceci rend souvent impossible une utilisation directe des bio-oils. Une étape de raffinage est nécessaire (surtout pour le transport) afin de venir à bout de ces limitations. Des recherches très actives sont faites sur des méthodes de raffinage (craquage catalytique, vaporéformage...).

La figure I-5 décrit l'ensemble des applications possibles pour les huiles issues de la pyrolyse rapide de la biomasse .

-Production de chaleur : elle est obtenue par combustion des bio-oils en chaudière ou dans les brûleurs. Les tests effectués à Neste Oy ont démontré que, si les brûleurs ne peuvent être utilisés directement avec les huiles, il apparaît néanmoins que les modifications à apporter sont mineures (pour autant que la qualité des huiles soit

appropriée). La seule installation commerciale qui a pu régulièrement fonctionner aux bio-oils (pendant 10 ans) pour la génération de chaleur a été celle de Red Arrow (EU) avec le procédé RTP^{TM12} et une capacité de 5 MWth .

-Production d'électricité : Elle est assurée par les moteurs (diesels et stirling) et les turbines à gaz souvent après de légères modifications sur l'appareil (mise en place d'un système de double injection dans les moteurs diesel par exemple). Des essais probants ont été effectués par le Orenda Aerospace Corporation (Canada) sur une turbine de 2,5 MWe dont la chambre de combustion a été modifiée . Ormrod diesels (RU) a réalisé plus de 400h de fonctionnement avec un moteur diesel modifié alimenté avec du bio-oil . Une production d'électricité globale de 320 MWh a pu être réalisée. Plus récemment, Chiaramonti et al. ont proposé la production d'émulsion à partir des huiles de pyrolyse afin de permettre leur utilisation directe dans les moteurs diesel, sans aucune adaptation. Ils ont ainsi démontré qu'il est possible de produire une émulsion stable d'huile de pyrolyse dans de l'huile diesel (émulsifiant : n-octanol) tout à fait appropriée à la marche des moteurs diesel. La seule contrainte serait que l'injecteur et la pompe du moteur devront être construits en acier inoxydable. Toutefois, l'émulsification apparaît être une approche pouvant permettre une large utilisation des huiles de pyrolyse à court terme ainsi que la réduction des investissements technologiques.

-Fabrication de produits chimiques : il existe un éventail plus ou moins large de composés organiques qui peuvent être extraits des huiles de pyrolyse et entrer dans la fabrication de produits chimiques liés au domaines de la chimie fine, des arômes alimentaires, des résines et adhésives , des engrais et des insecticides. A titre d'exemple on peut citer le produit BioLime développé par Dynamotive pour capturer les émissions de NO_x et de SO_x provenant de la combustion du charbon . De nombreux brevets ont été déposés pour l'extraction et la purification de composés tels que le glycolaldehyde, le lévoglucosane et le lévoglucosénone . La principale limite à l'application chimique reste le coût élevé des technologies malgré l'existence des opportunités commerciales.

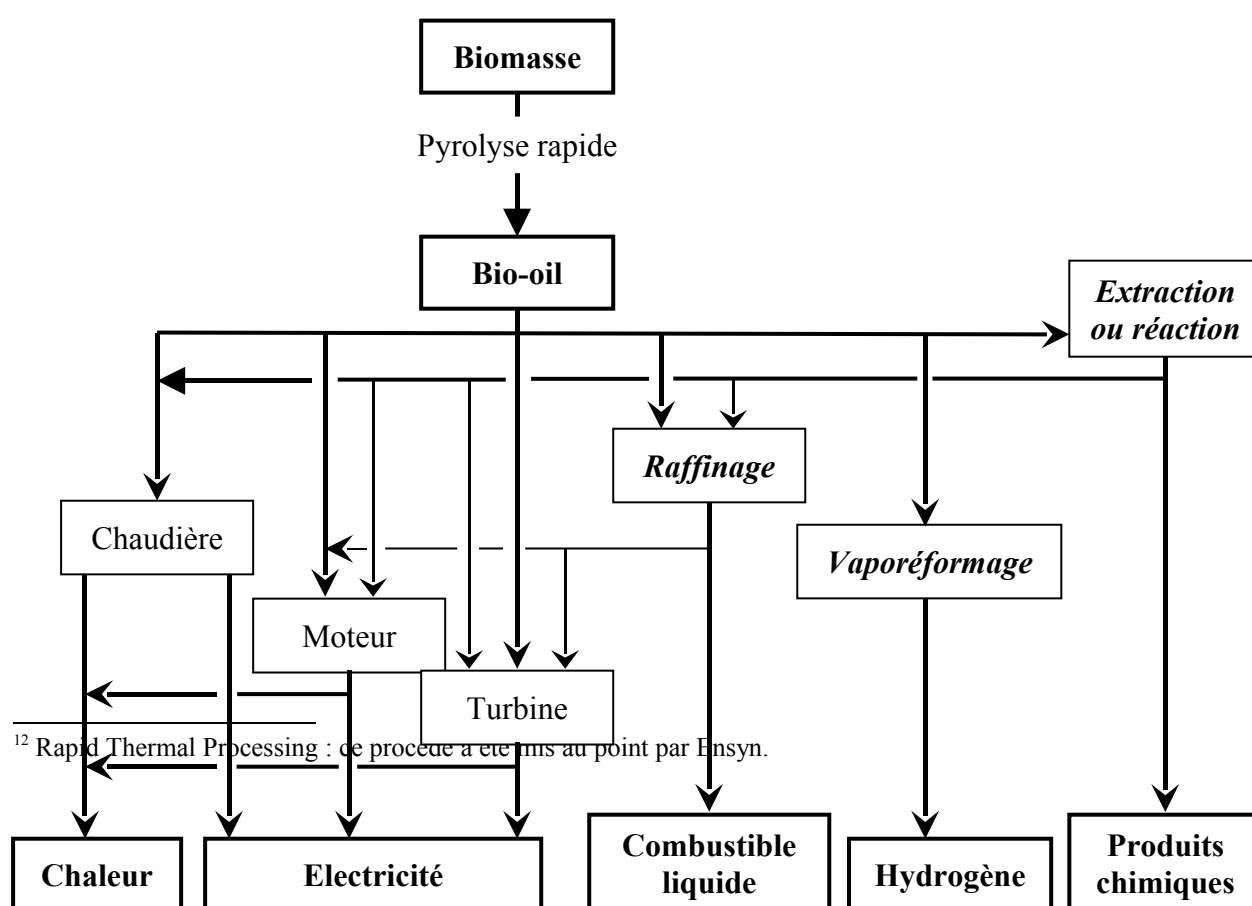


Figure I-5 : Applications possibles pour les bio-oils

-Carburant pour le transport : l'utilisation d'huile de pyrolyse raffinée en tant que carburant de substitution pour le transport pourrait être techniquement réalisable, même si tous les problèmes ne sont pas complètement réglés. L'utilisation des bio-oils pour le transport nécessite par exemple des prétraitements de désoxygénation par hydrotraitement ou par craquage catalytique. L'émulsification des bio-oils avec le diesel apparaît être la méthode la plus simple pour utiliser les huiles de pyrolyse pour le transport. Une approche alternative serait l'utilisation des bio-oils comme source d'hydrogène à partir de la fraction de lignine pyrolytique ou par vaporéformage des composés oxygénés. Les huiles de pyrolyse constitueraient ainsi une application indirecte pour les véhicules à pile à combustible. Toutefois, l'utilisation des bio-oils dans le transport n'est économiquement ni attractive ni viable aujourd'hui. Cela constitue un véritable challenge pour la recherche actuelle.

I.3 Pyrolyse de la biomasse - Mécanismes fondamentaux

I.3.1 Introduction

Cette partie est dédiée aux aspects théoriques de la pyrolyse en tant qu'étape initiatrice de la dégradation thermique de la biomasse. Les nombreux travaux de recherche qui ont été menés durant ces dernières décennies sur la question témoignent de l'importance de la connaissance et de la compréhension des mécanismes fondamentaux qui régissent la pyrolyse de la biomasse.

La pyrolyse se déroule par décomposition successive de ses principaux constituants (hémicelluloses, lignine, cellulose) qui sont de stabilités thermiques différentes. Les ruptures des liaisons et les processus de réarrangement dans les polymères constituant la biomasse (ainsi que les réactions secondaires pouvant intervenir rapidement après la formation de certains composés organiques) conduisent à un très grand nombre de produits. Ces produits sont regroupés en trois grandes classes :

- Charbon : résidus solides constitués majoritairement de carbone.
- Liquides (bio-oils, goudrons, vapeurs, jus pyroligneux...) : un mélange d'un grand nombre de composés, souvent de hauts poids moléculaires, qui sont volatiles à la température de pyrolyse et se condensent à température ambiante.
- Gaz permanents : composés de faibles poids moléculaires (CO, CO₂, H₂ et hydrocarbures C₁₋₃).

Cette classification permet de simplifier la représentation du mécanisme réactionnel de la pyrolyse. Il n'en est pas moins vrai qu'on trouve une multitude de schémas cinétiques dans la littérature. Cette multiplicité s'explique souvent par la variété des techniques et conditions opératoires utilisées dans les expériences.

L'essentiel des modèles cinétiques a été établi pour la cellulose souvent admise comme le matériau modèle de la biomasse. En effet c'est le constituant majoritaire dans la plupart des biomasses, elle est aisément séparée et purifiée et sa structure est simple et bien connue. Cette approche constitue une toute première approximation. En effet, il est bien connu que les autres composés (lignine, hémicelluloses) ont des comportements cinétiques fort différents.

I.3.2 Modèles cinétiques de la pyrolyse de la biomasse

I.3.2.1 La cellulose

L'une des premières études portant sur les mécanismes réactionnels de la cellulose en pyrolyse est celle de Madorsky et al. en 1956. Ils ont proposé deux voies de décomposition : une première par dépolymérisation qui aboutit à des monomères d'hexoses, et une seconde où les hexoses sont fragmentés par déshydratation. Des réactions de recondensation donnent du charbon, du CO, du CO₂ et de l'eau. Plus tard en 1965, dans le même ordre d'idée, Kilzer et Broido ont proposé le schéma présenté sur la figure I-6.

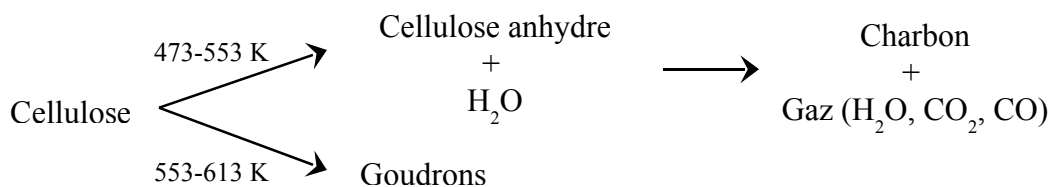


Figure I-6 : Schéma de Kilzer et Broido

Ils différencient ainsi deux voies parallèles de décomposition en fonction de la température de pyrolyse:

- la formation de charbon et de gaz par déshydratation de la cellulose à basse température (473 –553 K).
- la formation de goudrons par dépolymérisation de la cellulose à plus hautes températures (553-613 K).

Trois années plus tard (1968), Shafizadeh confirme l'effet de la température et propose un schéma plus détaillé que celui de Kilzer et Broido. Il rajoute une troisième voie de décomposition à plus hautes températures (> 773 K), rendant compte de la formation de gaz et vapeurs légères. Ce modèle cinétique est présenté sur la figure I-7.

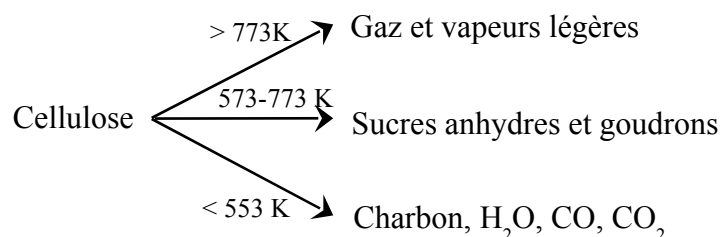


Figure I-7 : Schéma de Shafizadeh

En 1979 Bradbury et al. introduisent la notion de composé intermédiaire avec la publication du schéma dit « de Broido-Shafizadeh » (figure I-8). Ce schéma, plus simple, reprend des idées des deux modèles précédents et stipule que les produits finaux de décomposition thermique de la cellulose ne sont pas directement issus de celle-ci, mais d'un composé intermédiaire nommé « cellulose active ». Cette étape préliminaire a été suggérée par l'observation d'une période initiale sans perte de masse qui a alors été attribuée à l'activation de la cellulose. Ce schéma cinétique est encore le plus répandu à ce jour.

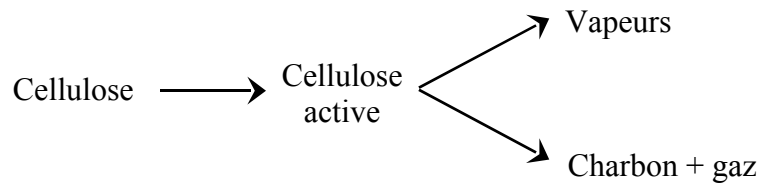


Figure I-8 : Schéma de Broido-Shafizadeh

L'idée du composé intermédiaire a par la suite été reprise par plusieurs auteurs. On peut citer le modèle de Waterloo proposé par Piskorz et al. . Ce schéma (figure I-9) assimile le composé intermédiaire à de la cellulose dépolymérisée (à faible degré de polymérisation -DP). Cette cellulose à faible DP donnerait majoritairement du lévoglucosane par dépolymérisation et de l'hydroxyacétaldéhyde (HAA) par fragmentation, déshydratation et décarbonylation. Par contre, le charbon et les gaz seraient directement issus de la cellulose.

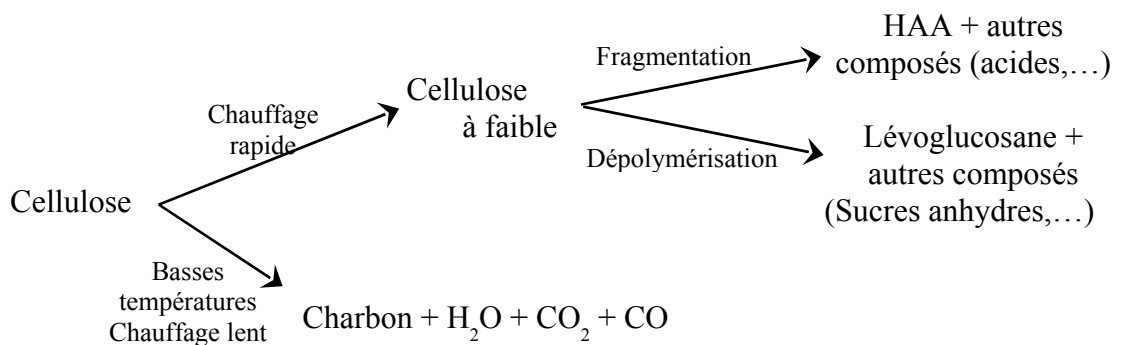


Figure I-9 : Schéma de Waterloo

Toujours en tenant compte du composé intermédiaire, Diebold proposa un schéma global (figure I-10) où apparaissent des réactions secondaires de dégradation des produits primaires de dépolymérisation de la cellulose active en vapeurs plus légères et en gaz. L'auteur avait déjà introduit cette notion de réactions secondaires.

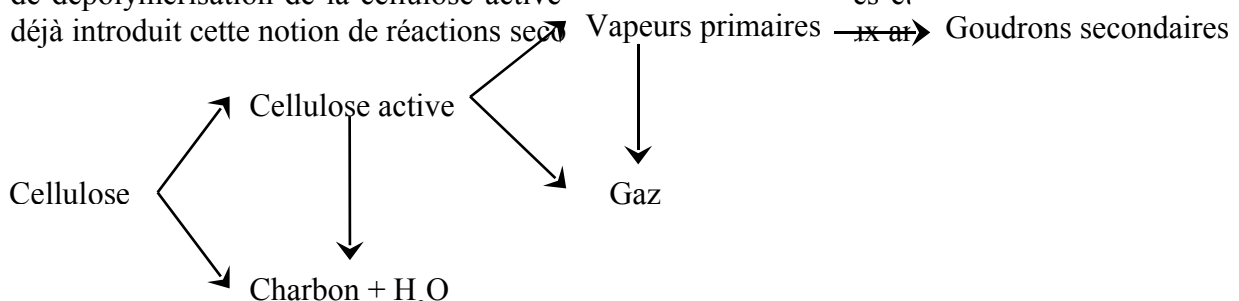


Figure I-10 : Schéma de Diebold (1994)

Plus tard, ce composé intermédiaire a été isolé, identifié et caractérisé lors des travaux de Boutin et Lédé au LSGC¹³ à Nancy. Ils observent la formation d'un composé liquide intermédiaire (ILC¹⁴) lors de la pyrolyse de la cellulose dans un four à image¹⁵. La détermination de sa composition montre qu'il est constitué d'un mélange d'oligosaccharides (DP = 2 – 7). Le schéma cinétique proposé par Boutin (figure I-11) est dérivé de celui de Broido-Shafizadeh (figure I-8).

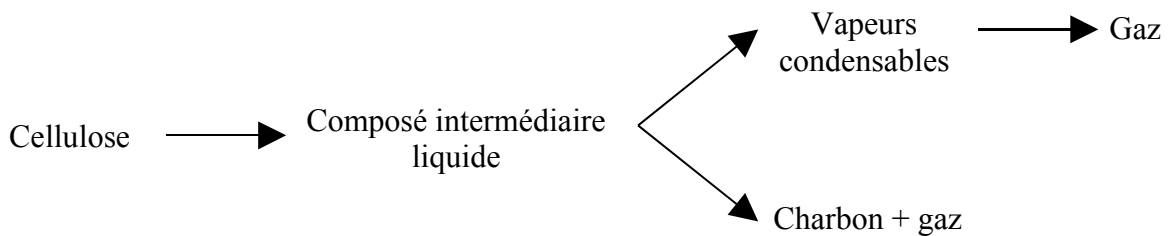


Figure I-11 : Schéma de Boutin et al.

Plus récemment, Wooten et al. ont suivi la formation de charbon en fonction du temps et de la température par RMN du solide. Ils ont ainsi identifié le composé intermédiaire présenté comme de la cellulose amorphe de faible DP, confirmant alors les résultats de Boutin quand à l'existence de cet intermédiaire. Ils ont alors proposé un nouveau modèle cinétique pour la pyrolyse de la cellulose à basse température. Ce schéma (figure I-12) est basé sur leurs observations expérimentales, mais s'inspire beaucoup des modèles décrits ci-dessus.

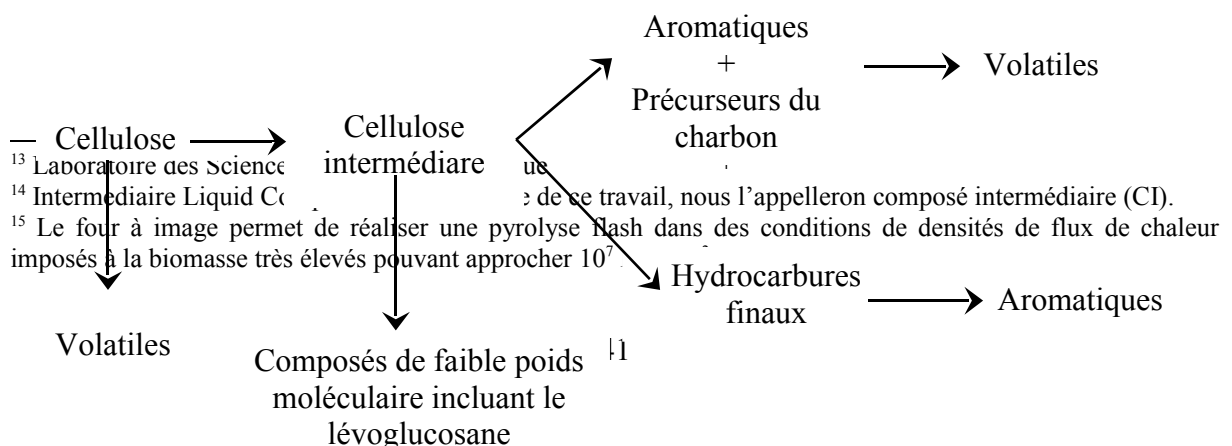


Figure I-12 : Schéma de Wooten et al.

Luo et al ont également confirmé la présence du composé intermédiaire lors de la dégradation thermique de la cellulose. Ils proposent un schéma cinétique où il est mis en évidence la présence d'oligosaccharides anhydres (lévoglucosane et cellobiosane, qui, en fait, ont déjà été identifiés par Lédé et al. en analysant le CI par HPLC.

Cependant, l'existence de ce composé intermédiaire a pendant longtemps été sujet à polémique (ce point sera discuté plus tard dans le § I.3.2.3). La conséquence en est qu'on retrouve également dans la littérature des schémas réactionnels qui ne font pas intervenir cette étape. On peut citer Agrawal qui comme Shafizadeh a proposé un schéma à trois voies compétitives en 1988, mais élimine toutes liaisons entre la formation de charbon et celle des gaz (chaque voie donne un des trois produits). Plus récemment Molisavljevic et al. ont aussi publié un modèle à trois voies et sans composé intermédiaire (figure I-13): une voie à basse température (BT) qui conduit, après déshydratation, à la formation de charbon et de gaz, deux voies à plus hautes températures (HT) qui donnent chacune des vapeurs et des gaz (mais avec des constantes cinétiques différentes).

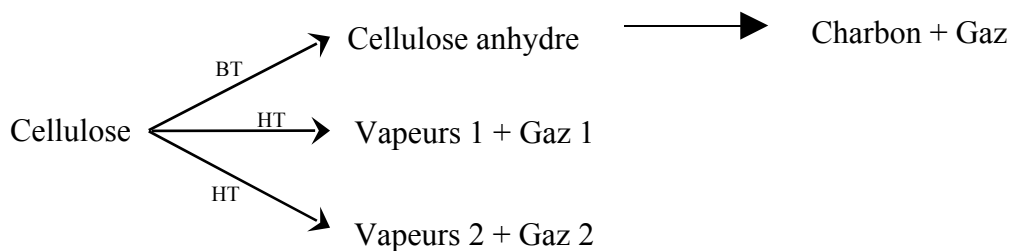
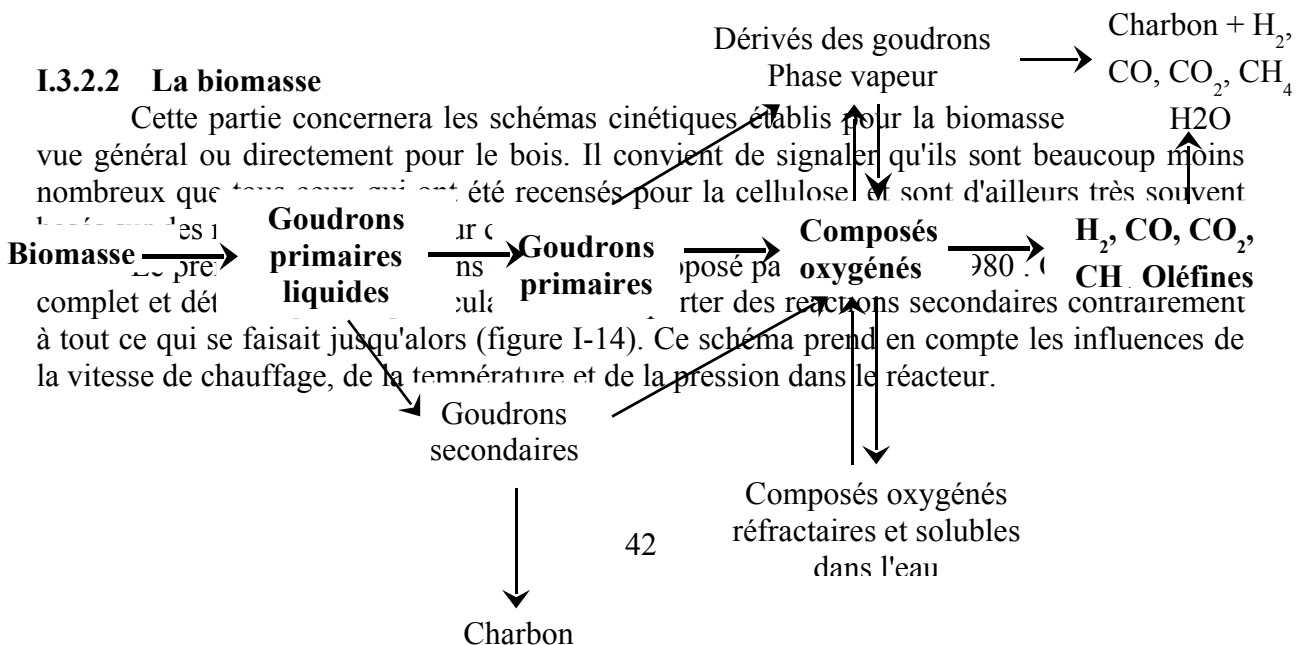
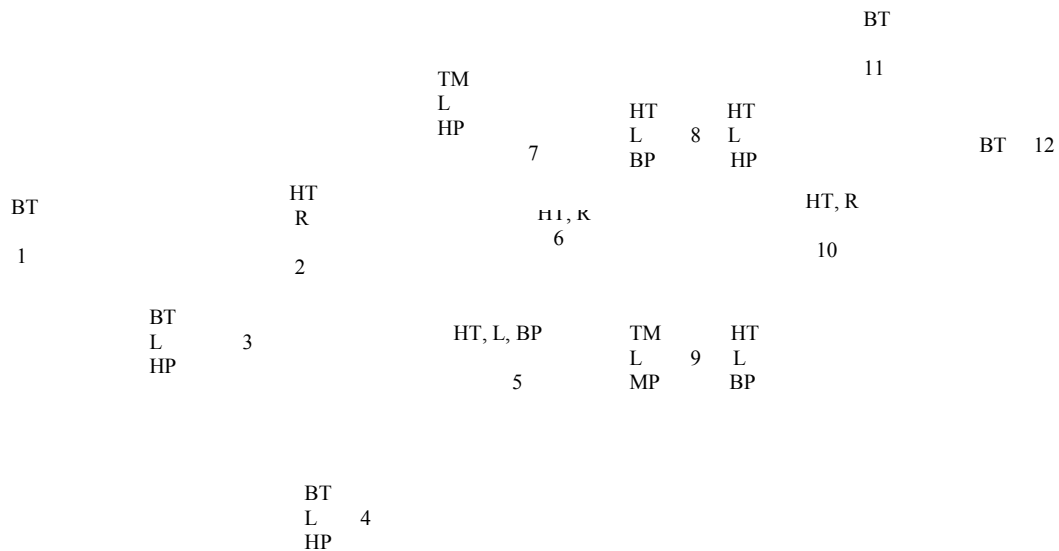


Figure I-13 : Schéma de Molisavljevic et al.

I.3.2.2 La biomasse

Cette partie concernera les schémas cinétiques établis pour la biomasse vue général ou directement pour le bois. Il convient de signaler qu'ils sont beaucoup moins nombreux que ceux qui ont été recensés pour la cellulose et sont d'ailleurs très souvent simplifiés. Ce schéma prend en compte les influences de la vitesse de chauffage, de la température et de la pression dans le réacteur.





BT (Basse Température) < 673 K < HT (Haute Température)
 TM (Température Moyenne)
 BP (Basse Pression) < 75 kPa < HP (Haute Pression)
 MP (Moyenne Pression)
 R (Rapide) < 0,1 s < L (Lent)

Figure I-14 : Schéma de Diebold (1980)

Evans et Milne ont proposé un modèle similaire à celui de Diebold (figure I-14). L'originalité a été la prise en compte de l'influence du temps de séjour des vapeurs. Ils ont également mis en évidence l'effet de la pression sur la formation du composé intermédiaire : celle-ci serait favorisée par les hautes pressions.

Thurner et Mann ont publié une année après Diebold (figure I-14) un schéma à trois voies compétitives et sans composés intermédiaires représenté sur la figure I-15. Ce schéma, très simple, comporte de nombreuses analogies avec le modèle original de Shafizadeh. Il a été établi pour le bois pour des vitesses de chauffage très lentes (20 - 40 K mn⁻¹). Les auteurs considèrent que l'ensemble des réactions sont intra-particulaires : la décomposition du bois (réactions 1-3), le craquage des vapeurs (formation de gaz par la réaction 4) et leur repolymérisation (formation de charbon par la réaction 5) lors du passage à travers les pores du solides.

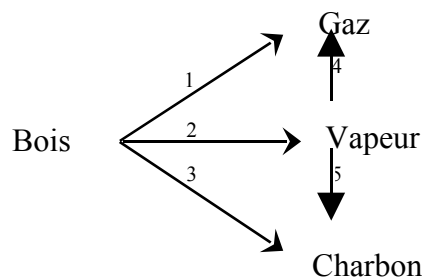
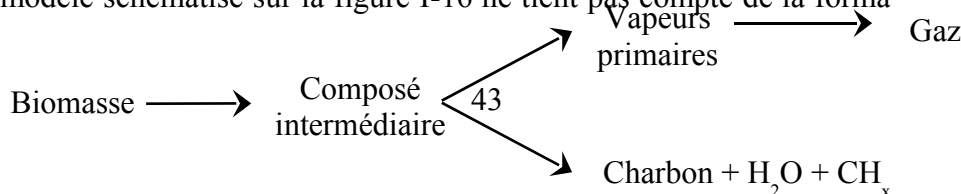


Figure I-15 : Schéma de Thurner

Diebold a proposé en 1988 un schéma simplifié de celui qu'il a présenté en 1980. Ce nouveau modèle schématisé sur la figure I-16 ne tient pas compte de la formation de charbon



par réaction secondaire et se résume en deux voies à partir du composé intermédiaire : une qui conduit à la formation de vapeurs primaires qui se craquent ensuite en gaz, et une autre qui donne du charbon et des gaz.

Figure I-16 : Schéma de Diebold modifié

Ce schéma est en fait celui de Broido-Shafizadeh (figure I-8) avec un processus secondaire de craquage en plus.

Des preuves de validité de ce schéma cinétique I-16 ont été apportées par Lédé et al.. En effet, ces auteurs apportent une série d'arguments en faveur de l'extension de la notion de composé intermédiaire à la biomasse. Les arguments se basent pour la plupart sur les observations expérimentales effectuées lors des travaux de pyrolyse ablative sur le fil chaud par Diebold et sur le disque tournant par Lédé et Peacocke. Ils ont assimilé la réaction donnant le composé intermédiaire à une "fusion du bois" du fait que celle-ci se déroule à une température quasi-constante de l'ordre de 740 K.

I.3.2.3 Analyse critique des différents modèles cinétiques de pyrolyse

La littérature à propos de la pyrolyse de biomasse (cellulose et biomasse en général) fait état d'une multitude de schémas réactionnels. Ces modèles cinétiques sont souvent issus d'études menées dans des conditions de température, de pression, de vitesse de chauffage et de nature de biomasse très différentes. Il en ressort des observations et des interprétations très variées d'où les nombreux mécanismes réactionnels proposés au lieu d'un modèle général.

Une synthèse permet de dégager deux principales différences :

- Le passage par un composé intermédiaire
- Les processus de formation des gaz.

La notion de composé intermédiaire est apparue pour la première fois sous le nom d'"active cellulose" avec les travaux de Bradbury et al. . Ces auteurs n'ont cependant pas pu apporter plus d'arguments pour prouver l'existence effective de ce composé liquide ou solide. Même si l'idée a, par la suite, été reprise par de nombreux auteurs qui l'ont alors attribué à de la cellulose dépolymérisée, le doute au sujet de l'existence ou non du composé intermédiaire n'a pu être totalement dissipé que grâce aux travaux menés par Boutin sur la cellulose. Des photographies ont été réalisées au microscope électronique sur des pastilles de cellulose avant et après qu'elles soient soumises à un flash radiatif au four à image. Ces photographies témoignent du passage de la cellulose par une phase liquide qui est assimilée à une fusion. Ce composé intermédiaire, liquide à température de réaction et solide à température ambiante, est de très courte durée de vie. Il a pu être isolé par dissolution dans l'eau (la cellulose n'est pas soluble dans l'eau), ce qui infirme l'hypothèse selon laquelle ce serait de la cellulose fondue. Une analyse HPLC montre qu'il est composé de polymères ayant un DP variant de 2 à 7. Actuellement l'existence de ce composé intermédiaire est complètement admise.

Le processus de formation des gaz est le second point de désaccord notable sur les différents modèles cinétiques proposés dans la littérature. Les premiers schémas associent la formation des gaz à celle du charbon (figures I-6 à I-9). L'originalité est apparue avec le modèle de Diebold (figure I-10) qui présente deux voies de formation du gaz : une première par réaction secondaire des vapeurs issus du composé intermédiaire, et une seconde directement à partir de ce dernier (sans charbon).

Les réactions secondaires des vapeurs sont en fait un craquage thermique qui se déroule en phase gazeuse (tandis que les réactions précédentes sont intraparticulaires). Il convient de signaler la possibilité de réactions secondaires pendant la diffusion des vapeurs à travers les pores de charbon (craquage catalytique des vapeurs au contact du charbon) même si ce phénomène peut, dans certains cas, être négligeable devant le craquage thermique homogène. La formation des gaz par craquage thermique des vapeurs est admise par de nombreux auteurs.

Cependant, on ne peut pas totalement exclure l'étape de formation directement à partir du composé intermédiaire. Hopkins avait déjà suggéré cette voie afin d'expliquer les rendements en gaz obtenus dans des conditions où les craquages thermiques sont minimisés. Les mêmes raisons ont également poussé Lédé et al. à émettre la même hypothèse.

L'existence de gaz prompts ou précoces a également été formulée par certains auteurs. Il s'agit de gaz qui proviendraient directement de la biomasse et qui seraient estimés à environ 5% en rendement. Plus récemment, Baumlin et al. ont suggéré l'existence de gaz précoces pour justifier les quantités importantes de gaz observées lors de la pyrolyse de lignine au four à image.

I.3.2.4 Proposition d'un modèle général

Au vu de l'ensemble des schémas cinétiques recensés dans la littérature, il est possible de dégager un modèle global qui synthétise les principales voies de dégradation de la biomasse (figure I-17).

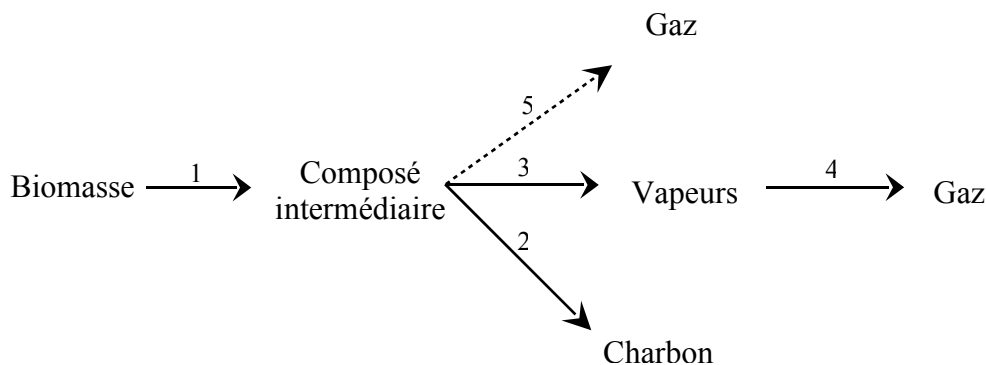


Figure I-17 : Schéma global de pyrolyse de la biomasse

Ce schéma global est basé sur celui de Broido-Shafizadeh (figure I-8) mais s'inspire des modèles de Thurner (figure I-15) ainsi que de Diebold modifié (figure I-16).

Les voies 1, 2, 3 et 5 représentent les réactions primaires qui ont lieu au sein de la matrice solide. Ce sont donc des réactions intraparticulaires qui aboutissent essentiellement à

du charbon et des vapeurs dites primaires. La voie 5 est prise en compte même si elle n'est pas encore bien comprise.

Les vapeurs produites sont transportées hors de la particule par diffusion à travers les pores du charbon et subissent un craquage thermique en phase gazeuse (voie 4). Il est à noter que ce craquage peut être purement homogène ou bien catalytique. Ces réactions secondaires sur les vapeurs peuvent également conduire, de manière concurrente, à la formation de composés plus lourds par maturation .

I.3.2.5 Constantes cinétiques et enthalpies de réaction

I.3.2.5.1 Paramètres cinétiques

Les constantes cinétiques de décomposition de la biomasse sont pour la plupart déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG). La perte de masse de la biomasse est suivie en fonction des variations de la température du four où est placé l'échantillon. Les paramètres d'Arrhenius que sont le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation sont alors déterminés.

Le principal problème que pose cette méthode est la méconnaissance de la température réelle de l'échantillon de biomasse. En effet, celle ci ne correspond pas toujours à la température du four (en raison des limitations dues au transfert de chaleur et/ou de matière) alors qu'elle est utilisée dans l'établissement des diagrammes d'Arrhenius. L'utilisation d'échantillons de masse très faible et de faibles vitesses de chauffage semble pouvoir pallier partiellement ce problème. Il n'en reste pas moins que l'ATG n'est pas la meilleure méthode pour rendre compte des conditions de pyrolyse rapide.

Ainsi, certains auteurs ont utilisé des réacteurs pour déterminer les constantes cinétiques de décomposition primaires de la biomasse ou de ses constituants . Ces réacteurs permettent pour la plupart de récupérer les trois produits de réaction (charbon, vapeurs et gaz). Les vitesses de réaction de formation de ces produits sont déterminées en mesurant les quantités de produits formés en fonction du temps. Les équations de conservation de masse sont écrites selon le schéma cinétique de réaction choisi et, par régression des points expérimentaux, les constantes cinétiques peuvent être déterminées. En principe ceci n'est applicable que si l'évolution de température effective du solide est connue (ce qui est rarement le cas) et seulement à la condition que les vapeurs soient évacuées de la chambre de réaction pour éviter les réactions secondaires.

De nombreuses études ont été dédiées à la détermination des paramètres cinétiques de décomposition (réactions 1-3¹⁶) des principaux constituants du bois : cellulose, lignine et hémicelluloses

Les cinétiques suivent le plus souvent une loi du 1^{er} ordre de type Arrhenius selon la relation (I.6).

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right)$$

Le tableau I-8 recense les paramètres cinétiques de décomposition de la cellulose, de la lignine et des hémicelluloses (selon le schéma de la figure I-17).

Tableau I-8 : Paramètres cinétiques de pyrolyse des principaux constituants du bois

¹⁶ Aucune loi de vitesse n'a, à ce jour, été proposée pour la formation de gaz par décomposition du composé intermédiaire selon la voie 5.

Composé	Réaction i	k_{0i}	E_{a_i} (kJ mol ⁻¹)	Source
Cellulose	1	$2,83 \cdot 10^{19} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	242,8	
		$2,2 \cdot 10^{14} \text{ (g s}^{-1}\text{)}$	167,5	
	2	$1,32 \cdot 10^{10} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	150,7	
		$3,16 \cdot 10^9 \text{ (g}^{-0,5} \text{ s}^{-1}\text{)}$	147,0	
	3	$3,17 \cdot 10^{14} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	198,0	
		$1,26 \cdot 10^{18} \text{ (g}^{-0,5} \text{ s}^{-1}\text{)}$	238,0	
Lignine	1	$3,3 \cdot 10^{12} \text{ (g s}^{-1}\text{)}$	147,7	
		$9,6 \cdot 10^8 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	108,0	
	2	$4,4 \cdot 10^7 \text{ (g}^{-0,5} \text{ s}^{-1}\text{)}$	122,1	
	3	$8,8 \cdot 10^8 \text{ (g}^{-0,5} \text{ s}^{-1}\text{)}$	137,1	
Hémicelluloses	1	$3,3 \cdot 10^{16} \text{ (g s}^{-1}\text{)}$	72,4	
		$1,3 \cdot 10^{18} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	187	
	2	$2,5 \cdot 10^{13} \text{ (g}^{-0,5} \text{ s}^{-1}\text{)}$	172,0	
		$2,6 \cdot 10^{11} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	146	
	3	$1,1 \cdot 10^{14} \text{ (g}^{-0,5} \text{ s}^{-1}\text{)}$	174,1	
		$8,8 \cdot 10^{15} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	202	

Les paramètres cinétiques de Bradbury et al. publiés pour les trois réactions primaires en phase solide (voies 1 à 3) correspondent au schéma cinétique de Broido-Shafizadeh (figure I-8). Ils restent, à ce jour, les plus utilisés pour les schémas cinétiques prenant en compte le composé intermédiaire bien que Koufopoulos et al. aient déterminé d'autres paramètres pour la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Ces auteurs ont légèrement modifié le schéma cinétique original de Broido-Shafizadeh (le composé intermédiaire issu d'un des trois constituants de la biomasse se décompose selon deux réactions compétitives, l'une formant du charbon, l'autre des gaz et des vapeurs) et supposent un ordre 0 pour la réaction (1) et un ordre 1,5 pour les réactions (2) et (3).

La biomasse étant principalement composée de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine, on peut penser que la cinétique de pyrolyse de la biomasse est une combinaison des cinétiques propres à chaque composé. Kohler et al. ont montré qu'une simple loi linéaire additive pouvait représenter le comportement d'un mélange des trois constituants dans des proportions bien définies après pyrolyse au four à image. Cependant la difficulté réside dans le fait que la lignine et les hémicelluloses isolées sont toujours des composés dégradés et que le rôle de la fraction minérale n'est pas évident à représenter (rôle catalytique). Ce rôle catalytique a clairement été démontré avec les travaux de Auber et al. Lédé et al. ayant étendu le concept de composé intermédiaire à la biomasse et ayant analysés les cinétiques de Bradbury et al., certains auteurs utilisent le schéma de Broido-Shafizadeh directement pour la biomasse et extrapolent au bois les constantes cinétiques déterminées pour la cellulose, celle-ci représentant environ 42-47 % de sa composition massique. Néanmoins, certains auteurs ont déterminé des constantes cinétiques de pyrolyse du bois (tableau I-9) selon le schéma de pyrolyse à trois voies compétitives (figure I.15)¹⁷.

Tableau I-9 : Paramètres cinétiques de pyrolyse du bois

¹⁷ Précisons que ce schéma cinétique ne prend pas en compte le composé intermédiaire.

biomasse	k_1 (s ⁻¹)	E_{a_1} (kJ mol ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	E_{a_2} (kJ mol ⁻¹)	k_3 (s ⁻¹)	E_{a_3} (kJ mol ⁻¹)	Source
chêne	1,44 10 ⁴	88,6	4,12 10 ⁶	112,7	7,38 10 ⁵	106,5	
amandes	1,52.10 ⁷	139,2	5,85 10 ⁶	119,0	2,98 10 ³	73,1	
pin	1,11 10 ¹¹	177,0	9,28 10 ⁹	149,0	3,05 10 ⁷	125,0	
hêtre	4,38.10 ⁹	152,7	1,08 10 ⁸	148,0	3,27 10 ⁶	111,7	

A des températures supérieures à 400°C et à des temps de séjours gazeux supérieurs à 100 ms, les réactions de décomposition de la biomasse sont souvent suivies de réactions de craquage des vapeurs (voie 4). Le modèle cinétique global le plus souvent employé pour déterminer une constante de craquage considère une seule réaction des vapeurs formant des gaz (vapeur → gaz). La réaction est généralement supposée d'ordre 1.

Les paramètres cinétiques déterminés pour le bois ou ses constituants par différents auteurs sont répertoriés dans le tableau I-10.

On note sur le tableau I-10 une grande disparité sur les données publiées. Les facteurs pré-exponentiels varient entre 4,14 10³ et 3,57.10¹¹ s⁻¹ et les énergies d'activation entre 23,4 et 204 kJ mol⁻¹ même si la majorité des auteurs se situent dans une gamme comprise entre 70 et 120 kJ mol⁻¹. Cette grande variabilité¹⁸ peut être expliquée par des différences sur l'approche théorique du craquage, la nature de la biomasse, les paramètres de la pyrolyse (la nature de l'atmosphère de pyrolyse par exemple) et le type de réacteur de craquage (déconnecté ou non du réacteur de pyrolyse). Cet aspect a été traité par Baumlin mais sera également discuté dans le chapitre IV du présent travail.

Tableau I-10 : Paramètres cinétiques de craquage des vapeurs de pyrolyse de la cellulose, de la lignine et du bois

Composé	k_{04} (s ⁻¹)	E_{a_4} (kJ mol ⁻¹)	Source
Cellulose	5,0 10 ⁵	98,4	
	2,54 10 ³	54,8	
	1,09 10 ⁶	100,8	
	3,10 10 ⁶	107,5	
	3,57 10 ¹¹	204,0	
	7,90 10 ³	81,0	
Lignine	4,14 10 ³	84,7	

¹⁸ Les larges gammes que couvrent les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation résultent au final qu'à des rapports de 100 sur les constantes cinétiques de craquage. Cela est dû à l'effet de compensation entre k_0 et E_a .

Bois	$5,90 \cdot 10^7$	123,5	
	$2,4 \cdot 10^4$	79,5	
	$1,63 \cdot 10^3$	54,3	
	$1,93 \cdot 10^3$	59,0	
	$1,8 \cdot 10^5$	85,7	
	$8,4 \cdot 10^5$	86,4	
	$4,28 \cdot 10^6$	107,5	
	$9,53 \cdot 10^4$	93,3	
	$1,55 \cdot 10^5$	86,6	
	4,34	23,4	
	$2,24 \cdot 10^5$	99,4	
	$4,00 \cdot 10^4$	76,6	
	$3,08 \cdot 10^3$	66,3	
	$1,13 \cdot 10^6$	109,0	
	$1,38 \cdot 10^5$	93,4	
	$3,26 \cdot 10^4$	72,8	
$5,30 \cdot 10^3$	73,0		

1.3.2.5.2 Enthalpies de réaction

Il est possible de déterminer l'enthalpie de réaction par calcul ou par mesure expérimentale :

- par calcul, on peut arriver très rapidement à obtenir une valeur approximative (l'enthalpie de réaction standard). L'enthalpie de réaction standard est déterminée par calcul en faisant recours à la loi de Hess¹⁹.

- la mesure expérimentale, plus laborieuse, permet une détermination plus précise, qui tient notamment compte des conditions réelles de réactions. Elle est bien souvent inévitable pour les composés sur lesquels il n'est pas possible de trouver de données thermodynamiques dans les bases de données actuelles. Parmi les méthodes de détermination expérimentale de l'enthalpie de réaction, on peut citer l'analyse thermique différentielle²⁰ (ATD) ou analyse calorimétrique différentielle (ACD).

Peu de valeurs d'enthalpies des réactions de pyrolyse de la biomasse existent dans la littérature (tableau I-11).

¹⁹ L'enthalpie d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits, diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs. Les enthalpies de formation d'une molécule peuvent être déterminées par la méthode dite de Benson qui consiste à additionner les contributions enthalpiques des différents groupes fonctionnels de la molécule en question.

²⁰ L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de mesurer les variations de flux de chaleur absorbé ou libéré par un échantillon au cours d'une montée en température, par rapport à une référence inerte et sous atmosphère contrôlée.

Tableau I-11 : Enthalpies de réactions de la pyrolyse de biomasse

Composé	Réaction i	ΔH_i (kJ kg ⁻¹)	Source	
Cellulose	1	0		
		40		
	2	418		
		-20		
	3	418		
		255		
		210		
	4	-42		
	Bois	4	-50	

-Deux valeurs faibles caractérisent la voie de dégradation de la biomasse en composé intermédiaire : la réaction est soit complètement athermique ou alors faiblement endothermique.

-Deux tendances existent pour la voie 2 (CI \longrightarrow charbon) : tantôt endothermique, tantôt faiblement exothermique. Toutefois, le caractère endothermique est celui qui est le plus souvent pris en compte par de nombreux auteurs.

-La voie 3 est considérée comme fortement endothermique. La valeur la plus utilisée reste celle de Mok et al.

-Le craquage thermique des vapeurs de pyrolyse est un phénomène exothermique. Deux valeurs existent dans la littérature à ce jour une pour la cellulose et une pour le bois.

I.4 Le réacteur cyclone

Le cyclone est le plus représentatif des équipements Vortex et est bien connu et largement utilisé comme séparateur gaz-solide. En revanche, il l'a été beaucoup moins comme réacteur gaz-solide jusqu'à ces dernières années.

I.4.1 Le cyclone séparateur - principes

Le premier brevet pour l'utilisation du cyclone comme séparateur gaz-solide a été déposé en 1886 par un américain dénommé Morse . Depuis, son utilisation n'a cessé d'augmenter dans de nombreux procédés industriels pour débarrasser les gaz des impuretés solides qu'ils contiennent. Sa large utilisation peut être expliquée par les nombreux avantages qu'il offre :

- une géométrie et un fonctionnement souples et très simples (sans pièce mobile)
- une efficacité de séparation très élevée (jusqu'à quelques microns de diamètre de particules).
- un entretien relativement facile.
- de faibles pertes de charge (économique)
- de larges conditions de travail (jusqu'à des températures de plus de 1200 K et des pressions de 0,01 à 100 bars).

Le cyclone est un séparateur mécanique qui agit par la mise en rotation rapide d'un courant gazeux chargé de particules entrant, générant un champ de force centrifuge dont l'effet est de plaquer les particules sur la paroi de l'appareil. Les particules solides glissent

vers le bas du cyclone où elles sont collectées en sortie, alors que le courant gazeux dépoussiéré remonte de manière axiale vers la sortie située au sommet. Classiquement, le cyclone se compose d'un cône surmonté d'un cylindre, avec une entrée tangentielle et deux sorties axiales à la tête et à la base. Toutefois, cette géométrie peut varier selon les applications même si des côtes standard ont été définies. L'annexe 1 reprend ces aspects. La figure I-18 représente le principe du cyclone.

De nombreuses études ont été dédiées au cyclone séparateur pour une meilleure maîtrise et de meilleures performances. Ces études portent sur l'efficacité de séparation (diamètre de coupure), la perte de charge ou encore l'aérodynamique et les transferts de chaleur. Ces publications relatent des travaux empiriques, semi-empiriques ou encore complètement théoriques. La tendance actuelle utilise de nouvelles techniques tel que le CFD (Computational Fluid Dynamics) pour étudier les trajectoires des particules et les champs de vitesse des gaz. Les définitions de notions de diamètre de coupure et de perte de charge sont présentées dans l'annexe 1.

Ces travaux montrent que les performances d'un cyclone séparateur dépendent :

- des caractéristiques du solide : masse volumique, teneur dans le gaz et dimensions des particules.
- de la géométrie de l'appareil : configuration de l'entrée et de la sortie, dimensions des parties cylindrique et conique (longueur du vortex naturel) et diamètre du cyclone.
- de la vitesse d'entrée du mélange gaz-solide.
- de l'hydrodynamique du gaz et des particules solides.

Il existe actuellement des logiciels commerciaux qui permettent le dimensionnement optimal d'un cyclone séparateur pour une efficacité donnée ou de prédire les performances pour une géométrie donnée.

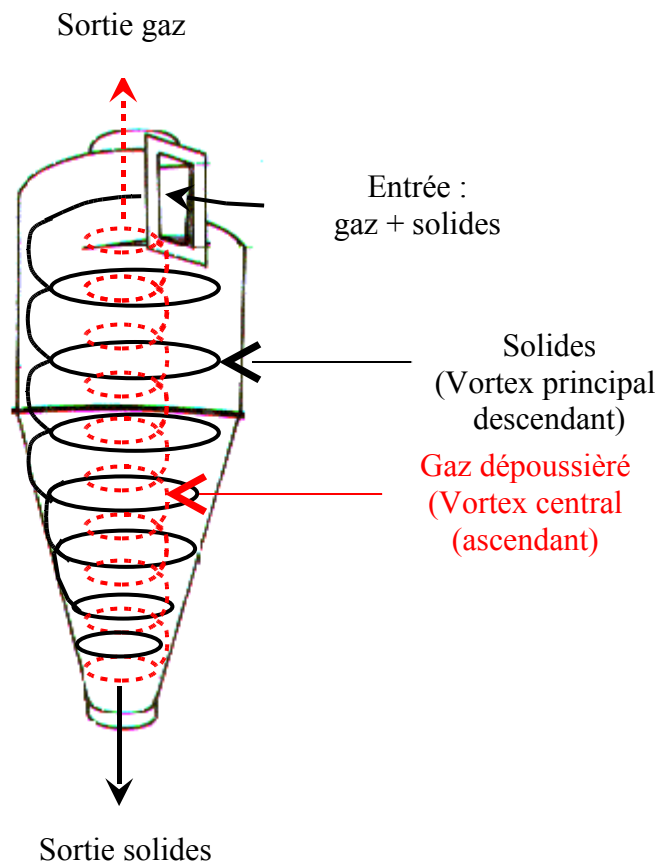


Figure I-18 : Schéma de principe du cyclone séparateur (Type Swift à entrée tangentielle)²¹

I.4.2 Le cyclone réacteur

En dehors de sa fonction conventionnelle de séparation, l'utilisation du cyclone s'est étendue à la mise en œuvre de réactions chimiques. Le cyclone, chauffé à ses parois, a d'excellentes efficacités pour les transferts thermiques entre les particules solides et la paroi. Parmi les études pionnières sur le transfert de chaleur entre les parois d'un cyclone et le gaz et/ou les solides en suspension dans le gaz, on peut citer celle de Szekely et al. en 1966. Kang et al. se sont ensuite penchés sur l'étude des caractéristiques hydrodynamiques d'un réacteur cyclone. Mais les premiers travaux destinés à la définition des lois de fonctionnement du cyclone en tant que réacteur chimique ont été ceux de Lédé et al.. Ces études restent les plus complètes à ce jour. Par une démarche globale faisant appel aux concepts propres du génie chimique, les auteurs ont effectué une étude systématique des propriétés intrinsèques du cyclone réacteur. Diverses règles de fonctionnement ainsi que des lois d'extrapolation ont ainsi pu être proposées pour un très large éventail de conditions expérimentales : débit et nature du gaz, température de paroi, taille et nature des particules (annexe 2). Elles ont concerné la représentation de l'hydrodynamique des phases gazeuse et solide ainsi que l'efficacité des transferts de chaleur gaz/paroi, solide/paroi et solide /gaz, et des transferts de matière gaz/paroi en présence et en l'absence de particules solides.

I.4.2.1 Propriétés du cyclone réacteur

Nous présenterons dans cette partie les propriétés liées à l'hydrodynamique du gaz et du solide et aux transferts de chaleur et de matière, propriétés issues des travaux de Lédé et al. . Une présentation détaillée des lois de fonctionnement est faite dans l'annexe 2.

I.4.2.1.1 Hydrodynamique

L'étude de l'hydrodynamique des phases gazeuse et solide a permis d'établir des modèles globaux d'écoulement du gaz et du solide.

- L'hydrodynamique de la phase solide est très proche de celle d'un écoulement piston.
- L'hydrodynamique du gaz est très différente de celle du solide : elle est représentée par une zone piston (42% du volume du cyclone), suivie d'une zone agitée plus ou moins court-circuitée. Cette hydrodynamique bien particulière au cyclone est contraire à celle d'un lit fluidisé où l'écoulement du gaz est plutôt de type piston tandis que celui du solide est agité. Ceci laisse espérer une très bonne sélectivité pour la phase solide.
- Une loi générale sur le calcul du temps de séjour moyen des particules solides t_s est proposée : il est quasiment proportionnel au nombre de Reynolds d'entrée Re_0 (reposant sur le débit de gaz vecteur), à un terme du temps de chute libre t_∞ près (variation linéaire en fonction de Re_0 . Il ressort de cette loi que le temps de séjour du solide augmente lorsque le temps de passage du gaz diminue (le débit de gaz vecteur augmente) et inversement. Ce résultat montre que les particules solides ne sont pas des traceurs du gaz dans un réacteur cyclone.

I.4.2.1.2 Transferts de chaleur et matière

La mesure de l'efficacité du transfert de chaleur a permis de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu.

²¹ Source : <http://aerosols.aes.ufl.edu>

- Les particules s'échauffent essentiellement par contact avec les parois chaudes du réacteur.
- L'efficacité du transfert de chaleur gaz/paroi diminue lorsque la charge en solides augmente.
- La phase gazeuse ne participe que très peu au bilan thermique global : l'essentiel de la chaleur échangée est emportée par les particules solides.
- Les coefficients de transfert gaz/paroi et solide/paroi sont obtenus à l'aide de corrélations empiriques très générales valables sur des domaines de conditions opératoires très vastes.
- Les transferts de matière gaz/solide ne sont guère efficaces.

I.4.2.2 Applications possibles pour le cyclone réacteur

De faibles temps de séjour des particules avec une grande capacité de traitement, une grande efficacité des transferts de chaleur solide/paroi, une séparation très efficace des phases gazeuse et solide au sein du réacteur et en sortie et un écoulement piston des particules solides quelle que soit leur concentration, telles sont les caractéristiques qui font du cyclone un réacteur de choix pour la mise en œuvre de réactions thermochimiques rapides de solides.

Cette place de choix est appuyée par ses *propriétés multifonctionnelles*, dans le sens où le cyclone permet de réaliser simultanément dans une même enceinte compacte plusieurs fonctions :

- Chauffage et réaction des particules solides en des temps très courts (≤ 1 seconde).
- Réactions secondaires ou trempe des fluides produits lors de la décomposition des solides selon la température du gaz.
- Séparation des phases solide et gazeuse en sortie du réacteur.

Dans les procédés classiques, ces opérations nécessitent plusieurs sections différentes en série.

L'utilisation du cyclone en tant que réacteur chimique a trouvé de nombreuses applications dans des procédés divers et variés:

- Combustion, pyrolyse et gazéification du charbon .
- Réaction de sublimation .
- Synthèse de produits organiques par pyrolyse .
- Décomposition thermique de produits inorganiques et éventuel craquage thermique des vapeurs produits .
- Pyrolyse et gazéification de la biomasse .

Cette dernière application, et plus particulièrement la pyrolyse rapide de biomasse, est celle qui nous intéresse dans ce travail.

I.4.3 Pyrolyse rapide de la biomasse en réacteur cyclone

Les essais pionniers de mise en œuvre de la pyrolyse rapide de biomasse dans un réacteur cyclone ont été les travaux menés au Solar Energy Research Institute aux USA et ceux du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à Nancy au début des années 1980 . Ces études ont été réalisées dans un contexte de recherche prospective sur l'utilisation d'énergies de substitution aux énergies fossiles, à une époque où les coûts d'approvisionnement en produits pétroliers étaient devenus élevés.

Ces travaux, menés à l'échelle laboratoire, ont permis de prouver l'intérêt et la faisabilité de la pyrolyse rapide du bois dans un réacteur cyclone, au vu des avantages potentiels qu'offrait ce dernier:

- Le contact plus ou moins direct entre les particules de biomasse et les parois du cyclone, ainsi que leur mouvement relatif laissent supposer l'occurrence d'une pyrolyse ablative. Il serait donc possible d'avoir accès aux produits primaires de la réaction (liquides) en minimisant la production de charbon.
- L'écoulement des particules de biomasse, proche d'un piston, permettrait une bonne sélectivité des produits de réaction et une conversion élevée.
- Le cyclone étant lui même un séparateur, il n'est nul besoin d'en placer un autre à la sortie du réacteur (comme c'est le cas dans la plupart des autres procédés de pyrolyse rapide). Cela a pour principal avantage, outre la réduction du coût de l'installation, de réduire le temps de séjour des vapeurs ainsi que leur temps de contact avec le charbon chaud et éviter les éventuelles réactions de craquages secondaires.
- Ces réactions secondaires peuvent être contrôlées grâce à une bonne connaissance des hydrodynamiques respectives des phases solide et gazeuse. Un temps de séjour important du solide est obtenu dans des conditions de temps de séjour très court du fluide vecteur : conditions favorables à une conversion totale du solide tout en minimisant les réactions secondaires (trempe efficace). A l'inverse, à un temps de séjour court des particules solides (avec risque de ne pas atteindre une conversion totale) correspond un temps de séjour long du gaz, ce qui favorise plutôt les réactions secondaires de craquage des vapeurs en gaz incondensables.

Trois grandes études ont été menées sur le réacteur cyclone au LSGC à Nancy. Nous rapportons ici les principales conclusions qui en sont issues.

La première a été effectuée dans un cyclone d'un diamètre de $4 \cdot 10^{-2}$ m, avec des températures de paroi variant entre 1080 et 1200 K et un temps de passage des gaz entre 0,04 et 0,2 s, avec l'ultime objectif de produire du gaz :

- Les bilans de matière bouclent à près de 100% sur toutes les expériences réalisées.
- Le rendement en charbon est faible et sensiblement constant (environ 5%) avec des valeurs extrêmes de l'ordre de 3% pour les plus hautes températures.
- La fraction de gaz augmente avec le temps de passage des gaz et la température de paroi alors que celle des liquides varie inversement. Les taux de gazéification atteignent des valeurs supérieures à 90% sous vapeur d'eau et à 95% avec le recyclage des gaz (la fraction recyclée est alors utilisée pour transporter les particules de biomasse à l'entrée du réacteur).
- Les gaz produits sont intéressants avec des fractions conséquentes en CO et H₂ (environ 70% pour la somme des deux) et un PCS élevé (entre 13 500 et 19 900 kJ Nm⁻³) et supérieur à celui généralement obtenu dans les procédés classiques de gazéification à l'air (4000 - 6000 kJ Nm⁻³) et en gazéification à l'oxygène (12 000 kJ Nm⁻³).

L'étude suivante a été réalisée avec un cyclone plus petit ($2,8 \cdot 10^{-2}$ m de diamètre) chauffé au foyer du four solaire de 6 kW d'Odeillo . Les expériences ont été menées sur une gamme de température de paroi plus large que celle de la première étude (entre 893 et 1330 K), par contre le temps de passage des gaz est resté constant à une valeur de 0,08 s :

- Les bilans de matière bouclent toujours aussi bien (100% en moyenne).
- La fraction de charbon produit est également relativement constante avec une valeur moyenne de 4%.

-Les forts taux de gazéification sont confirmés à hautes températures de paroi. En outre, il apparaît que les fractions de gaz et de liquides produits sont sensibles aux variations de température. Aux faibles températures de paroi le taux de gazéification semble être défavorisé au profit de la production de liquides. Ce dernier résultat semble confirmer la production de gaz de pyrolyse par craquage thermique des vapeurs.

La troisième étude beaucoup plus récente a été inspirée par ces derniers résultats avec comme objectif de tester le réacteur cyclone pour la production de forts rendements de liquides. Les expériences ont été menées dans un cyclone encore plus grand (6 10^{-2} m de diamètre) chauffé à ses parois par induction. Les conditions opératoires sont plus larges : températures de paroi de 820 à 1220 K et temps de passage des gaz de 0,46 à 1,86 s :

-Les bilans de matières bouclent de façon très satisfaisante.

-La distribution des produits (gaz et liquides) varie de manière significative par simple modification de la température de paroi. On peut orienter la réaction vers la pyroliquéfaction à basses températures (rendements maximums en liquides de 75%) ou bien vers la pyro-gazéification à hautes températures (rendements maximum en gaz de 85%).

Il apparaît donc que le réacteur cyclone est contrôlable à volonté afin de favoriser la production de gaz ou de liquides (propriétés multiusages associées à ses propriétés multifonctionnelles).

I.5 But de l'étude

Le travail bibliographique a démontré que la pyrolyse rapide est souvent perçue comme un procédé exclusivement réservé à la production de bio-oils. Pourtant, à partir des nombreux schémas réactionnels décrits dans la littérature, il apparaît que le procédé de pyrolyse rapide peut être orienté vers la production de liquides ou de gaz selon certaines conditions.

Dans ce contexte, les propriétés multifonctionnelles et multiusages du réacteur cyclone ont été mises à profit pour démontrer la possibilité de réaliser les deux principales voies de valorisation de la biomasse (liquides ou gaz) dans un réacteur unique par le simple changement des conditions opératoires. Il a ainsi été démontré que le réacteur cyclone peut fonctionner en pyrogazéification (production de gaz) pour les hautes températures de paroi ou en pyroliquéfaction (production de liquides) aux basses températures. Sachant que la proportion de gaz et de liquides est en grande partie déterminée par les conditions de température et de temps de séjour en phase gazeuse (qui régissent l'avancement des réactions secondaires de craquage), un des objectifs de ce travail de thèse est l'étude des autres paramètres opératoires tels que le débit de gaz vecteur, le débit et la granulométrie des particules de biomasse. On devrait alors pouvoir dégager les conditions optimales de fonctionnement du réacteur cyclone selon la sélectivité désirée.

La maîtrise du fonctionnement d'un réacteur passe par la bonne connaissance des phénomènes réactionnels qui y prennent place. Dans le cas de la pyrolyse rapide, il s'agit de

réactions de dégradation primaire en phase solide suivies de réactions secondaires plus ou moins avancées de craquage thermique en phase gazeuse. Il est ressorti de l'étude bibliographique que malgré les nombreux modèles réactionnels établis, il a été admis des constantes cinétiques de dégradation primaire, du moins pour la cellulose. En revanche il existe une multitude de constantes cinétiques de craquage thermique des vapeurs de pyrolyse (de cellulose et de bois), souvent déterminée dans des conditions expérimentales très différentes et difficilement extrapolables et comparables à d'autres cas. L'hydrodynamique spécifique du réacteur cyclone permet de dissocier parfaitement les phases solide et gazeuse. Un autre objectif de ce travail est ainsi de développer, à partir de la cellulose, un modèle général associant les lois d'extrapolation du réacteur à un schéma de consommation des particules et de craquage thermique des vapeurs, et de le généraliser au bois par la suite. Il devrait permettre de représenter le fonctionnement du réacteur cyclone en pyrolyse rapide en vue de l'établissement d'éventuelles lois d'extrapolation.

II

<p style="text-align: center;">CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTAUX</p>

II.1 La biomasse

II.1.1 Types de biomasse utilisée

Trois types de biomasse ont servi à la réalisation des expériences de pyrolyse. Il s'agit de particules de bois, de cellulose et de lignine.

II.1.1.1 Le bois

Les particules de bois sont issues du broyage²² de granulés de bois communément appelés pellets. Les granulés de bois sont fabriqués par compactage de sciures de bois (issues des industries de transformation du bois) sans aucun agent de liaison. Ils sont disponibles dans le commerce et sont largement utilisés pour le chauffage résidentiel et dans les petites chaufferies collectives. Les granulés utilisés dans cette étude²³ sont constitués d'un mélange de sciures de hêtre et de chêne. Ils se présentent sous forme de cylindres de 6 mm de diamètre et de 2 à 5 cm de longueur.

II.1.1.2 La cellulose

Les particules de cellulose sont obtenues à partir de poudre de cellulose microgranulaire (Sigma C 6413) préalablement compactées sous forme de pastilles. Les pastilles sont fabriquées à l'aide d'une presse automatique²⁴. La poudre de cellulose, ayant une granulométrie inférieure à 10 μm , est introduite dans un cylindre creux dans lequel s'insère un cylindre plein par-dessus la poudre. Un programme de compression (compression

²² Le broyage des granulés de bois s'effectue à l'aide d'un broyeur à couteaux (marque IKA Universalmühle Type M20)

²³ Marque COPOA (certifiées par la norme DIN 51731)

²⁴ Marque INSTRON series 5569

jusqu'à 20 kN puis maintien pendant 2 minutes) est ensuite appliqué sur le dispositif précédemment décrit (voir l'annexe 3). Les pastilles ainsi obtenues sont ensuite broyées manuellement dans un mortier puis passées à travers une batterie de tamis pour donner des grains de cellulose avec une granulométrie plus homogène.

II.1.1.3 La lignine

La lignine utilisée est fournie par la société Borregard Lignotech France .Elle a été extraite du bois par un procédé Kraft standard aux sulfates, d'où son nom de Lignine Kraft. Elle est sous forme de poudre contenant un taux non négligeable de résidus minéraux (25 %) et est riche en sodium et soufre. Les particules de lignine et de mélange lignine + cellulose (à différentes proportions) ont été fabriqué selon le même protocole que les particules de cellulose.

II.1.2 Classes et distributions granulométriques

Comme pour la cellulose, les particules de bois sont séparées par tamisage afin d'obtenir plusieurs classes granulométriques (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Classes granulométriques des particules de bois et de cellulose

Classes granulométriques	Bois				Cellulose, Lignine, Cellulose+lignine
	1	2	3	4	5
d_p (10^{-6} m)	180-250	250-380	380-490	490-710	250-500

Il est à noter que les valeurs indiquées sur le tableau II-1 correspondent à l'ouverture des tamis et qu'elles ne représentent pas parfaitement la granulométrie réelle des particules de biomasse du fait de leur forme en bâtonnet et de l'agglomération des très fines particules. De ce fait, on a effectué une distribution granulométrique en nombre afin d'essayer de bien rendre compte de la granulométrie réelle des particules de biomasse.

Un appareil de granulométrie à diffraction laser²⁵ a servi à déterminer les distributions granulométriques des différentes classes de particules précédemment citées. Les analyses ont été réalisées sur l'ensemble des classes granulométriques figurant sur le tableau II-1. Les échantillons utilisés sont supposés représenter de façon caractéristique l'ensemble de la distribution des particules de la classe considérée.

Les résultats pour la sciure de bois sont représentés sur les figures II-1a et II-1b, et sur la figure II-2 pour la cellulose. La fréquence relative est définie par rapport au nombre N_i de particules de classe i selon la relation .

$$f_i^N = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

Les classes i ont une largeur de $50 \cdot 10^{-6}$ m. La fréquence relative cumulée est donnée par la relation .

$$f_{p,c}^N = \sum_{i=1}^p f_i^N$$

²⁵ Marque Malvern Mastersizer

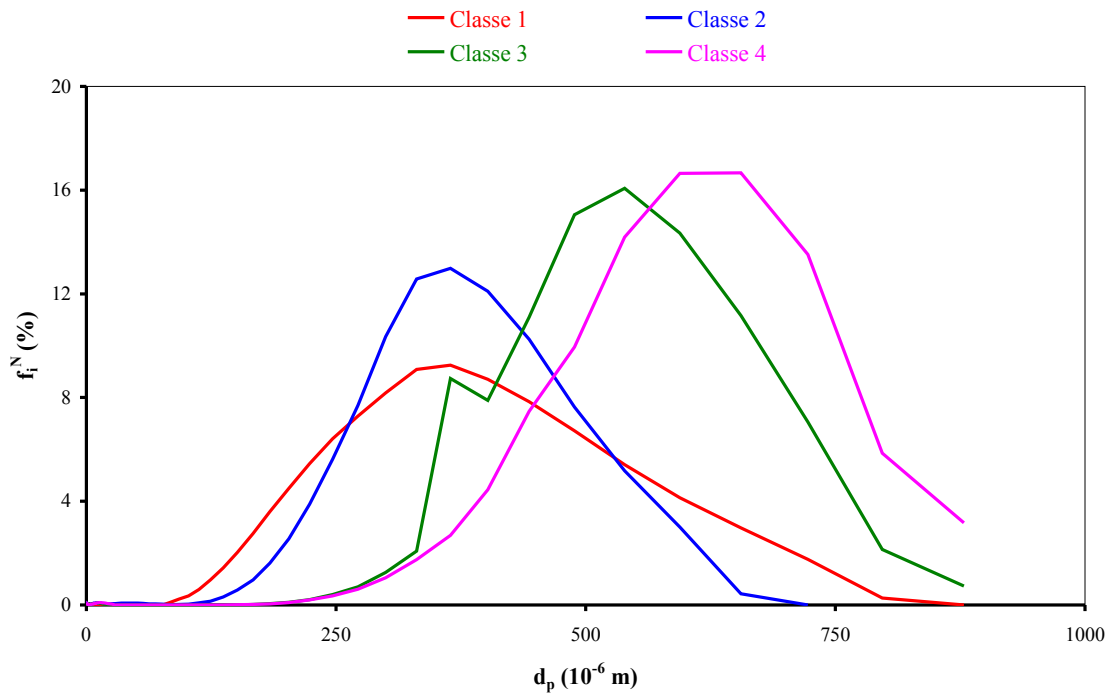


Figure II-1a : Distribution granulométrique en nombre des particules de bois

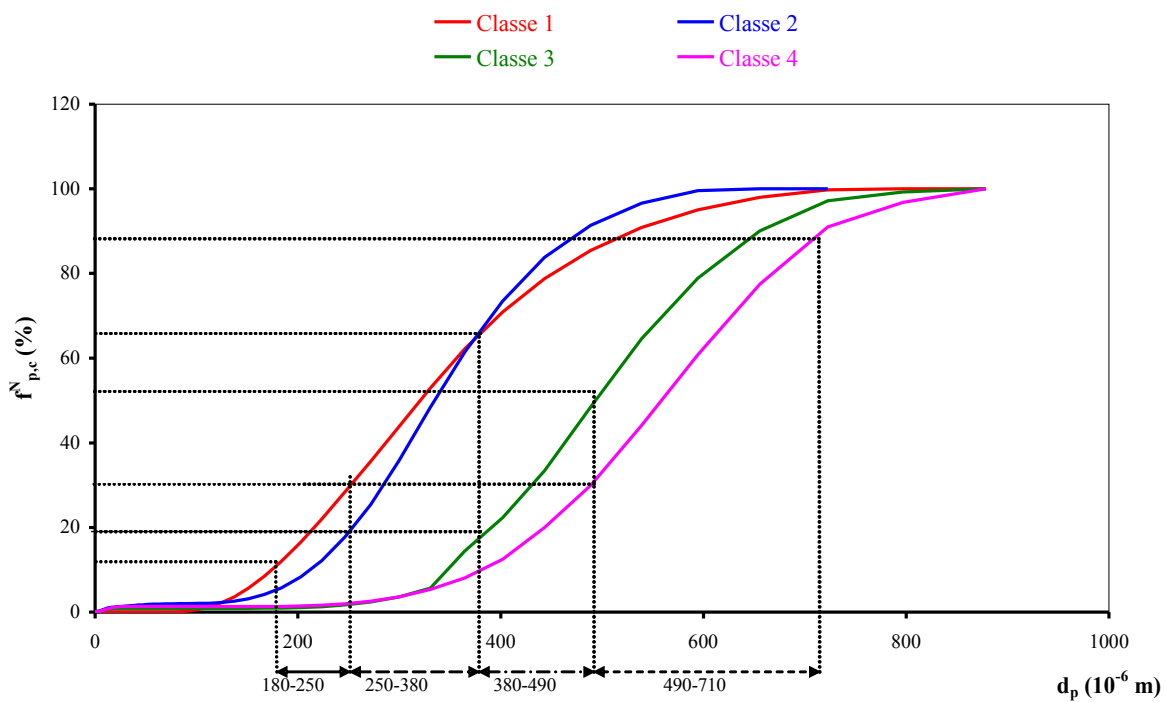


Figure II-1b : Distribution granulométrique cumulative des particules de bois.
 Comparaison avec les diamètres théoriques

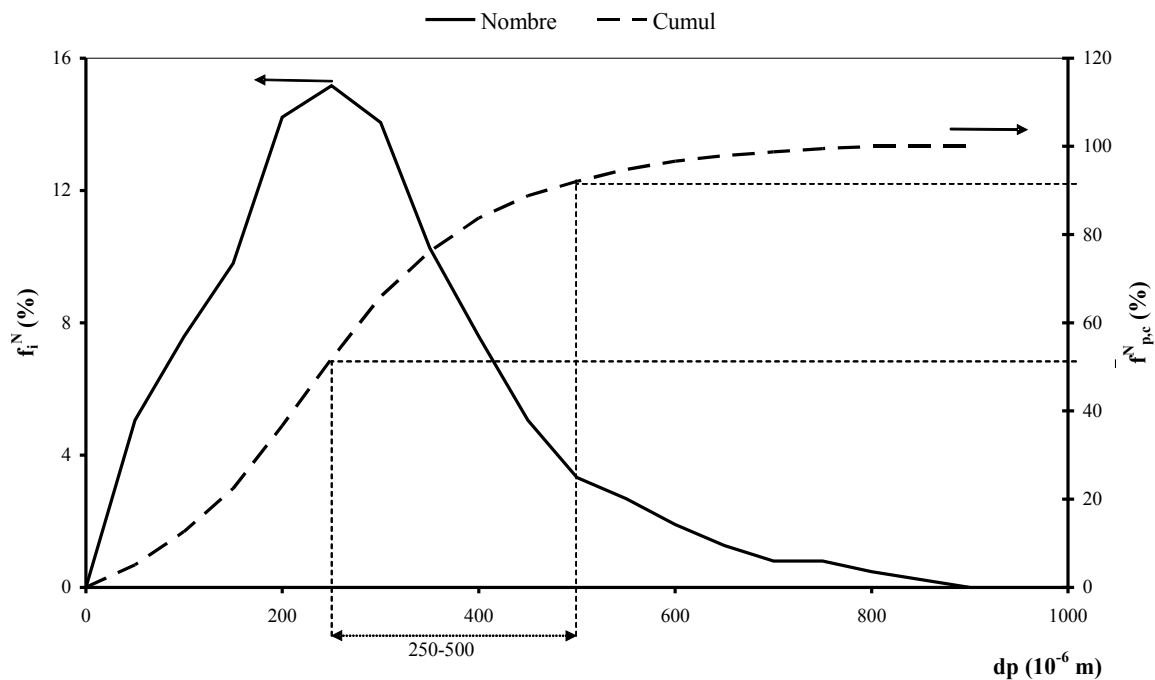


Figure II-2 : Distribution granulométrique en nombre et cumulative de la cellulose. Comparaison avec les diamètres théoriques

Pour le bois, on constate que les répartitions granulométriques dépassent largement les limites théoriquement définies par les ouvertures des tamis. Cette dispersion est plus flagrante pour la classe granulométrique n°1 (180-250 μm). La figure II-1b montre que seulement 20% des particules présentent un diamètre compris dans les limites théoriques. Cette valeur est de 45%, 30% et 60% respectivement pour les classes granulométriques de 250-380 μm , 380-490 μm et 490-710 μm . La meilleure distribution est donc obtenue pour la classe des plus grosses particules. La dispersion observée pour les autres lots peut être expliquée par la présence plus importante de particules de sphéricité imparfaite (particules plus ou moins allongées sous forme d'aiguille et qui auraient tendance à passer facilement au travers des petites mailles).

La figure II-2 montre que 40 % environ des particules de cellulose ont un diamètre compris dans la limite théorique. On constate également qu'environ 50% des particules ont un $d_p < 250 \mu\text{m}$. Même si la technique de fabrication des particules de cellulose (§ II.1.1.2) permet d'obtenir des particules de meilleure sphéricité, la répartition granulométrique n'en est pas meilleure en comparaison avec les particules de bois.

Ces résultats suggèrent l'importance de tenir compte de la répartition granulométrique des particules, aussi bien de cellulose que de bois dans la suite de ce travail.

II.1.3 Humidité des biomasses utilisées

La biomasse contient toujours une humidité résiduelle θ_{biom} . Celle-ci est déterminée pour chaque expérience en mesurant la masse d'un échantillon de biomasse avant (m_0) et après (m_r) séchage à l'étuve durant 24 heures à 110 °C. Elle est définie selon la relation .

$$\theta_{\text{biom}} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (\text{avec biom} = \text{bois, cell})$$

Nous avons déterminé les humidités résiduelles du bois et de la cellulose. Elle est de 0,08 ($\pm 0,01$) pour le bois et de 0,04 ($\pm 0,01$) pour la cellulose.

Nous avons, également, suivi la reprise d'humidité du bois pendant environ 12 h d'exposition à l'air après séchage à l'étuve. La figure II-3 représente l'évolution des masses réduites²⁶ de bois en fonction de ce temps d'exposition à l'air. On constate que cette reprise d'humidité est très rapide avec plus de 20% de l'humidité résiduelle reprise en 10 minutes. Pour s'affranchir des erreurs que peut induire cette rapide reprise d'eau, nous avons travaillé avec du bois non séché (même si l'humidité est systématiquement vérifiée sur un lot représentatif pour chaque expérience).

Le suivi de la reprise d'eau n'a pas été effectué pour la cellulose, mais nous avons adopté la même procédure opératoire que pour le bois.

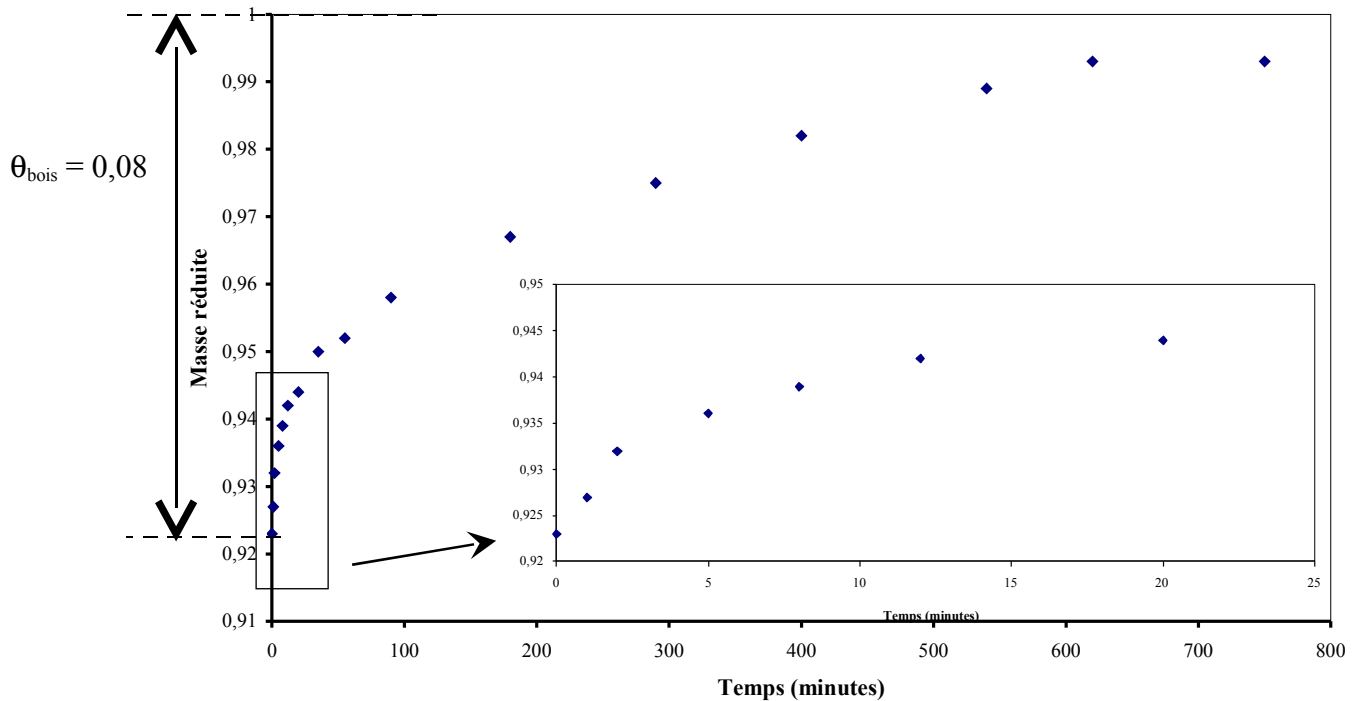


Figure II-3 : Courbe de reprise d'humidité du bois après séchage à l'étuve

²⁶ La masse réduite est la masse à un instant donné rapportée à la masse initiale de biomasse.

II.2 Montage expérimental

II.2.1 Principe général

Le principe du montage expérimental est schématisé sur la figure II-4. Globalement, il se compose d'un réacteur cyclone chauffé à ses parois, d'une section d'alimentation en biomasse transportée par un gaz vecteur en amont, et d'une partie aval servant à la récupération des produits de pyrolyse.

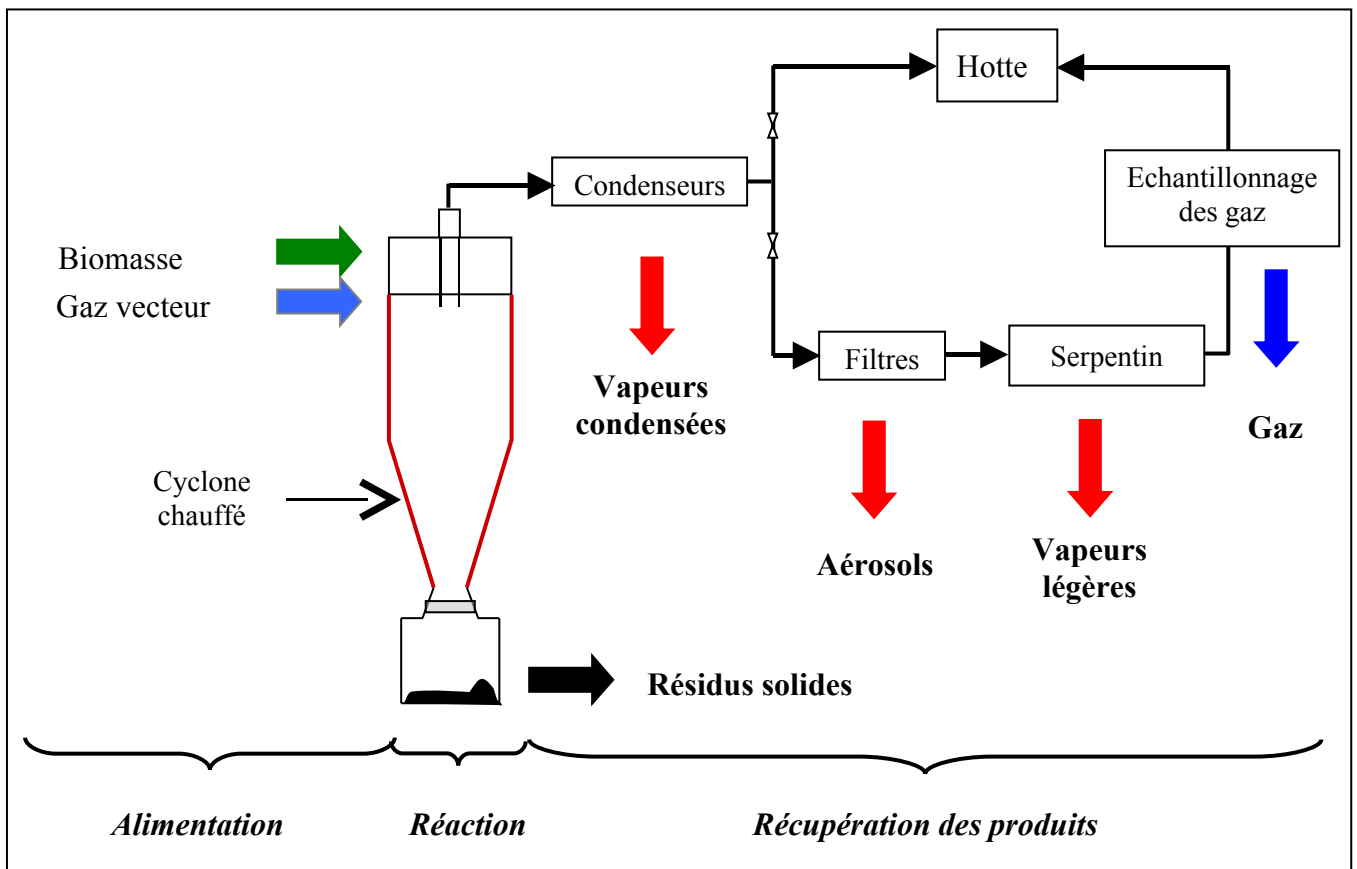


Figure II-4 : Schéma de principe des expériences de pyrolyse

Un débit de biomasse est délivré par une vis sans fin à partir d'une trémie de réserve. A la sortie de la vis, les particules solides sont transportées de manière pneumatique à l'aide d'un débit de gaz vecteur vers l'intérieur du réacteur cyclone. Après leur entrée, les particules de biomasse réagissent au contact des parois chaudes du cyclone. La réaction de pyrolyse qui se produit ainsi donne lieu à des résidus solides et des produits volatils. Les résidus solides (charbon, composé intermédiaire et particules de biomasse non converties) sont séparés et récupérés au bas du cyclone dans un collecteur. Les produits volatils (vapeurs et gaz incondensables) sont entraînés par le gaz vecteur et sortent en haut du réacteur. Ces produits gazeux traversent une série d'échangeurs à eau à contrecourant à température ambiante où sont condensées les vapeurs. Les condensats ainsi formés sont collectés dans un pot placé à la sortie du troisième condenseur. Une dérivation placée après les condenseurs et composée d'un filtre en laine de verre suivi d'un serpentín en verre plongé dans de la saumure à -15°C , permet respectivement de piéger les aérosols puis de capter les vapeurs résiduelles. Cette dérivation comprend également un système d'échantillonnage des gaz en vue de leurs analyses par chromatographie. Une fois épuré, le reste des gaz est dirigé vers la hotte.

La récupération de l'ensemble des produits de pyrolyse permet d'effectuer des analyses et surtout d'établir des bilans de matière complets.

II.2.2 Le réacteur cyclone

Le réacteur utilisé a été dimensionné et conçu lors de travaux antérieurs .

II.2.2.1 Méthode de chauffage

Le choix de la méthode de chauffage des parois du réacteur a été effectué préalablement au dimensionnement. L'induction a été adoptée, principalement en raison de sa simplicité de mise en œuvre à l'échelle laboratoire et sa souplesse d'utilisation (mise en conditions thermiques très rapide). Le four à induction est composé d'un générateur apériodique²⁷ haute fréquence (200 kHz) alimentant une bobine inductrice en cuivre fixée à un boîtier auxiliaire. L'inducteur est parcouru par un courant d'eau de refroidissement et entoure le réacteur cyclone qui constitue la charge conductrice à chauffer. Le générateur a une puissance utile maximale de 12 kW qui permet d'atteindre jusqu'à 1200 K de température de paroi en 5 à 10 minutes. Les détails sur le principe de l'induction, les caractéristiques de l'inducteur et la description du four à induction utilisé sont rassemblés dans l'annexe 4.

II.2.2.2 Dimensionnement

Les calculs de dimensionnement ont été réalisés à l'aide des lois de fonctionnement du réacteur cyclone et des mécanismes de décomposition de la biomasse. Ce dimensionnement a été effectué lors de travaux antérieurs auxquels le lecteur pourra se reporter pour plus de détails. Nous présentons ici un résumé de ces calculs (voir Annexe 5).

La géométrie de base du cyclone choisie est de type *Lapple* (Annexe 1). Ce choix a été motivé par le fait que toutes les lois de fonctionnement générales du réacteur cyclone (corrélations décrivant l'hydrodynamique et les transferts de chaleur) ont été établies à partir d'expériences réalisées sur des cyclones du même type . Ces lois sont rassemblées dans l'annexe 2.

Le dimensionnement a principalement consisté à déterminer le diamètre D_c du réacteur cyclone, les autres cotes lui étant proportionnelles. Pour ce faire, les critères suivants ont été pris en compte :

²⁷ Marque : CELES

-La capacité de traitement maximum du réacteur : une corrélation établie à partir d'expériences antérieures exprime le débit maximal de biomasse $Q_{\text{biom,max}}$ susceptible d'être pyrolysé (à haute température) en fonction de la surface latérale du cyclone S_c (relation).

$$\frac{Q_{\text{biom,max}}}{S_c} = 9 \cdot 10^{-3} \quad (\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

Dans le cas du cyclone de type Lapple, on obtient alors la relation

$$\frac{Q_{\text{biom,max}}}{D_c^2} = 9,3 \cdot 10^{-2} \quad (\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

avec

$$S_c = 10,28 D_c^2 \quad (\text{Annexe 1})$$

-La consommation totale de gaz vecteur : l'alimentation en gaz vecteur est assurée par un équipement de laboratoire en l'occurrence une bouteille de gaz de 200 bars. Une limite indicative du débit maximal Q_{bout} délivré par la bouteille a été fixée par rapport à la consommation totale d'une bouteille de gaz en une heure d'expérience. En choisissant l'azote comme gaz vecteur, cette limite équivaut à $9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ TPN, soit :

$$Q_{\text{bout}} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$$

-La limite de transport pneumatique des particules : le débit de gaz vecteur délivré en alimentation Q_{gv} doit être compris entre le débit de gaz minimum nécessaire au transport pneumatique des particules Q_{pneum} et le débit maximal de gaz vecteur Q_{bout} , soit sous forme adimensionnelle

$$\text{Re}_{0,\text{pneum}} < \text{Re}_0 < \text{Re}_{0,\text{bout}}$$

Re_0 est le nombre de Reynolds calculé selon les conditions d'entrée du réacteur. Il représente très bien le débit total de gaz vecteur et est défini selon la relation .

$$\text{Re}_0 = \frac{4Q_{\text{gv}}}{\pi d_{0\mu_{\text{gv},0}}}$$

-La puissance de chauffage disponible P_{max} : la puissance maximale disponible au four à induction P_{max} doit pouvoir couvrir la puissance nécessaire au chauffage et à la réaction des particules de biomasse (P_{biom}), celle nécessaire à la vaporisation et au surchauffage de l'eau contenue dans la biomasse ($P_{\text{H}_2\text{O}}$), celle nécessaire au chauffage du gaz vecteur (P_{gv}) et enfin celle perdue par rayonnement (P_{ray}).

$$P_{\text{biom}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{gv}} + P_{\text{ray}} \leq P_{\text{max}}$$

-La conversion totale de la biomasse : elle n'est réalisable que si le temps de séjour des particules de biomasse dans le réacteur cyclone est supérieur à leur durée théorique de consommation :

$$t_s \geq t_r + t_{\text{ch}}$$

avec t_{ch} : temps de chauffage d'une particule de $T_0 = 300 \text{ K}$ à $T_R = 740 \text{ K}$

t_s : temps de séjour de la particule dans le réacteur cyclone

t_r : temps de réaction d'une particule à T_R .

En première approximation, un modèle basé sur des hypothèses très simples combiné aux lois de fonctionnement du réacteur cyclone permet de déterminer t_{ch} et t_r . Les calculs sont détaillés dans la référence .

Les calculs ont conduit à la définition d'un domaine de fonctionnement à partir de la représentation de conditions prévisionnelles de pyrolyse en fonction des paramètres opératoires tels que la température de paroi T_p , la granulométrie des particules de biomasse d_p et le nombre de Reynolds Re_0 défini dans les conditions d'entrée du réacteur (température et dimension caractéristique), et ce pour plusieurs dimensions de cyclone (Annexe 5).

Au final le choix s'est porté sur un réacteur avec un diamètre D_c de $6 \cdot 10^{-2}$ m offrant une plus large zone de fonctionnement . Toutefois, une légère modification géométrique par rapport aux proportions standards fut nécessaire pour élargir les conditions de fonctionnement en palliant les contraintes $Re_{0,pneum}$ et $Re_{0,bout}$. Ainsi, la section d'entrée du réacteur a été réduite de telle façon que le diamètre hydraulique soit $d_0 = D_c/8$ (au lieu de $d_0 = D_c/3$ dans les proportions standards des cyclone de type *Lapple* - voir Annexe 1).

II.2.2.3 Description du réacteur cyclone

Le réacteur cyclone a également été conçu lors des travaux antérieurs , par le service « Atelier » du laboratoire. Il est construit en acier inoxydable réfractaire de type NS 30. Ce matériau supporte des températures jusqu'à 1373 K sans se déformer. Les calculs effectués en tenant compte du chauffage par induction ont conduit au choix d'une épaisseur de parois du cyclone de $3 \cdot 10^{-3}$ m (annexe 4). Les parois sont ainsi assez minces pour permettre une bonne homogénéité de la température sur toute l'épaisseur. Les plans du réacteur sont donnés en annexe 5.

Le cyclone est constitué de trois pièces démontables. Cela facilite la manipulation du réacteur et l'établissement des bilans matières. Ces trois parties sont :

➤ **Une tête massive** (figure II-5) où sont creusées les voies d'entrée du mélange gaz-solide et de sortie des produits gazeux. Une alimentation axiale en gaz et en solide a été préférée à l'alimentation classique gaz-solide tangentielle en raison du type de chauffage (les spires de l'inducteur sont très près des parois du cyclone, ce qui rend impossible la présence de toute pièce transversale). Toutefois, le mélange gaz-particules solides arrive dans le réacteur de façon à entreprendre une trajectoire tangentielle.

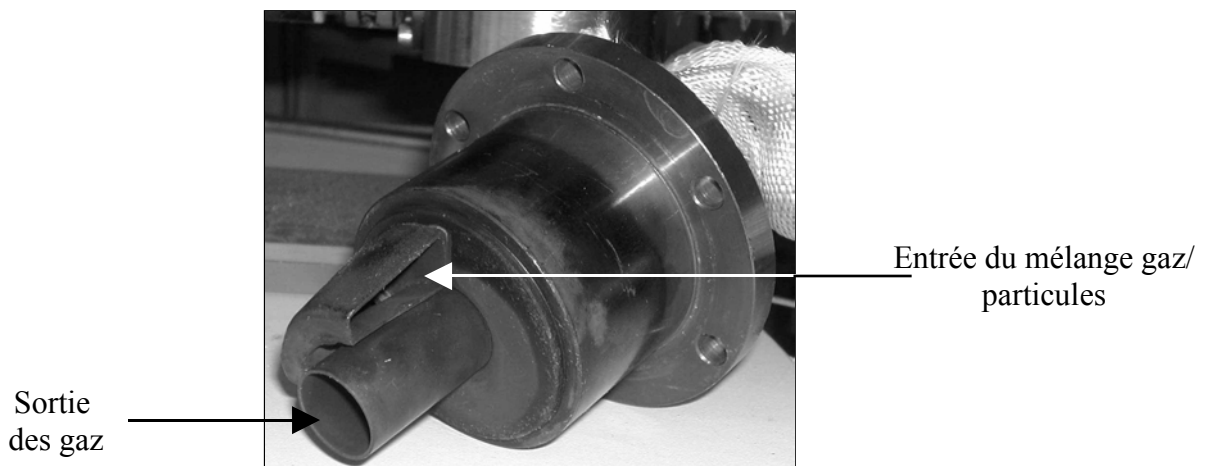


Figure II-5 : Photographie de la tête du réacteur cyclone

➤ **Un corps** constitué d'une partie cylindrique de $1,22 \cdot 10^{-1}$ m soudée sur une partie conique de $1,2 \cdot 10^{-1}$ m. Les parois ont une épaisseur de $2,1 \cdot 10^{-3}$ m. La partie cylindrique est surmontée d'un cylindre supplémentaire de $5 \cdot 10^{-2}$ m de hauteur, où vient s'encaster la tête du cyclone. La partie conique se termine par un petit cône muni d'ergots pour fixer le collecteur des résidus solides.

➤ **Un collecteur** des résidus solides d'un volume de $5 \cdot 10^{-4}$ m³ environ qui autorise 1h de fonctionnement. Il est serré à l'aide de deux poignées et l'étanchéité est assurée grâce à un joint en cuivre

La figure II-6 représente une photographie des trois pièces démontées.

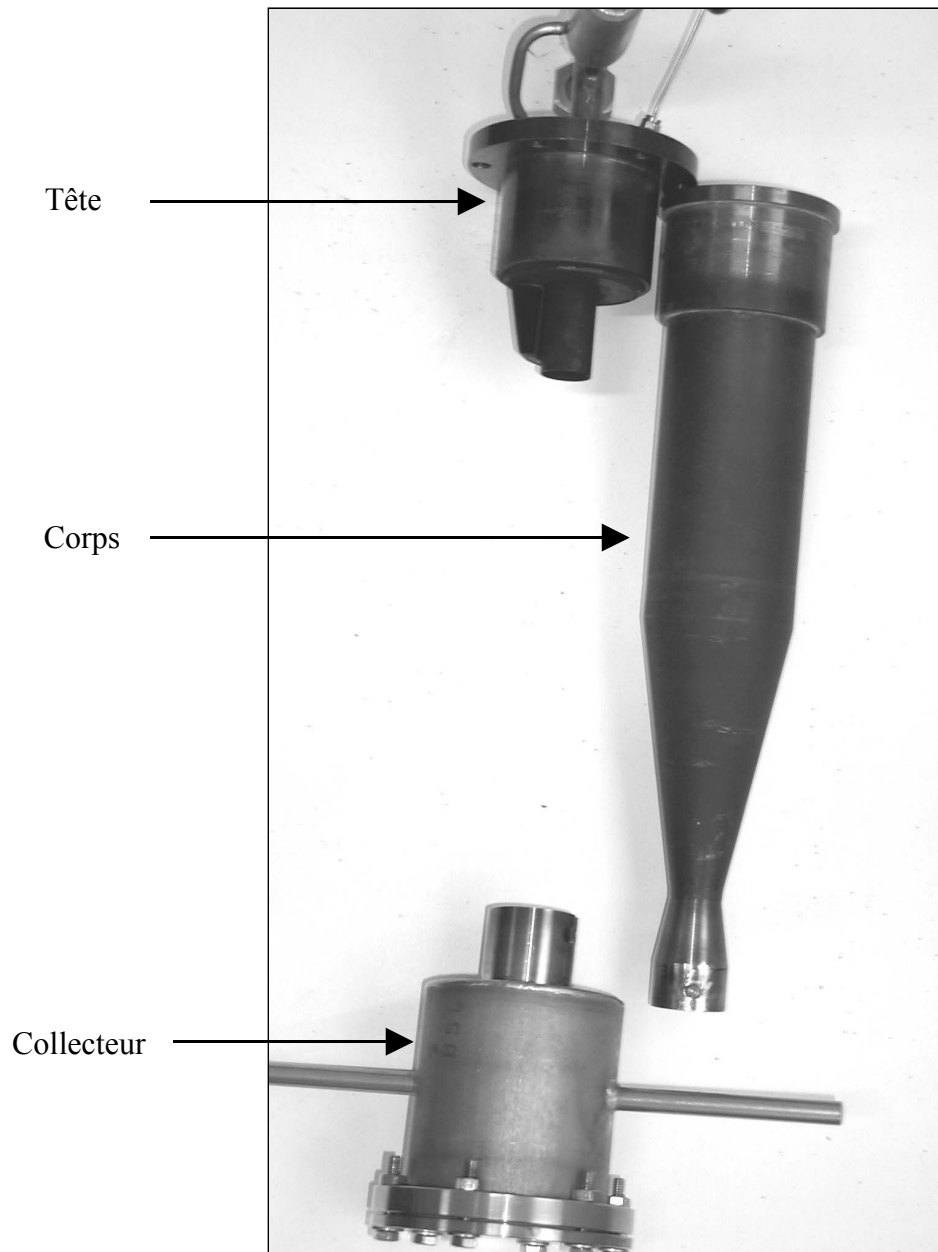


Figure II-6 : Photographie des trois parties démontées du réacteur cyclone

Les principales caractéristiques géométriques du réacteur cyclone sont rassemblées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Principales caractéristiques géométriques du cyclone

Diamètre	Diamètre hydraulique de l'entrée	Surface latérale interne	Volume interne
D_c (m)	d_0 (m)	S_c (m ²)	V_c (m ³)
$6 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$

II.2.3 Alimentation du réacteur cyclone

Le réacteur est alimenté en biomasse et en gaz vecteur.

II.2.3.1 Alimentation en biomasse

Il est bien établi que la vis sans fin est le moyen le plus simple pour assurer la distribution régulière des particules dans les procédés de traitement de solides (lorsque la différence de pression entre la réserve de particules et la canalisation de transport pneumatique est inférieure à 1 bar). Le système d'alimentation du réacteur cyclone en biomasse est ainsi composé d'une vis sans fin surmontée d'une trémie de réserve (figure II-7). L'ensemble est entièrement démontable mais étanche au gaz (milieu inerte).

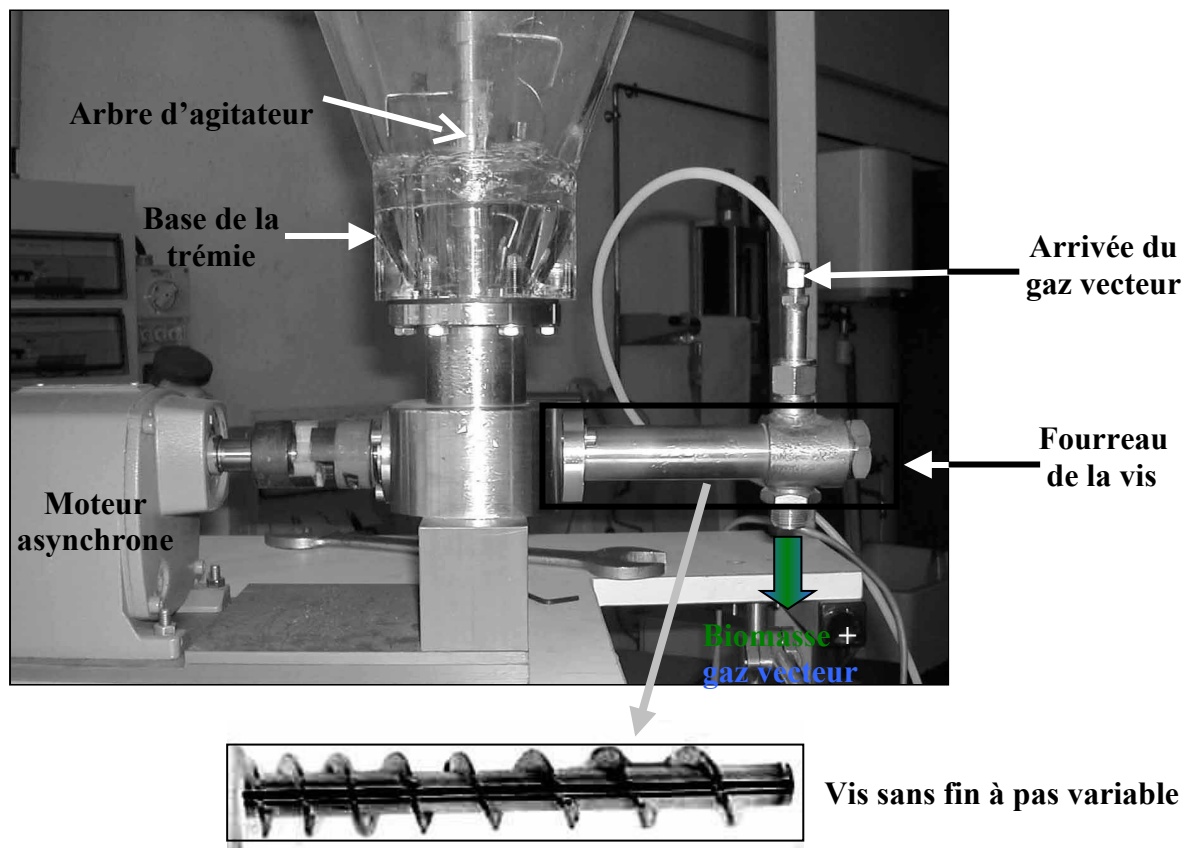


Figure II-7 : Photographie du système d'alimentation en biomasse

La trémie de réserve construite en plexiglas (ce qui permet de contrôler le niveau de la biomasse) a une contenance d'environ $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ autorisant environ 1h de fonctionnement. Elle est munie d'un agitateur constitué d'un ensemble de palettes en rotation, qui permet d'homogénéiser les particules de biomasse et de palier à la formation de voûtes. La trémie est fixée sur un socle en inox qui sert de liaison avec la vis sans fin. Ce socle est foré en forme de cône de telle sorte que le diamètre de la base de la trémie soit à peu près égal à celui de la vis. On évite ainsi l'engorgement de la vis au niveau de l'orifice de passage de la biomasse en accordant le débit de solide véhiculé par la vis à celui du débit vidangé par la trémie.

Le plan complet de la vis sans fin figure dans l'annexe 3. Une partie de la vis sans fin se trouve dans le socle tandis que l'autre partie se glisse dans un fourreau en inox démontable. La vis également construite en inox mesure $2 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ de long pour un diamètre de $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Elle est à pas croissant ($7,5$ à $20 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) pour éviter le colmatage des particules de biomasse. Sa rotation est assurée par un moteur asynchrone triphasé (vitesse de rotation de 0 à 100 tr min^{-1}). La vis sans fin entraînée par le moteur entraîne, à son tour, les particules de biomasse à travers le fourreau jusqu'à son extrémité, où elles sont alors transportées vers le réacteur cyclone par le gaz vecteur. Elle délivre ainsi un débit de biomasse plus ou moins régulier variant de $0,05$ à 2 kg h^{-1} . Des étalonnages du débit délivré en fonction de la vitesse de rotation de la vis sont rassemblés dans l'annexe 3. Le débit est déterminé par empotage, en pesant la masse de sciure sortant de la vis pour différentes durées de fonctionnement.

II.2.3.2 Alimentation en gaz vecteur

Le transport des particules de biomasse jusqu'au réacteur cyclone nécessite un gaz vecteur. Dans le respect des principes de la pyrolyse, ce gaz doit être non oxydant. Les expériences ont alors été réalisées sous azote. Toutefois, étant établi que l'ajout de vapeur d'eau avait un rôle prépondérant sur les performances de pyrogazéification du réacteur, certaines expériences ont été menées en présence de vapeur d'eau .

II.2.3.2.1 L'azote

L'azote provient d'une bouteille sous pression (200 bars) de 9 Nm^3 de volume et munie de détendeur de 6 bars à la sortie. Ce volume de gaz permet un fonctionnement continu d'au moins 1h selon les débits de travail. L'azote quittant la bouteille passe au travers d'un régulateur de débit massique²⁸ qui délivre alors un débit variant de 0 à $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (soit 0 à $6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ en débits volumiques). L'azote arrive par l'extrémité du fourreau de la vis sans fin et transporte les particules de biomasse dans le cyclone.

II.2.3.2.2 La vapeur d'eau

La vapeur d'eau est produite à partir d'un générateur de vapeur²⁹ sous une pression de 3,5 bars. Le générateur a une capacité de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ d'eau et délivre un débit massique de vapeur allant de $1,7$ à $13,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ avec une température de 380 K. La vapeur est injectée directement dans la tête du cyclone en aval de l'alimentation en biomasse, et elle est surchauffée à environ 450 K par échange de chaleur avec le gaz sortant du réacteur (figure

²⁸ Marque : Brooks/Serv'Instrumentation, Type 5851S

²⁹ Marque : Astoria type 1166B

II-8). Le mélange avec les débits de solides et d'azote ne se fait alors qu'à l'entrée du réacteur, et on évite par la même occasion les phénomènes de condensation locale de la vapeur au contact des particules solides froides. Les expériences ont été réalisées avec un débit de $2,19 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ préalablement étalonnés.

L'annexe 6 rapporte les étalonnages des débits d'azote et de vapeur d'eau.

La figure II-8 représente le schéma de principe de l'ensemble du système d'alimentation du cyclone.

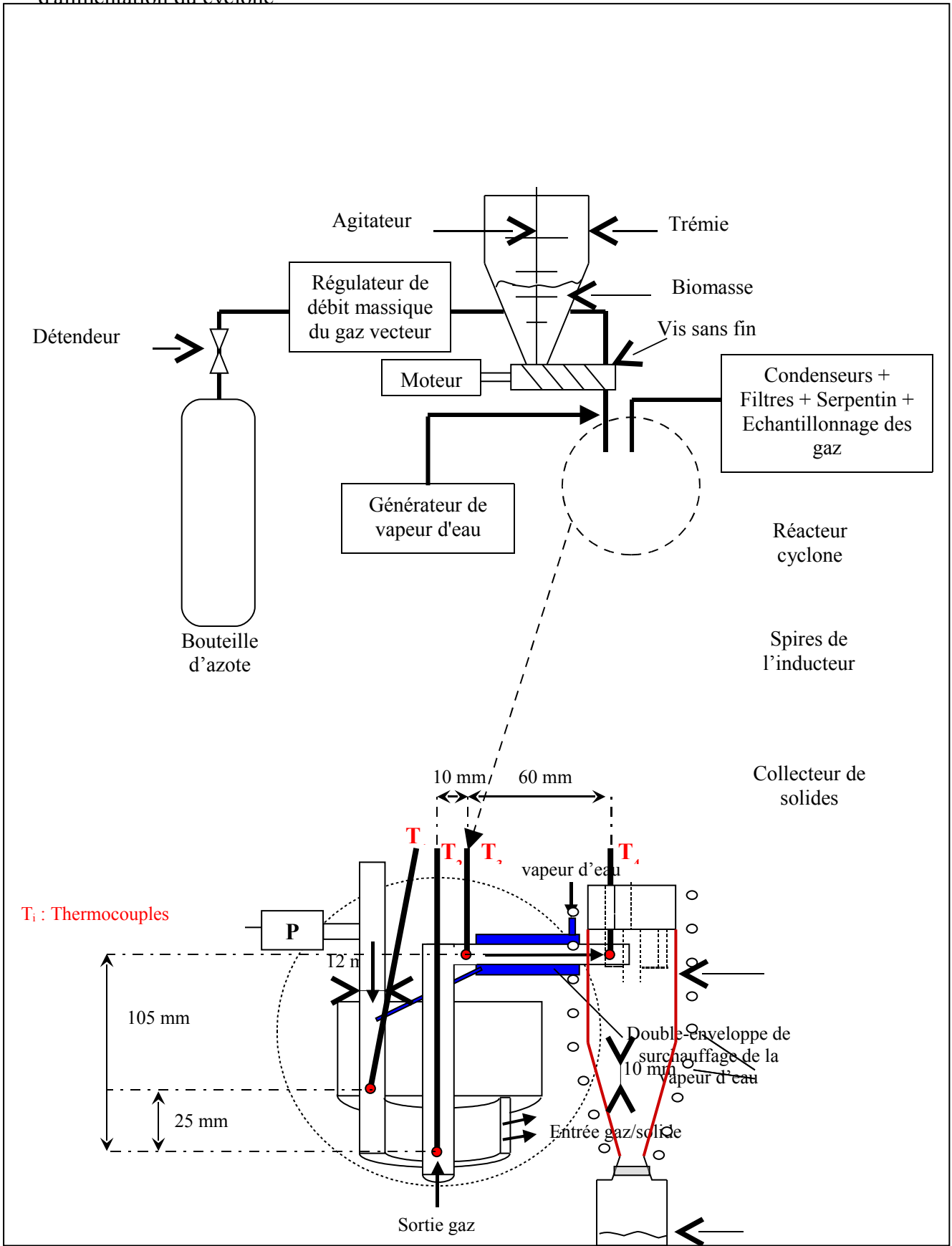


Figure II-7 : Schéma de principe du dispositif d'alimentation du réacteur cyclone

Figure II-8 : Schéma de principe du dispositif d'alimentation du réacteur cyclone

II.2.4 Récupération et piégeage des produits de pyrolyse

La récupération des produits de pyrolyse s'effectue en vue de les analyser et d'établir des bilans matière. Les résidus solides sont collectés à la base du cyclone tandis que le reste des produits est récupéré sur la partie aval du montage :

- Par condensation des vapeurs lourdes à l'aide d'une batterie d'échangeurs à température ambiante.
- Par piégeage des aérosols à travers un filtre.
- Par condensation des vapeurs légères à l'aide d'un serpentin à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Par échantillonnage des gaz refroidis.

II.2.4.1 Collecte des résidus solides

Les résidus solides ont une composition différente selon le type de biomasse : pour la cellulose, on retrouve du composé intermédiaire (CI), des cendres minérales et éventuellement les particules de biomasse non converties, tandis que pour le bois, outre ces trois composés, on a également du charbon. Sous l'effet de la force centrifuge générée par le courant de gaz vecteur incident, les particules solides sont séparées de l'effluent gazeux. Elles sont alors récupérées à la base du réacteur dans un collecteur³⁰, puis pesées³¹ en vue de l'établissement d'un bilan matière.

La collecte des résidus solides permet de connaître la masse exacte de biomasse convertie :

- Pour la cellulose, cela se fait par solubilisation du CI. En effet, les résidus solides, composés de CI et éventuellement de cellulose non convertie, sont dilués dans de l'eau afin de solubiliser le CI. La solution obtenue est ensuite filtrée sur Buchner, puis le filtre est séché à l'étuve à 383 K pendant 24 heures. Enfin, il est pesé pour donner la masse de cellulose non convertie. Par différence avec la masse totale de résidus solides collectés, on obtient la masse de CI récupérée dans le collecteur. De la même manière, par différence avec la masse de cellulose introduite dans le cyclone on obtient la masse de cellulose convertie.
- Pour le bois, la séparation du CI, du charbon et du bois non converti est moins évidente. On accède alors à la masse exacte de bois converti par analyse

³⁰ L'efficacité de séparation moyenne est de 99,9% avec des diamètres de coupure de $1,9 \cdot 10^{-6}$ m pour le bois et $2,2 \cdot 10^{-6}$ m pour la cellulose dans nos conditions de travail (annexe 1).

³¹ Le collecteur de résidus solides, comme toutes les autres parties du montage expérimental où l'on récupère les produits de réaction, est préalablement pesé avant chaque expérience.

thermogravimétrique (ATG) (voir § II.2.6.1 et annexe 8). Cette dernière donne la fraction de charbon contenue dans les résidus solides qui nous permet alors de remonter à la masse de bois convertie.

II.2.4.2 Condensation des vapeurs lourdes

A la sortie du réacteur cyclone, il est nécessaire de refroidir le mélange gazeux et de condenser les vapeurs afin de collecter la fraction liquide. Trois échangeurs tubulaires placés en série assurent cette fonction. Il s'agit de tubes concentriques dans lesquels circulent les gaz chauds, avec une double enveloppe où s'écoule de l'eau du réseau (température d'entrée de 12 à 25 °C) en contre courant. Les condenseurs d'une longueur totale de 1,5 m (longueur unitaire : 0,5 m et diamètre de 0,01 m) refroidissent les produits gazeux jusqu'à une température d'environ 310 K. Les vapeurs sont condensées par la même occasion sous forme d'un liquide brun et visqueux. Ce liquide s'écoule et est récupéré dans un collecteur placé en sortie du dernier condenseur, puis pesé. Une fraction de ce liquide se colle sur les parois des condenseurs. Cette fraction est évaluée grâce à une pesée des condenseurs avant et après l'expérience. L'ensemble des liquides récupéré dans le collecteur et sur les parois des condenseurs sera appelé condensats lourds (CLO) dans la suite du travail.

II.2.4.3 Filtration des aérosols

Les aérosols (AER) sont des gouttelettes submicroniques dont le mécanisme de formation est encore mal connu (formation durant la pyrolyse et/ou durant la condensation des vapeurs produites). Ils restent dans les gaz de pyrolyse à la sortie des condenseurs en raison de leur petite taille. Dans notre montage expérimental, les gaz en sont débarrassés à l'aide d'un filtre constitué d'une cartouche garnie de laine de verre. Le filtre, au même titre que le dispositif de condensation des vapeurs résiduelles est placé dans le système de dérivation. La

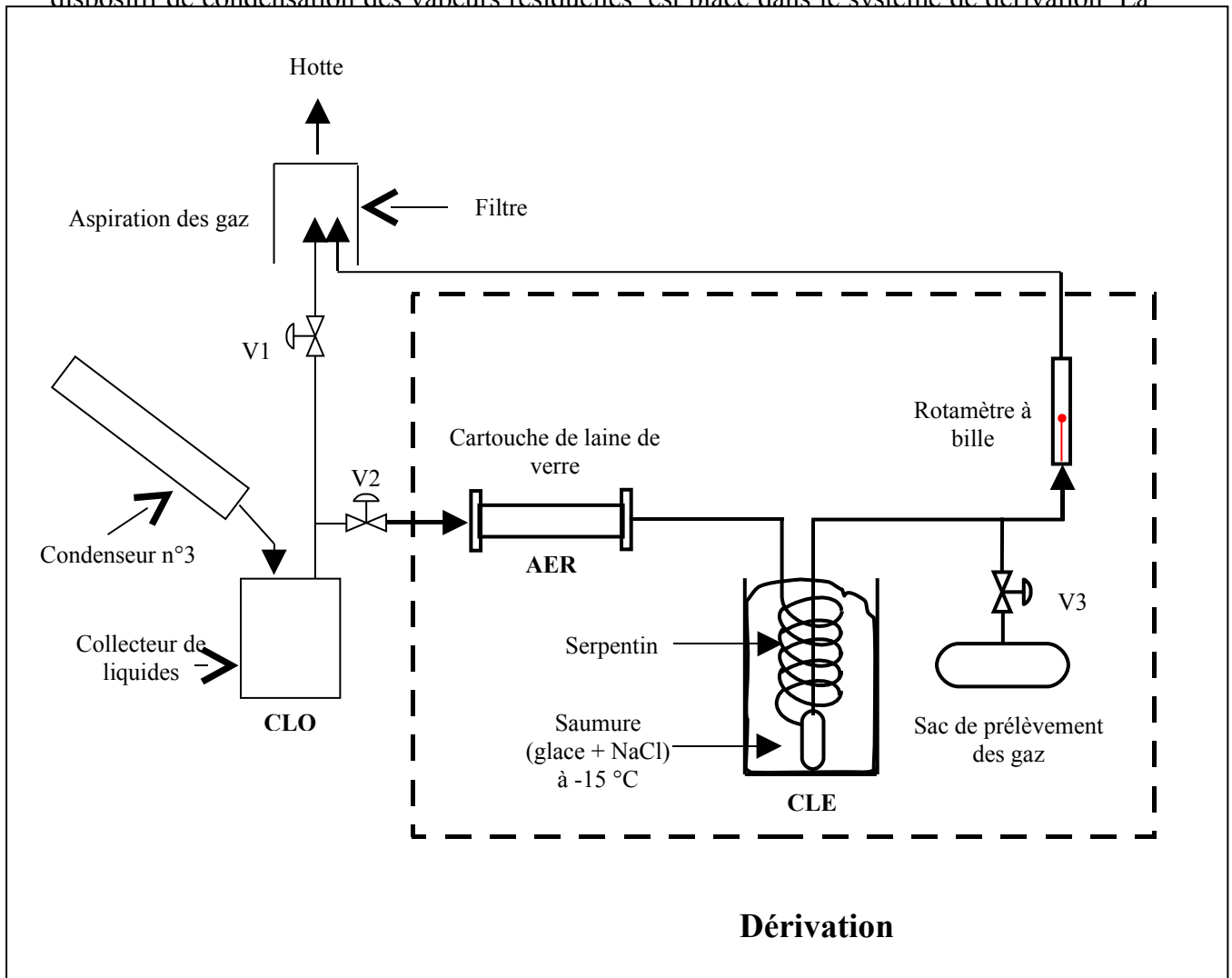


Figure II- 9: Schéma de la dérivation

II.2.4.4 Condensation des vapeurs légères

A la sortie de la batterie d'échangeurs et de la cartouche de laine, il reste encore des vapeurs non condensées. Il s'agit des vapeurs les plus légères (dont l'eau) qui sont entraînées par le gaz. Ces vapeurs résiduelles sont alors condensées à l'aide d'un serpentin en verre de 0,8 m plongé dans une saumure (mélange glace-NaCl) dont la température avoisine les 258 K. Les gaz sont ainsi refroidis à une température en dessous de 273 K et on observe un dépôt de glace sur les parois intérieures du serpentin. On récupère ainsi ce qu'on appellera les condensats légers (CLE). Ce système est placé en dérivation (figure II-9) du fait des débits de gaz assez importants utilisés dans le montage. Le débit parcourant la dérivation est réglé par l'intermédiaire de 2 vannes $\frac{1}{4}$ tour (vannes V1 et V2 sur la figure II-9), et est contrôlé par un rotamètre à bille³². La valeur de ce débit est obtenue à l'aide d'une corrélation issue de l'étalonnage du rotamètre à bille (annexe 6). Le débit dans la dérivation représente en moyenne 6%³³ du débit total de gaz vecteur en alimentation.

II.2.4.5 Echantillonnage des gaz

Les gaz épurés et refroidis sortant du serpentin sont prélevés en ouvrant la vanne V3 (figure II-9) en vue d'une analyse par chromatographie. Ces gaz sont cependant dilués dans le gaz vecteur. L'échantillonnage se fait à l'aide d'un sac en tedlar de 1,5 litres environ de volume. Le sac est rempli grâce à des prélèvements effectués à intervalles de temps réguliers (toutes les 2-3 minutes pendant 5 secondes environ) pendant toute la durée de l'expérience. La composition globale est ainsi une moyenne sur la totalité de l'expérience³⁴. Le sac est placé sur le montage grâce à un embout comportant une vanne. Il est également muni d'un septum pour permettre les prélèvements pour les analyses. Avant chaque expérience, le sac est débarrassé de l'air résiduel qu'il peut contenir grâce à une mise sous vide à l'aide d'une trompe à eau.

II.2.5 Mesure et acquisition des données

³² Marque : Brooks ; Le rotamètre est étalonné en conditions d'expérience à l'aide d'un compteur volumétrique à tambour placé en sortie du serpentin (annexe 6).

³³ Etant donné que le rotamètre à bille est toujours réglé à la même graduation, le débit de gaz circulant dans la dérivation a varié de 2 à 20% pour les expériences à débit de gaz vecteur variable (voir chapitre III).

³⁴ Pour les deux premières expériences, l'évolution de la composition des gaz produits au cours de l'expérience a été suivi à l'aide de prélèvements ponctuels effectués à différents instants. Aucune évolution notable n'a été constatée.

Les principales données mesurées au cours d'une expérience de pyrolyse sont la température de paroi du réacteur et celles du gaz, ainsi que la pression à l'entrée du réacteur cyclone.

II.2.5.1 Les températures

La température de paroi T_p du cyclone est mesurée par pyrométrie optique (figure II-10). Il s'agit d'une méthode de mesure sans contact basée sur le rayonnement électromagnétique émis par tout objet en fonction de sa température. Les pyromètres transforment l'énergie du rayonnement capté en données de température³⁵ en fonction de l'émissivité ε réglée sur l'appareil³⁶.

Pour minimiser les pertes thermiques par rayonnement, les parois extérieures du cyclone sont calorifugées à l'aide d'une bande textile isolante en céramique³⁷ enroulée sur toute la surface. Un petit trou d'environ 1,5 cm de diamètre est pratiqué sur la bande, entre deux spires de l'inducteur, afin de permettre la mesure par pyrométrie. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un viseur oculaire directement focalisé sur la paroi chaude au travers de ce trou (diamètre de la cible : 8 mm). La température est mesurée avec une précision de ± 20 K. Nous disposons de deux pyromètres³⁸ avec deux gammes de températures différentes : respectivement 573 à 1073 K et 1073 à 1673 K.

La température des gaz est mesurée en différents points du montage à l'aide de thermocouples³⁹. Au total, sept thermocouples (T_1 à T_7) sont utilisés dans le montage expérimental (figure II-10).

-Le premier thermocouple T_1 mesure la température du mélange gaz vecteur+biomasse juste avant son entrée dans le réacteur. Il traverse la tête du cyclone pour rejoindre la canalisation d'entrée.

-Le thermocouple T_2 donne la température des gaz de sortie. Il est positionné à environ 1 cm de l'entrée du tube axial par lequel sortent les gaz produits, dilués dans le gaz vecteur.

-Entre la sortie du réacteur et l'entrée du premier condenseur, sont placés les thermocouples T_3 et T_4 . Ils sont exactement situés de part et d'autre de la double enveloppe de surchauffage de la vapeur d'eau (à 6 cm l'un de l'autre). Ils permettent ainsi de suivre l'évolution de la température des gaz en sortie du cyclone et donnent la température à l'entrée de la batterie de condenseurs. Le thermocouple T_3 est situé à exactement 11,5 cm de T_2 .

-Les trois derniers thermocouples (T_5 , T_6 et T_7) mesurent la température des gaz à la sortie de chaque condenseur. Ils sont placés au niveau des raccords de 1,5 cm reliant deux condenseurs entre eux (pour T_5 et T_6) et le dernier condenseur et le collecteur de liquides (pour T_7).

II.2.5.2 La pression

Les expériences de pyrolyse sont censées se faire sous pression atmosphérique. Toutefois la pression dans l'installation est suivie lors de chaque expérience, et ce, pendant

³⁵ L'énergie totale rayonnée E est proportionnelle à la puissance quatre de la température absolue T du corps et au facteur d'émission ε : $E = \sigma \varepsilon T^4$, où σ est la constante de Stefan-Boltzmann.

³⁶ La valeur $\varepsilon = 0,85$ obtenue après étalonnage [1] a été préalablement réglée sur les pyromètres avant les mesures.

³⁷ Fibres d'alumines : marque : Cotronics Corp, type : Ultra-Temp 391 ; 0,02 x 2 x 20 ; résiste jusqu'à 1500°C.

³⁸ Marque : Ircon. Type : Modline 3. Résolution R=100. Spectre : 4,8 à 5,6 μm .

³⁹

toute la durée de la manipulation. Il a ainsi été placé, au niveau de la canalisation d'alimentation du réacteur (figure II-8), un capteur de pression absolue à membrane⁴⁰ étalonné par le constructeur de 1 à 2 bars. Il permet de mesurer la perte de charge dans le montage par différence avec la pression de sortie (pression atmosphérique). Il est ainsi possible de prévenir un éventuel bouchage (arrêt immédiat de la manipulation) et de suivre les éventuels changements de débits de gaz notamment au niveau de la dérivation.

Les données issues de toutes ces mesures sont enregistrées sur un PC, l'acquisition se faisant à l'aide du logiciel Labtech. Il est ainsi possible de suivre l'évolution des températures et de la pression dans le montage au cours du temps. Des exemples d'enregistrement des températures et de la pression sont présentés dans l'annexe 7.

L'intégralité du montage expérimental est schématisée sur la figure II-10. Il comprend :

- un système d'alimentation en biomasse et en gaz ;
- un réacteur cyclone chauffé à ses parois par induction ;
- un collecteur de résidus solides
- 3 condenseurs tubulaires placés en série.
- un collecteur de liquides. Le volume du récipient est choisi en fonction du gaz vecteur utilisé : 0,5 litres sous azote pur et 2,5 litres en présence de vapeur d'eau (le volume d'eau introduit s'ajoute au volume de liquides produits).
- une dérivation comprenant la cartouche de laine de verre, le serpentin de verre plongé dans la saumure et le sac de prélèvement des gaz.

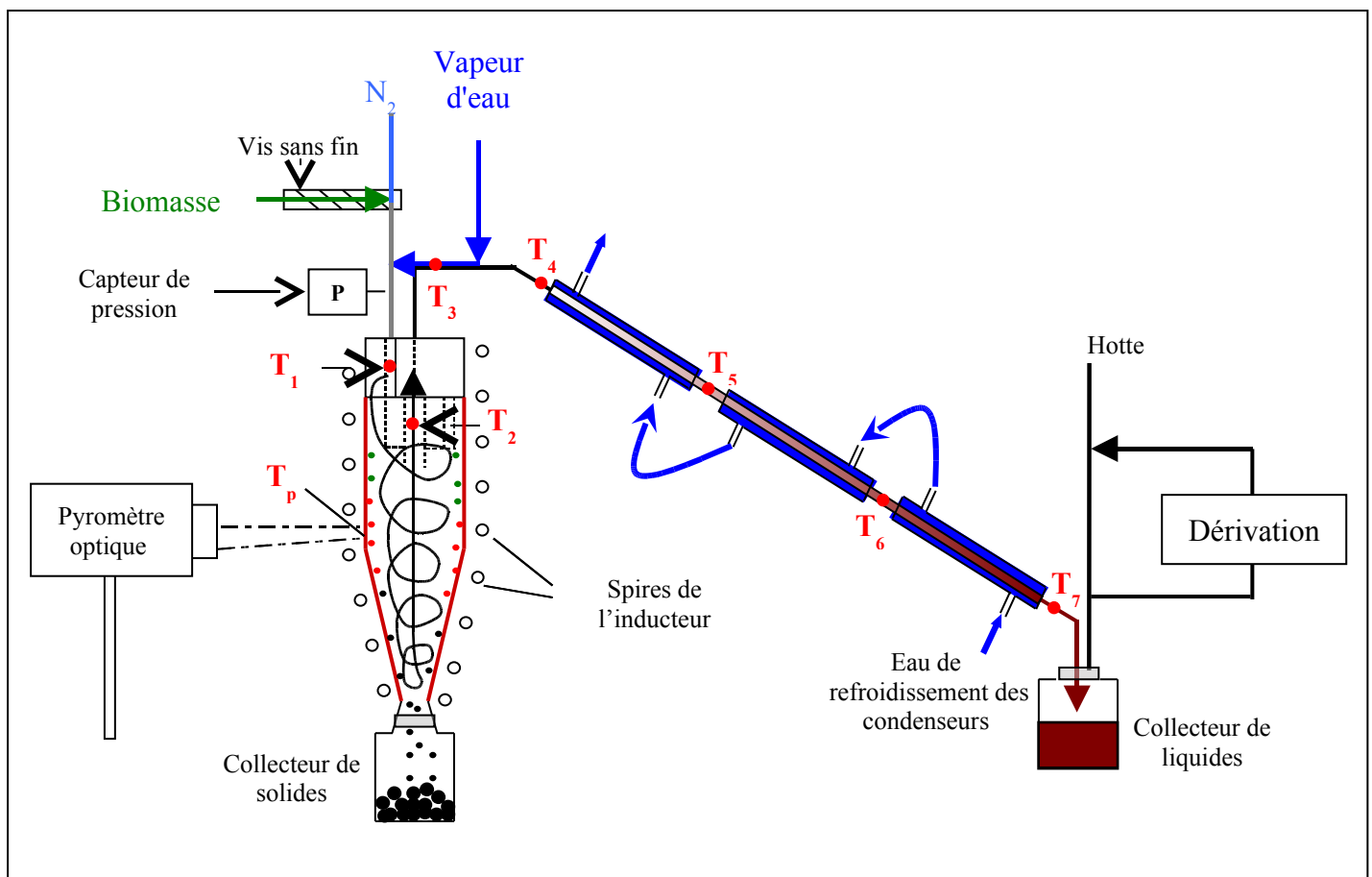


Figure II-10 : Montage expérimental intégral

II.2.6 Techniques d'analyse des produits de pyrolyse

II.2.6.1 Analyse des résidus solides

Deux types d'analyses ont été réalisés sur les résidus solides :

- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Analyses élémentaires en C,H,O,N et cendres minérales

La thermogravimétrie permet d'évaluer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Les mesures ATG ont été effectuées dans le but de déterminer la quantité exacte de la biomasse ayant réagi en connaissant la quantité de charbon ou de biomasse contenue dans les résidus solides récupérés dans le collecteur au bas du réacteur cyclone. Les mesures ont concerné les résidus solides collectés dans les expériences où l'on a fait varier le diamètre des particules de biomasse (B24 et B27 - B32). Préalablement à l'analyse des résidus solides issus de ces expériences, il a été effectué des étalonnages à partir d'échantillons de composition connue (biomasse, charbon, mélange biomasse + charbon en proportions connues). Les analyses ont été réalisées avec l'aide de Madame Cécile Vallières (LSGC) dans une thermobalance⁴¹. Une masse connue de l'échantillon est placée dans une nacelle reliée à une balance de précision, dans un four soumis à une rampe de température. Le protocole expérimental utilisé correspond à celui établi par François Broust⁴². Les conditions opératoires sont les suivantes :

- chauffage à 298 K pendant 30 mn
- rampe de 10 K/mn de 298 à 1173 K
- chauffage à 1173 K pendant 30 secondes
- débit d'azote de $60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mn}^{-1}$

Les résultats obtenus ainsi que des exemples de thermogrammes typiques sont regroupés dans l'annexe 8.

Des échantillons de résidus solides (ainsi que de biomasse brute et d'huiles de pyrolyse) ont été envoyés au Service Central d'Analyses du CNRS (Solaize) pour effectuer les analyses élémentaires en C,H,O,N et cendres minérales. Le principe des analyses, les seuils de détection et les résultats bruts sont présentés dans l'annexe 9.

II.2.6.2 Analyse des gaz par chromatographie

⁴¹ Marque : Setaram - Setsys12

⁴² Le protocole expérimental a été développé par le LCA, Saint Avold avec la collaboration de J.V. Weber.

Les gaz échantillonnés au cours de chaque expérience sont systématiquement analysés par chromatographie en phase gazeuse. Cette dernière permet d'identifier la nature chimique des gaz produits (grâce à leur temps de rétention) et de les quantifier (par intégration de l'aire du pic). Il est ainsi possible d'obtenir, après étalonnage, la masse totale des gaz produits en vue de l'établissement des bilans matière. La connaissance de la composition chimique des gaz permet également la détermination des propriétés chimiques, physiques et thermiques des gaz de pyrolyse.

II.2.6.2.1 Procédure d'analyse

Les sacs d'échantillonnage des gaz comportent un septum par lequel il est effectué un prélèvement à l'aide d'une seringue⁴³. L'injection se fait de façon manuelle. Le chromatographe⁴⁴ est muni de deux types de détecteur :

- un catharomètre qui permet de détecter les gaz tels que H₂, CO et CO₂.
- un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui analyse les hydrocarbures (C₁ – C₆).

On obtient sur un ordinateur les chromatogrammes comportant le temps de rétention et l'aire de chaque type de gaz.

II.2.6.2.2 Etalonnage des gaz

Une quantité connue de gaz est prélevé à l'aide d'une seringue dans des bouteilles contenant des mélanges étalons⁴⁵. Il est ensuite procédé à l'injection dans le chromatographe puis à l'analyse. Une fois que la nature du gaz détecté est identifiée, sa masse est étalonnée en fonction de l'aire intégrée du pic obtenu.

Les étalonnages sont réalisés de manière régulière pour éviter une dérive des résultats, même si cela n'a jamais été observé. Tous les pics obtenus sur le chromatogramme du catharomètre sont parfaitement identifiés, ce qui n'est pas le cas pour le détecteur FID. En effet, il est observé la présence de petits pics qu'on suppose représenter des traces d'isomères ou d'insaturés de C₃ et des traces de C₄ et C₅ correspondant à leur tension de vapeur (annexe 10).

Les lois d'étalonnages obtenues sont rassemblées dans l'annexe 10.

II.2.6.2.3 Détermination de la masse de gaz produit

Un bilan massique sur le gaz permet de déterminer la masse exacte de gaz produite lors d'une expérience de pyrolyse.

La masse totale de gaz de pyrolyse injectée avec la seringue $m_{\text{gaz, inj}}$ est donnée par la relation :

$$m_{\text{gaz, inj}} = \sum_x m_{x, \text{inj}}$$

où $m_{x, \text{inj}}$ représente la masse du gaz x injecté avec la seringue. Elle est calculée avec la loi d'étalonnage correspondante.

La fraction massique $f_{x, m}$ de chaque gaz x est ainsi définie par la relation :

$$f_{x, m} = \frac{m_{x, \text{inj}}}{m_{\text{gaz, inj}}}$$

On définit le volume total de gaz de pyrolyse injectée avec la seringue $V_{\text{gaz, inj}}$ comme suit :

$$V_{\text{gaz, inj}} = \sum_x V_{x, \text{inj}}$$

⁴³ Marque : Hamilton Gastight. Type 1700 RN. Volume de 50,100,250 et 500 µl.

⁴⁴ Deux chromatographes ont été utilisés lors de ces travaux de thèse : une première de marque Fisons GC 8000 Series et une seconde de marque Varian CP 3800. Cependant les colonnes sont restées inchangées.

⁴⁵ Les étalons sont fournis par par Altech Micromat III

avec
$$V_{x,inj} = V_m \frac{m_{x,inj}}{M_x}$$

où M_x est la masse molaire du gaz x et V_m le volume molaire dans les conditions standards de pression et de température ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ d'où $V_m = 24,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

On définit alors la fraction volumique $f_{x,v}$ de chaque gaz x selon l'expression :

$$f_{x,v} = \frac{V_{x,inj}}{V_{gaz,inj}}$$

Le volume et la masse de N_2 injectés sont alors calculés respectivement avec les relations et .

$$V_{N_2,inj} = V_{seringue} - V_{gaz,inj}$$

$$m_{N_2,inj} = \frac{V_{N_2,inj} M_{N_2}}{V_m}$$

En supposant le régime permanent établi, on définit la masse totale de gaz de pyrolyse produit m_{gaz} lors d'une expérience de durée t_{exp} par la relation :

$$m_{gaz} = Q_{gaz} t_{exp}$$

où Q_{gaz} est le débit massique de production de gaz lors de la réaction de pyrolyse.

La fraction massique de gaz total produit X_{gaz} peut être définie par rapport à la masse d'azote $m_{N_2,inj}$ ou au débit massique Q_{N_2} d'azote :

$$X_{gaz} = \frac{m_{gaz,inj}}{m_{N_2,inj}}$$

$$X_{gaz} = \frac{Q_{gaz}}{Q_{N_2}}$$

En définitive, la masse totale de gaz produite lors d'une expérience de pyrolyse de durée t_{exp} est donnée par la relation :

$$m_{gaz} = X_{gaz} Q_{N_2} t_{exp}$$

II.2.6.3 Analyse des liquides

Une synthèse très détaillée des résultats de la présente étude et de ceux obtenus précédemment a fait l'objet d'une récente publication .

L'analyse des liquides de pyrolyse a un triple objectif :

- Caractériser les huiles obtenues dans ce procédé et les comparer à celles produites dans d'autres procédés de pyrolyse rapide.
- Déterminer d'éventuelles étapes dans les processus de condensation des vapeurs en comparant les trois fractions de liquides : condensats lourds, condensats légers et aérosols.
- Comparer une huile vieillie à une autre fraîchement produite afin d'évaluer les éventuelles évolutions des propriétés chimiques et/ou physico-chimiques.

La diversité de la composition des liquides de pyrolyse (plus de 200 constituants) rend compliquée leur caractérisation chimique, qui nécessite alors plusieurs techniques dont nous n'avons pas pu disposer. Pour cette raison, nous nous sommes limités à la détermination des propriétés physico-chimiques telles que la teneur en eau, la viscosité, la densité et le pH. Les analyses élémentaires en C,H,O,N,S et cendres minérales ont également été menées. Des

analyses de caractérisation chimique par chromatographie gazeuse / spectrométrie de masse (GC/MS) et thermogravimétrie (ATG) ont été menées en collaboration avec François Broust et le Laboratoire de Chimie et Applications (LCA) de Saint-Avold.

Les liquides collectés au niveau des condenseurs 1,2 et 3 et du pot de liquide, pour les expériences B34 et B35, ont été récupérés et analysés séparément. L'objectif de cette manœuvre est de déceler un éventuel effet de la température sur les propriétés physico-chimiques des liquides de pyrolyse. Les huiles collées sur les condenseurs étant récupérées par dilution dans de l'éthanol, le mélange est passé au rotavapor pour séparer l'éthanol de l'huile de pyrolyse, avant d'effectuer les analyses. Les huiles légères condensées à -15°C sont facilement récupérés du serpentin pour être analysées. Pour permettre leur caractérisation, les aérosols sont piégés à travers un filtre électrostatique⁴⁶ qui permet une récupération plus facile (sans dilution dans un solvant) comparé à la cartouche de laine de verre.

L'ensemble des procédures analytiques ainsi que les résultats bruts obtenus sont regroupés dans l'annexe 11.

II.2.6.3.1 La teneur en eau

La fraction d'eau contenue dans les huiles de pyrolyse est déterminée par analyse Karl Fisher-KF (méthode ASTM D1744). C'est une méthode spécifique du dosage de l'eau dans une substance donnée (poudre ou liquide). Elle est basée sur la réaction entre l'eau (H_2O) et l'iode (I_2) produisant de l'acide iodhydrique (HI).

Les gammes de mesure de l'appareil de titration⁴⁷ utilisé s'étale de 0,01% à 100% d'eau. Les huiles analysées ayant une viscosité élevée, elles sont diluées dans du tétrahydrofurane (THF) ou de l'éthanol. Un dosage KF du solvant (THF ou éthanol) et un second dosage du mélange huile – solvant permet, par différence, de déterminer la quantité d'eau contenue dans les huiles.

II.2.6.3.2 La viscosité

La viscosité cinématique des huiles de pyrolyse a été déterminée au centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO) de l'ENSIC avec l'aide du Docteur Philippe Marchal. Les mesures ont été réalisées sur un rhéomètre⁴⁸ à déformation imposée avec une géométrie de type plan-plan : la mesure s'effectue entre deux plateaux circulaires⁴⁹ et parallèles espacés d'1 mm environ.

Les mesures ont été faites à deux températures contrôlées et régulées : 293 K et 313 K.

II.2.6.3.3 La densité

A défaut d'un densimètre, les mesures ont été effectuées de manière « grossière » : un volume exact et connu d'huile (200 μl) est prélevé à l'aide d'une micropipette puis pesé sur une balance de précision⁵⁰. Plusieurs essais sont effectués pour chaque échantillon.

II.2.6.3.4 Le pH

La détermination du pH des huiles de pyrolyse constitue une étape de leur caractérisation physico-chimique. Un pHmètre a permis de mesurer le pH de nos huiles de

⁴⁶ Ce filtre électrostatique n'a été utilisé que lors des expériences spécifiques pour les analyses des huiles de pyrolyse. Il permet une meilleure collecte des aérosols mais est inadapté pour la réalisation de bons bilans de matière [1].

⁴⁷ Marque : Radiometer, modèle Tim 550

⁴⁸ Marque : Rheometric Scientific. Type RFSII. Gamme de mesure du couple 0,004 à 10 g cm.

⁴⁹ Les deux plateaux du rhéomètre ont chacun un diamètre de 5 cm.

⁵⁰ Marque : Sartorius. Type : CP324S

pyrolyse. Malgré la difficulté connue de mesurer le pH des liquides organiques en général, aucun problème particulier n'a été noté lors des mesures. L'échantillon est agité pendant la mesure afin de garantir son homogénéité. La valeur retenue est celle obtenue après une stabilisation d'environ 10 minutes.

II.2.6.3.5 Analyses élémentaires en C,H,O,N et cendres minérales

Comme pour les résidus solides et la biomasse brute, les analyses élémentaires en C,H,O,N et la détermination du taux de cendres minérales sur les huiles de pyrolyse ont été réalisées par le Service Central d'Analyses du CNRS à Solaize (annexe 9).

II.2.6.3.6 Taux de particules solides

La fraction de particules solides dans les bio-oils est obtenue par dissolution d'un échantillon dans de l'éthanol puis filtration sur Buchner. Le filtre ainsi que les résidus solides qui sont retenus dessus sont ensuite séchés à l'étuve à 383 K pendant 24 heures. L'ensemble séché est enfin pesé (le filtre vide aura été préalablement taré). Le taux de particules solides dans l'échantillon est alors obtenu en rapportant la masse de résidus solides pesée à celle de l'échantillon d'huile.

II.2.6.3.7 Analyses GC/MS

L'appareillage utilisé et les conditions d'analyse sont détaillés dans l'annexe 11.

Le principe de cette méthode consiste, dans un premier temps, à vaporiser les liquides dans une cellule chauffée sous atmosphère inerte, puis à transporter les produits volatils qui se dégagent et les analyser par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à spectrométrie de masse. C'est la technique la plus couramment utilisée pour la caractérisation chimique des liquides. Elle est cependant limitée à la fraction volatile des liquides à la température d'injection. Dans notre cas, les liquides sont volatilisés à 600°C (annexe 11). Cette température présente l'avantage de conduire à un échantillon plus important de vapeurs. En revanche, du fait de l'instabilité des liquides, les produits analysés ne sont peut-être pas représentatifs de la composition exacte de l'échantillon. L'interprétation restera donc très générale.

Deux échantillons représentatifs des liquides (condensats lourds et aérosols) ont été analysés aussitôt après avoir été produits. Les chromatogrammes obtenus sont fournis dans l'annexe 11.

Ces mêmes échantillons ont été à nouveau analysés après six mois de conservation à la température ambiante dans un récipient fermé pour évaluer l'évolution de leur composition au cours du temps.

II.2.6.3.8 Analyse ATG

Les mesures ATG ont été réalisées dans l'objectif de déterminer la fraction de matières volatiles à des températures inférieures à 873 K et la température correspondant au maximum de perte de masse. Le principe des analyses est le même que celui décrit pour les solides au § II.2.6.2. Les conditions de mesure sont également similaires. Par contre l'appareil de mesure est ici une thermobalance Mettler Toledo (type STDA 851).

Les analyses ont été effectuées sur une huile fraîche puis répétée après six mois de vieillissement.

II.2.7 Procédure opératoire – Déroulement d'une expérience

Les étapes suivantes constituent le déroulement classique d'une manipulation :

1. La biomasse est broyée et tamisée pour avoir la classe granulométrique désirée.
2. Avant de mettre en place le montage, les éléments suivants sont pesés à l'aide d'une balance d'une précision⁵¹ : le cyclone, le collecteur de résidus solides, les condenseurs et leurs raccords, le collecteur de liquides, la cartouche de laine de verre et le serpentin en verre.
3. Une fois toutes ces pièces montées, l'ensemble de l'installation est inerté pendant 5 minutes environ grâce à un courant d'azote. L'inertage se fait en deux étapes : il concerne d'abord le cyclone et tout le montage en aval (la trémie est fermée et le gaz est évacué vers la hotte), ensuite la vis sans fin et la trémie (les vannes V1 et V2 –voir figure II-9- sont fermées et le gaz est évacué par le haut de la trémie).
4. Le courant d'azote d'inertage est arrêté et la biomasse est alors pesée puis introduite dans la trémie de réserve.
5. On enclenche alors la circulation de l'eau de refroidissement (des gaz et du four à induction) puis on commence à chauffer le réacteur.
6. On fixe le débit d'azote Q_{N_2} à la valeur souhaitée sur le régulateur de débit massique et on règle celui de la dérivation $Q_{\text{dériv}}$ (annexe 6) à l'aide des vannes V1 et V2 et le rotamètre.
7. En cas de manipulation sous vapeur d'eau, on règle le générateur de vapeur au débit souhaité Q_{vap} et on enclenche l'alimentation en vapeur au temps $t = t_{\text{vap},0}$.
8. La puissance du four est ensuite régulée de manière à atteindre la température de paroi T_p voulue. On attend (environ 5 minutes) que cette température se stabilise ainsi que celles des gaz mesurées par les différents thermocouples (T_2 à T_7).
9. Ce n'est qu'alors qu'on débute l'alimentation en biomasse au temps $t = t_{\text{biom},0}$. Le moteur d'entraînement de la vis sans fin est réglé rapidement à la vitesse correspondante au débit de biomasse Q_{biom} désiré.
10. Durant la manipulation on surveille les températures et la pression grâce à l'acquisition sur ordinateur. On s'assure également de la régularité du débit $Q_{\text{dériv}}$ ⁵² en surveillant le rotamètre à bille. Les prélèvements de gaz sont effectués dans un sac d'échantillonnage à intervalles de temps réguliers (2 à 3 minutes) pendant environ 5 à 10 secondes (composition moyenne des gaz sur toute la durée de l'expérience).
11. L'alimentation en biomasse est arrêtée au même moment que le chauffage du réacteur à la fin de la manipulation (temps $t = t_{\text{biom},f}$). On arrête également la circulation d'eau de refroidissement.
12. On arrête ensuite rapidement l'alimentation en vapeur d'eau à $t_{\text{vap},f}$ en cas de manipulation sous vapeur d'eau. Un léger courant d'azote est tout de même maintenu pour faciliter le refroidissement du réacteur à température ambiante.

⁵¹ Marque : Denver Instrument. Type : TC-4102. Portée maximale de 4,1 kg et précision de 10^{-5} kg.

⁵² Au fur et à mesure que les aérosols sont collectés dans la cartouche de laine, la perte de charge peut augmenter dans cette dernière. On compense alors en fermant légèrement la vanne V1.

13. Une fois le réacteur refroidi, l'installation est entièrement démontée. Les pièces pesées avant la manipulation sont de nouveau pesées (les condenseurs sont débarrassés de l'eau résiduelle contenue dans la double enveloppe par séchage à l'air comprimée. On élimine également l'eau restée sur les parois extérieures du serpentin). La sciure restant dans la trémie ainsi que dans la vis sans fin est également pesée après récupération dans un récipient.
14. Les gaz prélevés sont analysés par chromatographie.
15. A la fin de la manipulation, tous les éléments du montage expérimental sont nettoyés à l'eau et à l'éthanol.

La durée de l'expérience t_{exp} correspond au temps écoulé entre le début et la fin de l'alimentation en biomasse :

$$t_{\text{exp}} = t_{\text{biom},f} - t_{\text{biom},0}$$

Il est nécessaire de connaître la durée d'introduction de vapeur t_{vap} d'eau afin de déterminer la masse de vapeur d'eau condensée m_{vap} (pour le différencier de la masse des liquides produits par pyrolyse) :

$$\begin{aligned} t_{\text{vap}} &= t_{\text{vap},f} - t_{\text{vap},0} \\ m_{\text{vap}} &= Q_{\text{vap}} t_{\text{vap}} \end{aligned}$$

La réalisation des étapes 1 à 15 nécessite 8 à 10 heures de travail. Cependant la durée de l'expérience de pyrolyse elle même (t_{exp}) n'excède pas 20 minutes en général (voir § III.1.1).

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 Caractéristiques des expériences

Nous présentons dans cette partie les intervalles de variation des conditions expérimentales de notre étude. Nous définissons également les grandeurs utilisées pour la détermination des rendements en produits et l'établissement des bilans de matière dont nous donnons les résultats. La présentation complète des conditions expérimentales et de l'ensemble des résultats expérimentaux bruts est faite dans les annexes 12 et 13.

Les erreurs théoriques commises sont définies en annexe 14. L'estimation de l'erreur permet de juger de la validité d'un résultat et de donner un intervalle de confiance.

III.1.1 Présentation des paramètres opératoires

Les principales conditions opératoires explorées lors des expériences effectuées sont résumées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Récapitulatif des conditions expérimentales explorées

n° expériences	Type de biomasse	Gaz vecteur	T _p (K)	Q _{biom} (10 ⁵ kg s ⁻¹)	Q _{N₂} (10 ⁴ kg s ⁻¹)	Q _{vap} (10 ⁴ kg s ⁻¹)	Classes granulo métriques	Re ₀	t _{exp} (s)
B1 –B20	Bois	N ₂	983 et 1143	16,4	2,1 – 19,0	-	2	1700 – 14800	360 – 960
B21 – B26	Bois	N ₂	983	5,6 - 19,7	8,5	-	2	6600-6900	300 - 1200
B27 – B32	Bois	N ₂	983 et 1143	9,2	8,5	-	1 -4	6300-6800	630 - 1080
B33 – B35	Bois	N ₂	903 et 983	9,2 et 19,7	8,5 et 10,6	-	2	6800 - 8600	330 - 1110
B36 -B38	Bois	N ₂ + H ₂ O	1143	5,6 – 16,4	6,3	2,2	2	6700 - 6800	540 - 1020
C1 – C7	Cellulose	N ₂	913 – 1193	6,5 – 9,5	12,7	-	5	9800 – 10400	420 - 600
M1 – M3	Lignine + cellulose	N ₂	983 et 1113	9,2-12,8	12,7	-	5	9200 - 9900	360
S1 – S8	Bois + sable	N ₂	983	9,2	8,5 et 12,7	-	2	6400 -10400	600 - 1680

III.1.1.1 La température de paroi

Les expériences utilisant le bois ont quasiment toutes été réalisées à seulement deux températures distinctes (983 et 1143 K). Seules les expériences B34 et B35 ont été menées à plus basses températures car elles étaient destinées à produire un maximum de liquides. Une plus large gamme de température a été explorée pour la cellulose (expériences C1 à C7). La température maximale nous a été imposée principalement par la limite de puissance du four à induction.

III.1.1.2 La nature et le débit du gaz vecteur

L'azote pur a servi de gaz vecteur pour la plupart des expériences effectuées. Un mélange d'azote et de vapeur d'eau a servi pour les expériences B36 à B38. Le rapport entre les débits massiques de vapeur d'eau et d'azote est de 0,35. Les expériences B1 à B20 ont été menées à débit de gaz vecteur variable (tout en gardant les autres paramètres constants) pour deux températures de paroi différentes. Le temps de passage du gaz t_{gv} , calculé dans les conditions normales TPN, sera souvent utilisé par la suite pour évoquer le débit total de gaz vecteur. Ce critère est calculé selon la relation (III-1).

$$t_{gv} = \frac{V_c}{Q_{v,gv}}$$

III.1.1.3 La nature et le débit de biomasse

Les expériences ont été essentiellement réalisées avec des particules de bois et de cellulose. Quelques essais ont été effectués avec de la lignine et des mélanges de lignine et de cellulose à différentes proportions.

La biomasse est acheminée vers le réacteur grâce à une vis sans fin entraînée par un moteur tournant à vitesse donnée. Le débit de biomasse délivré par la vis sans fin au cours de l'expérimentation n'est, en pratique, pas toujours régulier comme il est supposé l'être. Il a donc été effectué des étalonnages pour la gamme des vitesses de moteur utilisée ainsi que pour les granulométries de biomasse étudiées. Ces étalonnages figurent dans l'annexe 3. Les débits de biomasse sont alors déterminés à partir de ces étalonnages. Les expériences B21 à B26 ont été réalisées à débits de biomasse variables.

III.1.1.4 La granulométrie des particules

L'essentiel des expériences avec les particules de bois a été réalisée avec la classe n° 2 (granulométrie : 250-380 10^{-6} m). Une plus large gamme de granulométries a été explorée avec les expériences B27 à B32 en utilisant les classes n° 1 à 4. Toutes les expériences avec la cellulose ont été faites avec la classe n° 5 correspondant à une granulométrie de 250-500 10^{-6} m.

III.1.1.5 La durée des expériences

La durée minimale des expériences est imposée par l'obtention de quantités suffisantes de produits pour les bilans de matière. Leur durée maximale a été limitée par des facteurs concernant le fonctionnement du cyclone qui seront détaillés dans le § III-7.

III.1.2 Etablissement des bilans de matière

III.1.2.1 Définition des masses

Les différentes masses mises en jeu dans l'établissement des rendements en produits et des bilans de matière sont définies ci-dessous⁵³ :

- m_{bois} est la masse brute de particules de bois introduite dans le réacteur cyclone durant l'expérience.

- m_{cell} est la masse brute de cellulose introduite dans le réacteur cyclone durant l'expérience.

⁵³ Ces définitions, comme celles qui vont suivre sur les rendements en produits et les bilans de matière, ne concernent que le bois et la cellulose. On ne parle pas ici ni de la lignine, ni des mélanges cellulose+lignine, ni encore des mélanges sable + biomasse au raison du caractère particulier de ces expériences (§ III.6.2 et III.6.3).

- m_{CI} est la masse de composé intermédiaire (CI) récupérée dans le collecteur de résidus solides (voir § II.2.4.1).

- $m_{cell,c}$ est la masse brute de cellulose convertie durant l'expérience. Elle est obtenue par différence après détermination de m_{CI} .

- m_{sol} est la masse totale de résidus solides obtenus au cours d'une expérience avec le bois. Elle comprend la masse des solides collectés dans le pot m_{coll} et éventuellement celle du charbon collé sur les parois du cyclone m_{paroi} . Les solides collectés dans le pot peuvent être constitués de charbon uniquement ou de charbon mélangé à quelques particules composées de CI de bois.

- m_{liq} est la masse totale des liquides de pyrolyse récupérés. Elle comprend la masse des condensats lourds m_{CLO} récupérés dans les condenseurs et le pot, celle des vapeurs résiduelles ou condensats légers m_{CLE} ⁵⁴ collectés dans le serpentin et enfin celle des aérosols m_{AER} piégés dans la cartouche de laine.

- m_{gaz} est la masse totale de gaz incondensables produits lors de la pyrolyse. Elle est calculée à partir des compositions volumiques déterminées par chromatographie ramenée au débit total de gaz entrant.

- m_{vap} est la masse totale de vapeur d'eau condensée introduite durant la durée t_{vap} ⁵⁵.

III.1.2.2 Définition des rendements en produits

Dans la littérature, les rendements en produits sont unanimement définis par rapport à la biomasse "sèche" afin de s'affranchir de la variation du taux d'humidité d'une biomasse à une autre. En réalité cette biomasse qualifiée de « sèche » contient une humidité résiduelle de l'ordre de 10%. Cette valeur est très proche de l'humidité trouvée pour le bois utilisé dans nos expériences (8%) et beaucoup plus importante que celle trouvée pour la cellulose (4%). Nous utiliserons donc dans nos définitions de rendements la masse brute de biomasse introduite dans le réacteur cyclone et nous pouvons ainsi comparer avec la littérature.

III.1.2.2.1 Pour le bois

Pour les expériences menées avec le bois, on définit des rendements opératoires globaux. Il s'agit des rapports des masses de produits récupérées sur la masse de bois effectivement introduite dans le réacteur cyclone.

$$Y_{b,sol} = \frac{m_{sol}}{m_{bois}}$$

$$Y_{b,liq} = \frac{m_{liq}}{m_{bois}}$$

$$Y_{b,gaz} = \frac{m_{gaz}}{m_{bois}}$$

Dans le cas des expériences menées sous vapeur d'eau, il est difficile de connaître la masse exacte de liquides m_{liq} produite. En effet la masse de vapeur d'eau condensée m_{vap} étant beaucoup plus importante que celle des liquides produits et au regard des incertitudes sur m_{vap} (annexe 14), nous ne pouvons pas déterminer m_{liq} par simple différence avec la masse totale de liquides récupérées. Les rendements en liquides sont alors déterminés par différence avec ceux des autres produits :

⁵⁴ m_{CLE} et m_{AER} sont obtenues en ramenant respectivement les masses issues de la pesée du serpentin et de la cartouche de laine dans la dérivation au débit total de gaz

⁵⁵ $m_{vap} = Q_{vap} * t_{vap}$ où Q_{vap} est le débit de vapeur d'eau. Cette masse ne comprend donc ni l'eau produite par la réaction de pyrolyse ni celle éventuellement contenue dans la biomasse.

$$Y_{b,liq} = 1 - Y_{b,sol} - Y_{b,gaz}$$

Ces définitions de rendements laissent supposer que la totalité du bois a été convertie en gaz, liquides et charbon. Or, pour certaines expériences, il a été constaté par simples observations visuelles que les résidus solides récupérés dans le collecteur pouvaient, dans certaines conditions, contenir, des particules de bois et des particules de coloration plus ou moins brune, donc différente du charbon. Des travaux antérieurs ont permis d'identifier ces dernières particules comme étant composées de CI : en se basant sur le schéma cinétique présenté sur la figure I-17 (§ I.3.2.4), on peut dire qu'il s'agit de particules de bois converties en CI mais la conversion de celui-ci en produits finaux (charbon, liquides et gaz) n'est, à son tour, pas complète (voir chapitres IV). Dans ces conditions, il semble judicieux de définir des rendements relatifs qui tiennent compte du fait que toute la biomasse introduite dans le réacteur n'est pas transformée en charbon, en liquide et en gaz. En raisonnant sur le mélange (bois + CI), on définit $X_{bois+CI}$ comme étant le taux de conversion du bois et du CI en charbon, liquide et gaz. Les rendements relatifs s'expriment alors selon la relation :

$$\varphi_{b,x} = \frac{Y_x}{X_{bois+CI}} \quad (x = sol, liq, gaz)$$

Dans le cas où la conversion n'est pas totale, les rendements opératoires sont inférieurs aux rendements relatifs. Ce fait a été très gênant pour les expériences B27 à B32 où l'on a fait varier la granulométrie de la biomasse. Nous avons donc cherché, pour ces expériences, à estimer la fraction de particules non converties dans les solides séparés dans le collecteur par ATG. On détermine ainsi la fraction massique x_{char} de charbon (masse de charbon rapportée à la masse de résidus solides) contenue dans l'échantillon analysé. $X_{bois+CI}$ peut alors être défini selon la relation , où $Y_{b,coll}$ est le rendement en résidus solides récupérés dans le collecteur, et le rendement relatif selon la relation .

$$X_{bois+CI} = 1 - (1 - x_{char}) Y_{b,coll}$$

$$\varphi_{b,x} = \frac{m_x}{m_{bois} - (1 - x_{char})m_{coll}} \quad (x = sol, liq, gaz)$$

Les calculs des rendements relatifs pour les expériences en question sont rassemblés dans l'annexe 12.

III.1.2.2.2 Pour la cellulose

Les résidus solides récupérés dans le collecteur après une expérience de pyrolyse de cellulose sont constitués de particules plus ou moins brunies selon leur degré de conversion, voire complètement blanches parfois (voir chapitre IV). Cette couleur brune suggère la présence de CI. Nous avons entrepris de diluer les résidus solides dans de l'eau afin de confirmer la présence du CI. Nous avons obtenu alors une solution brunâtre surmontant un dépôt blanchâtre. Il apparaît donc que l'on retrouve bien du CI dans le collecteur ainsi que de la cellulose non convertie (dépôt blanchâtre). On définit alors systématiquement un rendement relatif comme étant le rapport des masses des produits issus de la pyrolyse de la cellulose (CI, liquides et gaz)⁵⁶ et de la masse brute de cellulose convertie $m_{cell,c}$. La méthode d'obtention des masses de cellulose convertie est décrite dans l'annexe 13 et les résultats y sont également rassemblés.

⁵⁶ Il n'a pas été observé de formation de charbon pour toutes les expériences réalisées avec la cellulose.

$$\varphi_{c,Cl} = \frac{m_{Cl}}{m_{cell,c}}$$

$$\varphi_{c,liq} = \frac{m_{liq}}{m_{cell,c}}$$

$$\varphi_{c,gaz} = \frac{m_{gaz}}{m_{cell,c}}$$

III.1.2.3 Bilans de matière globaux : définition et résultats

La validation de notre procédure opératoire passe par la comparaison systématique de la masse totale de produits récupérés à la sortie à la masse de réactifs introduite ou ayant effectivement réagi (pour la cellulose). On établit ainsi des bilans de matière globaux définis comme suit :

III.1.2.3.1 Expériences avec le bois

Deux expressions de bilan de matière sont définies pour la série d'expériences de pyrolyse de bois (expériences B1 à B38) selon la nature du gaz vecteur :

-sans vapeur d'eau (azote seul)

$$B_{bois} = \frac{m_{sol} + m_{liq} + m_{gaz}}{m_{bois}}$$

-sous vapeur d'eau (+ azote)

$$B_{bois,vap} = \frac{m_{sol} + m_{liq} + m_{gaz}}{m_{bois} + m_{vap}}$$

m_{liq} dans ce dernier cas comprend, outre la masse de liquides produits, celle de vapeur d'eau condensée récupérée dans le collecteur.

Les bilans de matière globaux bouclent entre 92 et 106 % avec une moyenne⁵⁷ de $98 \pm 4\%$. Ces résultats permettent de valider les méthodes de récupération des produits de pyrolyse et les expériences elles-mêmes.

Sur la figure III-1 sont représentés ces bilans de matière avec les barres d'erreurs associées. Ces erreurs théoriques constituent la somme d'erreurs de diverses sources (annexe 14). Elles tiennent compte notamment des erreurs de pesées, du seuil de détection des gaz en chromatographie et de la régulation manuelle du débit dans la dérivation. On constate une certaine disparité sur les erreurs théoriques calculées sur la série d'expériences à temps de passage des gaz (t_{gv}) variable. On peut simplement signaler des erreurs plus importantes sur les deux dernières expériences de la série destinée à la production de bio-oils (B34 et B35). Une explication possible serait la faible température de paroi (900 K contre 983 K et 1143 K pour les autres expériences) directement liée à une faible production de gaz. Ces gaz sont alors très dilués dans le gaz vecteur d'où l'augmentation des incertitudes en chromatographie. Broust observait également des erreurs théoriques plus importantes à faible température de paroi.

⁵⁷ Cette moyenne est calculée statistiquement sur le nombre total d'expériences et l'incertitude associée représente l'écart-type. Pour un nombre N d'observations X_i , la moyenne \bar{X} et l'écart type σ s'écrivent

$$\text{respectivement selon les formules suivantes } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \text{ et } \sigma = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Les disparités observées sur les erreurs des bilans de matières obtenus pour les expériences à t_{gv} variable ont suggérées l'établissement de la figure III-2. Malgré le faible nombre de points à grand t_{gv} , on constate que ces erreurs sont beaucoup plus importantes pour les faibles t_{gv} , qui traduisent un fort débit de gaz vecteur. Dans ces conditions, les quantités de gaz produites sont également faibles et donc très diluées dans le gaz vecteur. Les erreurs liées à la détermination de la masse de gaz sont alors augmentées. Un fort débit de gaz vecteur augmente aussi les imprécisions de régulation du débit dans la dérivation. Les erreurs sur la masse de liquide sont alors plus importantes que pour les faibles débits de gaz vecteur.

L'effet de la température de paroi sur les erreurs des bilans de matière n'est pas flagrant sur la figure III-2.

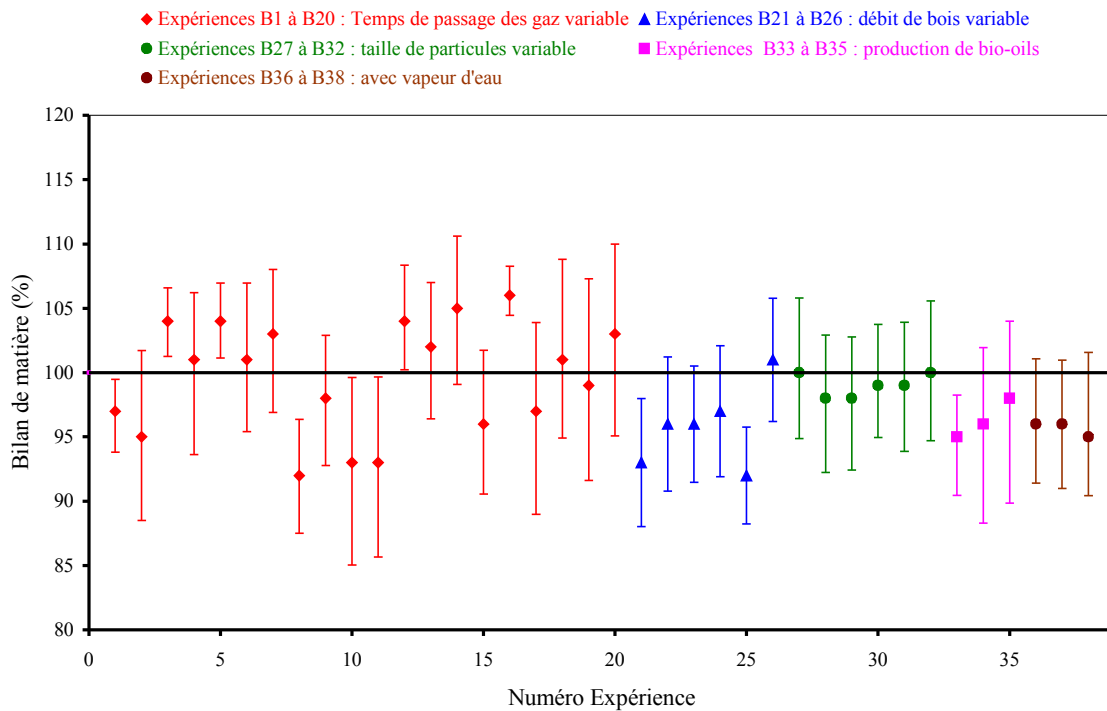


Figure III-1 : Bilans de matière sur les expériences de pyrolyse de bois

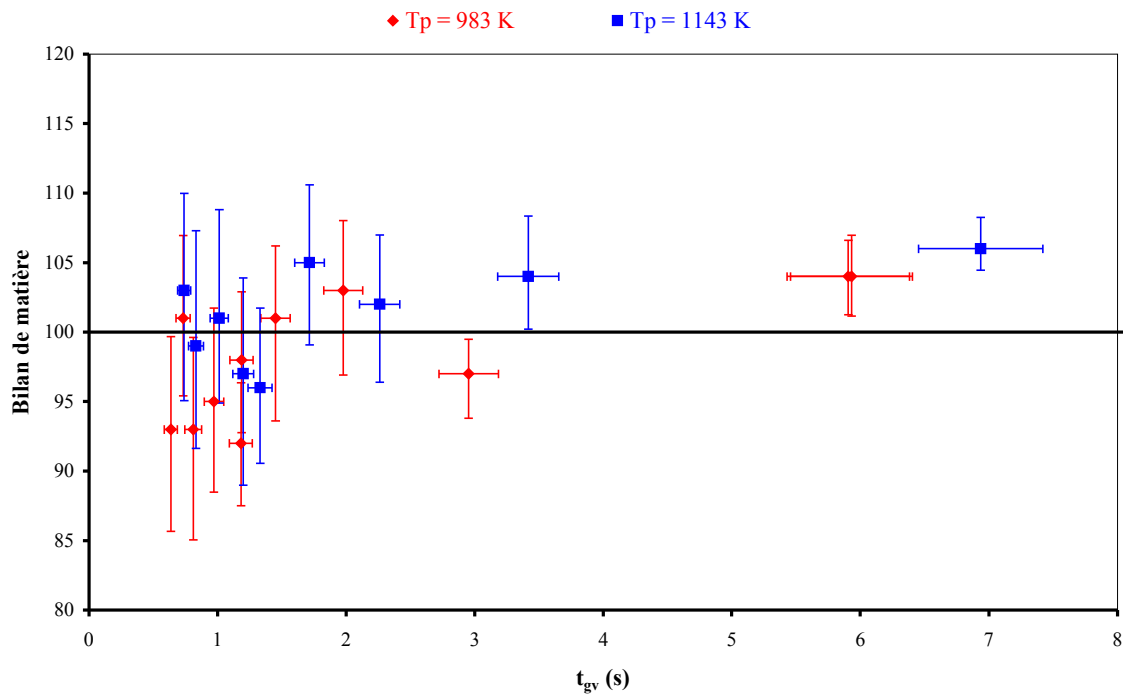


Figure III-2 : Influence du temps de passage des gaz sur les erreurs théoriques associées aux bilans de matière sur les expériences de pyrolyse de bois

III.1.2.3.2 Expériences avec la cellulose

Le bilan de matière pour les expériences de pyrolyse de cellulose (expériences C1 à C7) s'écrit selon la relation :

$$B_{\text{cell}} = \frac{m_{\text{Cl}} + m_{\text{liq}} + m_{\text{gaz}}}{m_{\text{cell,c}}}$$

Sur l'ensemble de ces expériences, les bilans de matière B_{cell} bouclent entre 90 et 101 % soit une moyenne de 96 ± 4 %. La figure III-3 représente ces bilans de matière avec les erreurs théoriques associées en fonction de la température de paroi T_p . On constate que l'erreur est plus importante pour l'expérience menée à une température de paroi proche de 900 K. Ce résultat rejoint celui déjà observé pour le bois dans ces travaux (expériences B34 et B35) et dans des travaux antérieurs .

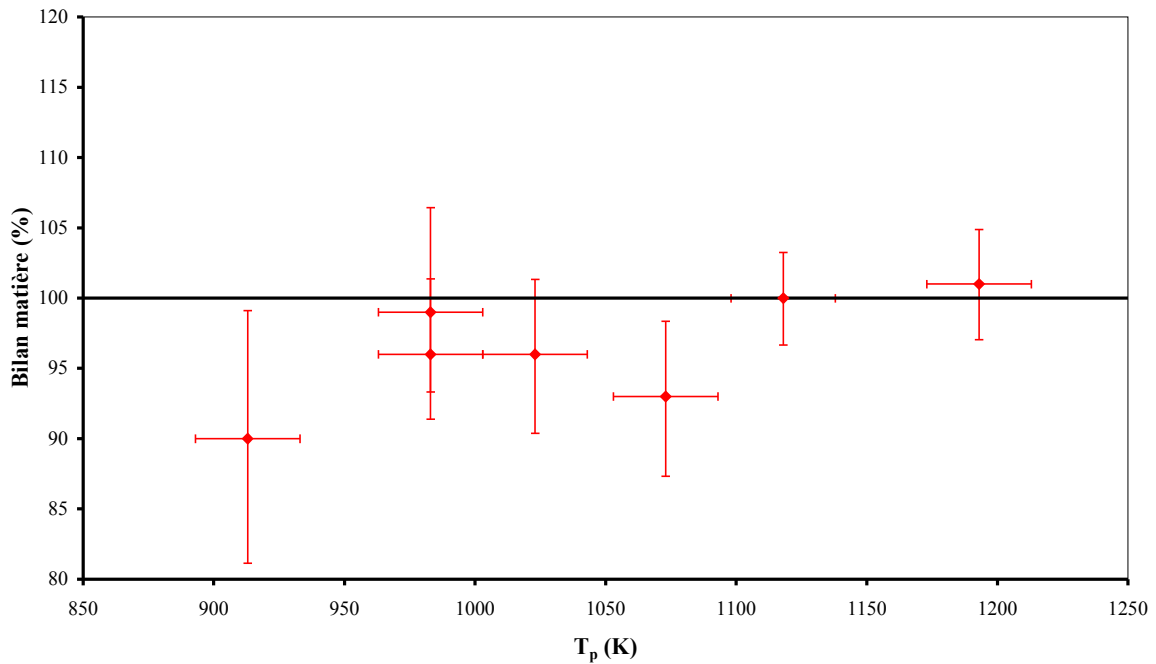


Figure III-3 : Bilans de matière des expériences de pyrolyse de cellulose

III.2 Etude de l'influence des conditions opératoires sur les rendements en produits de pyrolyse de bois

III.2.1 Rappel des résultats antérieurs - Influence de la température de paroi

Les tendances générales des rendements opératoires en gaz, liquides et solides obtenues lors des travaux antérieurs sont représentées sur la figure III-4.

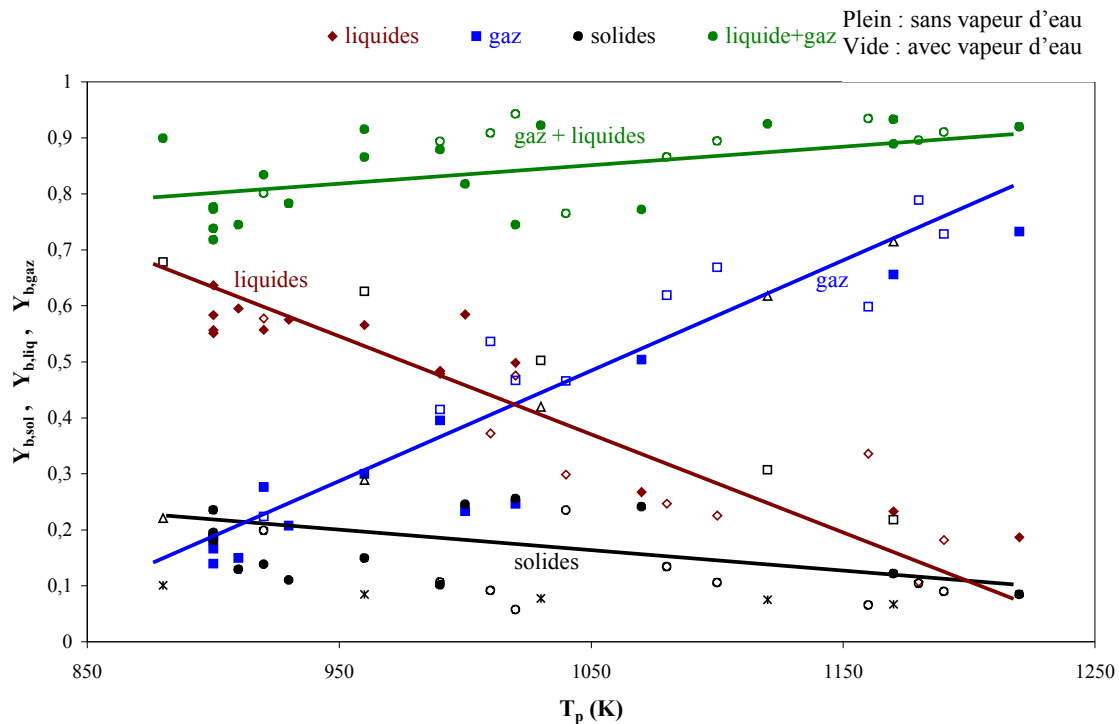


Figure III-4 : Evolutions générales des rendements opératoires en produits de pyrolyse

- On remarque que la fraction totale de gaz et de liquides est nettement supérieure à la fraction totale de résidus solides.
- La température de paroi est un paramètre très sensible qui influence de façon notable l'évolution des rendements en produits.
- Les figures III-5 et III-6⁵⁸ présentent respectivement les rendements en gaz et en liquides en fonction de la température de paroi. Elles montrent clairement qu'il est possible d'orienter la pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone vers la production maximale de gaz ou de liquides par simple jeu sur les températures de paroi du réacteur. On peut également voir que la présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur augmente légèrement (d'environ 10%) le taux de gazéification. On atteint ainsi jusqu'à 70%⁵⁹ de liquides pour des températures de paroi de l'ordre de 900 K contre 80% de gaz pour des températures de paroi autour de 1200 K.
- On peut néanmoins observer sur la figure III-4 une certaine dispersion des points autour des tendances générales représentées. Il convient donc de déterminer si cette

⁵⁸ Ces figures sont une reproduction des points concernant respectivement les rendements en gaz et en liquides déjà représentés sur la figure III-4. Elles apportent plus de clarté sur l'influence de la vapeur d'eau et présentent en plus les barres d'erreurs.

⁵⁹ Les rendements relatifs atteignent 75% en liquides et 85% en gaz.

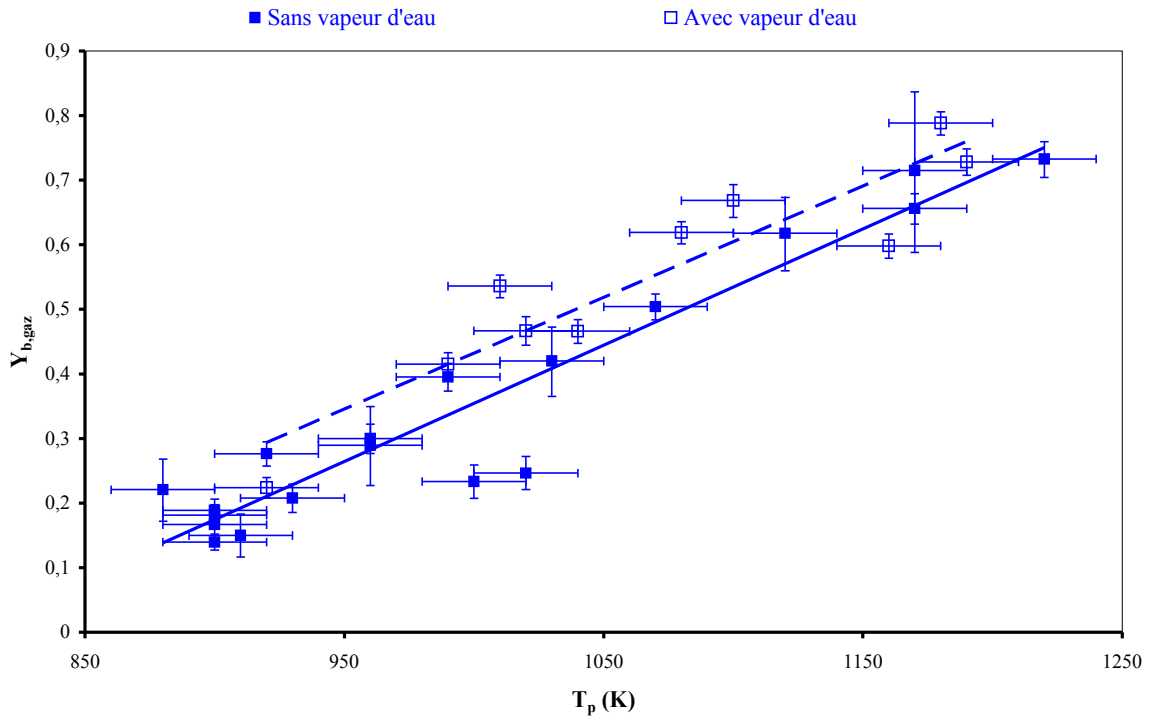


Figure III-5 : Evolution des rendements en gaz en fonction de la température de paroi

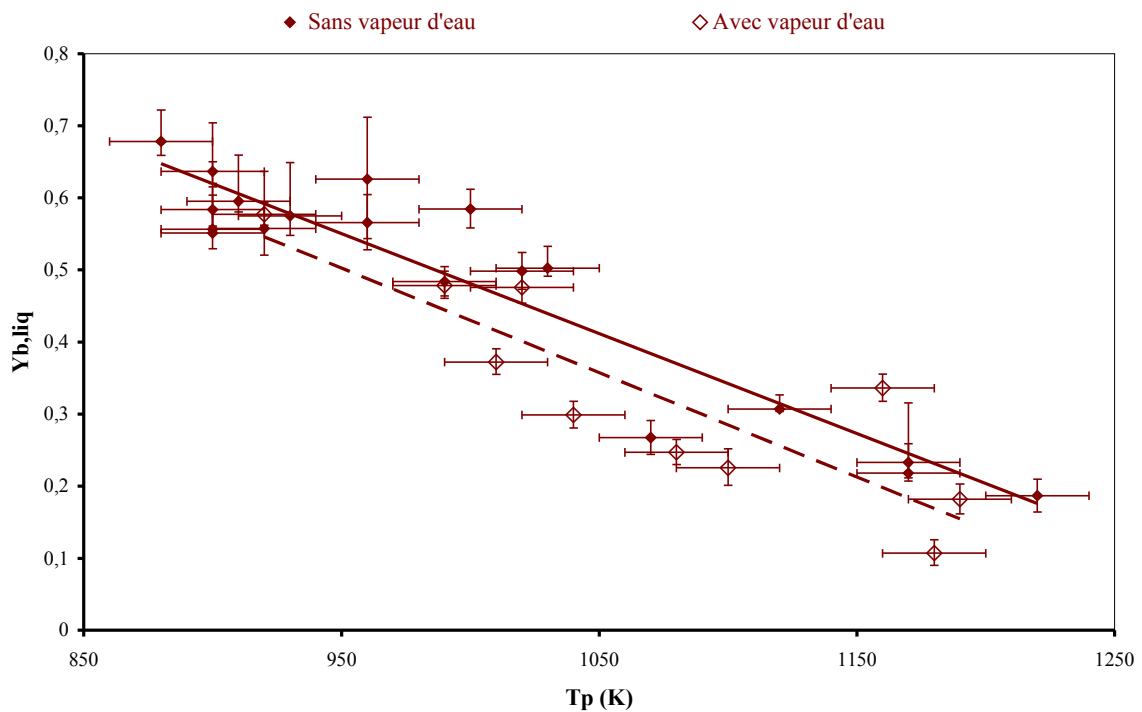


Figure III-6 : Evolution des rendements en liquides en fonction de la température de paroi

dispersion est le résultat de l'influence d'autres paramètres opératoires tels que le débit de gaz vecteur, le débit de biomasse ou encore la taille des particules de biomasse.

Dans le présent travail, nous nous sommes penchées sur l'étude de l'influence des paramètres opératoires cités ci-dessus.

III.2.2 Le débit de gaz vecteur

Cette partie rapporte la campagne expérimentale (expériences B1 à B20) réalisée à débits gazeux variables, tout en gardant les autres paramètres constants (pour deux températures de parois). Le temps de passage du gaz vecteur t_{gv} (tel qu'il est défini selon la relation (III-1) dans le § III.1.1.2) sera utilisé dans la suite pour évoquer le débit de gaz vecteur.

Les rendements en gaz, liquides et résidus solides en fonction du temps de passage du gaz vecteur sont respectivement représentés sur les figures III-7, III-8 et III-9, pour deux températures de parois différentes (983 K et 1143 K). Les points verts représentent des expériences réalisées par Broust dans des conditions comparables aux nôtres. D'une manière générale, nos résultats sont en très bon accord.

La figure III-7 montre clairement que les rendements en gaz augmentent avec le temps de passage des gaz :

-à 983 K : ils sont de 26% environ vers 0,3 secondes et atteignent environ 64% vers 2,8 secondes, soit une variation d'un facteur de 2,5.

-à 1143 K : la valeur maximum de l'ordre de 81% est obtenue à environ 2,8 secondes contre un minimum de 48% environ vers 0,3 secondes. Ceci représente une variation des rendements en gaz d'un facteur de 1,7 environ.

La tendance de variation des rendements en liquides est inverse de celle des gaz. La figure III-8 montre, en moyenne, une baisse de 55 à 27% à 983 K, et de 48 à 16% à 1143 K, pour des temps de passage des gaz passant de 0,3 à 2,8 secondes.

Ces résultats confirment également l'influence de la température de paroi sur les rendements en gaz. A débit constant, on voit nettement que le taux de gazéification augmente avec la température de paroi (figure III-7) alors que le taux de pyroliquéfaction varie en sens inverse.

Il apparaît donc qu'à température de paroi constante l'augmentation du temps de passage des gaz favorise la pyrogazéification au détriment de la pyroliquéfaction. Cette tendance peut s'expliquer par un craquage thermique plus important des vapeurs de pyrolyse au sein du réacteur du fait de l'allongement de leur temps de séjour. Ces résultats supposent que les gaz de pyrolyse seraient majoritairement produits par des phénomènes de craquage secondaires.

Il est important de noter que les taux de gazéification réalisés à hautes températures de paroi peuvent être atteints à des températures plus basses en augmentant le temps de séjour des vapeurs (ou le temps de passage des gaz). A ce stade, on peut donc signaler que le couple (T_p , t_{gv}) adapté pourrait être un critère de choix optimal selon la sélectivité désirée.

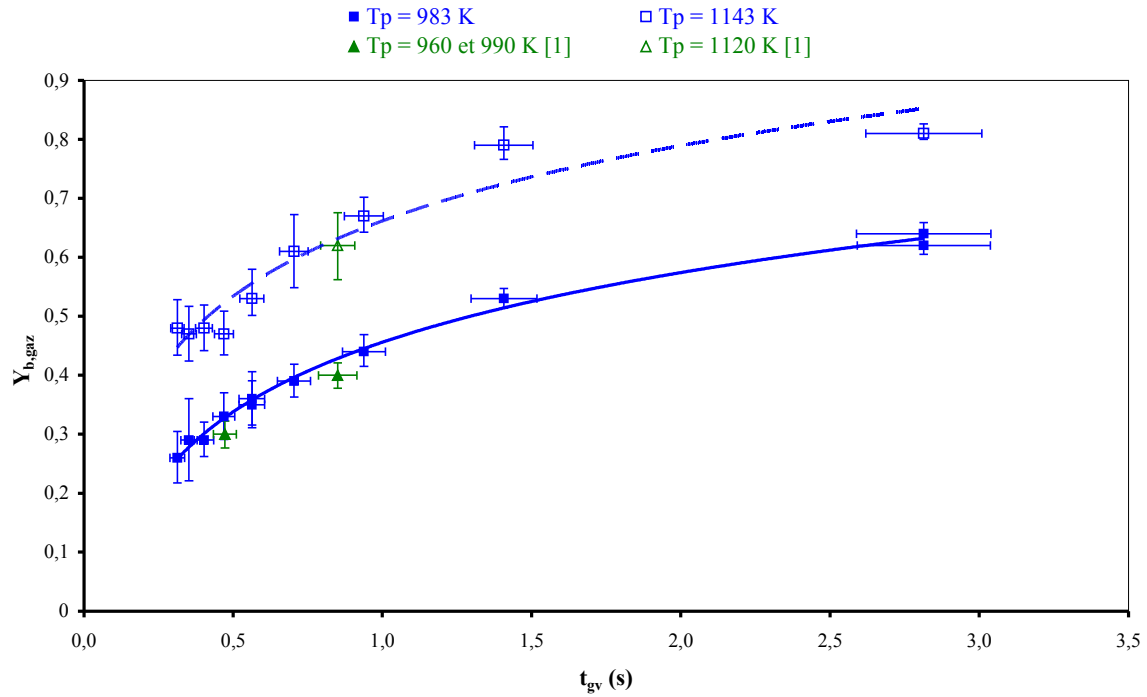


Figure III-7 : Evolution des rendements opératoires en gaz en fonction du temps de passage du gaz vecteur
 ($Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

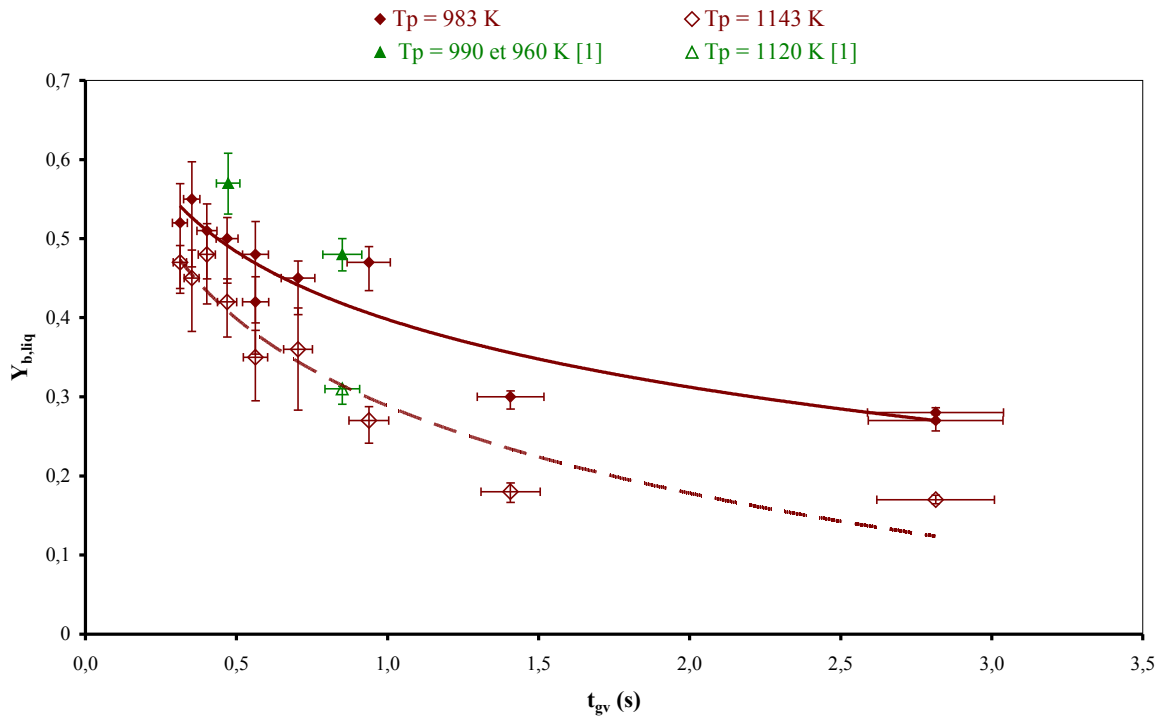


Figure III-8 : Evolution des rendements opératoires en liquides en fonction du temps de passage du gaz vecteur.
 ($Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

Sur la figure III-9, on peut observer que les rendements en résidus solides sont relativement constants. Ils sont de l'ordre de 15% pour les expériences réalisées à 983 K contre 8% environ pour celles menées à 1143 K. Le temps de passage des gaz ne semble pas avoir d'effet significatif sur le rendement résidus solides, tandis que l'influence de la température de paroi est tout à fait manifeste. Cet effet de la température pourrait être expliqué par différentes raisons.

-Un dépôt de charbon⁶⁰ moins important à haute température : les rendements en résidus solides ($Y_{b,sol}$) regroupent en fait le charbon déposé sur les parois du cyclone ($Y_{b,paroi}$) et les solides séparés dans le collecteur ($Y_{b,collecteur}$). Ces deux fractions diminuent avec la température de paroi (annexe 12). Néanmoins, $Y_{b,paroi}$ représente 40 à 67% et 50 à 88% de la fraction totale des résidus solides respectivement à 983 K et 1143 K. Le dépôt de charbon plus faible à haute température n'explique donc pas le fait qu'il y ait moins de résidus solides à 1143 K.

- Une recombinaison des vapeurs primaires en charbon à basse température : il s'agirait de réactions secondaires hétérogènes qui prendraient place dans la matrice solide lors du transport des vapeurs à travers les pores.

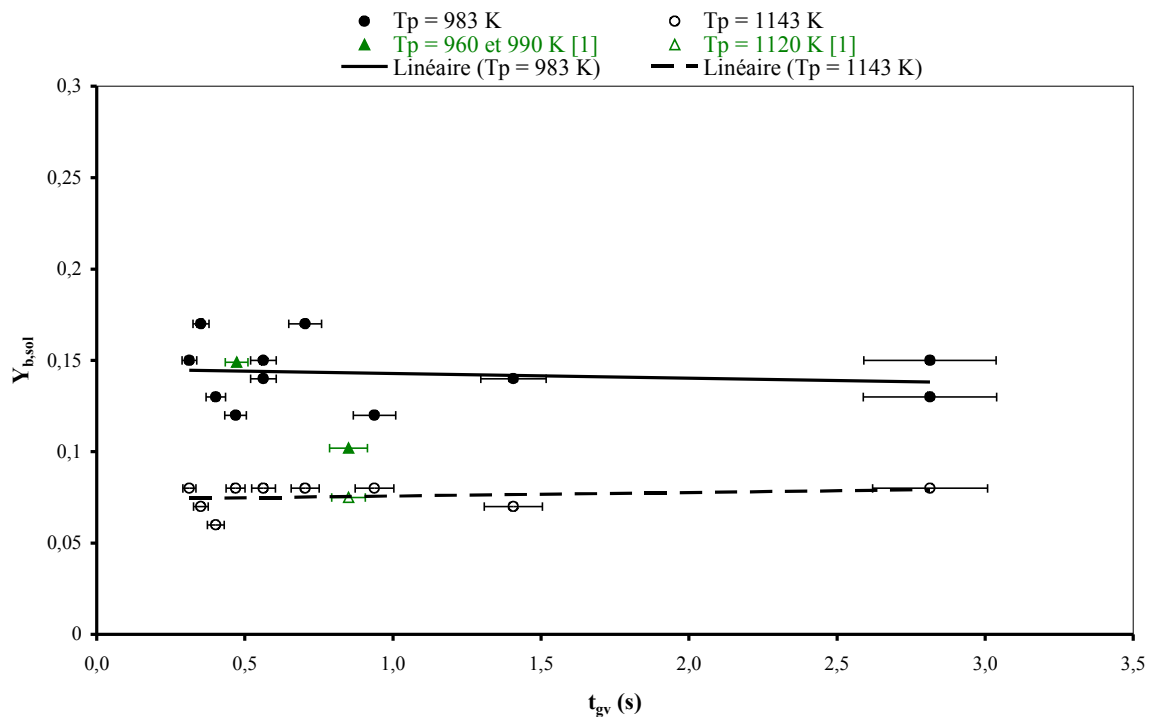


Figure III-9 : Evolution des rendements opératoires en résidus solides en fonction du temps de passage du gaz vecteur⁶¹
($Q_{bois} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

Néanmoins ces valeurs sont tout à fait comparables à celles qui sont généralement publiées dans la littérature. Dans les procédés conventionnels de pyrolyse rapide, il est rapporté des rendements de l'ordre de 10 à 15% . Toutefois il a été démontré que les rendements en charbon peuvent être très faibles sous de hautes densités de flux . Dans le cas

⁶⁰ Un dépôt de charbon plus ou moins important selon les conditions opératoires est observé à la fin des expériences de pyrolyse du bois. Ce dépôt est un phénomène anormal qui sera abordé à la fin de ce chapitre (§ III.7).

⁶¹ Les barres d'erreurs sur les rendements $Y_{b,sol}$ ne sont pas visibles sur la figure en raison de leur faiblesse : entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-3}$.

du réacteur cyclone, des travaux antérieurs ont démontré qu'il est possible d'arriver à des fractions de solides en dessous de 5 % à haute température de paroi et sous vapeur d'eau .

Soulinnac a réalisé une étude similaire avec un cyclone de plus petite taille ($D_c = 4 \cdot 10^{-2}$ m). Il a fait varier le temps de passage du gaz vecteur mais dans une gamme beaucoup moins large allant de 0,03 à 0,1 secondes. Les expériences ont été réalisées à hautes températures de paroi (> 1000 K) et sous atmosphère essentiellement constituée de vapeur d'eau. Il observe une augmentation de la fraction de gaz avec le temps de passage des gaz et atteint des taux de gazéification supérieurs à 90 % dans les cas extrêmes de température et de temps de passage. Comparés à nos résultats, le temps de passage des gaz nécessaire pour atteindre de tels taux de gazéification semble être beaucoup plus long. Cela peut être expliqué par la présence de la vapeur d'eau qui semble favoriser les réactions secondaires de craquage des vapeurs pour des températures de paroi au-dessus de 1100 K et/ou la vapogazéification du charbon produit. La fraction de liquides diminue avec le temps de passage des gaz et celle des solides reste sensiblement constante.

III.2.3 Le débit de biomasse

Le débit de biomasse en alimentation a varié pour une série d'expériences : B21 à B26. La température de paroi a été fixée à 983 K, le débit de gaz vecteur à $8,5 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹ (soit $t_{gv} = 0,7$ secondes) et la taille des particules entre 250 et $380 \cdot 10^{-6}$ m (classe granulométrique n° 2). Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure III-10.

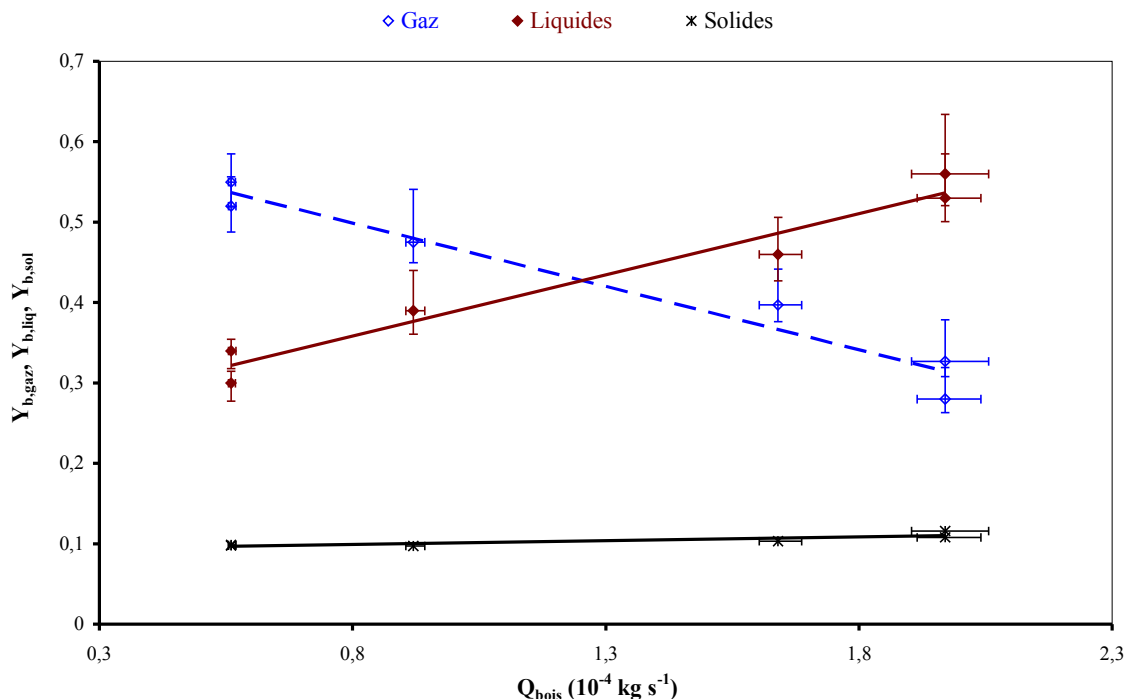


Figure III-10 : Evolution des rendements opératoires en produits de pyrolyse de bois en fonction du débit massique de particules ($T_p = 983$ K; $t_{gv} = 0,7$ s; $d_p = 250-380$ μ m)

La figure III-10 témoigne de la sensibilité des rendements en produits de pyrolyse aux variations du débit de biomasse. Les rendements opératoires en liquides augmentent très nettement avec le débit de biomasse alors que ceux des gaz varient dans le sens opposé :

Les rendements en liquides passent en moyenne de 30 à 56% respectivement pour un débit de biomasse allant de $0,56 \cdot 10^{-4}$ à $1,97 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹.

Les rendements en gaz baissent de 55 à 30% en moyenne pour les mêmes valeurs de débit de biomasse.

Le débit de biomasse semble avoir une influence plus faible sur les fractions de résidus solides comparée aux fractions de liquides et de gaz. Ces fractions varient sensiblement entre 8 et 12%. On aurait pu s'attendre à une amplitude de variation beaucoup plus importante que 4% pour une augmentation du débit de biomasse d'environ 72%. En effet, à densité de flux de chaleur imposée constante, une augmentation importante de la charge en biomasse peut entraîner la baisse du flux de chaleur disponible pour chaque particule de biomasse. Ceci devrait se traduire par une baisse du taux de conversion des particules et la présence de plus de particules non converties (ou CI) dans le collecteur. Néanmoins, la relative faible variabilité du rendement de résidus solides récupérés dans le collecteur de charbon ($Y_{b, coll}$) ne fait pas état de cet effet (annexe 12).

D'autre part, la baisse du flux de chaleur disponible par particule pourrait elle expliquer la baisse du taux de craquage des vapeurs? Nous avons entrepris de comparer les flux de chaleur absorbés par les particules de biomasse et le gaz vecteur (annexe 16). Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation du débit de biomasse a pour effet de diminuer le flux de chaleur absorbé par le gaz au profit des particules de biomasse. Ces observations sont en accord avec les résultats de Szekely et al. et ceux de Lédé et al.⁶². L'efficacité de transfert de chaleur gaz-paroi semble donc diminuer lorsque la charge en solide augmente. L'effet de trempe des vapeurs de pyrolyse serait alors favorisé, d'où une augmentation de la fraction de liquides produite lorsque le débit de biomasse devient important.

III.2.4 La taille des particules

Les expériences B27 à B32 ont été réalisées dans l'objectif d'étudier l'effet de la taille des particules de biomasse sur les rendements en produits. Quatre classes granulométriques ont été utilisées :

-classe 1 : $180 \cdot 10^{-6}$ - $250 \cdot 10^{-6}$ m

-classe 2 : $250 \cdot 10^{-6}$ - $380 \cdot 10^{-6}$ m

-classe 3 : $380 \cdot 10^{-6}$ - $490 \cdot 10^{-6}$ m

-classe 4 : $490 \cdot 10^{-6}$ - $710 \cdot 10^{-6}$ m

La paroi du réacteur a été chauffée à 983 K pour une première série d'expériences et à 1143 K pour une seconde. Les débits de gaz vecteur et de biomasse sont respectivement fixés à $8,5 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹ ($t_{gv} = 0,7$ secondes) et $9,2 \cdot 10^{-5}$ kg s⁻¹.

Comme signalé dans le §II.1.2.2.1, en observant les résidus solides séparés dans le collecteur du cyclone, on a pu constater une conversion très incomplète pour les plus grosses granulométries (classes n° 3 et 4). Concrètement, les résidus solides en question présentent très peu de charbon et une majorité de particules plus ou moins brunies. Les rendements relatifs ont été déterminés afin de permettre une comparaison rigoureuse avec les autres expériences (où la conversion est quasi complète). Les résultats sont représentés sur les figures III-11 et III-12 respectivement pour $T_p = 983$ K et $T_p = 1143$ K.

On observe un effet peu significatif (vu les barres d'erreurs) de la taille des particules de biomasse sur le taux de gazéification. Les rendements en gaz passent de 48 à 44 % lorsque

⁶² L'étude a été réalisée sans réaction dans un cyclone de 4 cm de diamètre pour des débits de solides (sable et bronze) variant entre $1,1 \cdot 10^{-4}$ et $3,63 \cdot 10^{-3}$ kg s⁻¹ des diamètres de particules compris entre $0,2 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-3}$ m.

l'on passe de la classe n° 1 à la classe n° 4. Cependant, l'effet est plus net sur les taux de production de liquides et de charbon. Les fractions de liquides baissent de 42 à 32 % lorsque la taille des particules augmente, tandis que les rendements relatifs en charbon passent de 8% environ pour la plus petite granulométrie à plus de 15 % pour les plus grosses particules. Par contre, ces tendances sont moins nettes à hautes températures (1143 K) comme le montre la figure III-12, même si seules les granulométries extrêmes ont été étudiées. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux publiés dans la littérature .

La taille des particules ne semble avoir aucun effet sur les réactions secondaires des vapeurs de pyrolyse étant donné que les variations des rendements en gaz et en liquides ne semblent pas liées : les rendements en gaz restent relativement constants alors que ceux en liquides baissent lorsque la taille de la particule augmente. La baisse des rendements en liquides ne seraient donc pas du à leur craquage en gaz.

L'effet de la taille des particules sur les rendements en produits de pyrolyse peut être directement corrélé à l'efficacité du chauffage des particules. Szekely et al. ainsi que Lédé et al. ont montré que la différence de température des solides entre l'entrée et la sortie du réacteur diminue nettement lorsque la taille des particules augmente alors que l'effet est clairement moindre sur celle du gaz. Nous avons comparé les coefficients de transfert de chaleur paroi-solide et paroi-gaz pour les différentes classes de granulométrie de particules (annexe 16) :

- L'efficacité de transfert de chaleur paroi-solide diminue lorsque la taille de la particule augmente pour les deux températures de paroi étudiées. Par ailleurs, les vapeurs produites s'échappent moins rapidement de la particule lorsque celle-ci est plus grosse. Ces deux points semblent favoriser les réactions secondaires intraparticulaires à savoir la recombinaison des vapeurs en charbon lors de leur diffusion à travers les pores. Ce qui pourrait expliquer que les rendements en liquides baissent lorsque que la taille des particules augmente, alors que les fractions de charbon augmentent ($T_p = 983 \text{ K}$). Ces réactions de recombinaison semblent cependant être moins importantes, voire absentes pour les températures de paroi élevées ($T_p = 1143 \text{ K}$).

- L'efficacité de transfert de chaleur paroi-gaz n'est pas vraiment influencée par la variation de la taille des particules de biomasse. Il ne semble donc pas y avoir d'effet sur les réactions de craquage thermique en phase gazeuse. On peut ainsi expliquer que les variations des fractions de liquides et de gaz ne soient pas liées comme c'est le cas lorsqu'il y a des réactions secondaires de craquage.

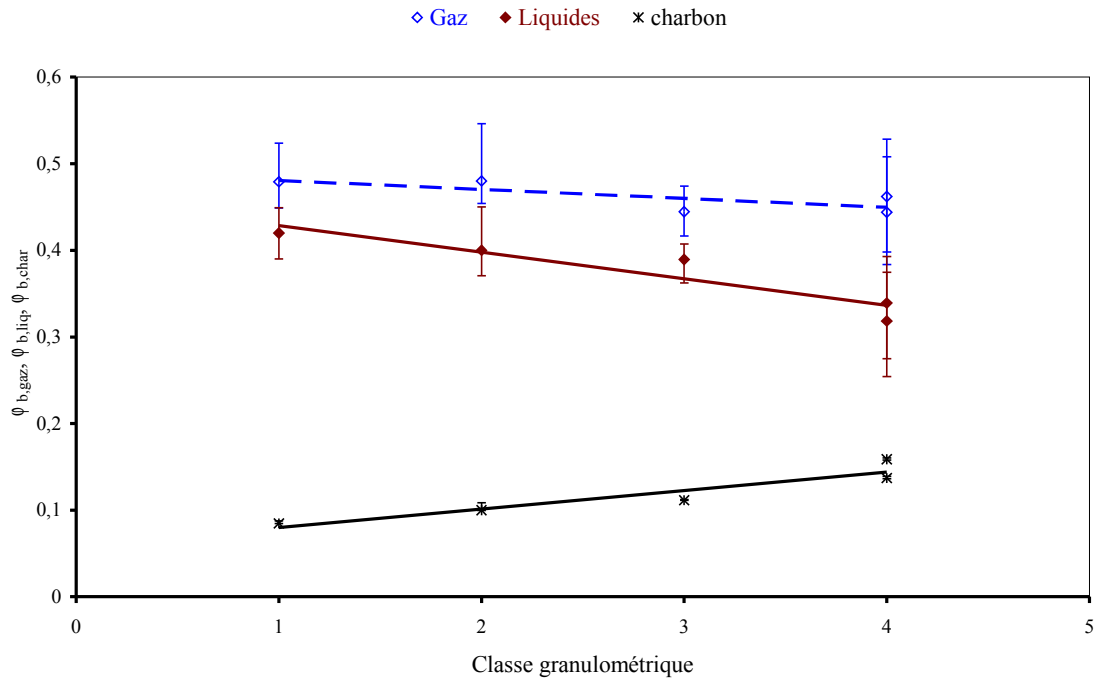


Figure III-11 : Evolution des rendements relatifs en produits de pyrolyse de bois pour quatre classes de granulométrie de particules ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $Q_{bois} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

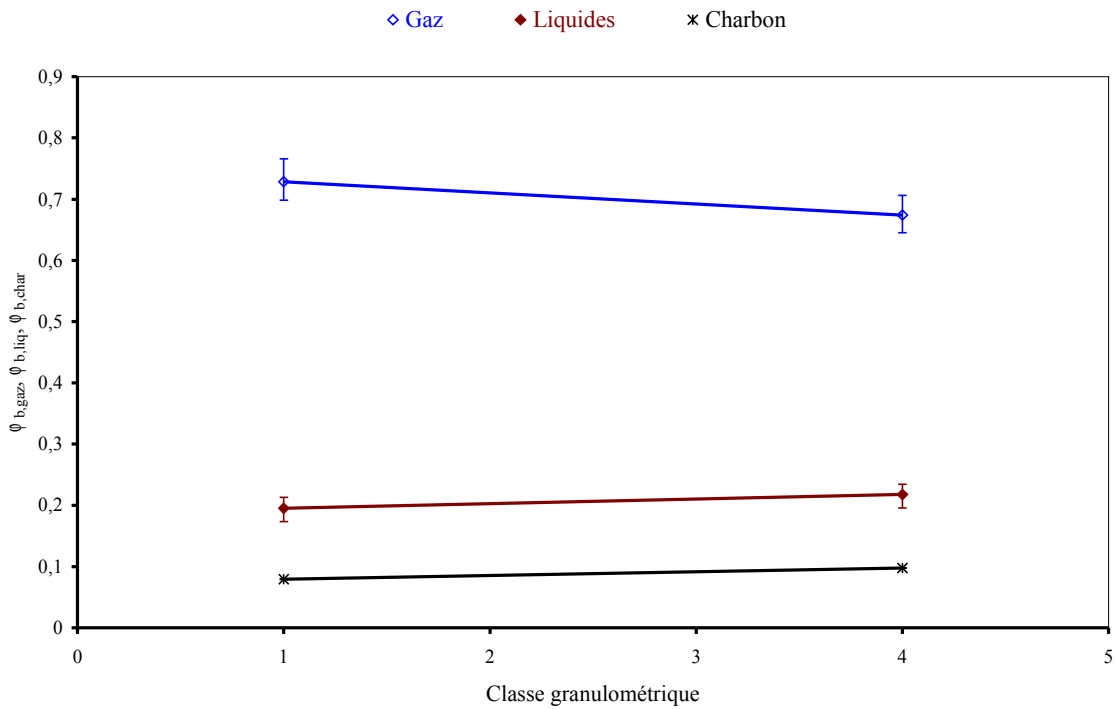


Figure III-12 : Evolution des rendements relatifs en produits de pyrolyse de bois pour quatre classes de granulométrie de particules ($T_p = 1143 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $Q_{bois} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

III.2.5 Le rapport eau/biomasse

Il est admis que la vapeur d'eau augmente la conversion de la biomasse en gaz par réaction de craquage secondaire des vapeurs et par vapogazéification du charbon produit (voir § III.2.1). Il paraît alors intéressant de déterminer l'influence que pourrait avoir le rapport massique du débit de vapeur sur le débit de biomasse. Les expériences B36 à B38 ont été effectuées dans cet objectif. Le débit de vapeur d'eau a été fixé à $2,19 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ et le débit de biomasse a varié entre $5,6 \cdot 10^{-5}$ et $16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$. La température de paroi a été réglée à 1143 K, le débit d'azote⁶³ à $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ et les particules sont de la classe granulométrique n°2. Les rendements opératoires en gaz, liquides et solides obtenus sont représentés sur la figure III-13.

On constate que l'essentiel de la biomasse est converti en gaz avec des rendements compris entre 74 et 81%. Les liquides varient entre 9 et 15% environ tandis que les solides restent relativement constants autour de 6% en moyenne. Toutefois, en tenant compte des barres d'erreur, il semblerait que le ratio eau/biomasse n'ait aucun effet significatif sur les taux de production de gaz, liquides et charbon. On remarque également que le ratio eau/biomasse n'influence pas la vitesse de vapogazéification du charbon formé. Cela peut être expliqué par le fait que cette réaction soit très lente même à $T_p = 1143 \text{ K}$ ⁶⁴.

On retrouve néanmoins l'influence mineure de l'eau sur les rendements en gaz et en liquides⁶⁵ à l'instar de la figure III-4.

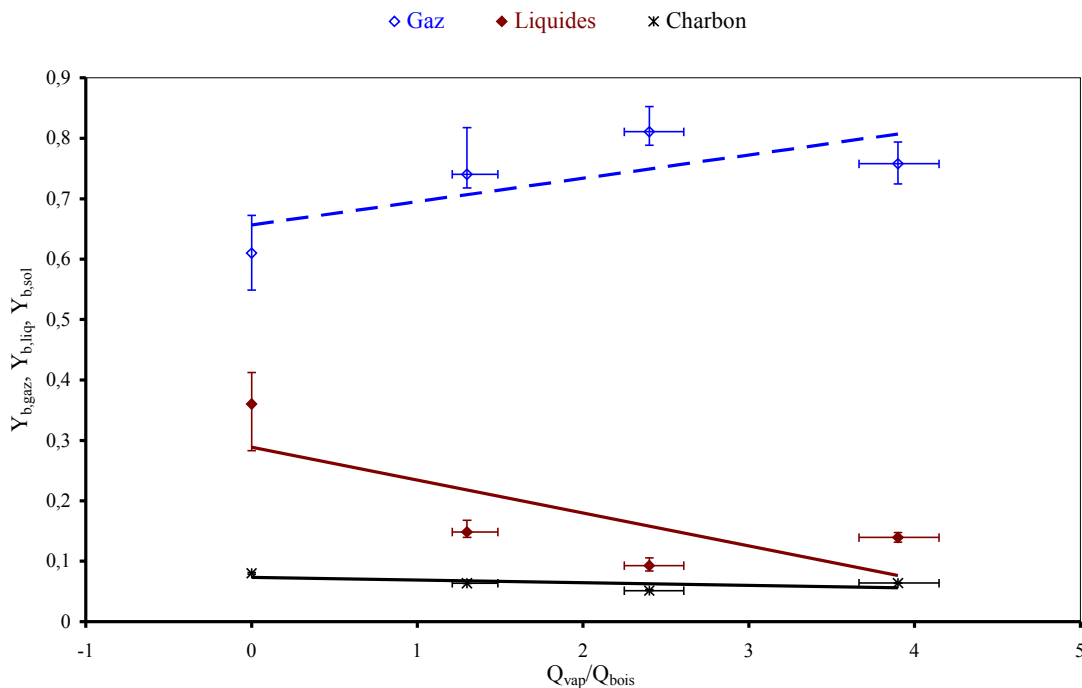


Figure III-13 : Evolution des rendements opératoires en produits de pyrolyse de bois en fonction du rapport eau/bois

($T_p = 1143 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $Q_{vap} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $Q_{bois} = 5,6 \cdot 10^{-5} - 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$, $d_p = 250-380 \mu\text{m}$)

⁶³ Le débit d'azote a été réglé de manière à conserver un débit total de gaz (azote + vapeur d'eau) égal à $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$. Le temps de passage de gaz correspondant est de 0,7 s.

⁶⁴ D'après une corrélation empirique établie par Broust [1], à 1143 K, on a une vitesse de vapogazéification du charbon de l'ordre $8 \cdot 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$, donc 10 fois plus petite que le débit de bois.

⁶⁵ Les rendements en gaz sont légèrement supérieurs à ceux obtenus sans vapeur d'eau, tout autre paramètre égal par ailleurs.

III.3 Composition des gaz de pyrolyse de bois

Dans cette partie est présentée l'évolution de la composition des gaz de pyrolyse de bois en fonction des différents paramètres opératoires étudiés. La procédure et les conditions d'analyse des gaz sont décrites dans le § II.2.6.2.

Les lois d'étalonnage ainsi que les résultats complets des analyses sont présentés dans l'annexe 10.

III.3.1 Influence du temps de passage des gaz

Sur la figure III-14 sont reportées les fractions volumiques des principaux composés des gaz de pyrolyse en fonction du temps de passage des gaz, pour une température de paroi de 983 K, un débit de biomasse de $16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et une taille de particules comprise entre $250 \cdot 10^{-6}$ et $380 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (classe n°2).

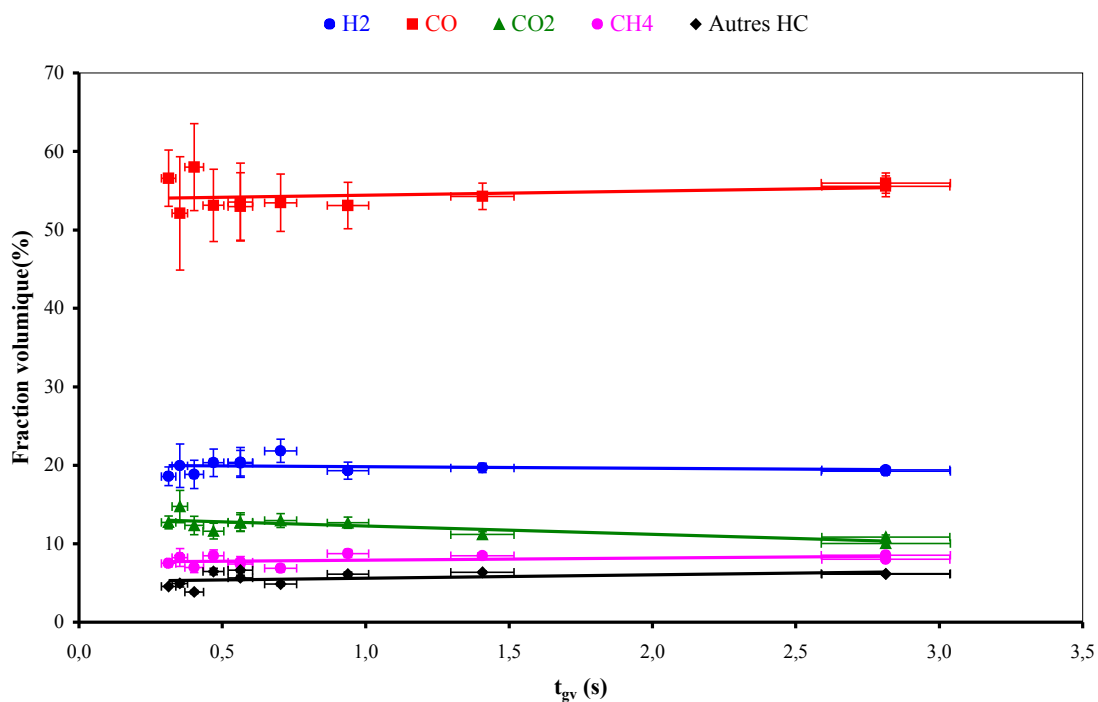


Figure III-14: Evolution, avec le temps de passage des gaz, de la fraction volumique des principaux gaz produits par pyrolyse de bois ($T_p = 983 \text{ K}$; $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

Les gaz de pyrolyse sont essentiellement composés de CO à hauteur de 54% en moyenne. Les fractions de H₂ oscillent entre 18 et 22% tandis que celles de CO₂ sont plus faibles avec une valeur de 14% en moyenne. Les autres composés que sont les hydrocarbures représentent au total une fraction de 11 à 15%. Cette fraction est composée en majorité de CH₄ (environ 8%) et de C₂H₄ (de l'ordre de 4%). Le reste (1,5% en moyenne) est constitué de C₂H₂ (0,4% en moyenne) ainsi que d'hydrocarbures saturés tels que C₂H₆ (0,7%) et C₃H₈ (0,4%). Cette composition est proche de celle trouvée par Broust pour des conditions opératoires comparables. Par exemple, pour une température de paroi de 990 K, un débit de biomasse de $4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et un temps de passage des gaz de 1,81 secondes, il trouve 54% de CO, 22% de H₂, 10% de CO₂, 7% de CH₄, 4% de C₂H₄, 0,7% de C₂H₂, 0,6% C₂H₆ et 0,4% de C₃H₈. Lédé et al. donnent également une composition comparable mis à part le CO₂ (25,8%) et H₂ (8,7%) pour une $T_p = 900 \text{ K}$, $Q_{\text{bois}} = 10,1 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et $t_{gv} = 0,56$ secondes. Il a été montré que la température de paroi influe sur les compositions volumiques en CO₂ et en H₂.

La tendance générale sur la figure III-14 montre que le temps de passage des gaz n'a pas d'effet significatif sur la composition volumique des gaz. Des résultats comparables ont été trouvés dans un cyclone de plus petite taille⁶⁶ même si le temps de passage des gaz n'a varié qu'entre 0,03 et 0,1 secondes. Baumlin a fait varier le temps de séjour des vapeurs de pyrolyse (augmentation d'un facteur de 9,5) dans un réacteur de craquage parfaitement auto-agité (RPAA). Il n'a également observé aucune influence significative du temps de séjour des vapeurs sur la composition volumique des gaz en sortie du RPAA.

Les rendements massiques élémentaires $Y_{b,x}$ de chaque gaz x produit peuvent être définis selon la relation .

$$Y_{b,x} = f_{x,m} Y_{b,gaz}$$

En représentant ces rendements élémentaires en fonction du temps de passage des gaz (figures III-15a et III-15b), on peut constater que, contrairement à la composition volumique, l'effet du temps de passage des gaz est significatif. D'une façon générale, ces rendements en gaz augmentent lorsque l'on prolonge le temps de passage des gaz. Il convient de signaler que ces résultats étaient prévisibles au regard de ceux obtenus sur les figures III-7 et III-14. En effet, la quantité de gaz produite augmente avec le temps de passage des gaz (figure III-6) alors que les proportions volumiques des différents gaz ne varient guère en fonction de ces mêmes temps de passage des gaz (figure III-14). Il s'ensuit que la variation observée est due aux quantités des différents gaz produits comme en témoignent les figures III-15a et III-15b.

Sur la figure III-15a, l'effet est très net pour CO et H₂ (une augmentation d'un facteur de 2,5 environ entre les temps de passage extrêmes) et la sensibilité est un peu moins importante pour CO₂ (un facteur d'augmentation de 2).

Les rendements en hydrocarbures augmentent également très nettement avec le temps de passage des gaz (figure III-15b). On peut noter une augmentation d'un facteur de 5 environ pour C₂H₄ et C₂H₂ et environ 3 pour CH₄ et les hydrocarbures saturés (C₂H₆ et C₃H₈).

Ces résultats semblent montrer que mis à part CO₂, l'ensemble des gaz présente une grande sensibilité aux variations du temps de passage des gaz. Nunn et al. rapportent que CO, H₂ et les hydrocarbures issus de la pyrolyse de la biomasse sont essentiellement produits par des réactions de craquage secondaires des vapeurs pour des températures supérieures à 950 K. Par contre CO₂ est majoritairement produit par les réactions de dégradation primaires de la biomasse. Baumlin, en travaillant dans des réacteurs de pyrolyse (RP) et de craquage (RPAA) séparés, montre que l'essentiel du CO, H₂ et des hydrocarbures issu de la dégradation du bois est produit dans le craqueur (respectivement 83%, 90% et 87% pour une température du RPAA de 1273-1323 K), tandis que 85% du CO₂ est formé lors de l'étape de pyrolyse. Diebold avance des résultats similaires tout en distinguant H₂, C₂H₄ et C₂H₂ comme étant les gaz produits en grande partie lors des réactions de craquage thermique. Broust a estimé le début de formation des gaz par craquage en réacteur cyclone à une température de paroi de l'ordre de 850 K. Il démontre qu'à cette température, la fraction totale de gaz serait de l'ordre de 5% et serait surtout constitué de CO₂. Ce qui semble dire que CO₂ proviendrait directement de la dégradation du composé intermédiaire (CI) pour constituer ce qui est communément appelé gaz précoces⁶⁷. Sachant que l'augmentation du temps de passage des gaz favorise les réactions secondaires de

⁶⁶ Le diamètre du cyclone est de 4 10⁻² m.

⁶⁷ Les gaz précoces contiennent aussi du CO, du CH₄ et d'autres hydrocarbures, mais en quantités faibles comparées à CO₂. La fraction de 5% de gaz précoces trouvée par Broust [1] est comparable à celle donnée par Graham [115].

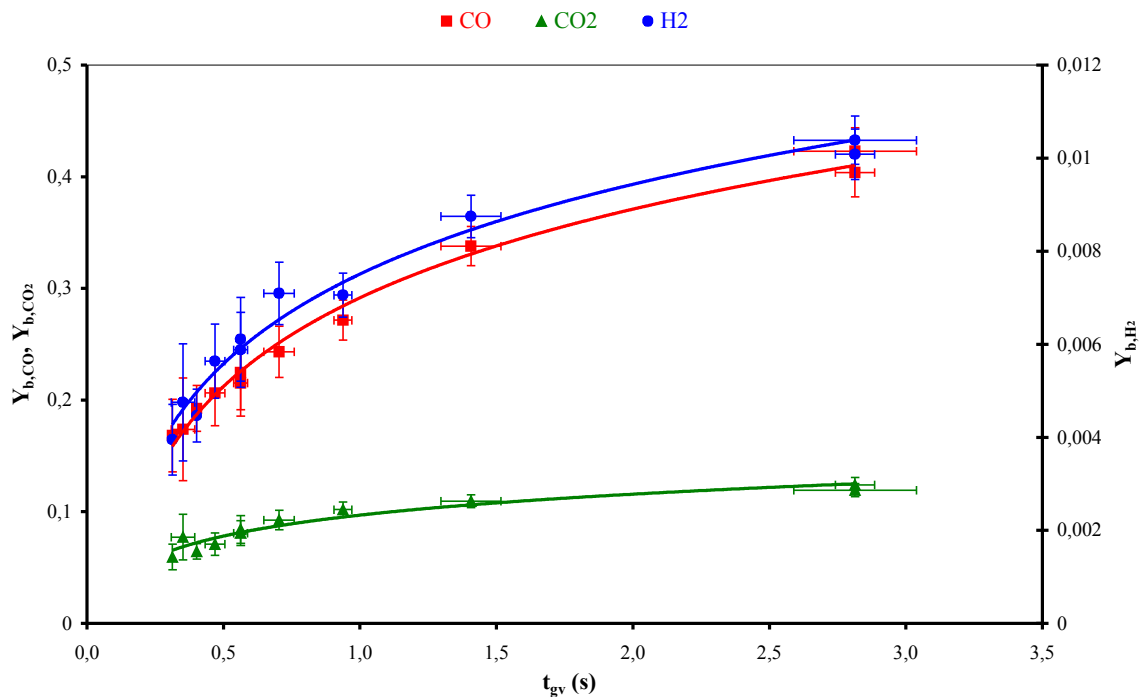


Figure III-15a : Evolution, avec le temps de passage des gaz, des rendements en H₂, CO et CO₂
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

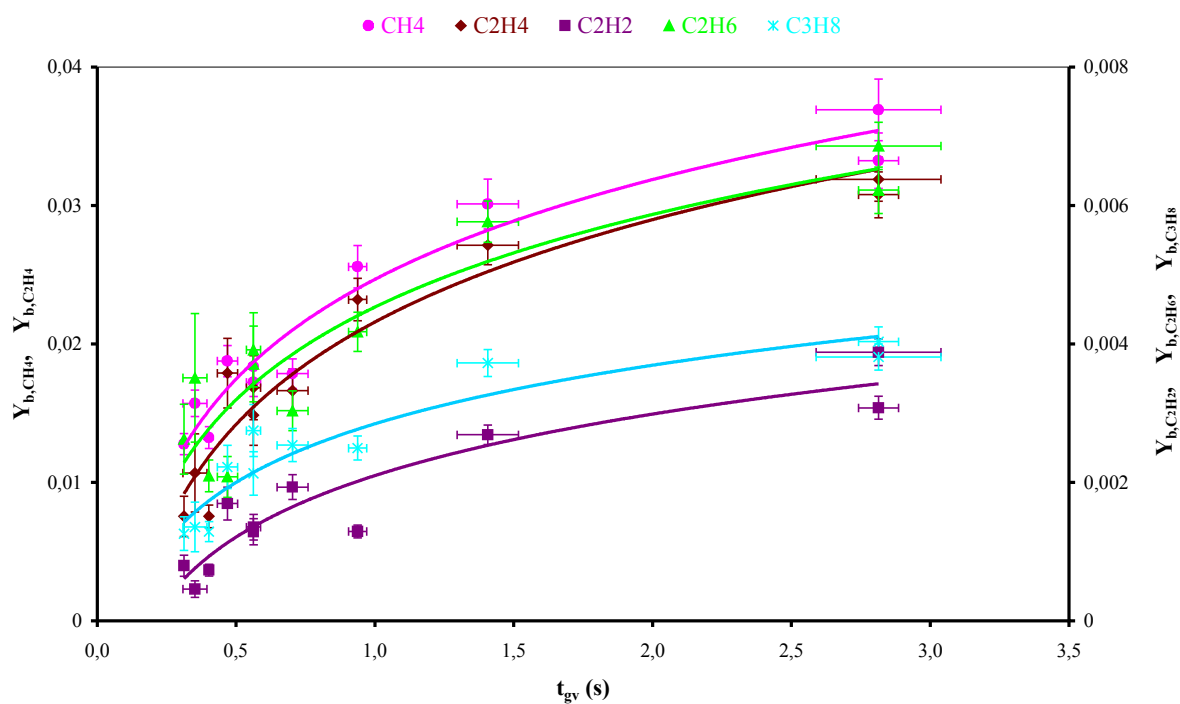


Figure III-15b : Evolution, avec le temps de passage des gaz, des rendements en hydrocarbures
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

craquage en phase gazeuse, il semble possible de faire un parallèle entre le temps de passage des gaz et le mécanisme de formation des gaz de pyrolyse.

En effet, l'augmentation du rendement massique en gaz avec le temps de passage des gaz telle qu'elle est rapportée sur la figure III-7 peut être couplée à l'augmentation de la quantité des gaz majoritairement produits par craquage secondaire. De là et tout en sachant que de récents travaux ont montré que des quantités non négligeables de gaz sont produites dans des conditions où le craquage thermique ne peut avoir lieu, il semblerait que ce dernier soit le principal mécanisme de formation des gaz de pyrolyse.

III.3.2 Influence du débit de biomasse

Les fractions volumiques des différents gaz détectés restent sensiblement constantes en fonction du débit de biomasse (figure III-16).

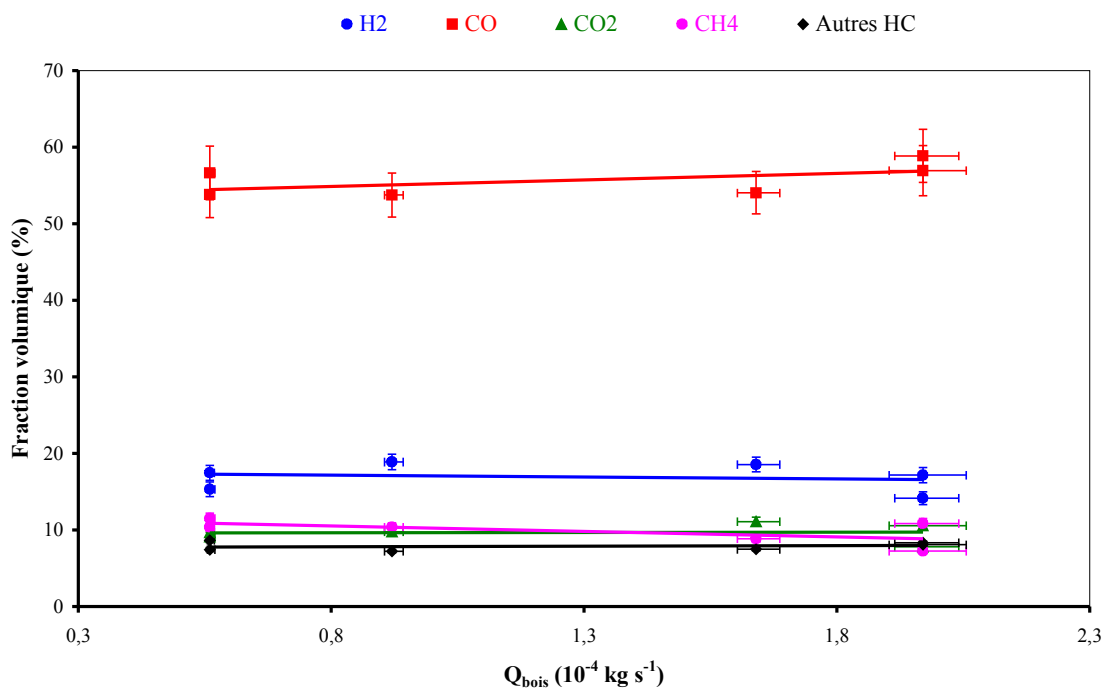


Figure III-16 : Evolution, avec le débit de biomasse, de la fraction volumique des principaux gaz produits par pyrolyse de bois ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

Une fois de plus, la fraction volumique de CO dépasse de loin celles des autres gaz détectés. Elle représente en moyenne 55% du volume total de gaz. L'H₂ arrive loin derrière avec une valeur de l'ordre de 17%. Les pourcentages en CO₂ varient entre 8 et 11% environ. Les hydrocarbures sont majoritairement constitués de CH₄ (10% en moyenne) et de C₂H₄ (entre 3 et 5%). Le reste (3% en moyenne) se compose essentiellement de C₂H₂ (0,4 à 1%), de C₂H₆ (1% en moyenne), de C₃H₈ (1 à 1,4%).

Les figures III-17a et III-17b présentent les évolutions des rendements massiques des différents types de gaz en fonction du débit de la charge en solides. La tendance générale est à la diminution lorsque le débit de bois augmente. Cette tendance était prévisible compte tenu de l'invariabilité des fractions volumiques (figure III-16) tandis que les rendements en gaz diminuent lorsque le débit de bois est augmenté (figure III-10).

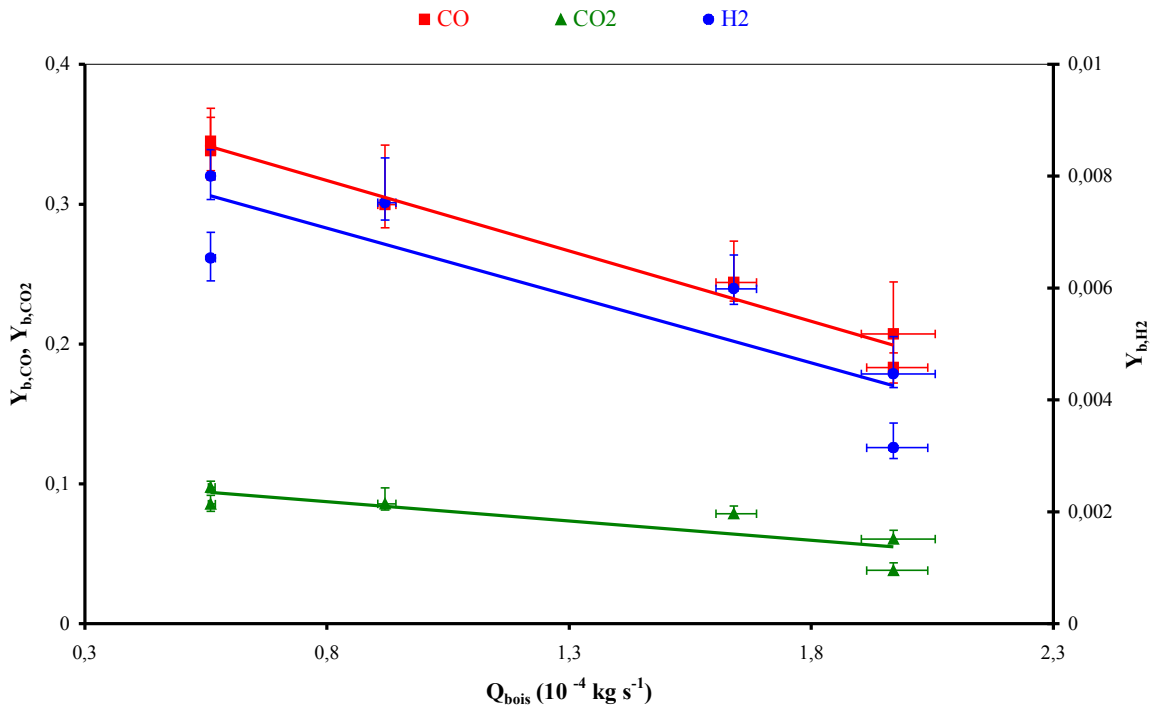


Figure III-17a : Evolution, avec le débit de bois, des rendements massiques en H_2 , CO et CO_2
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{\text{gv}} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 250\text{-}380 \mu\text{m}$)

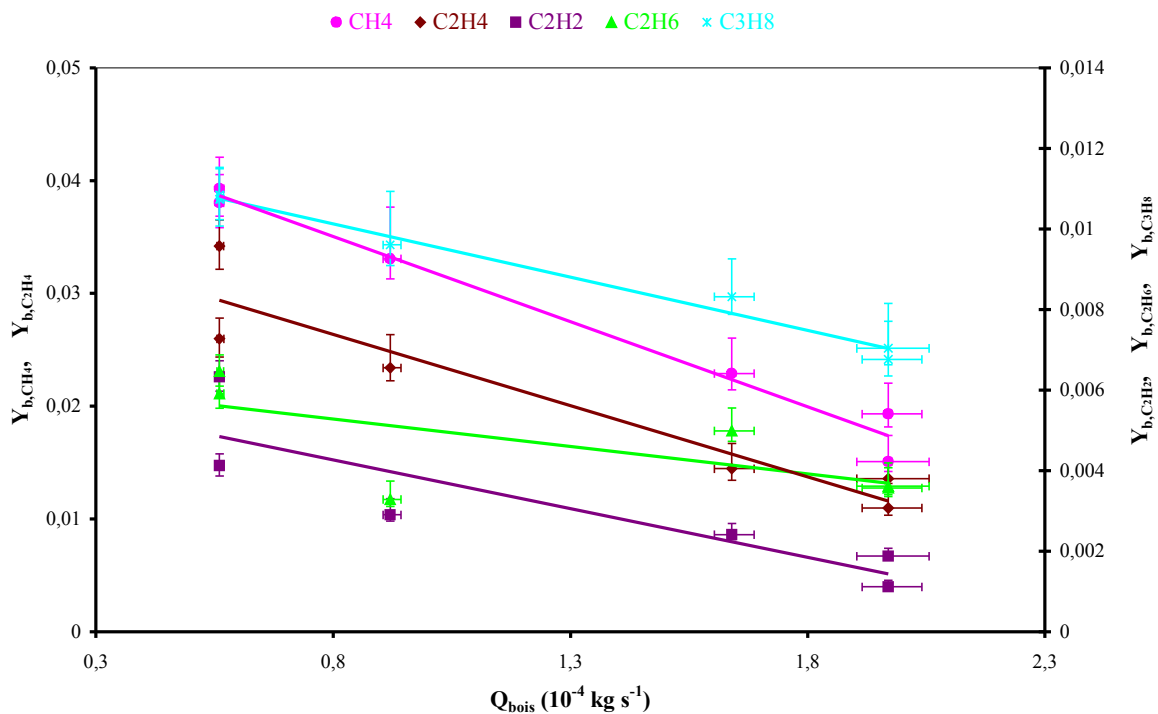


Figure III-17b : Evolution, avec le débit de bois, des rendements massiques des principaux hydrocarbures
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{\text{gv}} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 250\text{-}380 \mu\text{m}$)

Sur les figures III-17a, les rendements massiques passent de 0,8% à 0,3% pour H₂ soit une baisse d'un facteur 3 environ entre les débits de bois extrêmes. On trouve un facteur de diminution de l'ordre de 2 pour le CO (qui passe de 35% à 18%) et de 2,5 pour le CO₂ avec une baisse de 10% à 4%.

Les rendements massiques en hydrocarbures (figure III-17b) présentent une évolution similaire à celle des autres types de gaz. Ils baissent d'un facteur d'environ 3 pour CH₄ et C₂H₄ respectivement de 4% à 1,5% et de 3,4% à 1,1%. Cette baisse est plus conséquente pour C₂H₂ dont les rendements diminuent de 0,6% à 0,1% soit un facteur de 6. Les plus faibles variations sont observées pour le C₂H₆ et le C₃H₈ avec des diminutions respectives d'un facteur 2 et 1,5 entre les débits extrêmes.

On a vu dans le paragraphe III.2.3 que l'augmentation du rendement massique en liquides (et la baisse du rendement en gaz de manière conjointe) avec la charge en solides serait due à un effet de trempé favorisé par une phase gazeuse moins chaude. Autrement dit, plus la charge en solides est importante, moins importantes seraient les réactions de craquage secondaires des vapeurs de pyrolyse. Ceci, conjugué aux baisses des fractions des différents types de gaz, notamment H₂, C₂H₂, C₂H₄, semble indiquer que les gaz de pyrolyse sont produits de manière non négligeable par craquage thermique dans le réacteur cyclone.

III.3.3 Influence de la taille des particules

La composition volumique des gaz de pyrolyse produit pour différentes granulométries de sciures de bois est reportée sur la figure III-18.

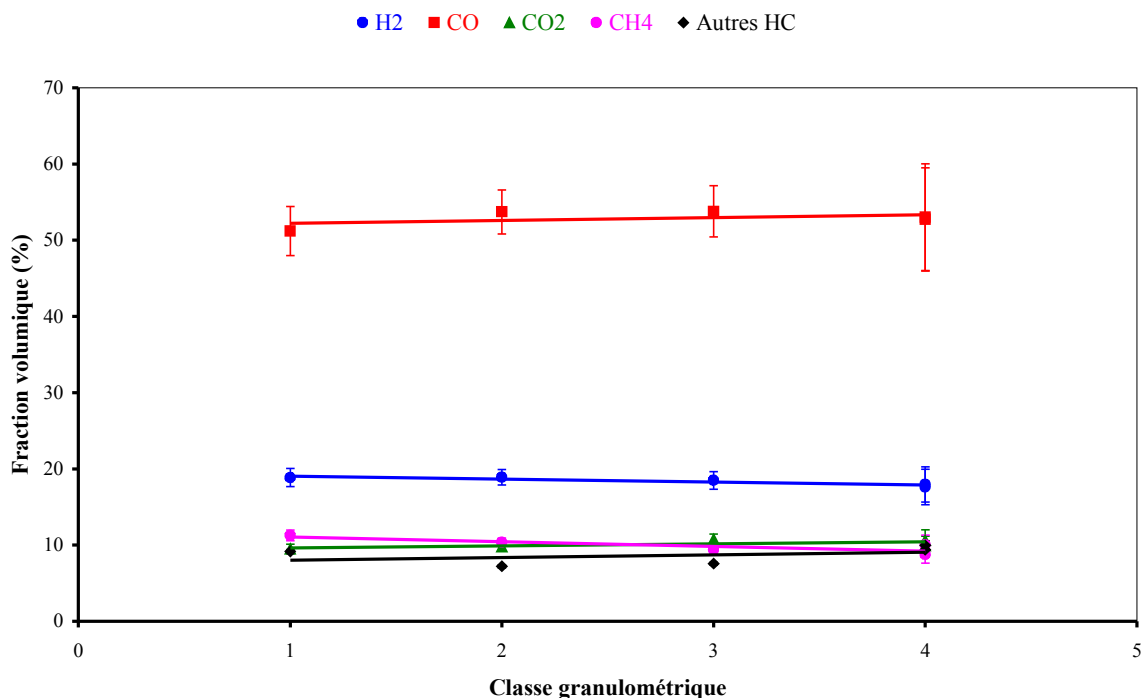


Figure III-18 : Evolution, avec la taille des particules, de la fraction volumique des principaux gaz produits par pyrolyse de bois ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $Q_{bois} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

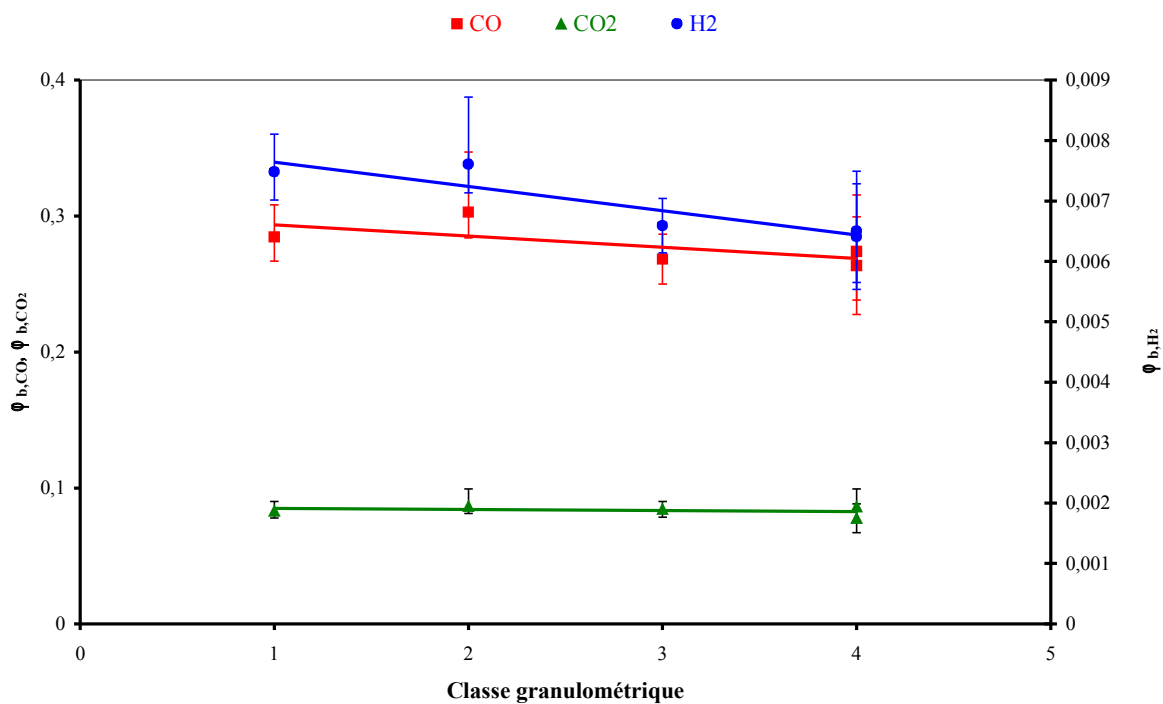


Figure III-19a : Evolution, avec la taille des particules, des rendements massiques en H_2 , CO et CO_2
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $Q_{bois} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

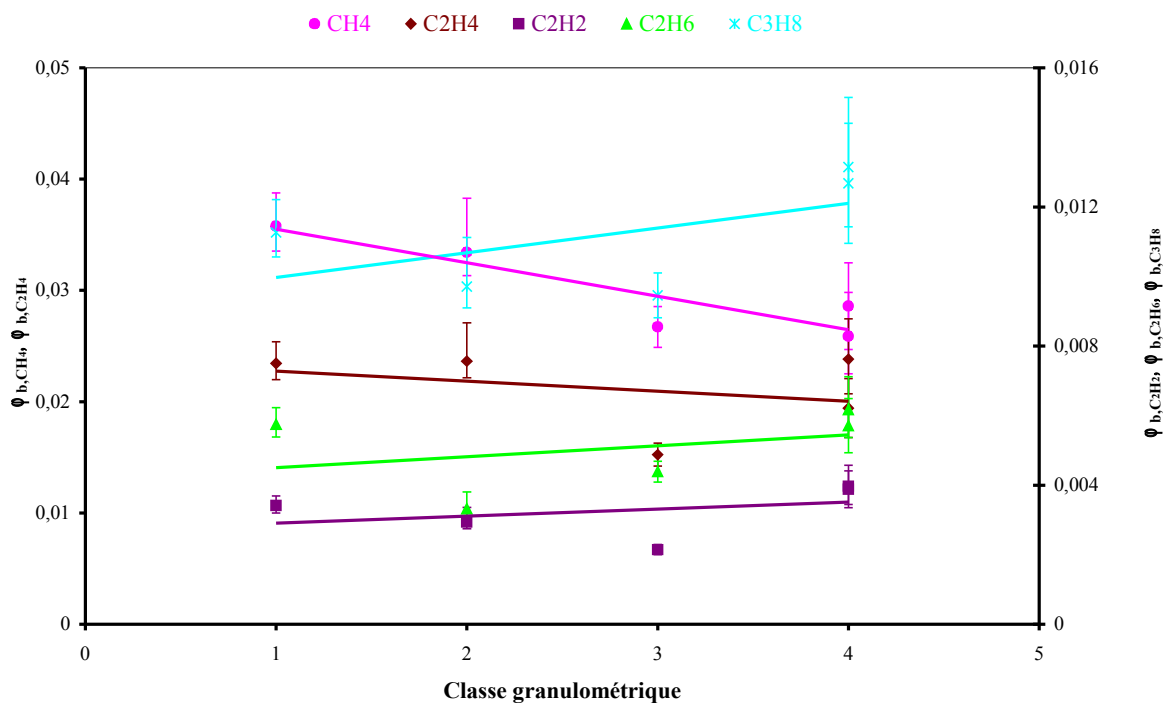


Figure III-19b: Evolution, avec la taille des particules, des rendements massiques en hydrocarbures
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $Q_{bois} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

CO est majoritaire avec une fraction de 53 % en moyenne. H₂, CO₂ et CH₄ sont présents à hauteur respective de 18 à 19%, de 10 à 11% et de 9 à 11%. Les autres hydrocarbures sont essentiellement composés de C₂H₄ à hauteur de 4% en moyenne. Ensuite viennent le C₂H₂ (0,5 à 0,8%) et les hydrocarbures saturés (respectivement 0,9% et 0,7% en moyenne pour le C₂H₆ et le C₃H₈). On constate que la taille des particules ne semble pas avoir d'effet significatif sur les proportions volumiques des différents types de gaz.

Sur les figures III-19a et III-19b sont représentées les évolutions des rendements massiques des principaux constituants des gaz de pyrolyse en fonction de la granulométrie des particules de bois. Contrairement à ce qui a été observé jusqu'à présent avec les autres paramètres opératoires, les quantités de gaz ne semblent pas être affectées par la variation de la taille des particules. Les taux de variation observés sur l'ensemble des gaz est de l'ordre de 10%, ce qui est en parfait accord avec la variation du rendement total en gaz présentée sur la figure III-11.

III.3.4 Influence du rapport eau/biomasse

L'effet du rapport massique débit de vapeur d'eau sur débit de biomasse sur la composition volumique des gaz de pyrolyse obtenus est représenté sur la figure III-20.

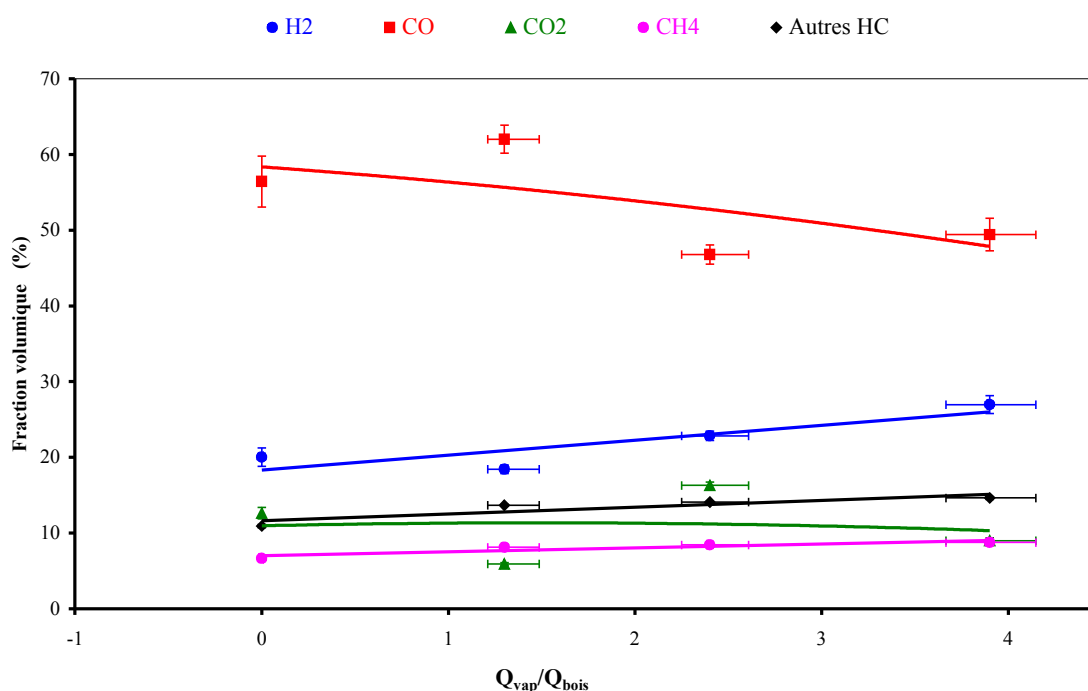


Figure III-20 : Evolution, avec le rapport eau/biomasse, de la fraction volumique des principaux gaz produits par pyrolyse de bois ($T_p = 1143$ K ; $t_{gv} = 0,7$ s)

La composition en H₂ augmente linéairement avec le rapport eau/biomasse passant de 18% pour un ratio nul à environ 27% pour un ratio de 3,9. La fraction de CO baisse lorsque le ratio eau/biomasse augmente alors que celle de CO₂ varie dans le sens opposé. Il semble donc y avoir une corrélation entre les évolutions en H₂, CO et CO₂. Les fractions de CH₄ et des autres hydrocarbures restent pratiquement inchangées. Les proportions volumiques de H₂ et CO sont différentes de celles observées dans les gaz de pyrolyse de bois sans vapeur d'eau, soit un rapport H₂/CO atteignant 0,6 contre une moyenne de 0,4 en pyrolyse simple.

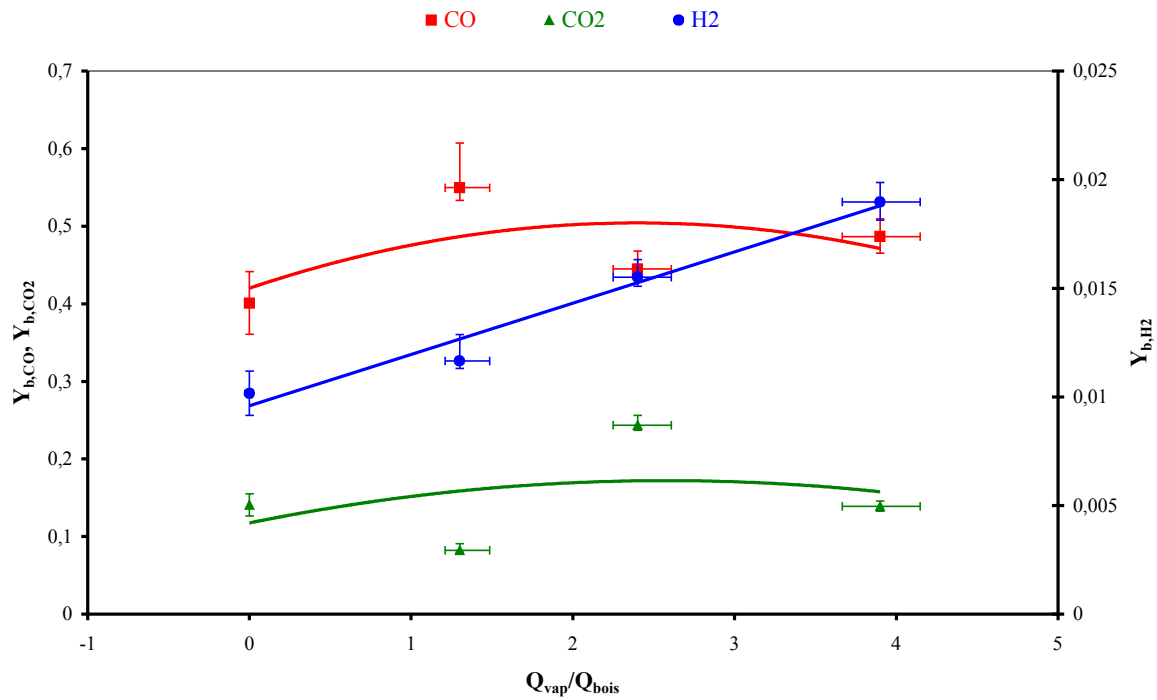


Figure III-21a : Evolution, avec le rapport eau/biomasse, des rendements massiques en H₂, CO et CO₂ (T_p = 1143 K)

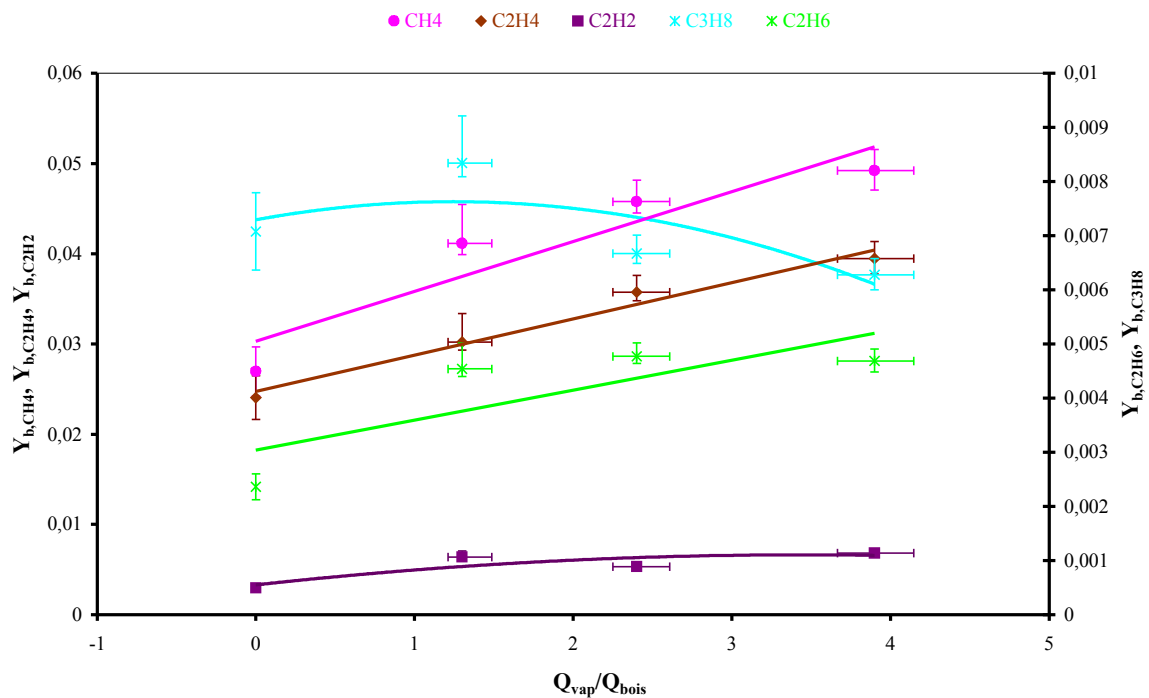


Figure III-21b : Evolution, avec le rapport eau/biomasse, des rendements massiques en hydrocarbures (T_p = 1143 K)

Les figures III-21a et III-21b représentent les évolutions des rendements massiques des différents types de gaz. Sur la figure III-21a, on peut voir que les rendements en H₂ augmentent avec la ratio eau/biomasse tandis que ceux en CO et CO₂ restent relativement constantes. De même, sur la figure III-21b, on constate une augmentation sensible des rendements en CH₄, C₂H₄ et C₂H₆ avec le ratio eau/biomasse. A l'opposé, celui en C₃H₈ connaît une baisse tandis que les rendements massiques en C₂H₂ et restent constantes.

La vapogazéification de la biomasse est un processus chimique assez complexe où plusieurs réactions sont en compétition :

- la gazéification $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$
- la réaction Shift $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
- la réaction de Boudouard $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$
- le reformage du méthane $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$
- la méthanisation $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$

Il y'a également le reformage des C₂ et C₃ ainsi que des goudrons qui peuvent intervenir. Toutes ces réactions dépendent fortement de la température, de la pression mais aussi de la présence de catalyseur. Elles déterminent selon les conditions opératoires les proportions relatives de H₂, CO, CO₂, CH₄ et autres HC dans les gaz.

Une prédominance des réactions produisant du H₂ telle que la gazéification pourrait expliquer l'augmentation de ce dernier avec le rapport eau/biomasse. Les tendances observées pour CO et CO₂ pourraient être liées à la réaction de Boudouard. Il semblerait aussi que le C₃H₈ disparaîtrait au profit des autres hydrocarbures plus légers.

III.4 Caractérisation des huiles de pyrolyse

Les huiles produites au réacteur cyclone se décomposent en trois fractions différentes selon leur mode de récupération (voir chapitre II) : les condensats lourds (CLO), les condensats légers (CLE) et les aérosols (AER). En condition de production maximale d'huiles de pyrolyse (T_p proche de 900 K), les CLO représentent environ 20% de la totalité des huiles produites tandis que les fractions de CLE et de AER sont respectivement de 37% et 43% en moyenne. Nous avons effectué différentes analyses de caractérisation physico-chimiques sur les CLO issus des expériences B25, B33 et B34 et sur les trois fractions pour l'expérience B35. Nous associerons à nos résultats ceux obtenus par Broust avec l'expérience A32⁶⁸, notamment en caractérisation chimique.

Outre la détermination des caractéristiques physico-chimiques et chimiques des huiles et la comparaison des différentes fractions entre elles, nous avons essayé de déterminer l'effet du vieillissement sur les huiles de pyrolyse.

Les principales caractéristiques physico-chimiques étudiées sont la teneur en eau, le taux de particules solides et de cendres, la viscosité, la densité et le pH. Des premières analyses GC/MS et ATG ainsi que la détermination de la composition élémentaire ont servi à la caractérisation chimique.

L'ensemble de cette étude sur les huiles de pyrolyse produites en réacteur cyclone est présenté dans la référence.

III.4.1 Propriétés Physico-chimiques des huiles de pyrolyse

III.4.1.1 Teneur en eau

La fraction d'eau présente dans les différentes fractions d'huiles a été déterminée par analyse Karl Fischer (KF). Le tableau III-2 présente les valeurs moyennes de teneur en eau obtenues sur les expériences B34, B35 et A32. Ces teneurs en eau sont exprimées en fraction massique par rapport à la masse brute de l'huile. Les résultats bruts sont détaillés dans l'annexe 11.

On constate que la teneur en eau dans les condensats augmente en passant d'un condenseur à un autre, autrement dit lorsque la température décroît. Par contre celle des condensats récupérés dans le collecteur est tout à fait comparable à celle du dernier condenseur. Les vapeurs quittant le collecteur contiennent encore une quantité résiduelle d'eau. Une fraction de 7%, comparable à celle trouvée dans le condenseur n°1, est récupérée avec les aérosols dans le filtre électrostatique (voir § II.2.6.3). A la sortie de ce dernier, il reste encore une fraction d'eau assez conséquente comme en témoigne les 45% trouvés dans les condensats légers collectés dans le serpentin réfrigéré. En tenant compte des proportions massiques des différentes fractions d'huile, on obtient une teneur en eau globale de 18% pour la totalité des huiles de pyrolyse. Ce résultat est similaire à ceux obtenus dans la plupart des procédés de pyrolyse rapide (entre 16% et 30%).

Ces résultats témoignent de l'influence des technologies utilisées pour condenser et collecter les huiles de pyrolyse. En raison de l'importance de la teneur en eau dans les condensats légers, un défaut de récupération de cette fraction des huiles de pyrolyse peut entraîner une erreur considérable sur la teneur en eau globale des huiles de pyrolyse (jusqu'à

⁶⁸ Cette expérience, ainsi que l'analyse des huiles récupérées, ont été réalisées en collaboration avec François Broust au début de cette thèse. Les premiers résultats obtenus sont présentés dans sa thèse [1]. Les conditions opératoires, semblables à celles des expériences B34 et B35, ainsi que les résultats des bilans de matière de A32 peuvent être retrouvés dans l'annexe 12.

plus de 50% en moins). Ceci pourrait expliquer la très grande variabilité des résultats de teneur en eau trouvés dans la littérature.

Tableau III-2 : Teneur en eau moyenne des huiles de pyrolyse – effet des conditions de récupération des différentes fractions⁶⁹

		Température en entrée (K)	Masse (10 ⁻³ kg)	Teneur en eau (%)	Masse d'eau (10 ⁻³ kg)
CLO	Condenseur n° 1	470	9,4	7	0,6
	Condenseur n° 2	408	11,6	9	1,0
	Condenseur n° 3	330	4,4	12	0,5
	Collecteur	310	15,6	12	1,9
AER (filtre)		296	53,8	7	3,8
CLE (serpentin)		258 ⁷⁰	33,8	45	15,2
Huile totale		-	128,6	18	23,0

III.4.1.2 Particules solides et cendres

Les particules solides et les cendres présents dans les huiles de pyrolyse sont reconnus pour accélérer leurs problèmes d'instabilité en favorisant les réactions de polymérisation par exemple . Ils sont également indésirables dans la plupart des applications des huiles de pyrolyse (encrassement des pompes...) . Ceci en fait une caractéristique importante des huiles de pyrolyse.

Les matières solides présentes dans les huiles de pyrolyse sont essentiellement constituées de particules de charbon. La fraction de particules solides est obtenue en rapportant leur masse à celle de l'échantillon d'huile analysée. La méthode opératoire ainsi que les résultats bruts sont présentés dans l'annexe 11. Les mesures effectuées sur des échantillons d'huiles issues des expériences B33 et A32 donnent en moyenne 0,39 % et 0,15 % respectivement pour les condensats lourds et les aérosols. Les condensats légers ne contiennent pas de quantités mesurables de particules solides. La fraction globale sur la totalité des huiles de pyrolyse (en supposant un mélange parfait) est de 0,14%. Cette proportion est assez faible comparée à celles généralement publiées dans la littérature (0,01 – 1%) . Cette faible valeur peut être attribuée aux propriétés de séparation du cyclone. En effet, le cyclone allie son rôle de réacteur à celui de séparateur et les vapeurs produites sont automatiquement séparées d'une grande partie des particules solides. Seules celles qui ont un diamètre inférieur au diamètre de coupure d_{50} (annexe 1) sont entraînées avec les vapeurs. Cette efficacité de séparation ainsi que la compacité sont un des avantages du réacteur cyclone comparé aux procédés conventionnels de pyrolyse rapide où il est souvent nécessaire de placer un cyclone et/ou une unité de filtration à la sortie du réacteur pour abaisser le taux de particules solides dans les huiles. L'inconvénient d'une telle opération, est que le temps de

⁶⁹ Rappelons que la sortie d'un condenseur correspond à l'entrée du condenseur suivant et que celle du dernier condenseur est également l'entrée du collecteur de liquide.

⁷⁰ Cette valeur représente en fait la température de la saumure dans laquelle est plongé le serpentin.

séjour des vapeurs chaudes est prolongé et que les réactions secondaires de craquage thermique peuvent être favorisées, d'où un rendement en huiles de pyrolyse plus faible.

Le taux de cendres minérales peut être obtenu à partir des analyses élémentaires (annexe 9). Cependant le faible seuil de détection ($< 0,3\%$) n'a pas toujours permis de déterminer la composition en cendres minérales notamment en soufre. On trouve néanmoins sur les condensats lourds une moyenne de $0,3\%$ pour l'azote et $0,37\%$ pour les autres composés inorganiques (sauf le soufre). Etant donné l'absence de particules solides dans les condensats légers et la non détection des cendres dans les aérosols, on peut dire que le taux de cendres dans la totalité des bio-oils est inférieur à $0,37\%$. Cette valeur reste toutefois faible au regard de la large gamme de valeurs rapportées dans la littérature : entre $0,01$ et $1,5\%$.

III.4.1.3 Viscosité

Les mesures de viscosité ont été réalisées uniquement sur les phases lourdes (CLO) des huiles de pyrolyse. Les résultats présentés sur la figure III-22 concernent les expériences B33 ($T_p = 983\text{ K}$) et A32 ($T_p = 900\text{ K}$). La figure III-22 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de la plaque de mesure pour deux températures : 293 K et 313 K ⁷¹.

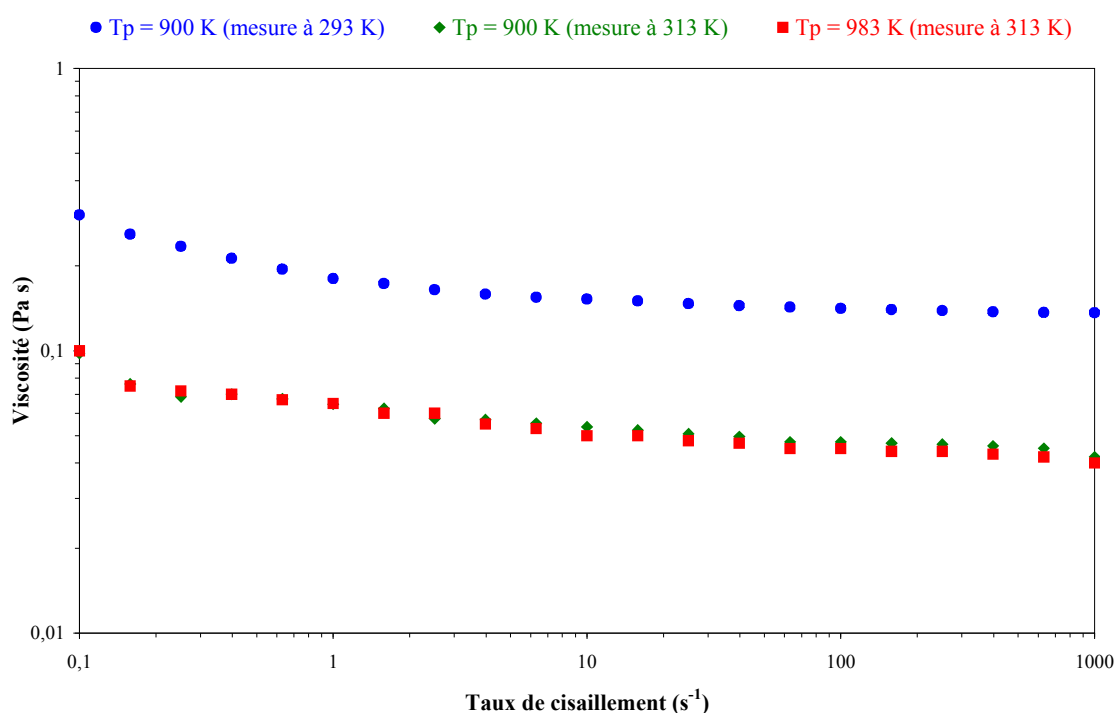


Figure III-22 : Evolution de la viscosité des condensats lourds en fonction du taux de cisaillement pour deux températures de mesure

La viscosité évolue avec le taux de cisaillement, ce qui serait caractéristique d'un comportement non newtonien. Elle est plus grande pour les faibles taux de cisaillement ($< 10\text{ s}^{-1}$) mais est relativement constante sur la plus grande gamme de vitesses, entre 10 et 1000 s^{-1} . On peut voir que les évolutions des huiles produites à une température de paroi de 900 K et celles produites à 983 K se superposent parfaitement. Ce résultat laisse supposer que, dans le

⁷¹ La viscosité de l'échantillon de B33 n'a été mesurée qu'à la température de 313 K .

domaine de température de paroi étudiée, celle - ci influe peu sur la physico-chimie des huiles de pyrolyse.

Les viscosités retenues sont une moyenne des valeurs stabilisées à des taux de cisaillement supérieurs à 10 s^{-1} . On trouve alors une viscosité de l'ordre de $0,15 \text{ Pa s}$ à 293 K (expérience A32), et à 313 K , $0,05 \text{ Pa s}$ pour l'expérience A32 et $0,047 \text{ Pa s}$ pour B33. La viscosité décroît fortement (facteur proche de 3) pour une différence de température de seulement 20 K . Ces valeurs de viscosité sont comprises dans la large gamme publiée dans la littérature: entre $0,04$ et $0,2 \text{ Pa s}$ à 313 K , même si nos échantillons de condensats lourds ne sont pas vraiment représentatifs de la totalité des huiles produites.

Cette diversité peut être attribuée aux autres propriétés des huiles tels que la teneur en eau ou encore le taux de particule solides. La viscosité décroît avec des teneurs en eau élevées et augmente avec le taux de particules solides. Cela montre que les condensats lourds ne rendent pas vraiment compte de la viscosité de nos huiles de pyrolyse compte tenu des fractions d'eau différentes selon les phases d'huile (CLO, CLE et AER). Si les condensats légers, qui ont une forte teneur en eau et ne contiennent pas de particules solides, ne sont pas ou sont mal collectés, la viscosité des huiles de pyrolyse peut être sous estimée. On voit ainsi que la viscosité peut également être influencée par les techniques de récupération des huiles.

III.4.1.4 Densité

Les mesures des densités des échantillons d'huiles de pyrolyse ont été effectuées à température ambiante (annexe 11). La densité trouvée sur les condensats lourds est de $1270 \pm 10 \text{ kg m}^{-3}$. Ce résultat ne concerne que les condensats lourds mais est néanmoins très proche des valeurs habituellement retrouvées dans la littérature pour les huiles de pyrolyse : entre 1100 et 1300 kg m^{-3} .

III.4.1.5 pH

Le pH des huiles a été déterminé à l'aide d'un pHmètre. Une valeur de $2,6 \pm 0,1$ a été trouvée pour les condensats lourds. Ce résultat témoigne de l'acidité des huiles de pyrolyse. Il est également comparable aux différentes valeurs de pH publiées dans la littérature : comprises entre $2,0$ et $3,7$.

III.4.1.6 Analyse élémentaire

Les compositions élémentaires des différentes fractions d'huile ont été comparées après analyse. L'annexe 9 présente le principe des analyses et regroupe les résultats bruts obtenus. Les formules brutes molaires moyennes⁷² qui en découlent, sont données dans le tableau III-3. Elles sont obtenues à partir des fractions massiques de chaque composé et des masses de chacune des phases d'huile. Les compositions molaires sèches sont calculées en retranchant les fractions d'eau contenue dans chaque phase d'huile (tableau III-2).

Les compositions molaires d'huiles sont tout à fait comparables pour les échantillons récupérés dans les 3 condenseurs et le collecteur dans la limite des incertitudes expérimentales estimées à $\pm 0,05$ pour H et O. La composition élémentaire des aérosols est également proche de celle des condensats lourds. Cette similitude déjà observée pour la teneur en eau prouve que les aérosols seraient probablement formés pendant les processus primaires de la pyrolyse de biomasse à l'intérieur même du réacteur cyclone ou durant les premières étapes de la condensation des vapeurs (entre la sortie du réacteur cyclone et l'entrée du condenseur n°1).

⁷² Ces formules brutes sont une moyenne entre les résultats des expériences B34, B35 et A32.

Par contre, les huiles légères ont une composition molaire très différente des autres fractions d'huiles. Ce résultat peut être corrélé à la teneur en eau beaucoup plus élevée déjà observée pour les condensats légers. Mais la composition molaire sèche reste également différente. Il est probable que les huiles légères contiennent des composés très volatils et difficiles à condenser à température ambiante ou au-dessus. Les condensats légers contiennent également des fractions beaucoup plus élevées en N (un facteur de près de 6).

La composition élémentaire globale des liquides produits est calculée à partir des compositions et des masses respectives de chaque fraction d'huile. La composition sèche déterminée ($\text{CH}_{1,48}\text{O}_{0,6}\text{N}_{0,007}$ est très proche de celle de la biomasse sèche ($\text{CH}_{1,26}\text{O}_{0,63}\text{N}_{0,004}$). Les compositions molaires des CLO et des aérosols sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature par Bridgwater et pour lesquelles il donne une formule moyenne en base sèche : $\text{CH}_{1,29}\text{O}_{0,051}\text{N}_{0,015}$. Cependant, nos résultats donnent des fractions en N plus petites (un facteur de plus de 2) et surtout une composition en O 10 fois plus grande.

Selon Diebold, la composition en O relativement élevée dans les huiles de pyrolyse est typique des procédés de pyrolyse de faible sévérité. Ce résultat a été confirmé par ceux obtenus par Soullignac avec un réacteur cyclone opérant à hautes températures de paroi (1166 K). Il trouve les compositions molaires suivantes : $\text{CH}_{1,01}\text{O}_{0,23}$ et $\text{CH}_{1,49}\text{O}_{0,20}$ respectivement pour les CLO et les CLE. Les compositions en O sont également plus faibles que celles trouvées dans le présent travail.

Tableau III-3 : Composition élémentaire des différentes fractions d'huiles de pyrolyse

	Formule brute rapportée à 1 mole de C							
	Huile brute				Huile sèche			
	C	H	O	N	C	H	O	N
Condenseur n° 1	1	1,44	0,53	0,005	1	1,26	0,44	0,005
Condenseur n° 2	1	1,46	0,56	0,005	1	1,23	0,45	0,005
Condenseur n° 3	1	1,43	0,57	0,005	1	1,15	0,42	0,003
Collecteur	1	1,50	0,59	0,005	1	1,15	0,44	0,005
CLO ⁷³	1	1,49	0,58	0,005	1	1,24	0,44	0,005
CLE	1	5,06	3,03	0,03	1	1,78	1,39	0,03
AER	1	1,50	0,62	0,005	1	1,32	0,53	0,005
Huile totale	1	1,85	0,80	0,006	1	1,48	0,60	0,007

III.4.2 Composition chimique

Nous rapportons dans cette partie des résultats d'analyses GC/MS (Chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse) et ATG. Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons issus de l'expérience A32.

III.4.2.1 Analyse GC/MS

Le principe de l'analyse est décrit dans l'annexe 11.

⁷³ Rappelons que les CLO sont la somme des phases récupérées dans les 3 condenseurs et dans le collecteur.

Ces analyses, réalisées sur des échantillons de condensats lourds et d'aérosols fraîchement produits, sont juste qualitatives. En effet, les pics obtenus (plus de 80) sur le chromatogramme sont identifiés grâce à une banque de données informatique, sans aucun étalonnage préalable. La seule appréciation « quantitative » possible est faite à partir de l'intégration des aires de chaque pic. Ainsi 70% (% d'aire intégrée) des pics ont été identifiés selon des critères décrits dans l'annexe 11. Les composés identifiés ont été regroupés en classes selon leur temps de rétention et le constituant de la biomasse (cellulose, hémicellulose ou lignine) dont ils sont issus. Les espèces suivantes ont été identifiées pour les deux échantillons d'huile :

- les espèces issues de l'hollocellulose : propanol, acide acétique, propanone, furfural.
- les espèces issues de la lignine : phénol, crésol, gaïacol, xylénol, gaïacol méthylique, gaïacol éthylique, syringol, vanilline, eugénol.
- les poly-aromatiques (PAH) : pyrène, fluorène, naphthalène, phénanthrène, byphényl, anthracène.

Dans nos conditions d'analyse, et en raison de leurs courts temps de rétention, les espèces issues de la cellulose telles que le lévoglucosane, cellobiosane et autres oligosaccharides sont difficilement identifiables.

Dans une première approche qualitative, le tableau III-4 donne la distribution de ces classes calculées sur la base très simple des aires intégrées des pics. Les résultats montrent les compositions comparables pour les condensats lourds et les aérosols sauf plus d'espèces identifiées dérivées de l'hollocellulose et moins de dérivés de la lignine dans les aérosols. Ces similitudes confirment les observations faites précédemment à propos des teneurs en eau et de la composition élémentaire. Elles avaient également été observées avec des résultats d'analyses de spectrométrie de masse faites sur les trois fractions d'huiles obtenues à plus haute température (1166 K) dans un réacteur cyclone de plus petite taille. Ces résultats avaient aussi montré que la composition des condensats légers est très différente de celle des lourds et des aérosols.

Il convient de signaler que ces résultats servent simplement de premières indications puisque les courbes d'étalonnage ne sont pas disponibles et les facteurs de réponse sont inconnus. Des analyses complémentaires seront donc nécessaires.

Tableau III-4 : Distribution en classes des différentes espèces chimiques des huiles de pyrolyse identifiées par GC/MS

Classe		Distribution des composés (% d'aire intégrée)	
		CLO	AER
Identifié	Hollocellulose	20,7	33,4
	Lignine	48,3	32
	PAH	1,1	0,9
Non identifié ⁷⁴	Hollocellulose	24,0	26,3
	Lignine	3,9	5,8
	PAH	2,0	1,6

III.4.2.2 Analyses ATG

⁷⁴ Les pics non ou mal identifiés (30% en aire intégrée) peuvent tout de même être attribués à l'une des 3 classes car la banque de données fournit des indications quant à la structure la plus probable du composé.

Les analyses ATG sont effectuées afin de compléter les analyses GC/MS. L'objectif est de mesurer les fractions de matières volatiles contenues dans les condensats lourds et les aérosols. Le principe des mesures et les résultats bruts sont décrits dans l'annexe 11.

Les thermogrammes (annexe 11) montrent que les proportions de matières volatiles à 873 K sont de 70% et 60% respectivement pour les condensats lourds et les aérosols. Leurs températures de perte de masse maximale sont de 560 K pour les condensats lourds et de 410 K pour les aérosols. Cette température plus élevée pour les huiles lourdes pourrait résulter du fait qu'elles semblent contenir moins de composés dérivés de l'hollocellulose (selon l'analyse GC/MS). Cependant, cette interprétation reste à confirmer.

III.4.3 Vieillessement des huiles de pyrolyse

Cette étude a porté sur les condensats lourds produits lors des expériences B25 et B33 effectuées dans les mêmes conditions opératoires :

- B25 : huile stockée pendant 6 mois à 5°C
- B33 : huile fraîchement produite.

III.4.3.1 Teneur en eau

Les résultats obtenus pour les différents échantillons analysés par KF figurent sur le tableau III-5.

Tableau III-5 : Teneur en eau dans les condensats lourds mesurée par la méthode Karl Fisher

	huile fraîche	huile vieillie
Teneur en eau (%)	12,0 ± 0,1	21 ± 0,1

On note une différence significative entre les fractions d'eau contenue dans les deux échantillons d'huiles. La teneur en eau semble augmenter au cours du stockage. Oasmaa et al ont observé, en comparant des huiles récentes à des huiles stockés durant 6 mois à 9°C, une augmentation de la fraction d'eau contenue dans les huiles après stockage. Ils l'expliquent par la formation d'eau à partir de réactions de condensation des aldéhydes et des cétones durant le stockage. Des résultats similaires ont été obtenus par Czernik et al. sur des huiles ayant subi un vieillissement accéléré (stockage à température élevée pendant quelques jours). Diebold signale que des réactions d'estérification, des réactions entre les aldéhydes et les alcools ou les composés phénoliques produisant de l'eau sont susceptibles de se produire lors du stockage des huiles de pyrolyse.

III.4.3.2 Particules solides et cendres

Les résultats obtenus sont respectivement pour l'huile fraîche et l'huile vieillie de 0,38 % et 0,35 %. On peut en conclure qu'il n'y a pas d'évolution significative du taux de particules solides durant le stockage des huiles.

Le taux de cendres minérales, obtenu par analyse élémentaire, est inférieur au seuil de détection de 0,3 % pour l'huile fraîche et égal à 0,38 % pour l'huile vieillie. Ne connaissant pas la quantité exacte de minéraux présente dans l'huile fraîche, il est assez difficile de conclure sur le degré de signification de l'augmentation observée dans l'huile vieillie. Toutefois, on pourra noter que ce taux de 0,38 % reste assez faible comparé à la large gamme des valeurs rapportées dans la littérature .

III.4.3.3 Viscosité

Les viscosités des deux échantillons d'huiles ont été mesurées à 313 K (annexe 11). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-23.

La figure III-23 témoigne d'un possible comportement non newtonien aussi bien pour l'huile fraîche que pour l'huile stockée comme cela a déjà été observé sur la figure III-22. Les valeurs de viscosité retenues à partir de la moyenne des valeurs stabilisées à des taux de cisaillement supérieurs à 10 s^{-1} sont présentées dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Comparaison des viscosités d'huiles fraîche et vieillie

	huile fraîche	huile vieillie
Viscosité (Pa s)	0,047	0,062

On constate que la viscosité des huiles augmente lors du stockage. En tenant compte de la valeur de $0,5 \text{ Pa s}$ trouvée précédemment (§ III.4.1.3), on peut dire que cette augmentation n'est pas très importante. Cette faible évolution de la viscosité peut être corrélée à l'invariabilité du taux de particules solides durant le stockage. Néanmoins, la légère augmentation est en accord avec ceux d'autres travaux. Cette évolution de la viscosité des huiles de pyrolyse résulterait de différentes réactions (polymérisation, condensation) entre les nombreux composés présents dans les huiles pour aboutir à des composés de plus grandes masses molaires. Certains auteurs évoquent également des réactions entre les composés chimiques des huiles et l'oxygène de l'air se trouvant dans l'espace de tête des récipients de stockage. Ces réactions donneraient aussi des composés de plus grandes masses molaires.

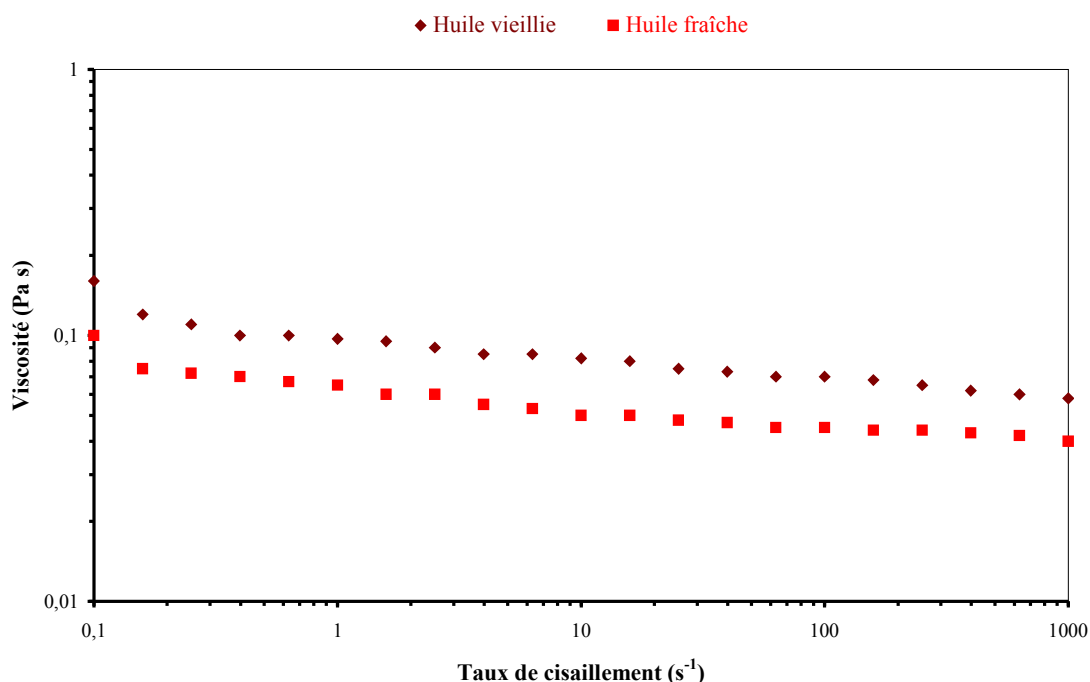


Figure III-23 : Evolution de la viscosité des condensats lourds en fonction du taux de cisaillement pour deux températures de mesure

III.4.3.4 Densité

Les mesures des densités des deux échantillons d'huiles ont été effectuées à température ambiante (annexe 11). Les résultats trouvés sont respectivement pour l'huile

fraîche et l'huile vieillie de $1272 \pm 13 \text{ kg m}^{-3}$ et de $1325 \pm 8 \text{ kg m}^{-3}$. On constate une légère augmentation de la densité des huiles lors du stockage. Oasmaa et al. observent également une élévation de la densité des huiles durant le stockage (à 9°C pendant 6 mois) et l'expliquent par une augmentation de la masse molaire moyenne des huiles due à l'augmentation de la fraction insoluble. Cette fraction insoluble proviendrait des réactions de polymérisation et de condensation de certains des composés chimiques constituant les huiles de pyrolyse.

III.4.3.5 pH

Les résultats de pH trouvés sont de $2,6 \pm 0,1$ aussi bien pour l'huile fraîche que pour l'huile vieillie. Ces résultats témoignent de l'acidité des huiles de pyrolyse. Oasmaa et al. ainsi que Czernik et al. ont comparé les pH d'une huile vieillie avec celui d'une huile fraîchement produite et ont conclu que le stockage n'avait pas d'effet significatif sur le pH des huiles.

III.4.3.6 Analyse élémentaire

Les compositions élémentaires des huiles fraîche et vieillie ont été comparées après analyse. L'annexe 9 regroupe les résultats bruts obtenus. Les formules brutes molaires qui en découlent, sont données dans le tableau III-7.

On remarque de prime abord une différence significative dans les compositions des huiles fraîche et vieillie. En retranchant l'eau contenue dans les huiles (sur la base des teneurs en eau données dans le tableau III-5, on obtient respectivement pour l'huile fraîche et l'huile vieillie les formules brutes suivantes : $\text{CH}_{1,15}\text{O}_{0,44}\text{N}_{0,009}$ et $\text{CH}_{0,85}\text{O}_{0,67}\text{N}_{0,008}$. La composition en H a baissé (25% en moins) alors que celle en O a nettement augmenté (50% en plus) après stockage de l'huile. On assiste alors à une augmentation, durant le stockage, du poids moléculaire des huiles qui passe de 23×10^{-3} à $30 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ en brut et de 20×10^{-3} à $24 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ en sec. Cet enrichissement en oxygène peut être expliqué par des raisons déjà évoquées dans le § III.4.1.2. Il s'agit de réactions pouvant se produire avec l'oxygène de l'air et aboutissant à des composés plus riches en oxygène. Une augmentation du poids moléculaire des huiles durant leur stockage a souvent été observée par d'autres auteurs.

Tableau III-7 : Analyse élémentaire comparative des huiles fraîche et vieillie

		Formule brute rapportée à 1 mole de C			
		C	H	O	N
Huile fraîche	Brute	1	1,45	0,59	0,006
	Sèche	1	1,15	0,44	0,009
Huile vieillie	Brute	1	1,54	1,02	0,006
	Sèche	1	0,85	0,67	0,008

III.4.3.7 Analyses GC/MS

Ces analyses ont été répétées sur les condensats lourds et aérosols de l'expérience A32 après 6 mois de stockage. Cependant les conditions d'analyse (changement de colonne notamment) ont été modifiées depuis les premières mesures⁷⁵. La principale conséquence en a été une mauvaise détection des espèces issues de l'hollocellulose. Une attention particulière a

⁷⁵ Résultats présentés dans le §III.4.2.1.

alors été consacrée à la comparaison du rapport entre les PAH et les produits dérivés de la lignine (tableau III-8). Les résultats prouvent que dans le cas de l'huile fraîche, ce rapport est semblable pour les condensats lourds. Il n'y a pas, non plus eu, grand changement après stockage des aérosols. Par contre, on observe une augmentation substantielle de ce rapport après vieillissement des condensats lourds. Ces premiers résultats, toujours qualitatifs, apportent néanmoins l'évidence d'une stabilité plus élevée des aérosols. Une explication possible est leur contenu en particules solides plus faible : 0,15% contre 0.38% pour les huiles lourdes.

Tableau III-8 : Distribution en classes des différentes espèces chimiques des huiles de pyrolyse identifiées par GC/MS après 6 mois de stockage
Comparaison du rapport PAH/Lignine avant et après stockage

Classe		Distribution des composés (% d'aire intégrée)	
		CLO	AER
Identifiés	Hollocellulose	4,1	3,9
	Lignine	55,4	70,1
	PAH	9,2	2,3
Non identifiés	Hollocellulose	3,8	2,5
	Lignine	10,3	11
	Autres	13,5	4,4
PAH/lignine (%)	Fraîche ⁷⁶	2,3	2,8
	Viellie	16,6	3,3

L'analyse ATG indique des comportements semblables pour les huiles après et avant stockage.

III.5 Analyse élémentaire - Bilan complémentaire

Les bilans de matière globaux réalisés sur les expériences avec le bois (§ III.1.2.3) peuvent être complété par des bilans en C,H,O,N. Nous présentons dans cette partie un bilan effectué à partir des analyses sur les produits de l'expérience B35.

III.5.1 Bilan global

⁷⁶ Valeurs calculées à partir des résultats figurant dans le tableau III-4.

Le bois utilisé dans l'expérience B35 ainsi que les produits de pyrolyse (liquides et résidus solides) récupérés ont été analysés afin de déterminer leur composition en C,H,O,N. La composition élémentaire des gaz a été déterminée à partir de leur composition molaire obtenue par chromatographie. Ces analyses nous ont permis de réaliser un bilan global représenté sur le tableau III-9.

Tableau III-9⁷⁷ : Bilan global en C,H,O,N pour l'expérience B35

	Masse (10 ⁻³ kg)	Fraction massique (%)				Composition molaire (mol)				Formule brute rapportée à 1 mole de C			
		C	H	O	N	C	H	O	N	C	H	O	N
Biomasse brute	99,57	46,41	5,89	46,79	0,2	3,85	5,86	2,91	0,014	1	1,52	0,76	0,004
Humidité	8,96	-	11,1	88,9	-	-	0,99	0,5	-	-	2	1	-
Biomasse sèche	89,61					3,85	4,87	2,41	0,014	1	1,26	0,63	0,004
Solides collecteur	6,14	52,32	5,64	40,7	0,2	0,27	0,35	0,16	0,0009	1	1,29	0,58	0,003
Charbon paroi	11,23	78,7	4,37	13,72	-	0,74	0,49	0,1	-	1	0,67	0,13	-
Condensats lourds	19,39	50,76	6,40	40,76	0,3	0,82	1,24	0,49	0,004	1	1,51	0,6	0,005
Condensats légers	12,06	9,22	9,65	79,00	0,3	0,09	1,16	0,6	0,003	1	12,56	6,43	0,028
Aérosols	29,43	52,12	5,98	41,14	0,3	1,28	1,76	0,76	0,006	1	1,38	0,59	0,005
Gaz	18,91	42,72	4,09	52,68	-	0,67	0,77	0,62	-	1	1,15	0,92	-
Total Produits	97,16					3,87	5,77	2,73	0,014				
Bilan (%)	97,6					100,5	98,5	93,8	100				
Liquide Total	60,88	43,19	6,84	48,52	0,3	2,19	4,16	1,85	0,013	1	1,9	0,84	0,006
Eau dans liquide	10,09		11,1	88,9			1,12	0,56			2	1	
Organiques dans liquides	50,79	51,79	6,00	40,51	0,36	2,19	3,05	1,29	0,013	1	1,39	0,59	0,006

Les bilans élémentaires en C,H,O,N bouclent de manière satisfaisante entre 93,8 et 100,5 %, ce qui donne une moyenne de 97,2 % très proche du bilan massique. Ce résultat complète et confirme les bilans massiques réalisés pour chaque expérience.

La formule brute déterminée pour la biomasse sèche (CH_{1,26}O_{0,63}N_{0,004}) est très proche de la formule globale publiée dans la littérature pour le bois sec (§ I.1.2.2.2).

Le solide collé sur la paroi du réacteur est très riche en C. En revanche la composition du solide récupéré dans le collecteur est quasi identique à celle de la biomasse de départ. L'utilisation du terme charbon pour ces solides serait abusive vu les fractions de H et de O que

⁷⁷ Les valeurs concernant les liquides diffèrent légèrement de celles présentées dans les §III-4.1.6 et III-4.3.6 car celles-ci étaient des moyennes des différentes expériences alors qu'ici nous présentons un bilan exclusivement sur l'expérience B35.

contient ce produit. Ce résultat confirme bien les observations visuelles qui montraient des particules partiellement converties dans le collecteur de solides (§ III.1.2.2.1), surtout dans les conditions de faible conversion du bois (basse T_p).

III.5.2 Bilan en eau

La comparaison de l'eau initialement contenue dans le bois et celle présente dans les liquides produits durant l'expérience B35 est présentée dans le tableau III-10. Les teneurs en eau présentées ont été déterminées par analyse KF (annexe 11).

Tableau III-10 : Bilan massique global en eau pour l'expérience B35

	Masse (10^{-3} kg)	Teneur en eau (%)	Masse d'eau (10^{-3} kg)
Bois	99,6	9	8,9
CLO	19,4	10	1,9
CLE	12,1	48	5,8
AER	29,4	8	2,4
Huile totale	60,9	17	10,4
Différence d'humidité entre le bois et l'huile totale			1,5

Le tableau III-10 montre que la masse d'eau retrouvée dans les liquides est légèrement supérieure à celle contenue dans la biomasse de départ. Toutefois, la différence peut être jugée non significative compte tenu de la précision sur les mesures de teneur en eau par Karl Fisher. Cela semblerait dire que dans notre procédé de pyrolyse, la production d'eau n'est globalement pas significative.

III.6 Pyrolyse de constituants du bois

Cette partie rapporte les résultats obtenus lors de la pyrolyse de particules de cellulose, de lignine et de mélange lignine+cellulose en réacteur cyclone avec de l'azote comme gaz vecteur. Les résultats bruts figurent en annexe 13.

III.6.1 La cellulose

Les expériences ont été menées dans le but d'affiner le modèle de craquage des vapeurs au sein du cyclone⁷⁸ (voir chapitre IV). En effet, la cellulose est un composé pur, dont les

⁷⁸ Ce modèle a été établi en première approche pour le bois par Broust [1].

cinétiques de dégradation primaire sont bien connues et qui, théoriquement, ne donnerait pas ou peu de charbon dans des conditions de densité de flux échangés importante. Ce dernier aspect nous permettrait de nous affranchir du problème, déjà évoqué, de dépôt de charbon sur les parois du cyclone.

III.6.2 Rendements en produits

Les variations des rendements en gaz, liquides et composé intermédiaire (CI) sont représentées en fonction de la température de paroi T_p sur la figure III-24.

Les rendements en gaz augmentent très nettement avec la température de paroi alors que ceux des liquides varient dans le sens opposé. :

- aux basses températures (environ 900 K), les rendements en gaz sont très faibles avec un minimum de 4% contre un maximum de l'ordre de 73% pour les rendements en liquides.
- pour des températures de l'ordre de 1200 K, on obtient environ 83% de gaz alors que les rendements en liquides sont aux environs de 17%.

Cette tendance est tout à fait comparable aux résultats obtenus avec le bois dans ce cyclone et dans des cyclones de plus petites tailles. Toutefois, il convient de signaler que les rendements en gaz obtenus vers 900 K (4%) avec la cellulose sont bien plus faibles de ceux qui ont été obtenus avec le bois qui sont en moyenne de 15%. Cette faible valeur correspond à l'expérience C2 où l'intégralité des gaz n'a pas été analysée⁷⁹. Le rendement en gaz obtenu pour cette expérience pourrait alors être sous-estimé sachant que les hydrocarbures peuvent représenter jusqu'à 20 % de la masse totale de gaz produits (annexe 13). Néanmoins, par comparaison avec l'évolution des rendements en gaz et en liquides en fonction de la T_p pour le bois (figure III-4), on peut voir que la cellulose donne globalement plus de liquides et moins de gaz que le bois.

On observe une légère baisse des rendements en composé intermédiaire lorsque la température de paroi augmente. Ils passent de 15% environ à des traces (entre 1 et 3%) lorsque la température de paroi passe de 900 à 1200 K environ. On peut signaler que les rendements en CI dépassent les 10% pour des températures de paroi en dessous de 1000 K. Ces températures de paroi correspondent à un très faible taux de conversion de la cellulose (environ 40% alors qu'on atteint 97% de conversion à 1200 K). Ces rendements en CI sont comparables aux rendements en charbon obtenus avec le bois (figure III-4).

Aucune des expériences menées avec la cellulose n'a donné du charbon, ni sur la paroi du réacteur, ni dans le collecteur (pour des durées d'expérience moyennes de 500 s). Or dans nos conditions de densités de flux, on devrait produire du charbon selon Boutin. En effet, ses travaux ont conclu que le charbon apparaît pour des densités de flux initialement absorbées inférieures à $9 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ tandis que les températures de paroi auxquelles on a opéré correspondent à des densités de flux comprises entre $1,3 \cdot 10^5$ et $10,6 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$. Le détail des calculs effectués à partir des lois de fonctionnement du réacteur cyclone est rassemblé dans l'annexe 17. Néanmoins, les résultats que nous avons obtenus pour les rendements en CI sont comparables à ceux qu'il a obtenu au four à image pour des densités de flux absorbés de $2,1 \cdot 10^5$ et $4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$: respectivement 7% pour un temps de flash de 8,9 secondes et entre 2 et 14% pour des temps de flash compris entre 2,5 et 5,4 secondes. Cependant, il n'en est pas de même pour les rendements en gaz qui se trouvent être très inférieurs aux nôtres avec des valeurs qui oscillent autour de 2% pour les mêmes densités de flux. Par conséquent, les fractions de liquides sont beaucoup plus grandes variant entre 71 et 91%. Ceci peut

⁷⁹ Les hydrocarbures n'ont pas été analysés en raison d'une panne du FID

s'expliquer par le fait que dans le four à image, les produits sont immédiatement trempés alors que dans le cyclone, ils peuvent partiellement se craquer.

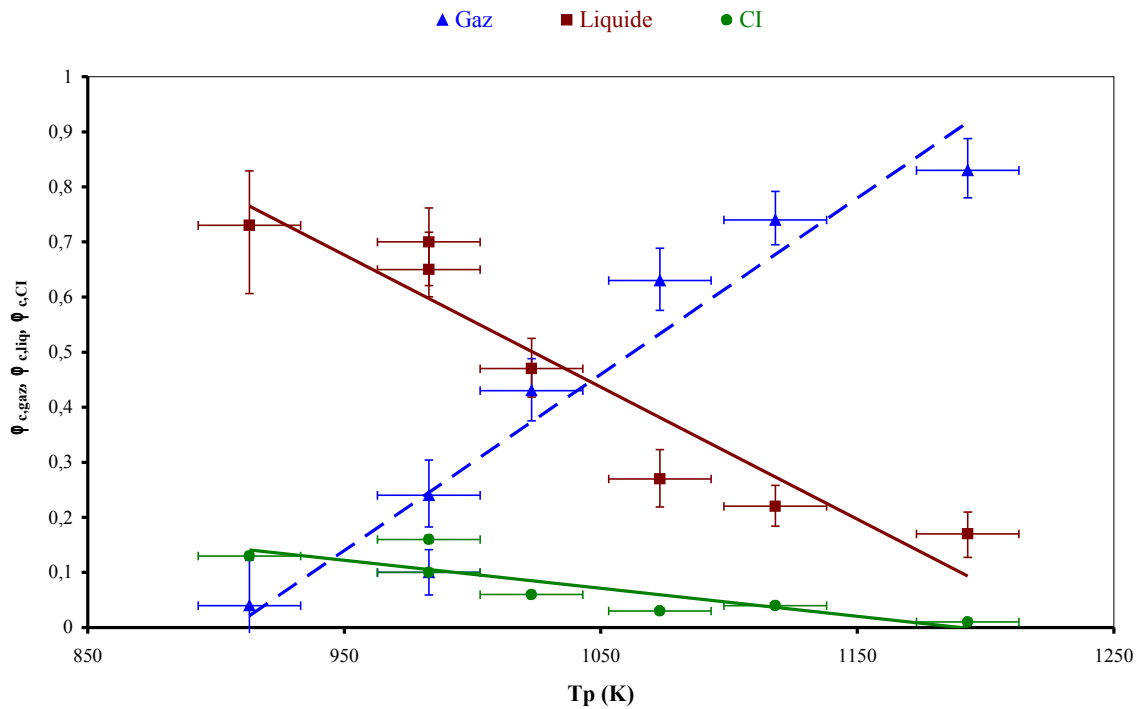


Figure III-24 : Evolution des rendements relatifs en produits de pyrolyse de la cellulose en fonction de la température de paroi
 $(Q_{\text{cell}} = 6,5-9,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1} ; t_{\text{gv}} = 0,47 \text{ s} ; d_p = 250-500 \text{ }\mu\text{m})$

III.6.3 Composition et propriétés des gaz

La figure III-25 représente les évolutions de la composition volumique des principaux gaz issus de la pyrolyse de la cellulose. Le point correspondant à l'expérience C2, où la totalité des gaz n'a pas été analysée, n'est pas représenté, ceci afin de permettre une meilleure interprétation des résultats.

Comme pour le bois, les gaz sont majoritairement constitués de CO (52 - 62%). Les autres principaux gaz sont H₂ (18 - 35% environ), CH₄ (4 - 11%) et C₂H₄ (2 - 7%). Le reste des gaz est constitué d'une faible fraction de CO₂ (3% en moyenne) et de 2 à 5% d'autres hydrocarbures.

La composition en H₂ augmente légèrement avec la température de paroi tandis que celles en CO et CH₄ varient en sens opposé. Les fractions en CO₂ et autres HC sont relativement stables.

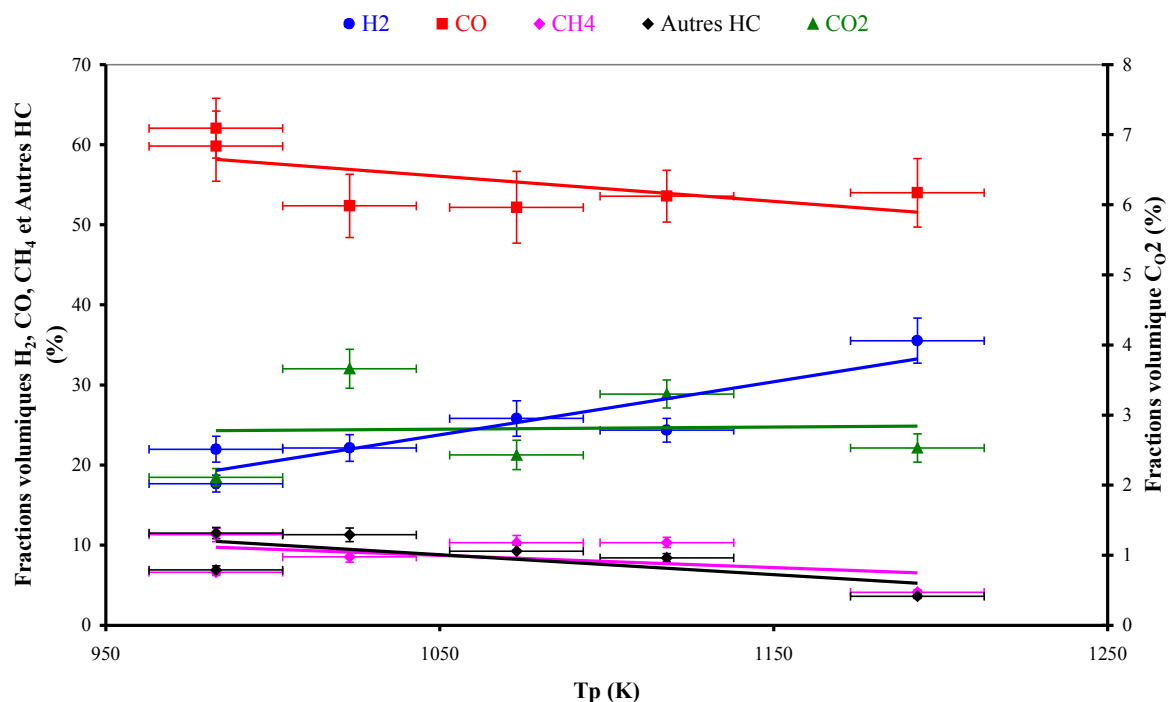


Figure III-25 : Evolution, avec la température de paroi, des fractions volumiques des principaux gaz produits par pyrolyse de la cellulose.

Le tableau III-11 représente une comparaison des résultats du présent travail avec ceux de Boutin avec la cellulose au four à image et avec ceux de Broust avec le bois en réacteur cyclone .

Tableau III-11 : Comparaison des compositions des gaz de pyrolyse rapide de cellulose et de bois

Réacteur	cyclone (présent travail)		Four à image		cyclone (présent travail)		cyclone		
Biomasse	cellulose		cellulose		bois		bois		
Température (K)	983	1118	-	-	983	1143	990	1120	
Densité de flux (10^5 W m^{-2})	1,8-3,1	2,9-4,4	2,1	4,3	2,1-4,6	3,7- 9,4	3,9	15,6	
Fraction volumique (%)	CO	60-63	54	52	55-68	51-59	55-56	54	58
	H ₂	18-22	24	31	18-24	14-22	17-26	22	19
	CO ₂	2	3	0	0	9-15	8-13	10	10
	CH ₄	7-11	10	10	3-12	7-11	4-10	7	7
	Autres HC	7-10	9	7	3,6-8,8	4-9	3-8	7	7
	CO+H ₂	81-82	78	83	79-92	66-85	74-87	76	77
	CO+CO ₂	60-65	57	52	55-68	65-80	63-71	64	68
	H ₂ /CO	0,3-0,37	0,46	0,60	0,26-0,43	0,21-0,33	0,3-0,45	0,41	0,33
PCS (10^6 J Nm^{-3})	19-24	20	19	12-19	16-21	15-20	18	17	

Globalement, on peut dire que les différents résultats restent assez proches. Nous noterons simplement que la cellulose semble donner beaucoup plus d'hydrocarbures que le bois, aussi bien au cyclone qu'au four à image. Le meilleur rapport H₂/CO est obtenu avec la cellulose au four à image (0,6), mais ce rapport reste encore très faible en vue d'une synthèse chimique. Les PCS des gaz obtenus semblent également être comparables aussi bien pour la cellulose que pour le bois.

III.6.4 La lignine et les mélanges cellulose+lignine

L'absence de charbon observée lors de la pyrolyse de la cellulose, dans nos conditions opératoires, suppose que le charbon issue de la pyrolyse du bois provient de l'un ou à la fois de ces deux autres constituants (la lignine et l'hémicellulose). Nous avons donc entrepris de déterminer l'origine du charbon, l'objectif principal étant d'aider à la compréhension du mécanisme de formation du dépôt de charbon sur les parois du cyclone (voir § III.7).

Nous avons réalisé des expériences avec de la lignine Kraft seule (M1) et avec des mélanges de lignine+cellulose (M2 et M3) en différentes proportions⁸⁰. Le tableau III-12 présente les conditions opératoires ainsi que les résultats des bilans de matière. Les résultats détaillés sont rassemblés dans l'annexe 13.

Tableau III-12 : Rendements en produits de pyrolyse de mélange cellulose + lignine

N° expérience		M1	M2	M3
Proportion de lignine (%)		100	40	20
T _p (K)		1113	983	983
Q _{N2} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)		12,7	12,7	12,7
Re ₀		9200	9800	9900
Q _{biom} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)		9,3	12,8	12,9
t _{exp} (s)		360	360	360
Rendement (%)	Gaz	42	10	14
	Liquides	19	19	25
	Solides collecteur	5	62	50
	Charbon paroi	39	3	2
Bilan matière (%)		105	94	91

Pour l'expérience M1 effectuée avec de la lignine Kraft seule, la fraction massique de charbon collé sur les parois du réacteur (39 %) est de loin supérieure à la valeur maximale d'environ 15 % obtenue avec le bois au §III.2.2 (une fois le réacteur démonté en fin d'expérience, nous avons pu remarquer qu'il était rempli de charbon jusque dans la partie cylindrique⁸¹). Les rendements en charbon total et en gaz sont dans le même ordre de grandeur

⁸⁰ Il a été réalisé un essai avec de l'hémicellulose de bouleau. Cependant cette expérience était inexploitable car, après démontage du réacteur, on a observé un produit très poreux, ayant plutôt un aspect graphiteux que charbonneux, qui a gonflé dans le cyclone au point de le remplir complètement. Ce phénomène de gonflement a également été observé avec l'hémicellulose pyrolysé au four à image. Par ailleurs, nous avons retrouvé de l'hémicellulose dans le collecteur de liquide : le cyclone étant rempli, la biomasse qui arrive emprunte la voie de sortie des vapeurs et des gaz sans même réagir. Ces problèmes ont conduit à l'arrêt de cette série d'expériences.

⁸¹ Comme pour l'hémicellulose, l'essai avec la lignine Kraft seule n'a pas été répété en raison de ce remplissage du réacteur avec le charbon. L'exploitation des résultats ne serait pas d'un grand intérêt étant donné que nous sommes très éloignés du fonctionnement normal du réacteur cyclone dans ces conditions.

que ceux obtenus au four à image avec des densités de flux plus élevés . Ferdous et al trouvent des rendements en charbon tout à fait comparable (43% à 1073 K avec une vitesse de chauffage de 900 K s^{-1}) mais des rendements en liquides beaucoup plus faibles. A des températures semblables, Caballero et al reportent des rendements en charbon environ 10% plus faible que les nôtres. Ses rendements en gaz sont légèrement plus faibles (38% contre 42%) alors que la fraction de liquides produits est de 10% environ supérieure à ce qui est obtenu au réacteur cyclone.

Les bilans de matière pour les expériences M2 et M3 ne sont présentés qu'à titre indicatif. En effet, on peut remarquer sur le tableau III-12 que plus de 50% de la biomasse introduite est retrouvée dans le collecteur de résidus solides. Les observations visuelles ont en fait montré une conversion incomplète du mélange cellulose + lignine. Il s'ensuit donc une sous estimation des rendements opératoires en produits. La connaissance des rendements réels nécessite la détermination de la quantité exacte de matière convertie. Nous n'avons, malheureusement, pas pu avoir accès à cette masse car n'ayant pas réussi à séparer le mélange cellulose + lignine + CI + charbon récupéré dans le collecteur. C'est d'ailleurs pour cette raison que ces essais se sont limités à deux expériences⁸².

Il nous est donc impossible de conclure quand à l'effet de la proportion de lignine sur la quantité de charbon déposée sur les parois du cyclone. Toutefois, la réalisation des ces deux expériences a tout de même permis de confirmer que le charbon issu de la pyrolyse de la biomasse provient essentiellement de la lignine.

On peut néanmoins signaler les résultats intéressants obtenus à propos de la composition des gaz. Ces résultats sont présentés dans le tableau III-13 (détails en annexe 10).

Tableau III-13 : Composition volumique des gaz⁸³

N° expérience		M1	M2	M3	Cellulose
Proportion de lignine (%)		100	40	20	0
T _p (K)		1113	983	983	983
Fraction volumique (%)	CO	31	45	49	60-62
	H ₂	41	21	15	18-22
	CO ₂	16	34	36	2
	CH ₄	8	-	-	7-10
	Autres HC	4	-	-	6-10
	CO+H ₂	72	66	64	78-84
	CO+CO ₂	47	79	85	62-64
	H ₂ /CO	1,3	0,47	0,31	0,3-0,37

Même si les compositions volumiques des expériences M2 et M3 ne sont données qu'à titre indicatif⁸⁷, on peut remarquer de nettes variations selon le type de biomasse et la proportion en cellulose et en lignine. La lignine donne beaucoup plus de H₂ et de CO₂ que la cellulose. Inversement, elle produit moins de CO, mais les fractions d'hydrocarbures sont comparables. Des résultats similaires ont été obtenus au four à image avec des fractions volumiques de H₂ de l'ordre de 25% pour la cellulose contre 50% pour la lignine Kraft. Leurs

⁸² De vains essais de dissolution de la cellulose dans une solution aqueuse de ZnCl₂ ont été effectués.

⁸³ Les hydrocarbures n'ont pas été analysés en raison d'une panne du FID

fractions de CO₂ sont également plus faibles avec 7% pour la lignine alors qu'il n'est pas détecté pour la cellulose. Par contre la cellulose produit plus d'hydrocarbures (32%) que la lignine (6%). Le tableau III-13 montre un meilleur rapport H₂/CO avec la lignine pure. Ce rapport semble diminuer lorsque la proportion de lignine diminue dans le mélange.

III.7 Dépôt de charbon sur les parois du réacteur

Les expériences avec la cellulose et la lignine ont aidé à l'établissement de l'origine du charbon de pyrolyse. Cependant, cela ne nous renseigne pas sur les mécanismes de formation du dépôt de charbon, déjà signalé et observé dans certaines conditions opératoires. Cette partie est destinée à apporter quelques éclairages dans ce sens ainsi que des solutions envisageables.

III.7.1 Définition du problème

Le phénomène d'accumulation du charbon produit sur les parois du réacteur peut aboutir à une occlusion totale de la sortie des solides au bas du réacteur lorsque l'expérience se prolonge. Un fonctionnement continu du réacteur cyclone est ainsi rendu impossible. Cela entraîne également des limitations sur les durées des expériences de pyrolyse et les charges de biomasse en alimentation.

L'étude de ce dépôt de charbon a déjà été abordé dans des travaux antérieurs et a permis de mettre en évidence les points suivants :

-Le dépôt commence dès le début de l'expérience. La masse $m_{\text{bois},i}$ nécessaire à l'initiation du phénomène est très faible et a été estimée à environ $5 \text{ à } 10 \times 10^{-3} \text{ kg}$. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus dans le présent travail comme le montre la figure III-26 avec $m_{\text{bois},i} \approx 7 \times 10^{-3} \text{ kg}$.

-La masse m_{paroi} de charbon accumulée sur les parois augmente linéairement avec la masse m_{bois} de biomasse introduite (résultat confirmé avec la figure III-26). L'occlusion de la base du cyclone survient alors avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt.

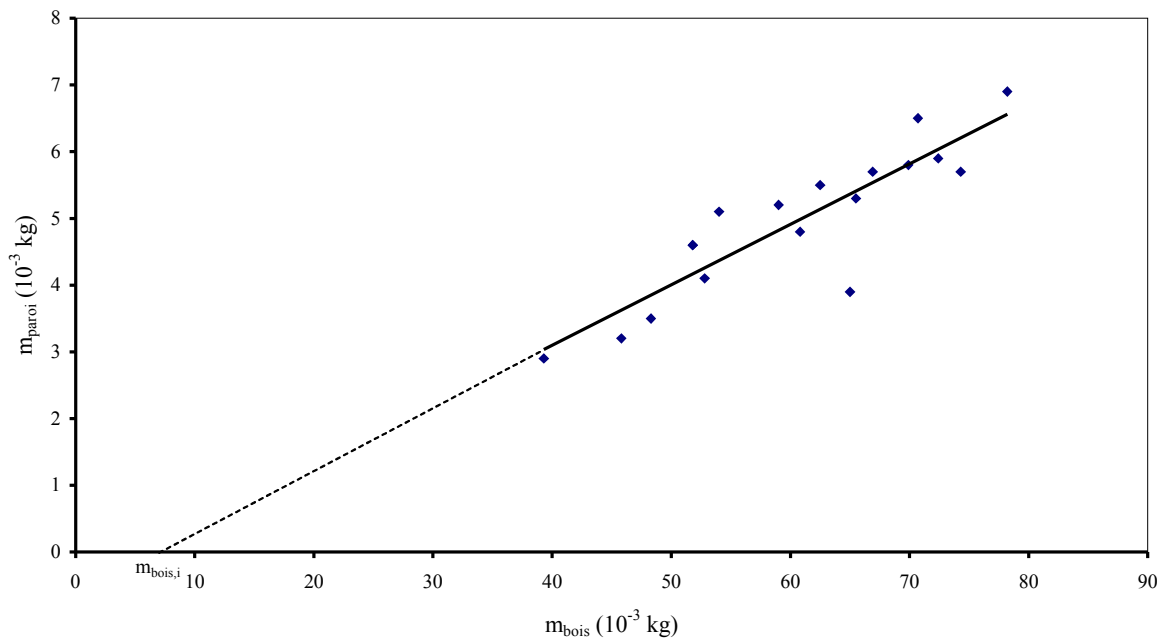


Figure III-26 : Evolution de la masse de charbon accumulée sur les parois en fonction de la masse brute de bois introduite

($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{gv} = 0,3 - 2,8 \text{ s}$; $Q_{\text{bois}} = 5,6 \cdot 10^{-5} - 19,7 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $dp = 250 - 380 \mu\text{m}$; sans vapeur d'eau)

- L'accumulation de charbon est d'autant plus importante que la température de la paroi T_p est faible et/ou que le débit de biomasse Q_{bois} est élevé.
- Sous atmosphère oxydante (présence de vapeur d'eau), le dépôt de charbon peut être évité ou considérablement réduit. Ceci serait dû à une gazéification du charbon déposé par la vapeur d'eau.

Ces deux derniers points, ajoutés à une étude de la vapo-gazéification du charbon ont permis d'établir un diagramme des limites de charge en biomasse pour un fonctionnement continu du réacteur cyclone sans dépôt de charbon. Pour une température de paroi T_p donnée, l'accumulation de charbon peut être évité si la charge introduite Q_{bois} est plus faible que la charge limite $Q_{\text{bois,max}}$. En condition de pyrogazéification (hautes températures), la marche continue du cyclone est tout à fait envisageable tant qu'on reste en dessous de $Q_{\text{bois,max}}$. Par contre, en pyroliquéfaction (basses températures), $Q_{\text{bois,max}}$ est très faible, ce qui rend le dépôt de charbon inévitable à moins d'apporter quelques modifications au mode opératoire. Il a ainsi été proposé une marche alternée entre une phase de pyrolyse pure et une autre de vapo-gazéification du charbon déposé. La limite d'un tel régime de fonctionnement réside dans le fait que temps $t_{\text{gazéif}}$ nécessaire à la gazéification du charbon est assez long (jusqu'à $4 \times t_{\text{pyrolyse}}$) pour des températures $T_p \leq 1000 \text{ K}$ (pas de sensibilité à Q_{bois}).

Il apparaît donc essentiel de trouver une solution plus optimale pour garantir l'extrapolabilité du réacteur cyclone surtout si on l'oriente vers la production maximale de liquides ou pyroliquéfaction. Résoudre ce problème de dépôt de charbon passe nécessairement par la compréhension de l'origine du phénomène et du processus d'accumulation. Nous présentons dans la suite quelques essais menés dans ce sens.

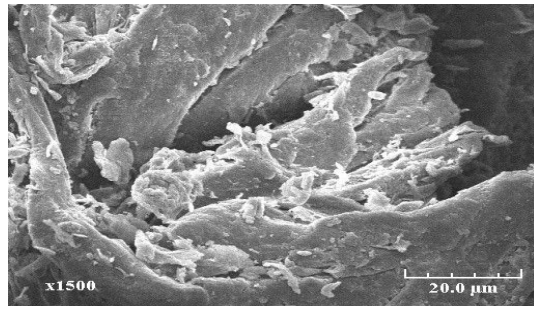
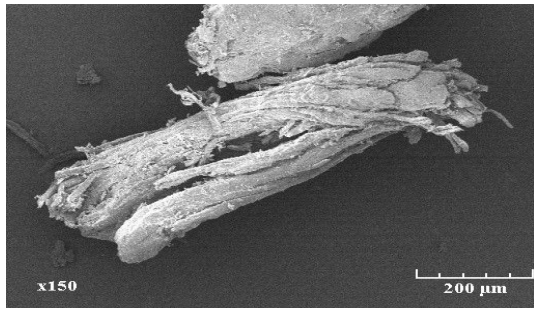
III.7.2 Essais de compréhension du mécanisme de dépôt de charbon

III.7.2.1 Etude microscopique

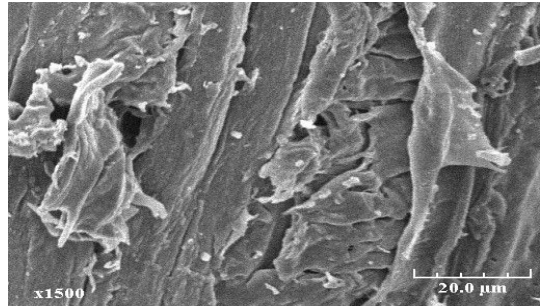
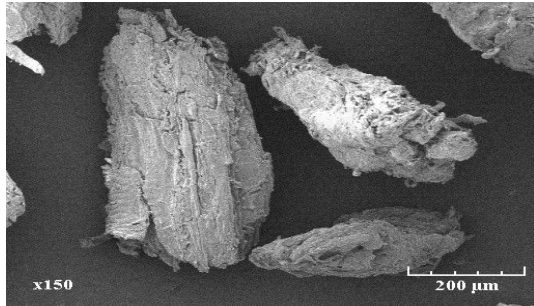
Des observations microscopiques et des photographies ont été réalisées sur les particules de bois vierge, le charbon récupéré dans le collecteur de solides et le charbon déposé sur les parois du cyclone après pyrolyse à 983 K, à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le dépôt de charbon a été observé et photographié sur ses deux faces, c'est-à-dire la face donnant sur le cœur du réacteur et celle située côté paroi. Les résultats sont présentés sur la figure III-27. Chaque matériau est présenté à deux grossissements différents : 150x et 1500x.

On remarque que le bois brut et le charbon récupéré dans le collecteur ont quasiment le même aspect. Dans l'hypothèse que la photo du charbon récupéré dans le collecteur ne corresponde pas à du bois non converti, ce résultat semble dire que le charbon est formé au sein même de la particule. Ceci pourrait évoquer une réaction en régime chimique, ce qui conforterait l'hypothèse sur le régime de consommation de la particule donnée dans le § IV. 2.1.

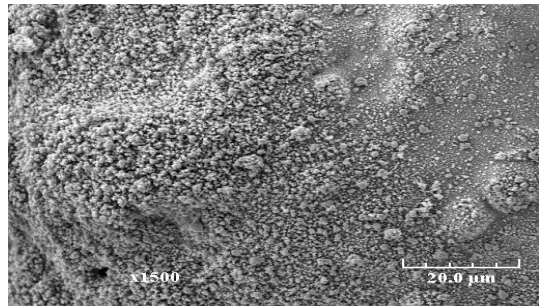
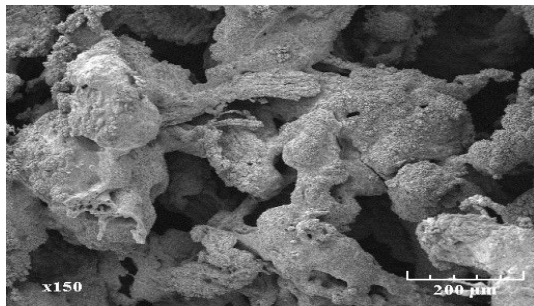
La photographie du charbon collé côté paroi évoque à l'évidence un passage par une phase fondue tandis que celle du charbon collé côté cœur du réacteur ressemble à une phase fondue associée à une croissance cristalline.



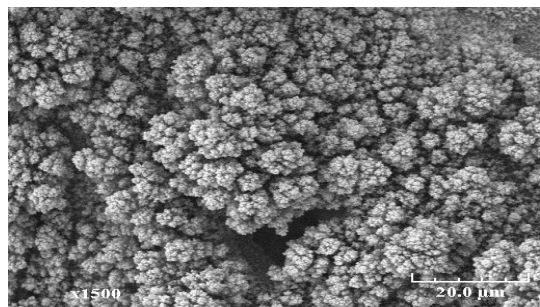
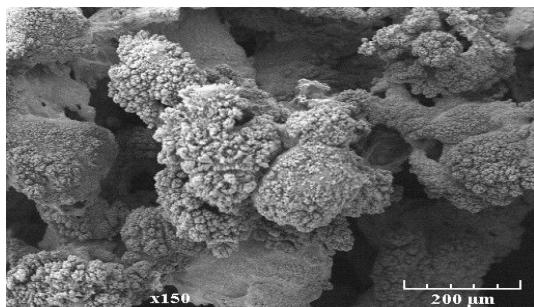
Bois brut



Charbon collecteur



Charbon collé (côté paroi)



Charbon collé (côté cœur)

Figure III-27 : Photographies au MEB du bois et du charbon produit après pyrolyse à 983 K

III.7.2.2 Hypothèses sur le mécanisme de formation du dépôt de charbon

A la lumière des résultats et des observations rapportées plus haut, nous pouvons émettre quelques hypothèses quant au processus d'accumulation de charbon sur les parois du réacteur cyclone, lors de la pyrolyse de biomasse.

La différence observée entre les photographies au MEB du dépôt de charbon côté paroi et côté cœur du réacteur semble indiquer que deux phénomènes distincts régissent la formation du dépôt de charbon.

Le passage par une phase liquide pourrait être l'étape initiatrice

La croissance du dépôt serait due à une simple agglomération des particules en cours de décomposition.

III.7.2.2.1 Phénomène précurseur du dépôt de charbon

Il est connu et admis que le bois ainsi que ses trois principaux constituants (cellulose, lignine et hémicelluloses) passent par un intermédiaire liquide ou fondu lors de leur décomposition sous l'action de la température. Ce composé intermédiaire (CI) est sans aucun doute à l'origine du dépôt de charbon. Deux scénarios sont possibles :

la formation d'un film visqueux à la surface de la paroi, avec comme conséquence une augmentation du coefficient de friction. Cela induit une adhérence accrue à la paroi, qui persiste tout au long de la décomposition de la particule et aboutit à un collage du charbon formé.

La première couche de CI pourrait provenir de la dégradation précoce des particules les plus fines. En effet, celles-ci réagissant très vite sont déjà sous forme de CI pendant que les particules de plus grandes tailles n'ayant pas commencé à se dégrader se colleraient sur le film visqueux formé.

Dans les deux cas, la première couche de charbon serait alors formée selon un film recouvrant la surface de la paroi. Ce qui irait dans le sens des observations microscopiques qui montre un dépôt uniforme et plus ou moins lisse du côté de la paroi (figure III-27).

III.7.2.2.2 Croissance du dépôt de charbon

L'augmentation de l'épaisseur du dépôt de charbon est la conséquence directe d'un phénomène d'agglomération conjugué à la nature visqueuse des particules en cours de dégradation.

Outre les forces centrifuges, les particules en écoulement dans le réacteur cyclone sont régies par des forces d'adhésion physico-chimiques entre particules et des forces de pesanteur. L'égalité entre ces deux forces est atteinte pour un diamètre critique caractéristique de chaque matériau. Pour un diamètre inférieur au diamètre critique, les forces d'adhésion sont prédominantes et les particules peuvent s'agglomérer. L'agglomération des particules peut aussi s'expliquer par la succession de collisions interparticulaires lors du parcours d'une particule au sein du réacteur .

Ces agglomérations peuvent être favorisées par la présence du composé intermédiaire. Les rapports des constantes de vitesse de formations du CI et du charbon k_1/k_2 et celles de formation du CI et des vapeurs k_1/k_3 calculées à la température de réaction $T_R = 740$ K donne respectivement 1078 et 70⁸⁴. On voit ainsi que CI se forme plus vite qu'il ne se dégrade et que cela est d'autant plus vrai dans le cas du charbon. Il est donc possible qu'un grain de biomasse décomposé en CI se retrouve en contact avec une autre particule de CI avant qu'il n'ait eu le temps de se dégrader en charbon.

III.7.3 Essais de résolution du problème de dépôt de charbon

⁸⁴ Ces valeurs sont calculées avec les cinétiques publiées par Bradbury [98] pour la cellulose et étendues au bois.

III.7.3.1 Effet abrasif du sable

L'utilisation du sable a été préconisée pour la résolution du problème de dépôt de charbon adhérent à la paroi du réacteur cyclone. En effet, le sable peut avoir un effet abrasif susceptible d'empêcher la formation de dépôt de charbon. Il a alors été entrepris d'effectuer des expériences de pyrolyse avec des mélanges sable + biomasse.

III.7.3.1.1 Comportement du sable dans le cyclone

Préalablement aux essais avec les mélanges sable + biomasse, nous avons étudié le comportement du sable seul dans le réacteur en maquette froide puis en maquette tiède. Deux types de sable ont été utilisés:

Sable n°1 : récupéré dans un chantier de l'ENSIC. Le sable a été tamisé au travers d'une colonne de tamis normalisée et a permis d'obtenir des granulométries comprises entre 250 et 710 μm .

Sable n°2 : du sable relativement pur (sable de Fontainebleau) fourni par Sigma Aldrich contenant 99,8% de SiO_2 avec une granulométrie précise comprise entre 150 et 300 μm .

L'étude en maquette froide avec un cyclone en plexiglas (cyclone transparent de même dimension que le cyclone en acier) a permis l'observation du comportement des grains de sable entraîné par de l'azote dans le cyclone. Ceci nous a permis de déterminer un débit minimal de gaz vecteur de 3,6 $\text{m}^3_{\text{TPN}}/\text{h}$ pour lequel on observe un entraînement du sable par le gaz sous forme de spirale dans le cyclone, quelque soient le débit d'alimentation et la granulométrie.

Des essais à chaud ont été menés en vue de déterminer si le sable est susceptible de produire des composés qui risqueraient de changer la composition des produits de pyrolyse, en l'occurrence les gaz. Du sable brut (un essai pour chaque type de sable) a donc été passé dans le réacteur cyclone sous azote à une température d'environ 980 K. Les gaz ont été récupérés et analysés en chromatographie (FID et Catharomètre). Aucun gaz autre que l'azote n'a été détecté. Le sable ne donne donc aucun produit sous l'action de la chaleur.

III.7.3.1.2 Pyrolyse de mélange sable + biomasse

Les expériences de mélange sable + biomasse ont été effectuées avec un rapport massique sable/biomasse de l'ordre de 10 (environ 6 en volume). Cette valeur a été choisie en première approximation par rapport aux dimensions du collecteur de particules situé à la base du cyclone et par rapport aux valeurs reportées dans la littérature.

Quatre essais ont été réalisés : deux avec le sable n° 1 (S1 et S2) à deux granulométries différentes de sable (250-380 μm et 500-710 μm) et deux avec le sable n°2 (S3 et S4). Les expériences ont été réalisées avec les conditions opératoires suivantes :

Température de paroi $T_p = 983 \text{ K}$

Débit de gaz vecteur $Q_{\text{gv}} = 12,7 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$

Débit de solides $Q_{\text{sol}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$

Granulométrie des particules de bois $d_p = 250\text{-}380 \mu\text{m}$

Les résultats sont présentés en détail dans l'annexe 18. La présence du sable n'a pas empêché, dans les quatre cas, le dépôt de charbon sur les parois du cyclone. L'observation visuelle du dépôt montre que le charbon en se déposant enveloppe les grains de sable avec lui. Une observation au microscope montre que les grains de sable sont recouverts de minuscules particules de charbon. Ceci pourrait s'expliquer par un effet électrostatique entre le sable et le charbon ou encore par collage du à la présence du CI. La fraction de charbon déposé sur les

parois du cyclone varie entre 6 et 8 %⁸⁵. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues avec de la biomasse seule dans les mêmes conditions (§ III.2.2).

En conclusion, nous pouvons dire que l'effet abrasif du sable escompté n'a pas été atteint en alimentant la biomasse et le sable en même temps. D'autres auteurs ont effectué la pyrolyse d'un mélange de sable + biomasse avec un rapport massique sable/biomasse de l'ordre de 20. Le sable est chauffé avant l'alimentation dans le réacteur et est utilisé comme source de chaleur. Les particules de biomasse se dégradent au contact des grains de sable chauds et aucun dépôt n'est observé sur les parois du réacteur. Ceci semble indiquer que la réaction des particules de biomasse par contact direct avec la paroi chaude n'est pas étrangère au phénomène de dépôt du charbon produit.

III.7.3.1.3 Balayage préalable avec du sable

A la lumière des conclusions du paragraphe précédent (§ III.7.3.1.2), il a alors été entrepris d'effectuer des expériences où l'on balayerait⁸⁶ au préalable les parois du cyclone avec du sable avant d'effectuer une pyrolyse classique avec de la biomasse. L'objectif est de former sur les parois une couche « protectrice » susceptible d'empêcher le collage du charbon.

Quatre essais ont été menés (S5 –S8) : deux avec chacun des types de sable. Les conditions expérimentales sont semblables à celles des expériences S1 à S4 (annexe 18). Les expériences avec le sable n° 1 (S5 et S6) ont donné lieu à des fractions de charbon déposés respectives de 2,5 et 3 % pour des expériences de durée moyenne de 600 s. Avec celles réalisées avec le sable n° 2, on a observé un dépôt de 7 et 8 % par rapport à la masse de biomasse introduite pour les mêmes durées d'expériences. Il semble alors que le balayage des parois du réacteur avec le sable n° 1 ralentisse de façon considérable l'accumulation du charbon sur les parois. Par contre le sable n° 2 ne semble pas avoir d'effet significatif. En effet, le sable n° 2 ne laisse aucune couche sur les parois du cyclone.

Afin de mieux comprendre cet effet sur le dépôt de charbon, on a procédé à l'identification de la nature de la couche laissée par le sable sur les parois du cyclone. Il s'agit de déterminer si la couche est constituée d'impuretés contenues dans le sable (calcaire ou déchets organiques) ou tout simplement de brisures de silice. Pour cela deux approches ont été utilisées :

Réaction à l'acide : la couche déposée sur les parois (avant pyrolyse de la biomasse) a été testée avec de l'acide chlorhydrique. Aucune réaction n'a été observée : la couche n'est pas de nature calcaire.

Observations microscopiques : on a observé au microscope des échantillons des deux types de sable et du dépôt occasionné par le sable n° 1. L'observation du sable n° 2 montre des particules de tailles variant entre 150 et 300 µm, ce qui correspond bien à la gamme granulométrique indiquée par le fournisseur. Cette uniformité de la taille (absence de fines particules) peut expliquer l'absence de dépôt de sable. Par contre, le sable n° 1 fait état de grains de silice de granulométries très dispersées entre 15 et 500 µm (granulométrie théorique = 250-380 µm) et de quelques impuretés non identifiées en quantité négligeable. L'observation du dépôt provenant de ce sable montre les mêmes grains de silice avec des granulométries comprises entre 15 et 50 µm. Ceci nous permet de dire que la couche protectrice formée par le sable est simplement constituée de poussière de sable (fines particules de SiO₂).

⁸⁵ Ces valeurs ont été obtenues après séparation du mélange charbon + sable par flottation.

⁸⁶ Le balayage des parois du cyclone avec le sable consiste à faire passer du sable seul dans le réacteur à froid avec le gaz vecteur.

Ce résultat confirme le rôle de la paroi du réacteur sur l'adhésion du charbon produit. Ce rôle de la paroi peut être physique ou catalytique : il a été démontré que certains minéraux tel que le Ni présent sur les parois du cyclone favorise la production de charbon lors de la pyrolyse de la cellulose . Il pourrait être éliminé ou minimisé en évitant le contact direct entre la paroi et les particules en réaction. Il apparaît que si l'on arrive à recouvrir les parois du cyclone avec un matériau inerte qui ne diminue pas les efficacités de transfert de chaleur paroi/gaz et paroi/solide, on arriverait à s'affranchir du problème de dépôt de charbon. Ce type de manœuvre est largement utilisé pour pallier l'effet catalytique de certaines surfaces.

III.7.3.2 Autres solutions envisageables

✓ Passer du charbon dans le cyclone chaud et observer son comportement par rapport aux parois. Cet essai devrait permettre de confirmer d'infirmer l'hypothèse qui dit que le CI est responsable du dépôt de charbon sur les parois du cyclone.

✓ Revêtir les parois du réacteur d'un catalyseur (s'il existe) qui orienterait la dégradation du CI vers la production de vapeurs plutôt que de charbon.

✓ Faire vibrer le cyclone durant la réaction afin de décoller le charbon (à l'aide d'ultrason par exemple).

✓ Fonctionnement en régime alterné : il s'agit d'alterner des phases de pyrolyse avec des phases de vapogazéification du charbon produit et déposé lors de l'étape de pyrolyse. Cette solution a été étudiée lors de travaux antérieurs . Pour des températures de paroi inférieures à 1000 K, les phases de vapogazéification sont jusqu'à 5 fois plus longues que les phases de pyrolyse. Il conviendrait d'intégrer les aspects énergétiques du procédé afin de juger de son efficacité.

Il est important de rappeler que ce problème de dépôt de charbon ne survient que lorsque l'on fait fonctionner le réacteur cyclone en conditions de pyroliquéfaction. Par contre, en conditions de production maximale de gaz ou sous vapeur d'eau, le problème ne se pose plus et le réacteur cyclone peut fonctionner en continu.

III.8 Conclusions

La pyrolyse rapide de la biomasse aboutit théoriquement à trois produits que sont des liquides, des gaz et du charbon. Dans nos conditions opératoires, ceci a pu être prouvé pour la

le bois et la lignine, en revanche, pour la cellulose la formation de charbon n'a pas été observée.

La récupération et la pesée des différents produits nous ont permis d'établir des bilans de matière qui bouclent de façon très satisfaisante aussi bien pour le bois que pour la cellulose (respectivement 98 % et 96 % en moyenne). Les bilans élémentaires en C,H,O,N effectués sur une expérience ont permis de confirmer ce résultat pour le bois. Cette démarche et les résultats qui en découlent permettent de valider notre procédure opératoire et donnent une très bonne crédibilité à l'ensemble des résultats de ce travail.

L'influence des conditions opératoires sur les résultats de la pyrolyse rapide de biomasse en réacteur cyclone a clairement été démontrée. En d'autres termes, il est possible d'orienter la pyrolyse rapide vers la production maximale de liquides ou de gaz par le simple jeu des conditions opératoires que sont la température (qui n'a pas été étudié ici mais dont les résultats ont été rapportés), le débit de gaz vecteur, le débit de biomasse et la taille des particules.

La fraction de gaz produit est nettement plus importante aux hautes températures de paroi qu'aux basses températures, les fractions de liquides évoluant en sens opposé. Ce résultat a pu être confirmé avec la cellulose : 83% de gaz vers 1200 K contre 73% de liquides vers 900 K.

Une diminution du débit de gaz vecteur, donc un temps de séjour des vapeurs plus important, a pour effet une augmentation très sensible du taux de pyrogazéification et inversement une baisse de la production de liquides. Un faible débit de biomasse favorise également de manière significative la production de gaz au détriment des liquides. En revanche, l'effet de la taille des particules est très peu important et est le même pour les gaz et les liquides. En effet, les rendements en gaz et en liquides varient dans le même sens en baissant très légèrement lorsque la taille des particules augmente. Même si l'ajout de vapeur d'eau dans le gaz vecteur favorise légèrement la production de gaz, la variation du rapport des débits de vapeur et de bois ne semble avoir aucune influence. Mais ce dernier résultat nécessite confirmation.

Il a ainsi été démontré que des forts taux de pyrogazéification peuvent être atteints à de faibles températures de paroi en diminuant les débits de gaz vecteur et de biomasse, ce qui représente un réel gain énergétique. Inversement, il est possible d'augmenter la production d'huiles de pyrolyse en augmentant ces débits. Toutefois, ce dernier point ne relèverait d'aucun intérêt si l'on peut travailler à basse température de paroi. Il conviendrait de déterminer des conditions optimales de fonctionnement selon la sélectivité désirée. Ce point sera abordé dans le chapitre IV.

Les rendements en résidus solides sont influencés uniquement par la variation de la taille des particules. Ils atteignent 20 % pour les plus grosses particules. La fraction récupérée dans le collecteur à la sortie du réacteur cyclone contient souvent des particules de bois non converties et d'autres partiellement converties (composées de CI). Par contre, du charbon se dépose sur les parois du réacteur. Il a été démontré que ce charbon provenait majoritairement de la lignine (et éventuellement des hémicelluloses). Une étude microscopique du charbon déposé ainsi que des essais préliminaires de pyrolyse de mélange sable + bois ont permis de comprendre, dans une première approche, le mécanisme de formation du dépôt.

Une fraction non négligeable des gaz serait produite par craquage thermique des vapeurs. Leur composition (fortes proportions en CO et H₂, présence d'hydrocarbures légers) leur confère des qualités particulièrement intéressantes pour une valorisation énergétique avec

un PCS moyen de 18 MJ Nm^{-3} . Une valorisation chimique (synthèse de méthanol ou Fischer-Tropsch) est également envisageable après correction des rapports H_2/CO qui sont assez faibles.

Différents paramètres physico-chimiques (teneur en eau, taux de particules solides et de cendres, viscosité, densité, pH et analyse élémentaire) ont été mesurés sur les trois fractions d'huiles collectées (condensats lourds et légers, aérosols). Les huiles lourdes ont une teneur en eau et une composition élémentaire en CHON semblable à celles des aérosols. Ces similitudes ont été confirmées par les analyses de GC/MS. Il semble que les aérosols seraient produits pendant la pyrolyse de biomasse et/ou pendant les premiers instants de la condensation des vapeurs. Cependant, les aérosols contiennent seulement 0,15% solide comparé à 0,38% pour les huiles lourdes. Le taux de particules solides dans la totalité des huiles (en supposant un mélange parfait) est de près de 0,14%. Cette valeur relativement basse résulte des propriétés de séparateur du réacteur cyclone. Les huiles légères ne contiennent aucun solide mais ont une teneur en eau élevée (45%). Les valeurs de viscosité, de densité et de pH de nos huiles sont tout à fait comparables aux données de la littérature.

La stabilité des huiles a été étudiée sur la base des changements de propriétés physico-chimiques et chimiques entre une huile fraîchement produite et une huile stockée (6 mois à 278 K). Pour les huiles lourdes, le stockage n'induit pas de variation significative du taux de particules solides ni du pH. La viscosité subit une légère augmentation jugée comme non significative. La teneur en eau et la densité connaissent également une légère hausse. Les réactions de condensation et/ou de polymérisation peuvent expliquer ces observations. Le stockage induit une augmentation significative des fractions en O. Les analyses qualitatives de GC/MS prouvent que la fraction de PAH est la même pour les huiles lourdes fraîches, les aérosols frais et les aérosols stockés. Cependant, elle augmente fortement pour les huiles lourdes stockées, probablement en raison de leur taux de particules solides plus élevés. Il s'avère ainsi que les aérosols (et probablement les huiles légères) sont plus stables au stockage que les huiles lourdes.

Les essais de pyrolyse de cellulose ont montré l'absence de production de charbon dans nos conditions opératoires. Par contre la pyrolyse de lignine et de mélanges cellulose + lignine a confirmé que le charbon issu de la pyrolyse du bois provient essentiellement de la lignine. Les gaz issus de la pyrolyse de la cellulose sont très pauvres en CO_2 comparé au bois et à la lignine. Cette dernière donne des gaz avec des fractions importantes de H_2 .

Le dépôt de charbon observé sur les parois du réacteur en conditions de pyroliquéfaction est sans doute lié à la présence du CI mais aussi au rôle physique et/ou catalytique probable des parois.

CHAPITRE IV : MODELE DE FONCTIONNEMENT DU REACTEUR CYCLONE

IV.1 Introduction – définition du problème

IV.1.1 But de la modélisation

Le principal objectif de la modélisation du réacteur cyclone est de permettre la prédiction des sélectivités en gaz et en liquides selon les conditions opératoires, et par conséquent l'établissement de calculs d'extrapolation à d'autres tailles de réacteurs.

Une première approche de la modélisation a été effectuée lors de travaux antérieurs. Le modèle développé a pris en compte la décomposition des particules solides et le craquage des vapeurs de pyrolyse en phase gazeuse. Ce modèle a associé les processus chimiques (réactions primaires et secondaires) et physiques (essentiellement le transfert de chaleur) gouvernant la pyrolyse rapide d'une particule de bois, ainsi que les lois de fonctionnement du réacteur cyclone (hydrodynamique des phases gazeuse et solide, transfert de chaleur gaz/parois et solides/parois).

Nous reprenons ici ce modèle dans une version plus complète⁸⁷ prenant en compte l'évolution de la température et de la conversion de la particule de biomasse depuis son entrée dans le réacteur cyclone à l'instant t_0 jusqu'à sa sortie au temps t_s . L'hydrodynamique entière de la phase gazeuse est ainsi prise en compte (notamment la phase piston). Nous appliquons successivement ce modèle complet à la pyrolyse de la cellulose puis à celle du bois.

Les cinétiques de dégradation primaire de la cellulose sont bien connues et sont souvent utilisées pour le bois. Cependant, ceci est loin d'être le cas pour les cinétiques de craquage des vapeurs. On retrouve dans la littérature une multitude d'études avec des résultats tout aussi variés (§ I.3.2.5). La modélisation du fonctionnement du réacteur passera donc par une détermination d'une constante cinétique de craquage des vapeurs. On abordera ensuite une étude de sensibilité effectuée sur les principaux paramètres opératoires et cinétiques. Pour finir, nous confronterons les résultats du modèle aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III.

Dans la suite nous utiliserons le terme biomasse pour désigner la cellulose et/ou le bois.

IV.1.2 Cinétique globale de pyrolyse de la biomasse

Les schémas cinétiques retenus pour la pyrolyse de la cellulose et du bois sont représentés sur la figure IV-1.

Ces schémas s'inspirent du modèle cinétique de décomposition de la biomasse proposé à l'issue de l'étude bibliographique (figure I-17 du § I.3.2.4) :

-Pour la cellulose, la voie 2 de formation du charbon est négligée en raison de l'absence de charbon dans nos conditions expérimentales.

-La voie 5 de formation de gaz précoces est également négligée. Il a été démontré que les gaz précoces ne représentent qu'environ 5% de l'ensemble des gaz de pyrolyse (le reste étant produit par craquage thermique) .

On suppose donc que la cellulose et le bois se dégradent par la voie 1 en CI qui donne ensuite du charbon selon la voie 2 (pour le bois) et des vapeurs selon la voie 3. Puis, ces vapeurs subissent un craquage thermique selon la voie 4 pour enfin donner des gaz permanents.

Toutes ces réactions sont supposées suivre une loi cinétique de premier ordre de type Arrhenius selon la relation .

⁸⁷ Le premier modèle supposait que la particule ne réagissait qu'une fois qu'elle a atteint la température de réaction $T_R = 740$ K après un temps de chauffage t_{ch} calculée à partir du bilan thermique. Ce temps de chauffage était supposé correspondre au temps de séjour de la particule dans la zone cylindrique du cyclone, où est également localisée la phase piston du gaz vecteur. Cette partie piston n'était donc pas alimentée en vapeur et n'était donc pas prise en compte dans les localisations possibles des réactions secondaires de craquage des vapeurs.

$$k_i = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{R T}\right)$$

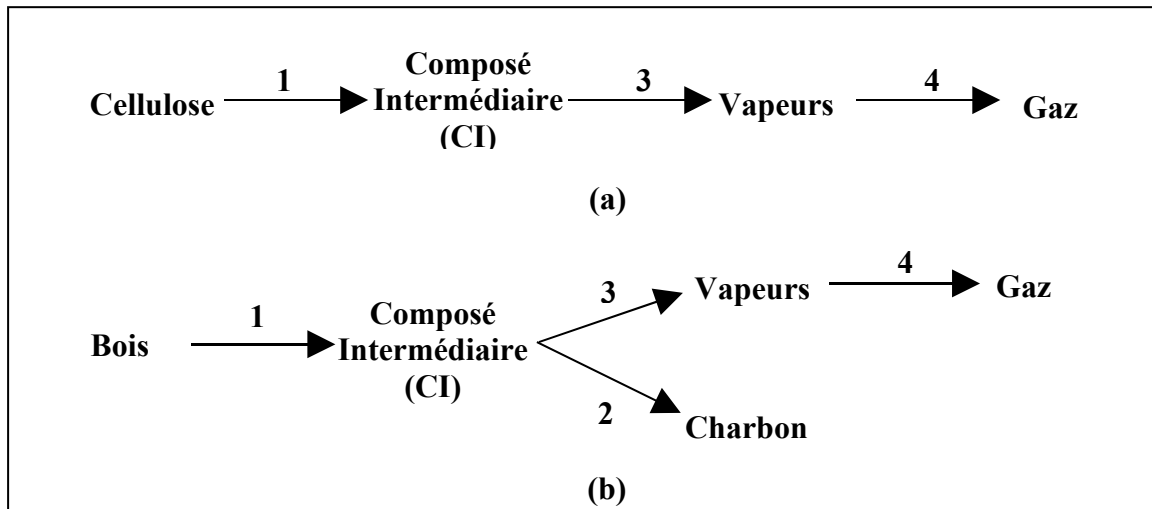


Figure IV-1 : Schémas cinétiques globaux de pyrolyse de la cellulose (a) et du bois (b)

IV.2 Décomposition de la particule de biomasse

La modélisation de la consommation de la particule concerne les réactions 1, 2 et 3 qui ont lieu en phase solide.

IV.2.1 Choix du modèle de consommation des particules et du régime réactionnel

De nombreux modèles de décomposition des particules de biomasse en pyrolyse sont recensés dans la littérature. Les schémas cinétiques que nous avons choisis (figure IV-1) suggèrent deux modèles possibles en relation avec le mode de formation du composé intermédiaire (CI) :

➤ **Modèle 1** : dans le cas d'une exposition à de hautes densités de flux et/ou d'un chauffage par contact plus ou moins direct avec une paroi chaude (cas possible dans le réacteur cyclone), la particule réagit selon un régime ablatif. C'est-à-dire que le composé intermédiaire se forme en surface de la particule et se présente sous forme d'un liquide qui est tout de suite éliminé sur la paroi du réacteur. Il poursuit alors sa décomposition (voies 2 et 3) indépendamment de la particule qui rétrécit au fur et à mesure que la réaction 1 avance.

➤ **Modèle 2** : Dans le cas d'un chauffage modéré et/ou des particules de petite taille, le composé intermédiaire peut se former uniformément au sein de la particule. Ce modèle de consommation est caractéristique d'un régime chimique. On suppose alors que le composé intermédiaire a l'aspect d'un polymère visqueux. Il continue sa dégradation dans la matrice solide avec une conservation du volume de la particule et une variation de sa masse volumique (augmentation de la porosité).

Un choix entre ces deux modèles s'impose. Pour ce faire nous avons déterminé, par calcul, le régime dans lequel sont susceptibles de réagir les particules dans nos conditions de

travail. Ce calcul, basé sur la détermination des nombres de Biot thermique Bi_T et des nombres de Damköhler Da^* , est présenté dans l'annexe 19. Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Lors du chauffage des particules de cellulose et de bois, le transfert de chaleur interne est très rapide devant le transfert de chaleur externe ($Bi_T \ll 1$) pour $d_p \leq 500 \cdot 10^{-6}$ m pour la cellulose et $d_p < 200 \cdot 10^{-6}$ m pour le bois. Néanmoins, pour des particules de plus grosses tailles (jusqu'à $d_p = 900 \cdot 10^{-6}$ m), le nombre de Biot thermique reste toujours inférieur à 1. Dans la gamme de granulométrie étudiée, la température au sein de la particule est donc homogène.

Les particules de cellulose et de bois réagissent selon la voie 1 en régime de transfert externe, et ce quelle que soit la granulométrie ($Da_1^* \ll 1$). Par contre, la réaction 2 est très lente devant le transfert de chaleur externe ($Da_2^* \gg 1$) dans la gamme de granulométrie explorée pour le bois, ce qui suppose un régime chimique. La réaction 3 est également lente devant le transfert de chaleur externe pour la cellulose et pour le bois ($Da_3^* > 1$). Ces résultats nous permettent de considérer que les particules de cellulose et de bois réagissent tout de suite selon un régime chimique lorsque le composé intermédiaire commence à se dégrader selon les réactions 2 et/ou 3. Les valeurs des vitesses de réaction montrent que les réactions 2 et 3 (vitesse de réaction pour le bois par exemple : $r_2^* = 272 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $r_3^* = 4600 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à la température caractéristique $T^* = 740 \text{ K}$ sont cinétiquement limitantes par rapport à la réaction 1 ($r_1^* = 304000 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Ceci, globalement, nous permet de considérer que les particules de cellulose et de bois se consomment en régime chimique selon le modèle 2, dans la gamme de granulométrie explorées.

IV.2.2 Principales hypothèses

Les hypothèses qui suivent ont été utilisées pour la modélisation de la consommation des particules de biomasse :

Les particules sont sphériques de diamètre d_p .

Leur hydrodynamique est de type piston. Toutes les particules de même diamètre ont le même temps de séjour t_s défini selon la relation .

$$t_s - t_\infty = 4,11 \cdot 10^{-5} \text{ Re}_0^{1,09}$$

t_∞ est défini dans l'annexe 2.

Les particules réagissent en régime chimique (la température est uniforme dans la particule).

Elles s'échauffent par conduction à travers le film de gaz qui les sépare de la paroi chaude . L'échange se fait avec la demi-surface s_p de la particule en vue avec la paroi qui est à la température T_p . Le flux de chaleur reçu par la particule à la température T est donné par la relation .

$$\Phi_p = h_p s_p (T_p - T)$$

h_p étant le coefficient de transfert de chaleur global entre la particule et la paroi. Il est donné par la relation déterminée dans l'annexe 2 .

$$h_p = 140 \left(\frac{S_c d_p \rho_p}{3 t_s Q_{\text{biom}}} \right)^{1/2}$$

Une fois que la particule a commencé à réagir, elle se compose de biomasse (cellulose ou bois) et de composé intermédiaire jusqu'à la fin de la réaction 1.

Les vapeurs produites s'échappent librement vers la surface de la particule sans freinage diffusionnel.

IV.2.3 Ecriture des bilans de matière et de chaleur

Nous présenterons ici simultanément les équations de bilans de matière et de chaleur à l'échelle de la particule pour la cellulose et pour le bois.

IV.2.3.1 Bilan de matière

Les bilans de matière par constituants s'écrivent selon les relations à :

Cellulose :

$$\frac{dm_{\text{cell}}}{dt} = -k_1 m_{\text{cell}}$$

$$\frac{dm_{\text{Cl}}}{dt} = k_1 m_{\text{cell}} - k_3 m_{\text{Cl}}$$

Bois :

$$\frac{dm_{\text{bois}}}{dt} = -k_1 m_{\text{bois}}$$

$$\frac{dm_{\text{Cl}}}{dt} = k_1 m_{\text{bois}} - (k_2 + k_3) m_{\text{Cl}}$$

On peut introduire les avancements ξ_1 et ξ_3 des réactions définis selon les expressions à

Cellulose :

$$m_{\text{cell}} = m_0 (1 - \xi_1)$$

$$m_{\text{Cl}} = m_0 (\xi_1 - \xi_3)$$

Bois :

$$m_{\text{bois}} = m_0 (1 - \xi_1)$$

$$m_{\text{Cl}} = m_0 (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3)$$

On aboutit alors aux relations à :

Cellulose :

$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_1 (1 - \xi_1)$$

$$\frac{d\xi_3}{dt} = k_3 (\xi_1 - \xi_3)$$

Bois :

$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_1 (1 - \xi_1)$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = k_2 (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3)$$

$$\frac{d\xi_3}{dt} = k_3 (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3)$$

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{Cellulose :} & \xi_1 = \xi_3 = 0 \quad \text{à } t = 0. \\ \text{Bois :} & \xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 0 \quad \text{à } t = 0. \end{array}$$

IV.2.3.2 Bilan de chaleur

L'équation générale du bilan énergétique s'écrit :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Puissance} \\ \text{reçue} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Flux d'enthalpie} \\ \text{sortant} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Flux d'enthalpie} \\ \text{entrant} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Accumulation} \\ \text{d'enthalpie} \end{array} \right)$$

$$h_p s_p (T_p - T) = \dot{H}_s - \dot{H}_e + \frac{dH}{dt}$$

Le flux d'enthalpie entrant \dot{H}_e est nul.

Le flux d'enthalpie sortant s'écrit selon la relation pour la cellulose et pour le bois :

$$\dot{H}_s = Q_{\text{vap}} H_{\text{vap}}$$

où Q_{vap} représente le débit massique de vapeurs produites

$$Q_{\text{vap}} = m_0 \frac{d\xi_3}{dt}$$

et H_{vap} leur enthalpie massique.

L'enthalpie H à un instant t donné est donnée par l'équation pour la cellulose et l'équation pour le bois :

$$\text{Cellulose :} \quad H = m_{\text{cell}} H_{\text{cell}} + m_{\text{Cl}} H_{\text{Cl}}$$

$$\text{Bois :} \quad H = m_{\text{bois}} H_{\text{bois}} + m_{\text{Cl}} H_{\text{Cl}} + m_{\text{char}} H_{\text{char}}$$

En dérivant les équations et et en introduisant les avancements des réactions, on obtient respectivement les relations et pour la cellulose et le bois :

$$\text{Cellulose :} \quad \frac{dH}{dt} = m_0 \left[(H_{\text{Cl}} - H_{\text{cell}}) \frac{d\xi_1}{dt} - H_{\text{Cl}} \frac{d\xi_3}{dt} + (1 - \xi_1) \frac{dH_{\text{cell}}}{dt} + (\xi_1 - \xi_3) \frac{dH_{\text{Cl}}}{dt} \right]$$

$$\text{Bois :} \quad \frac{dH}{dt} = m_0 \left[(H_{\text{Cl}} - H_{\text{bois}}) \frac{d\xi_1}{dt} + (H_{\text{char}} - H_{\text{Cl}}) \frac{d\xi_2}{dt} - H_{\text{Cl}} \frac{d\xi_3}{dt} + (1 - \xi_1) \frac{dH_{\text{bois}}}{dt} \right. \\ \left. + (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) \frac{dH_{\text{Cl}}}{dt} + \xi_2 \frac{dH_{\text{char}}}{dt} \right]$$

La combinaison de l'équation avec les équations et puis avec les expressions et aboutit respectivement aux relations et :

$$\begin{aligned}
h_p s_p (T_p - T) &= m_0 \frac{d\xi_1}{dt} (H_{Cl} - H_{cell}) + m_0 \frac{d\xi_3}{dt} (H_{vap} - H_{Cl}) \\
\text{Cellulose :} &+ m_0 \left[\frac{dH_{cell}}{dt} (1 - \xi_1) + \frac{dH_{Cl}}{dt} (\xi_1 - \xi_3) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
h_p s_p (T_p - T) &= m_0 \frac{d\xi_1}{dt} (H_{Cl} - H_{bois}) + m_0 \frac{d\xi_2}{dt} (H_{char} - H_{Cl}) + m_0 \frac{d\xi_3}{dt} (H_{vap} - H_{Cl}) \\
\text{Bois :} &+ m_0 \left[\frac{dH_{bois}}{dt} (1 - \xi_1) + \frac{dH_{Cl}}{dt} (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) + \frac{dH_{char}}{dt} \xi_2 \right]
\end{aligned}$$

En introduisant les capacités calorifiques C_{p_i} et les enthalpies de réactions ΔH_i , telles que :

$$\begin{aligned}
\frac{dH_i}{dt} &= C_{p_i} \frac{dT}{dt} \quad \text{avec } (i = \text{cell, bois, Cl}) \\
\Delta H_1 &= H_{Cl} - H_{biom} \quad (\text{biom} = \text{cell, bois}) \\
\Delta H_2 &= H_{char} - H_{Cl} \\
\Delta H_3 &= H_{vap} - H_{Cl}
\end{aligned}$$

L'évolution de la température T de la particule en fonction du temps t s'écrit finalement selon la relation pour la cellulose et pour le bois :

$$\begin{aligned}
\frac{dT}{dt} &= \frac{1}{(1 - \xi_1) C_{p_{cell}} + (\xi_1 - \xi_3) C_{p_{Cl}}} \\
\text{Cellulose :} &\left[\frac{3 h_p}{\rho_{cell} d_p} (T_p - T) - k_1 (1 - \xi_1) \Delta H_1 - k_3 (\xi_1 - \xi_3) \Delta H_3 \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dT}{dt} &= \frac{1}{(1 - \xi_1) C_{p_{bois}} + (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) C_{p_{Cl}} + \xi_2 C_{p_{char}}} \\
\text{Bois :} &\left[\frac{3 h_p}{\rho_{bois} d_p} (T_p - T) - k_1 (1 - \xi_1) \Delta H_1 - (k_2 \Delta H_2 + k_3 \Delta H_3) (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) \right]
\end{aligned}$$

avec comme conditions initiales à $t = 0$ $T = T_1$.

Cellulose : $\xi_1 = \xi_3 = 0$

Bois : $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 0$

Le coefficient de transfert de chaleur global entre la paroi et la particule h_p calculé selon la relation fait intervenir une masse volumique de la particule variant au cours de la réaction et définie par les expressions et respectivement pour la cellulose et le bois.

$$\text{Cellulose :} \quad \rho_p = (1 - \xi_1) \rho_{cell} + (\xi_1 - \xi_3) \rho_{Cl}$$

$$\text{Bois :} \quad \rho_p = (1 - \xi_1) \rho_{bois} + (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) \rho_{Cl} + \xi_2 \rho_{char}$$

IV.2.4 Exemples de résolution du modèle

Le modèle décrit dans les paragraphes précédents a été résolu dans des conditions correspondant à l'expérience C1 pour la cellulose (annexe 13) et l'expérience B4 pour le bois (annexe 12). La résolution s'est faite avec les d_p extrêmes théoriques des classes granulométriques correspondantes (§ II.1.2) : $250 \cdot 10^{-6}$ m et $500 \cdot 10^{-6}$ m pour la cellulose puis $180 \cdot 10^{-6}$ m et $710 \cdot 10^{-6}$ m pour le bois. Ces paramètres sont rassemblés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Paramètres opératoires utilisés dans la résolution du modèle pour la cellulose et pour le bois

	T_p (K)	Q_{biom} (10^{-5} kg s $^{-1}$)	Re_0	d_p (10^{-6} m)
Cellulose	983	9,5	10300	250 et 500
Bois	983	16,4	6600	180 et 710

IV.2.4.1 Valeurs des différents paramètres utilisés

Les valeurs des paramètres cinétiques utilisées pour les réactions 1, 2 et 3 sont celles de la référence figurant sur le tableau I-8 (§ I.3.2.5), aussi bien pour la cellulose que pour le bois. Les valeurs numériques des enthalpies de réaction figurent également sur le tableau I-11 : celle issue de la référence pour la réaction 1 et celle de la référence pour les réactions 2 et 3.

Les propriétés physiques de la cellulose, du bois et du gaz vecteur (azote) sont présentées dans l'annexe 15. Les valeurs numériques des masses volumiques de la cellulose, du bois, du CI et du charbon sont présentées ci-dessous

$$-\rho_{\text{cell}} = 1030 \text{ kg m}^{-3}$$

$$-\rho_{\text{bois}} = 1300 \text{ kg m}^{-3}$$

$$-\rho_{\text{CI}} = 170 \text{ kg m}^{-3}$$

$$-\rho_{\text{char}} = 420 \text{ kg m}^{-3}$$

La masse volumique de l'azote ρ_{N_2} et sa viscosité dynamique μ_{N_2} sont prises à la température d'entrée du gaz vecteur : $T_1 = 340$ K pour la cellulose et $T_1 = 393$ K pour le bois.

Les lois de variation des capacités calorifiques de la cellulose Cp_{cell} , du composé intermédiaire Cp_{CI} , du charbon Cp_{char} et du bois Cp_{bois} sont respectivement données par les expressions, et .

$$Cp_{\text{cell}} = 5,13 T - 430,5 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

$$Cp_{\text{CI}} = 2,96 T + 1580 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

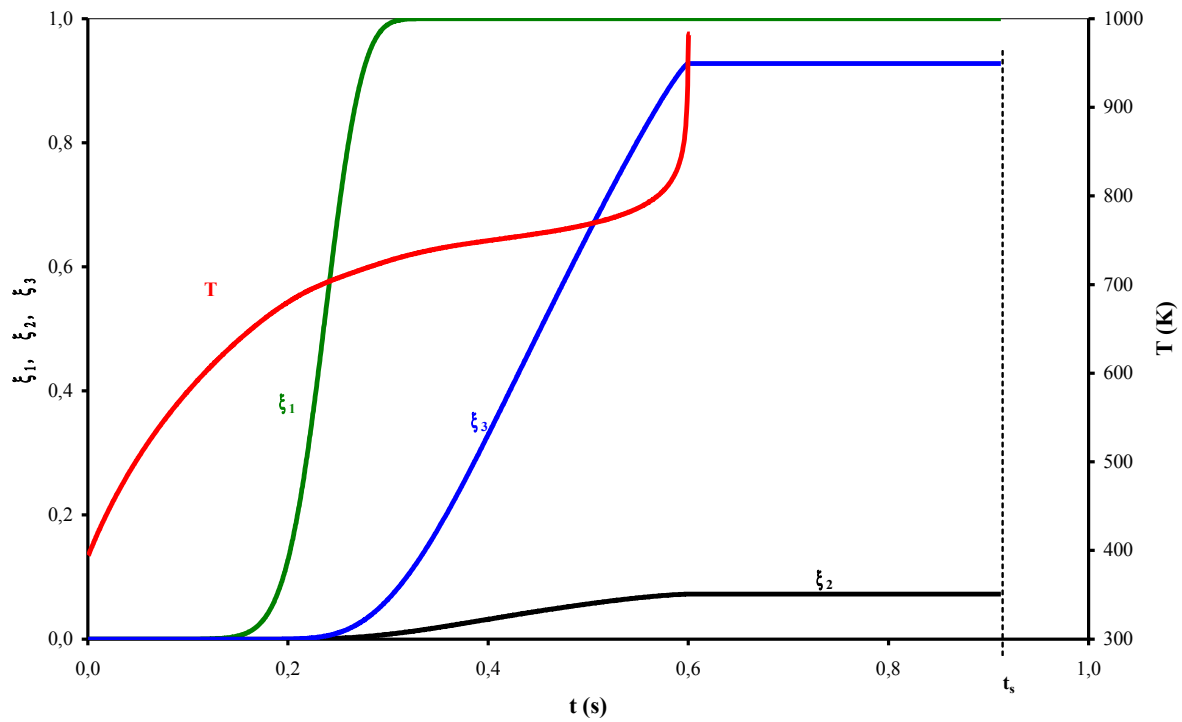
$$Cp_{\text{char}} = 2300 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

$$Cp_{\text{bois}} = 4,34 T - 64,6 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

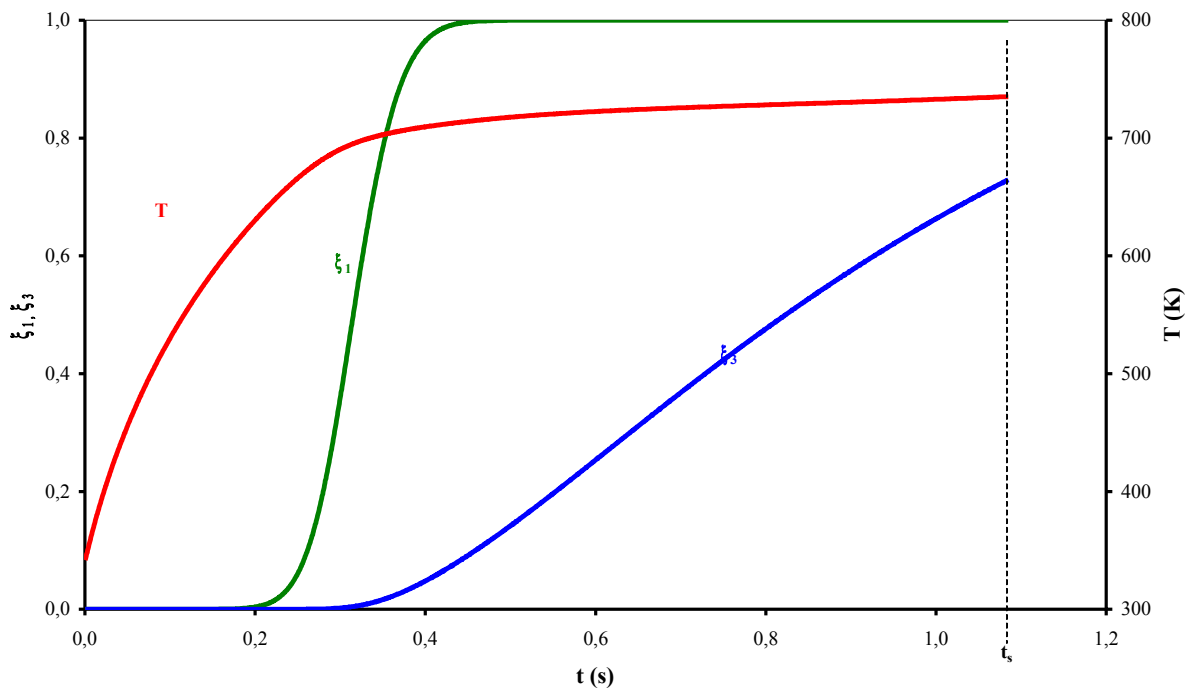
IV.2.4.2 Résultats du modèle

Les évolutions au cours du temps de la température T de la particule et des avancements des réactions (ξ_1 , ξ_2 et ξ_3) sont représentées sur les figures IV-2 pour la cellulose et IV-3 pour le bois. Le temps de séjour des particules t_s est calculé selon la relation .

Les particules ne réagissent pas tout de suite après leur entrée dans le réacteur. Elles subissent d'abord un chauffage avant le début de la dégradation en composé intermédiaire CI



(a)



(b)

Figure IV-2 : Evolutions en fonction du temps de la température des particules de cellulose et des avancements des réactions 1 et 3

$T_p = 983 \text{ K}$; $Q_{\text{cell}} = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $Re_0 = 10300$;

(a) : $d_p = 250 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (b) : $d_p = 500 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

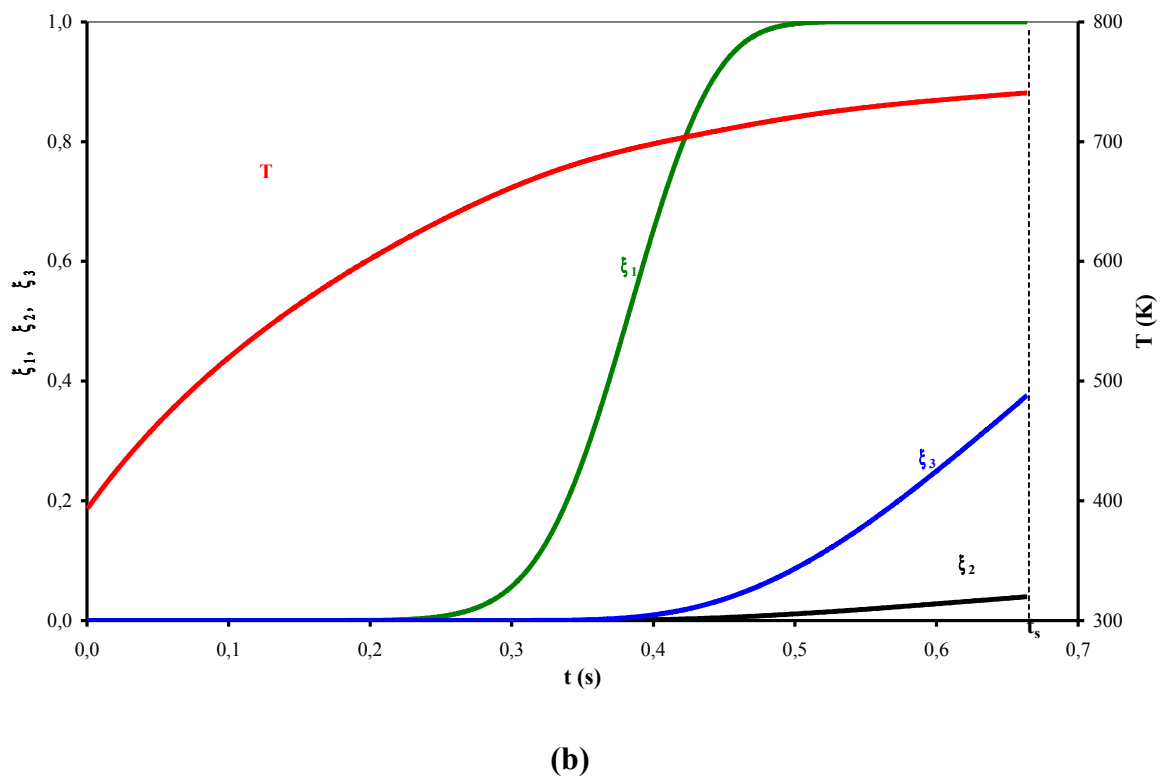
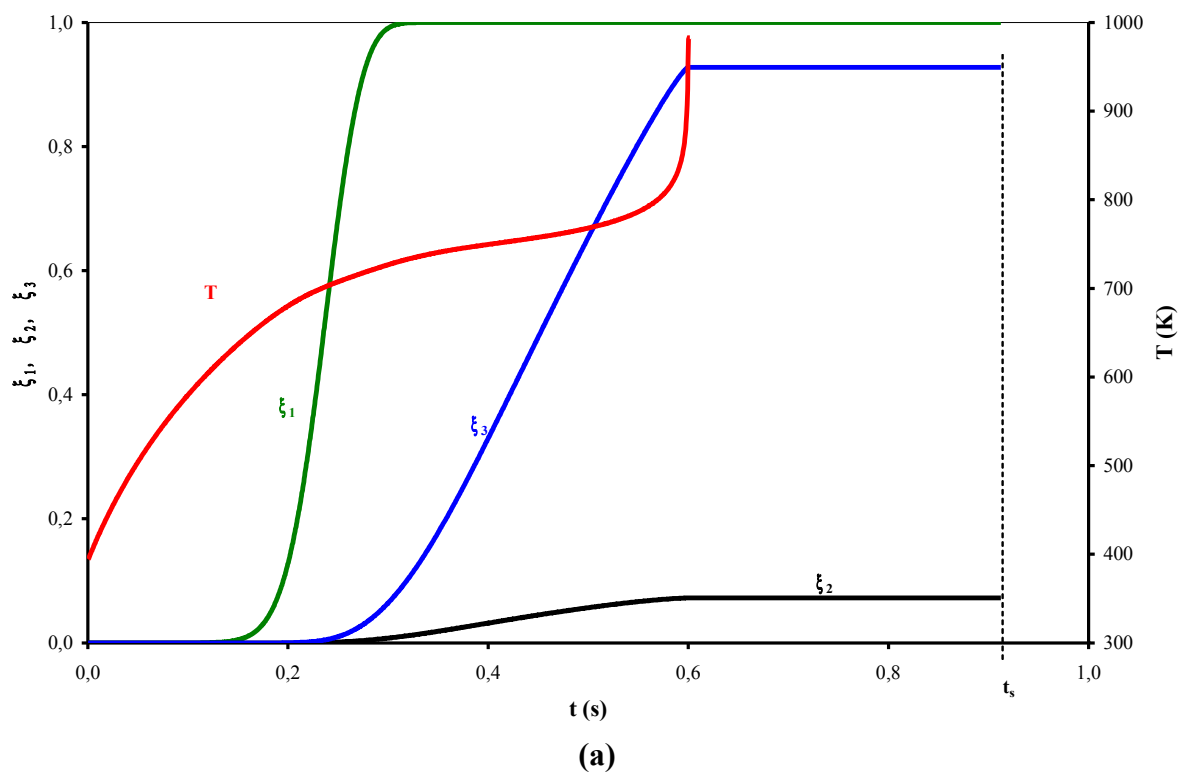


Figure IV-3 : Evolution en fonction du temps de la température des particules de bois et des avancements des réactions 1, 2 et 3

$T_p = 983 \text{ K}$; $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$; $Re_0 = 6600$;

(a) : $d_p = 180 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (b) : $d_p = 710 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

selon la réaction 1. Le CI s'accumule alors et ne commence à se dégrader selon les réactions 2 et/ou 3 qu'une fois que la réaction 1 est quasiment terminée ($\xi_1 = 1$)

La température de la particule augmente rapidement après l'entrée dans le réacteur. Cette élévation est ralentie pendant la réaction 1 et la température tend à se stabiliser lorsque les réactions 2 et/ou 3 débutent. Cette stabilisation de la température de la particule (« modèle de fusion ») serait due à la chaleur absorbée par les réactions 2 et/ou 3 qui sont fortement endothermiques ($\Delta H_2 = \Delta H_3 = 418 \text{ kJ kg}^{-1}$). Pour les cas étudiés ici, la température de la particule se stabilise entre 730 K et 750 K selon la taille de la particule (sur la figure IV-3 (a), la température de la particule continue à augmenter car la réaction est complète). Notons que ces températures sont très proches des 740 K déterminés comme étant la température de fusion du bois (§ I.3.2.3).

Les temps de début et de fin des réactions⁸⁸ 1 ($t_{1,0}$ et $t_{1,f}$), 2 ($t_{2,0}$ et $t_{2,f}$) et 3 ($t_{3,0}$ et $t_{3,f}$), les temps de séjour des particules t_s et les avancements des réactions en sortie du réacteur sont regroupés dans le tableau IV-2 pour les différentes tailles de particules étudiées.

Tableau IV-2 : Différents temps caractéristiques et avancements des réactions en sortie du réacteur - Effet de la taille de la particule et de la nature de la biomasse

	d_p (10^{-6} m)			
	180 (bois)	710 (bois)	250 (cellulose)	500 (cellulose)
$t_{1,0}$ (s)	0,13	0,21	0,13	0,18
$t_{1,f}$ (s)	0,32	0,51	0,38	0,46
$t_{2,0}$ (s)	0,22	0,34	-	-
$t_{2,f}$ (s)	0,6	*	-	-
$t_{3,0}$ (s)	0,22	0,34	0,22	0,28
$t_{3,f}$ (s)	0,6	*	-	-
t_s (s)	0,91	0,66	1,22	1,08
$\xi_{1,s}$	1	1	1	1
$\xi_{2,s}$	0,07	0,04	-	-
$\xi_{3,s}$	0,93	0,37	0,97	0,73

*réaction incomplète à la sortie de la particule

Le tableau IV-2, aussi bien que les figures IV-2 et IV-3, montre bien l'effet de la taille de la particule sur les évolutions de la température de la particule et des avancements des différentes réactions, aussi bien pour le bois que pour la cellulose. Plus la particule est petite, plus la dégradation en CI débute tôt ($t_{1,0}$ petit). Il en est de même pour les réactions 2 et 3 qui, en plus, sont beaucoup moins rapides que la réaction 1. La consommation de la particule est quasi complète pour les petits diamètres (voire complète à $d_p = 180 \cdot 10^{-6}$ m pour le bois). En revanche, pour les plus gros diamètres ($710 \cdot 10^{-6}$ m pour le bois et $500 \cdot 10^{-6}$ m pour la cellulose) la dégradation du CI n'est pas terminée à la sortie du réacteur ($\xi_{2,s} + \xi_{3,s} < 1$). Cela suppose qu'on retrouve du CI à la sortie du réacteur, ce qui est tout à fait en accord avec les observations expérimentales (§ III.1.2.2.1 et III.1.2.2.2)⁸⁹.

⁸⁸ Ces temps de début de réaction sont pris arbitrairement lorsque les avancements des réactions 1 et 3 atteignent une valeur de 10^{-3} . L'objectif étant d'avoir une base de comparaison selon la taille de la particule.

⁸⁹ Il a été récupéré quelques particules de cellulose pour certaines expériences, or la figure IV-2 montre que la cellulose est entièrement dégradée en CI. Cette présence pourrait être expliquée par le fait que certaines particules peuvent échapper au vortex et chuter directement dans le collecteur ou par le fait qu'il y ait des particules de $d_p > 500 \mu\text{m}$.

IV.2.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous avons comparé les taux de conversion des particules de cellulose déterminés expérimentalement $X_{\text{cell,exp}}$ (relation) avec ceux calculés par le modèle $X_{\text{cell,mod}}$ (relation).

$$X_{\text{cell,exp}} = \frac{m_{\text{cell,c}}}{m_{\text{cell}}}$$

Les masses m_{Cl} , m_{liq} , m_{gaz} et $m_{\text{cell,c}}$ sont définies dans le § III.1.2.1.

Le taux de conversion des particules de cellulose calculé par le modèle $X_{\text{cell,mod}}$ est égal à l'avancement finale de la réaction 1 $\xi_{1,s}$.

$$X_{\text{cell,mod}} = \xi_{1,s}$$

Afin de tenir compte de la distribution granulométrique présentée dans le § II.1.2, nous définissons le diamètre de Sauter $d_{p,s}$ (relation) qui compare les effets de volume (inertie) aux effets de surface (traînée).

$$d_{p,s} = \frac{\sum N_i d_{p,i}^3}{\sum N_i d_{p,i}^2}$$

où N_i est le nombre de particules dans la classe i large⁹⁰ $\Delta d = d_{i+1} - d_i$ et $d_{p,i}$ le diamètre moyen de la classe i ($d_{p,i} = (d_i + d_{i+1})/2$).

Physiquement, c'est le diamètre de la particule dont le rapport volume/surface est le même que le rapport volume/surface calculé sur toutes les particules de la classe considérée. C'est une grandeur qui permet de bien rendre compte des phénomènes de transfert dans les particules⁹¹. Pour la cellulose, on trouve $d_{p,s} = 265 \cdot 10^{-6}$ m.

La figure IV-4 représente la comparaison du modèle avec les expériences. On peut dire que le modèle prédit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux même si certains points sont légèrement surestimés par le modèle.

⁹⁰ La largeur des classes élémentaire i est égale à $10\mu\text{m}$.

⁹¹ Pour l'expérience C6, nous avons déterminé le taux de conversion théorique $X_{\text{cell,mod},i}$ pour chaque $d_{p,i}$. Par pondération avec la fraction massique des particules pour chaque classe i , nous avons calculé le taux de conversion théorique global $X_{\text{cell,mod}}$. La valeur trouvée est tout à fait comparable à celle obtenue avec le diamètre de Sauter. En raison de la lourdeur des calculs par pondération, nous utiliserons le diamètre de Sauter dans la suite de l'étude afin de rendre compte de la distribution granulométrique des particules aussi bien pour le bois que pour la cellulose.

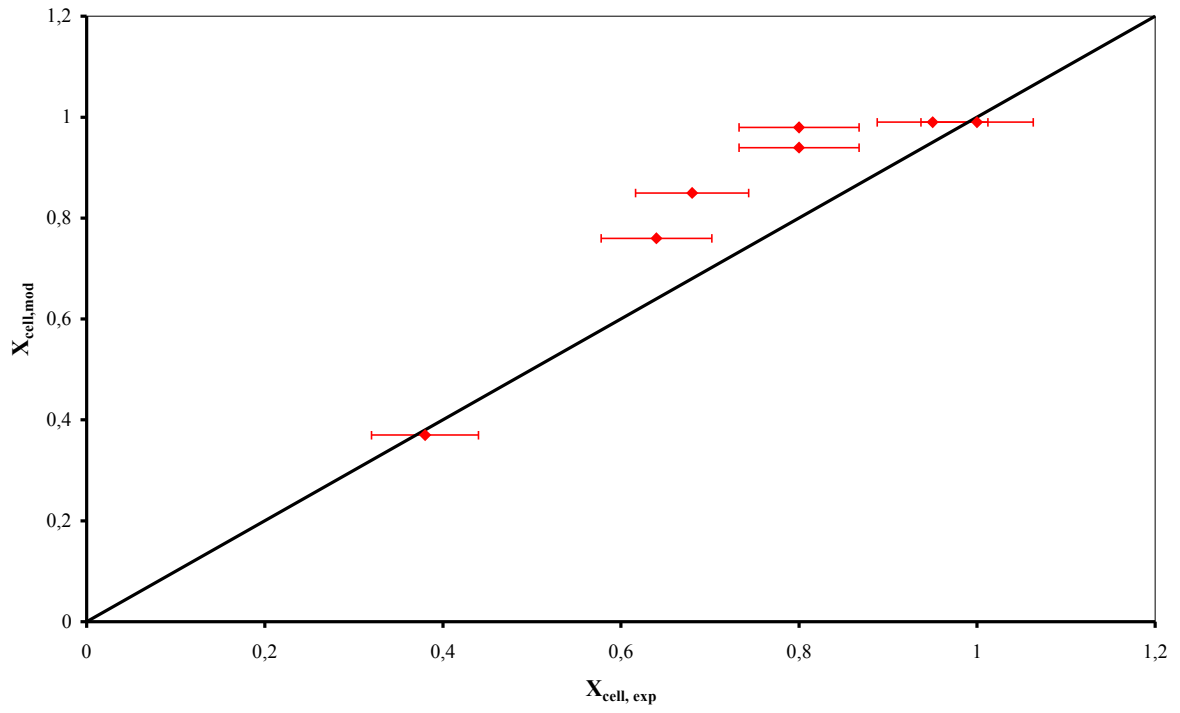


Figure IV-4 : Taux de conversion de la particule de cellulose en pyrolyse rapide au réacteur cyclone - Comparaison modèle /expériences

IV.3 Modélisation du craquage des vapeurs de pyrolyse

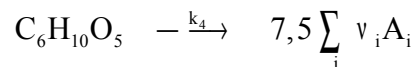
Cette partie concerne les réactions ayant lieu en phase gazeuse, notamment le craquage des vapeurs produites par pyrolyse en gaz permanents (voie 4 de la figure IV-1). Cette modélisation est essentiellement basée sur la localisation des réactions de craquage et par conséquent sur l'hydrodynamique du réacteur cyclone.

IV.3.1 Réaction modèle

Comme nous l'avons vu dans le § I.2.2.3.3 les vapeurs de pyrolyse sont caractérisées par la complexité de leur composition, ce qui a pour principale conséquence le fait qu'il n'existe aucune composition standard. Toutefois une modélisation du craquage de ces vapeurs de pyrolyse nécessite l'emploi d'un composé modèle qui pourrait les représenter. A la lumière des études antérieures et de la bibliographie existante, notre choix s'est porté sur le lévoglucosane. En effet ce composé est le plus communément utilisé pour représenter les vapeurs de pyrolyse de la cellulose et peut être étendu au bois. Les vapeurs sont alors assimilées à un composé de formule brute $C_6H_{10}O_5$ d'où une masse molaire $M_{vap} = 162 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.

La composition des gaz déterminée par chromatographie gazeuse (annexe 10) permet d'obtenir une masse molaire des gaz produits M_{gaz} . On trouve $M_{gaz} = 21,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ pour la cellulose et $M_{gaz} = 24,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ pour le bois. La réaction de craquage des vapeurs en gaz conduirait alors à un rapport stœchiométrique M_{vap}/M_{gaz} de 7,5 pour la cellulose et 6,5 pour le bois.

La réaction de craquage des vapeurs peut donc s'écrire sous la forme suivante :



v_i est la fraction massique du composé gazeux A_i .

L'augmentation de nombre de mole qui en résulte est alors $\Delta v = 6,5$.

IV.3.2 Modèle global du réacteur cyclone

La connaissance de l'hydrodynamique générale du réacteur cyclone est essentielle à la modélisation dans le sens où elle permet de comprendre et de définir les différentes localisations possibles des réactions de craquage des vapeurs de pyrolyse. Cette hydrodynamique est schématisée sur la figure IV-5 mais le détail est donné dans l'annexe 2. Nous avons subdivisé le réacteur en plusieurs sous-réacteurs selon l'hydrodynamique et le type de réactions susceptibles de s'y dérouler :

➤ **Réacteur PS** : les particules solides s'écoulent le long des parois du réacteur selon une hydrodynamique de type piston. Nous appelons donc cette zone proche des parois, où se volatilise le solide, le réacteur piston solide (PS). Cette zone s'étend aussi bien sur la partie cylindrique que conique du réacteur même s'il a été démontré que les particules solides séjournent essentiellement dans le cône.

➤ **Réacteur CL** : Les vapeurs s'échappant des particules solides se retrouvent dans une mince couche limite (CL) proche des parois. Cette zone est, selon Lédé, constituée d'une multitude de cellules élémentaires i parfaitement agitées situées dans le voisinage immédiat des particules solides en réaction. Toutes les cellules sont à la même température $T_{CL} = T_p$ et ont le même volume $V_{CL,i}$. Elles sont alimentées, en continu et en parallèle, uniquement par les vapeurs produites localement au sein de PS

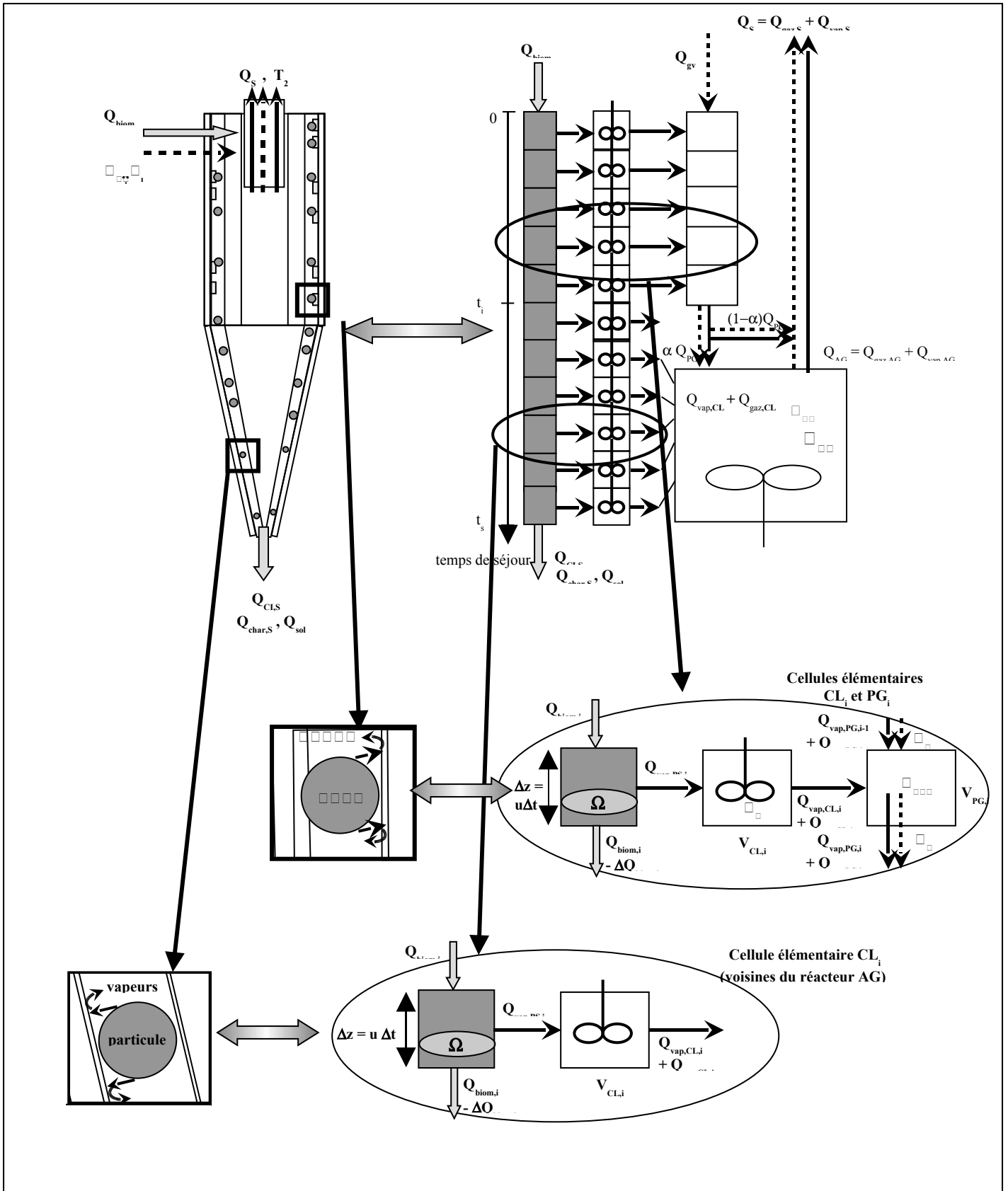


Figure IV-5 : Schéma du modèle global du réacteur cyclone

(absence de gaz vecteur). Le réacteur CL peut être le premier lieu où le craquage thermique des vapeurs serait susceptible de se dérouler.

➤ **Réacteur PG** : L'hydrodynamique du gaz vecteur est subdivisée en deux zones. La première représente un écoulement piston et est localisée dans la partie cylindrique du cyclone. Nous l'appelons réacteur piston gaz (PG). Il est subdivisé en autant de cellules élémentaires qu'il y en a dans le réacteur CL dans cette partie du cyclone (cylindre). Chaque cellule i de volume $V_{PG,i}$ est à la température $T_{PG,i} < T_{CL}$. Elle est non seulement alimentée par le gaz vecteur mais aussi par les gaz produits et les vapeurs non craquées sortant de la cellule élémentaire correspondante dans le réacteur CL. Les vapeurs sont susceptibles de subir un craquage dans cette zone.

➤ **Réacteur AG** : La deuxième zone hydrodynamique du gaz vecteur est une zone parfaitement agitée (AG) partiellement court-circuitée. Elle est localisée au cœur de la partie cylindrique et dans toute la partie conique (mis à part le voisinage des parois). Le réacteur AG est à la température $T_{AG} < T_{CL}$. Il est alimenté par les débits de gaz produits et de vapeurs non craquées sortant du réacteur PG, et par les débits élémentaires de gaz et de vapeurs non craquées issus de chacune des cellules élémentaires situées dans la partie conique du réacteur CL. Les vapeurs peuvent également être partiellement craquées dans cette partie du cyclone.

Lédé et Broust supposent que les réactions de craquage des vapeurs ont successivement lieu dans le réacteur CL puis dans le réacteur AG. Dans la suite, nous adopterons ces deux localisations en y ajoutant le réacteur PG.

IV.3.3 Définition des volumes des différents réacteurs

IV.3.3.1 Réacteur CL

Le volume élémentaire $V_{CL,i}$ d'une cellule élémentaire de CL_i s'écrit :

$$V_{CL,i} = \Omega \Delta z$$

où Ω est la section du réacteur PS et Δz est la hauteur d'une cellule élémentaire

$$\Delta z = z_{i+1} - z_i$$

z_i est la distance parcourue par la particule depuis son entrée dans le réacteur cyclone jusqu'au point i du réacteur PS. Le point i peut être matérialisé par le temps de séjour t_i . En supposant que la vitesse de déplacement u des particules dans le réacteur cyclone est constante, on peut écrire :

$$\begin{aligned} z_i &= u t_i \\ \Delta z &= u \Delta t \end{aligned}$$

V_{CL} s'exprime alors par la relation

$$V_{CL} = \Omega z$$

avec

$$z = u t_s$$

Il n'est pas très aisé d'estimer le volume global V_{CL} du réacteur CL. En première approximation nous l'estimerons selon la définition de la couche limite thermique.

$$V_{CL} = S_c \delta_T$$

avec :

$$\delta_T = \frac{d_0}{Nu_0}$$

$$\text{Nu}_0 = 1,94 10^{-3} \text{Re}_0^{0,91}$$

En combinant les relations et à , on peut aussi écrire le volume V_{CL} comme suit :

$$V_{\text{CL}} = V_{\text{CL},i} \frac{t_s}{\Delta t}$$

Le volume élémentaire $V_{\text{CL},i}$ d'une cellule CL_i s'écrit alors selon la relation :

$$V_{\text{CL},i} = S_c \delta_T \frac{\Delta t}{t_s}$$

IV.3.3.2 Réacteur PG

Le volume de la part piston du gaz vecteur V_{PG} représente un peu moins de la moitié du volume total du réacteur cyclone V_c . Il est donné par la relation :

$$V_{\text{PG}} = \beta V_c$$

où β représente la fraction volumique de la zone piston. Elle est égale à $0,42 \pm 0,067$ quelles que soient les valeurs du nombre de Reynolds d'entrée Re_0 .

Le volume élémentaire $V_{\text{PG},i}$ d'une cellule PG_i est obtenu par la relation

$$V_{\text{PG},i} = \frac{V_{\text{PG}}}{n_{\text{PG}}}$$

où n_{PG} est le nombre de cellules élémentaires dans le réacteur PG. Les cellules élémentaires du réacteur PG ont la même hauteur Δz que celles du réacteur CL, n_{PG} est alors défini selon l'équation

$$n_{\text{PG}} = \frac{L_{\text{PG}}}{\Delta z}$$

où L_{PG} est la longueur de la part piston. Elle peut être calculée à partir du volume V_{PG} et la section du réacteur PG dont le diamètre est supposé égal au diamètre hydraulique d_H du cyclone :

$$L_{\text{PG}} = \frac{V_{\text{PG}}}{\frac{\pi}{4} d_H^2}$$

Δz est calculé à partir de la longueur du réacteur cyclone $L_c + Z_c$ et le nombre de cellules élémentaires n_{CL} dans le réacteur CL (choisi arbitrairement).

$$\Delta z = \frac{L_c + Z_c}{n_{\text{CL}}}$$

Finalement, l'expression donne le volume élémentaire $V_{\text{PG},i}$ par combinaison des équations à :

$$V_{\text{PG},i} = \frac{1}{n_{\text{CL}}} (L_c + Z_c) \frac{\pi}{4} d_H^2$$

IV.3.3.3 Réacteur AG

Le volume V_{AG} de la part agitée de la phase gazeuse est représenté par la relation :

$$V_{\text{AG}} = (1 - \beta) V_c$$

IV.3.4 Définition des débits d'alimentation

IV.3.4.1 Réacteur CL

Chacune des cellules élémentaires CL_i est alimentée par le débit de vapeur élémentaire $Q_{vap,PS,i}$ produit dans le réacteur PS durant le temps Δt . D'après les bilans de matière établis au § IV.2.3.1, on a :

$$\text{Cellulose : } Q_{vap,PS,i} = k_3 Q_{cell} (\xi_1 - \xi_3) \Delta t$$

$$\text{Bois : } Q_{vap,PS,i} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} Q_{bois} (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) \Delta t$$

IV.3.4.2 Réacteur PG

Les cellules élémentaires qui constituent le réacteur PG sont chacune alimentées par :

Q_{gv} : le débit de gaz vecteur.

$Q_{gaz,CL,i}$ et $Q_{vap,CL,i}$: respectivement les débits de gaz et de vapeurs sortant de la cellule CL_i .

$Q_{gaz,PG,i-1}$ et $Q_{vap,PG,i-1}$: respectivement les débits de gaz et de vapeur sortant de la cellule PG_{i-1} .

Il convient de signaler que les vapeurs et gaz présents dans PG sont très dilués dans le gaz vecteur. Ceci permettra de négliger l'évolution du débit liée à la dilatation chimique.

IV.3.4.3 Réacteur AG

Le cœur du réacteur cyclone qui est assimilé à un réacteur parfaitement agité (RPA) est alimenté par différents débits :

αQ_{gv} : la fraction non court-circuitée du gaz vecteur.

$\alpha Q_{gaz,PG}$ et $\alpha Q_{vap,PG}$: respectivement les débits de gaz et de vapeur non court-circuités sortant du réacteur PG.

$Q_{gaz,CL,i}$ et $Q_{vap,CL,i}$: respectivement les débits de gaz et de vapeurs sortant des différentes cellules CL_i voisines du réacteur AG. Dans le cas d'un RPA, des alimentations fractionnées comme celles-ci peuvent être assimilées à une entrée unique. Nous aurons alors simplement deux débits qui sont respectivement $Q_{gaz,CL,AG}$ pour le gaz et $Q_{vap,CL,AG}$ pour les vapeurs.

$$Q_{gaz,CL,AG} = \sum_{i=n_{PG}+1}^{n_{CL}} Q_{gaz,CL,i}$$

$$Q_{vap,CL,AG} = \sum_{i=n_{PG}+1}^{n_{CL}} Q_{vap,CL,i}$$

n_{CL} est fixé arbitrairement et n_{PG} est défini selon la relation :

IV.3.5 Définition des températures

Les différentes zones hydrodynamiques du réacteur cyclone ne sont pas à la même température. Il est essentiel de bien définir chaque température.

IV.3.5.1 Réacteur CL

Comme nous l'avons déjà signalé dans le § IV.3.2, la couche limite est à la même température que la paroi du réacteur :

$$T_{CL} = T_p$$

IV.3.5.2 Réacteur PG

En ne prenant en compte que le transfert thermique paroi-gaz, le bilan de chaleur dans une tranche i de PG s'écrit selon la relation :

$$h_{PG} (T_p - T_{PG,i}) S_{PG,i} = (Q_{gv} Cp_{gv} + Q_{gaz,PG,i} Cp_{gaz} + Q_{vap,PG,i} Cp_{vap}) T_{PG,i} - \left[(Q_{gv} Cp_{gv} + Q_{gaz,PG,i-1} Cp_{gaz} + Q_{vap,PG,i-1} Cp_{vap}) T_{PG,i-1} + (Q_{gaz,CL,i} Cp_{gaz} + Q_{vap,CL,i} Cp_{vap}) T_p \right]$$

$S_{PG,i}$ est la surface latérale⁹² de la part piston située entre l'entrée de PG jusqu'à la cellule i . Elle est donnée par la relation :

$$S_{PG,i} = i \frac{S_{PG}}{n_{PG}}$$

S_{PG} est la surface latérale de la totalité de la part piston du gaz vecteur. Elle est calculée par l'équation :

$$S_{PG} = \pi d_H L_{PG}$$

h_{PG} est le coefficient de transfert de chaleur paroi-gaz dans la part piston du cyclone. Il est obtenu à partir des relations classiques pour les coefficients de transfert de chaleur (nombres adimensionnels) dans un réacteur tubulaire .

$$h_{PG} = Nu_{HP} \frac{\lambda_{gv}}{d_H}$$

Avec $Nu_{HP} = 3,66$ pour $Re_H \leq 2300$

$$Nu_{HP} = 0,023 Re_H^{0,8} Pr^{0,4} \text{ pour } Re_H > 2300$$

A partir de la relation , en négligeant les débits de gaz et de vapeur élémentaires devant le débit de gaz vecteur, on peut écrire :

$$T_{PG,i} = \frac{Q_{gv} Cp_{gv}}{Q_{gv} Cp_{gv} + h_{PG} S_{PG,i}} T_{PG,i-1} + \frac{h_{PG} S_{PG,i} + Q_{gaz,CL,i} Cp_{gaz} + Q_{vap,CL,i} Cp_{vap}}{Q_{gv} Cp_{gv} + h_{PG} S_{PG,i}} T_p$$

Cp_{gv} et λ_{gv} sont pris à la température T_i d'entrée du gaz.

IV.3.5.3 Réacteur AG

Comme la température T_{PG} , celle du cœur du réacteur (T_{AG}) est inaccessible expérimentalement. Néanmoins, elle peut être calculée à l'aide des corrélations de transfert thermique paroi-gaz établies selon l'hydrodynamique réelle de la phase gazeuse.

⁹² Le réacteur PG est assimilé à un réacteur annulaire. L'échange de chaleur avec la paroi (à travers le réacteur CL) se fait avec la surface latérale extérieure du cylindre annulaire

On applique le modèle des filets en parallèle⁹³ au réacteur AG afin de déterminer la température T_{AG} . Ce modèle suppose que la distribution des longueurs des filets représente la distribution des temps de séjour (DTS).

En supposant qu'il existe un coefficient de transfert de chaleur local gaz-paroi h_{gp} constant en tout point de la surface de l'empilement des filets, on peut montrer que la température $T_{f,s}$ du gaz en sortie d'un filet de longueur Z s'écrit selon la relation :

$$\frac{T_p - T_{f,s}}{T_p - T_1} = \exp\left(-N_T \frac{Z}{\bar{Z}}\right)$$

où \bar{Z} est la longueur moyenne des filets et N_T le nombre d'unités de transfert thermiques :

$$N_T = \frac{h_{fp} S_c}{Q_{gv} C_{p_{gv}}} \quad 94$$

En réunissant le fluide sortant de tous les filets théoriques, on obtient la température de mélange T_{AG} effective de sortie du réacteur AG en pondérant l'équation par la fonction de distribution des longueurs de filets. On montre ainsi que l'expression devient :

$$\frac{T_p - T_{AG}}{T_p - T_1} = G(N_T)$$

avec

$$G(N_T) = \exp(-\beta N_T) \frac{1}{1 + (1 - \beta) \frac{N_T}{\alpha}}$$

$G(N_T)$ est la fonction de transfert de la DTS du gaz vecteur depuis l'entrée du cyclone jusqu'au cœur du réacteur (AG). Elle prend en compte l'hydrodynamique du gaz dans la zone concernée (les variations des paramètres α et β sont données dans l'annexe 2).

h_{fp} est calculée à l'aide d'un critère de Nusselt dans le modèle des filets en parallèle Nu_{0F} défini dans les conditions d'entrée du cyclone :

$$Nu_{0F} = \frac{h_{fp} d_0}{\lambda_{gv,0}}$$

Ce critère est calculée avec la corrélation déterminée à partir de la méthode des filets en parallèle :

$$Nu_{0F} = 8,14 10^{-4} Re_0^{1,05}$$

Les valeurs de T_{AG} ainsi calculées peuvent être retrouvées dans l'annexe 20.

IV.3.6 Bilans de matière

IV.3.6.1 Réacteur CL

Les bilans de matière global et pour les vapeurs dans une cellule élémentaire de CL s'écrivent respectivement selon les relations et :

$$\begin{aligned} Q_{vap,PS,i} &= Q_{vap,CL,i} + Q_{gaz,CL,i} \\ Q_{vap,PS,i} - Q_{vap,CL,i} &= k_4(T_{CL}) C_{vap,CL,i} V_{CL,i} \end{aligned}$$

⁹³ Le modèle des filets en parallèle repose sur une réorganisation (par la pensée) du volume interne d'un réacteur en un empilement de filets parallélépipédiques en écoulement piston, de longueurs variables et alimentés en parallèle. Dans l'hypothèse d'un fluide incompressible, celui-ci parcourt les filets à vitesse constante et la distance parcourue est proportionnelle au temps de séjour dans chaque filet.

⁹⁴ $C_{p_{gv}}$ est pris à la température moyenne logarithmique entre celle de l'entrée du gaz T_1 et sa sortie T_2 .

où $C_{\text{vap,CL},i}$ est la concentration massique en vapeurs dans CL_i à la température T_{CL} . Elle est donnée par la relation .

$$C_{\text{vap,CL},i} = \frac{Q_{\text{vap,CL},i}}{\left(Q_{\text{v,vap,CL},i} + Q_{\text{v,gaz,CL},i} \right) \frac{T_{\text{CL}}}{T_{\text{ref}}}}$$

On définit le taux de conversion $X_{\text{vap,CL},i}$ en sortie de chaque réacteur élémentaire CL_i :

$$X_{\text{vap,CL},i} = \frac{Q_{\text{vap,PS},i} - Q_{\text{vap,CL},i}}{Q_{\text{vap,PS},i}}$$

La combinaison des équations, et conduit à l'équation :

$$\frac{X_{\text{vap,CL},i}}{1 - X_{\text{vap,CL},i}} = k_4(T_{\text{CL}}) \frac{V_{\text{CL},i}}{\left(Q_{\text{v,vap,CL},i} + Q_{\text{v,gaz,CL},i} \right) \frac{T_{\text{CL}}}{T_{\text{ref}}}}$$

L'augmentation du nombre de moles permet d'écrire la relation :

$$Q_{\text{v,vap,CL},i} + Q_{\text{v,gaz,CL},i} = Q_{\text{v,vap,PS},i} (1 + \Delta v X_{\text{vap,CL},i})$$

avec
$$Q_{\text{v,vap,PS},i} = Q_{\text{vap,PS},i} \frac{V_m}{M_{\text{vap}}}$$

V_m : volume molaire TPN d'un gaz parfait.

On obtient finalement l'équation :

$$\frac{X_{\text{vap,CL},i}}{1 - X_{\text{vap,CL},i}} = \frac{k_4(T_{\text{CL}})}{(1 + \Delta v X_{\text{vap,CL},i})} \frac{1}{B_{\text{CL},i}}$$

avec
$$B_{\text{CL},i} = \frac{dQ_{\text{vap,PS},i}}{dV_{\text{CL},i}} \frac{V_m}{M_{\text{vap}}} \frac{T_{\text{CL}}}{T_{\text{ref}}}$$

D'après les équations , et , on obtient les expressions et :

Cellulose :
$$\frac{Q_{\text{vap,PS},i}}{V_{\text{CL},i}} = \frac{Q_{\text{cell}}}{V_{\text{CL}}} k_3(T) (\xi_1 - \xi_3) t_s$$

Bois :
$$\frac{Q_{\text{vap,PS},i}}{V_{\text{CL},i}} = \frac{Q_{\text{bois}}}{V_{\text{CL}}} \frac{k_3}{k_2 + k_3}(T) (\xi_1 - \xi_2 - \xi_3) t_s$$

L'expression de la conversion élémentaire $X_{\text{vap,CL},i}$ est obtenu en résolvant l'équation :

$$X_{\text{vap,CL},i} = \frac{1}{2\Delta v} \left\{ - \left(1 + \frac{k_4(T_{\text{CL}})}{B_{\text{CL},i}} \right) + \left[\left(1 + \frac{k_4(T_{\text{CL}})}{B_{\text{CL},i}} \right)^2 + 4 \frac{k_4(T_{\text{CL}})}{\Delta v B_{\text{CL},i}} \right]^{0,5} \right\}$$

IV.3.6.2 Réacteur PG

Dans une cellule élémentaire PG_i , le bilan de matière pour les vapeurs s'écrit selon l'expression :

$$Q_{\text{vap},PG,i-1} + Q_{\text{vap},CL,i} - Q_{\text{vap},PG,i} = k_4 (T_{PG,i}) C_{\text{vap},PG,i} V_{PG,i}$$

avec

$$C_{\text{vap},PG,i} = \frac{Q_{\text{vap},PG,i}}{Q_{v,gv} \frac{T_{PG,i}}{T_{\text{ref}}}}$$

$Q_{\text{vap},CL,i}$ est calculé à partir de l'équation .

En raison de la forte dilution des gaz produits et des vapeurs dans le gaz vecteur, on a négligé dans l'équation les débits volumiques de vapeurs $Q_{v,\text{vap},PG,i}$ et de gaz $Q_{v,\text{gaz},PG,i}$ devant le débit volumique de gaz vecteur $Q_{v,gv}$.

Le débit élémentaire de vapeurs $Q_{\text{vap},PG,i}$ sortant de la cellule PG_i est alors donné par l'expression :

$$Q_{\text{vap},PG,i} = \frac{Q_{\text{vap},PG,i-1} + Q_{\text{vap},CL,i}}{1 + k_4 (T_{PG,i}) \frac{V_{PG,i}}{Q_{v,gv} \frac{T_{PG,i}}{T_{\text{ref}}}}}$$

La cellule PG_1 n'est alimentée que par les débits élémentaires de vapeurs $Q_{\text{vap},CL,1}$ et de gaz $Q_{\text{gaz},CL,1}$ issus du réacteur CL_1 . Autrement dit, pour ce cas, le terme $Q_{\text{vap},PG,i-1}$ est nul.

IV.3.6.3 Réacteur AG

Le bilan de matière pour les vapeurs dans le réacteur AG s'écrit comme suit :

$$Q_{\text{vap},CL} + \alpha Q_{\text{vap},PG} - Q_{\text{vap},AG} = k_4 (T_{AG}) C_{\text{vap},AG} V_{AG}$$

avec

$$C_{\text{vap},AG} = \frac{Q_{\text{vap},AG}}{\alpha Q_{v,gv} \frac{T_{AG}}{T_{\text{ref}}}}$$

On néglige là encore les débits volumiques de vapeurs $Q_{v,\text{vap},AG}$ et de gaz $Q_{v,\text{gaz},AG}$ devant le débit de gaz vecteur $\alpha Q_{v,gv}$, en raison de leur forte dilution dans ce dernier (les débits produits sont environ 100 fois plus petits que le débit de gaz vecteur).

$Q_{\text{vap},CL,AG}$ représente l'ensemble des débits de vapeurs sortant des cellules élémentaires CL_i situées après le réacteur PG. Il est obtenu avec l'équation . $Q_{\text{vap},PG}$ est le débit de vapeur issu du réacteur PG. Il correspond au débit présent dans la dernière cellule de PG (cellule n_{PG}) donné par l'expression :

$$Q_{\text{vap},PG} = Q_{\text{vap},PG,n_{PG}}$$

Le débit de vapeur sortant du réacteur AG s'exprime par la relation :

$$Q_{\text{vap,AG}} = \frac{Q_{\text{vap,CL,AG}} + \alpha Q_{\text{vap,PG}}}{1 + k_4(T_{\text{AG}}) \frac{V_{\text{AG}}}{\alpha Q_{\text{v,gv}} \frac{T_{\text{AG}}}{T_{\text{ref}}}}}$$

IV.3.7 Détermination des rendements en produits de pyrolyse en sortie du réacteur cyclone

L'objectif principal de cette modélisation est de permettre de prévoir les sélectivités en produits de pyrolyse variables selon les conditions expérimentales.

Afin de comparer avec les résultats expérimentaux, nous définissons, à partir des bilans de matière établis précédemment au § IV.3.6, les rendements théoriques pour les différents produits de pyrolyse et ce pour les deux principaux types de biomasse étudiée dans ce travail:

-la cellulose : à l'image de ce qui est fait dans la § III.1.2.2.2, on définit des rendements théoriques relatifs selon les relations - .

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{c,liq,mod}} &= \frac{Q_{\text{vap,S}}}{Q_{\text{cell,c}}} \\ \varphi_{\text{c,gaz,mod}} &= \frac{Q_{\text{gaz,S}}}{Q_{\text{cell,c}}} \\ \varphi_{\text{c,Cl,mod}} &= \frac{Q_{\text{Cl,S}}}{Q_{\text{cell,c}}} \end{aligned}$$

$Q_{\text{cell,c}}$ est le débit de cellulose convertie calculée selon l'équation ($m_{\text{cell,c}}$, définie dans le § III.1.2.1, est la masse de cellulose convertie) :

$$Q_{\text{cell,c}} = \frac{m_{\text{cell,c}}}{t_{\text{exp}}}$$

-le bois : on définit des rendements théoriques opératoires (relations -) et relatifs (relation) selon le cas comme il a été fait dans le § III.1.2.2.1.

$$\begin{aligned} Y_{\text{b,liq,mod}} &= \frac{Q_{\text{vap,S}}}{Q_{\text{bois}}} \\ Y_{\text{b,gaz,mod}} &= \frac{Q_{\text{gaz,S}}}{Q_{\text{bois}}} \\ Y_{\text{b,char,mod}} &= \frac{Q_{\text{char,S}}}{Q_{\text{bois}}} \\ \varphi_{\text{b,x,mod}} &= \frac{Q_{\text{x,S}}}{Q_{\text{bois,c}}} \end{aligned}$$

Q_{bois} et $Q_{\text{bois,c}}$ sont respectivement les débits de bois introduit et converti dans le cyclone.

$Q_{\text{vap,S}}$ et $Q_{\text{gaz,S}}$ sont respectivement les débits de vapeur et de gaz en sortie du cyclone. Ils sont déterminés à partir du modèle hydrodynamique du gaz dans le réacteur cyclone schématisé sur la figure IV-6. Le débit Q_{PG} représente la somme des débits $Q_{\text{vap,PG}}$, $Q_{\text{gaz,PG}}$ et Q_{gv} sortant du réacteur PG. Q_{AG} est également constitué des débits $Q_{\text{vap,AG}}$, $Q_{\text{gaz,AG}}$ et αQ_{gv}

sortant du réacteur AG. Enfin Q_s est l'ensemble des débits de vapeurs $Q_{vap,S}$, de gaz $Q_{gaz,S}$ et de gaz vecteur Q_{gv} sortant du réacteur cyclone.

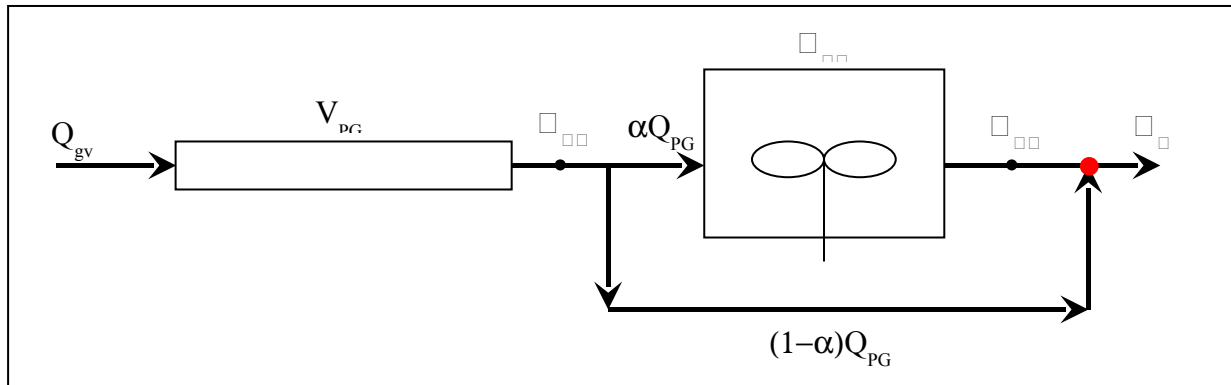


Figure IV-6 : Hydrodynamique de la phase gazeuse

La loi au nœud (matérialisé en rouge sur le figure IV-6) permet d'écrire l'expression suivante donnant $Q_{vap,S}$:

$$(1 - \alpha) Q_{vap,PG} + Q_{vap,AG} = Q_{vap,S}$$

Les variations du paramètre α est donnée dans l'annexe 2.

Le débit de gaz $Q_{gaz,S}$ en sortie du réacteur est obtenu à partir de la relation :

$$Q_{gaz,S} = Q_{vap,PS} - Q_{vap,S}$$

avec

$$Q_{vap,PS} = \sum_{i=1}^{n_{CI}} Q_{vap,PS,i}$$

Les débits de CI $Q_{CI,S}$ (pour la cellulose) et de charbon $Q_{char,S}$ (pour le bois) sortant du cyclone sont respectivement donnés par les relations et

$$Q_{CI,S} = Q_{cell,c} (\xi_{1,s} - \xi_{3,s})$$

$$Q_{char,S} = Q_{bois} \xi_{2,s}$$

IV.3.8 Détermination de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse de cellulose

Comme nous l'avons déjà dit dans le § IV.1.1, la modélisation du réacteur cyclone va passer par la détermination d'une constante cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse étant donné la multiplicité de ce paramètre dans la littérature. La constante déterminée pour la cellulose devrait nous permettre de valider notre modèle par comparaison avec certains résultats de la littérature. Le modèle, ainsi validé pour la cellulose, pourra donc être appliqué aux expériences menées avec le bois en déterminant une autre constante cinétique pour le bois.

IV.3.8.1 Procédure de calcul

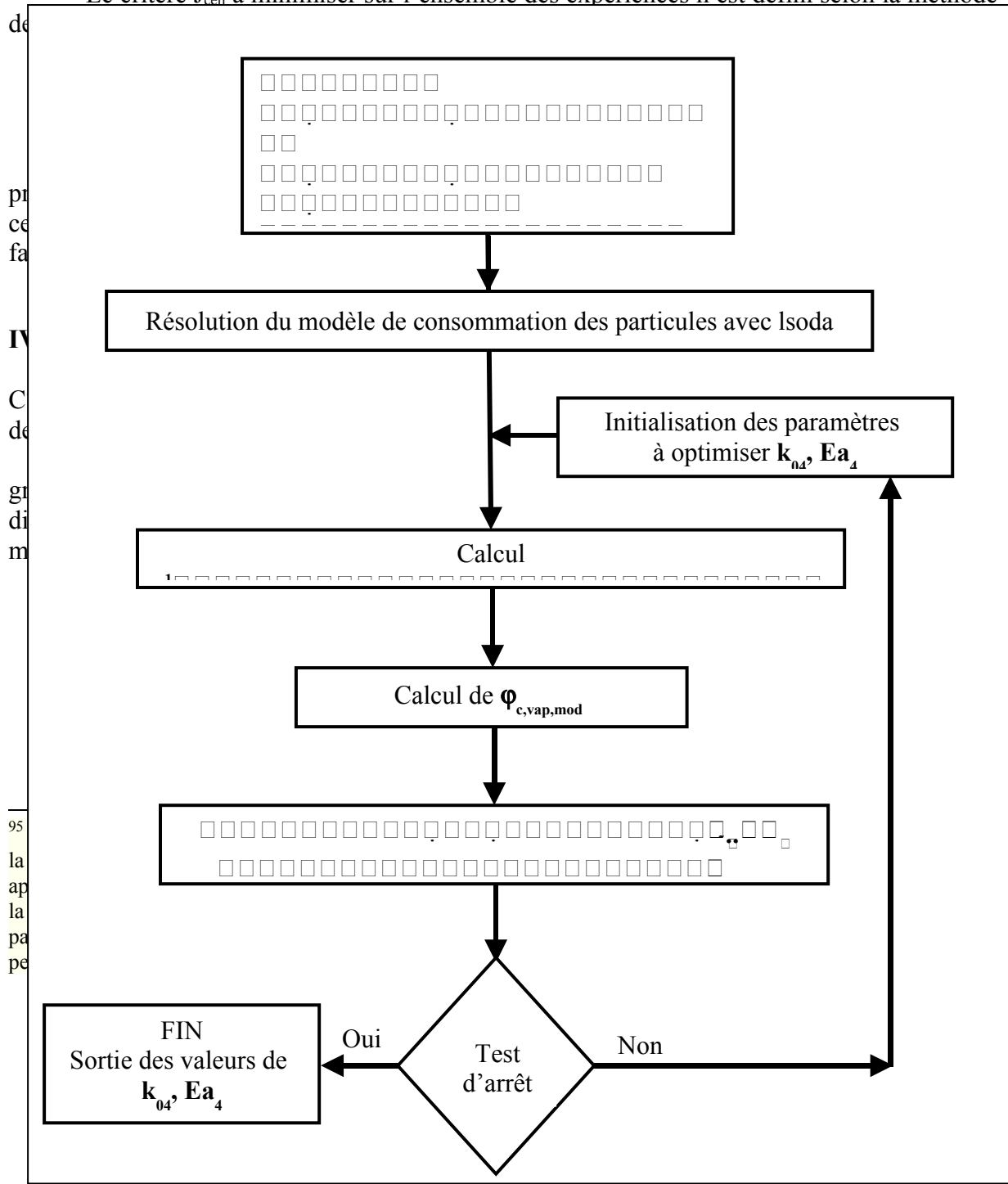
Les équations du modèle décrites plus haut peuvent donner accès aux paramètres d'Arrhenius k_{04} et E_{a4} de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse. La résolution de ces équations s'est faite par l'écriture de codes de calcul en Fortran 90. Les équations différentielles sont résolues par la procédure Isoda qui est un programme d'intégration numérique à pas variable qui sélectionne automatiquement la méthode la plus adaptée, parmi les méthodes de prédiction-corrrection d'Adams (système non raide) et la méthode BDF (Backward Differentiation Formula – système raide). Les paramètres d'Arrhenius k_{04} et E_{a4} sont obtenus par optimisation itérative selon la méthode Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)⁹⁵.

Les cinétiques des réactions de consommation de la particule (voies 1, 2 et 3) sont imposées. Nous avons choisi d'utiliser les cinétiques de Bradbury pour les 3.

Dans un premier temps nous nous intéresserons uniquement à la cellulose (mais la même procédure sera adoptée pour le bois par la suite).

IV.3.8.2 Principe de l'optimisation

Le critère J_{cell} à minimiser sur l'ensemble des expériences n est défini selon la méthode



.....333

Figure IV-7 : Principe d'optimisation des paramètres d'Arrhenius k_{04} et E_{a4}

Les valeurs des paramètres constants utilisées dans les calculs sont données dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Récapitulatif des paramètres constants utilisés dans les calculs

S_C (m ²)	V_C (m ³)	d_0 (m)	d_H (m)	M_{vap} (kg m ⁻³)
$3,7 \cdot 10^{-2}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-2}$	0,162

IV.3.8.4 Résultats

L'optimisation aboutit à la constante cinétique suivante :

$$k_{4,cell} = 3,04 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{107900}{RT}\right) \text{ avec } J_{cell} = 0,001$$

La comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques déterminés avec cette cinétique est représentée sur la figure IV-8. Les résultats bruts sont regroupés dans l'annexe 20.

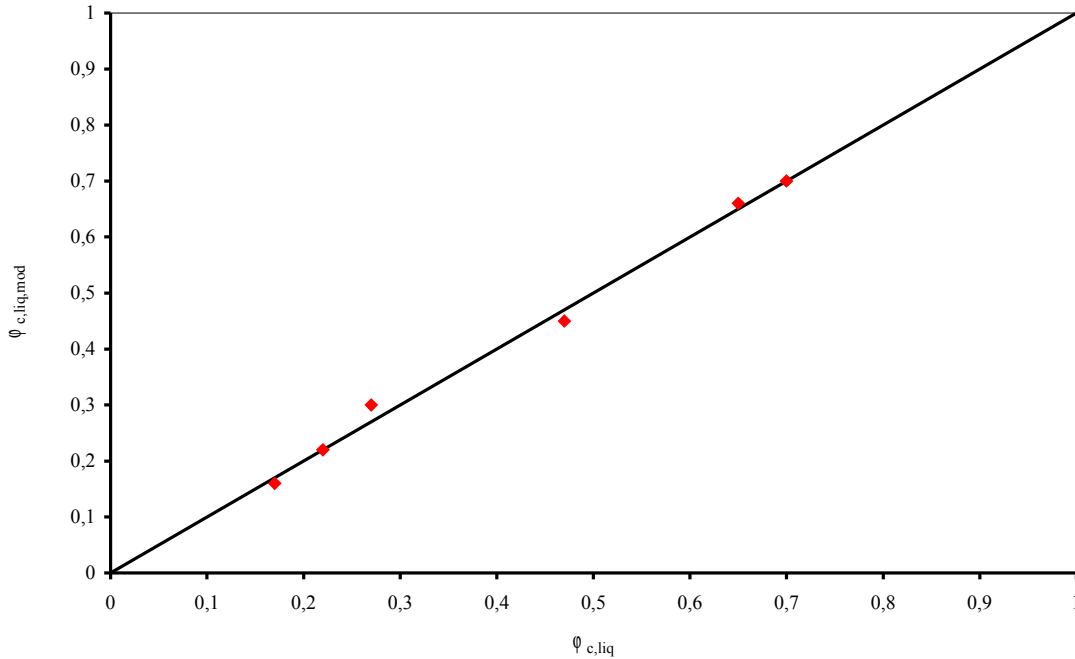


Figure IV-8 : Optimisation - Comparaison des rendements en vapeurs déterminés expérimentalement avec les rendements théoriques pour la cellulose

En toute logique l'accord est excellent. Cependant, une comparaison en termes de taux de conversion des vapeurs peut fournir des informations sur le comportement du modèle par rapport à la production de gaz. On définit $X_{vap,exp}$ comme étant le taux de conversion expérimental des vapeurs. Il s'exprime selon la relation .

$$X_{vap,exp} = \frac{\varphi_{c,gaz}}{\varphi_{c,gaz} + (\varphi_{c,liq} - \theta_{cell})}$$

$\varphi_{c,gaz}$ et $\varphi_{c,liq}$ sont les rendements respectifs en gaz et liquides, définis par rapport à la masse de cellulose brute convertie (§III.1.2.2.2) et θ_{cell} est la fraction d'eau initialement contenue dans la cellulose brute introduite (§II.1.3). On définit également le taux de conversion des vapeurs théorique $X_{vap,S}$ calculé en sortie du réacteur par le modèle par l'expression

$$X_{vap,S} = \frac{Q_{vap,PS} - Q_{vap,S}}{Q_{vap,PS}}$$

La figure IV-9 compare les taux de conversion des vapeurs expérimentaux et théoriques. Elle montre également un très bon accord entre le modèle et les expériences. On

signale juste un point dont l'accord est beaucoup moins bon comparé aux autres points. Il s'agit de l'expérience C1 qui a été réalisée dans les mêmes conditions (de température et de débit de gaz vecteur) que l'expérience C7 (annexe 13) et dont le résultat expérimental est bien représenté par la théorie. Cet écart peut donc être attribué aux erreurs de reproductibilité. Nous pouvons tout de même conclure que le modèle est capable de représenter aussi bien les rendements en liquides (avec lesquels l'optimisation a été réalisée) que les rendements en gaz.

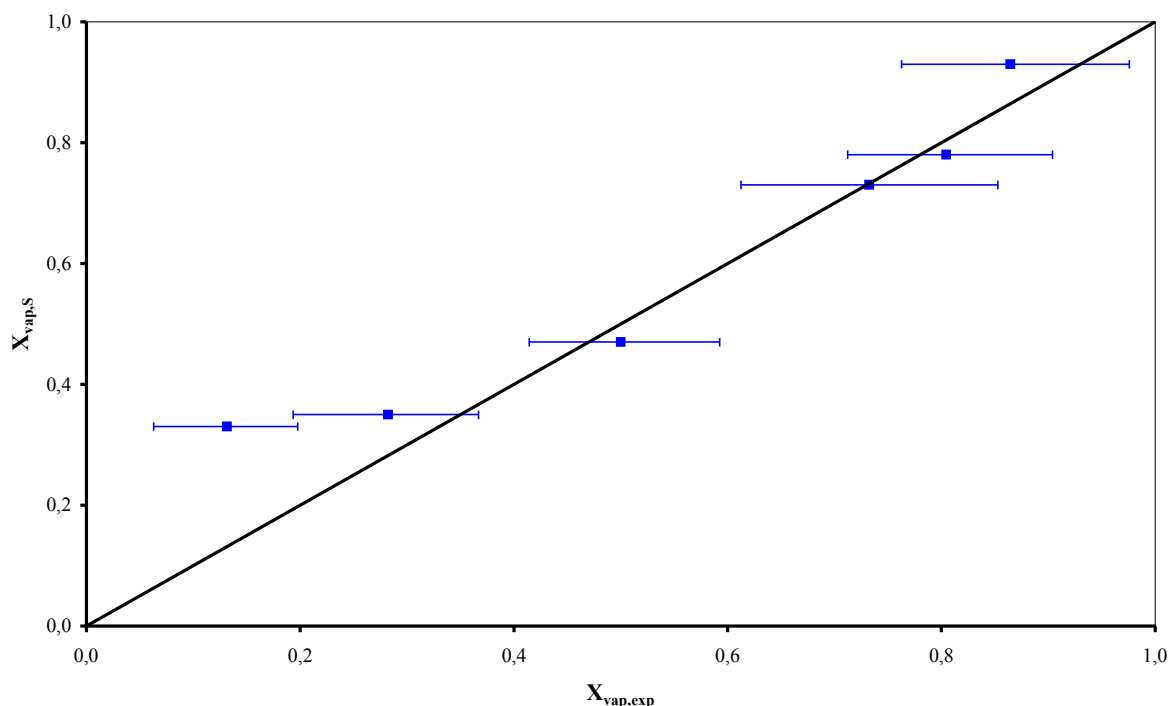


Figure IV-9 : Taux de conversion des vapeurs de pyrolyse de cellulose en sortie du réacteur cyclone – Comparaison modèle/expériences

IV.3.9 Comparaison avec la littérature

La cinétique optimisée est comparée aux différentes cinétiques de craquage des vapeurs issues de la pyrolyse de la cellulose recensées dans la littérature. On regroupe toutes ces lois cinétiques dans le diagramme d'Arrhenius représenté sur la figure IV-10. La température de référence utilisée pour les résultats du présent travail est celle de la paroi (à titre indicatif⁹⁶).

La figure IV-10 montre que la loi cinétique que nous avons déterminée est en très bon accord avec les deux cinétiques⁹⁷ de Graham qui a travaillé dans un réacteur unique ("thermovortactor") à des vitesses de chauffage comparables à celles atteintes au réacteur cyclone (jusqu'à 1000 K s^{-1}). Nos résultats sont également très proches de ceux de Baumlin (apparition des gaz) même si ce dernier a travaillé avec un équipement complètement différent : un réacteur de pyrolyse suivi d'un autre de craquage.

⁹⁶ La cinétique étant optimisée sur trois températures différentes (T_{CL} , T_{PG} et T_{AG}), il n'est pas très évident de définir son domaine de validité en termes de températures.

⁹⁷Graham [115] publie deux lois cinétiques : une première à partir de ses propres résultats expérimentaux (droite verte) et une seconde en associant ces résultats avec celles de Scott [204] (droite bleue).

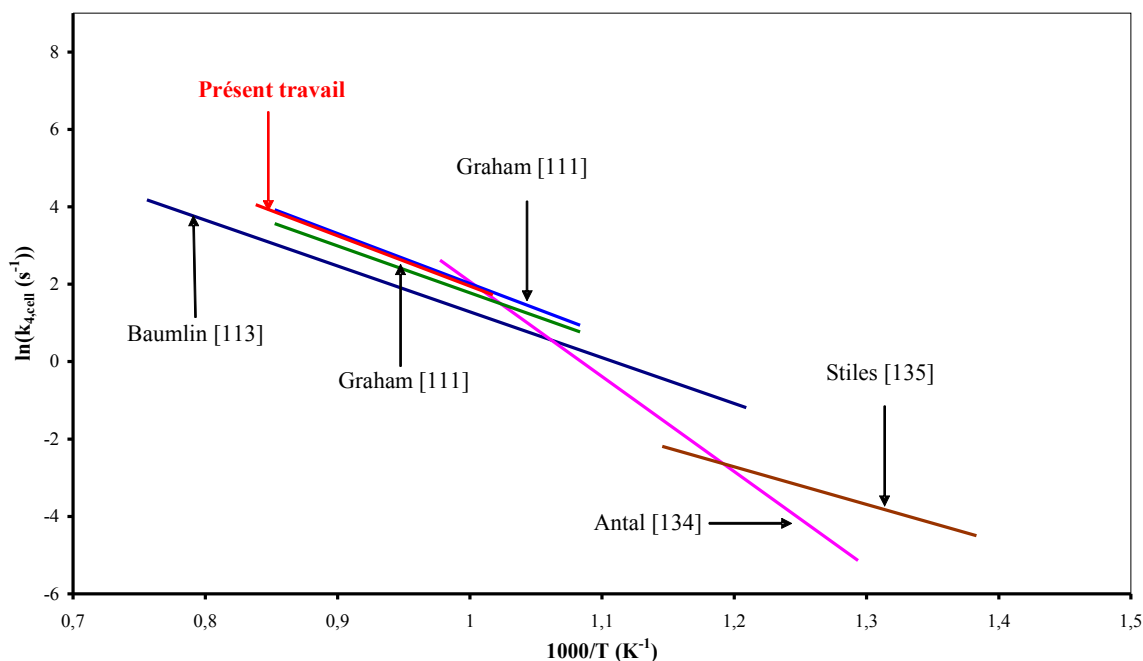


Figure IV-10 : Diagramme d'Arrhenius pour le craquage des vapeurs de pyrolyse de la cellulose - Comparaison du résultat de notre étude avec la littérature.

En revanche, les cinétiques de Antal et de Stiles sont très éloignées de celle que nous avons déterminé dans ce travail. Antal, en particulier donne une énergie d'activation deux fois plus grande qui serait due à l'atmosphère réactive (vapeur d'eau) sous laquelle ont été effectuées ses expériences. En outre, comme pour Stiles le craquage est séparé de la pyrolyse et réalisé dans un réacteur piston qui présente de nombreux inconvénients. Ces derniers sont principalement liés au gradient de température le long de l'axe du tube et à la mauvaise définition du temps de séjour des gaz dans le réacteur due à la dispersion radiale du gaz. Travailler avec un RPA comme l'a fait Baumlin avec le RPAA est un moyen de palier ces problèmes et d'obtenir de meilleurs résultats.

Le bon accord observé avec les résultats de Graham et de Baumlin permet de valider notre modèle que nous pourrions alors appliquer aux expériences réalisées avec le bois.

IV.3.10 Etude de sensibilité sur la constante cinétique

IV.3.10.1 Influence des paramètres cinétiques

On a fait varier les paramètres cinétiques et d'enthalpie des réactions 1 et 3 afin d'étudier leur influence sur les paramètres d'Arrhenius de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse. Les variations des paramètres cinétiques sont telles que la constante de vitesse est du même ordre de grandeur pour une température de 740 K. En tenant compte de l'effet de compensation entre E_a et k_0 , nous faisons varier E_a de $\pm 20\%$ et déterminons le facteur préexponentiel k_0 correspondant. L'influence de la valeur des enthalpies de réactions a également été étudiée. Nous avons testé les autres valeurs d'enthalpie publiées dans la littérature en faisant passer la valeur de ΔH_1 de 40 à 0 kJ kg^{-1} et celle de ΔH_3 de 418 à 255 kJ kg^{-1} . Les résultats sont présentés sur le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Sensibilité de la constante de craquage des vapeurs de pyrolyse de la cellulose aux paramètres cinétiques et d'enthalpie des réactions 1 et 3.

Paramètres	Valeurs références	Valeurs modifiées					
		Ea ₁ x 1,2	Ea ₁ x 0,8	Ea ₃ x 1,2	Ea ₃ x 0,8	ΔH ₁ = 0	ΔH ₃ = 255
k ₀₁ (s ⁻¹)	2,83 10 ¹⁹	7,38 10²²	1,08 10¹⁶	2,83 10 ¹⁹	2,83 10 ¹⁹	2,83 10 ¹⁹	2,83 10 ¹⁹
Ea ₁ (kJ mol ⁻¹)	242	290,4	193,6	242	242	242	242
k ₀₃ (s ⁻¹)	3,17 10 ¹⁴	3,17 10 ¹⁴	3,17 10 ¹⁴	1,98 10¹⁷	5,08 10¹¹	3,17 10 ¹⁴	3,17 10 ¹⁴
Ea ₃ (kJ mol ⁻¹)	198	198	198	237,6	158,4	198	198
ΔH ₁ (kJ mol ⁻¹)	40	40	40	40	40	0	40
ΔH ₃ (kJ mol ⁻¹)	418	418	418	418	418	418	255
k ₀₄ (10 ⁶ s ⁻¹)	3,04	3,03	3,04	3,51	2,50	3,20	6,40
Ea ₄ (kJ mol ⁻¹)	107,9	107,7	108,2	109,0	106,4	107,9	111,7
k ['] _{4,cell} /k _{4,cell} (980 K) ⁹⁸	-	1,02	0,96	1,01	0,99	1,05	1,32
k ['] _{4,cell} /k _{4,cell} (1200 K) ⁹⁷	-	1,01	0,97	1,03	0,96	1,05	1,44

Des variations de ± 20% sur les paramètres cinétiques des réactions 1 et 3 ne semblent avoir aucune influence significative sur la cinétique de craquage des vapeurs. On observe tout juste une baisse de 4% sur la cinétique de craquage calculée à 980 K lorsque que l'on baisse la cinétique 1 de 20%. Une baisse semblable est obtenue à 1200K après une variation de -20% sur la cinétique de la réaction 3.

La sensibilité de k_{4,cell} à la variation de l'enthalpie de la réaction 1 est assez faible avec une hausse de l'ordre de 5% aussi bien à 980 K qu'à 1200 K . A l'inverse, l'influence de l'enthalpie de la réaction 3 est loin d'être négligeable. On observe une augmentation de plus de 30 et plus de 40% respectivement à 980 et 1200 K.

IV.3.10.2 Influence des incertitudes de mesure

Les erreurs opératoires déterminées sur les différents paramètres de l'optimisation (annexe 14) leur ont été attribuées afin d'étudier l'effet sur la cinétique k_{4,cell} :

- la température de paroi T_p : ± 20 K
- le débit de biomasse Q_{cell} : ± 5 %. Cette valeur correspond l'erreur théorique maximale sur le débit de biomasse.
- le débit de gaz vecteur Q_{gv} : ± 0,1 %. Cette erreur, très faible, est en fait l'incertitude sur le régulateur massique.
- la taille des particules d_p : les bornes théoriques de la classe granulométrique (250 et 500 μm)

⁹⁸ Les températures de 980 K et 1200 K sont choisies en référence aux températures de paroi extrêmes (983 K et 1193 K) entre lesquelles a été déterminée la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse de la cellulose

-le rendements expérimentaux en vapeur $\varphi_{c,liq}$: $\pm 10 \%$. Ce pourcentage constitue également l'erreur maximale sur les rendements en liquides
Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-5

Tableau IV-5 : Sensibilité de la constante de craquage des vapeurs de pyrolyse de la cellulose aux incertitudes sur les paramètres opératoires

Paramètres	Modification	k_{04} (10^6 s^{-1})	Ea_4 (kJ mol^{-1})	$k'_{4,cell}/k_{4,cell}$ (980 K)	$k'_{4,cell}/k_{4,cell}$ (1200 K)
T_p (K)	+ 20	3,54	110,7	0,82	0,88
	-20	2,96	106,2	1,20	1,15
Q_{cell} (kg s^{-1})	x 1,05	3,11	108,0	1,01	1,01
	x 0,95	2,99	107,8	0,99	0,99
Q_{gv} (kg s^{-1})	x 1,001	3,03	107,9	1,00	1,00
	x 0,999	3,04	107,9	1,00	1,00
d_p (10^{-6} m)	+100	3,90	112,1	0,77	0,84
	- 100	6,39	111,3	1,38	1,49
$\varphi_{c,liq}$	x 1,1	4,67	113,0	0,82	0,92
	x 0,9	2,18	103,6	1,21	1,10

La constante cinétique de craquage semble être très sensible aux variations sur la taille de la particule. Elle est en hausse de près de 50% à 1200 K lorsque que le diamètre de la particule est augmentée de 100 10^{-6} m . Les incertitudes sur la température de paroi T_p et sur le rendement expérimental en vapeurs (ou liquides) $Y_{c,liq}$ induisent une variation de la constante cinétique pouvant aller jusqu'à 20% à 980 K. La sensibilité de constante $k_{4,cell}$ aux erreurs sur les débits de cellulose Q_{cell} et de gaz vecteur Q_{gv} est tout à fait négligeable, voire nulle.

La forte sensibilité de la loi cinétique à la taille de la particule justifie bien la prise en compte de la distribution granulométrique des particules de biomasse dans les calculs du modèle. Cette sensibilité est cependant plus liée à la consommation de la particule qu'aux réactions secondaires de craquage des vapeurs.

IV.3.10.3 Influence des paramètres physico-chimiques

On a fait varier les paramètres physico-chimiques tels que les masses volumiques et les capacités calorifiques de la cellulose et du composé intermédiaire. Les paramètres ont été variés de manière arbitraire de $\pm 20\%$ et on a étudié leur influence sur les paramètres d'Arrhenius de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse. Les résultats des simulations sont regroupés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Sensibilité de la constante de craquage des vapeurs de pyrolyse de la cellulose aux paramètres physico-chimiques de la cellulose et du composé intermédiaire (CI)

Paramètres	Modification	k_{04} (10^6 s^{-1})	E_{a4} (kJ mol^{-1})	$k'_{4,\text{cell}}/k_{4,\text{cell}}$ (980 K)	$k'_{4,\text{cell}}/k_{4,\text{cell}}$ (1200 K)
ρ_{cell} (kg m^{-3})	x 1,2	3,58	111,0	0,80	0,86
	x 0,8	5,25	110,5	1,25	1,33
ρ_{Cl} (kg m^{-3})	x 1,2	3,43	108,3	1,07	1,08
	x 0,8	2,99	108,6	0,90	0,92
$C_{p_{\text{cell}}}$ ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	x 1,2	2,88	107,8	0,96	0,96
	x 0,8	3,20	108,0	1,04	1,04
$C_{p_{\text{Cl}}}$ ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	x 1,2	2,77	107,5	0,96	0,95
	x 0,8	3,37	108,4	1,04	1,05

Le tableau IV-6 montre une grande sensibilité de la constante cinétique de craquage des vapeurs à la masse volumique de la cellulose et donc à celle de la particule. On observe une hausse de 33% de la constante calculée à 1200 K lorsque la masse volumique de la cellulose diminue de 20%. La variation, lorsqu'on augmente la masse volumique de la cellulose de 20%, est tout aussi importante avec une baisse de 20% à 980 K. La constante est également sensible à la masse volumique du Cl, mais dans une moindre mesure par comparaison avec la masse volumique de la cellulose. On obtient une hausse maximale de 8% à 1200 K en augmentant la masse volumique du Cl de 20% et une baisse de 10% à 980 K en baissant cette masse volumique de 20%. La sensibilité aux capacités calorifiques de la cellulose et du Cl est moins importante avec des variations de 4 à 5%. En conclusion, nous pouvons dire que la constante de craquage des vapeurs est très sensible à la masse volumique de la particule de biomasse.

IV.3.11 Localisation des réactions de craquage des vapeurs

Nous avons supposé dans le § IV.3.2 que les réactions secondaires de craquage des vapeurs pouvaient être localisées, successivement, à trois endroits caractérisés par une hydrodynamique différente au sein du réacteur cyclone : dans le réacteur CL, puis dans le réacteur PG et enfin dans le réacteur AG.

Nous avons étudié l'importance relative de ces réactions dans les trois phases hydrodynamiques précitées. Pour cela nous définissons les taux de conversion des vapeurs de pyrolyse en gaz suivants :

- $X_{\text{vap,CL}}$ le taux de conversion des vapeurs en gaz dans le réacteur CL, défini par rapport au débit de vapeur produit au sein de la particule $Q_{\text{vap,PS}}$.

$$X_{\text{vap,CL}} = \frac{Q_{\text{vap,PS}} - Q_{\text{vap,CL}}}{Q_{\text{vap,PS}}}$$

- $X_{\text{vap,PG}}$ le taux de conversion des vapeurs dans le réacteur PG, défini par rapport au débit total de vapeurs $Q_{\text{vap,CL,PG}}$ sortant des cellules élémentaires CL_i et entrant dans les cellules PG_i .

$$X_{\text{vap,PG}} = \frac{Q_{\text{vap,CL,PG}} - Q_{\text{vap,PG}}}{Q_{\text{vap,CL,PG}}}$$

avec

$$Q_{\text{vap,CL,PG}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{PG}}} Q_{\text{vap,CL},i}$$

- $X_{\text{vap,AG}}$ le taux de conversion des vapeurs dans le réacteur AG

$$X_{\text{vap,AG}} = \frac{\alpha Q_{\text{vap,PG}} + Q_{\text{vap,CL,AG}} - Q_{\text{vap,AG}}}{\alpha Q_{\text{vap,PG}} + Q_{\text{vap,CL,AG}}}$$

Le tableau IV-7 compare ces différents taux de conversion. On remarque ainsi que les plus grands taux de conversion sont obtenus dans le réacteur CL au voisinage de la paroi du cyclone. Ce résultat est tout à fait compréhensible au vu des températures des différents réacteurs $T_{\text{PG},i}$ des différentes cellules PG_i . En effet, les réactions de craquage secondaires sont supposées avoir lieu à une température minimale de 850 K. Seules les dernières cellules du réacteur PG sont à des températures supérieures à cette valeur, ce qui peut expliquer les faibles taux de conversion observés, notamment pour les températures de paroi autour de 1000 K (983 K et 1023 K). Cela peut également expliquer les faibles taux de conversion $X_{\text{vap,AG}}$ observés pour les expériences C1, C4 et C7 pour lesquelles la température T_{AG} du réacteur AG est très proche de cette valeur minimale.

Tableau IV-7 : Taux de conversion théoriques des vapeurs de pyrolyse de cellulose en gaz dans les différentes parties du cyclone et en sortie

N° expérience		C1	C3	C4	C5	C6	C7
Réacteur CL	T_{CL}	983	1118	1023	1073	1193	983
	$X_{\text{vap,CL}}$	0,31	0,62	0,44	0,58	0,71	0,33
Réacteur PG	$T_{\text{PG},i}$	340-980	356-1110	346-1021	351-1073	365-1192	340-980
	$X_{\text{vap,PG}}$	0,02	0,18	0,05	0,15	0,28	0,03
Réacteur AG	T_{AG}	864	974	897	937	1035	864
	$X_{\text{vap,AG}}$	0,03	0,29	0,09	0,23	0,38	0,03
Sortie	$X_{\text{vap,S}}$	0,33	0,78	0,47	0,73	0,92	0,35

La figure IV-11 représente une comparaison des taux de conversion des vapeurs de pyrolyse dans le réacteur CL $X_{\text{vap,CL}}$ et en sortie du cyclone $X_{\text{vap,S}}$. Elle confirme les observations faites sur le tableau IV-7 sur l'importance du craquage dans le réacteur CL. Cela est d'autant plus vrai que la température de paroi est faible. D'ailleurs pour des $T_p < 1000$ K, il semblerait que le craquage des vapeurs ait lieu quasi-exclusivement dans la couche limite (jusqu'à 95%).

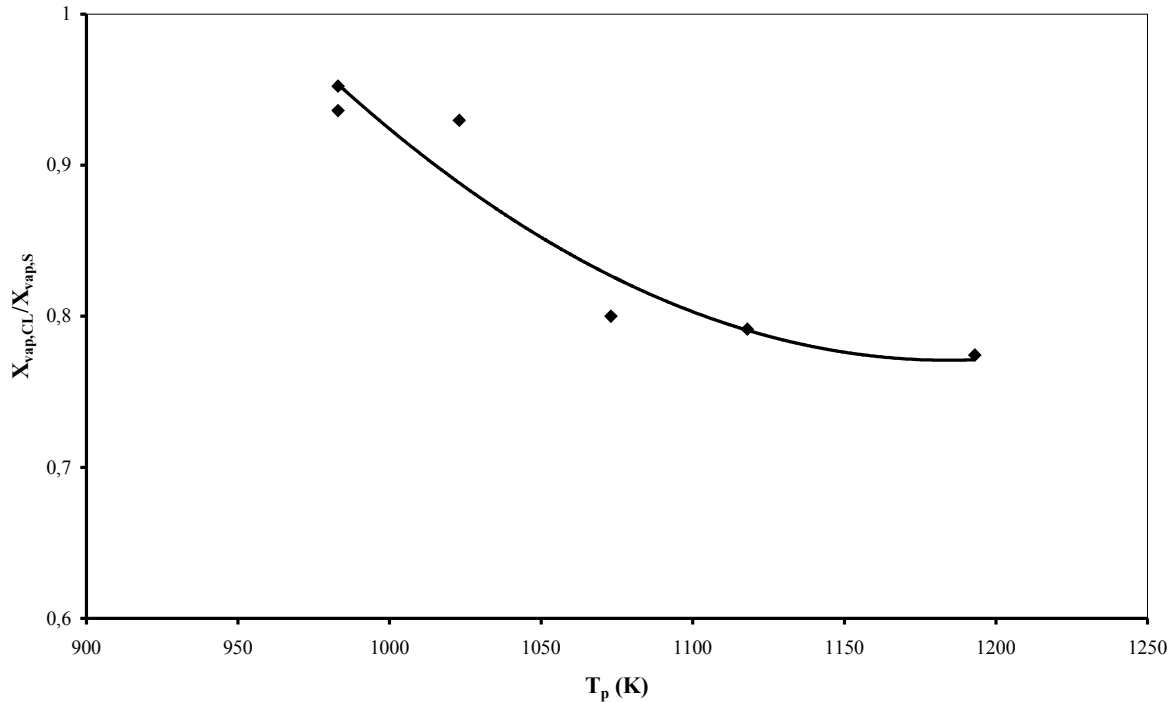


Figure IV-11 : Importance relative du craquage des vapeurs de pyrolyse de la cellulose dans la couche limite

Les taux de conversion des vapeurs $X_{vap,PG}$ dans le réacteur PG montre qu'on ne peut pas vraiment ignorer cette zone hydrodynamique dans la localisation des réactions secondaires de craquage des vapeurs de pyrolyse, notamment au dessus de 1000 K de température de paroi. L'hypothèse de Broust qui dit que la particule ne commence à réagir qu'une fois arrivée dans la partie conique du cyclone (le transit dans le cylindre étant consacré au chauffage de la particule) semble également ne pas être justifiée comme le montre le tableau IV-8. Le débit de vapeur $Q_{vap,PS,PG}$ (expression) produit au voisinage du réacteur PG donc dans le cylindre⁹⁹ est loin d'être négligeable devant le débit total de vapeurs $Q_{vap,PS}$ sortant du réacteur PS. Il atteint 75% pour l'expérience C6 correspondant à une température de paroi T_p de 1193 K.

$$Q_{vap,PS,PG} = \sum_{i=1}^{n_{PG}} Q_{vap,PS,i}$$

Tableau IV-8 : Part de la production de vapeurs dans la couche limite au voisinage de la phase piston du gaz (réacteur PG)

N° expérience	C1	C3	C4	C5	C6	C7
$Q_{vap,CL,PG}/Q_{vap,CL}$	0,28	0,56	0,46	0,58	0,75	0,36

IV.3.12 Application au bois

⁹⁹ La longueur L_{PG} du réacteur PG (calculée sur la base du diamètre hydraulique d_H) est de $9,6 \cdot 10^{-2}$ m et celle de la partie cylindrique du cyclone vaut $12,0 \cdot 10^{-2}$ m.

IV.3.12.1 Détermination de la cinétique de craquage des vapeurs

Comme pour la cellulose, nous avons besoin de connaître la cinétique de craquage des vapeurs pour que le modèle puisse calculer les rendements en produits de pyrolyse pour des conditions données.

Nous avons opté pour une optimisation selon le même principe que celui décrit sur la figure IV-7. Le critère d'optimisation utilisé est donné par la relation :

$$J_{\text{bois}} = \sum_{i=1}^n (Y_{b,\text{liq}} - Y_{b,\text{liq},\text{mod}})^2$$

L'optimisation est effectuée sur une série de 14 expériences (annexe 20) couvrant une large gamme de conditions opératoires tels que la température de paroi, le débit de gaz vecteur, le débit de biomasse et la taille des particules.

Les constantes de vitesse des réactions intraparticulaires (voies 1,2 et 3) sont calculées avec les paramètres d'Arrhenius de Bradbury

La cinétique $k_{4,\text{bois}}$ déterminée par optimisation s'écrit selon l'expression :

$$k_{4,\text{bois}} = 5,91 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{87900}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad J_{\text{bois}} = 0,137$$

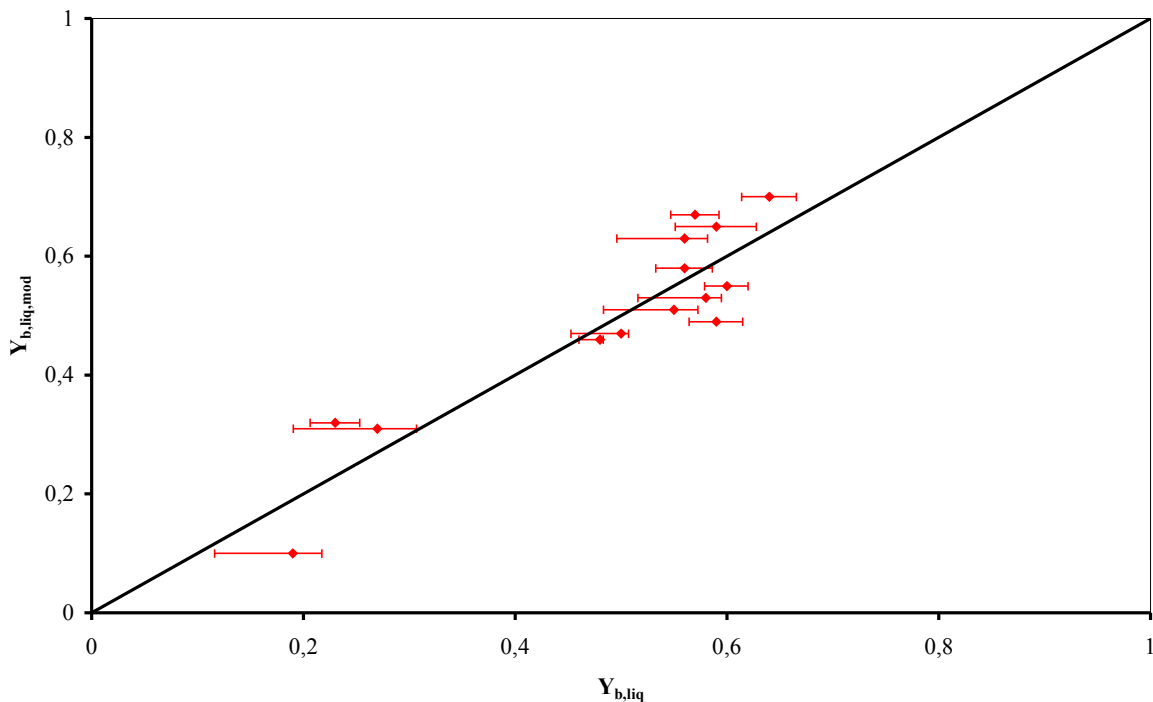


Figure IV-12 : Optimisation - Comparaison des rendements en vapeurs déterminés expérimentalement avec les rendements théoriques pour le bois

La figure IV-12 représente une comparaison entre les rendements en liquides déterminés expérimentalement et ceux calculés par le modèle avec l'optimisation. La constante optimisée représente les résultats expérimentaux de manière correcte.

IV.3.12.2 Comparaison avec la littérature

La cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse de bois optimisée est comparée à celles publiées dans la littérature sur la figure IV-13.

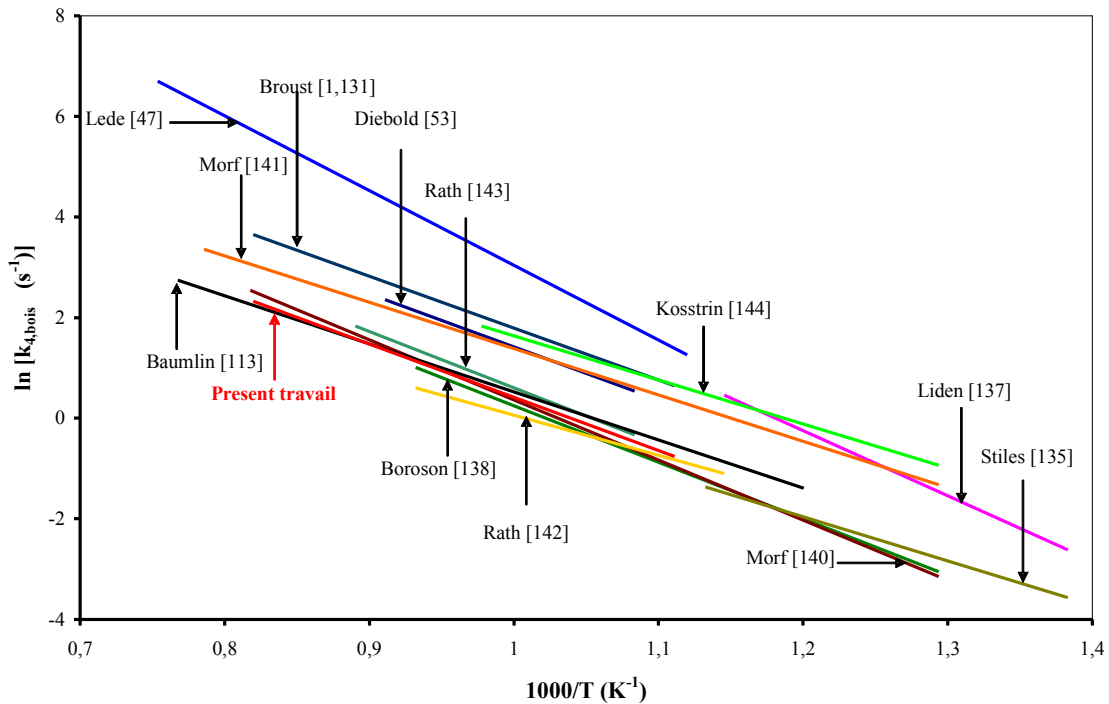


Figure IV-13 : Diagramme d'Arrhenius pour le craquage des vapeurs de pyrolyse de bois – Comparaison avec la littérature

La constante de craquage déterminée pour le bois dans le présent travail se trouve dans le domaine de la plupart des constantes cinétiques de craquage des vapeurs publiées dans la littérature. Nous noterons, que comme pour la cellulose, elle est très proche de celle de Baumlin qui a été déterminée dans un dispositif expérimental où la pyrolyse et le craquage se déroule dans deux réacteurs séparés. Ce très bon accord confirme la validité de notre modèle.

Il convient également de signaler que notre cinétique est plus faible que celle déterminée par Broust ($k_{04} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $E_{a4} = 85,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) dans ce même réacteur avec un modèle plus simple. Même si les énergies d'activation sont tout à fait comparables, nous avons un facteur d'environ 3 sur la constante cinétique. Cette différence peut être expliquée par la prise en compte, dans cette étude, de certains points qui ont été négligés dans les travaux antérieurs notamment la dégradation de la particule dans la partie cylindrique du cyclone.

La cinétique de Lédé également déterminée au réacteur cyclone est beaucoup plus élevée que celle de Broust et celle du présent travail. Cela peut être expliqué par la présence d'une atmosphère réactive (sous vapeur d'eau) qui augmente la cinétique de craquage. Cet effet est également noté chez Diebold qui a aussi travaillé sous vapeur d'eau ainsi que chez Kosstrin et Liden qui ont recyclé une partie des gaz de réactions comme gaz de fluidisation.

IV.3.12.3 Comparaison entre le modèle et les expériences avec le bois

La constante $k_{4,bois}$ optimisée à l'aide d'une série d'expériences est utilisée pour essayer de représenter les rendements en gaz, liquides et solides trouvés dans d'autres séries d'expérience, en l'occurrence celles présentées dans le chapitre III sur les effets des débits de gaz vecteur et de biomasse et la taille de la particule. Nous imposons donc au modèle les conditions opératoires correspondant à ces expériences et nous calculons les rendements en produits de pyrolyse. Toutes ces conditions opératoires ainsi que les résultats bruts du modèle sont regroupés dans l'annexe 20.

IV.3.12.3.1 Influence du débit de gaz vecteur

La figure IV-14 représente la comparaison des rendements en gaz, liquides et solides calculés par le modèle avec ceux obtenus avec les expériences (B1 à B20) où l'on a fait varier le débit de gaz vecteur tous autres paramètres restant égaux. Deux températures de paroi ont été utilisées : 983 K et 1143 K.

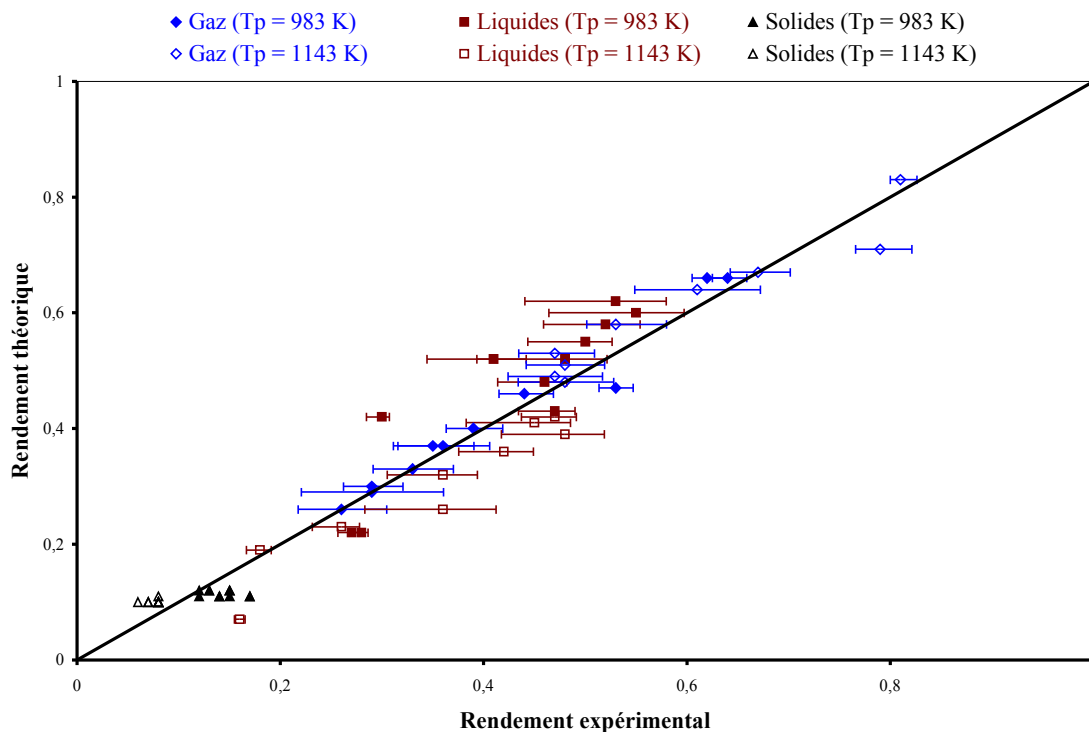


Figure IV-14 : Comparaison des rendements expérimentaux et théoriques en produits de pyrolyse pour les expériences à débit de gaz vecteur variable

Le modèle prédit de manière correcte les résultats expérimentaux. L'accord est aussi bon pour une température de paroi de 983 K que pour 1143 K. On peut tout de même noter que les rendements en charbon calculés par le modèle ne varient que très peu avec des valeurs pratiquement constantes lorsque le temps de passage des gaz varie : 12% en moyenne à 983 K et 10% à 1143 K. On peut toutefois noter la sensibilité du taux de production de charbon à la température de paroi du cyclone.

IV.3.12.3.2 Influence du débit de biomasse

Les rendements expérimentaux et théoriques en produits de pyrolyse obtenus à débit de bois variable sont comparés sur la figure IV-15.

Le modèle représente bien l'effet du débit de bois. L'accord est satisfaisant aussi bien pour les rendements en liquides que pour ceux en gaz et en solides. En effet l'accord avec les rendements en charbon semble être bien meilleur que ce qui a été précédemment obtenu avec la variation du débit de gaz vecteur.

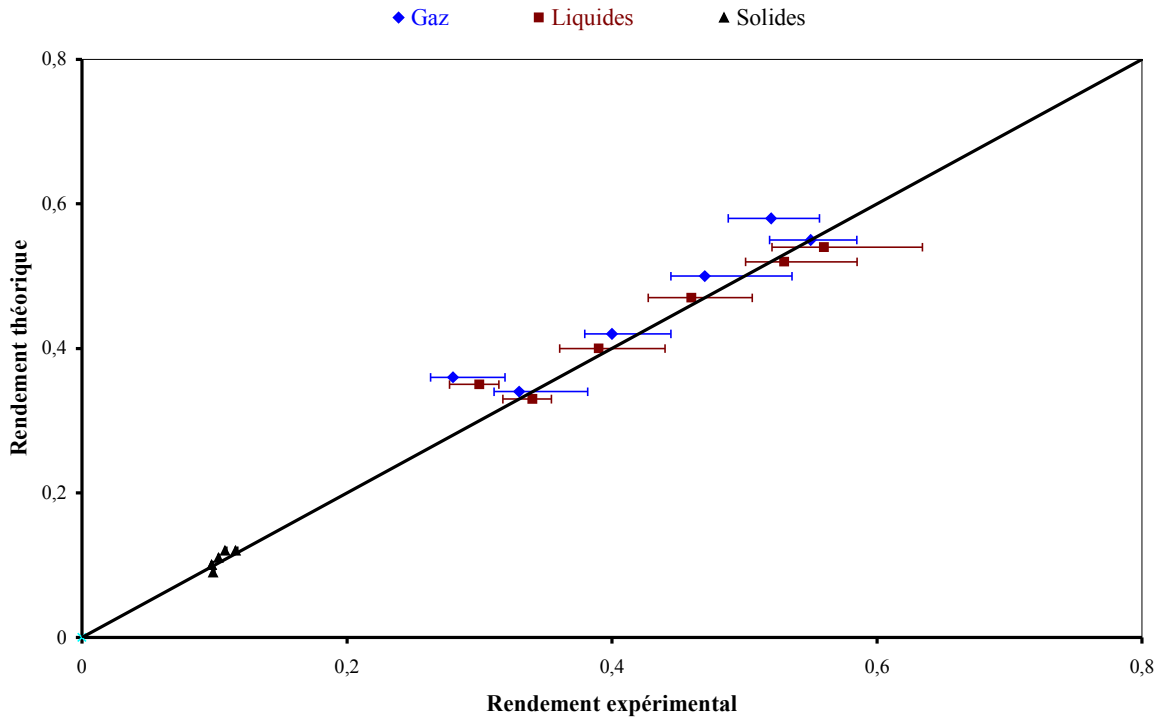


Figure IV-15 : Comparaison des rendements expérimentaux et théoriques en liquides pour les expériences à débit de biomasse variable

IV.3.12.3 Influence de la taille de la particule

On a déterminé les rendements théoriques en gaz, liquides et solides pour différentes classes de taille de particules de bois¹⁰⁰. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux sur la figure IV-16.

L'accord est satisfaisant pour les deux températures de paroi étudiées (983 K et 1143 K). Le modèle confirme alors la faible influence de la taille des particules sur les rendements en produits de pyrolyse.

¹⁰⁰ Rappelons que le calcul est effectué en tenant compte de la distribution granulométrique de chaque classe de particules. Cela s'est fait par la détermination du diamètre de Sauter (annexe 20).

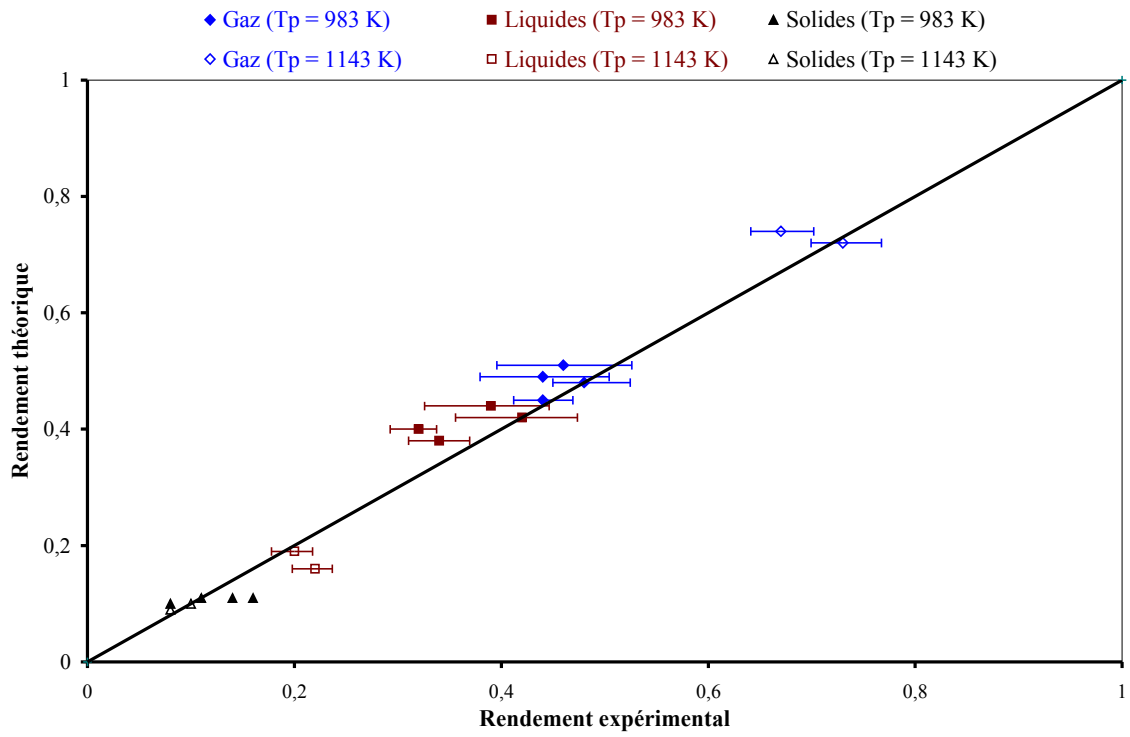


Figure IV-16 : Comparaison des rendements expérimentaux et théoriques en liquides pour les expériences avec différentes tailles de particules

IV.4 Extrapolation du modèle – Mise en œuvre optimale

Aussi bien l'expérience que la théorie ont démontré la forte sensibilité des sélectivités en produits de pyrolyse aux conditions opératoires. Ces résultats suggèrent qu'il existe un domaine de conditions opératoires où le fonctionnement du réacteur cyclone est optimal pour des exigences de production données. Ce domaine optimal peut être évalué à l'aide des lois de fonctionnement du réacteur cyclone combinées aux effets des conditions opératoires observés. Nous nous proposons, dans ce chapitre d'explorer les rendements relatifs en produits de pyrolyse dans de larges domaines de conditions opératoires. Ceci se fera au moyen de réseaux de courbes à paramètres opératoires bien définis.

IV.4.1 Sélectivités et conditions opératoires

IV.4.1.1 Température de paroi et temps de passage des gaz

La température de paroi du réacteur cyclone est assurément le paramètre ayant la plus forte influence sur la distribution des produits de pyrolyse : liquides, gaz et charbon. Nos expériences ont couvert un intervalle assez étroit de température T_p compris entre 900 et 1143 K¹⁰¹. A l'aide du modèle établi et notamment de la cinétique de craquage des vapeurs déterminée pour le bois (relation), nous avons étudié le comportement du réacteur pour la mise en œuvre d'une réaction de pyrolyse de bois. Nous supposons dans toute la suite que le réacteur cyclone fonctionne normalement (pas de phénomène de dépôt de charbon et de bouchage). Les rendements relatifs $\varphi_{b,x}$ en produits x (gaz, liquide, charbon) de pyrolyse sont calculés selon l'expression :

$$\varphi_{b,x} = \frac{Q_{x,S}}{Q_{bois,c}}$$

avec

$$Q_{bois,c} = Q_{bois} X_{bois}$$

X_{bois} est le taux de conversion des particules de bois et est égal à l'avancement finale de la réaction 1 $\xi_{1,s}$ ($X_{bois} = \xi_{1,s}$).

$Q_{gaz,S}$, $Q_{liq,S}$, $Q_{char,S}$ respectivement par les expressions , et .

IV.4.1.1.1 Choix des conditions de calcul

Les calculs du modèle sont effectués avec les conditions opératoires suivantes, choisies selon différents critères :

-Température de paroi T_p variant entre 900 K et 1300 K¹⁰². Le choix de la valeur maximale de 1300 K est déterminé par les propriétés du matériau avec lequel est fabriqué le réacteur dans le cadre de cette étude. La température minimale de 900 K est choisie à partir des observations expérimentales qui montrent une conversion très incomplète des particules de biomasse à des températures de paroi inférieures à cette valeur. Cela est également vérifié avec le modèle de consommation des particules comme le montre la figure IV-17 représentant le taux de conversion des particules de bois X_{bois} en fonction du temps de passage des gaz t_{gv} pour $T_p = 800$ K à 1300 K.

¹⁰¹ La constante cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse déterminée dans le chapitre IV a tout de même été estimée à partir d'expériences effectuées à des T_p comprises entre 900 et 1220 K.

¹⁰² Nous supposons que la constante cinétique de craquage des vapeurs déterminée pour des $T_p = 900 - 1220$ K est aussi valide pour 800 K et jusqu'à 1300 K.

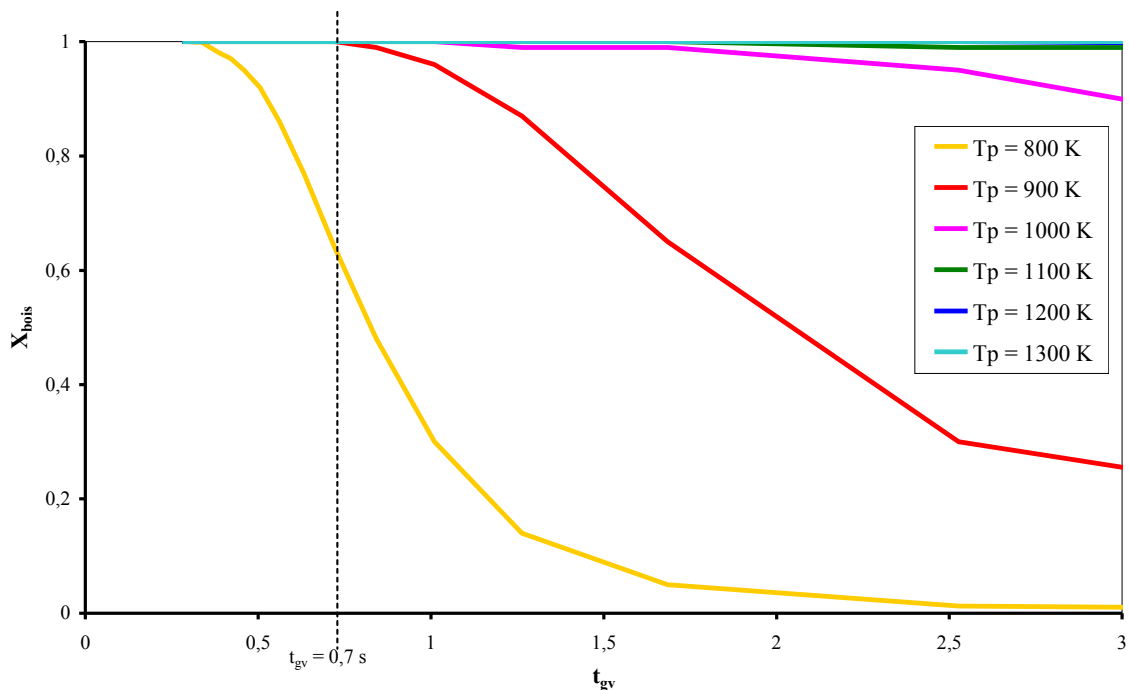


Figure IV-17 : Taux de conversion du bois en pyrolyse au réacteur cyclone en fonction du nombre de Reynolds d'entrée

($T_p = 800 \text{ K}$ à 1300 K ; $Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

La figure IV-17 montre que, dans les conditions de calcul ($Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ et $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$), la particule est complètement convertie à 900 K pour un temps de passage des gaz $t_{gv} = 0,7$ secondes soit un Reynolds d'entrée de 7000 environ et un temps de séjour de la particule de $0,8$ secondes alors que pour une température de paroi de 800 K , il faut pratiquement 2 fois plus de temps à la particule pour atteindre une conversion complète, soit $t_{gv} = 0,35$ secondes et $Re_0 = 14000$ environ. Ce qui correspond également à un débit de gaz vecteur 2 fois plus grand. Au-delà d'une température de paroi de 1000 K , la particule est complètement convertie même pour les grands t_{gv} (faibles Re_0). Ce résultat montre qu'il existe un débit de gaz minimum nécessaire à la conversion complète des particules de biomasse. Ce débit minimum semble dépendre non seulement de la température de paroi du réacteur, mais aussi de la charge et de la taille des particules. Cet aspect sera abordé dans la suite.

-Le débit de bois Q_{bois} est estimé à partir de la loi empirique (relation) de Lédé établie à partir de cyclones de différentes tailles et du réacteur vortex de Diebold. Nous avons donc travaillé avec un débit Q_{bois} correspondant à la capacité de traitement maximale du réacteur. Ce débit est de $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ (soit $1,2 \text{ kg h}^{-1}$) pour notre cyclone de $6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ de diamètre soit une surface latérale S_c égale à $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ (voir annexe 1).

$$\frac{Q_{bois,max}}{S_c} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

-Nous imposons un diamètre de particule d_p de $300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, granulométrie pour laquelle l'hypothèse de réaction en régime chimique utilisée dans l'établissement du modèle de consommation des particules est vérifiée.

-Le débit de gaz vecteur Q_{gv} est choisi dans une large gamme allant $2 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ soit des Reynolds d'entrée variant entre 1500 et 16500 et des temps de

passage des gaz t_{gv} (défini dans les conditions TPN) compris entre 3 et 0,25 secondes avec :

$$t_{gv} = \frac{4V_c}{Re_0 \pi d_{0\mu_{gv,0}}} \frac{M_{gv}}{V_m}$$

IV.4.1.1.2 Résultats

Les figures IV-18 à IV-20 représentent respectivement les évolutions des rendements relatifs en gaz, liquides et charbon pour différentes températures de paroi T_p en fonction du temps de passage des gaz t_{gv} .

La figure IV-18 montre que le rendement en gaz augmente avec le temps de passage des gaz. L'évolution est inverse pour les liquides sur la figure IV-19. Pour les températures de paroi au dessus de 900 K, les rendements en charbon représentés sur la figure IV-20 ne varient que très peu. Toujours pour cette gamme de température, les rendements en gaz et en liquides semblent tendre vers un palier correspondant aux valeurs maximum ou minimum selon le cas à conditions données. Ainsi à 1300 K, le rendement en gaz atteint un maximum de l'ordre de 88% contre un minimum de liquide de 2% environ alors que le rendement en charbon varie très peu autour de 10%. Des rendements similaires ont été trouvés avec un cyclone de plus petite taille ($D_c = 4 \cdot 10^{-2}$ m) fonctionnant sous vapeur d'eau pour une température de paroi de l'ordre de 1200 K, un temps de passage des gaz d'environ 1,3 seconde et un débit de biomasse de $1,23 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹. La quasi-totalité des vapeurs produites peuvent donc être craquée à très haute température et très faible débit de gaz (grand temps de passage des gaz). Le palier est atteint d'autant plus vite que la température de la paroi est élevée. Par ailleurs, à temps de passage des gaz donné, le rendement en gaz augmente avec la température, celui en liquide diminue, de même que celui en charbon.

Pour une température de paroi $T_p = 900$ K et dans les limites de l'intervalle de temps de passage des gaz étudié, les rendements en produits de pyrolyse ne semblent pas tendre vers un palier contrairement aux autres isothermes¹⁰³. La production de gaz augmente très vite avec t_{gv} alors que le rendement en liquides diminue également très vite. Le rendement en charbon semble relativement constant aux faibles temps de passage des gaz, mais augmente linéairement après avec t_{gv} . Ce changement dans l'évolution du rendement en charbon de pyrolyse intervient aux environs d'un temps de passage des gaz de 0,7 secondes pour $T_p = 900$ K et 1 seconde pour $T_p = 1000$ K. Cette frontière est cependant beaucoup moins nette au-delà de 1000 K où les rendements en charbon restent vraiment constants. La pente d'évolution des rendements en gaz et liquides change également très vite aux environs d'1 seconde ($Re_0 = 5000$) notamment pour $T_p \geq 1100$ K. Cependant, on peut voir sur la figure IV-17, que cette valeur de t_{gv} est supérieure au maximum nécessaire à une conversion complète à $T_p = 900$ K ($t_{gv} < 0,7$ s).

¹⁰³ Un palier existe probablement à 900 K pour des t_{gv} très grand.

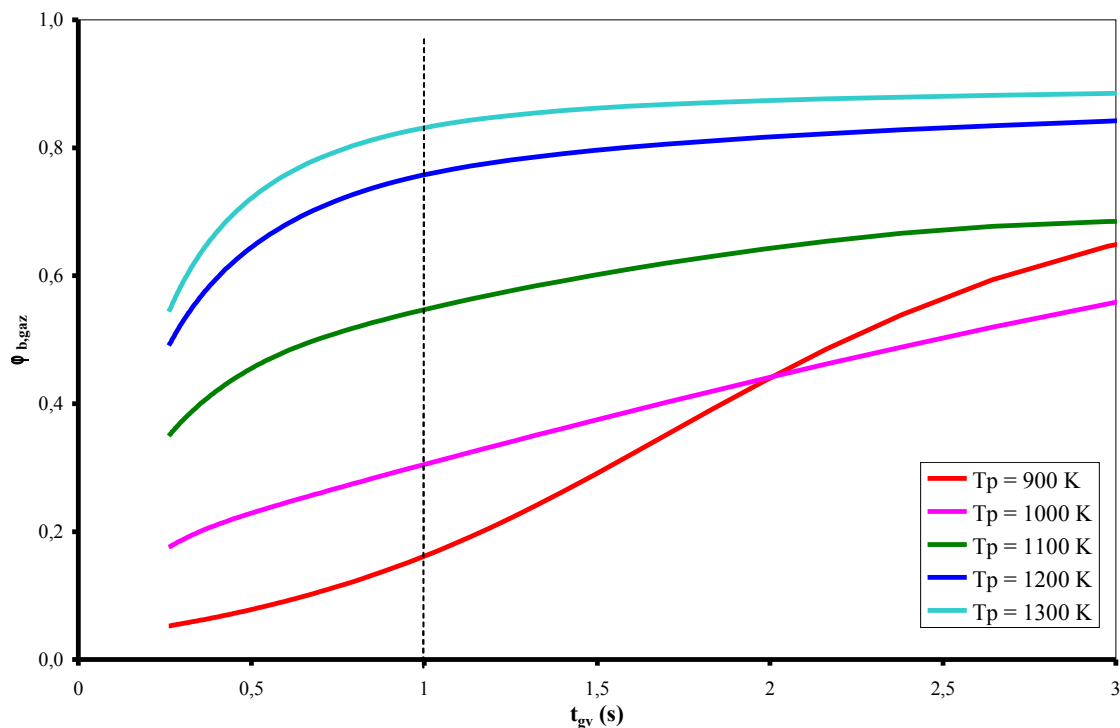


Figure IV-18 : Evolution du rendement relatif en gaz en sortie du réacteur cyclone avec le temps de passage des gaz (courbes iso- T_p)
 ($Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

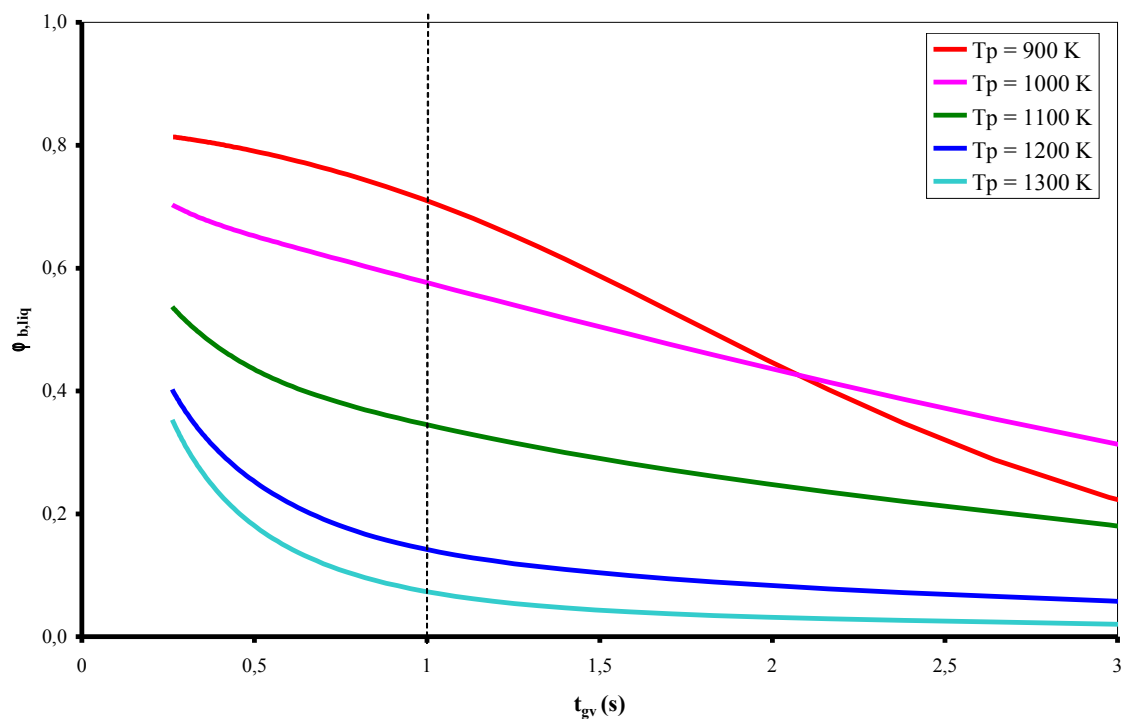


Figure IV-19 : Evolution du rendement relatif en liquide en sortie du réacteur cyclone avec le temps de passage des gaz (courbes iso- T_p)
 ($Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

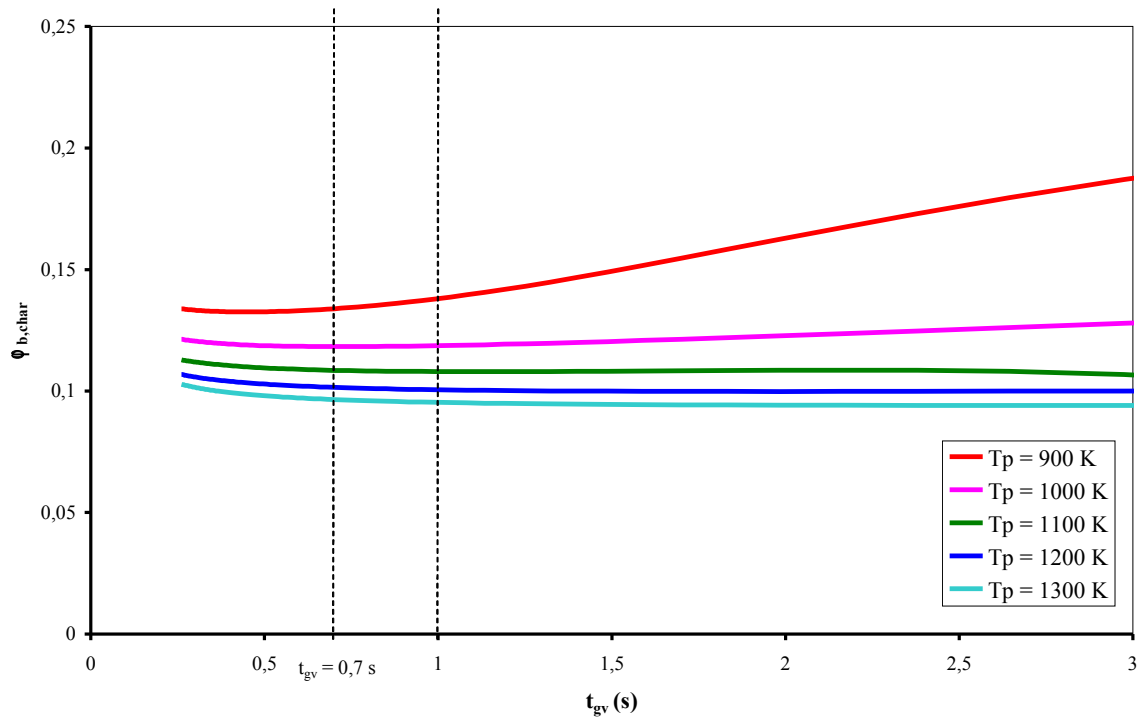


Figure IV-20 : Evolution du rendement en charbon en sortie du réacteur cyclone avec le temps de passage des gaz (courbes iso- T_p) ($Q_{\text{bois}} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$; $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

Ce résultat nous amène à émettre des conditions limites en rapport avec le débit de gaz vecteur :

- débit de gaz vecteur minimum nécessaire à la conversion complète des particules de biomasse. Ce débit minimum semble être d'autant plus petit que la température de paroi est élevée.
- débit minimum nécessaire au transport pneumatique des particules au sein du réacteur. Celui-ci est donné par la relation :

$$Q_{\text{pneum}} = \left[\frac{Q_{\text{bois}}^{0,282}}{0,0125 d_0^{-2} \rho_{\text{gv}}^{0,3248} (\rho_b - \rho_{\text{gv}})^{0,0428} \mu_{\text{gv}}^{-0,0428} d_p^{-0,3715}} \right]^{0,78}$$

Pour $Q_{\text{bois}} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ et $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, on a $Q_{\text{pneum}} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ soit $t_{gv} = 4,2 \text{ s}$.

Au regard des abaques représentés sur les figures IV-18 à IV-20, en scénario de pyrogazéification ($\phi_{b, \text{gaz}} \geq 80\%$), il serait optimal de travailler à une température de paroi $T_p \geq 1200 \text{ K}$. A ces températures et au-delà d'1 seconde, le temps de passage des gaz n'a plus d'influence sur la sélectivité en gaz et en liquide. Le débit de gaz minimum à utiliser dans ce cas là sera alors déterminé par le débit minimum nécessaire au transport pneumatique des particules. Nous pouvons donc écrire la condition limite suivante :

$$\text{pyrogazéification : } T_p \geq 1200 \text{ K} \quad \frac{V_c}{Q_{v,gv}} \leq 4,2 \text{ (secondes)}$$

A l'inverse, en situation de pyroliquéfaction ($\phi_{b,liq} \geq 70\%$), une faible température de paroi ($T_p \leq 1000 \text{ K}$) conjuguée à un court temps de passage des gaz serait optimal. En tenant compte du débit minimum à la conversion des particules à 900 K (correspondant à $t_{gv} \leq 0,7$ secondes), la condition limite peut alors s'écrire selon la relation .

$$\text{pyroliquéfaction : } T_p \leq 1000 \text{ K} \quad \frac{V_c}{Q_{v,gv}} \leq 0,7 \text{ (secondes)}$$

Cette dernière condition limite est très proche de celle donnée par d'autres auteurs dans des conditions de production maximale de liquides de pyrolyse.

IV.4.1.2 Charge en biomasse

Tout comme la température de paroi et le temps de passage des gaz, le débit de biomasse à traiter a un effet sur les évolutions des rendements des trois produits de pyrolyse. On se propose ici d'établir des courbes iso- Q_{bois} dans les conditions suivantes :

- Le débit de biomasse Q_{bois} varie entre $3 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et la charge maximale de $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$.
- La température de paroi est fixée entre 900 et 1300 K
- Le débit de gaz vecteur à $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$, soit $t_{gv} = 0,7$ secondes et un nombre de Reynolds d'entrée Re_0 variant entre 5200 et 8000 selon les conditions d'entrée ($T_1 = 300 - 550 \text{ K}$). On se place ainsi à la limite des conditions favorables aux réactions de craquage secondaires des vapeurs pour les basses températures de paroi et à charge maximale.
- La granulométrie des particules de bois est toujours fixée à $300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

Les évolutions des rendements en gaz, liquides et charbon avec la température de paroi pour différents débits de biomasse sont respectivement représentées sur les figures IV-21, IV-22 et IV-23.

Les observations expérimentales sont une fois de plus confirmées. A température donnée, la production de gaz augmente lorsque le débit de biomasse diminue (figure IV-21). Le taux de production de liquide varie bien évidemment en sens inverse comme le montre la figure IV-22. Les rendements en charbon varient dans le même sens que celui des liquides, plus la charge est importante, plus on produit du charbon avec un maximum d'environ 13% à 900 K.

En se plaçant dans la situation extrême de la production maximale de gaz, il apparaît qu'un faible débit de biomasse serait favorable.

En posant la condition sur la capacité maximale du réacteur, comme le traduit l'expression .

$$Q_{bois} \leq Q_{bois,max}$$

et en la combinant à celle établie précédemment selon la relation , on aboutit à une autre rassemblant le débit et la nature du gaz vecteur, le débit de biomasse et les dimensions du réacteur cyclone (relation) :

$$\text{pyrogazéification : } T_p \geq 1200 \text{ K} \quad \frac{Q_{bois}}{Q_{gv}} \frac{D_c}{M_{gv}} \leq 3,97 \cdot 10^{-3} \text{ (m/kg mol}^{-1}\text{)}$$

avec

$$\frac{V_c}{Q_{v,gv}} = \frac{2,202 D_c^3}{Q_{gv} \frac{V_m}{M_{gv}}}$$

et

$$Q_{\text{biom,max}} = 0,093D_c^2$$

Avec l'azote comme gaz vecteur comme dans le cas de nos travaux, on obtient l'expression

$$\text{pyrogazéification : } T_p \geq 1200 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} D_c \leq 0,14 \quad (\text{m})$$

Pour une pyroliquéfaction optimale, il semble préférable de travailler avec la capacité maximale du réacteur. Nous pouvons néanmoins combiner les relations et et obtenir l'expression qui représente une condition regroupant les débits de gaz vecteur et de bois et les dimensions du réacteur.

$$\text{pyroliquéfaction : } T_p \leq 1000 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} D_c \leq 0,065 \quad (\text{m})$$

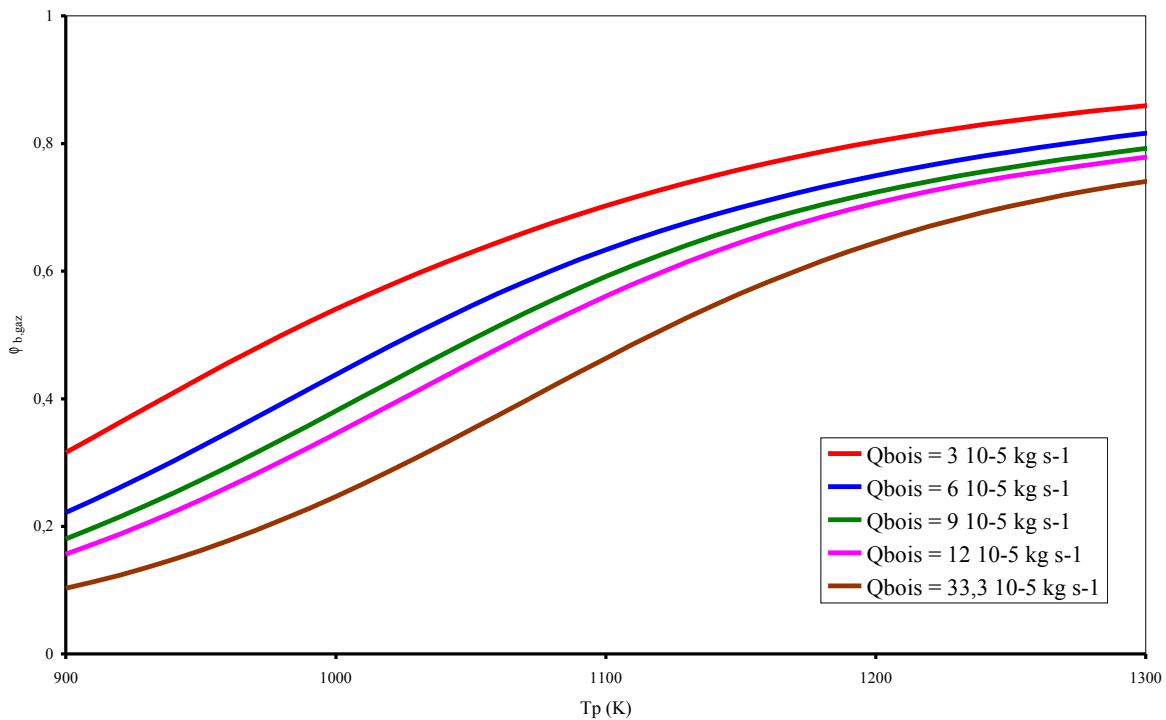


Figure IV-21 : Evolution du rendement relatif en gaz en sortie du réacteur cyclone avec la température de paroi (courbes iso- Q_{bois})
($t_{\text{gv}} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

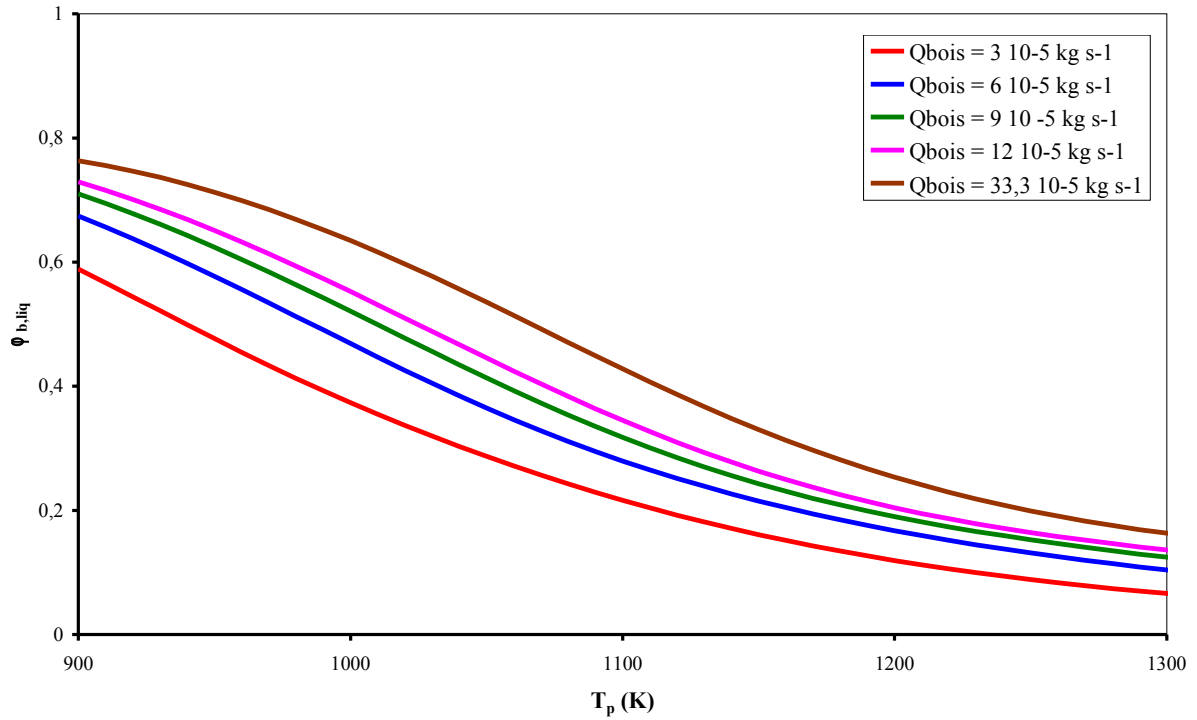


Figure IV-22 : Evolution du rendement relatif en liquides en sortie du réacteur cyclone avec la température de paroi (courbes iso- Q_{wood})
 ($t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

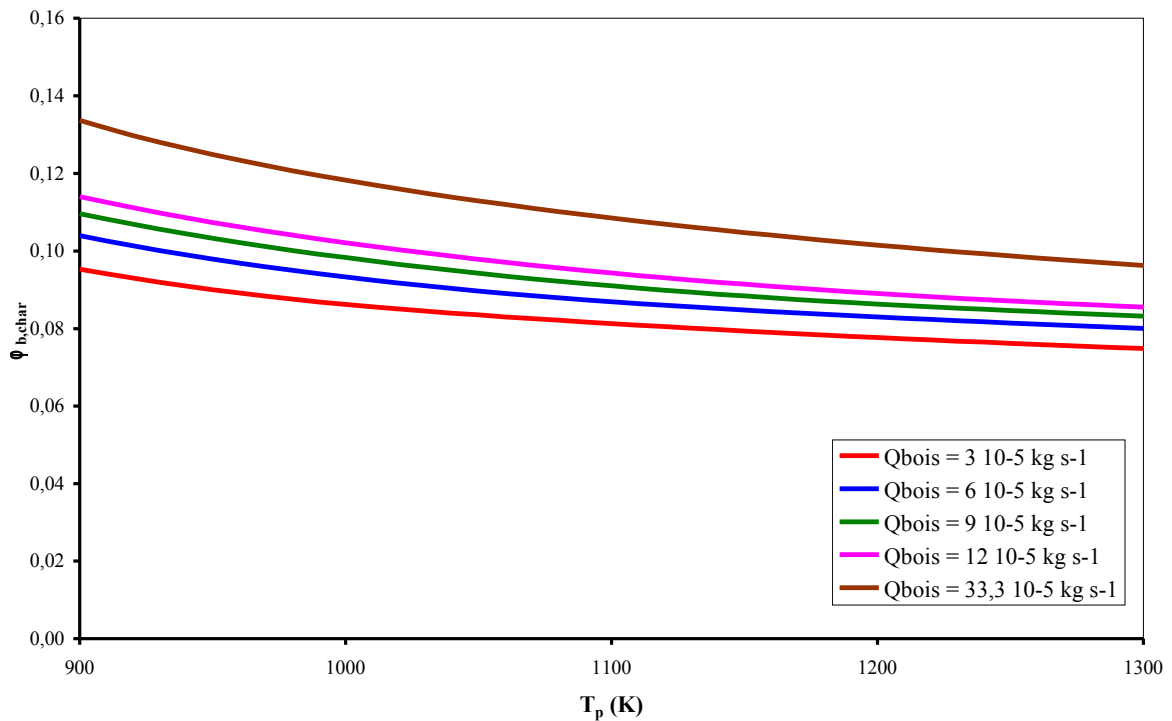


Figure IV-23 : Evolution du rendement relatif en charbon en sortie du réacteur cyclone avec la température de paroi (courbes iso- Q_{wood})
 ($t_{gv} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 300 \cdot 10^{-6} \text{ m}$)

IV.4.1.3 Taille des particules

Les expériences n'ont montré aucun effet significatif de la taille des particules sur les rendements en gaz de pyrolyse pour des lots de particules de d_p compris entre $180 \cdot 10^{-6}$ m et $710 \cdot 10^{-6}$ m. Par contre, l'effet sur les taux de production de liquides et de charbon était plus flagrant.

L'influence de la taille des particules sur les rendements en produits de pyrolyse est donnée par le modèle sur les figures IV-24 à IV-26. Nous avons fait varier d_p dans une gamme légèrement plus large que celle utilisée dans les expériences. Le débit de biomasse est fixé à la charge maximale du réacteur ($3,33 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹) et le temps de passage à $t_{gv} = 0,7$ s, soit $Q_{gv} = 8,5 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹ et $Re_0 = 5200-8000$.

La figure IV-24 montre que, pour une température de paroi T_p donnée, le taux de gazéification est d'autant plus important que la particule est petite. L'effet est inversé pour les liquides sur la figure IV-25. Autrement dit, plus la particule est petite, meilleur est le rendement en liquides de pyrolyse. Sur la figure IV-26, on voit que le taux de production de charbon diminue avec la taille de la particule. Néanmoins, on peut noter que les courbes iso- d_p pour les gaz et les liquides sont assez bien rassemblées en dehors des T_p et d_p extrêmes. Ce qui semble être en accord avec les résultats expérimentaux avec les faibles effets trouvés dans la gamme de granulométrie de particule étudiée. L'effet est légèrement plus net sur les rendements en charbon même si l'on tend vers un palier au-delà des $T_p \leq 1000$ K et $d_p \geq 700 \cdot 10^{-6}$ m. On observe également un palier pour les liquides et les gaz, celui-ci s'établissant d'autant plus vite que la particule est grosse.

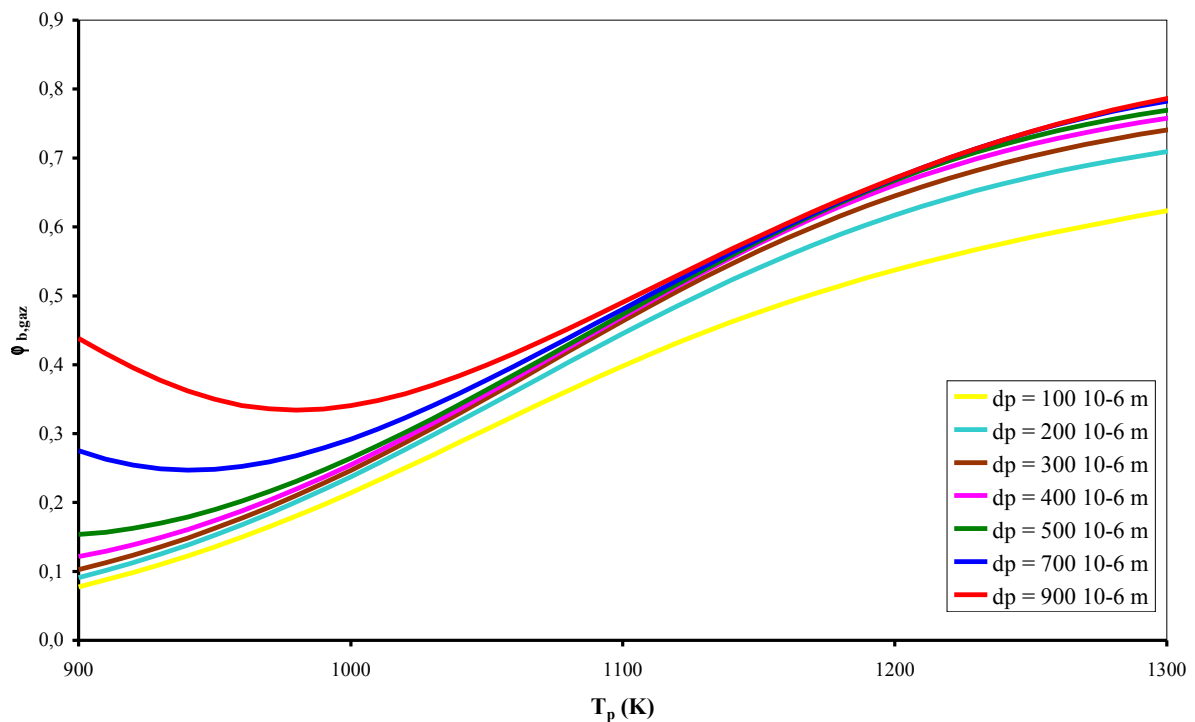


Figure IV-24 : Evolution du rendement relatif en gaz en sortie du réacteur cyclone avec la température de paroi (courbes iso- d_p)
($Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹ ; $t_{gv} = 0,7$ s)

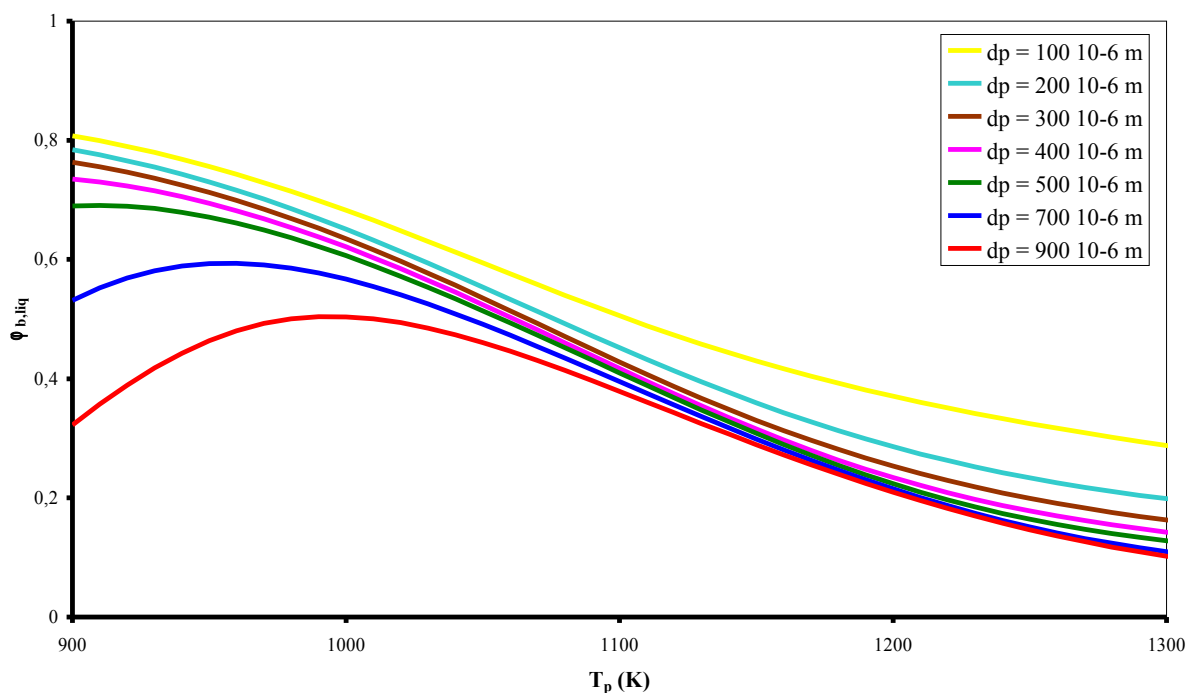


Figure IV-25 : Evolution du rendement relatif en liquides en sortie du réacteur cyclone avec la température de paroi (courbes iso- d_p)
 ($Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$)

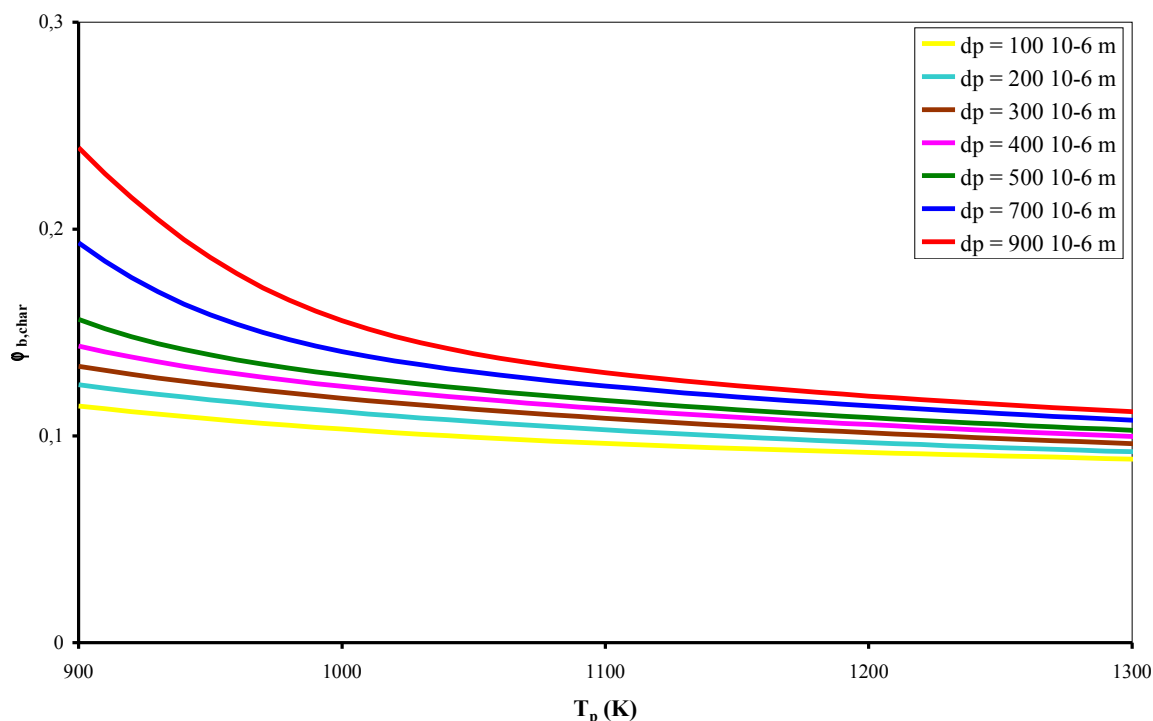


Figure IV-26 : Evolution du rendement relatif en charbon en sortie du réacteur cyclone avec la température de paroi (courbes iso- d_p)
 ($Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$; $t_{gv} = 0,7 \text{ s}$)

Pour $T_p \leq 1000$ K et $d_p \geq 700 \cdot 10^{-6}$ m, on constate également sur la figure IV-24 que les rendements en gaz commencent par diminuer lorsque la température de paroi augmente avant de croître au-delà de 1000 K. Le même effet, mais inversé, est observé sur le figure IV-25 avec les rendements en liquides. Cette différence d'évolution est également ressentie sur la figure IV-26 qui montre un taux de production de charbon très important pour $T_p \leq 1000$ K et $d_p \geq 700 \cdot 10^{-6}$ m. Les allures observées sur les 3 figures pour les $T_p \leq 1000$ K et $d_p \geq 700 \cdot 10^{-6}$ m semble être le résultat d'une conversion incomplète des particules de biomasse qui elle-même est fonction de T_p , Re_0 (ou t_{gv}) et de d_p .

Nous avons alors représenté le taux de conversion des particules de bois X_{bois} en fonction de t_{gv} pour les différentes tailles de particule étudiées et pour deux températures de paroi extrêmes $T_p = 900$ K (figure IV-27) et $T_p = 1200$ K (figure IV-28).

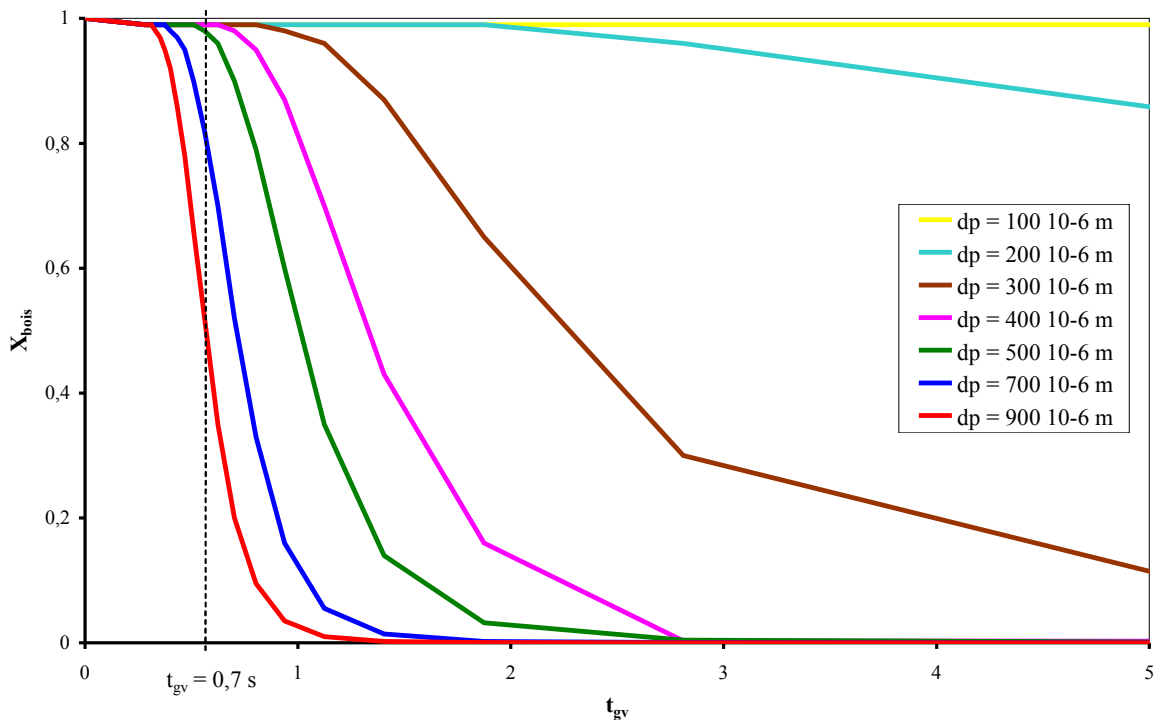


Figure IV-27 : Taux de conversion des particules de bois en fonction du temps de passage des gaz (courbes iso- d_p)
($T_p = 900$ K ; $T_1 = 300$ K ; $Q_{bois} = 3,33 \cdot 10^{-4}$ kg s $^{-1}$)

Sur la figure IV-27, on trouve en toute logique que le taux de conversion des particules est d'autant plus important que la granulométrie de la particule est faible et que le temps de passage des gaz est long. Pour un $t_{gv} = 0,7$ s (pour $T_1 = 300$ K), les particules de $d_p < 500 \cdot 10^{-6}$ m sont complètement converties. On atteint 90 % de conversion pour $d_p = 500 \cdot 10^{-6}$ m contre environ 80 % et 50% respectivement pour $d_p = 700 \cdot 10^{-6}$ m et $d_p = 900 \cdot 10^{-6}$ m. Ce qui témoigne d'une conversion très incomplète des particules de $d_p \geq 500 \cdot 10^{-6}$ m d'où les évolutions observées sur les figures IV-24 à IV-26.

A $T_p = 1200$ K, nous avons élargi la gamme des granulométries des particules (entre $100 \cdot 10^{-6}$ m et $1700 \cdot 10^{-6}$ m). La figure IV-28 montre que toutes les particules de $d_p \leq 1500 \cdot 10^{-6}$ m sont complètement converties à $t_{gv} = 0,7$ s (pour $T_1 = 450$ K). Cependant le calcul du nombre de Biot thermique Bi_T (défini dans l'annexe 19) montre que le gradient thermique au sein de la particule devient important pour $d_p \geq 1000 \cdot 10^{-6}$. Notre hypothèse de réaction des particules en régime chimique n'est donc plus vérifiée dans ces conditions.

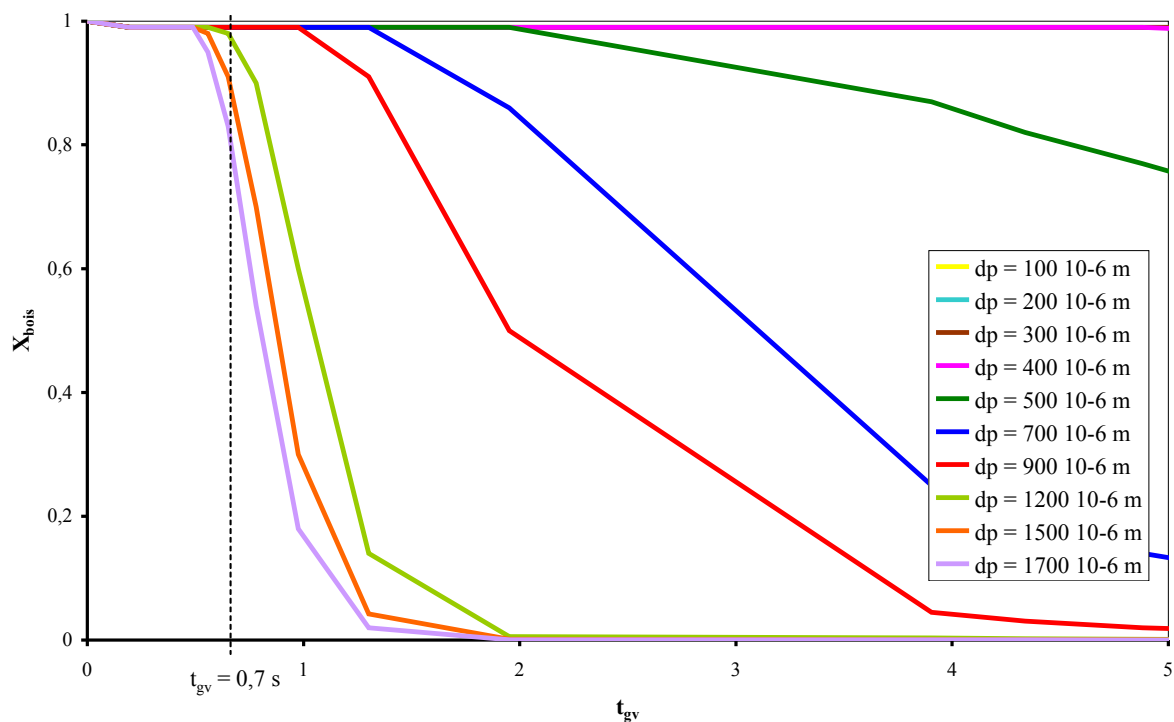


Figure IV-28 : Taux de conversion des particules de bois en fonction du nombre de Reynolds d'entrée (courbes iso- d_p)
 $(T_p = 1200 \text{ K} ; T_1 = 450 \text{ K} ; Q_{\text{bois}} = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1})$

A partir de ces résultats, nous pouvons établir des conditions limites sur le diamètre de la particule dans les scénarios extrêmes de pyrogazéification (relation) et de pyroliquéfaction (relation) en élargissant les domaines des températures de paroi :

$$\text{pyrogazéification : } T_p \geq 1200 \text{ K} \quad d_p \leq 1000 \cdot 10^{-6} \text{ (m)}$$

$$\text{pyroliquéfaction : } T_p \leq 1000 \text{ K} \quad d_p \leq 500 \cdot 10^{-6} \text{ (m)}$$

En combinant les relations et d'une part et et d'autre part, on arrive respectivement aux expressions et .

$$\text{pyrogazéification : } T_p \geq 1200 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} D_c d_p \leq 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ (m}^2\text{)}$$

$$\text{pyroliquéfaction : } T_p \leq 1000 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} D_c d_p \leq 3,25 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^2\text{)}$$

Des expressions comparables (et) ont été établies par Broust à partir des lois de fonctionnement du réacteur cyclone :

$$\text{pyrogazéification : } T_p = 1200 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} \frac{d_p}{D_c} \leq 3 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pyroliquéfaction : } T_p = 900 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} \frac{d_p}{D_c} \leq 8 \cdot 10^{-4}$$

En prenant $D_c = 6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, les relations à donnent respectivement les expressions à .

$$\text{pyrogazéification : } T_p \geq 1200 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} d_p \leq 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ (m)}$$

$$\text{pyroliquéfaction : } T_p \leq 1000 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} d_p \leq 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ (m)}$$

$$\text{pyrogazéification : } T_p = 1200 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} d_p \leq 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ (m)}$$

$$\text{pyroliquéfaction : } T_p = 900 \text{ K} \quad \frac{Q_{\text{bois}}}{Q_{\text{gv}}} d_p \leq 4,8 \cdot 10^{-5}$$

Les expressions établies dans le présent travail (et) sont en accord avec celle de Broust (et) tout en ouvrant une gamme plus large.

Ces expressions peuvent servir à étudier d'autres tailles de cyclone.

IV.5 Conclusion

Une modélisation reprenant de façon complète les lois sur l'hydrodynamique et les transferts thermiques du réacteur cyclone a été réalisée. Le modèle associe également un schéma cinétique à un modèle de décomposition des particules solides et un modèle de craquage des vapeurs de pyrolyse en phase gazeuse.

Le modèle complet de consommation des particules solides a été résolu en régime chimique aussi bien pour les particules de cellulose que celles de bois. Le bilan de matière associé au bilan de chaleur a permis de suivre l'évolution de la particule solide depuis son entrée dans le réacteur jusqu'à sa sortie sous forme de produits de pyrolyse.

Les réactions secondaires de craquage des vapeurs de pyrolyse sont supposées se dérouler successivement dans trois différentes zones hydrodynamiques du réacteur. Ces trois zones ont des volumes et des températures différents et les réactions de craquage peuvent ne pas toujours y être de la même importance.

La résolution du modèle passe par la détermination des cinétiques de craquage des vapeurs en phase gazeuse. Le modèle a été tout d'abord appliqué à la pyrolyse de la cellulose afin de le valider, puis à celle du bois en prenant en compte la distribution granulométrique des particules. L'optimisation de la constante de craquage des vapeurs a porté sur la minimisation d'un critère portant sur la comparaison des rendements obtenus par l'expérience et par le modèle.

Une comparaison des cinétiques obtenues avec les principales recensées dans la littérature montre que nos résultats restent globalement dans le même domaine que la plupart des publications. En particulier, elles sont en très bon accord, aussi bien pour la cellulose que pour le bois, avec les cinétiques déterminées au sein de l'équipe avec un dispositif expérimental complètement différent.

La loi cinétique pour le bois a été déterminée à partir de certaines expériences et a permis de représenter de manière satisfaisante d'autres résultats expérimentaux. Ces résultats permettent donc de valider le modèle de fonctionnement du réacteur cyclone. Il est donc tout à fait envisageable d'utiliser ce modèle pour des calculs d'extrapolation.

Le modèle de fonctionnement du cyclone a été établi pour une taille de réacteur donnée dans des domaines de conditions opératoires bien précises. Toutefois, il semble pouvoir donner des résultats tout à fait cohérents en dehors de ces limites. En effet, des simulations effectuées sur de larges gammes de paramètres opératoires tels que la température de paroi, le débit de biomasse, le débit de gaz vecteur et la taille des particules ont donné des résultats allant dans le même sens que les résultats expérimentaux. Ces simulations ont en particulier permis de définir, pour chacun de ces paramètres, les conditions limites favorables à l'une ou l'autre des deux performances extrêmes du réacteur cyclone : pyrogazéification ou pyroliquéfaction.

Nous avons démontré tout au long de ce travail que le fonctionnement du réacteur est plus ou moins fortement influencé par l'ensemble des paramètres opératoires cités précédemment. D'ailleurs, la quantité d'équations assez complexes qui composent le modèle établi en témoigne. Il a donc semblé intéressant de pouvoir apporter quelques simplifications. En essayant de rassembler ces différents paramètres, nous avons pu aboutir à deux lois (une pour la pyrogazéification et une autre pour la pyroliquéfaction) regroupant donc les débits de

biomasse et de gaz vecteur ainsi que les tailles des particules de biomasse et du réacteur cyclone. Vu le nombre assez important des paramètres, une loi adimensionnelle serait idéal.

Conclusion générale - Perspectives

Le réacteur cyclone est une technologie attrayante pour la valorisation thermo-chimique de la biomasse. Tandis que la pyrolyse rapide est actuellement exclusivement réservée à la production de bio-oils, la production de gaz se fait par gazéification dans des gazogènes. Le cyclone offre la possibilité de réaliser la production maximale de bio-oils (pyroliquéfaction) ou de gaz (pyrogazéification) par pyrolyse rapide. Ces deux performances sont fonction des conditions opératoires. L'effet de la température ayant été prouvé : pyroliquéfaction à faible température de paroi et pyrogazéification pour les plus hautes températures, l'objectif de ce travail était d'étudier les effets des autres paramètres opératoires tels que les débits de gaz vecteur et de biomasse ainsi que la taille des particules.

Les expériences ont été réalisées sur un micro-pilote de laboratoire qui outre le réacteur cyclone qui est le cœur du procédé a été construit de manière à pouvoir récupérer l'ensemble des produits de pyrolyse : gaz et bio-oils mais aussi les résidus solides. L'intérêt de la récupération est lié à la possibilité d'analyser ces produits mais aussi d'établir des bilans de matière. Ces derniers sont un moyen de valider notre protocole expérimental, ce qui a été fait avec des bilans bouclant de manière très satisfaisante. Les bilans élémentaires réalisés confirment ce résultat.

Le bois, la cellulose et la lignine sont les trois types de biomasse utilisés dans les expériences. Pour le bois, nous avons fait varier le temps de passage des gaz (débit de gaz vecteur) sur une large gamme (un facteur 9 entre les valeurs extrêmes). L'intervalle de variation du débit de biomasse est un peu moins large avec un facteur 3,5 entre les valeurs extrêmes. Plusieurs classes de granulométrie de particules ont été étudiées avec des limites théoriques comprises entre $180 \cdot 10^{-6}$ m et $710 \cdot 10^{-6}$ m. Quelques expériences ont été effectuées en présence de vapeur d'eau avec des rapports eau/biomasse différents. La série d'expériences avec la cellulose a été effectuée avec des températures de paroi variant entre 913 K et 1193 K, tout autre paramètre égal par ailleurs. Une autre campagne expérimentale a été menée avec des mélanges de cellulose et de lignine dans différentes proportions.

De forts taux de gazéification peuvent être atteints à basse température de paroi en augmentant le temps de passage des gaz (faible débit de gaz vecteur). Le temps de passage des gaz est directement lié au temps de séjour des vapeurs dans le réacteur et donc à l'avancement des réactions secondaires de craquage thermique. Plus le séjour des vapeurs au sein du réacteur est long, plus leur craquage en gaz permanent est favorisé. Les rendements en produits de pyrolyse sont également sous l'influence de la charge en biomasse. Plus celle-ci est importante, plus on produit de bio-oils. Les particules de biomasse étant plus nombreuses dans le réacteur, le flux de chaleur disponible pour la phase gazeuse est réduit et les réactions de craquage thermique des vapeurs sont moins favorisées. L'influence de la taille des particules sur la distribution des produits de pyrolyse, dans la gamme étudiée, a été moins flagrante. Elle est pratiquement non significative sur les rendements en gaz et très faible sur ceux des liquides. Seul le taux de production de solides semble y être très sensible. Bien que la présence de vapeur d'eau soit favorable à la gazéification, la variation du rapport des débits de vapeur et de bois ne semble avoir aucune influence. Mais ce dernier résultat nécessite confirmation en travaillant sur une gamme de rapport eau/biomasse plus large avec plus d'expériences. Cela permettrait de définir un ratio optimal au-delà duquel, l'ajout de vapeur d'eau ne serait plus opportun. L'effet de la température de paroi sur les rendements en gaz, liquides et solides déjà prouvé dans d'autres études pour le bois, a été confirmé avec la

cellulose. Le taux de gazéification augmente avec la température de paroi, atteignant 83% pour des températures de paroi proche de 1200 K contre 17% de bio-oils. La fraction de liquide produite est de l'ordre de 73% vers 900 K

Avec ces résultats, nous confirmons le caractère multifonctionnel du réacteur cyclone, en ce sens que plusieurs opérations sont réalisées au sein d'une même enceinte : chauffage, réaction, séparation et trempé ou craquage. Il est à noter que dans la plupart des procédés conventionnels de pyrolyse rapide, ces opérations sont effectuées dans des dispositifs différents. Nous confirmons également le caractère multiusage et la grande flexibilité du réacteur cyclone : production maximale de gaz ou de liquides par simple jeu des conditions opératoires. A tous ces avantages s'ajoute la capacité de traitement jugée assez importante en considérant les petites dimensions du réacteur : 1 kg h⁻¹ pour 6 10⁻² m de diamètre, soit un volume de 4,76 10⁻⁴ m³.

Seule la température de la paroi et la taille des particules ont un effet significatif sur les rendements en résidus solides qui atteignent 20 % pour les plus grosses particules de bois à 983 K. Dans les conditions opératoires explorées au cours de cette étude, la cellulose ne produit pas de charbon. Les résidus solides récupérés à la base du réacteur se résume à du composé intermédiaire (CI) et éventuellement à de la cellulose non convertie. Par contre, le bois produit du charbon que l'on retrouve non seulement dans le collecteur de solides, mais aussi sur les parois du réacteur sous certaines conditions (surtout à basse température de paroi). Ce problème d'encrassement restreint fortement le fonctionnement du réacteur cyclone à basses températures de paroi et donc en situation de pyroliquéfaction. Le mécanisme de formation de ce dépôt serait-il lié aux transferts de chaleur paroi/solides ou alors à un phénomène purement chimique ?

Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé des expériences avec des mélanges cellulose + lignine dans différentes proportions. Malheureusement, ces expériences ont juste réussi à prouver que le charbon produit par le bois provenait bien de la lignine (et éventuellement de l'hémicellulose). La principale limite à cette série d'expériences a été l'impossibilité de séparer le mélange charbon-CI-cellulose-lignine récupéré dans le collecteur de résidus solides. De ce fait il n'a pas été possible d'apprécier l'effet de la proportion des deux constituants dans le mélange. Il serait intéressant de réussir à séparer ces différents produits pour aider à une meilleure compréhension de ce dépôt de charbon et surtout à trouver des solutions pour son élimination. D'autres actions ont été menées dans ce sens, en l'occurrence, un moyen abrasif a été utilisé pour éliminer ce dépôt. Des essais de pyrolyse de mélange de sable et bois n'ont guère été concluants. Par contre, un balayage préalable de la surface du réacteur avec du sable, suivi d'une pyrolyse rapide classique a semblé diminuer la fraction de charbon déposée sur les parois. Ceci permet d'avancer que ce dépôt est lié au contact plus ou moins direct entre la paroi et la particule en réaction et notamment à la présence des produits liquides de la réaction. Les solutions envisagées pour éviter ce dépôt doivent donc être en rapport avec l'action de la paroi du cyclone. Nous préconisons entre autres, de reprendre les essais avec le sable en chauffant ce dernier avant l'entrée dans le réacteur. Il pourrait ainsi servir de fluide caloporteur et apporter la chaleur nécessaire à la réaction de pyrolyse. En évitant ainsi la réaction de pyrolyse de la particule par contact plus ou moins direct avec la paroi, on pourrait passer outre ce dépôt de charbon. Toutefois cette solution nécessiterait d'apporter de grandes modifications sur le montage expérimental actuel : un dispositif de recyclage et de chauffage du sable, un collecteur de solides plus grand...

Les gaz et liquides récupérés au cours de ces expériences ont été analysés avec comme objectif de déterminer leurs propriétés et leur potentiel pour une utilisation future.

Les analyses par chromatographie ont permis d'accéder à la composition chimique des gaz produits. Ils contiennent de fortes proportions en CO et H₂ (jusqu'à plus de 85%), et sont également riches en hydrocarbures légers notamment en CH₄. Cette dernière composition leur confère des qualités particulièrement intéressantes pour une valorisation énergétique avec un PCS variant de 14,5 à 25,3 MJ Nm⁻³ pour le bois et de 15,4 à 23,7 MJ Nm⁻³ pour la cellulose. Ce PCS est d'autant plus important que la fraction d'hydrocarbures dans les gaz est élevée. On note également que les gaz produits à faible température de paroi ont meilleur PCS. Ce qui fait apparaître une contradiction entre les conditions de production et les qualités requises pour les gaz. Il semble donc nécessaire de trouver un optimum entre les conditions opératoires et la qualité des gaz lorsque ceux-ci sont destinés à une valorisation énergétique. Les gaz issus de la pyrolyse de bois ou de cellulose ont des rapports volumiques H₂/CO assez faibles avec un maximum de 0,45. Ce rapport atteint 1,3 avec la lignine : un bois riche en lignine serait donc préférable pour une valorisation chimique. Toutefois, une telle valorisation (synthèse de méthanol ou Fischer-Tropsch) est également envisageable pour les autres types de biomasse après correction de ces rapports H₂/CO. On peut noter que les gaz produits ici par pyrolyse rapide contiennent des fractions de CO₂ plus faibles que celles généralement obtenues dans les gazogènes classiques avec la gazéification lente à l'air ou à l'O₂. Le PCS des gaz est également bien meilleur de même que la productivité en raison de la rapidité de la réaction de pyrolyse.

Des analyses plus variées ont été effectuées sur les bio-oils. L'objectif principal étant leur caractérisation physico-chimique et chimique. La teneur en eau, le taux de particules solides et de cendres, la viscosité, la densité, le pH et les analyses élémentaires ont ainsi été mesurés sur les trois fractions d'huiles collectées (condensats lourds et légers, aérosols). La plupart des propriétés physico-chimiques des bio-oils produits dans le cyclone sont semblables à ceux obtenues dans d'autres réacteurs de pyrolyse rapide plus conventionnels. Cependant, la comparaison directe est difficile en raison des comportements très différents de nos fractions d'huiles : par exemple les huiles lourdes ont une teneur en eau et une composition élémentaire en CHON semblable à celles des aérosols alors que la teneur en eau dans les huiles légères est beaucoup plus élevée. Cependant les huiles lourdes contiennent 2 fois plus de particules solides que les aérosols tandis que les huiles légères n'en contiennent pas du tout. Ces résultats montrent que les qualités des bio-oils peuvent fortement dépendre du procédé de condensation en vue de leur récupération. Une comparaison plus exhaustive aurait pu être réalisée si l'on avait utilisé des systèmes de condensation plus habituels semblables à ceux utilisés dans des procédés conventionnels de pyrolyse rapide et qui auraient permis de récupérer des fractions homogènes représentatives de la totalité des huiles produites. La stabilité des huiles a été étudiée sur la base des changements de propriétés physico-chimiques et chimiques entre une huile fraîchement produite et une huile stockée (6 mois à 278 K). Le stockage n'induit pas de variation significative du taux de particules solides ni du pH. Par contre, la viscosité, la teneur en eau et la densité subissent une légère augmentation. Ces observations peuvent être expliquées par des réactions de condensation et/ou de polymérisation. Le stockage induit une augmentation significative des fractions en O. Ces résultats et ceux obtenus avec les analyses qualitatives de GC/MS ont montré que les aérosols (et probablement les huiles légères) sont plus stables au stockage que les huiles lourdes. Cependant, ces aérosols sont difficiles à collecter et, comme les huiles lourdes, ils ont une viscosité élevée qui ne facilite pas leur transport. Les huiles légères qui seraient plus aisément transportables ont une teneur en eau et une fraction en O élevées d'où un pouvoir calorifique plus faible. Les bio-oils obtenus dans des conditions de haute température de paroi contiennent moins de O mais les rendements sont faibles. Comme pour le gaz, tout ceci

montre que les conditions d'obtention des différentes fractions d'huiles sont souvent contradictoires avec leurs propriétés requises. Il serait donc nécessaire de trouver un optimum parmi toutes ces situations.

Nous avons développé un modèle global de fonctionnement du réacteur cyclone en l'appliquant successivement à la cellulose et au bois. Ce modèle intègre un schéma cinétique de la pyrolyse rapide, un modèle de décomposition de la particule et un modèle de craquage des vapeurs. Il est établi en tenant compte de l'hydrodynamique entière du réacteur cyclone ainsi que des lois de transferts de chaleur paroi-gaz et paroi-solides.

Le modèle de consommation des particules a été écrit afin de représenter les réactions intraparticulaires qui se résument à la décomposition de la biomasse (cellulose ou bois) en CI suivie de la dégradation de cette dernière en charbon et en vapeurs (qui s'échappent librement de la particule). Cette consommation des particules est supposée s'effectuer selon un régime chimique. Avec cette hypothèse et en tenant compte de la distribution granulométrique des particules, le modèle prédit de manière correcte nos résultats expérimentaux notamment le taux de conversion des particules de cellulose. Cependant, les calculs de vérification de la validité de l'hypothèse du régime chimique ont montré qu'au-delà des granulométries de particules utilisées dans ce travail, ce régime de consommation de la particule n'est plus valide. On se situerait plutôt dans un régime intermédiaire entre le chimique et l'ablatif voire même ablatif. Sachant qu'en cas d'extrapolation à des tailles de cyclones plus grand, la taille des particules serait également augmentée, le régime chimique ne serait plus vérifié et le modèle de consommation de la particule devrait être écrit selon un régime ablatif.

Outre les réactions intraparticulaires, la réaction de pyrolyse rapide de la biomasse inclut des réactions secondaires de craquage des vapeurs en gaz. Ce craquage des vapeurs de pyrolyse a été modélisé en supposant une réaction unique et globale donnant des gaz. La modélisation passe par une détermination de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse. Cette détermination s'est faite par optimisation avec les résultats expérimentaux, nous avons ainsi obtenu deux lois cinétiques : une pour la cellulose et une autre pour le bois. Ces cinétiques se situent dans le domaine des nombreuses lois publiées dans la littérature. Elles sont notamment en très bon accord avec celles déterminées au sein de l'équipe avec un dispositif expérimental complètement différent et dont les qualités pour la détermination de cinétiques de réactions sont unanimement reconnues. Le modèle de fonctionnement du réacteur cyclone est ainsi validé.

La cinétique optimisée pour le bois avec une série d'expériences donnée a permis de prédire de manière très satisfaisante d'autres séries d'expériences. On a ainsi pu vérifier la sensibilité du modèle aux conditions opératoires à savoir le temps de passage des gaz (lié au temps de séjour des vapeurs au sein du réacteur qui peut déterminer l'importance des réactions de craquage), la charge en biomasse et la taille des particules.

Le craquage est supposé se dérouler successivement dans trois zones du réacteur différenciées par leur hydrodynamique. Les résultats du modèle montrent que l'essentiel du craquage des vapeurs se fait au niveau de la couche limite proche et à la température des parois. Notons que cette importance relative des réactions secondaires de production de gaz est fortement liée, non seulement à la température du milieu, mais aussi à la définition de l'épaisseur de la couche limite. Plus son volume est élevé, plus les réactions de craquage y sont importantes. Dans ce travail nous avons défini cette épaisseur en tenant compte de l'hydrodynamique du gaz, ce qui nous donne un volume plus grand que dans le cas où l'épaisseur est définie par rapport au diamètre des particules de biomasse comme cela a été fait dans d'autres travaux, ce qui peut expliquer que ces travaux concluaient que les réactions de craquage se déroulaient en majorité dans la part agitée du réacteur cyclone. Néanmoins

notre étude montre qu'une part non négligeable de ces réactions se fait effectivement dans la zone agitée du cyclone et qu'on ne peut pas négliger la part du craquage dans la zone piston du gaz vecteur. Ces résultats sont liés à la température de chaque phase hydrodynamique. Elle est beaucoup trop faible dans la majeure partie de la part piston pour autoriser un craquage important des vapeurs par comparaison avec la couche limite au voisinage des parois. Elle est assez haute dans la part agitée pour permettre que ces réactions aient lieu, mais pas aussi élevée que celle de la couche limite.

Ce modèle, uniquement validé pour un cyclone de $6 \cdot 10^{-2}$ m de diamètre, peut néanmoins servir de base à des calculs d'extrapolation à des tailles de réacteur beaucoup plus grandes. Nous avons pu établir deux lois, une en situation de pyrogazéification et une autre en pyroliquéfaction, regroupant les différents paramètres opératoires influençant les performances du réacteur. Ces lois établies dans une première approche très simpliste nécessiteraient d'être améliorées et validées afin de pouvoir satisfaire à la suite logique de ce travail : le développement d'une installation à plus grande échelle. Ce développement devra aussi passer par des études technico-économique et d'optimisation qui aideraient à la définition des conditions optimales réelles de mise en œuvre de la réaction de pyrolyse rapide de la biomasse en réacteur cyclone pour des exigences de production, de cout et de profit données. Il serait également tout à fait intéressant de chercher à optimiser les conditions opératoires pour la production de bio-oils ou de gaz avec les spécifications requises pour telle ou telle application.

NOMENCLATURE

A_i	symbole d'un composé gazeux
B_{bois}	bilan de matière pour les expériences avec le bois sans vapeur d'eau
$B_{\text{bois,vap}}$	bilan de matière pour les expériences avec le bois sous vapeur d'eau
B_{cell}	bilan de matière pour les expériences avec la cellulose
$B_{\text{CL},i}$	paramètre de calcul (s^{-1})
$C_{\text{vap,AG}}$	concentration en vapeurs dans le réacteur AG à la température T_{AG} (kg m^{-3})
$C_{\text{vap,CL},i}$	concentration en vapeurs dans la cellule CL_i à la température T_{CL} (kg m^{-3})
$C_{\text{vap,PG},i}$	concentration en vapeurs dans la cellule PG_i à la température $T_{\text{PG},i}$ (kg m^{-3})
$C_{p\text{bois}}$	capacité calorifique massique du bois ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
$C_{p\text{cell}}$	capacité calorifique massique de la cellulose ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
$C_{p\text{CI}}$	capacité calorifique massique du composé intermédiaire ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
$C_{p\text{gv}}$	capacité calorifique massique du gaz vecteur ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)
d_{H}	diamètre hydraulique du réacteur cyclone (m)
d_{p}	diamètre des particules (m)
$d_{\text{p},i}$	diamètre moyen théorique des particules de la classe granulométrique i (m)
$d_{\text{p},s}$	diamètre moyen de Sauter (m)
d_0	diamètre hydraulique de la section rectangulaire d'entrée (m)
D_c	diamètre du cyclone (m)
E_{a_i}	énergie d'activation de la réaction i (J mol^{-1})
f_i^{N}	fréquence relative en nombre des particules de la classe granulométrique i
$f_{\text{p},c}^{\text{N}}$	fréquence relative cumulée des particules des différentes classes granulométriques i
$f_{\text{x},m}$	fraction massique du gaz x
$f_{\text{x},v}$	fraction volumique du gaz x
G	fonction de transfert de la DTS de l'ensemble de la phase gazeuse
h_{ech}	coefficient de transfert thermique particule-paroi rapporté à l'unité de surface du cyclone ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
h_{p}	coefficient de transfert thermique élémentaire particule-paroi ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
h_{pG}	coefficient de transfert thermique élémentaire gaz-paroi dans la zone piston du gaz vecteur ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
H	enthalpie (J kg^{-1})
H_{biom}	enthalpie massique de la biomasse (J kg^{-1})
H_{bois}	enthalpie massique partielle du bois (J kg^{-1})
H_{cell}	enthalpie massique partielle de la cellulose (J kg^{-1})
H_{char}	enthalpie massique partielle du charbon (J kg^{-1})
H_{CI}	enthalpie massique partielle du CI (J kg^{-1})
$\cdot H_e$	flux d'enthalpie entrant ($\text{J kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
H_s	flux d'enthalpie sortant ($\text{J kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
H_{vap}	enthalpie massique partielle des vapeurs (J kg^{-1})
H_i^0	enthalpie massique partielle de i à température ambiante (J kg^{-1})
J_{bois}	critère d'optimisation pour le bois
J_{cell}	critère d'optimisation pour la cellulose
k_i	constante de vitesse de la réaction i (s^{-1})
k_{0i}	facteur pré-exponentiel (s^{-1})
$k_{4,\text{bois}}$	constante de vitesse de la réaction 4 pour le bois (s^{-1})
$k_{4,\text{cell}}$	constante de vitesse de la réaction 4 pour la cellulose (s^{-1})
m_{AER}	masse d'aérosols produits (kg)

m_{biom}	masse de biomasse (kg)
m_{bois}	masse brute de bois introduit dans le cyclone (kg)
m_{cell}	masse brute de cellulose convertie (kg)
m_{CI}	masse de composé intermédiaire (CI) produit ; masse de CI récupéré dans le collecteur pour la cellulose (kg)
m_{CLE}	masse de condensats légers produits (kg)
m_{CLO}	masse de condensats lourds produits (kg)
m_{coll}	masse de résidus solides récupérés dans le collecteur (kg)
m_f	masse finale (kg)
m_{gaz}	masse de gaz produit (kg)
$m_{\text{gaz,inj}}$	masse totale de gaz injecté pour une analyse chromatographique (kg)
m_{liq}	masse de liquide produit (kg)
$m_{\text{N2,inj}}$	masse d'azote injecté pour une analyse chromatographique (kg)
m_{paroi}	masse de charbon collé sur la paroi (kg)
m_{sol}	masse totale de résidus solides (kg)
m_{vap}	masse totale de vapeur d'eau condensée introduite durant le temps t_{vap} (kg)
$m_{x,\text{inj}}$	masse de gaz x injecté pour une analyse chromatographique (kg)
m_0	masse initiale (à $t = 0$) (kg)
M_{aeros}	masse d'aérosols produits (kg)
M_{gaz}	masse molaire moyenne des gaz produits (kg mol^{-1})
M_{vap}	masse molaire des vapeurs (kg mol^{-1})
M_x	masse molaire d'un gaz x (kg mol^{-1})
n_{CL}	nombre de cellule élémentaire i dans le réacteur CL
n_{PG}	nombre de cellule élémentaire i dans le réacteur PG
N_i	nombre de particules dans la classe granulométrique i
N_T	nombre d'unités de transfert
P_{biom}	puissance nécessaire au chauffage et à la réaction de la biomasse (W)
P_{gv}	puissance nécessaire au chauffage du gaz vecteur (W)
P_{H2O}	puissance nécessaire à la vaporisation et au surchauffage de l'eau contenue dans la biomasse (W)
P_{max}	puissance de chauffage maximale disponible au four à induction (W)
P_{ray}	puissance perdue réacteur cyclone par rayonnement (W)
PCI	pouvoir calorifique inférieur (J kg^{-1})
PCI_{net}	pouvoir calorifique inférieur net (J kg^{-1})
PCS	pouvoir calorifique supérieur (J kg^{-1})
Q_{AG}	débit massique total de gaz et de vapeurs en sortie du réacteur AG (kg s^{-1})
Q_{biom}	débit massique de biomasse (kg s^{-1})
$Q_{\text{biom,max}}$	capacité de traitement maximum du réacteur cyclone (kg s^{-1})
Q_{bois}	débit de bois (kg s^{-1})
Q_{bout}	contrainte de débit massique de gaz vecteur liée à la consommation d'une bouteille de gaz (kg s^{-1})
$Q_{\text{char,S}}$	débit massique total de charbon en sortie du cyclone (kg)
Q_{cell}	débit massique de cellulose (kg s^{-1})
$Q_{\text{cell,c}}$	débit massique de cellulose convertie (kg s^{-1})
Q_{CI}	débit massique total de CI produit (kg)
$Q_{\text{CI,i}}$	débit massique élémentaire de CI consommé entre t_i et t_i+dt_i dans le réacteur PS (kg s^{-1})
$Q_{\text{CI,S}}$	débit massique total de CI en sortie du cyclone (kg)
Q_{deriv}	débit massique de gaz dans la dérivation (kg s^{-1})
Q_{gaz}	débit de production de gaz sur l'ensemble de l'expérience (kg s^{-1})

$Q_{\text{gaz,AG}}$	débit massique de gaz en sortie du réacteur AG (kg s^{-1})
$Q_{\text{gaz,CL}}$	débit massique de gaz en sortie du réacteur CL (kg s^{-1})
$Q_{\text{gaz,CL},i}$	débit massique élémentaire de gaz en sortie d'une cellule CL_i (kg s^{-1})
$Q_{\text{gaz,PG}}$	débit massique de vapeurs en sortie du réacteur PG (kg s^{-1})
$Q_{\text{gaz,PG},i}$	débit massique élémentaire de gaz en sortie d'une cellule PG_i (kg s^{-1})
$Q_{\text{gaz,PG},i-1}$	débit massique élémentaire de gaz en entrée dans une cellule PG_i (kg s^{-1})
$Q_{\text{gaz,S}}$	débit massique de gaz en sortie du cyclone (kg s^{-1})
Q_{gv}	débit massique de gaz vecteur (kg s^{-1})
Q_{N_2}	débit massique d'azote (kg s^{-1})
Q_{PG}	débit massique total de gaz et de vapeurs en sortie du réacteur PG (kg s^{-1})
Q_{pneum}	contrainte de débit massique de gaz vecteur liée au transport pneumatique (kg s^{-1})
Q_{S}	débit massique total de gaz et de vapeurs en sortie du cyclone (kg s^{-1})
Q_{sol}	débit massique de particules solides (kg s^{-1})
Q_{vap}	débit massique de vapeur d'eau sur l'ensemble de l'expérience (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,AG}}$	débit massique de vapeurs en sortie du réacteur AG (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,CL}}$	débit massique de vapeurs en sortie du réacteur CL (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,CL},i}$	débit massique élémentaire de vapeurs en sortie d'une cellule CL_i (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,CL,PG}}$	débit massique de vapeurs en sortie du réacteur CL au voisinage du réacteur PG (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,PG}}$	débit massique de vapeurs en sortie du réacteur PG (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,PG},i}$	débit massique élémentaire de vapeurs en sortie d'une cellule PG_i (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,PG},i-1}$	débit massique élémentaire de vapeurs en entrée dans une cellule PG_i (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,PS}}$	débit massique de vapeurs en sortie du réacteur PS (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,PS},i}$	débit massique élémentaire de vapeurs en entrée dans une cellule CL_i (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,PS,PG}}$	débit massique de vapeurs en sortie du réacteur PS au voisinage du réacteur PG (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,S}}$	débit massique de vapeurs en sortie du cyclone (kg s^{-1})
$Q_{\text{v,gaz,AG}}$	débit volumique TPN de gaz en sortie du réacteur AG ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,gaz,CL}}$	débit volumique TPN de gaz en sortie du réacteur CL ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,gaz,CL},i}$	débit volumique TPN élémentaire de gaz en sortie d'une cellule CL_i ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,gaz,PG},i}$	débit volumique TPN élémentaire de gaz en sortie d'une cellule PG_i ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,gv}}$	débit volumique TPN de gaz vecteur ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,vap,AG}}$	débit volumique TPN de vapeurs en sortie du réacteur AG ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,vap,CL},i}$	débit volumique TPN élémentaire de vapeurs en sortie d'une cellule CL_i ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,vap,PG},i}$	débit volumique TPN élémentaire de vapeurs en sortie d'une cellule PG_i ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,vap,PS},i}$	débit volumique TPN élémentaire de vapeurs en entrée dans une cellule CL_i ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
r_i	vitesse de la réaction i (kg s^{-1})
R	constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
S_p	demi surface de la particule (m^2)
S_c	surface latérale intérieure du cyclone (m^2)
S_{cone}	surface intérieure de la partie conique du cyclone (m^2)
S_{PG}	surface de la part piston du gaz vecteur (réacteur PG) (m^2)
$S_{\text{PG},i}$	surface de la part piston du gaz vecteur située entre l'entrée de PG et la cellule i (m^2)

t	temps (s)
t_0	instant d'entrée d'une particule de biomasse dans le cyclone (s)
$t_{\text{biom},0}$	instant de début d'alimentation en biomasse (s)
$t_{\text{biom},f}$	instant de fin d'alimentation en biomasse (s)
t_{ch}	temps de chauffage d'une particule de la température ambiante à T_R dans l'hypothèse d'un modèle de consommation à température constante (s)
t_{exp}	durée d'une expérience (s)
t_{gv}	temps de passage du gaz vecteur dans le réacteur (s)
t_i	temps de séjour d'une particule entre son entrée dans le cyclone et le point i (s)
t_{i+1}	temps de séjour d'une particule entre son entrée dans le cyclone et le point $i+1$ (s)
t_r	temps de réaction d'une particule de biomasse à T_R (s)
t_s	temps de séjour moyen du solide dans le réacteur cyclone (s)
$t_{s,PG}$	temps de séjour moyen du solide dans le réacteur PG (s)
t_{vap}	durée de l'alimentation en vapeur $t_{\text{vap}} = t_{\text{vap},f} - t_{\text{vap},0}$ (s)
$t_{\text{vap},0}$	instant de début d'alimentation en vapeur (s)
$t_{\text{vap},f}$	instant de fin d'alimentation en vapeur (s)
t_{∞}	temps de chute libre d'une particule (s)
T	température (K)
T_1	température du gaz vecteur mesurée à l'entrée du cyclone (K)
T_2	température du gaz vecteur mesurée à la sortie du cyclone (K)
T_{AG}	température du réacteur AG (K)
T_{CL}	température du réacteur CL $T_{CL} = T_p$ (K)
T_p	température de paroi du cyclone (K)
$T_{PG,i}$	température de la cellule PG_i (K)
T_R	température de réaction = 740 (K)
T_{ref}	température de référence = 273 (K)
T^0	température ambiante (K)
u	vitesse des particules solides (m s^{-1})
u_t	vitesse terminale de chute d'une particule (m s^{-1})
V_{AG}	volume du réacteur AG (m^3)
V_c	volume du cyclone (m^3)
V_{CL}	volume total du réacteur CL (m^3)
$V_{CL,i}$	volume d'une cellule élémentaire CL_i (m^3)
$V_{\text{gaz},\text{inj}}$	volume total de gaz injecté pour une analyse chromatographique (m^3)
V_m	volume molaire TPN d'un gaz parfait = $22,4 \cdot 10^{-3}$ ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
$V_{N_2,\text{inj}}$	volume d'azote injecté pour une analyse chromatographique (m^3)
V_{PG}	volume du réacteur PG (m^3)
$V_{PG,i}$	volume d'une cellule élémentaire PG_i (m^3)
V_{seringue}	volume total de gaz injecté pour une analyse chromatographique (m^3)
$V_{x,\text{inj}}$	volume total de gaz x injecté pour une analyse chromatographique (m^3)
X_{char}	fraction massique en charbon dans les résidus solides
X_{bois}	taux de conversion expérimental des particules de bois
$X_{\text{bois}+CI}$	taux de conversion expérimental du mélange bois + CI
X_{gaz}	fraction massique de gaz total produit (par rapport à la masse d'azote)
$X_{\text{cell},\text{vap},\text{exp}}$	taux de conversion expérimental des particules de cellulose
$X_{\text{cell},S}$	taux de conversion théorique des particules de cellulose
$X_{\text{vap},AG}$	taux de conversion des vapeurs en sortie du réacteur AG
$X_{\text{vap},CL}$	taux de conversion des vapeurs en sortie du réacteur CL

$X_{\text{vap},\text{CL},i}$	taux de conversion des vapeurs en sortie de la cellule élémentaire CL_i
$X_{\text{vap},\text{PG}}$	taux de conversion des vapeurs en sortie du réacteur PG
$X_{\text{vap},\text{S}}$	taux de conversion des vapeurs en sortie du réacteur cyclone
$Y_{\text{b, coll}}$	rendement opératoire en résidus solides récupérés dans le collecteur pour le bois
$Y_{\text{b, gaz}}$	rendement opératoire en gaz pour le bois
$Y_{\text{b, liq}}$	rendement opératoire total en liquide pour le bois
$Y_{\text{b, sol}}$	rendement opératoire en résidus solides pour le bois
$Y_{\text{b, char, mod}}$	rendement opératoire théorique en charbon pour le bois
$Y_{\text{b, gaz, mod}}$	rendement opératoire théorique en gaz pour le bois
$Y_{\text{b, liq, mod}}$	rendement opératoire théorique en liquide pour le bois
Z_i	distance parcourue par une particule entre $t = 0$ et $t = t_i$ (m)
Z_{i+1}	distance parcourue par une particule entre $t = 0$ et $t = t_{i+1}$ (m)

Nombres adimensionnels

Bi_T	nombre de Biot thermique
Da^*	nombre de Damköhler
Nu_H	nombre de Nusselt calculé sur d_H
Nu_{HP}	nombre de Nusselt calculé sur d_H dans la part piston du gaz
Nu_0	nombre de Nusselt calculé dans les conditions d'entrée et sur d_0
Nu_{0F}	nombre de Nusselt d'entrée calculé dans la méthode des filets en parallèle
Pr	nombre de Prandtl
Re_H	nombre de Reynolds calculé sur d_H
Re_0	nombre de Reynolds calculé dans les conditions d'entrée et sur d_0
$Re_{0, \text{bout}}$	contrainte liée à la consommation d'une bouteille de gaz
$Re_{0, \text{pneum}}$	contrainte liée au transport pneumatique

Lettres grecques

α	fraction volumique du débit entrant dans la zone agitée
β	fraction volumique de la zone piston
$\chi_{\text{v, gaz}}$	fraction volumique de gaz produit
δ_t	épaisseur de la couche limite thermique (m)
ΔH_i	enthalpie de la réaction i (J kg^{-1})
Δv	augmentation du nombre de moles (mol)
Δt	intervalle de temps de séjour élémentaire = $t_{i+1} - t_i$ (s)
ΔT_{gv}	augmentation de température du gaz vecteur (K)
Δz	distance parcourue par une particule durant le temps $\Delta t = z_{i+1} - z_i$ (m)
ε	émissivité du matériau du réacteur cyclone
Φ_p	flux de chaleur échangé par la particule (W)
λ_{gv}	conductivité thermique du gaz vecteur ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$\varphi_{\text{b, x}}$	rendement relatif en produit x pour le bois
$\varphi_{\text{c, CI}}$	rendement relatif en résidus solides pour la cellulose
$\varphi_{\text{c, gaz}}$	rendement relatif en gaz pour la cellulose

$\Phi_{c,liq}$	rendement relatif total en liquide pour la cellulose
$\Phi_{c,CI,mod}$	rendement relatif théorique en CI pour la cellulose
$\Phi_{c,gaz,mod}$	rendement relatif théorique en gaz pour la cellulose
$\Phi_{c,liq,mod}$	rendement relatif théorique en liquide pour la cellulose
$\mu_{gv,0}$	viscosité dynamique du gaz vecteur à la température d'entrée du gaz (Pa s)
v_i	fraction molaire du composé gazeux A
θ_{cell}	humidité résiduelle de la cellulose
θ_{bois}	humidité résiduelle du bois
ρ_{bois}	masse volumique réelle de la biomasse (kg m ⁻³)
ρ_{cell}	masse volumique réelle de la cellulose (kg m ⁻³)
ρ_{CI}	masse volumique du composé intermédiaire CI (kg m ⁻³)
ρ_{char}	masse volumique du charbon (kg m ⁻³)
ρ_p	masse volumique globale de la particule en décomposition (kg m ⁻³)
Ω	section du réacteur PS (m ²)
ξ_i	avancement de la réaction i
$\xi_{i,s}$	avancement final de la réaction i

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Sommaire des Annexes

ICHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
I.1 La biomasse.....	17
I.1.1 Qu'est ce que la biomasse ?.....	17
I.1.2 Le bois.....	18
I.1.2.1 Origine du bois.....	18
I.1.2.2 Composition chimique du bois.....	18
I.1.2.2.1 L'eau dans le bois.....	18
I.1.2.2.2 Composition élémentaire du bois.....	19
I.1.2.2.3 Les constituants organiques du bois.....	19
I.1.2.3 Caractéristiques physiques du bois	21
I.1.2.3.1 La densité.....	21
I.1.2.3.2 La conductivité thermique.....	22
I.1.2.3.3 Le pouvoir calorifique.....	22
I.2 Valorisation de la biomasse.....	22
I.2.1 Les voies humides de valorisation de la biomasse.....	23
I.2.1.1 La voie biologique ou méthanisation	23
I.2.1.2 La voie enzymatique ou fermentation alcoolique.....	23
I.2.1.3 La voie chimique ou transestérification.....	24
I.2.2 Conversion thermique de la biomasse : les voies sèches.....	24
I.2.2.1 La combustion.....	25
I.2.2.2 La gazéification.....	26
I.2.2.2.1 Principes.....	26
I.2.2.2.2 Technologies et réacteurs.....	26
I.2.2.2.3 Nature, qualité et utilisations des gaz (tableau I-4).....	27
I.2.2.3 La pyrolyse.....	29
I.2.2.3.1 La pyrolyse lente.....	29
I.2.2.3.2 La pyrolyse rapide.....	30
I.2.2.3.3 Les huiles de pyrolyse rapide ou bio-oils.....	32
I.3 Pyrolyse de la biomasse - Mécanismes fondamentaux.....	38
I.3.1 Introduction.....	38
I.3.2 Modèles cinétiques de la pyrolyse de la biomasse.....	39
I.3.2.1 La cellulose.....	39
I.3.2.2 La biomasse.....	42
I.3.2.3 Analyse critique des différents modèles cinétiques de pyrolyse.....	44
I.3.2.4 Proposition d'un modèle général.....	45
I.3.2.5 Constantes cinétiques et enthalpies de réaction.....	46
I.3.2.5.1 Paramètres cinétiques.....	46
I.3.2.5.2 Enthalpies de réaction.....	49
I.4 Le réacteur cyclone.....	50
I.4.1 Le cyclone séparateur - principes.....	50
I.4.2 Le cyclone réacteur	52
I.4.2.1 Propriétés du cyclone réacteur.....	52
I.4.2.1.1 Hydrodynamique.....	52
I.4.2.1.2 Transferts de chaleur et matière.....	52
I.4.2.2 Applications possibles pour le cyclone réacteur.....	53
I.4.3 Pyrolyse rapide de la biomasse en réacteur cyclone.....	53
I.5 But de l'étude.....	55

II CHAPITRE II :	56
II.1 La biomasse	57
II.1.1 Types de biomasse utilisée	57
II.1.1.1 Le bois	57
II.1.1.2 La cellulose	57
II.1.1.3 La lignine	58
II.1.2 Classes et distributions granulométriques	58
II.1.3 Humidité des biomasses utilisées	60
II.2 Montage expérimental	62
II.2.1 Principe général	62
II.2.2 Le réacteur cyclone	63
II.2.2.1 Méthode de chauffage	63
II.2.2.2 Dimensionnement	63
II.2.2.3 Description du réacteur cyclone	65
II.2.3 Alimentation du réacteur cyclone	67
II.2.3.1 Alimentation en biomasse	67
II.2.3.2 Alimentation en gaz vecteur	68
II.2.3.2.1 L'azote	68
II.2.3.2.2 La vapeur d'eau	68
II.2.4 Récupération et piégeage des produits de pyrolyse	70
II.2.4.1 Collecte des résidus solides	70
II.2.4.2 Condensation des vapeurs lourdes	71
II.2.4.3 Filtration des aérosols	71
II.2.4.4 Condensation des vapeurs légères	72
II.2.4.5 Echantillonnage des gaz	72
II.2.5 Mesure et acquisition des données	72
II.2.5.1 Les températures	73
II.2.5.2 La pression	73
II.2.6 Techniques d'analyse des produits de pyrolyse	75
II.2.6.1 Analyse des résidus solides	75
II.2.6.2 Analyse des gaz par chromatographie	75
II.2.6.2.1 Procédure d'analyse	76
II.2.6.2.2 Etalonnage des gaz	76
II.2.6.2.3 Détermination de la masse de gaz produit	76
II.2.6.3 Analyse des liquides	77
II.2.6.3.1 La teneur en eau	78
II.2.6.3.2 La viscosité	78
II.2.6.3.3 La densité	78
II.2.6.3.4 Le pH	78
II.2.6.3.5 Analyses élémentaires en C,H,O,N et cendres minérales	79
II.2.6.3.6 Taux de particules solides	79
II.2.6.3.7 Analyses GC/MS	79
II.2.6.3.8 Analyse ATG	79
II.2.7 Procédure opératoire – Déroulement d'une expérience	80
III CHAPITRE III :	82
III.1 Caractéristiques des expériences	83
III.1.1 Présentation des paramètres opératoires	83
III.1.1.1 La température de paroi	83
III.1.1.2 La nature et le débit du gaz vecteur	84
III.1.1.3 La nature et le débit de biomasse	84
III.1.1.4 La granulométrie des particules	84
III.1.1.5 La durée des expériences	84
III.1.2 Etablissement des bilans de matière	84
III.1.2.1 Définition des masses	84
III.1.2.2 Définition des rendements en produits	85
III.1.2.2.1 Pour le bois	85
III.1.2.2.2 Pour la cellulose	86

III.1.2.3 Bilans de matière globaux : définition et résultats.....	87
III.1.2.3.1 Expériences avec le bois.....	87
III.1.2.3.2 Expériences avec la cellulose.....	89
III.2 Etude de l'influence des conditions opératoires sur les rendements en produits de pyrolyse de bois.....	90
III.2.1 Rappel des résultats antérieurs - Influence de la température de paroi.....	90
III.2.2 Le débit de gaz vecteur.....	93
III.2.3 Le débit de biomasse.....	96
III.2.4 La taille des particules.....	97
III.2.5 Le rapport eau/biomasse.....	100
III.3 Composition des gaz de pyrolyse de bois.....	101
III.3.1 Influence du temps de passage des gaz.....	101
III.3.2 Influence du débit de biomasse.....	104
III.3.3 Influence de la taille des particules.....	106
III.3.4 Influence du rapport eau/biomasse.....	108
III.4 Caractérisation des huiles de pyrolyse	111
III.4.1 Propriétés Physico-chimiques des huiles de pyrolyse.....	111
III.4.1.1 Teneur en eau.....	111
III.4.1.2 Particules solides et cendres.....	112
III.4.1.3 Viscosité.....	113
III.4.1.4 Densité.....	114
III.4.1.5 pH.....	114
III.4.1.6 Analyse élémentaire.....	114
III.4.2 Composition chimique.....	115
III.4.2.1 Analyse GC/MS.....	115
III.4.2.2 Analyses ATG.....	116
III.4.3 Vieillessement des huiles de pyrolyse.....	117
III.4.3.1 Teneur en eau.....	117
III.4.3.2 Particules solides et cendres.....	117
III.4.3.3 Viscosité.....	118
III.4.3.4 Densité.....	118
III.4.3.5 pH.....	119
III.4.3.6 Analyse élémentaire.....	119
III.4.3.7 Analyses GC/MS	119
III.5 Analyse élémentaire - Bilan complémentaire.....	120
III.5.1 Bilan global.....	120
III.5.2 Bilan en eau.....	122
III.6 Pyrolyse de constituants du bois.....	122
III.6.1 La cellulose.....	122
III.6.2 Rendements en produits.....	123
III.6.3 Composition et propriétés des gaz.....	124
III.6.4 La lignine et les mélanges cellulose+lignine.....	126
III.7 Dépôt de charbon sur les parois du réacteur.....	129
III.7.1 Définition du problème.....	129
III.7.2 Essais de compréhension du mécanisme de dépôt de charbon.....	130
III.7.2.1 Etude microscopique.....	130
III.7.2.2 Hypothèses sur le mécanisme de formation du dépôt de charbon.....	131
III.7.2.2.1 Phénomène précurseur du dépôt de charbon.....	132
III.7.2.2.2 Croissance du dépôt de charbon.....	132
III.7.3 Essais de résolution du problème de dépôt de charbon.....	132
III.7.3.1 Effet abrasif du sable.....	133
III.7.3.1.1 Comportement du sable dans le cyclone.....	133
III.7.3.1.2 Pyrolyse de mélange sable + biomasse.....	133
III.7.3.1.3 Balayage préalable avec du sable.....	134
III.7.3.2 Autres solutions envisageables.....	135
III.8 Conclusions.....	135

IVCHAPITRE IV :	138
IV.1 Introduction – définition du problème.....	138
IV.1.1 But de la modélisation.....	138
IV.1.2 Cinétique globale de pyrolyse de la biomasse.....	139
IV.2 Décomposition de la particule de biomasse.....	140
IV.2.1 Choix du modèle de consommation des particules et du régime réactionnel.....	140
IV.2.2 Principales hypothèses.....	141
IV.2.3 Ecriture des bilans de matière et de chaleur.....	142
IV.2.3.1 Bilan de matière.....	142
IV.2.3.2 Bilan de chaleur.....	143
IV.2.4 Exemples de résolution du modèle.....	144
IV.2.4.1 Valeurs des différents paramètres utilisés.....	145
IV.2.4.2 Résultats du modèle.....	145
IV.2.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	149
IV.3 Modélisation du craquage des vapeurs de pyrolyse.....	151
IV.3.1 Réaction modèle	151
IV.3.2 Modèle global du réacteur cyclone.....	151
IV.3.3 Définition des volumes des différents réacteurs.....	153
IV.3.3.1 Réacteur CL.....	153
IV.3.3.2 Réacteur PG.....	154
IV.3.3.3 Réacteur AG.....	154
IV.3.4 Définition des débits d'alimentation.....	154
IV.3.4.1 Réacteur CL.....	155
IV.3.4.2 Réacteur PG.....	155
IV.3.4.3 Réacteur AG.....	155
IV.3.5 Définition des températures.....	155
IV.3.5.1 Réacteur CL.....	155
IV.3.5.2 Réacteur PG.....	156
IV.3.5.3 Réacteur AG.....	156
IV.3.6 Bilans de matière.....	157
IV.3.6.1 Réacteur CL.....	157
IV.3.6.2 Réacteur PG.....	158
IV.3.6.3 Réacteur AG.....	159
IV.3.7 Détermination des rendements en produits de pyrolyse en sortie du réacteur cyclone.....	160
IV.3.8 Détermination de la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse de cellulose.....	161
IV.3.8.1 Procédure de calcul.....	161
IV.3.8.2 Principe de l'optimisation.....	162
IV.3.8.3 Expériences de référence.....	162
IV.3.8.4 Résultats.....	164
IV.3.9 Comparaison avec la littérature.....	165
IV.3.10 Etude de sensibilité sur la constante cinétique.....	166
IV.3.10.1 Influence des paramètres cinétiques.....	166
IV.3.10.2 Influence des incertitudes de mesure.....	167
IV.3.10.3 Influence des paramètres physico-chimiques.....	168
IV.3.11 Localisation des réactions de craquage des vapeurs.....	169
IV.3.12 Application au bois.....	171
IV.3.12.1 Détermination de la cinétique de craquage des vapeurs.....	172
IV.3.12.2 Comparaison avec la littérature.....	172
IV.3.12.3 Comparaison entre le modèle et les expériences avec le bois.....	173
IV.3.12.3.1 Influence du débit de gaz vecteur.....	174
IV.3.12.3.2 Influence du débit de biomasse.....	174
IV.3.12.3.3 Influence de la taille de la particule.....	175
IV.4 Extrapolation du modèle – Mise en œuvre optimale.....	177
IV.4.1 Sélectivités et conditions opératoires.....	177
IV.4.1.1 Température de paroi et temps de passage des gaz.....	177
IV.4.1.1.1 Choix des conditions de calcul.....	177
IV.4.1.1.2 Résultats.....	179

IV.4.1.2 Charge en biomasse.....	182
IV.4.1.3 Taille des particules.....	185
IV.5 Conclusion.....	190
<i>Annexe 1: Le cyclone séparateur.....</i>	<i>211</i>
1.1.1 Dimensions standard.....	211
1.1.1.1 Définitions des cotes standard.....	211
1.1.1.2 Définitions des principaux paramètres géométriques.....	212
1.1.2 Caractéristiques d'un cyclone séparateur	212
1.1.2.1 Perte de charge.....	212
1.1.2.2 Efficacité de séparation.....	213
1.1.2.3 Application à notre cyclone.....	213
<i>Annexe 2 : Le cyclone réacteur – Lois de fonctionnement générales.....</i>	<i>214</i>
1.2.1 Hydrodynamique de la phase gazeuse [2].....	214
1.2.1.1 Modèle d'écoulement du gaz.....	214
1.2.1.2 Lois générales d'extrapolation.....	214
1.2.1.3 Quelques remarques.....	215
1.2.2 Hydrodynamique de la phase solide [3].....	215
1.2.2.1 Modèle et loi d'extrapolation.....	215
1.2.2.2 Quelques remarques.....	216
1.2.3 Transfert de chaleur parois - gaz.....	217
1.2.3.1 Gaz vecteur seul, sans charge solide	217
1.2.3.1.1 Modèle simplifié.....	217
1.2.3.1.2 Modèle complet.....	217
1.2.3.2 Gaz vecteur en présence d'une charge solide	218
1.2.4 Transfert de chaleur parois - solides	218
<i>Annexe 3 : Alimentation en solides.....</i>	<i>220</i>
1.3.1 Types de solides.....	220
1.3.2 Dispositif d'alimentation.....	221
1.3.3 Etalonnage des débits de solides délivrés par la vis.....	222
<i>Annexe 4 : Méthode de chauffage du réacteur cyclone.....</i>	<i>224</i>
1.4.1 Principe de l'induction.....	224
1.4.2 Application au chauffage du réacteur cyclone.....	225
1.4.2.1 Détermination de l'épaisseur des parois.....	225
1.4.2.2 Adaptation de l'inducteur.....	225
1.4.3 Le four à induction.....	226
1.4.3.1 Description d'ensemble.....	226
<i>Annexe 5 : Dimensions du réacteur cyclone.....</i>	<i>227</i>
1.5.1 Choix de la taille du réacteur cyclone	227
1.5.2 Plans du réacteur cyclone.....	228
<i>Annexe 6 : Alimentation en gaz vecteur.....</i>	<i>229</i>
1.6.1 Etalonnage du débit d'azote.....	229
1.6.2 Etalonnage du débit de vapeur d'eau.....	230
<i>Annexe 7: Enregistrement des températures et de la pression.....</i>	<i>231</i>
<i>Annexe 8: Analyses thermogravimétriques (ATG).....</i>	<i>233</i>

1.8.1	Principe de la mesure – Exemples de thermogrammes.....	234
1.8.2	Détermination de la fraction de charbon dans les résidus solides.....	237
1.8.2.1	Etalonnage.....	237
1.8.2.2	Résultats des analyses des résidus solides.....	238
	<i>Annexe 9: Analyses élémentaires.....</i>	<i>239</i>
1.9.1	Principe des analyses et limites de détection	239
1.9.2	Résultats des analyses.....	239
	<i>Annexe 10: Analyses des gaz.....</i>	<i>241</i>
1.10.1	Procédure d'analyse.....	241
1.10.1.1	Détecteur catharomètre.....	241
1.10.1.2	Détecteur à ionisation de flamme (FID).....	241
1.10.2	Etalonnage des gaz.....	242
1.10.3	Résultats des analyses de gaz.....	242
	<i>Annexe 11: Analyse des liquides.....</i>	<i>252</i>
1.11.1	Mesure de la teneur en eau.....	252
1.11.2	Mesure de la viscosité.....	253
1.11.3	Mesure de la densité.....	254
1.11.4	Mesure de la fraction de particules solides.....	254
1.11.5	Analyse GC/MS	255
1.11.6	Analyse ATG	257
	<i>Annexe 12 : Bilans de matière - Expériences avec le bois.....</i>	<i>259</i>
1.12.1	Influence du temps de passage des gaz - Expériences B1 - B20.....	259
1.12.2	Influence du débit de biomasse - Expériences B21 - B26.....	261
1.12.3	Influence de la taille des particules - Expériences B27 - B32.....	262
1.12.4	Caractérisation des huiles - Expériences B33 - B35 et A32.....	263
1.12.5	Influence du ratio eau/biomasse - Expériences B36 - B38.....	264
	<i>Annexe 13: Bilans de matière - Expériences avec les constituants de la biomasse.....</i>	<i>265</i>
	<i>Annexe 14 : Erreurs théoriques</i>	<i>268</i>
1.14.1	Erreur sur la température de paroi.....	268
1.14.2	Erreur sur le temps de passage des gaz.....	268
1.14.3	Erreurs sur les masses.....	268
1.14.3.1	Erreur systématique de pesée.....	268
1.14.3.2	Erreur sur la masse introduite de biomasse.....	268
1.14.3.3	Erreur sur la masse de résidus solides.....	269
1.14.3.4	Erreur sur la masse de liquides.....	269
1.14.3.5	Erreur sur la masse de gaz.....	270
1.14.3.6	Erreur sur la masse de vapeur d'eau.....	270
1.14.4	Erreur sur la fraction volumique des gaz.....	270
1.14.5	Erreur théorique sur les bilans de matière.....	270
1.14.6	Erreur théorique sur les rendements	271
1.14.7	Intervalles de confiance.....	271

<i>Annexe 15 : Propriétés physiques.....</i>	273
1.15.1 Propriétés physiques des gaz vecteur.....	273
1.15.1.1 L'azote.....	273
1.15.1.2 La vapeur d'eau.....	273
1.15.2 Les biomasses.....	273
1.15.2.1 Le bois.....	273
1.15.2.2 La cellulose.....	274
<i>Annexe 16 : Influence du débit de biomasse et de la taille des particules.....</i>	275
1.16.1 Influence du débit de biomasse.....	275
1.16.2 Influence de la taille des particules.....	277
<i>Annexe 17 : Densité de flux de chaleur absorbée par la cellulose dans le cyclone.....</i>	279
<i>Annexe 18 : Expériences avec le sable.....</i>	281
<i>Annexe 19 : Régime de consommation des particules.....</i>	282
1.19.1 Différents régimes de consommation et conditions nécessaires	282
1.19.2 Vérification de l'hypothèse d'un régime chimique.....	283
<i>Annexe 20 : Résultats des calculs du modèle de fonctionnement du réacteur cyclone.....</i>	285
1.20.1 La cellulose.....	285
1.20.2 Le bois.....	286

Annexe 1: Le cyclone séparateur

1.1.1 Dimensions standard

1.1.1.1 Définitions des cotes standard

Les dimensions standard d'un cyclone séparateur sont définies par rapport au diamètre de sa partie cylindrique D_c . Les principales dimensions sont rassemblées dans le tableau 1.1 et représentées sur la figure 1.1.

Tableau 1.1 : Dimensions standard d'un cyclone séparateur

Dimensions caractéristiques	Séparation standard		Haute efficacité		Haut débit d'alimentation	
	Lapple (1950)	Swift (1969)	Stairmand (1951)	Swift (1969)	Stairmand (1951)	Swift (1969)
H_c/D_c	0,5	0,5	0,5	0,44	0,75	0,8
B_c/D_c	0,25	0,25	0,2	0,21	0,375	0,35
S_c/D_c	0,625	0,6	0,5	0,5	0,875	0,85
D_c/D_c	0,5	0,5	0,5	0,4	0,75	0,8
L_c/D_c	2	1,75	1,5	1,4	1,5	1,7
Z_c/D_c	2	2	2,5	2,5	2,5	2,0
D_s/D_c	0,25	0,4	0,375	0,4	0,375	0,4

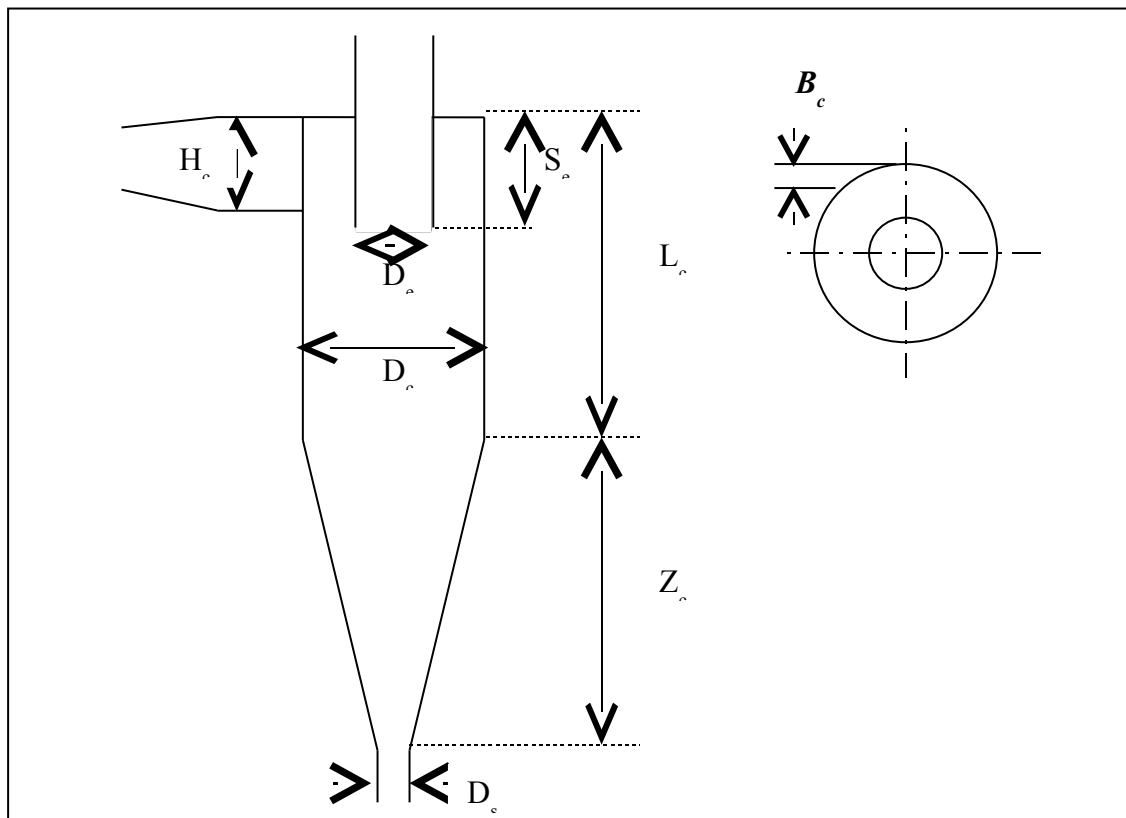


Figure 1.1 : Dimensions caractéristiques d'un cyclone

1.1.1.2 Définitions des principaux paramètres géométriques

S_c est la surface latérale intérieure du cyclone. Elle comprend la partie cylindrique et la partie conique.

$$S_c = \pi D_c L_c + \frac{\pi}{2} (D_c + D_s) \left(\frac{(D_c - D_s)^2}{4} + Z_c^2 \right)^{0,5} = 10,28 D_c^2$$

La surface de la partie conique S_{cone} est donnée par la relation

$$S_{\text{cone}} = \frac{\pi}{2} (D_c + D_s) \left(\frac{(D_c - D_s)^2}{4} + Z_c^2 \right)^{0,5} = 0,39 S_c$$

V_c est le volume intérieur du cyclone sans le tube de sortie (équation).

$$V_c = \frac{\pi}{4} \left(D_c^2 L_c - D_s^2 S_c + \frac{Z_c}{3} (D_c^2 + D_c D_s + D_s^2) \right) = 2,202 D_c^3$$

d_0 est le diamètre hydraulique de l'entrée du cyclone :

$$d_0 = 2 \frac{H_c B_c}{H_c + B_c}$$

pour un cyclone standard de Lapple : $d_0 = D_c/3$

d_H est le diamètre hydraulique du cyclone :

$$d_H = 4 \frac{V_c}{S_c} = 0,86 D_c$$

1.1.2 Caractéristiques d'un cyclone séparateur

1.1.2.1 Perte de charge

La définition du nombre d'Euler Eu_0 dans les conditions d'entrée du cyclone selon l'expression permet d'exprimer sous forme adimensionnelle la perte de charge Δp entre l'entrée et la sortie des gaz :

$$Eu_0 = \frac{\Delta p}{\frac{1}{2} \rho_{\text{gv},0} v_{\text{gv},0}^2}$$

où $v_{\text{gv},0}$ est la vitesse d'entrée du gaz : $v_{\text{gv},0} = \frac{Q_{\text{v,gv},0}}{B_c H_c}$

Parmi les corrélations permettant d'estimer les pertes de charge, la loi empirique de Shepherd et Lapple représentée par la relation est la plus simple :

$$Eu_0 = \frac{16 H_c B_c}{D_c^2}$$

La perte de charge est alors donnée par l'équation.

$$\Delta p = \frac{8 \rho_{gv,0}}{B_c H_c D_e^2} Q_{v,gv,0}^2$$

1.1.2.2 Efficacité de séparation

L'efficacité de séparation du cyclone est définie comme la fraction massique (ou en nombres) de particules solides récupérées à la base de celui-ci par rapport à la masse (ou le nombre) introduite. C'est une fonction croissante de la dimension caractéristique des particules. Le diamètre de coupure d_{50} est la dimension des particules pour laquelle l'efficacité de séparation est de 0,5.

Il existe de nombreuses corrélations théoriques ou empiriques permettant d'estimer d_{50} suivant les caractéristiques géométriques du cyclone et les conditions opératoires. Parmi elles, le modèle de Rietema (relation) est une loi simple totalement empirique, mais fiable .

$$C_{y_{50}} = \frac{d_{50}^2 \left(\frac{\rho_{gv,0}}{\mu_{gv,0}} \right)}{\mu_{gv,0}} (Z_c + L_c) \frac{\Delta p}{\rho_{gv,0} Q_{v,gv,0}} = 3,5$$

où Δp est la perte de charge calculée précédemment et les propriétés du gaz sont prises dans les conditions à l'entrée du cyclone.

1.1.2.3 Application à notre cyclone

On détermine les caractéristiques (pertes de charge et diamètre de coupure) pour le cyclone utilisé dans ce travail. Les dimensions du cyclone, données dans l'annexe 5, sont les suivantes :

- $D_c = 0,06$ m
- $D_e = 0,03$ m
- $B_c = 0,0043$ m
- $H_c = 0,03$ m
- $Z_c = 0,12$ m
- $L_c = 0,12$ m

Pour un débit de gaz vecteur $Q_{N_2} = 8,5 \cdot 10^{-4}$ kg s⁻¹, soit un débit volumique dans les conditions à l'entrée $Q_{v,gv,0} = 8,7 \cdot 10^{-4}$ m³ s⁻¹ (pour $T_1 = 350$ K), les pertes de charges calculées selon l'équation donnent $\Delta p = 51$ Pa.

Le diamètre de coupure d_{50} calculé dans ces mêmes conditions est de l'ordre de $1,9 \cdot 10^{-6}$ m pour le bois et $2,2 \cdot 10^{-6}$ m pour la cellulose.

Annexe 2 : Le cyclone réacteur – Lois de fonctionnement générales

Cette annexe résume les lois de fonctionnement générales issues de l'étude des propriétés intrinsèques du cyclone en tant que réacteur chimique. Ces études réalisées par Lédé et al. ont été effectuées selon une démarche globale faisant appel aux concepts propres au génie de la réaction chimique. Ces règles, établies dans de très larges spectres de domaines expérimentaux, visent entre autres à représenter l'écoulement du gaz vecteur et des particules ainsi que l'efficacité des transferts de chaleur (et de matière) entre les parois, le gaz vecteur et les particules.

La plupart des corrélations ont été établies avec le nombre de Reynolds Re_0 calculé dans les conditions d'entrée en guise de critère d'extrapolation. Il permet de rendre compte du débit et des propriétés du gaz vecteur, ainsi que des différentes tailles des cyclones :

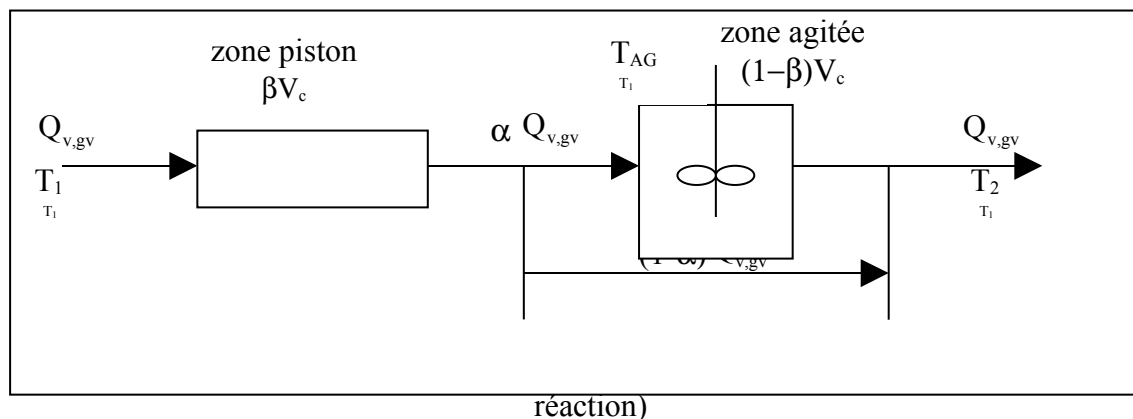
$$Re_0 = \frac{4Q_{gv}}{\pi d_0 \mu_{gv,0}}$$

où d_0 est le diamètre hydraulique de l'entrée du cyclone, défini dans l'annexe 1.

1.2.1 Hydrodynamique de la phase gazeuse [2]

1.2.1.1 Modèle d'écoulement du gaz

L'hydrodynamique globale de la phase gazeuse peut être représentée par une zone en écoulement piston suivie d'une zone parfaitement agitée partiellement court-circuitée, comme représenté sur la figure 2-1.



1.2.1.2 Lois générales d'extrapolation

L'importance relative des zones piston et agitée a été étudiée en fonction de nombreux paramètres expérimentaux couvrant une large gamme de fonctionnement du réacteur :

- Diamètre du cyclone D_c : de $2,8 \cdot 10^{-2}$ à $40 \cdot 10^{-2}$ m de diamètre
- Nature du gaz vecteur : air, argon, gaz carbonique

- Temps de passage du gaz vecteur (TPN) : 0,1 à 7 s.
- Température de paroi T_p : 293 à 1107 K
- Présence ou non de divers types de particules solides dans l'écoulement.
- Nombre de Reynolds d'entrée Re_0 : 150 à 35000

Les lois d'extrapolation qui en sont issues sont les suivantes :

-la fraction volumique β de la zone piston :

$$\beta = 0,42 \quad (\pm 0,067) \quad \text{quelque soit } Re_0.$$

-la fraction du débit α entrant dans la zone agitée :

$$\alpha = 1 \quad \text{pour } Re_0 < 1700 \text{ environ (pas de court-circuit)}$$

$$\alpha = 36 Re_0^{-0,48} \quad \text{pour } Re_0 > 1700$$

1.2.1.3 Quelques remarques

-Les corrélations proposées pour rendre compte de la distribution des temps de séjour (DTS) de la phase gazeuse sont valables en présence ou non de particules solides, celles-ci n'ayant pas d'effet global sur l'écoulement du gaz vecteur (jusqu'à de forts débits de 15 kg h^{-1} dans le cyclone de $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ de diamètre).

-Un certain nombre d'expériences complémentaires (modification de la hauteur du tube de sortie des gaz, DTS dans un cyclone cylindrique ou avec un liquide) ont permis de situer plus précisément les différentes zones du modèle dans le cyclone. Ainsi, la *zone piston* correspondrait à la *partie cylindrique* du cyclone proche des parois, tandis que la *zone agitée* correspondrait à la *partie conique* et au *vortex central ascendant* dans la partie cylindrique. Quant au *court-circuit*, il serait assimilable à un *coefficient d'échange de matière* entre la zone piston et une fraction de la partie agitée.

1.2.2 Hydrodynamique de la phase solide [3]

1.2.2.1 Modèle et loi d'extrapolation

L'étude de la DTS des particules selon des démarches expérimentales très différentes, a montré que l'écoulement des particules est très proche de celui d'un réacteur piston, et par conséquent totalement différent de celui du gaz vecteur.

Une corrélation très générale a été établie à la suite d'une série d'expériences sur un domaine de conditions opératoires extrêmement large :

- Diamètre du cyclone D_c : de $2,8 \cdot 10^{-2}$ à $40 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.
- Nature du gaz vecteur : air, argon, gaz carbonique
- Temps de passage du gaz vecteur (TPN) : 0,03 à 9,7 s.
- Temps de séjour des particules t_s : 0,07 à 46 s
- Température de paroi T_p : 293 à 1123 K
- Alimentation en particules : une seule particule à $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}$
- Densité des particules : $720 - 8800 \text{ kg.m}^{-3}$
- Diamètre des particules : $0,2 \cdot 10^{-3}$ à $32 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

La corrélation, purement empirique, permet de calculer directement le temps de séjour moyen t_s des particules en fonction du critère de Reynolds Re_0 évoqué auparavant ainsi que du temps de chute libre t_∞ d'une particule entre l'entrée et la base du cyclone :

$$t_s - t_\infty = 4,11 \times 10^{-5} Re_0^{1,09} \quad \text{pour } 400 < Re_0 < 250000$$

t_∞ est défini comme le temps nécessaire à une particule lâchée sans vitesse initiale à mi-hauteur de la canalisation d'entrée pour atteindre la base du cyclone :

$$t_\infty = \frac{Z_c + L_c - \frac{1}{2} H_c}{u_t}$$

où u_t est la vitesse terminale de chute libre d'une particule. Elle est déterminée à partir du régime de chute de la particule lui-même défini suivant la valeur du nombre de Reynolds de la particule Re_t .

$$Re_t = \frac{\rho_{gv} u_t d_p}{\mu_{gv}}$$

où d_p représente le diamètre de la particule, ρ_{gv} et μ_{gv} respectivement la masse volumique et la viscosité cinématique du gaz dans lequel la particule est en chute libre. On distingue ainsi 3 régimes de chute :

- le régime de Stokes :

$$u_t = \frac{d_p^2 (-\rho_p g)}{18\mu_{gv}} \quad \text{pour } Re_t < 1$$

- le régime de Van Allen :

$$u_t = 0,27 \left[\frac{g d_p (-\rho_p g) Re_t^{0,6}}{\rho_{gv}} \right]^{0,5} \quad 1 < Re_t < 10^3$$

- le régime de Newton :

$$u_t = 1,74 \left[\frac{d_p (-\rho_p g)}{\rho_{gv}} \right]^{0,5} \quad \text{pour } Re_t > 10^3$$

Les conditions utilisées dans le présent travail nous situent toujours en régime de Van Allen.

1.2.2.2 Quelques remarques

- Cette relation montre en particulier que le temps de séjour du solide augmente avec le débit gazeux, donc lorsque le temps de passage du gaz diminue. C'est une caractéristique essentielle du cyclone.

- Il a été montré que l'essentiel du temps de séjour des particules provient de leur passage dans la partie conique du cyclone, le transit dans la partie cylindrique étant très bref. En effet, l'inclinaison de la paroi permet une compensation partielle des forces de pesanteur et centrifuge.

1.2.3 Transfert de chaleur parois - gaz

L'efficacité des transferts de chaleur parois-gaz a également été mesurée dans une vaste plage de conditions expérimentales :

- Diamètre du cyclone D_c : de $1,7 \cdot 10^{-2}$ à $8,7 \cdot 10^{-2}$ m.
- Températures de paroi T_p : 360 à 1130 K
- Nombre de Reynolds d'entrée Re_0 : 300 à 20000
- Nature du gaz vecteur : vapeur d'eau, hélium, CO_2 , argon et air
- Présence ou non d'une charge solide.

Avec le réacteur utilisé dans le présent travail où les dimensions de la section d'entrée ont été modifiées (annexe 5), l'intervalle de variation du nombre de Reynolds d'entrée devient [800 ; 53300].

1.2.3.1 Gaz vecteur seul, sans charge solide

Le cyclone se révèle très performant du point de vue de l'efficacité énergétique et de l'utilisation optimale de sa surface d'échange, en comparaison notamment avec d'autres réacteurs homogènes (agité, annulaire, tubulaire...). Il peut donc constituer un très intéressant contacteur gaz-paroi.

Plusieurs lois d'extrapolation ont été proposées suivant les hypothèses retenues concernant l'hydrodynamique de la phase gazeuse.

1.2.3.1.1 Modèle simplifié

Dans le modèle le plus simple, Lédé et al. assimilent l'hydrodynamique globale à un simple écoulement piston. On considère alors un coefficient h_{GP} de transfert thermique global entre le gaz et la paroi, défini sur la surface latérale S_c du cyclone. La loi générale d'extrapolation représente les variations du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds, ces deux critères étant calculés sur la base du diamètre hydraulique d_H du réacteur (annexe 1).

$$Nu_H = 6,8 \cdot 10^{-2} Re_H^{0,9}$$

avec $Re_H = Re_0 d_0/d_H$
et $Nu_H = h_{GP} d_H/\lambda_{gv}$

1.2.3.1.2 Modèle complet

Un modèle plus complet a été établi en tenant compte de l'hydrodynamique réelle de la phase gazeuse représentée sur la figure 2-1. La loi d'extrapolation permettant de déterminer les températures du gaz vecteur au sein de la part agitée (T_{AG}) et à la sortie du cyclone (T_2) a été établie en utilisant la méthode des filets parallèles.

T_2 est donnée par la relation .

$$\frac{T_p - T_2}{T_p - T_1} = G(N_T)$$

où $G(N_T)$ est la fonction de transfert de la DTS de l'ensemble du réacteur et N_T est le nombre d'unités de transfert thermique.

$$N_T = \frac{h_{GF} S_c}{Q_{gv} C_{p,gv}}$$

Dans le cas de la DTS complète de la phase gazeuse (figure 2-1) , on a :

$$G(N_T) = \exp(-\beta N_T) \left[1 - \alpha + \frac{\alpha}{1 + (1 - \beta) \frac{N_T}{\alpha}} \right]$$

Les lois de variations de α et β sont données dans le § 2.1.2.

La corrélation obtenue est donnée dans l'équation .

$$Nu_{0F} = 8,14 \cdot 10^{-4} Re_0^{1,05}$$

Ce modèle suppose que le coefficient de transfert h_{GF} est constant en tout point de la DTS.

1.2.3.2 Gaz vecteur en présence d'une charge solide

L'influence de la présence de particules sur les transferts de chaleur gaz-paroi a été étudiée avec des particules de natures et de tailles différentes (sable, bronze ; diamètre de $0,2 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-3} m).

Il a été montré que l'efficacité du transfert de chaleur gaz-paroi diminue lorsque la charge en solide augmente. La corrélation a été proposée pour illustrer cette observation :

$$\left(\frac{Re_H^{0,9}}{Nu_H} \right)_{Q_{biom}} = \left(\frac{Re_H^{0,9}}{Nu_H} \right)_{Q_{biom}=0} + 100 \frac{Q_{biom}}{S_c}$$

Dans notre cas, étant donné les charges en biomasse utilisées, on trouve que le terme correctif $100 Q_{biom} / S_c$ est toujours largement inférieur à $10^{-2} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. On en déduit que :

$$\left(\frac{Re_H^{0,9}}{Nu_H} \right)_{Q_{biom}=0} = 14,7 \gg 100 \frac{Q_{biom}}{S_c}$$

On pourra donc négliger l'influence de la charge solide sur les transferts de chaleur gaz-paroi.

1.2.4 Transfert de chaleur parois - solides

Il a été prouvé que l'échauffement des particules se fait essentiellement par échange conductif à travers le film gazeux qui sépare la particule de la paroi autour du point effectif de contact. On définit donc un coefficient de transfert élémentaire h_p sur la demi-surface s_p d'une particule, comme l'illustre la figure 2-2.

Pour les plus fortes charges en solides, les particules tendent à rebondir localement et l'échange s'effectue majoritairement lors des brefs temps de contact particules-paroi, tandis que les mécanismes de transfert par convection avec le gaz et le rayonnement apparaissent comme négligeables. On définit alors le coefficient de transfert thermique global h_{ech} , entre le solide et la paroi, sur la surface latérale S_c du cyclone.

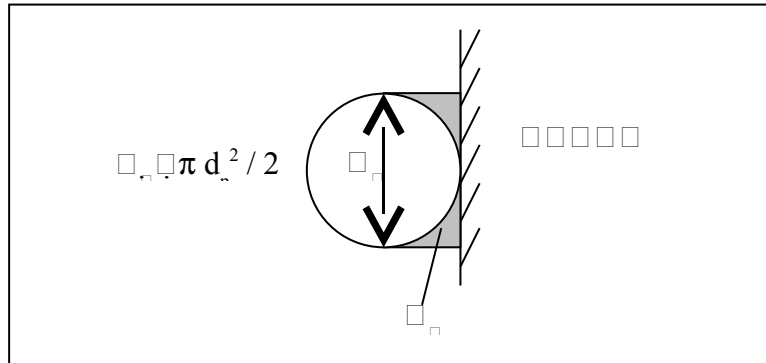


Figure 2-2 : Représentation de l'échange thermique particule/paroi

Une corrélation empirique générale a une nouvelle fois permis de rassembler tous les résultats expérimentaux (Equation). Cette loi est en parfait accord avec les résultats d'autres auteurs ayant opéré sous de plus fortes charges et avec un cyclone de plus grande taille, et peut donc servir de base à des calculs d'extrapolation :

$$h_{ech} = 140 \left(\frac{S_s}{S_c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où S_s est la surface totale d'échange des N_p particules présentes dans le cyclone :

$$S_s = N_p s_p$$

Il apparaît d'une façon plus générale que la quantité de chaleur absorbée par les particules est très supérieure à celle absorbée par le gaz, surtout aux fortes charges en solide [7]. La température des particules est finalement très nettement supérieure à celle du gaz au sein du réacteur.

Soit P_{ech} la puissance globale échangée entre les particules présentes dans le cyclone et la paroi. Celle-ci s'exprime de deux façons :

$$P_{ech} = S_s h_p (T_p - T) = S_c h_{ech} (T_p - T)$$

où T est la température de la particule et T_p celle de la paroi, d'où la relation :

$$\frac{h_p}{h_{ech}} = \frac{S_c}{S_s}$$

La combinaison des équations et aboutit à la relation :

$$h_p = 140 \left(\frac{S_c}{S_s} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Par ailleurs, S_s s'écrit :

$$S_s = s_p t_s \frac{Q_{\text{biom}}}{m_p}$$

avec

$$\frac{m_p}{s_p} = \frac{d_p \rho_{\text{biom}}}{3}$$

Annexe 3 : Alimentation en solides

1.3.1 Types de solides

Plusieurs types de solides ont été utilisés dans ce travail :

-Des particules de bois issues du broyage mécanique de granulés (figure 3-1)



Figure 3-1 : Photographie des granulés de bois avant (a) et après (b) broyage

-Des particules de cellulose, de lignine et de mélanges cellulose + lignine issues du broyage manuel de pastilles. Ces pastilles sont fabriquées à l'aide d'une presse automatique (INSTRON series 5569) et d'un dispositif constitué d'un cylindre creux muni d'un piston. La poudre et le piston sont successivement introduits dans le cylindre creux. On applique alors sur l'ensemble un cycle de compression caractérisé par 3 phases : compression à une vitesse de 50mm/mn jusqu'à 20 kN (10 kN pour la lignine et les mélanges cellulose + lignine car à pression plus élevée, on observe un début de fusion), puis maintien pendant 2 minutes et enfin décompression à 200 mm/mn (figure 3-2).

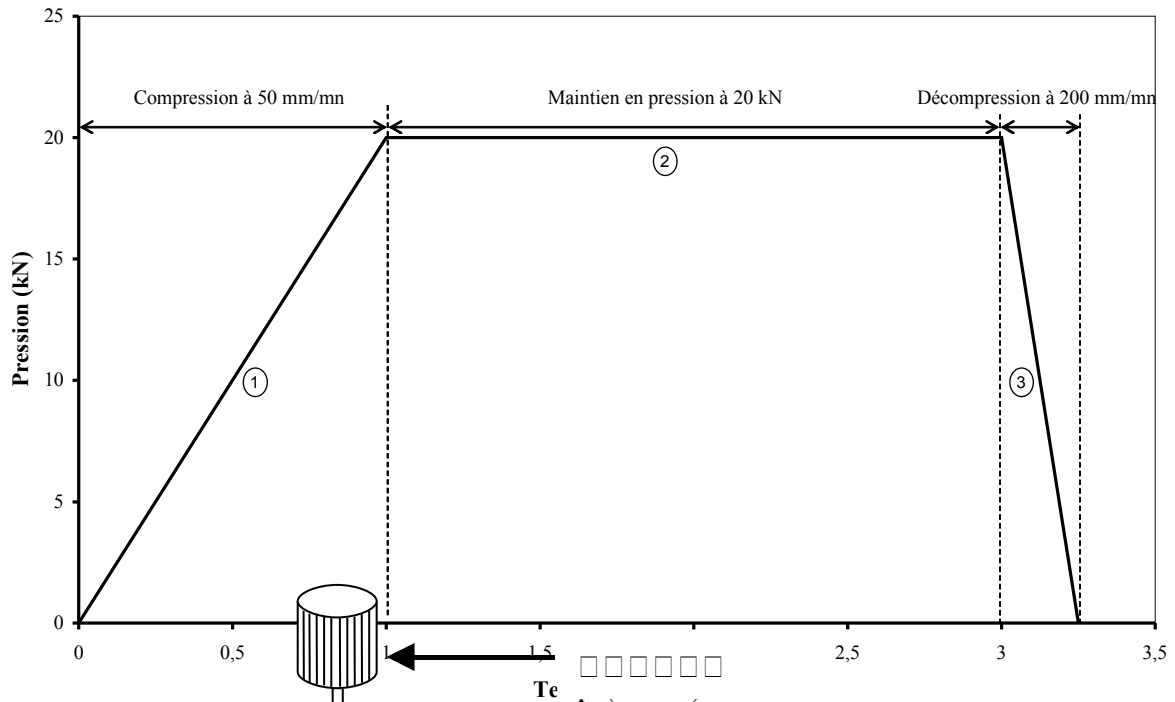
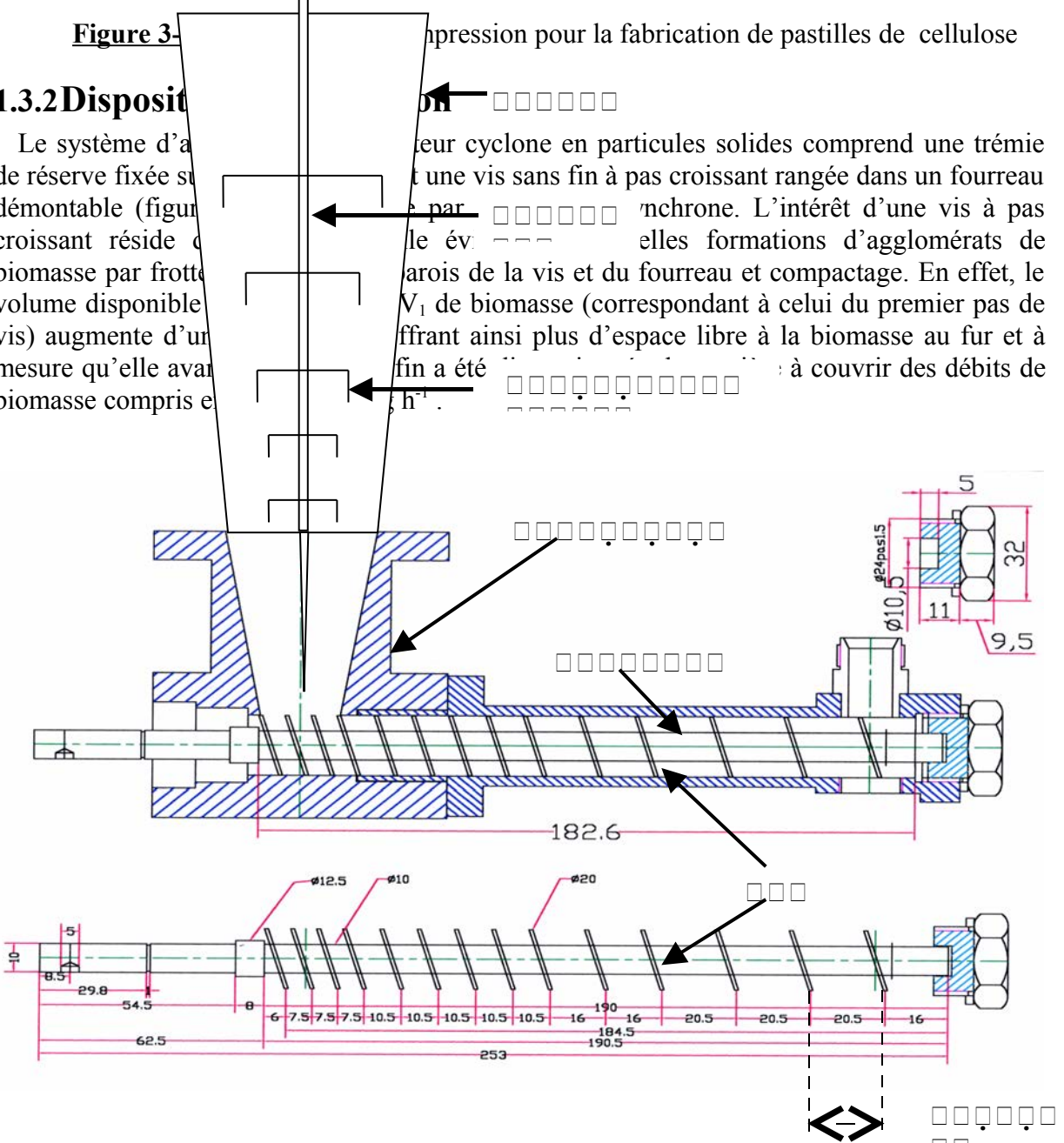


Figure 3- Compression pour la fabrication de pastilles de cellulose

1.3.2 Dispositif

Le système d'alimentation de réserve fixée sur un support démontable (figure 3-1) est constitué d'une vis sans fin à pas croissant rangée dans un fourreau en polyéthylène. L'intérêt d'une vis à pas croissant réside dans le fait qu'elle évite les formations d'agglomérats de biomasse par frottement des parois de la vis et du fourreau et compactage. En effet, le volume disponible (V₁) de biomasse (correspondant à celui du premier pas de vis) augmente d'une manière progressive à mesure qu'elle avance dans le fourreau.



Pas de vis

Figure 3-3 : Plan complet de la trémie et de la vis sans fin

1.3.3 Etalonnage des débits de solides délivrés par la vis

Le débit est déterminé par empotage, en pesant la masse de sciure sortant de la vis pour différentes durées de fonctionnement (figure 3-4). On a ainsi réalisé l'étalonnage du débit de sciures de bois en fonction de la vitesse de rotation N du moteur (figure 3-5).

L'étalonnage n'a été réalisé que pour la granulométrie de classe 2 (250-380 μm) sur la plage de vitesse N compris entre 4 rpm et 12 rpm. La régression linéaire effectuée sur les points mesurés donne la relation avec un coefficient de corrélation de 0,991 :

$$Q_{\text{bois}} = 1,610^{-5} N$$

Ces étalonnages servent de référence pour le choix de la vitesse à adopter selon le débit de biomasse désiré, et ce quelle que soit la granulométrie de sciure. L'écart est en pratique très faible lorsque les granulométries sont différentes de celle utilisée pour l'étalonnage.

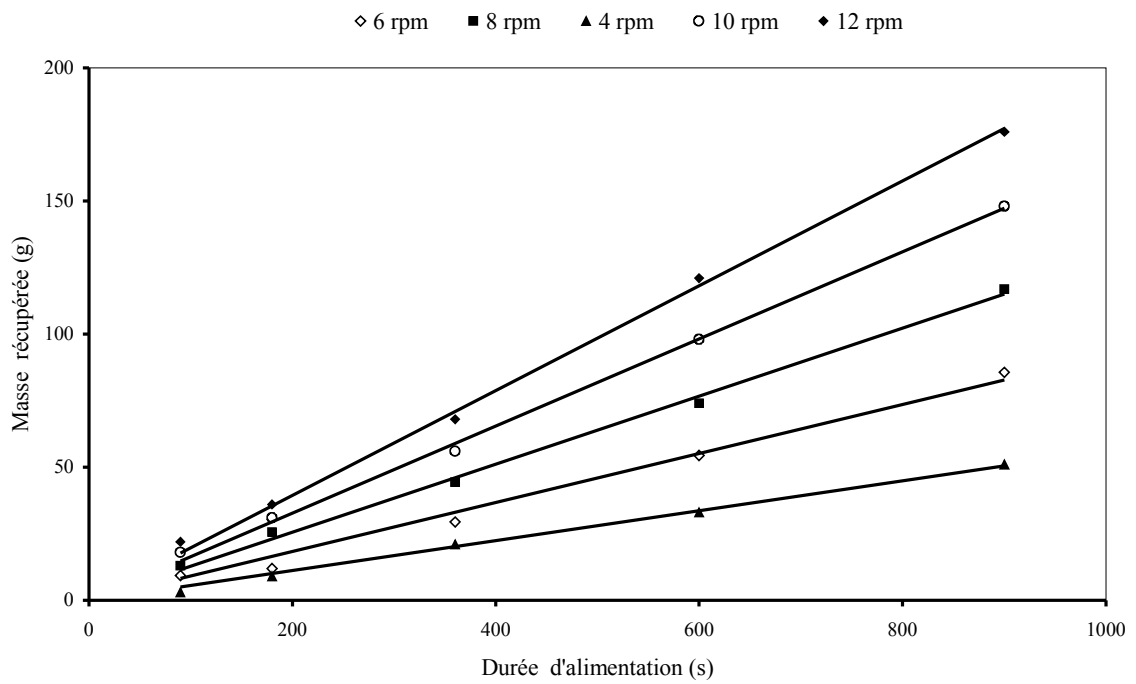


Figure 3-4 : Masse de sciures de bois récupérée en fonction de la durée de fonctionnement de la vis pour différentes vitesses de rotation du moteur ($d_p = 250-380 \mu\text{m}$)

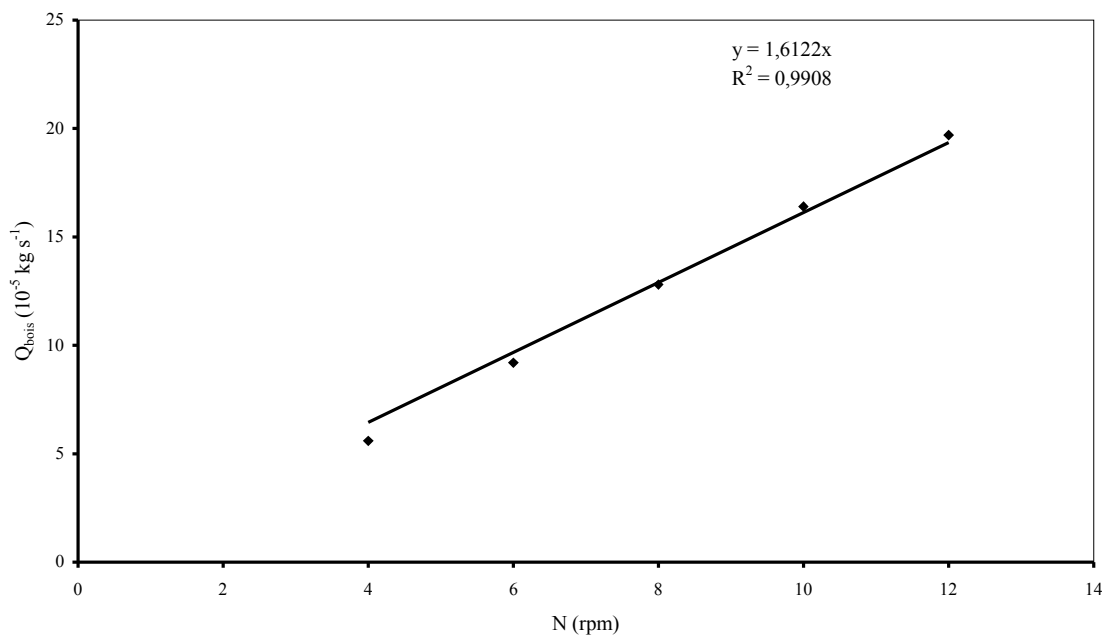


Figure 3-5 : Etalonnage des débits de bois délivrés par la vis ($d_p = 250-380 \mu\text{m}$)

Annexe 4 : Méthode de chauffage du réacteur cyclone

L'induction a été choisie pour chauffer les parois du réacteur cyclone. Ce choix a été essentiellement motivé par la souplesse d'utilisation de ce système. Une description plus détaillée de cette partie peut être trouvée dans des travaux antérieurs

1.4.1 Principe de l'induction

Le principe du chauffage par induction consiste à placer un corps conducteur (charge) au sein d'un champ magnétique alternatif créé par un inducteur. Conformément à la loi de Lenz, ce corps est le siège de forces électromotrices d'induction, donc de courants induits. Ces courants induits, appelés courants de Foucault, dissipent de la chaleur par effet Joule dans la masse de la charge.

Le chauffage par induction est caractérisé par l'effet de peau, qui désigne la répartition des courants induits dans la charge. Un modèle classique consiste à considérer que ceux-ci sont confinés dans une épaisseur p appelée la profondeur de pénétration.

La profondeur de pénétration p s'exprime de façon simplifiée en fonction des propriétés de la charge, ainsi que de la fréquence f [9, 10] :

$$p = 10^{-3} \sqrt{\frac{\omega}{\pi f \mu_0 \mu_r}}$$

avec : ω = résistivité électrique du métal

μ_0 = perméabilité du vide = 4.10^{-7} H/m

μ_r = perméabilité magnétique relative pour un corps magnétique

Ainsi, pour un métal donné, la profondeur de pénétration est d'autant plus faible que la fréquence est plus haute. Une basse fréquence est utilisée pour un chauffage « à cœur » d'un matériau, tandis qu'une haute fréquence est utilisée pour un chauffage en surface.

1.4.2 Application au chauffage du réacteur cyclone

1.4.2.1 Détermination de l'épaisseur des parois

L'objectif recherché est de limiter le gradient radial de température dans la paroi du cyclone, c'est à dire que la température de la face extérieure soit la plus représentative de celle de la face intérieure. Or, pour obtenir le chauffage uniforme d'un matériau d'épaisseur e , la fréquence de travail optimale doit correspondre à un rapport e/p de 2 à 3 [9]. Inversement, pour une fréquence donnée, on peut estimer l'épaisseur maximale du matériau pour un chauffage efficace.

Dans le cas de ce travail, le four à induction est réglé sur une fréquence $f = 200$ kHz. L'acier utilisé pour la construction du cyclone est le NS30 avec les propriétés physiques suivantes (données du fournisseur) :

- $\mu_r \approx 1$ (c'est un acier amagnétique)
- $\omega (20^\circ\text{C}) = 50 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ et $\omega (1000^\circ\text{C}) = 130 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Nous prendrons donc la valeur moyenne $\omega = 90 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

La relation donne alors une profondeur de pénétration $p = 1,89 \cdot 10^{-3}$ m d'où une épaisseur de paroi e de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ m.

1.4.2.2 Adaptation de l'inducteur

L'inducteur est constitué d'un tube en cuivre (diamètre intérieur/extérieur = 4 mm/6 mm) usiné de sorte qu'il épouse la forme du cyclone. Le nombre de spires, leur espacement ainsi que leur distance à la paroi ont été déterminés après des essais préalables jusqu'à obtenir une température uniforme le long de la paroi (± 20 K).

L'inducteur finalement utilisé est constitué de 4 spires espacées en moyenne de 2 cm, et placées à environ 5 mm de la paroi.



Figure 4-1 : Photographie de l'inducteur autour du cyclone

1.4.3 Le four à induction

1.4.3.1 Description d'ensemble

L'inducteur est fixé à un boîtier auxiliaire¹⁰⁴ qui est lui-même alimenté par un générateur principal¹⁰⁵ apériodique haute fréquence (200 kHz) d'une puissance utile de 12 kW . Un circuit de refroidissement à l'eau est nécessaire pour compenser les échauffements du générateur principal, du boîtier auxiliaire d'alimentation de l'inducteur et des parois mêmes de l'inducteur qui ont tendance à s'échauffer par effet Joule.

Ce refroidissement est assuré par l'eau du réseau circulant à un débit de l'ordre de 13 L min⁻¹ (un débit minimum de 12 L min⁻¹ est nécessaire au bon fonctionnement du générateur principal). L'eau passe par le boîtier auxiliaire, pénètre ensuite dans l'inducteur, puis repasse par le boîtier auxiliaire avant d'aller vers le générateur principal.

Il est essentiel de respecter la procédure de démarrage et d'arrêt du four à induction afin d'éviter tout dysfonctionnement. Cette procédure est décrite en détail dans la thèse de François Broust .

¹⁰⁴ Dimensions : 400 x 100 x 80 (mm)

¹⁰⁵ Marque : CELES

Annexe 5 : Dimensions du réacteur cyclone

1.5.1 Choix de la taille du réacteur cyclone

Des calculs de dimensionnement prévisionnels ont été effectués de sorte que la pyrolyse soit théoriquement réalisable dans des conditions compatibles avec les contraintes techniques du laboratoire. Les critères suivants ont été pris en compte:

- capacité de traitement maximal d'un réacteur cyclone
- consommation totale de gaz vecteur
- limite de transport pneumatique
- puissance de chauffage disponible
- conversion totale des particules de biomasse en sortie du réacteur

Ces calculs ont abouti à la définition des domaines de fonctionnement possibles du réacteur avec des contraintes relatives à Re_0 en fonction de deux paramètres que sont la température de paroi T_p et la granulométrie des particules d_p . Pour une dimension de cyclone donnée, ces contraintes définissent alors une zone de fonctionnement du réacteur qui peut être représentée sous forme de diagrammes Re_0 vs T_p paramétré par d_p .

Des diagrammes de fonctionnement ont été établis pour quatre tailles de cyclone : $D_c = 0,04$ m, $D_c = 0,06$ m, $D_c = 0,08$ m et $D_c = 0,1$ m pour des d_p compris entre $2,5 \cdot 10^{-4}$ et $1,2 \cdot 10^{-3}$ m. Les principales conclusions qui en ont découlé sont :

- plus D_c augmente, plus la contrainte de puissance est limitante. Ainsi, pour $D_c > 0,08$ m, il est impossible de travailler à des températures de l'ordre de 1200 K.
- plus D_c augmente, plus les contraintes de consommation totale du gaz vecteur et de limite de transport pneumatique se rapprochent, à tel point que pour $D_c > 0,1$ m, la

zone de fonctionnement du cyclone disparaît.

Suite à ces remarques et dans un souci d'extrapolation par rapport aux travaux antérieurs réalisés sur des cyclones de 0,028 et 0,04 m de diamètre il apparaît qu'un cyclone de diamètre $D_c = 0,06m$ est le plus adapté (il est souhaitable de choisir un diamètre de cyclone supérieur à 0,04 m), puisque permettant une zone de fonctionnement plus large.

Toutefois, on constate que les contraintes sur la consommation totale du gaz et la perte de charge restent très pénalisantes. Pour s'affranchir de ces contraintes, un rapport aux proportions standard a été étudié. Les dimensions hydrauliques sont données en rapport avec le diamètre de la chambre de cyclone.

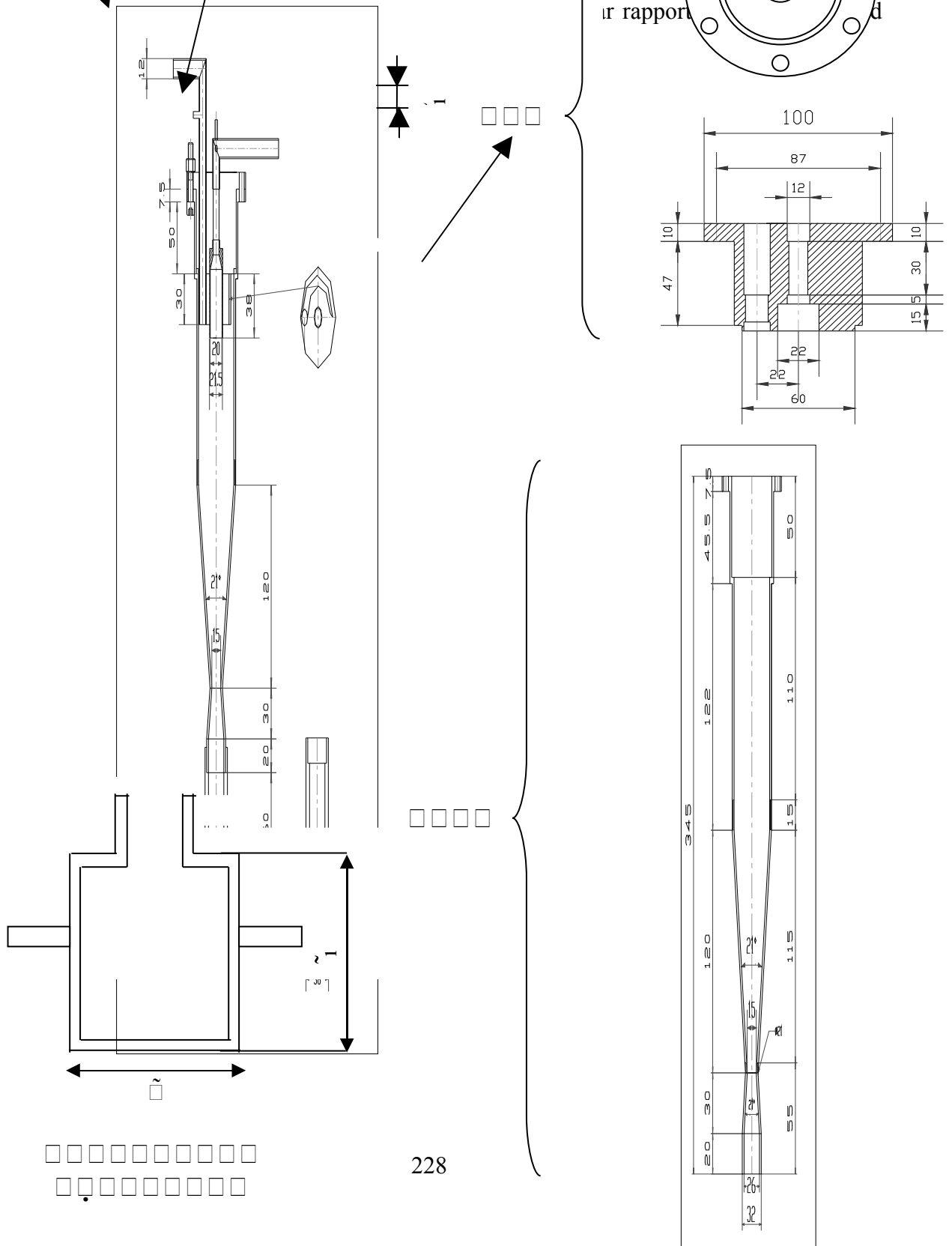


Figure 5-1 : Plans du réacteur cyclone

Annexe 6 : Alimentation en gaz vecteur

1.6.1 Etalonnage du débit d'azote

Un régulateur de débit massique¹⁰⁶ est utilisé pour alimenter le réacteur en azote. Il a été étalonné à l'aide d'un compteur volumétrique à tambour placé en sortie du montage expérimental (après les condenseurs). Les résultats sont représentés sur la figure 6-1.

¹⁰⁶ Marque Brooks / Serv'Instrumentation, type 5851S

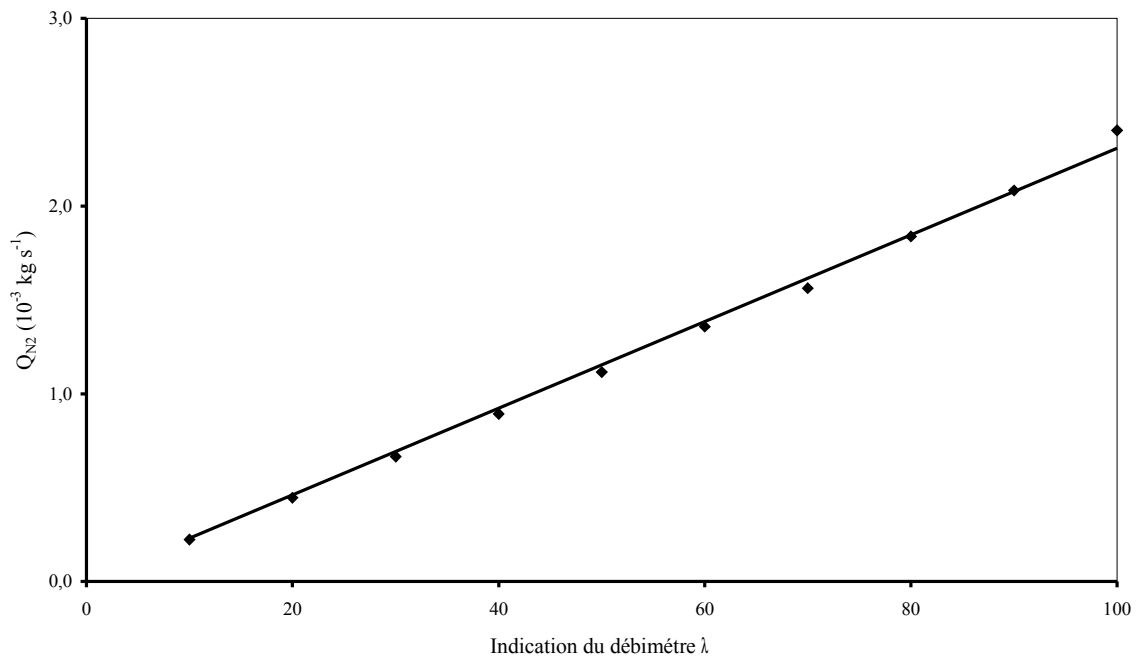


Figure 6-1 : Courbe d'étalonnage du régulateur de débit massique d'azote

La régression linéaire effectuée sur les points mesurés donne la relation avec un coefficient de corrélation de 0,997 :

$$Q_{N_2} = 2,3110^{-5} \lambda$$

1.6.2 Etalonnage du débit de vapeur d'eau

La vapeur d'eau est délivrée par un générateur¹⁰⁷. L'étalonnage du débit de vapeur d'eau ressemble à une expérience classique de pyrolyse sans alimentation en biomasse. Le débit de vapeur souhaité est réglé grâce à une molette située sur le générateur. Le montage est alimenté en vapeur d'eau pendant la durée t_{vap} . A la fin de l'alimentation, les condenseurs, le collecteur de liquides, le filtre et le serpentin sont pesés afin de déterminer la masse de vapeur condensée m_{vap} .

La figure 6-2 représente l'évolution de la masse d'eau récupérée en fonction de la durée d'alimentation t_{vap} , pour trois positions données de la molette (la position est ensuite repérée sur le générateur).

Les relations à donnant les valeurs de $Q_{\text{vap},i}$ est obtenue par régression linéaire pour les trois positions de molette (coefficients de corrélation respectifs de 0,993, 1,000 et 0,999).

$$Q_{\text{vap},1} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$Q_{\text{vap},2} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$Q_{\text{vap},3} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

¹⁰⁷ Marque : Astoria-Type : 1166B

Le débit $Q_{\text{vap},1}$ est le seul qui a été utilisé dans les expériences (annexe 12).

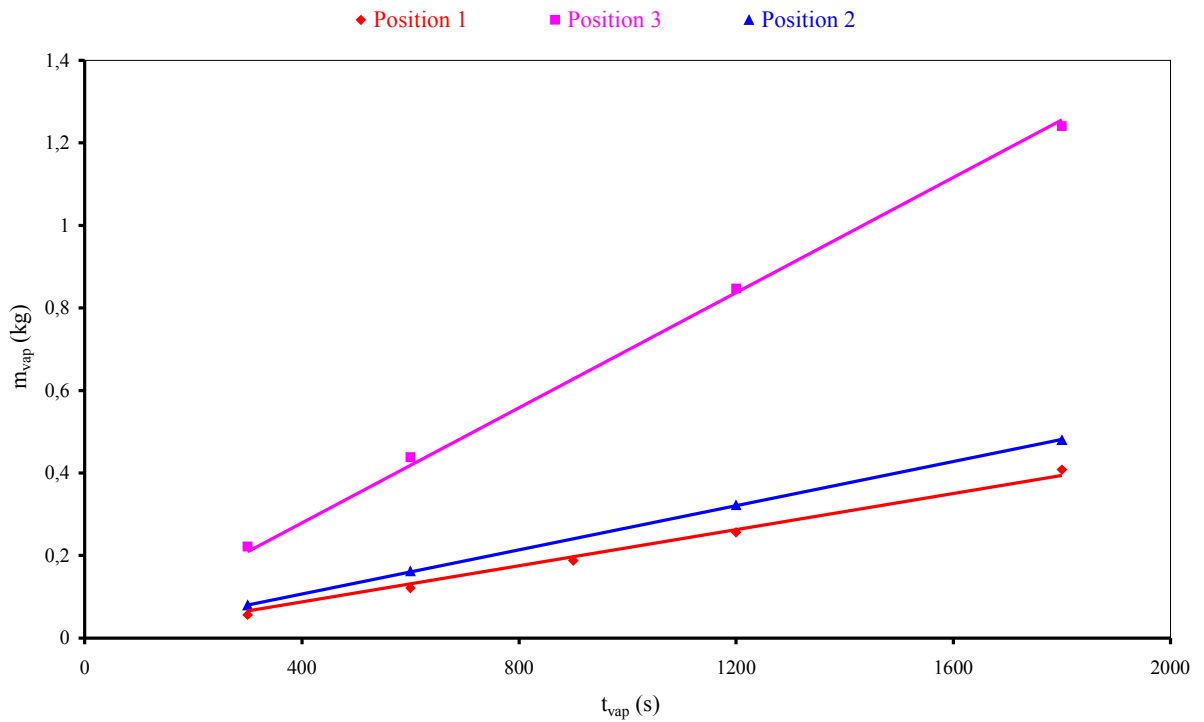


Figure 6-2 : Courbe d'étalonnage du débit de vapeur d'eau

Annexe 7: Enregistrement des températures et de la pression

Au cours d'une expérience de pyrolyse, les températures de la paroi et des thermocouples T1 à T7 ainsi que la pression relative dans l'installation sont suivies au cours du temps et enregistrées sur ordinateur (figure II-10). Les figures 7-1 et 7-2 représentent respectivement des exemples d'enregistrement des températures et de la pression pour une expérience effectuée à $T_p = 983$ K (expérience B3).

Arrêt
biomasse

Arrêt biomasse + arrêt
chauffage

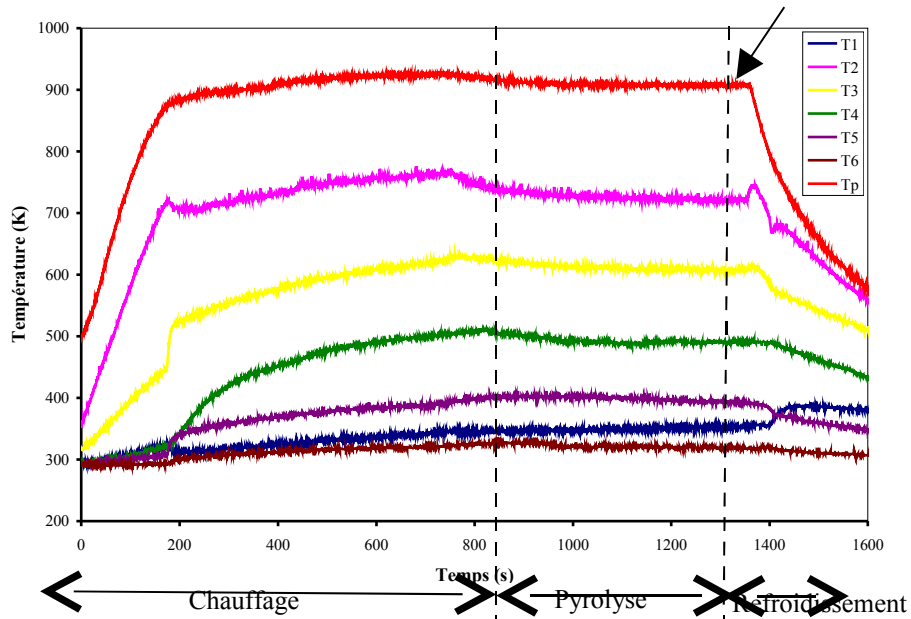


Figure 7-1 : Exemple d'enregistrements des températures

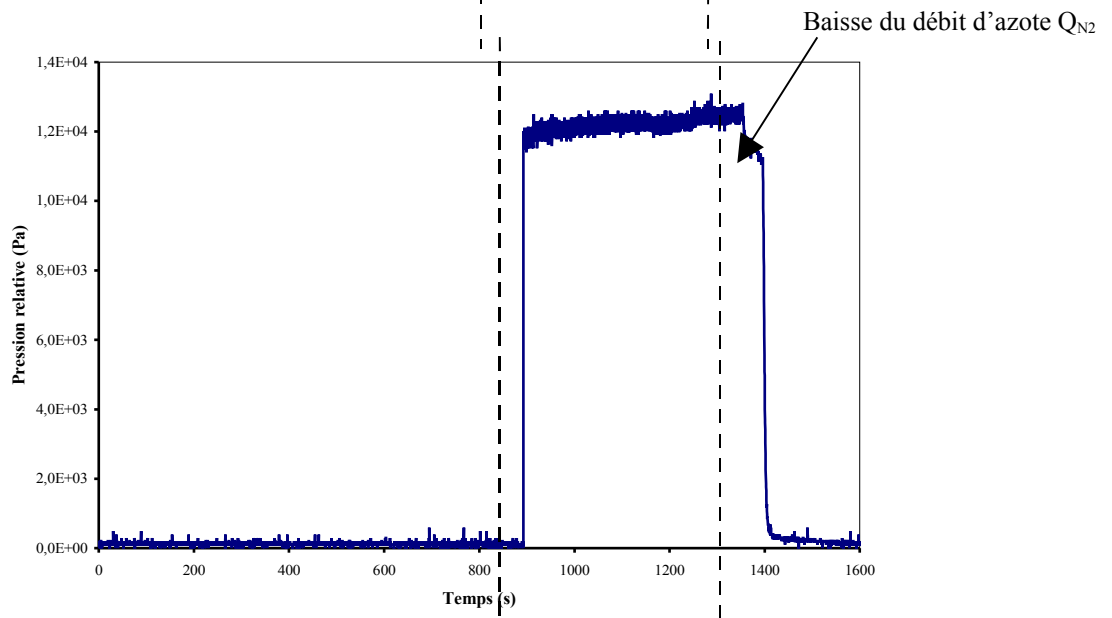


Figure 7-2 : Exemple d'enregistrement de la pression au cours d'une expérience de pyrolyse

On distingue sur les figures 7-1 et 7-2 trois phases de la procédure opératoire que sont le chauffage, la pyrolyse et le refroidissement :

- Phase de chauffage : on attend que les températures se stabilisent pour débuter l'alimentation en biomasse. On constate que la pression reste relativement constante pendant toute cette période.
- Phase de pyrolyse : on note une sensibilité de la température de paroi T_p à l'introduction de la biomasse avec une légère baisse. Cette sensibilité est plus marquée au niveau de la pression qui augmente brusquement en début

d'alimentation en biomasse avant de rester constante pendant toute la durée de la pyrolyse.

- Phase de refroidissement : après la pyrolyse, les températures baissent très rapidement à l'arrêt du chauffage. La pression diminue également très vite avec l'arrêt de l'alimentation en biomasse et la baisse du débit d'azote Q_{N_2} .

Annexe 8: Analyses thermogravimétriques (ATG)

Cette partie présente les mesures ATG effectuées sur les résidus solides récupérés lors des expériences réalisées avec des tailles de particules de bois variables (expériences B24 et B27 - B32). Ces analyses ont été menées avec l'aide de Cécile Vallières du Groupe des Procédés de Séparation (GPS) du LSGC.

1.8.1 Principe de la mesure – Exemples de thermogrammes

La méthodologie a été mise au point par le Laboratoire de Chimie et Applications (LCA) de Saint-Avoid (Professeur Jean Victor Weber).

Une analyse par thermogravimétrie consiste à mesurer et à enregistrer en continu la variation de masse d'un échantillon exposé à un rampe de température contrôlée. Elle se fait à l'aide d'une thermobalance¹⁰⁸.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- chauffage à 25°C pendant 30 mn (stabilisation de la température)
- rampe de 10°C/mn de 25 à 900°C
- chauffage à 900°C pendant 30 secondes
- atmosphère inerte sous un débit d'azote de 60ml/mn

Les figures 8-1 à 8-3 représentent respectivement les thermogrammes du bois, du charbon et des résidus solides de l'expérience B27. Il s'agit de l'évolution de la masse m de l'échantillon rapportée à sa masse initiale m_0 en fonction de la température ($m/m_0 = f(T)$), et de la vitesse de perte de masse en fonction de la température ($d(m/m_0) = f(T)$).

On peut constater sur la figure 8-1 que la perte de masse du bois est très importante jusqu'à une température de 400 °C environ. Entre 400 et 600 °C, elle est ralentie et on aboutit à une perte de masse globale d'environ 80 %. La perte de masse entre 600 et 900 °C n'excède pas les 3 %. On distingue très bien deux pics (à 280 et 340 °C environ) correspondant respectivement à la dégradation des hémicelluloses et de la cellulose sur la courbe de vitesse de perte de masse. La dégradation de la lignine s'étendrait sur une plus large gamme de température, ce qui explique qu'elle ne soit pas apparente sur les thermogrammes. Le premier pic qui apparaît vers 80 °C correspond à l'humidité de la biomasse.

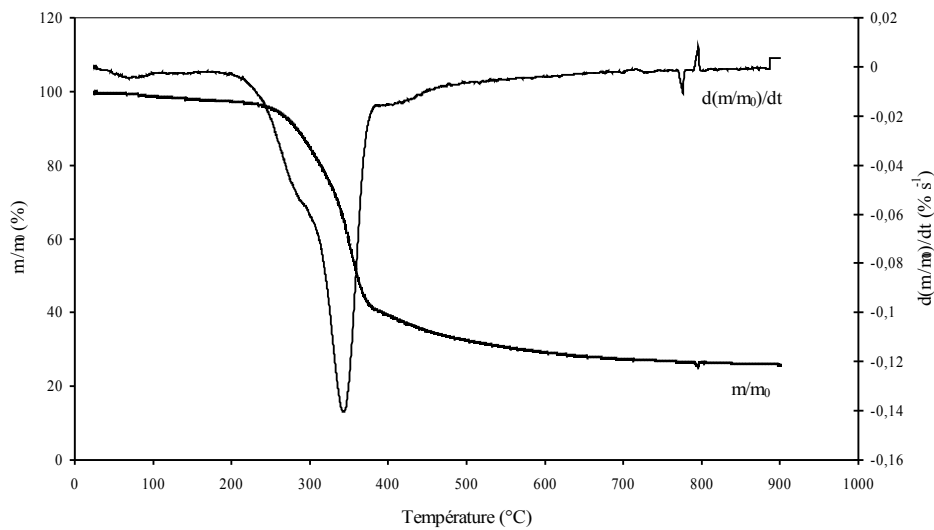
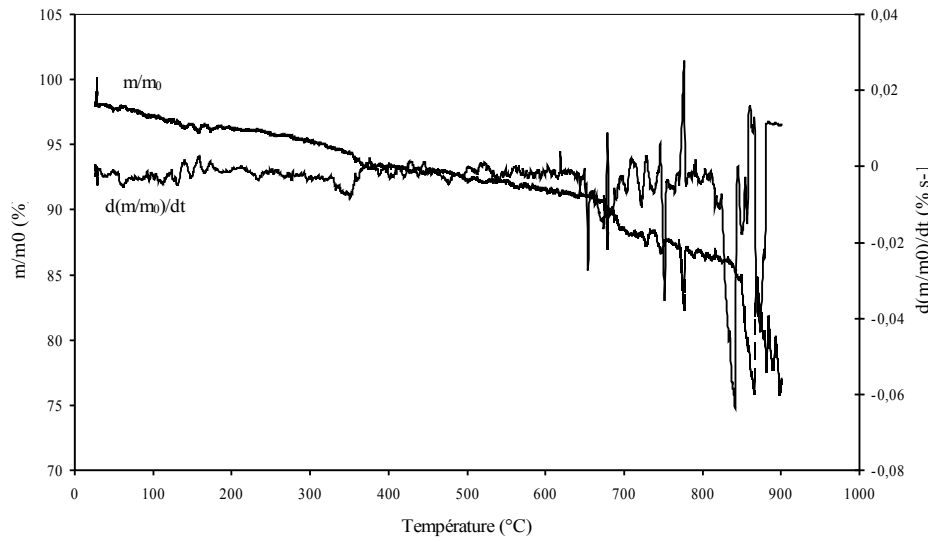
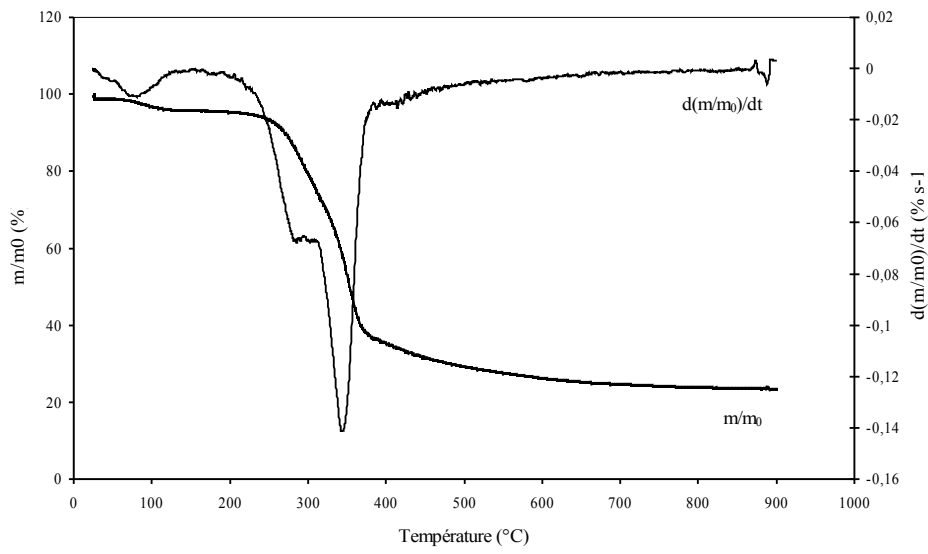
Pour le charbon (figure 8-2) la vitesse de perte de masse est très faible pour les températures inférieures à 600 °C. Au-delà, on remarque une légère augmentation. Les pics de dégradation des constituants de la biomasse sont absents.

Le thermogramme des résidus solides de l'expérience B27 (figure 8-3) s'apparente plutôt à celui du bois, avec toutefois, moins de cellulose et d'hémicelluloses.

L'objectif de ces analyses est de déterminer la fraction de charbon contenue dans les résidus solides récupérés dans le collecteur. Au final, on estime la quantité exacte de biomasse convertie afin d'accéder aux rendements relatifs en produits de pyrolyse.

¹⁰⁸ Marque : SETERAM – Setsys12.

Figure 8-2 :
Exemple de thermogramme
Charbon



1.8.2 Détermination de la fraction de charbon dans les résidus solides

1.8.2.1 Etalonnage

En plus des échantillons issus des expériences, il a été analysé des étalons. Il s'agit d'échantillons fabriqués à partir de bois et de charbon de l'expérience B24, avec différentes proportions de charbon x_{char} connues (0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1). x_{char} est défini comme le rapport de la masse de charbon m_{char} dans le mélange sur la masse totale du mélange ($m_{\text{char}} + m_{\text{bois}}$) selon la relation .

$$x_{\text{char}} = \frac{m_{\text{char}}}{m_{\text{char}} + m_{\text{bois}}}$$

Nous nous sommes inspirés de travaux antérieurs afin d'estimer la fraction de charbon x_{char} contenue dans les échantillons des expériences B24 et B27 - B32. Nous avons ainsi défini le terme $MV_{<600^{\circ}\text{C}}$ comme étant la masse relative de matières volatiles libérées jusqu'à 600°C, par la relation .

$$MV_{<600^{\circ}\text{C}} = 1 - \frac{m}{m_0} (T = 600^{\circ}\text{C})$$

Il a été observé que plus la fraction de charbon dans l'échantillon est importante, plus le $MV_{<600^{\circ}\text{C}}$ est faible, et inversement (en raison de la faible vitesse de perte de masse du charbon pour des températures inférieures à 600 °C).

Les résultats des mesures sur les étalons analysés sont regroupés dans le tableau 8-1. Pour plus de précisions nous avons repris les résultats obtenus dans des travaux antérieurs pour établir une régression de l'évolution du $MV_{<600^{\circ}\text{C}}$ en fonction de x_{char} sur la figure 8-4. On constate que $MV_{<600^{\circ}\text{C}}$ varie linéairement en fonction de x_{char} .

Tableau 8-1 : Résultats des étalonnages de mesures ATG

x_{char}		0	0,25	0,5	0,75	1
$MV_{<600^{\circ}\text{C}}$	Présent travail	0,741	0,568	0,387	0,223	0,084
		0,788	0,610	0,375	0,285	0,095

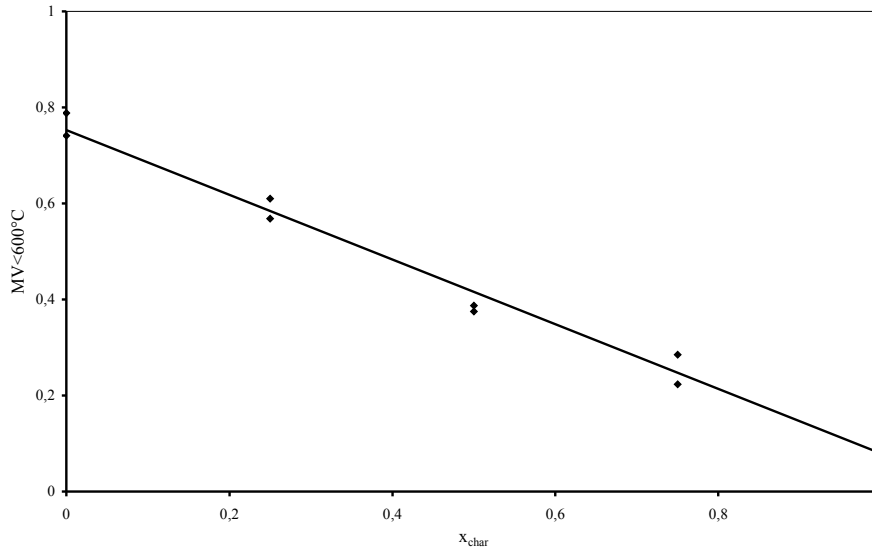


Figure 8-4 : Evolution de $MV_{<600^{\circ}\text{C}}$ en fonction de la fraction massique de charbon
 Par régression linéaire, on détermine la relation (coefficient de corrélation de 0,9877) qui servira de loi d'étalonnage.

$$MV_{600^{\circ}\text{C}} = -0,674 x_{\text{char}} + 0,753$$

1.8.2.2 Résultats des analyses des résidus solides

Les résidus solides collectés au bas du cyclone sont constitués de bois non converti, de composé intermédiaire (CI) et de charbon. Toutefois, n'ayant pas directement accès au CI, nous n'avons pu effectuer d'analyse ATG dessus. En première approximation, nous assimilerons donc ce CI à la biomasse et nous utiliserons les résultats obtenus avec les mélanges bois + charbon obtenus dans le § 8.2.1. (loi d'étalonnage) pour estimer la fraction de charbon contenue dans les résidus solides des expériences B24 et B27 - B32.

Les résultats obtenus pour les mesures effectuées sont rassemblés sur le tableau 8-2.

Tableau 8-2 : Résultats des mesures ATG sur les résidus solides

N° expérience	Classe granulo	$MV_{<600^{\circ}\text{C}}$	x_{char}
B24	2	0,210	0,805
B27	4	0,709	0,065
B28	4	0,727	0,038
B29	1	0,184	0,844
B30	3	0,684	0,102
B31	4	0,704	0,072
B32	1	0,153	0,890

Connaissant x_{char} , on peut déterminer la masse exacte de biomasse ayant réagi lors de ces expériences et par conséquent les rendements réels en produits de pyrolyse (annexe 12).

Annexe 9: Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires en C, H, O, N, S et cendres ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS à Solaize.

1.9.1 Principe des analyses et limites de détection

L'analyse élémentaire organique permet la détermination de différentes teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme. Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons.

Les principes des analyses sont les suivants :

-Carbone et Hydrogène : combustion totale de l'échantillon à 1050°C sous courant d'oxygène. Le carbone et l'hydrogène sont respectivement transformés en CO₂ et en eau, lesquels sont quantifiés soit par coulométrie soit par des détecteurs spécifiques 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. La détermination de l'oxygène n'est pas effectuée en présence de certains métaux, d'alcalins, d'alcalino-terreux, de fluor et de cendres.

-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 (conductimétrie 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.

-Cendres : combustion totale de l'échantillon à 900°C sous courant d'air. La quantification s'effectue par différence de pesée de l'échantillon.

La limite de détection est variable selon la matrice des échantillons. Les domaines de détection de la méthode d'analyse sont les suivants (% massiques) :

- Carbone : 0,25 % à 100 %.
- Hydrogène : 0,3 % à 16 %.
- Oxygène : 0,3 % à 88 %.
- Azote : 0,07 % à 70 %.
- Soufre : 0,01 % à 100 %
- Cendres : 0,3 % à 100 %

1.9.2 Résultats des analyses

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur différents échantillons :

- sciure de bois
- condensats lourds issus des expériences B25 et B33
- condensats lourds (chaque condenseur analysé séparément) obtenus lors des expériences B34 et B35

-charbon et liquides (condensats légers et aérosols) produits au cours de l'expérience B35.

Les résultats bruts obtenus sont rassemblés dans le tableau 9-1. Ils sont exprimés en fractions massiques par rapport à la masse brute de l'échantillon analysé. La précision des résultats est de $\pm 0,3$ % pour des teneurs > 10 %.

Pour les condensats lourds des expériences B25 et B33, l'oxygène n'a pas pu être dosé en raison de la présence de résidus solides après combustion. Sa fraction massique a alors été déterminée par différence (le complément à 100% par rapport aux autres éléments).

Tableau 9-1 : Résultats des analyses élémentaires

(n.d. = non déterminé)

		Fractions massiques (%)					
		C	H	O	N	S	Cendres
Sciure de bois		46,41	5,89	46,79	0,2	n.d.	0,73
Condensats lourds	Expérience B25	39,85	5,13	54,04	0,3	< 0,3	0,38
	Expérience B33	51,94	6,29	41,01	0,36	< 0,1	< 0,3
Expérience B34	Condenseur n° 1	54,79	6,45	38,52	0,32	0,3	0,4
	Condenseur n° 2	54,27	6,5	38,39	0,3	0,3	0,32
	Condenseur n° 3	54,31	6,47	39,91	0,3	0,3	0,37
	Collecteur	54,46	6,37	39,44	0,3	0,3	0,38
Expérience B35	Condenseur n° 1	54,05	6,68	38,39	0,32	0,3	0,3
	Condenseur n° 2	49,3	6,1	39,48	0,3	0,3	0,38
	Condenseur n° 3	50,8	7,5	40,84	0,3	< 0,3	< 0,3
	Collecteur	49,92	6,18	43,26	0,3	0,3	0,3
	CLE	9,22	9,65	79,00	< 0,3	< 0,3	< 0,3
	AER	52,12	5,98	41,14	< 0,3	n.d.	< 0,3
	Charbon paroi	78,7	4,37	13,72	< 0,3	n.d.	3,22
	Solides collecteur	52,32	5,64	40,7	0,2	n.d.	0,92

Annexe 10: Analyses des gaz

Cette annexe décrit les instruments et méthodes d'analyses des gaz par chromatographie. Elle rapporte également les résultats obtenus pour l'analyse des gaz produits lors des expériences B1 à B38 et C1 à C7.

1.10.1 Procédure d'analyse

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe de marque Fisons GC 8000 series jusqu'au mois de juin 2004, ensuite avec un de marque Varian CP 3800. On ne décrira ici que les caractéristiques liées au dernier chromatographe.

1.10.1.1 Détecteur catharomètre

Le catharomètre permet de détecter les gaz tels que H₂, CO et CO₂. Le détecteur est associé à une colonne remplie (de type carbosphère 2 x 2 10⁻³ m). L'argon sert de gaz vecteur et circule avec un débit de 30 ml mn⁻¹. La température de l'injecteur est fixée à 220 °C et celle du détecteur à 140 °C. Le bloc catharomètre est à une température de 200 °C et le filament à 280 °C. Le four est réglé à une température de 80 °C pour la détection de H₂ et CO et à 150 °C pour celle du CO₂. On effectue ainsi deux analyses successives en prenant garde de désorber les gaz résiduels entre les deux analyses en chauffant la colonne à 190 °C pendant 5 mn.

1.10.1.2 Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Les hydrocarbures sont détectés par ionisation de flamme. Le FID est suivi d'une colonne capillaire (de type CP – Poraplot 25 x 0,53 10⁻³ m) parcouru par de l'argon à un débit de 3 ml mn⁻¹ et un débit de compensation (make-up) de 27 ml mn⁻¹ en sortie de colonne. La température du détecteur est fixée à 250 °C et celle de l'injecteur à 220 °C. La flamme du bloc FID est alimenté par un débit de d'hydrogène 30 ml mn⁻¹ et un autre de 300 ml mn⁻¹ d'air. Le programme de température du four où se trouve la colonne est la suivante :

- 20 °C pendant 3 mn
- une rampe de 40°C/mn jusqu'à 190°C
- 190 °C pendant 1,5 mn.

Dans les deux cas, 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 soluté 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 journée d'analyses.

1.10.2 Etalonnage des gaz

Les étalonnages sont réalisés régulièrement pour éviter une dérive des résultats, même si cela n'a jamais été observé. Une quantité connue de gaz est prélevée à l'aide d'une seringue (Hamilton) et injectée dans le chromatographe. L'analyse est ensuite effectuée.

Les tableaux 10-1a et 10-1b représentent un exemple de lois d'étalonnages obtenus.

Tableau 10-1a : Exemple de lois d'étalonnage au catharomètre

Gaz	Temps de rétention (s)	Domaine de validité (Aire du pic A)	Loi d'étalonnage (g)
H ₂	58	14 500 – 380 000	$m_{H_2, inj} = 1,06 \cdot 10^{-12} A + 2,04 \cdot 10^{-9}$
CO	180	1500 – 180 000	$m_{CO, inj} = 1,93 \cdot 10^{-10} A + 1,84 \cdot 10^{-7}$
CO ₂	290	19 000 – 200 000	$m_{CO_2, inj} = 3,88 \cdot 10^{-10} A + 8,23 \cdot 10^{-7}$

Tableau 10-1b : Exemple de lois d'étalonnage au FID

Gaz	Temps de rétention (s)	Domaine de validité (Aire du pic A)	Loi d'étalonnage (g)
CH ₄	58	78 000 – 1 900 000	$m_{CH_4, inj} = 8,53 \cdot 10^{-14} A + 2,85 \cdot 10^{-9}$
C ₂ H ₄	156	150 000 – 3 800 000	$m_{C_2H_4, inj} = 8,09 \cdot 10^{-14} A + 5,71 \cdot 10^{-9}$
C ₂ H ₆	162	150 000 – 3 800 000	$m_{C_2H_6, inj} = 8,09 \cdot 10^{-14} A + 5,71 \cdot 10^{-9}$
C ₂ H ₂	216	150 000 – 3 800 000	$m_{C_2H_2, inj} = 8,09 \cdot 10^{-14} A + 5,71 \cdot 10^{-9}$
C ₃ H ₈	304	250 000 – 2 300 000	$m_{C_3H_8, inj} = 7,08 \cdot 10^{-12} A + 1,77 \cdot 10^{-8}$
n-C ₄ H ₁₀	378	350 000 – 1 450 000	$m_{C_4H_{10}, inj} = 7,66 \cdot 10^{-14} A + 6,69 \cdot 10^{-9}$
n-C ₅ H ₁₂	426	400 000 – 2 100 000	$m_{C_5H_{12}, inj} = 7,28 \cdot 10^{-14} A + 1,11 \cdot 10^{-8}$

1.10.3 Résultats des analyses de gaz

Nous présentons ici les résultats issus des analyses des gaz par chromatographie. Pour chaque expérience, on donne :

- les principales conditions expérimentales caractéristiques et utilisées pour l'exploitation.
- les fractions massiques $f_{x,m}$ et volumiques $f_{x,v}$ des gaz (définies dans le §II.2.6.2.3)
- le calcul de la masse totale de gaz m_{gaz} produit
- les valeurs du pouvoir calorifique supérieur (PCS) du gaz

Le pouvoir calorifique supérieur est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète, à pression constante, d'un mètre cube de gaz mesuré dans les conditions TPN. L'eau résultant de la combustion est supposée ramenée à l'état liquide (le pouvoir calorifique inférieur répond à la même définition, mais l'eau de combustion est supposée conservée à l'état de vapeur à 0°C).

Le tableau 10-2 fournit les valeurs des PCS des principaux gaz purs dont sont composés les gaz de pyrolyse.

Les PCS des gaz de pyrolyse sont calculés à partir des fractions volumiques des gaz, selon la relation . Les gaz regroupés sous la dénomination « autres » sont essentiellement constitués de C₄H₁₀ dont on utilisera le PCS dans le calcul.

$$PCS = \sum_x f_{x,v} PCS_x$$

Tableau 10-2 : PCS des principaux constituants des gaz de pyrolyse (gaz purs)

Gaz x	PCS _x (MJ Nm ⁻³)
CH ₄	39,9
C ₂ H ₄	63,4
C ₂ H ₆	70,6
C ₂ H ₂	58,5
C ₃ H ₈	101,9
C ₄ H ₁₀	134,2
H ₂	12,8
CO	12,7

Les résultats sont présentés par série d'expériences :

tableaux 10-3a et 10-3b : influence du débit gazeux (expériences B1-B20)

tableau 10-4 : influence du débit de biomasse (expériences B21-B26)

tableau 10-5 : influence de la taille des particules (expériences B27-B32)

tableau 10-6 : caractérisation des huiles (expériences B33-B35)

tableau 10-7 : influence du ratio eau/biomasse (expériences B36-B38)

tableau 10-8 : pyrolyse de la cellulose (expériences C1-C7)

tableau 10-9 : pyrolyse de la lignine et de mélanges de cellulose + lignine (expériences M1-M3)

Tableau 10-3a : Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées à débits de gaz vecteur variables

($T_p = 983 \text{ K}$, $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et classe granulométrique $n^\circ 2$)

	n° exp	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Conditions opératoires	$Q_{N_2} (10^{-4} \text{ kg s}^{-1})$	4,2	12,7	2,1	8,5	2,1	16,9	6,3	10,6	10,6	14,8	19,0
	$t_{gv} \text{ (s TPN)}$	1,41	0,47	2,81	0,70	2,81	0,35	0,94	0,56	0,56	0,40	0,31
	Re_0	3300	9700	1700	6600	1700	12700	4800	7900	7900	11800	14800
	$t_{exp} \text{ (s)}$	960	900	600	600	600	900	780	780	720	600	540
Bilan	$100 X_{gaz}$	10,2	1,9	36,3	4,0	31,9	0,9	4,8	2,1	1,9	2,6	1,4
	$Q_{gaz} (10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$	4,3	2,4	7,7	3,3	6,7	1,5	3,0	2,2	2,0	3,0	2,6
	$m_{gaz} (10^{-3} \text{ kg})$	41,7	21,8	46,1	20,0	40,5	13,5	23,5	17,0	14,1	18,2	14,2
Composition volumique $f_{k,v}$	CO	0,543	0,531	0,560	0,535	0,556	0,521	0,531	0,530	0,535	0,580	0,566
	H ₂	0,197	0,203	0,192	0,218	0,194	0,200	0,193	0,203	0,204	0,188	0,186
	CO ₂	0,112	0,116	0,100	0,129	0,108	0,147	0,127	0,127	0,127	0,123	0,127
	CH ₄	0,085	0,085	0,085	0,069	0,080	0,082	0,088	0,074	0,077	0,070	0,075
	C ₂ H ₄	0,044	0,046	0,042	0,036	0,042	0,032	0,045	0,041	0,035	0,023	0,025
	C ₂ H ₆	0,009	0,005	0,008	0,003	0,001	0,010	0,008	0,009	0,008	0,006	0,008
	C ₂ H ₂	0,005	0,005	0,006	0,001	0,005	0,001	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003
	C ₃ H ₈	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,002	0,003
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,003	0,005	0,002	0,005	0,003	0,003	0,002	0,008	0,006	0,005	0,006
	Total Hydrocarbures	0,148	0,149	0,147	0,117	0,141	0,132	0,149	0,141	0,133	0,108	0,121
	CO+H ₂	0,740	0,735	0,752	0,753	0,750	0,721	0,724	0,733	0,739	0,768	0,752
	CO+CO ₂	0,655	0,647	0,660	0,664	0,664	0,669	0,658	0,657	0,663	0,703	0,693
	H ₂ /CO	0,362	0,383	0,344	0,408	0,349	0,383	0,364	0,382	0,381	0,325	0,328
PCS (10^6 J Nm^{-3})	17,2	17,3	17,2	15,9	17,0	16,0	16,9	17,3	16,7	15,5	16,1	
Composition massique $f_{k,m}$	CO	0,637	0,625	0,661	0,623	0,651	0,599	0,617	0,615	0,624	0,664	0,647
	H ₂	0,016	0,017	0,016	0,018	0,016	0,016	0,016	0,017	0,017	0,015	0,015
	CO ₂	0,206	0,215	0,186	0,237	0,200	0,266	0,232	0,231	0,233	0,222	0,228
	CH ₄	0,057	0,057	0,058	0,046	0,054	0,054	0,058	0,049	0,051	0,046	0,049
	C ₂ H ₄	0,051	0,054	0,050	0,043	0,050	0,037	0,053	0,048	0,041	0,026	0,029
	C ₂ H ₆	0,011	0,006	0,011	0,008	0,010	0,012	0,009	0,011	0,010	0,007	0,010
	C ₂ H ₂	0,005	0,005	0,006	0,005	0,005	0,002	0,00	0,004	0,004	0,003	0,003
	C ₃ H ₈	0,007	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005	0,006	0,008	0,006	0,004	0,005
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,008	0,014	0,006	0,013	0,008	0,009	0,006	0,017	0,013	0,013	0,013
	Total Hydrocarbures	0,139	0,143	0,136	0,121	0,132	0,118	0,135	0,137	0,126	0,099	0,109

Tableau 10-3b : Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées à débits de gaz vecteur variables

($T_p = 1143 \text{ K}$, $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et classe granulométrique n°2)

	n° exp	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20
Conditions opératoires	$Q_{N_2} (10^{-4} \text{ kg s}^{-1})$	4,2	6,3	8,5	10,6	2,1	12,7	14,8	16,9	19,0
	$t_{gv} (\text{s TPN})$	1,41	0,94	0,70	0,56	2,81	0,47	0,40	0,35	0,31
	Re_0	3100	4600	5900	7800	1500	9200	11100	12300	13800
	$t_{exp} (\text{s})$	600	480	480	720	900	600	360	600	900
Bilan	$100 X_{gaz}$	16,1	10,7	2,6	5,2	33,1	3,5	3,9	2,5	2,4
	$Q_{gaz} (10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$	6,8	2,4	2,2	5,5	7,0	4,4	5,7	4,2	4,6
	$m_{gaz} (10^{-3} \text{ kg})$	40,7	30,6	10,4	39,3	63,0	26,3	20,8	25,3	41,2
Composition volumique $f_{v,v}$	CO	0,599	0,614	0,564	0,596	0,600	0,626	0,560	0,578	0,585
	H ₂	0,194	0,198	0,200	0,196	0,186	0,247	0,211	0,259	0,258
	CO ₂	0,105	0,098	0,126	0,095	0,105	0,065	0,098	0,087	0,085
	CH ₄	0,068	0,055	0,066	0,069	0,071	0,035	0,088	0,035	0,033
	C ₂ H ₄	0,024	0,023	0,034	0,034	0,030	0,016	0,036	0,019	0,018
	C ₂ H ₆	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,005
	C ₂ H ₂	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002	0,004	0,004
	C ₃ H ₈	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,007	0,006
	Autres (C ₄ , C ₃)	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0003	0,003	0,003	0,008	0,006
	Total Hydrocarbures	0,103	0,089	0,109	0,112	0,109	0,062	0,139	0,075	0,072
	CO+H ₂	0,793	0,812	0,764	0,792	0,786	0,873	0,771	0,837	0,843
	CO+CO ₂	0,704	0,712	0,690	0,691	0,705	0,691	0,658	0,665	0,670
	H ₂ /CO	0,324	0,323	0,355	0,329	0,311	0,395	0,376	0,447	0,441
PCS (10^6 J Nm^{-3})		15,1	14,9	15,2	15,8	15,3	14,5	16,4	15,5	15,2
Composition massique $f_{m,m}$	CO	0,706	0,721	0,657	0,706	0,701	0,673	0,678	0,652	0,708
	H ₂	0,015	0,017	0,017	0,017	0,016	0,018	0,018	0,015	0,022
	CO ₂	0,182	0,182	0,231	0,176	0,192	0,174	0,184	0,228	0,150
	CH ₄	0,045	0,037	0,044	0,047	0,048	0,068	0,061	0,050	0,054
	C ₂ H ₄	0,036	0,027	0,039	0,041	0,035	0,051	0,043	0,033	0,023
	C ₂ H ₆	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002	0,004	0,007
	C ₂ H ₂	0,006	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003	0,006	0,005
	C ₃ H ₈	0,003	0,003	0,001	0,002	0,001	0,003	0,003	0,005	0,012
	Autres (C ₄ , C ₃)	0,004	0,005	0,002	0,004	0,000	0,006	0,008	0,007	0,019
	Total Hydrocarbures	0,096	0,080	0,095	0,101	0,092	0,134	0,120	0,105	0,209

Tableau 10-4 : Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées à débits de biomasse variables

($T_p = 983 \text{ K}$, $Q_{N_2} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ et classe granulométrique n°2)

	n° exp	B21	B22	B23	B24	B25	B26
Conditions opératoires	$Q_{\text{bois}} (10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$	5,6	5,6	16,4	9,2	19,7	19,7
	$Q_{\text{bois,exp}}^{109} (10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$	5,8	6,2	14,5	9,6	19,6	19,7
	Re_0	6800	6600	6700	6700	6800	6900
	$t_{\text{exp}} (s)$	1200	1200	450	630	360	300
Bilan	$100 X_{\text{gaz}}$	4,3	3,8	7,2	5,5	6,6	8,5
	$Q_{\text{gaz}} (10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$	3,2	3,2	5,7	4,6	5,6	6,4
	$m_{\text{gaz}} (10^{-3} \text{ kg})$	38,4	38,6	26,0	28,9	20,1	19,3
Composition volumique f_{v}	CO	0,538	0,566	0,540	0,537	0,589	0,569
	H ₂	0,175	0,153	0,186	0,189	0,141	0,172
	CO ₂	0,097	0,091	0,111	0,098	0,078	0,106
	CH ₄	0,104	0,115	0,089	0,104	0,109	0,072
	C ₂ H ₄	0,053	0,043	0,032	0,042	0,035	0,038
	C ₂ H ₆	0,009	0,009	0,010	0,005	0,011	0,009
	C ₂ H ₂	0,011	0,007	0,006	0,006	0,004	0,006
	C ₃ H ₈	0,011	0,011	0,012	0,011	0,014	0,012
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,002	0,003	0,015	0,008	0,020	0,016
	Total Hydrocarbures	0,190	0,189	0,163	0,176	0,192	0,153
	CO+H ₂	0,713	0,719	0,726	0,726	0,730	0,741
	CO+CO ₂	0,635	0,657	0,651	0,635	0,666	0,675
	H ₂ /CO	0,325	0,270	0,343	0,352	0,240	0,302
PCS (10^6 J Nm^{-3})	19,3	19,1	19,1	19,0	20,9	19,1	
Composition massique f_{m}	CO	0,627	0,651	0,615	0,631	0,654	0,634
	H ₂	0,015	0,013	0,015	0,016	0,011	0,014
	CO ₂	0,177	0,165	0,198	0,180	0,136	0,185
	CH ₄	0,069	0,076	0,058	0,070	0,069	0,046
	C ₂ H ₄	0,062	0,050	0,036	0,049	0,039	0,041
	C ₂ H ₆	0,012	0,011	0,013	0,007	0,013	0,011
	C ₂ H ₂	0,012	0,008	0,006	0,006	0,004	0,006
	C ₃ H ₈	0,020	0,021	0,021	0,020	0,024	0,022
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,006	0,007	0,038	0,021	0,049	0,041
	Total Hydrocarbures	0,181	0,172	0,172	0,173	0,198	0,167

¹⁰⁹ $Q_{\text{bois,exp}}$ est définie par le rapport de la masse totale de biomasse introduite m_{bois} sur la durée totale de l'expérience t_{exp} , tandis que Q_{bois} est définie à partir des étalonnages (annexe 3).

Tableau 10-5 : Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées avec différentes tailles de particules¹¹⁰

$$(Q_{N_2} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} \text{ et } Q_{\text{bois}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$$

	n° exp	B27	B28	B29	B30	B31	B32
Conditions opératoires	Classe granulo	4	4	1	3	4	1
	T _p (K)	983	983	983	983	1143	1143
	Re ₀	6600	6600	6700	6800	6300	6500
	t _{exp} (s)	720	640	1080	750	630	690
Bilan	100 X _{gaz}	1,7	1,8	3,8	4,2	7,8	7,6
	Q _{gaz} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	1,4	1,5	3,2	3,5	6,6	6,4
	m _{gaz} (10 ⁻³ kg)	10,4	9,7	34,8	26,3	41,5	44,4
Composition volumique f _v	CO	0,530	0,527	0,512	0,538	0,563	0,555
	H ₂	0,176	0,180	0,188	0,185	0,172	0,188
	CO ₂	0,106	0,099	0,095	0,108	0,077	0,076
	CH ₄	0,088	0,100	0,113	0,094	0,106	0,098
	C ₂ H ₄	0,046	0,039	0,042	0,031	0,049	0,050
	C ₂ H ₆	0,011	0,011	0,010	0,008	0,006	0,006
	C ₂ H ₂	0,008	0,008	0,007	0,005	0,010	0,012
	C ₃ H ₈	0,016	0,016	0,013	0,012	0,007	0,006
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,018	0,020	0,020	0,020	0,009	0,009
	Total Hydrocarbures	0,187	0,194	0,228	0,202	0,188	0,181
	CO+H ₂	0,707	0,707	0,701	0,723	0,736	0,743
	CO+CO ₂	0,636	0,626	0,607	0,646	0,640	0,631
	H ₂ /CO	0,332	0,340	0,368	0,344	0,306	0,339
PCS (10 ⁶ J Nm ⁻³)		20,7	21,0	21,2	19,7	19,6	19,5
Composition massique f _m	CO	0,595	0,599	0,593	0,610	0,661	0,660
	H ₂	0,014	0,015	0,016	0,015	0,014	0,016
	CO ₂	0,187	0,177	0,173	0,192	0,141	0,142
	CH ₄	0,056	0,065	0,075	0,061	0,071	0,067
	C ₂ H ₄	0,052	0,044	0,049	0,035	0,058	0,060
	C ₂ H ₆	0,013	0,013	0,012	0,010	0,008	0,007
	C ₂ H ₂	0,009	0,009	0,007	0,005	0,011	0,013
	C ₃ H ₈	0,029	0,029	0,023	0,021	0,013	0,012
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,045	0,050	0,053	0,052	0,022	0,022
	Total Hydrocarbures	0,203	0,210	0,219	0,183	0,183	0,181

¹¹⁰ Les résultats de l'expérience B24 (tableau 10-4) sont utilisés pour la classe granulométrique 2 sur les figures III-19a et III-19b (§ III.3.3).

Tableau 10-6: Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées pour la caractérisation des huiles

	n° exp	B33	B34	B35	A32 ¹¹¹
Conditions opératoires	Classe granulo	2	2	2	5
	T _p (K)	983	903	903	900
	Q _{N2} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)	8,5	10,6	10,6	10,5
	Q _{bois} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	19,7	9,2	9,2	10,1
	Re ₀	6800	8600	8500	8000
	t _{exp} (s)	330	1110	1020	900
Bilan	100 X _{gaz}	6,4	1,6	1,7	1,3
	Q _{gaz} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	5,4	1,6	1,8	1,41
	m _{gaz} (10 ⁻³ kg)	17,8	18,2	18,9	12,7
Composition volumique f _v	CO	0,577	0,387	0,487	0,511
	H ₂	0,145	0,112	0,113	0,087
	CO ₂	0,082	0,102	0,207	0,258
	CH ₄	0,111	0,335	0,134	0,083
	C ₂ H ₄	0,036	0,023	0,020	0,025
	C ₂ H ₆	0,011	0,013	0,013	0,009
	C ₂ H ₂	0,004	0,002	0,001	0,004
	C ₃ H ₈	0,014	0,013	0,011	0,009
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,021	0,013	0,013	0,015
	Total Hydrocarbures	0,197	0,398	0,192	0,145
	CO+H ₂	0,722	0,500	0,600	0,597
	CO+CO ₂	0,658	0,489	0,694	0,769
	H ₂ /CO	0,251	0,290	0,232	0,170
PCS (10 ⁶ J Nm ⁻³)	21,1	25,3	18,1	16,2	
Composition massique f _m	CO	0,642	0,465	0,498	0,485
	H ₂	0,012	0,010	0,008	0,006
	CO ₂	0,142	0,192	0,333	0,385
	CH ₄	0,070	0,229	0,078	0,045
	C ₂ H ₄	0,040	0,028	0,020	0,024
	C ₂ H ₆	0,013	0,016	0,014	0,009
	C ₂ H ₂	0,004	0,002	0,001	0,004
	C ₃ H ₈	0,025	0,024	0,018	0,014
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,051	0,035	0,028	0,029
	Total Hydrocarbures	0,204	0,334	0,161	0,125

¹¹¹ L'expérience A32 a été réalisée en collaboration avec Broust [9] (voir annexe 12).

Tableau 10-7 : Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées en présence de vapeur d'eau¹¹²
(n.d. = non déterminé)

	n° exp	B36	B37	B38
Conditions opératoires	Classe granulo	2	2	2
	T _p (K)	1133	1143	1143
	Q _{N2} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)	6,3	6,3	6,3
	Q _{vap} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)	2,2	2,2	2,2
	Q _{bois} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	9,2	5,6	16,4
	Q_{vap} / Q_{bois}	2,4	3,9	1,3
	Re ₀	6900	6800	6900
	t _{exp} (s)	800	1020	540
	t _{vap} (s)	1320	1500	950
Bilan	100 X _{gaz}	10,2	1,9	36,3
	Q _{gaz} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	4,3	2,4	7,7
	m _{gaz} (10 ⁻³ kg)	41,7	21,8	46,1
Composition volumique f _v	CO	0,468	0,494	0,620
	H ₂	0,228	0,270	0,184
	CO ₂	0,163	0,090	0,059
	CH ₄	0,084	0,087	0,081
	C ₂ H ₄	0,038	0,040	0,034
	C ₂ H ₆	0,005	0,004	0,005
	C ₂ H ₂	0,006	0,007	0,008
	C ₃ H ₈	0,005	0,004	0,006
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,004	0,003	0,003
	Total Hydrocarbures	0,141	0,146	0,134
	CO+H ₂	0,696	0,764	0,804
	CO+CO ₂	0,631	0,584	0,679
	H ₂ /CO	0,488	0,546	0,297
PCS (10 ⁶ J Nm ⁻³)	16,2	17,3	17,4	
Composition massique f _m	CO	0,549	0,642	0,743
	H ₂	0,019	0,025	0,016
	CO ₂	0,300	0,183	0,111
	CH ₄	0,056	0,065	0,056
	C ₂ H ₄	0,044	0,052	0,041
	C ₂ H ₆	0,006	0,006	0,006
	C ₂ H ₂	0,007	0,009	0,009
	C ₃ H ₈	0,008	0,008	0,011
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,010	0,009	0,008
	Total Hydrocarbures	0,132	0,149	0,131

¹¹² Ces résultats sont représentés sur les figures III-21a et III-21b. Le point représenté pour un ratio nul correspond aux résultats de l'expérience B14 (tableau 10-3b).

Tableau 10-8: Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées avec la cellulose

(n.d. = non déterminé)

	n° exp	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Conditions opératoires	Classe granulo	5	5	5	5	5	5	5
	T _p (K)	983	913	1118	1023	1073	1193	983
	Q _{N2} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
	Q _{cell} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	9,5	8,2	8,6	6,7	6,5	7,4	7,2
	Re ₀	10300	10400	9900	10100	10000	9800	10300
	t _{exp} (s)	420	540	510	600	510	570	600
Bilan	100 X _{gaz}	0,5	0,1	5,0	1,8	3,1	4,8	0,9
	Q _{gaz} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	0,7	0,1	6,2	2,2	3,8	5,9	1,1
	m _{gaz} (10 ⁻³ kg)	2,8	0,7	31,7	13,4	19,2	33,9	6,7
Composition volumique f _v	CO	0,598	0,767	0,536	0,526	0,522	0,542	0,627
	H ₂	0,220	0,233	0,244	0,223	0,258	0,355	0,179
	CO ₂	n.d.	n.d.	0,033	0,057	0,024	0,025	0,021
	CH ₄	0,113	n.d.	0,103	0,086	0,103	0,041	0,067
	C ₂ H ₄	0,040	n.d.	0,068	0,066	0,072	0,022	0,059
	C ₂ H ₆	0,016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	C ₂ H ₂	0,009	n.d.	0,012	0,006	0,013	0,014	0,005
	C ₃ H ₈	0,004	n.d.	0,001	0,013	0,003	0,0003	0,001
	Autres (C ₄ , C ₅)	n.d.	n.d.	0,003	0,023	0,003	0,0006	0,040
	Total Hydrocarbures	0,182	n.d.	0,188	0,194	0,195	0,077	0,173
	CO+H ₂	0,818	1,000	0,779	0,749	0,780	0,897	0,805
	CO+CO ₂	0,598	n.d.	0,569	0,583	0,546	0,568	0,648
	H ₂ /CO	0,367	0,304	0,455	0,423	0,495	0,655	0,285
PCS (10 ⁶ J Nm ⁻³)	19,5	12,7	19,6	22,5	20,2	15,4	23,7	
Composition massique f _m	CO	0,797	0,979	0,713	0,639	0,711	0,813	0,722
	H ₂	0,021	0,213	0,023	0,019	0,025	0,038	0,015
	CO ₂	n.d.	n.d.	0,069	0,109	0,052	0,059	0,039
	CH ₄	0,086	n.d.	0,079	0,059	0,080	0,035	0,044
	C ₂ H ₄	0,053	n.d.	0,091	0,080	0,098	0,032	0,068
	C ₂ H ₆	0,023	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	C ₂ H ₂	0,012	n.d.	0,015	0,007	0,017	0,019	0,005
	C ₃ H ₈	0,009	n.d.	0,001	0,025	0,007	0,001	0,003
	Autres (C ₄ , C ₅)	n.d.	n.d.	0,008	0,062	0,009	0,002	0,010
	Total Hydrocarbures	0,182	n.d.	0,195	0,233	0,212	0,089	0,225

Tableau 10-9: Résultats des analyses de gaz par chromatographie pour les expériences réalisées avec la lignine et les mélanges de cellulose + lignine

(n.d. = non déterminé)

	n° exp	M1	M2	M3
Conditions opératoires	Proportion de lignine (%)	100	40	20
	Classe granulo	5	5	5
	T _P (K)	1113	983	983
	Q _{N₂} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)	12,7	12,7	12,7
	Q _{biom} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	9,3	12,8	12,9
	Re ₀	9200	9800	9900
	t _{exp} (s)	360	360	360
Bilan	100 X _{gaz}	3,1	1,0	1,2
	Q _{gaz} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	3,9	1,3	1,6
	m _{gaz} (10 ⁻³ kg)	14,03	4,49	5,55
Composition volumique f _v	CO	0,312	0,449	0,494
	H ₂	0,413	0,207	0,151
	CO ₂	0,160	0,344	0,362
	CH ₄	0,077	n.d	n.d
	C ₂ H ₄	0,008	n.d	n.d
	C ₂ H ₆	0,005	n.d	n.d
	C ₂ H ₂	0,002	n.d	n.d
	C ₃ H ₈	0,004	n.d	n.d
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,019	n.d	n.d
	Total Hydrocarbures	0,115	n.d	n.d
	CO+H ₂	0,725	0,656	0,645
	CO+CO ₂	0,472	0,793	0,856
	H ₂ /CO	1,324	0,461	0,306
PCS (10 ⁶ J Nm ⁻³)		12,6	8,4	8,2
Composition massique f _m	CO	0,444	0,444	0,462
	H ₂	0,042	0,015	0,010
	CO ₂	0,361	0,541	0,528
	CH ₄	0,063	n.d	n.d
	C ₂ H ₄	0,012	n.d	n.d
	C ₂ H ₆	0,008	n.d	n.d
	C ₂ H ₂	0,003	n.d	n.d
	C ₃ H ₈	0,009	n.d	n.d
	Autres (C ₄ , C ₅)	0,059	n.d	n.d
	Total Hydrocarbures	0,153	n.d	n.d

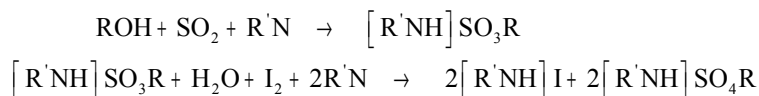
Annexe 11: Analyse des liquides

Dans cette annexe on présente les résultats bruts issus de la caractérisation physico-chimique des liquides de pyrolyse. Elle concerne les huiles issues des expériences B25, B33-B35 et A32¹¹³.

1.11.1 Mesure de la teneur en eau

La fraction d'eau présente dans les échantillons de liquides a été déterminée par analyse Karl Fischer (KF). Le titrage KF est une méthode de détermination du taux d'humidité spécifique pour l'eau. Elle convient pour les échantillons ayant un taux élevé d'humidité (volumétrie) et aussi pour ceux contenant une quantité d'eau dans la gamme des ppm (coulométrie). Développée à l'origine pour les liquides non aqueux, on peut l'utiliser également pour les solides solubles ou si l'eau contenue peut être éliminée par chauffage dans un gaz ou par extraction.

Le principe est basé sur la réaction de Bunsen qui est l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en milieu aqueux. Karl Fischer a découvert que cette réaction pouvait être modifiée et servir au dosage de l'eau dans les milieux non aqueux, en présence d'un excès de dioxyde de soufre, d'un alcool (ROH) comme solvant et d'une base tampon (R'N). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



La base tampon le plus souvent utilisé est l'imidazole et pour l'alcool, il s'agit du méthanol.

Nous avons utilisé un titrateur volumétrique de la marque Radiometer (modèle 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. Le titrant est de type 5 : 1 ml dose 5 mg ± 0.02 mg d'eau.

Les analyses ont concerné les condensats lourds obtenus au cours des expériences B25 et B33- B35 ainsi que les condensats légers et les aérosols produits lors de l'expérience B35. Les échantillons des expériences B25 et B33 ont chacun été dilués dans 10 ml de tétrahydrofurane (THF) en raison de leur viscosité assez élevé. Le THF est alors dosé par KF pour avoir la fraction d'eau qu'elle contient et on obtient la fraction d'eau dans les huiles par différence après dosage du mélange huile + THF. La même opération est répétée pour les échantillons des expériences B34 et B35 (sauf pour les condensats légers) avec 40 ml d'éthanol à la place du THF (en fait, l'éthanol a servi à récupérer les condensats lourds restés collés sur les condenseurs).

Les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau 11-1. Nous présentons également dans ce tableau les résultats issus de l'expérience A32 dont les analyses ont été réalisées par Broust .

¹¹³ Voir annexes 10 et 12

Tableau 11-1 : Résultats des analyses Karl Fischer

		Masse diluée (10 ⁻³ kg)	Teneur en eau (g l ⁻¹)			Teneur en eau (%)
			Essai 1	Essai 2	Essai 3	
THF		-	7,32	6,46	6,19	0,8
Condensats lourds	Expérience B25	0,41	15,04	14,26	14,74	21
	Expérience B33	0,34	10,33	10,35	10,35	12
Ethanol		-	41,84	41,48	41,54	5
Expérience B34	1 Condenseur n°	0,33	42,58	41,92	42,70	6
	2 Condenseur n°	5,67	47,74	47,82	47,24	8
	3 Condenseur n°	2,54	44,73	46,78	47,69	11
	Collecteur	0,42	44,88	45,01	45,08	11
Expérience B35	1 Condenseur n°	4,45	47,86	45,98	44,85	8
	2 Condenseur n°	5,89	49,54	49,93	49,24	9
	3 Condenseur n°	1,87	45,88	45,23	45,30	12
	Collecteur	0,59	46,20	46,17	46,31	12
	CLE	-	470,84	485,28	480,58	47
	AER	0,38	43,42	43,28	43,23	8
Expérience A32	CLO	-	-	-	-	9
	CLE	-	-	-	-	43
	AER	-	-	-	-	5

1.11.2 Mesure de la viscosité

Les viscosités cinématiques des condensats lourds ont été mesurées au centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO, Nancy) avec l'aide de Mr Philippe Marchal.

L'appareil de mesure est un rhéomètre de la marque Rhéométries scientifique (type RFSII). C'est un appareil à déformation imposée avec une géométrie de type plan-plan. Le principe consiste à placer le liquide entre deux plaques parallèles circulaires de 5 cm diamètre et espacées d'environ 1 mm. On impose à l'une d'entre elles une vitesse de rotation. La contrainte qui s'exerce sur la seconde est mesurée et la viscosité du liquide est calculée en rapportant cette contrainte à la vitesse de rotation.

On a réalisé des mesures sur les échantillons de condensats lourds des expériences B25 (vieillis pendant 6 mois) et B33. Les mesures sont effectuées à une température contrôlée et régulée à 313 K.

La viscosité évolue avec le taux de cisaillement ce qui pourrait caractériser un comportement non newtonien. La viscosité est plus grande pour les faibles taux de cisaillement ($< 10 \text{ s}^{-1}$) mais est relativement constante sur la plus grande gamme de taux de cisaillement, entre 10 et 1000 s^{-1} . La valeur retenue est une moyenne des valeurs obtenues à des taux de cisaillement supérieurs à 10 s^{-1} . On obtient des viscosités de l'ordre de 0,047 et 0,062 Pa s respectivement pour les condensats frais (expérience B33) et les condensats vieillis (expérience B25).

1.11.3 Mesure de la densité

Ne disposant pas de densimètre, les mesures ont été réalisées de manière « artisanale ». La procédure consiste à prélever à l'aide d'une micropipette un volume exact ($200 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$) d'échantillon et de le peser sur une balance de précision. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons de condensats lourds issus des expériences B25 et B33. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 11-2.

Tableau 11-2 : Mesure de la densité des condensats lourds frais et vieillis

N° expérience	Masse de 200 μ l d'échantillon (10^{-6} kg)			Densité moyenne (kg l $^{-1}$)
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	
B25 (condensats vieillis)	266,6	263,4	265,2	1,325
B33 (condensats frais)	257,1	252,1	254,3	1,272

1.11.4 Mesure de la fraction de particules solides

Un échantillon de liquide est dissout dans de l'éthanol puis le mélange est filtré sur un Buchner. Les résidus solides récupérés sur le filtre sont séchés à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures avant d'être pesés. Leur fraction massique est obtenue en rapportant leur masse à celle des liquides bruts.

Les mesures ont concernées les condensats lourds des expériences B25 et B33 dans le cadre de l'étude du vieillissement des huiles. Le tableau 11-3 rapporte les résultats bruts obtenus.

Tableau 11-3 : Mesure de la fraction de particules solides dans les condensats frais et vieillis

N° expérience	Masse de l'échantillon (10 ⁻³ kg)	Masse de solides (10 ⁻³ kg)	Teneur en solides (%)
B25 (condensats vieillis)	8,43	0,0298	0,353
B33 (condensats frais)	4,82	0,0184	0,382

1.11.5 Analyse GC/MS

Les analyses Chromatographie Gazeuse / Spectrométrie de Masse (GC/MS) ont été faites dans le cadre de la collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Applications de St Avold, sous la responsabilité du professeur Jean Victor Weber et avec Broust .

L'appareillage utilisé est un Agilent 6890, équipé d'une colonne capillaire Optima I (50 m-0,2 mm) et d'un détecteur spectromètre de masse HP6973. Celui-ci opère à 70 eV en mode EI. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- vaporisation de l'échantillon à 650°C pendant 60s
- programme de température pour la colonne : isotherme de 30 s à 40°C, rampe de 1°C min⁻¹ jusqu'à 60°C, isotherme de 30s à 60°C, rampe de 3°C min⁻¹ jusqu'à 185°C, isotherme de 10 min à 185°C.

Les analyses ont été faites sur deux échantillons représentatifs des condensats lourds et des aérosols produits lors de l'expérience A32. Les chromatogrammes sont donnés sur la figure 11-1

L'attribution des pics à un composé est faite par comparaison avec une banque de données informatique, un indice de confiance étant attribué à chaque d'eux. Les pics seront considérés comme attribués lorsque cet indice de confiance est supérieur à 50%. Lorsque l'indice de confiance est inférieur à 50 %, les propositions de la banque de donnée fournissent malgré tout des indications quant à la structure la plus probable du composé. Les pics se répartissent grossièrement en zones repérables sur le chromatogramme (figure 11-1) :

- Zone 1 : pour les temps de rétention inférieurs à celui de l'acide acétique, on trouve des légers mal identifiés, issus de la dégradation de produits de la cellulose.
- Zone 2 : pour les temps de rétention compris entre l'acide acétique et le furfural, on trouve essentiellement des alcools, cétones et acides.
- Zone 3 : pour les temps de rétention compris entre le furfural et le phénol, on trouve essentiellement des produits issus de l'hémicellulose, contenant un noyau furane plus ou moins substitué
- Zone 4 : phénol et ses dérivés peu substitués, provenant de la lignine et autres produits mal identifiés mais issus de l'hollocellulose.
- Zone 5 : essentiellement des dérivés phénoliques substitués.
- Zone 6 : composé mal identifiés et polyaromatiques.

D'après cette répartition très schématique, on peut d'après le profil du chromatogramme, avoir une idée de la distribution des types de composés. Ainsi, les aérosols, dont la

distribution des pics est plus importante aux faibles temps de rétention, sont plus riches que les condensats en composés légers issus de l'hollocellulose. Cette tendance se confirme en comparant les distributions des pics (en % d'aire intégrée) données dans le §III.4.2.1.

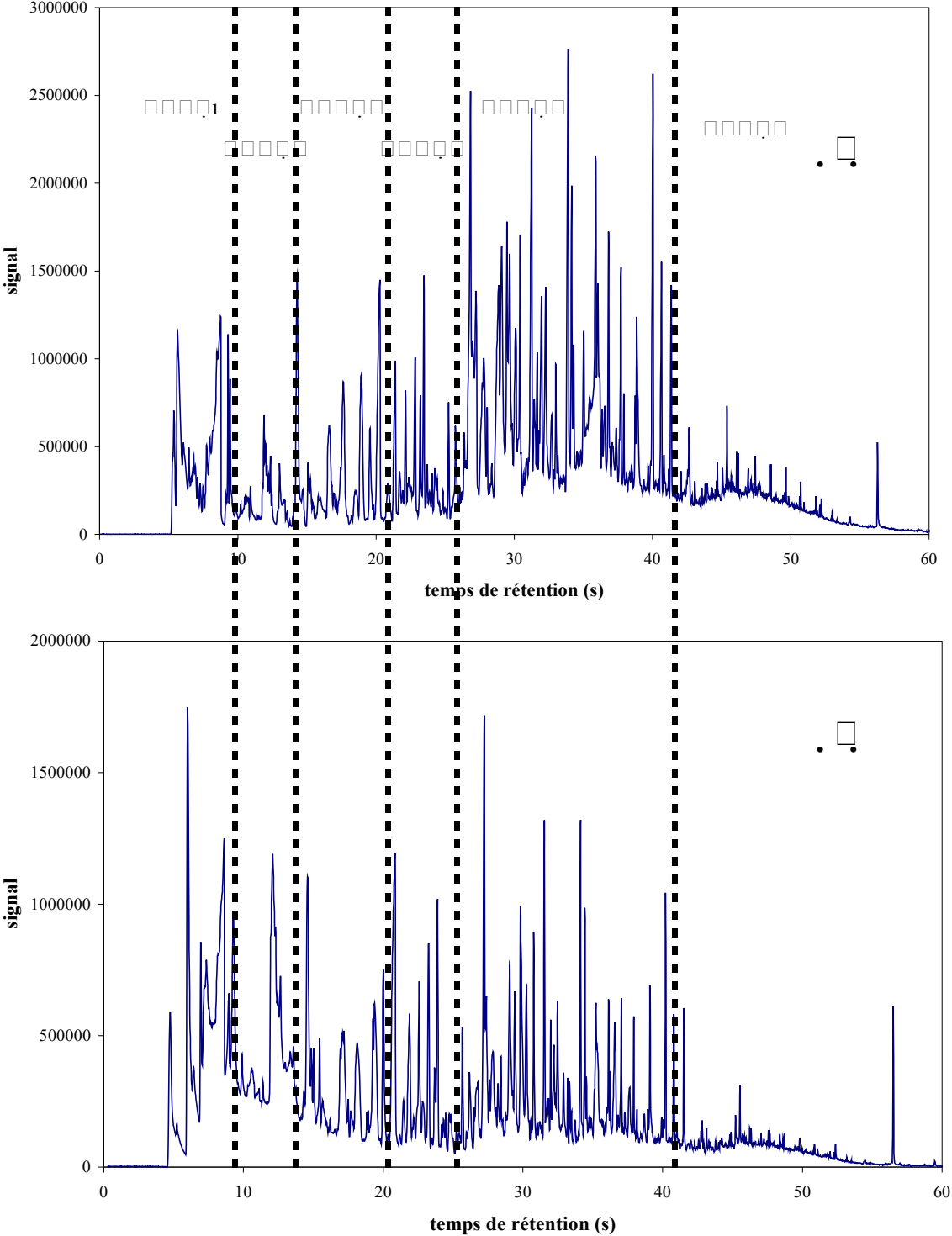


Figure 11-1 : Chromatogrammes des condensats lourds (A) et des aérosols (B) obtenus lors de l'expérience A32

Les principaux produits identifiés, ainsi que le constituant de la biomasse auquel ils sont attribués, sont rassemblés dans le tableau 11-4.

Tableau 11-4 : Principaux pics identifiés, temps de rétention et constituant d'origine
H = hollocellulose ; L = lignine

Composé	Temps de rétention (s)	Origine	Aire du pic (%)	
			CLO	AER
Propanol	7,1	H	0,5	5,8
Acide acétique	8,5	H	0,4	9,1
Propanone	9,8	H	0,9	3,1
Furfural	14,6	H	3,5	2,6
Cyclopent-1-one	18,1	H	3,1	1,6
2H pyran-2-one	19,4	H	2,4	2,2
Phenol	20	L	1,1	1,1
Cresol	22,4	L	2,0	1,5
Guaiacol	23,9	L	1,6	1,3
Xylenol	24,5	L	0,9	0,9
Methyl guaiacol	27,3	L	4,6	4,2
Ethyl guaiacol	29,5	L	2,4	2,1
Syringol	31,5	L	4,9	2,2
Vanilline	32,7	L	0,5	0,7
Eugenol	34,2	L	2,1	1,3

Cette liste n'est pas exhaustive, en particulier en ce qui concerne les phénols : seuls sont donnés les substitués les plus simples. Ces produits figurent parmi les plus fréquemment cités dans la littérature .

En revanche, on constate que les produits majoritaires issus de la dégradation de la cellulose (cellobiosane, oligosaccharides, levoglucosane, ...) ne sont pas identifiés.

1.11.6 Analyse ATG

Les analyses ATG sur les huiles de pyrolyse (CLO et AER de l'expérience A32) ont été réalisées dans une thermobalance Metler Toledo (type STDA 851) . Le principe de ces mesures est le même que celui décrit pour les analyses des solides (annexe 8). Le but est ici de déterminer la proportion de matières volatiles à 600°C qui est la température utilisée pour la volatilisation des liquides en amont des analyses GC/MS.

On détermine alors à partir du thermogramme (figure 11-2) :

- la fraction $MV_{<600^{\circ}\text{C}}$ de matières volatiles à 600°C
- la température T_{max} de perte de masse maximale.

Les mesures ont été faites sur des échantillons représentatifs des condensats et des aérosols pour les liquides bruts avant et après stockage (tableau 11-5).

Tableau 11-5 : Principaux résultats des analyses ATG des huiles de pyrolyse

Echantillon	Huiles fraîches		Huiles vieilles	
	CLO	AER	CLO	AER
MV _{<600°C} (%)	70	60	70	70
T _{max} (K)	560	410	570	440

La température T_{max} des condensats est supérieure à celle des aérosols. Cette différence peut être liée à la fraction plus importante de composés issus de la lignine, plus lourds que les constituants issus de la dégradation de l'hollocellulose.

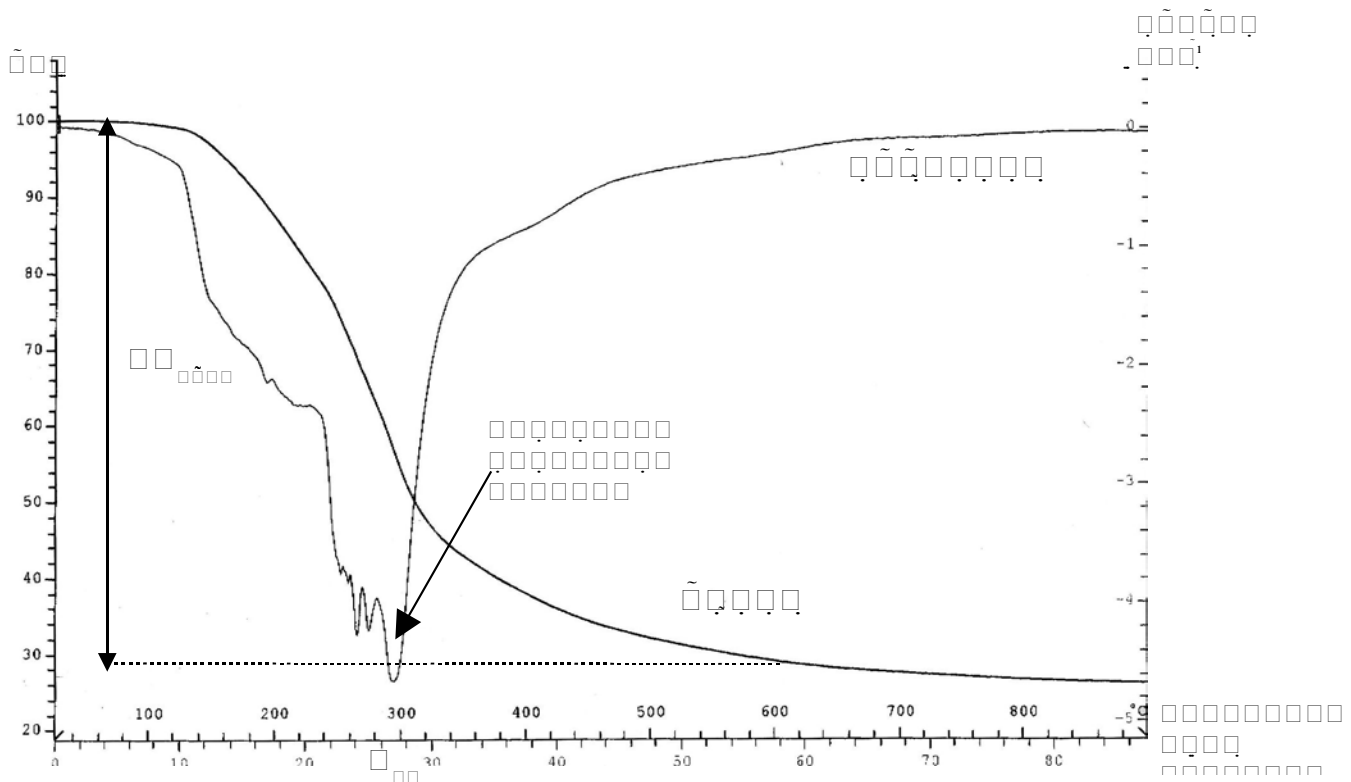


Figure 11-2 : Exemple de thermogramme obtenu pour un échantillon de CLO

Annexe 12 : Bilans de matière - Expériences avec le bois

Cette annexe regroupe les résultats bruts des expériences de pyrolyse de sciures de bois. Pour les différentes campagnes expérimentales menées, nous présentons sous forme de tableau les conditions opératoires et le détail des bilans de matière pour chaque expérience.

1.12.1 Influence du temps de passage des gaz - Expériences B1 - B20

Ces expériences ont été réalisées à débit de gaz vecteur variable en s'efforçant de garder les autres paramètres opératoires constant, et ce, pour deux températures de paroi.

Tableau 12-1a : Bilans de matière complets pour les expériences réalisées à débits de gaz vecteur variables

($T_p = 983 \text{ K}$, $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et classe granulométrique n°2)

		Conditions opératoires												
		n° exp	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	
		$Q_{N_2} (10^{-4} \text{ kg s}^{-1})$	4,2	12,7	2,1	8,5	2,1	16,9	6,3	10,6	10,6	14,8	19,0	
		$t_{gv} (s)$	1,41	0,47	2,81	0,70	2,81	0,35	0,94	0,56	0,56	0,40	0,31	
		Re_0	3300	9700	1700	6600	1700	12700	4800	7900	7900	11800	14800	
		$T_1 (K)$	393	403	378	393	383	413	413	413	413	378	393	
		$T_2 (K)$	753	728	768	733	768	723	738	733	738	723	718	
		$t_{exp} (s)$	960	900	600	600	600	900	780	780	720	600	540	
masses (10^{-3} kg)	entrée	m_{bois}	78,2	66,9	72,4	51,8	65,0	45,8	52,8	48,3	39,3	62,5	54,0	
		m_{H_2O}	6,3	5,6	5,7	4,4	4,9	4,1	4,6	3,8	3,4	5,7	4,4	
		$m_{\text{bois},s}$	71,9	61,3	66,7	47,4	60,1	41,7	48,2	44,5	35,9	56,8	49,6	
	sortie	solides	m_{coll}	4,6	2,5	3,2	4,0	6,0	4,6	2,1	3,7	2,5	2,5	2,6
			m_{paroi}	6,9	5,7	5,9	4,6	3,9	3,2	4,1	3,5	2,9	5,5	5,1
			m_{sol}	11,5	8,2	9,0	8,6	9,9	7,8	6,2	7,2	5,4	8,0	7,7
		liquides	m_{CLO}	13,6	7,1	10,9	7,6	8,8	5,4	7,3	5,6	4,5	7,5	7,4
			m_{CLE}	4,0	7,8	2,5	6,2	3,0	5,9	2,7	6,6	6,6	6,8	8,2
			m_{AER}	5,7	18,7	7,1	9,8	5,7	13,6	14,7	7,8	8,0	17,9	12,8
			m_{liq}	23,3	33,6	20,5	23,6	17,5	24,9	24,6	20,0	19,1	32,2	28,4
		gaz	m_{gaz}	41,4	21,8	46,1	20,0	40,5	13,5	23,5	17,0	14,1	18,2	14,2
		Bilan global		B_{bois}	0,97	0,95	1,04	1,01	1,04	1,01	1,03	0,92	0,98	0,93
	rendements opératoires	solides	$Y_{b,\text{coll}}$	0,06	0,04	0,04	0,08	0,09	0,10	0,04	0,08	0,06	0,04	0,05
$Y_{b,\text{paroi}}$			0,09	0,08	0,08	0,09	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,09	0,10	
$Y_{b,\text{sol}}$			0,15	0,12	0,12	0,17	0,15	0,17	0,12	0,15	0,13	0,13	0,15	
liquides		$Y_{b,\text{CLO}}$	0,17	0,11	0,15	0,15	0,13	0,12	0,14	0,12	0,11	0,12	0,14	
		$Y_{b,\text{CLE}}$	0,06	0,11	0,03	0,12	0,05	0,13	0,05	0,13	0,17	0,11	0,15	
		$Y_{b,\text{AER}}$	0,07	0,28	0,10	0,19	0,09	0,30	0,28	0,16	0,20	0,29	0,24	
		$Y_{b,\text{liq}}$	0,30	0,50	0,28	0,46	0,27	0,55	0,47	0,41	0,48	0,52	0,53	
gaz		$Y_{b,\text{gaz}}$	0,53	0,33	0,64	0,39	0,62	0,29	0,44	0,35	0,36	0,29	0,26	

Tableau 12-1b : Bilans de matière complets pour les expériences réalisées à débits de gaz vecteur variables

($T_p = 1143 \text{ K}$, $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ et classe granulométrique n°2)

		n° exp	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20	
Conditions opératoires		$Q_{N_2} (10^{-4} \text{ kg s}^{-1})$	4,2	6,3	8,5	10,6	2,1	12,7	14,8	16,9	19,0	
		$t_{gv} \text{ (s)}$	1,41	0,94	0,70	0,56	2,81	0,47	0,40	0,35	0,31	
		Re_0	3100	4600	5900	7800	1500	9200	11100	12300	13800	
		$T_1 \text{ (K)}$	433	433	458	423	433	433	413	433	433	
		$T_2 \text{ (K)}$	893	883	873	868	913	963	963	858	858	
		$t_{exp} \text{ (s)}$	600	480	480	720	900	600	360	600	900	
masses (10^3 kg)	entrée	m_{bois}	52,0	45,6	17,0	73,5	78,0	56,0	43,5	54,0	85,8	
		m_{H_2O}	4,8	4,0	1,4	6,0	6,1	4,3	3,5	4,3	7,3	
		$m_{\text{bois,s}}$	47,2	41,6	15,6	67,5	71,9	51,7	40,0	49,7	78,5	
	sortie	solides	m_{coll}	1,2	0,9	0,6	0,7	0,7	0,9	0,5	1,2	2,6
			m_{paroi}	2,5	2,9	0,7	4,9	5,5	3,7	1,8	2,5	4,3
			m_{sol}	3,8	3,8	1,4	5,6	6,2	4,6	2,3	3,7	6,9
		liquides	m_{CLO}	3,5	3,4	1,7	3,2	6,1	3,7	3,3	3,9	7,1
			m_{CLE}	3,1	5,8	2,1	17,2	3,6	10,0	8,4	12,1	17,3
			m_{AER}	2,9	2,9	2,3	5,6	3,5	9,7	9,1	8,3	15,8
			m_{liq}	9,5	12,1	6,1	26,0	13,2	23,4	20,8	24,3	40,2
	gaz	m_{gaz}	40,7	30,6	10,4	39,3	63,0	26,3	21,0	25,4	41,2	
	Bilan global		B_{bois}	1,04	1,02	1,05	0,96	1,06	0,97	1,01	0,99	1,03
	rendements opératoires	solides	$Y_{b,\text{coll}}$	0,02	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03
$Y_{b,\text{paroi}}$			0,05	0,06	0,04	0,07	0,07	0,06	0,04	0,05	0,05	
$Y_{b,\text{sol}}$			0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,05	0,07	0,08	
liquides		$Y_{b,\text{CLO}}$	0,07	0,07	0,10	0,04	0,08	0,07	0,08	0,07	0,08	
		$Y_{b,\text{CLE}}$	0,06	0,13	0,12	0,24	0,04	0,18	0,19	0,23	0,21	
		$Y_{b,\text{AER}}$	0,05	0,06	0,14	0,08	0,04	0,17	0,21	0,15	0,18	
		$Y_{b,\text{liq}}$	0,18	0,26	0,36	0,36	0,16	0,42	0,48	0,45	0,47	
gaz		$Y_{b,\text{gaz}}$	0,79	0,67	0,61	0,53	0,81	0,47	0,48	0,47	0,48	

1.12.2 Influence du débit de biomasse - Expériences B21 - B26

Le débit de biomasse est réglé par le biais du moteur asynchrone qui entraîne la vis sans fin alimentant le réacteur en biomasse. Nous avons observé que l'alimentation se faisait par paquet parfois au cours de l'expérience. Nous avons choisi de prendre comme débit de biomasse de référence Q_{bois} le débit déterminé par étalonnage (annexe 5). On peut tout de même voir sur le tableau 12-2 que ce débit n'est pas très éloigné du débit $Q_{\text{bois,exp}}$ que l'on peut déterminer en faisant le rapport de la masse de biomasse traitée m_{bois} sur la durée de l'expérience t_{exp} .

Tableau 12-2 : Bilans de matière complets pour les expériences réalisées à débits de biomasse variables

($T_p = 983 \text{ K}$, $Q_{\text{N}_2} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ et classe granulométrique n°2)

		n° exp	B21	B22	B23	B24	B25	B26	
Conditions opératoires		$Q_{\text{bois}} (10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$	5,6	5,6	16,4	9,2	19,7	19,7	
		$Q_{\text{bois,exp}} (10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$	5,8	6,2	14,5	9,6	19,6	19,7	
		Re_0	6800	6600	6700	6700	6800	6900	
		$T_1 \text{ (K)}$	378	388	381	383	373	368	
		$T_2 \text{ (K)}$	748	748	748	688	693	688	
		$t_{\text{exp}} \text{ (s)}$	1200	1200	450	630	360	300	
masses (10^{-3} kg)	entrée	m_{bois}	69,9	74,3	65,5	60,8	70,7	59,0	
		$m_{\text{H}_2\text{O}}$	5,8	6,8	5,2	5,2	6,2	5,4	
		$m_{\text{bois,s}}$	64,1	67,5	60,3	55,6	64,5	53,6	
	sortie	solides	m_{coll}	0,9	1,6	1,5	1,1	1,5	1,6
			m_{paroi}	4,8	5,7	5,3	4,8	6,5	5,2
			m_{sol}	5,7	7,3	6,8	5,9	8,0	6,8
		liquides	m_{CLO}	7,1	9,4	11,0	8,4	14,9	8,1
			m_{CLE}	5,5	6,1	5,8	4,2	2,9	16,6
			m_{AER}	8,4	10,0	13,0	11,4	19,8	8,3
			m_{liq}	21,0	25,5	29,8	24,0	37,6	33,0
	gaz	m_{gaz}	38,4	38,6	26,0	28,9	20,1	19,3	
	Bilan global		B_{bois}	0,93	0,96	0,96	0,98	0,92	1,01
	rendements opératoires	solides	$Y_{\text{b,coll}}$	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
$Y_{\text{b,paroi}}$			0,07	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	
$Y_{\text{b,sol}}$			0,08	0,10	0,10	0,10	0,11	0,12	
liquides		$Y_{\text{b,CLO}}$	0,10	0,13	0,17	0,14	0,21	0,14	
		$Y_{\text{b,CLE}}$	0,08	0,08	0,09	0,07	0,04	0,28	
		$Y_{\text{b,AER}}$	0,12	0,13	0,20	0,19	0,28	0,14	
		$Y_{\text{b,liq}}$	0,30	0,34	0,46	0,40	0,53	0,56	
gaz		$Y_{\text{b,gaz}}$	0,55	0,52	0,40	0,48	0,28	0,33	

1.12.3 Influence de la taille des particules - Expériences B27 - B32

A la différence des autres bilans de matière, un rendement relatif a été déterminé pour ces expériences en raison de la conversion très incomplète des particules de grosses dimensions (classes granulométriques n° 3 et 4). La fraction de charbon x_{char} contenue dans les résidus solides récupérés dans le collecteur est déterminée grâce aux analyses thermogravimétriques présentées dans l'annexe 8. Elle permet de connaître la masse exacte de bois ayant réagi.

Les résultats de l'expérience B24 ont été utilisés sur la figure III-12 pour représenter la classe granulométrique n°2.

Tableau 12-3 : Bilans de matière complets pour les expériences réalisées avec différentes tailles de particules

$$(Q_{N_2} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} \text{ et } Q_{bois} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1})$$

		n° exp	B27	B28	B29	B30	B31	B32	
Conditions opératoires	Classe granulo	4	4	1	3	4	1		
	T_p (K)	983	983	983	983	1143	1143		
	T_1 (K)	393	388	383	393	413	403		
	T_2 (K)	688	678	693	698	793	783		
	Re_0	6600	6600	6700	6600	6300	6500		
	t_{exp} (s)	720	640	1080	750	630	690		
masses (10^{-3} kg)	entrée	m_{bois}	59,0	67	72,7	64,0	79,0	61,0	
		m_{H_2O}	5,5	5,7	6,3	4,9	6,4	5,5	
		$m_{bois,s}$	54,5	61,3	66,4	59,1	72,6	55,5	
	sortie	solides	m_{coll}	38,9	46,8	0,38	5,4	8,0	0,8
			m_{paroi}	2,1	2,3	5,8	6,1	5,4	4,1
			m_{sol}	41,0	49,1	6,2	11,5	13,4	4,9
		liquides	m_{CLO}	2,4	2,7	11,2	10,0	5,5	4,2
			m_{CLE}	1,3	1,5	5,5	2,5	4,2	2,3
			m_{AER}	4,0	2,8	13,8	10,5	3,7	5,4
			m_{liq}	7,7	7,0	30,5	23,0	13,4	11,9
		gaz	m_{gaz}	10,4	9,7	34,8	26,3	41,5	44,4
		Bilan global		B_{bois}	1,00	0,98	0,98	0,99	0,99
			x_{char}	0,06	0,04	0,84	0,10	0,07	0,89
rendements relatifs	charbons	$\phi_{b,coll}$	0,11	0,08	0,004	0,009	0,009	0,01	
		$\phi_{b,paroi}$	0,05	0,06	0,08	0,10	0,09	0,07	
		$\phi_{b,char}$	0,16	0,14	0,084	0,11	0,1	0,08	
	liquides	$\phi_{b,CLO}$	0,14	0,17	0,15	0,17	0,11	0,07	
		$\phi_{b,CLE}$	0,02	0,02	0,08	0,04	0,05	0,04	
		$\phi_{b,AER}$	0,18	0,13	0,19	0,18	0,06	0,09	
		$\phi_{b,liq}$	0,34	0,32	0,42	0,39	0,22	0,20	
	gaz	$\phi_{b,gaz}$	0,46	0,44	0,48	0,44	0,67	0,73	

1.12.4 Caractérisation des huiles - Expériences B33 - B35 et A32

L'expérience B33 a été réalisée dans des conditions opératoires comparables à celles de l'expérience B25 afin d'étudier le vieillissement des huiles.

Les expériences B34, B35 et A32¹¹⁴ ont été effectuées dans des conditions où l'on maximise la production d'huiles.

Tableau 12-4: Bilans de matière complets pour les expériences réalisées pour la caractérisation des huiles

		n° exp	B33	B34	B35	A32	
Conditions opératoires	Classe granulo		2	2	2	5	
	T _p (K)		983	903	903	900	
	T ₁ (K)		378	371	373	370	
	T ₂ (K)		693	698	638	690	
	Q _{N2} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)		8,5	10,6	10,6	10,5	
	Q _{bois} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)		19,7	9,2	9,2	10,1	
	Re ₀		6800	8600	8500	8000	
	t _{exp} (s)		330	1110	1020	900	
masses (10 ⁻³ kg)	entrée	m _{bois}	61,6	102,7	99,6	91	
		m _{H2O}	5,4	8,3	9,0	8,2	
		m _{bois,s}	56,2	94,4	90,6	82,8	
	sortie	solides	m _{coll}	1,4	5,3	6,1	13,8
			m _{paroi}	5,8	10,8	11,2	7,6
			m _{sol}	7,2	16,1	17,3	21,5
		liquides	m _{CLO}	8,6	21,5	19,4	11,9
			m _{CLE}	2,5	12,4	12,1	21,6
			m _{AER}	22,9	29,8	29,4	24,3
			m _{liq}	34,0	63,7	60,9	58
	gaz	m _{gaz}	17,8	18,2	18,9	13	
	Bilan global		B _{bois}	0,95	0,96	0,98	1,01
	rendements opératoires	solides	Y _{b,coll}	0,02	0,05	0,06	0,15
Y _{b,paroi}			0,09	0,11	0,11	0,08	
Y _{b,sol}			0,11	0,16	0,17	0,23	
liquides		Y _{b,CLO}	0,14	0,21	0,20	0,13	
		Y _{b,CLE}	0,04	0,12	0,12	0,24	
		Y _{b,AER}	0,37	0,29	0,30	0,27	
		Y _{b,liq}	0,55	0,62	0,62	0,64	
gaz		Y _{b,gaz}	0,29	0,18	0,19	0,14	

¹¹⁴ L'expérience A32 a été réalisée en collaboration avec Broust et les résultats ont été également utilisés dans ses travaux [9].

1.12.5 Influence du ratio eau/biomasse - Expériences B36 - B38

Dans cette partie sont présentées les résultats complets des expériences menées pour étudier l'effet du rapport débit de vapeur d'eau / débit de biomasse sur les résultats de pyrolyse rapide sous vapeur d'eau.

Les rendements opératoires en liquides sont déterminés par différence.

Tableau 12-5 : Bilans de matière complets pour les expériences réalisées en présence de vapeur d'eau

		n° exp	B36	B37	B38			
Conditions opératoires		Classe granulo	2	2	2			
		T_p (K)	1133	1143	1143			
		T_1 (K)	440	450	443			
		T_2 (K)	858	803	843			
		Q_{N_2} (10^{-4} kg s $^{-1}$)	6,3	6,3	6,3			
		Q_{vap} (10^{-4} kg s $^{-1}$)	2,2	2,2	2,2			
		Q_{bois} (10^{-5} kg s $^{-1}$)	9,2	5,6	16,4			
		Q_{vap} / Q_{bois}	2,4	3,9	1,3			
		Re_0	6900	6800	6900			
		t_{exp} (s)	800	1020	540			
		t_{vap} (s)	1320	1500	950			
		masses (10^{-3} kg)		entrée	m_{bois}	90,8	52,0	89,7
					m_{H_2O}	7,9	4,2	7,4
$m_{bois,s}$	82,9				47,8	82,3		
sortie	m_{vap}			289,1	328,5	208,1		
	solides			m_{coll}	1,7	1,7	1,1	
				m_{paroi}	3,0	1,7	4,6	
				m_{sol}	4,7	3,4	5,7	
	liquides			m_{CLO}	266,6	301,0	192,5	
				m_{CLE}	12,5	17,3	11,1	
				m_{AER}	5,5	4,7	7,8	
				m_{liq}	284,6	323,0	211,4	
	gaz			m_{gaz}	73,7	39,4	66,4	
	Bilan global			$B_{bois,vap}$	0,96	0,96	0,95	
rendements opératoires		solides	$Y_{b,coll}$	0,02	0,03	0,01		
			$Y_{b,paroi}$	0,03	0,03	0,05		
			$Y_{b,sol}$	0,05	0,06	0,06		
		liquides	$Y_{b,liq}$	0,10	0,14	0,15		
		gaz	$Y_{b,gaz}$	0,81	0,76	0,74		

Annexe 13: Bilans de matière - Expériences avec les constituants de la biomasse

Cette annexe présente les résultats obtenus avec les expériences de pyrolyse de particules de cellulose, de particules de lignine et de particules de cellulose + lignine en différentes proportions.

Pour les expériences effectuées avec de la cellulose (C1 – C7), le résidu solide récupéré dans le collecteur au bas du réacteur cyclone est constitué de composé intermédiaire (CI) et de cellulose non convertie. Ce résidu est pesé puis placé dans un tube à essai avec de l'eau distillée afin de dissoudre le CI. On obtient une solution brunâtre (CI dissout) et un dépôt blanchâtre (cellulose non convertie). L'ensemble est filtré sur Büchner, puis le filtre placé à l'étuve à 110 °C pendant 24 h. Après pesée du filtrat séché, on obtient la masse de la cellulose qui n'a pas été convertie. Par différence avec la masse de résidus solides récupérée, on obtient la masse de CI produit m_{CI} . De la même manière, par différence avec la masse initiale de cellulose passée $m_{cell,i}$ dans le réacteur, on aboutit à la masse exacte de cellulose ayant réagi m_{cell} qui nous permet d'établir des rendements relatifs. Le tableau 13-1 présente les résultats obtenus.

Un seul essai a été réalisé avec de la lignine Kraft (expérience M1). Cette expérience a abouti à un cyclone rempli de charbon jusqu'à ras bord, ce qui modifie considérablement les conditions de fonctionnement normales du réacteur. Un résultat semblable a été obtenu avec de l'hémicellulose de bouleau, dont les résultats ne sont pas présentés ici car ayant été totalement inexploitable.

Pas plus de deux essais (expériences M2 et M3) n'ont pu être faits avec les mélanges de cellulose + lignine en raison de l'impossibilité de séparer le charbon, la cellulose et la lignine non converties et éventuellement le CI qui constituent les résidus solides récupérés dans le collecteur. Une fois pesé nous avons mélangé les résidus solides à de l'eau afin de dissoudre la lignine et le CI. Par différence, on a eu la masse du charbon + cellulose. Nous avons ensuite tenté de dissoudre la cellulose dans une solution aqueuse de $ZnCl_2$ afin d'avoir accès à la masse exacte de charbon dans les résidus solides. Cependant, ces derniers essais ont été vains. Les bilans de matières présentés pour les expériences M2 et M3 le sont à titre indicatif car ne reflétant pas réellement les taux de production obtenus. En effet, on peut voir sur le tableau 13-2 que ceux-ci sont sous-estimés en raison de la conversion incomplète de la biomasse introduite.

Tableau 13-1 : Bilans de matière complets pour les expériences réalisées avec de la cellulose

		n° exp	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7			
		Classe granulo	5	5	5	5	5	5	5			
Conditions opératoires		T _P (K)	983	913	1118	1023	1073	1193	983			
		T ₁ (K)	340	333	356	346	351	365	340			
		T ₂ (K)	758	666	911	833	858	1033	769			
		Q _{N2} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7			
		Q _{cell} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	9,5	8,2	8,6	6,7	6,5	7,4	7,2			
		Re ₀	10300	10400	9900	10100	10000	9800	10300			
		t _{exp} (s)	420	540	510	600	510	570	600			
		masses (10 ⁻³ kg)		entrée		m _{cell}	39,9	44,3	44,0	40,4	33,1	42,0
				m _{cell,c}	25,4	16,9	44,0	32,3	31,5	42,0	29,3	
				m _{H2O}	1,2	0,8	1,7	1,3	1,4	1,9	1,2	
				m _{cell,s}	24,2	16,1	42,3	31,0	30,1	40,1	28,1	
sortie				solides	m _{coll}	18,7	29,6	1,6	10,2	2,5	0,3	16,9
					m _{Cl}	4,2	2,2	1,6	2,1	0,9	0,3	2,8
				liquides	m _{ClO}	6,0	3,4	2,6	5,0	3,7	3,1	5,9
					m _{CLE}	6,6	0,4	3,0	2,3	3,0	3,4	1,6
					m _{AER}	5,0	8,6	4,1	7,9	1,9	0,8	11,5
					m _{liq}	17,6	12,6	9,7	15,2	8,6	7,3	19,0
				gaz	m _{gaz}	2,5	0,7	32,6	13,8	19,8	34,9	6,9
Bilan global				B _{cell}	0,96	0,90	1,00	0,96	0,93	1,01	0,99	
rendements relatifs				CI	φ _{c,CI}	0,16	0,13	0,04	0,06	0,03	0,007	0,10
		liquides	φ _{c,ClO}	0,24	0,20	0,06	0,16	0,12	0,07	0,21		
			φ _{c,CLE}	0,26	0,02	0,07	0,07	0,09	0,08	0,05		
			φ _{c,AER}	0,20	0,51	0,09	0,24	0,06	0,02	0,39		
			φ _{c,liq}	0,70	0,73	0,22	0,47	0,27	0,17	0,65		
		gaz	φ _{c,gaz}	0,10	0,04	0,74	0,43	0,63	0,83	0,24		

Tableau 13-2 : Bilans de matière complets pour les expériences réalisées avec de la lignine et des mélanges cellulose + lignine

		n° exp	M1	M2	M3	
Conditions opératoires		Proportion de lignine (%)	100	40	20	
		Classe granulo	5	5	5	
		T _p (K)	1113	983	983	
		T ₁ (K)	433	393	388	
		T ₂ (K)	963	733	748	
		Q _{N2} (10 ⁻⁴ kg s ⁻¹)	12,7	12,7	12,7	
		Q _{biom} (10 ⁻⁵ kg s ⁻¹)	9,3	12,8	12,9	
		Re ₀	9200	9800	9900	
		t _{exp} (s)	360	360	360	
masses (10 ⁻³ kg)	entrée	m _{biom}	33,4	46,1	41,2	
	sortie	solides	m _{coll}	1,7	28,4	20,6
			m _{paroi}	13,0	1,2	0,9
			m _{sol}	14,7	29,6	21,5
		liquides	m _{CLO}	1,3	3,9	5,4
			m _{CLE}	1,9	1,9	0,6
			m _{AER}	3,2	3,1	4,4
			m _{liq}	6,4	8,9	10,4
		gaz	m _{gaz}	14,03	4,49	5,55
		Bilan global		B	1,05	0,94
rendements opératoires		solides	Y _{1, coll}	0,05	0,62	0,50
			Y _{1, paroi}	0,39	0,03	0,02
			Y _{1, sol}	0,44	0,65	0,52
		liquides	Y _{1, CLO}	0,04	0,08	0,13
			Y _{1, CLE}	0,06	0,04	0,01
			Y _{1, AER}	0,09	0,07	0,11
			Y _{1, liq}	0,19	0,19	0,25
		gaz	Y _{1, gaz}	0,42	0,10	0,14

Annexe 14 : Erreurs théoriques

1.14.1 Erreur sur la température de paroi

L'erreur sur la mesure de la température de paroi est donnée par la relation

$$E_{T_p} = \left(\frac{\delta T_p}{T_p} \right)$$

L'incertitude δT_p a été évaluée à ± 20 K.

1.14.2 Erreur sur le temps de passage des gaz

L'erreur sur le temps de passage des gaz est égale à l'erreur sur le débit de gaz vecteur :
- Pour les expériences sous azote seul, elle est égale à l'erreur sur le débit d'azote qui est estimé à 10^{-3} à partir des imprécisions sur le débitmètre massique.

$$E_{t_{gv}} = \left(\frac{\delta t_{gv}}{t_{gv}} \right) = \left(\frac{\delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}} \right) = 1 \cdot 10^{-3}$$

- Pour les expériences sous azote + vapeur d'eau, outre l'erreur sur le débit d'azote, on prend en compte l'erreur sur le débit de vapeur d'eau estimée à $5 \cdot 10^{-2}$.

$$E_{t_{gv}} = \left(\frac{\delta t_{gv}}{t_{gv}} \right) = \left(\frac{\delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}} + \frac{\delta Q_{vap}}{Q_{vap}} \right) = 5,1 \cdot 10^{-2}$$

1.14.3 Erreurs sur les masses

1.14.3.1 Erreur systématique de pesée

L'erreur commise lors de la pesée d'une masse m est donnée par la relation

$$E_{pesée} = \left(\frac{\delta m_{pes}}{m} \right)$$

L'incertitude est $\delta m_{pes} = \pm 0,01 \cdot 10^{-3}$ kg.

Lorsque les masses sont déterminées par différence entre deux pesées, l'erreur est doublée.

1.14.3.2 Erreur sur la masse introduite de biomasse

L'erreur est évaluée comme étant la somme

- des erreurs de pesée $E_{pesée}$
- de l'erreur $E_{exp,1}$ commise par l'expérimentateur lors de la récupération de la biomasse restante (des pertes peuvent être occasionnées lors du démontage des différentes parties de l'alimentation du réacteur).

$$0 \leq E_{exp,1} \leq \left(\frac{\delta m_{exp}}{m} \right)$$

L'incertitude est estimée à $\delta m_{exp} = 0,1 \cdot 10^{-3}$ kg

L'erreur $E_{m,biom} = \left(\frac{\delta m_{biom}}{m_{biom}} \right)$ se calculera donc suivant la relation .
 $2 E_{pesée} \leq E_{m,biom} \leq 2 E_{pesée} + E_{exp,1}$

1.14.3.3 Erreur sur la masse de résidus solides

Seules les erreurs de pesée interviennent dans le calcul. On ne donne ici que l'expression de l'erreur sur la masse totale de résidus solides.

$$E_{m,sol} = \pm \left(\frac{2 \delta m_{pes}}{m_{coll} + m_{paroi}} \right)$$

1.14.3.4 Erreur sur la masse de liquides

L'erreur est calculée d'après l'expression de la masse totale de liquide m_{liq} (§ III.1.2).

$$E_{m,liq} = \left(\frac{\delta m_{liq}}{m_{liq}} \right) = \left(\frac{\delta m_{CLO} + \delta m_{CLE} + \delta m_{AER}}{m_{CLO} + m_{CLE} + m_{AER}} \right)$$

D'après les définitions des masses m_{CLO} , m_{CLE} et m_{AER} (§ III.1.2.1), leurs erreurs respectives s'écrivent :

$$E_{m,CLO} = \left(\frac{\delta m_{CLO}}{m_{CLO}} \right) = \left(\frac{4 \times 2 \delta m_{pes}}{m_{CLO}} \right)$$

Le facteur 4 est dû aux trois condenseurs et au collecteur qui sont pesés.

$$E_{m,CLE} = \left(\frac{\delta m_{CLE}}{m_{CLE}} \right) = \left(\frac{2 \delta m_{pes}}{m_{serp}} + \frac{\delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}} + \frac{\delta Q_{deriv}}{Q_{deriv}} \right)$$

$$E_{m,AER} = \left(\frac{\delta m_{AER}}{m_{AER}} \right) = \left(\frac{2 \delta m_{pes}}{m_{cart}} + \frac{\delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}} + \frac{\delta Q_{deriv}}{Q_{deriv}} \right)$$

L'erreur relative sur Q_{N_2} est $\frac{\delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}}$ estimée à $\pm 10^{-3}$ (imprécisions du débitmètre massique).

L'erreur sur le débit de dérivation Q_{deriv} est due

- à l'erreur systématique (imprécision de l'étalonnage du rotamètre), estimée à $\pm 5 \cdot 10^{-3}$.
- à l'erreur $E_{exp,2}$ due à l'opérateur qui règle le débit de la dérivation manuellement. Cette erreur est variable suivant les quantités de produit piégées dans le filtre. Suivant la fréquence des corrections apportées lors de l'expérience, on l'estime à : $-0,05 \leq E_{exp,2} \leq 0$ (les pertes de charge dans la dérivation augmentent au cours de l'expérience et le débit a tendance à diminuer. Cela induit une erreur dans le sens négatif sur la masse mesurée).

1.14.3.5 Erreur sur la masse de gaz

L'erreur est calculée d'après l'expression de m_{gaz} donnée dans le § II.2.6.2.3.

$$E_{m,\text{gaz}} = \left(\frac{\delta m_{\text{gaz}}}{m_{\text{gaz}}} \right) = \left(\frac{\delta X_{\text{gaz}}}{X_{\text{gaz}}} + \frac{\delta Q_{\text{N}_2}}{Q_{\text{N}_2}} + \frac{\delta t_{\text{exp}}}{t_{\text{exp}}} \right)$$

L'erreur sur Q_{N_2} est estimée à $\pm 10^{-3}$ (imprécisions du débitmètre massique).

L'incertitude sur t_{exp} est estimée à $\delta t_{\text{exp}} = \pm 10$ s. Cette erreur est essentiellement due au temps de transit initial de la biomasse dans la vis d'alimentation

Le paramètre X_{gaz} représente la dilution des gaz de pyrolyse dans l'azote. L'incertitude δX_{gaz} est estimée, à partir d'essais de reproductibilité, à environ $2 \cdot 10^{-3}$. Elle tient compte de la précision de l'ordre de 2 % des mesures par chromatographie et des limites de détection des gaz à trop forte dilution.

1.14.3.6 Erreur sur la masse de vapeur d'eau

L'erreur est calculée d'après l'expression de la masse de vapeur introduite m_{vap} (§ II.2.7).

$$E_{m,\text{vap}} = \left(\frac{\delta Q_{\text{vap}}}{Q_{\text{vap}}} + \frac{\delta t_{\text{vap}}}{t_{\text{vap}}} \right)$$

L'incertitude sur t_{vap} est estimée à $\delta t_{\text{vap}} = 2$ s et l'erreur sur Q_{vap} à $\delta Q_{\text{vap}}/Q_{\text{vap}} = 5 \cdot 10^{-2}$.

1.14.4 Erreur sur la fraction volumique des gaz

L'erreur $E_{f_{x,v}}$ sur les fractions volumique $f_{x,v}$ des différents types de gaz x détectés en chromatographie prend en compte la précision des volumes de gaz injecté dans le chromatographe, celle des mesures par chromatographie et celle des limites de détection des gaz à trop forte dilution. Elle est estimée à partir d'essais de reproductibilité sur chaque expérience et varie entre 3% et 6% selon les expériences.

1.14.5 Erreur théorique sur les bilans de matière

L'erreur totale sur les bilans de matière globaux se déduit des définitions des taux de récupération des produits (§III.1.2.1).

➤ Expériences sans vapeur d'eau (bois et cellulose)

$$E_{B_{\text{bois}}} = \left(\frac{\delta m_{\text{sol}} + \delta m_{\text{liq}} + \delta m_{\text{gaz}}}{m_{\text{sol}} + m_{\text{liq}} + m_{\text{gaz}}} + \frac{\delta m_{\text{bois}}}{m_{\text{bois}}} \right)$$

$$E_{B_{\text{cell}}} = \left(\frac{\delta m_{\text{Cl}} + \delta m_{\text{liq}} + \delta m_{\text{gaz}}}{m_{\text{Cl}} + m_{\text{liq}} + m_{\text{gaz}}} + \frac{\delta m_{\text{cell,c}}}{m_{\text{cell,c}}} \right)$$

➤ **Expériences avec vapeur d'eau (bois)**

$$E_{B_{\text{bois,vap}}} = \left(\frac{\delta m_{\text{sol}} + \delta m_{\text{liq}} + \delta m_{\text{gaz}}}{m_{\text{sol}} + m_{\text{liq}} + m_{\text{gaz}}} + \frac{\delta m_{\text{bois}} + \delta m_{\text{vap}}}{m_{\text{bois}} + m_{\text{vap}}} \right)$$

Les incertitudes sur les masses sont calculées d'après leurs expressions respectives données dans le §14.3.

Les deux erreurs opératoires $E_{\text{exp},1}$ et $E_{\text{exp},2}$ sont à prendre en compte uniquement dans le sens négatif.

1.14.6 Erreur théorique sur les rendements

Les erreurs commises sur les rendements opératoires et relatifs en produit p sont respectivement données par les relations et .

$$E_{Y_{b,p}} = E_{m,p} + E_{m,\text{biom}} \quad (p = \text{sol, liq, gaz, CI})$$

$$E_{\varphi_{y,p}} = E_{m,p} + E_{m,\text{biom},c} \quad (p = \text{sol, liq, gaz, CI} \quad \text{et} \quad y = b, c)$$

L'erreur sur les rendements massiques des différents types de gaz x est calculée selon les relations et respectivement pour les rendements opératoires et relatifs :

$$E_{Y_{b,x}} = \left(\frac{\delta Y_{b,x}}{Y_{b,x}} \right) = \left(\frac{\delta f_{x,m}}{f_{x,m}} + \frac{\delta Y_{b,\text{gaz}}}{Y_{b,\text{gaz}}} \right)$$

$$E_{\varphi_{y,x}} = \left(\frac{\delta \varphi_{y,x}}{\varphi_{y,x}} \right) = \left(\frac{\delta f_{x,m}}{f_{x,m}} + \frac{\delta \varphi_{y,\text{gaz}}}{\varphi_{y,\text{gaz}}} \right) \quad (y = b, c)$$

L'erreur $E_{f_{x,m}}$ sur les fractions massiques des différents types de gaz x est estimée à environ 2% à partir d'essais de reproductibilité.

1.14.7 Intervalles de confiance

Les calculs d'erreurs précédemment décrits donnent accès aux incertitudes sur les différents paramètres opératoires ainsi que sur les masses et les rendements en différents produits de pyrolyse. Le tableau 14-1 présente les valeurs extrêmes et moyennes de ces incertitudes.

Tableau 14-1 : Valeurs extrêmes et moyennes des incertitudes sur les paramètres opératoires, les masses et les rendements en produits de pyrolyse

Paramètre	Incertitude			
	Minimum	Maximum	Moyenne	
T_p	0,017	0,022	0,02	
Q_{N2}	0,001	0,001	0,001	
Q_{vap}	0,05	0,05	0,05	
Re_0	0,01	0,05	0,03	
Q_{bois}	0,008	0,04	0,02	
Q_{cell}	0,02	0,04	0,02	
t_{exp}	0,008	0,03	0,02	
t_{vap}	0,001	0,002	0,002	
t_{gv}	0,001	0,081	0,07	
m_{bois}	0,0001	0,04	0,004	
$m_{cell,c}$	0,0004	0,03	0,005	
m_{vap}	0,05	0,05	0,05	
m_{coll}	0,002	0,01	0,004	
m_{paroi}	0,001	0,01	0,005	
m_{CI}	0,005	0,06	0,02	
m_{CLO}	sans vap	0,005	0,05	0,02
	avec vap	0,0003	0,0004	0,0003
m_{CLE}	0,03	0,11	0,1	
m_{AER}	0,02	0,18	0,08	
m_{liq}	sans vap	0,02	0,14	0,08
	avec vap	0,0008	0,001	0,0009
m_{gaz}	0,01	0,14	0,08	
B_{bois}	0,01	0,08	0,05	
$B_{bois,vap}$	0,03	0,05	0,05	
B_{cell}	0,03	0,09	0,05	
$Y_{b,coll}$, $Y_{b,paroi}$, $Y_{b,sol}$	0,0002	0,01	0,002	
$Y_{b,liq}$	0,005	0,09	0,04	
$Y_{b,gaz}$	0,01	0,07	0,04	
$Y_{b,x}$	0,08	0,15	0,1	
$\Phi_{b,coll}$, $\Phi_{b,paroi}$, $\Phi_{b,sol}$	0,003	0,03	0,006	
$\Phi_{b,liq}$	0,07	0,19	0,1	
$\Phi_{b,gaz}$	0,04	0,14	0,08	
$\Phi_{e,CI}$	0,005	0,07	0,03	
$\Phi_{e,liq}$	0,08	0,15	0,1	
$\Phi_{e,gaz}$	0,06	0,13	0,1	
$\Phi_{b,x}$	0,07	0,14	0,09	
$\Phi_{e,x}$	0,06	0,12	0,08	
$f_{x,v}$	0,03	0,06	0,05	

Annexe 15 : Propriétés physiques

Nous présentons ici les principales propriétés physiques de l'azote, de la vapeur d'eau, du bois et de la cellulose utilisées dans les différents calculs.

1.15.1 Propriétés physiques des gaz vecteur

Il a été déterminé les lois de variation en fonction de la température T (K) de la capacité calorifique C_{p_x} , de la conductivité thermique λ_x , de la viscosité dynamique μ_x et de la masse volumique ρ_x (x représente N₂ ou H₂O).

1.15.1.1 L'azote

Les lois de variation suivantes (relations à) sont valables sous une pression P = 1 atm pour 300 K < T < 1400 K.

$$\begin{aligned}C_{p_{N_2}} \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) &= -2,18 \cdot 10^{-7} T^3 + 5,67 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,248 T + 1068 \\ \lambda_{N_2} \text{ (W m}^{-1} \text{ K}^{-1}) &= 1,09 \cdot 10^{-11} T^3 - 3,96 \cdot 10^{-8} T^2 + 8,93 \cdot 10^{-5} T + 2,49 \cdot 10^{-3} \\ \mu_{N_2} \text{ (10}^{-6} \text{ Pa s)} &= 6,61 \cdot 10^{-9} T^3 - 2,69 \cdot 10^{-5} T^2 + 5,78 \cdot 10^{-2} T + 2,87 \\ \rho_{N_2} \text{ (kg m}^{-3}) &= 341,08 T^{-1}\end{aligned}$$

1.15.1.2 La vapeur d'eau

Comme pour l'azote les lois de variations des propriétés physiques de la vapeur d'eau (relations à) sont valables pour des conditions bien précises : 1 atm et 400 K < T < 1200 K.

$$\begin{aligned}C_{p_{H_2O}} \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) &= 2,29 \cdot 10^{-6} T^3 + 5,49 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,62 T + 2,71 \cdot 10^3 \\ \lambda_{H_2O} \text{ (W m}^{-1} \text{ K}^{-1}) &= 1,04 \cdot 10^{-4} T + 1,55 \cdot 10^{-2} \\ \mu_{H_2O} \text{ (10}^{-6} \text{ Pa s)} &= 4,07 \cdot 10^{-2} T - 3,11 \\ \rho_{H_2O} \text{ (kg m}^{-3}) &= 220,76 T^{-1}\end{aligned}$$

1.15.2 Les biomasses

1.15.2.1 Le bois

La masse volumique réelle¹¹⁵ du bois a été mesurée expérimentalement par Broust . Le résultat obtenu est :

$$\rho_{\text{bois}} = 1300 \text{ kg m}^{-3}$$

Les mesures de capacité calorifique ont également été effectuées par Broust à l'aide d'un calorimètre différentiel. Elles ont permis d'obtenir la loi de variation en fonction de T donnée par la relation .

¹¹⁵ La **masse volumique** réelle d'un matériau est la masse volumique d'un mètre cube du matériau déduction faite des vides entre particules.

$$Cp_{\text{bois}} \text{ (J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}\text{)} = 4,34 T - 64,6$$

Les mesures ont été faites pour des températures comprises entre 308 et 468 K. Néanmoins, la loi a été étendue jusqu'à la température de réaction $T_R = 740$ K. On obtient alors une valeur moyenne de $2200 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ calculée entre 298 K et 740 K. Cette valeur moyenne est en accord avec celles trouvées dans la littérature

Une valeur moyenne de la conductivité thermique $\lambda_{\text{bois}} = 0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est prise dans la littérature .

1.15.2.2 La cellulose

On a déterminé la masse volumique réelle de la cellulose ρ_{cell} à l'aide de pastilles fabriquées à partir de poudre de cellulose. Le procédé de fabrication de ces pastilles est décrit dans l'annexe 3.

La masse volumique est mesurée de la manière suivante :

- on fabrique une pastille de masse m_{past} et de diamètre d_{past} connus
- on mesure l'épaisseur e_{past} de la pastille
- on détermine ρ_{cell} selon l'équation .

$$\rho_{\text{cell}} = \frac{m_{\text{past}}}{\pi e_{\text{past}} \frac{d_{\text{past}}^2}{4}}$$

Le résultat obtenu est le suivant :

$$\rho_{\text{cell}} = 1030 \text{ kg m}^{-3}$$

Les lois de variation de la capacité calorifique et de la conductivité thermique ont été déterminées par Boutin .

$$Cp_{\text{cell}} \text{ (J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}\text{)} = 5,13 T - 430,5$$

$$\lambda_{\text{cell}} \text{ (W m}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} = - 7,75 \cdot 10^{-12} T^4 + 2,20 \cdot 10^{-8} T^3 - 2,30 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,02 \cdot 10^{-2} T - 1,04$$

Annexe 16 : Influence du débit de biomasse et de la taille des particules

1.16.1 Influence du débit de biomasse

La puissance absorbée par la particule de biomasse comprend le terme de chaleur sensible entre sa température d'entrée T_1 à sa température de réaction $T_R = 740$ K ainsi que l'enthalpie totale de réaction. On considère ici les réactions en phase solide (voies 1, 2 et 3) schématisées dans le modèle cinétique décrit dans le § I.3.2.4. La puissance absorbée par une particule de bois s'écrit alors :

$$P_{\text{bois}} = Q_{\text{bois}} \left[C_{p_{\text{bois}}} (T_R - T_1) + \Delta H_1 + Y_{\text{b,sol}} \Delta H_2 + (Y_{\text{b,liq}} + Y_{\text{b,gaz}}) \Delta H_3 \right]$$

Les valeurs d'enthalpies utilisées dans les calculs sont celles déterminées pour la cellulose des références et figurant sur le tableau I-11 et $C_{p_{\text{bois}}} = 2200 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (annexe 15). On suppose que la conversion du bois est complète.

En première approximation, nous prendrons le flux de chaleur échangé par le gaz vecteur comme étant égal à la chaleur sensible entre sa température d'entrée T_1 et sa température de sortie T_2 . Nous négligerons alors l'enthalpie de la réaction 4 (§ I.3.2.4) en raison de la forte dilution des gaz produits dans le gaz vecteur. La puissance absorbée par le gaz est donnée par la relation .

$$P_{\text{gv}} = Q_{\text{gv}} C_{p_{\text{gv}}} (T_2 - T_1)$$

$C_{p_{\text{gv}}}$ est pris à la température d'entrée T_1 qui avec T_2 sont des données expérimentales.

Les résultats représentés sur la figure 16-1 montrent qu'une augmentation du débit de biomasse a pour effet de diminuer le flux de chaleur absorbé par le gaz au profit des particules de biomasse. Ces observations sont en accord avec les résultats de Szekely et al. et ceux de Lédé et al.¹¹⁶. Le coefficient de transfert de chaleur gaz-paroi h_{GP} ¹¹⁷ ainsi que l'augmentation de température ΔT_{gv} ¹¹⁸ subie par le gaz durant son séjour au sein du réacteur, diminuent lorsque le débit de particules augmente, comme en témoigne la figure 16-2.

¹¹⁶ L'étude a été réalisée sans réaction dans un cyclone de 4 cm de diamètre pour des débits de solides (sable et bronze) variant entre $1,1 \cdot 10^{-4}$ et $3,63 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ des diamètres de particules compris entre $0,2 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

¹¹⁷ $h_{\text{GP}} = \frac{Q_{\text{gv}} C_{p_{\text{gv}}}}{S_c} \ln \frac{T_p - T_1}{T_p - T_2}$

¹¹⁸ $\Delta T_{\text{gv}} = T_2 - T_1 \text{ (K)}$

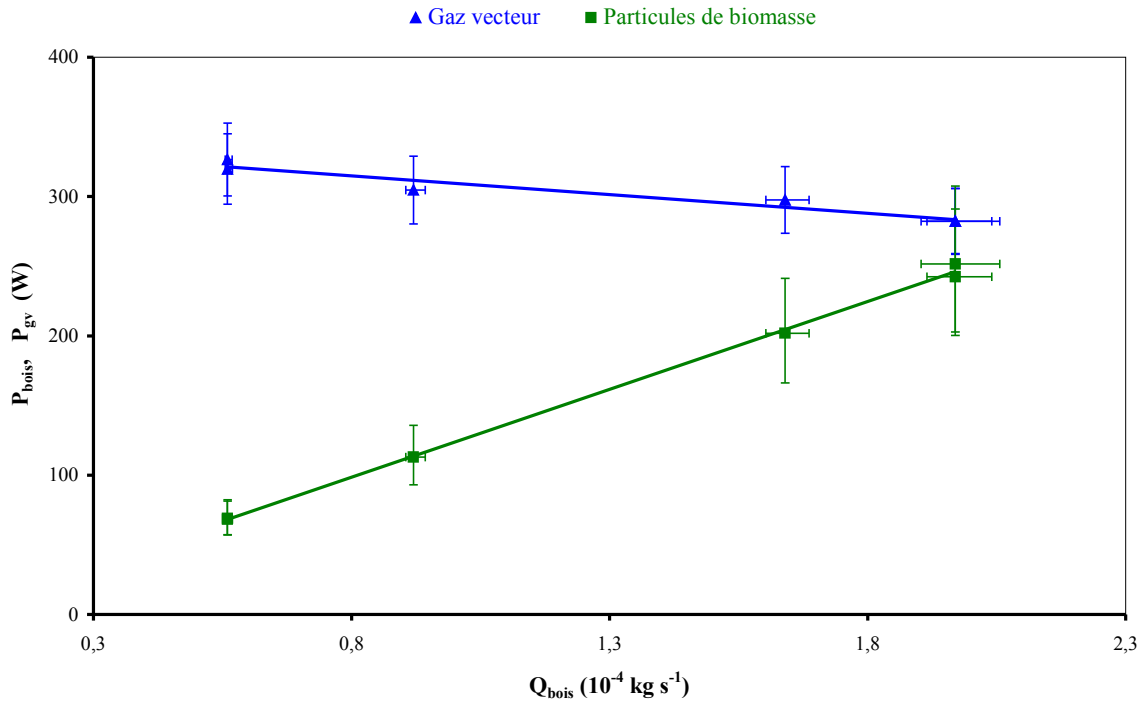


Figure 16-1 : Flux de chaleur échangé par les particules et le gaz en fonction du débit massique de particules de bois
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{\text{gv}} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

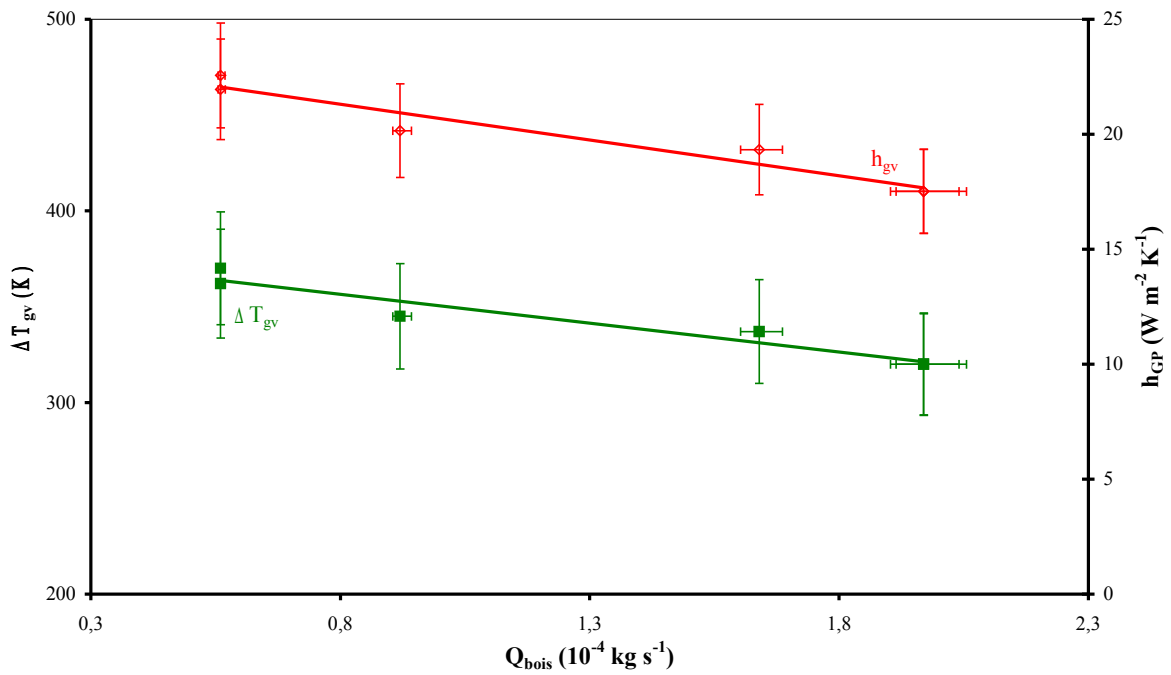


Figure 16-2 : Variation du coefficient de transfert de chaleur paroi-gaz et de l'augmentation de température du gaz vecteur en fonction du débit massique de bois
 ($T_p = 983 \text{ K}$; $t_{\text{gv}} = 0,7 \text{ s}$; $d_p = 250\text{-}380 \text{ }\mu\text{m}$)

1.16.2 Influence de la taille des particules

L'effet de la taille des particules sur les rendements en produits de pyrolyse peut être directement corrélé à l'efficacité du chauffage des particules. Szekely et al. ainsi que Lédé et al. ont montré que la différence de température des solides entre l'entrée et la sortie du réacteur diminue nettement lorsque la taille des particules augmente alors que l'effet est clairement moindre sur celle du gaz. Nous avons déterminé le coefficient de transfert de chaleur rapporté à l'unité de surface du cyclone selon la corrélation établie par Lédé et al. (voir annexe 2) selon la relation :

$$h_{ech} = 140 \left(\frac{3Q_{bois} t_s}{d_{p,s} S_c \rho_{bois}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Le diamètre de la particule est calculé selon la relation

$$d_{p,s} = \frac{\sum N_i d_{p,i}^3}{\sum N_i d_{p,i}^2}$$

où N_i est le nombre de particules dans la classe i largeur¹¹⁹ $\Delta d = d_{i+1} - d_i$ et $d_{p,i}$ le diamètre moyen de la classe i ($d_{p,i} = (d_i + d_{i+1})/2$).

Cette expression représente le diamètre de Sauter qui compare les effets de volume (inertie) aux effets de surface (traînée). Physiquement, c'est le diamètre de la particule dont le rapport volume/surface est le même que le rapport volume/surface calculé sur toutes les particules de la classe considérée. Ce diamètre moyen tient donc compte des distributions granulométriques présentées dans la section II.1.2. C'est une grandeur qui permet de bien rendre compte des phénomènes de transfert dans les particules.

Sur la figure 16-3, sont représentées les évolutions des coefficients de transfert de chaleur paroi-solide et paroi-gaz en fonction des différentes classes de granulométrie de particules.

L'efficacité de transfert de chaleur paroi-solide diminue lorsque la taille de la particule augmente pour les deux températures de paroi étudiées. Pour un flux de chaleur donnée et à un instant t donné, les grosses particules auraient une température¹²⁰ plus faible que les plus fines. Par ailleurs, les vapeurs produites mettent plus de temps à s'échapper de la particule lorsque celle-ci est plus grosse.

La figure 16-3 montre également que l'efficacité de transfert de chaleur paroi-gaz n'est pas vraiment influencée par la variation de la taille des particules de biomasse. Il ne semble donc pas y avoir d'effet sur les réactions de craquage thermique en phase gazeuse.

¹¹⁹ La largeur des classes élémentaire i est égale à $10\mu m$.

¹²⁰ Les nombres de Biot calculés à l'aide des diamètres moyen de Sauter varient entre 0,3 et 0,5 pour les deux températures de paroi. On peut donc considérer que les particules de bois sont toutes à une température uniforme.

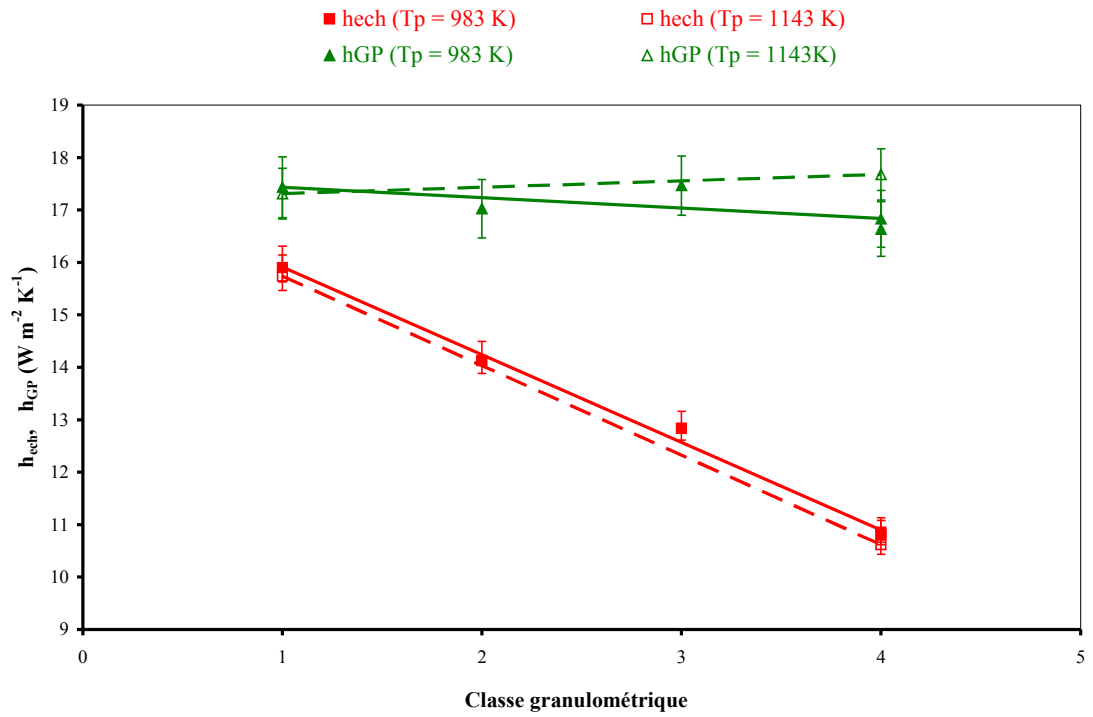


Figure 16-3 : Evolution des coefficients de transfert de chaleur paroi-particule et paroi-gaz pour quatre classes de granulométrie.
 ($t_{\text{gv}} = 0,7 \text{ s}$; $Q_{\text{bois}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

Annexe 17 : Densité de flux de chaleur absorbée par la cellulose dans le cyclone

Ce calcul a été effectué juste pour les expériences réalisées avec de la cellulose afin d'expliquer l'absence de charbon.

La densité de flux de chaleur Φ_{ech} échangée entre la particule de cellulose à la température T^{121} et la paroi du réacteur cyclone à la température T_p est donnée par la relation :

$$\Phi_{ech} = h_p (T_p - T)$$

h_p est le coefficient de transfert thermique élémentaire particule paroi défini sur la demi surface de la particule (on suppose que l'échange de chaleur s'effectue à travers une fine couche de gaz entre la particule et la paroi chaude) selon la relation :

$$h_p = 140 \left(\frac{S_c d_p \rho_{cell}}{3 t_s Q_{cell}} \right)^{0,5}$$

Les particules sont supposées avoir une hydrodynamique piston, toutes les particules de même diamètre ont donc le même temps de séjour t_s :

$$t_s = t_\infty + 4,11 \cdot 10^{-5} \text{Re}_0^{1,09} \quad \text{pour} \quad 400 < \text{Re}_0 < 250000$$

A partir de la définition du temps de chute libre d'une particule dans le cyclone t_∞ donnée en annexe 2 (relation (2-5)) et des dimensions du réacteur cyclone (annexes 1 et 5), on obtient l'expression ¹²² :

$$t_\infty = \frac{3,75 D_c}{u_t}$$

En régime de Van Allen, la vitesse terminale de chute d'une particule u_t est :

$$u_t = 0,27 \left[\frac{g d_p (\rho_{cell} - \rho_{gv}) \left(\frac{\rho_{gv} u_t d_p}{\mu_{gv}} \right)^{0,6}}{\rho_{gv}} \right]^{0,5}$$

Le tableau 17-1 rassemble les valeurs numériques des paramètres de calcul.

Tableau 17-1 : Récapitulatif des paramètres de calcul

ρ_{cell} (kg m ⁻³)	S_c (m ²)	D_c (m)
1030	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$

¹²¹ Les calculs seront effectués aux températures d'entrée de la particule T_1 et de réaction $T_R = 740$ K. Nous garderons tout de même à l'esprit le fait que cette température varie durant le transit de la particule au sein du réacteur et donc que Φ_{ech} diminue en fonction du temps.

¹²² $Z_c + L_c - (1/2)H_c = 3,75 D_c$

Les résultats du calcul effectué figurent sur le tableau 17-2. Re_0 et ρ_{gv} sont calculés à la température T_1 .

Tableau 17-2 : Détermination de la densité de flux de chaleur échangée pour les expériences avec la cellulose

n° exp.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	
T_p (K)	983	913	1118	1023	1073	1193	983	
T_1 (K)	340	333	356	346	351	365	340	
Q_{cell} (10^{-5} kg s^{-1})	9,5	8,2	8,6	6,7	6,5	7,4	7,2	
Re_0	10269,9	10425,4	9934,7	10140,9	10036,5	9757,7	10269,9	
$d_p = 250 \cdot 10^{-6}$ m	U_i ($m \cdot s^{-1}$)	0,886	0,886	0,885	0,886	0,886	0,885	0,886
	t_s (s)	1,22	1,24	1,19	1,21	1,20	1,17	1,22
	h_p ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	733	782	779	876	893	848	842
	Φ_{ech} ($T = T_1$) ($10^{-5} \cdot W \cdot m^{-2}$)	4,7	4,5	5,9	5,9	6,5	7,0	5,4
	Φ_{ech} ($T = T_R$) ($10^{-5} \cdot W \cdot m^{-2}$)	1,8	1,3	2,9	2,5	3,0	3,8	2,0
$d_p = 500 \cdot 10^{-6}$ m	U_i ($m \cdot s^{-1}$)	1,916	1,917	1,914	1,916	1,915	1,913	1,916
	t_s (s)	1,08	1,10	1,05	1,07	1,06	1,03	1,08
	h_p ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	1102	1175	1174	1218	1344	1278	1265
	Φ_{ech} ($T = T_1$) ($10^{-5} \cdot W \cdot m^{-2}$)	7,1	6,8	8,9	8,9	9,7	10,6	8,1
	Φ_{ech} ($T = T_R$) ($10^{-5} \cdot W \cdot m^{-2}$)	2,7	2,0	4,4	3,7	4,5	5,8	3,1

Annexe 18 : Expériences avec le sable

Dans l'objectif de résoudre le problème de dépôt de charbon sur les parois du réacteur cyclone lors des expériences de pyrolyse menées en conditions de pyroliquéfaction, nous avons réalisés des essais en présence de sable. Le but était d'utiliser l'effet abrasif du sable pour empêcher ou décoller le dépôt de charbon. Deux types d'expériences ont été réalisés : une première série où le réacteur est alimenté avec un mélange de sable et de biomasse (expériences S1 à S4) et une seconde série où les parois du réacteur sont préalablement balayés par un courant de sable avant l'expérience de pyrolyse avec de la biomasse seule (expériences S5 à S8).

Deux types de sable ont été utilisés :

Sable n°1 : avec une granulométrie comprise entre 250 et 710 μm .

Sable n°2 : avec une granulométrie comprise entre 150 et 300 μm .

Tableau 18-1 : expériences sur l'effet abrasif du sable
($T_p = 983 \text{ K}$ $Q_{\text{biom}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

		n° exp		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
		Conditions opératoires		Classe granulo	2	2	2	2	2	2	2
		Type de sable	1	1	2	2	1	1	2	2	2
		$m_{\text{sable}}/m_{\text{bois}}$	10	10	10	10	-	-	-	-	-
		T_1 (K)	363	383	383	393	403	393	383	383	383
		T_2 (K)	693	753	733	733	743	723	723	728	728
		Q_{N_2} ($10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)	12,7	12,7	12,7	12,7	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
		Re_0	10300	10000	10000	9800	6600	6700	6700	6700	6700
		t_{exp} (s)	754	1000	1680	600	600	600	600	600	600
masses (10^{-3} kg)	entrée	m_{sable}	259,3	465,5	700,6	223,1	492,1	492,8	498,3	493,4	493,4
		m_{bois}	25,9	46,6	70,0	22,3	73,3	81,8	71,3	79,3	79,3
	solides	m_{coll}	m_{coll}	1,3	2,8	2,8	0,7	8,1	8,2	4,3	4,7
			m_{paroi}	1,6	2,8	5,6	1,6	1,9	2,5	5,0	6,3
			m_{sol}	2,9	5,6	8,4	2,3	10,0	10,7	9,3	11,0
	liquides	m_{CLO}	m_{CLO}	4,1	8,4	11,2	3,6	13,2	13,9	10,0	12,7
			m_{CLE}	5,5	10,2	13,3	3,8	13,9	17,2	13,5	15,9
			m_{AER}	6,2	12,1	17,5	5,3	16,1	17,9	14,9	15,1
	gaz	m_{liq}	m_{liq}	15,8	30,7	42,0	12,7	43,2	49	38,4	43,7
			m_{gaz}	6,5	10,2	16,1	5,6	13,2	18,8	22,8	23,0
Bilan global		B	0,97	1,00	0,95	0,92	0,91	0,96	0,99	0,98	
rendements opératoires	solides	$Y_{s,\text{coll}}$	0,05	0,06	0,04	0,03	0,11	0,10	0,06	0,06	
		$Y_{s,\text{paroi}}$	0,06	0,06	0,08	0,07	0,03	0,03	0,07	0,08	
		$Y_{s,\text{sol}}$	0,11	0,12	0,12	0,10	0,14	0,13	0,13	0,14	
	liquides	$Y_{s,\text{CLO}}$	0,16	0,18	0,16	0,16	0,18	0,17	0,14	0,16	
		$Y_{s,\text{CLE}}$	0,21	0,22	0,19	0,17	0,19	0,21	0,19	0,20	
		$Y_{s,\text{AER}}$	0,24	0,26	0,25	0,24	0,22	0,22	0,21	0,19	
	gaz	$Y_{s,\text{liq}}$	0,61	0,66	0,60	0,57	0,59	0,60	0,54	0,55	
		$Y_{s,\text{gaz}}$	0,25	0,22	0,23	0,25	0,18	0,23	0,32	0,29	

Annexe 19 : Régime de consommation des particules

1.19.1 Différents régimes de consommation et conditions nécessaires

On considère une particule de diamètre d_p et de masse volumique ρ_p soumise à une réaction à la vitesse r^* à la température caractéristique T^* .

On peut distinguer différents régimes de consommation de grain selon les conditions de transfert de chaleur interne et externe en définissant 3 temps caractéristiques de chaque phénomène :

- la réaction est caractérisée par un temps t_r calculé à T^* selon la relation

$$t_r = \frac{\rho_p}{r^*}$$

- le transfert de chaleur externe est caractérisé par un temps t_e défini par l'expression

$$t_e = \frac{\rho_p C_p L_0}{h_p}$$

où L_0 : longueur caractéristique de la particule, $L_0 = d_p/6$

h_p : coefficient de transfert de chaleur externe défini sur la demi-surface de particule $s_p = \pi d_p^2/2$.

- Le transfert de chaleur interne est caractérisé par un temps de pénétration thermique t_T défini comme suit :

$$t_T = \frac{\rho_p C_p L_0^2}{\lambda_p}$$

où λ_p représente la conductivité thermique de la particule.

Le rapport de ces deux derniers temps correspond au nombre de Biot thermique Bi_T (relation) :

$$Bi_T = \frac{t_T}{t_e} = \frac{h_p L_0}{\lambda_p}$$

Lorsque le transfert de chaleur interne est plus rapide que le transfert de chaleur externe ($Bi_T \ll 1$), la température au sein de la particule est uniforme. Dans le cas inverse, il existe un gradient de température important.

Pour un petit nombre de Biot ($Bi_T \ll 1$), on peut comparer le temps caractéristique de réaction chimique t_r au temps caractéristique de transfert externe t_e . On définit alors le nombre de Damköhler selon la relation :

$$Da^* = \frac{t_r}{t_e} = \frac{h_p}{r^* C_p L_0}$$

Si la réaction est plus lente que le transfert de chaleur externe ($Da^* \gg 1$), la particule réagit en **régime chimique**. Dans le cas contraire ($Da^* \ll 1$), on est dans le cas d'un **régime de transfert externe**.

Pour un grand nombre de Biot ($Bi_T \gg 1$), on définit le module de Thiele thermique M^* qui compare le temps de pénétration thermique t_T et le temps de réaction t_r :

$$M^* = \frac{t_T}{t_r} = r_i^* \frac{C_p L_0^2}{\lambda_p}$$

Si la vitesse de formation des produits est plus rapide que la vitesse de pénétration thermique ($M^* \gg 1$), on observe alors un front de réaction et on parle alors de **régime ablatif**. La réaction a lieu uniquement dans un film de faible épaisseur qui progresse vers l'intérieur de la particule à une vitesse constante. Si le module de Thiele n'est pas suffisamment élevé ($M^* \ll 1$), la zone de réaction chimique est plus diffuse et la particule se consomme alors en **régime de réaction diffuse**.

1.19.2 Vérification de l'hypothèse d'un régime chimique

On cherche à déterminer les conditions opératoires limites telles que les particules de biomasse (cellulose et bois) réagissent en régime chimique.

Le coefficient de transfert h_p est calculé par la relation :

$$h_p = 140 \left(\frac{S_c d_p \rho}{3 t_s Q_{\text{biom}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On choisit comme température caractéristique T^* la température de réaction $T_R = 740\text{K}$. On calcule à cette température, la vitesse de réaction r_i^* pour les voies 1, 2 et 3 (figure IV-1) ainsi que les critères M_i^* ou Da_i^* correspondants.

$$r_i^* = \rho_{\text{biom}} k_i(T_i^* = 740\text{K}) \quad (i=1,2,3)$$

Les propriétés physiques de la biomasse sont pris telles que données dans l'annexe 15.

Les tableaux 19-1 et 19-2 présentent, respectivement pour la cellulose et pour le bois, les valeurs de Bi_T et M_i^* ou Da_i^* calculées pour plusieurs diamètres de particules, pour les conditions opératoires suivantes (moyenne des conditions expérimentales explorées) :

Cellulose : $Re_0 = 10100$; $Q_{\text{cell}} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$

Bois : $Re_0 = 6600$; $Q_{\text{bois}} = 16,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$

Tableau 19-1 : Calcul des nombres de Biot et Damköhler pour la cellulose

d_p (10^{-6}m)	t_s (s)	h_p ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	Bi_T	Da_1^*	Da_3^*
100	1,68	438	0,007	0,05	3,31
200	1,28	709	0,08	0,04	2,67
300	1,16	913	0,04	0,034	2,30
400	1,10	1082	0,07	0,031	2,04
500	1,07	1229	0,10	0,028	1,85
600	1,05	1360	0,13	0,026	1,71
700	1,03	1479	0,16	0,024	1,59

800	1,02	1590	0,20	0,022	1,50
900	1,01	1694	0,24	0,02	1,42

Tableau 19-2 : Calcul de nombres de Biot et Damköhler pour le bois

d_p ($10^{-6}m$)	t_s (s)	h_p ($W m^{-2} K^{-1}$)	Bi_T	Da_1^*	Da_2^*	Da_3^*
100	1,21	397	0,02	0,036	39,89	2,37
200	0,88	661	0,06	0,03	33,17	1,97
300	0,77	862	0,11	0,026	28,83	1,72
400	0,72	1024	0,17	0,021	25,80	1,54
500	0,70	1173	0,24	0,019	23,54	1,40
600	0,68	1302	0,33	0,018	21,78	1,30
700	0,67	1420	0,41	0,017	20,36	1,21
800	0,66	1529	0,51	0,016	19,18	1,14
900	0,65	1631	0,61	0,015	17,32	1,08

Les tableaux 18-1 et 18-2 montrent que $Bi_T < 0,1$ pour $d_p \leq 500 \cdot 10^{-6} m$ pour la cellulose et $d_p < 200 \cdot 10^{-6} m$ pour le bois. Toutefois, pour les plus grands diamètres Bi_T restent toujours inférieurs à 1. On peut donc supposer que le transfert de chaleur externe reste limitant et le gradient interne de température peu significatif.

Vues les valeurs des nombres de Biot assez petits, nous avons déterminé le nombre de Damköhler. Les valeurs de Da^* sont très différentes suivant la réaction prise comme référence :

- **réaction 1** : $Da_1^* \ll 1$ pour toutes les granulométries aussi bien pour la cellulose que pour le bois. La réaction 1 se fait donc plus rapidement que le transfert de chaleur externe. On en déduit qu'elle se fait alors en régime de transfert externe.
- **réactions 2** : $Da_2^* \gg 1$ pour toutes les granulométries explorées. Dans ce cas la réaction est donc beaucoup plus lente (jusqu'à 40 fois) que le transfert de chaleur externe et les particules semblent se consommer en régime chimique.
- **réaction 3** : $Da_3^* > 1$ pour l'ensemble des granulométries testées et ce pour les deux types de biomasse. On peut donc considérer que la réaction 3 se fait également en régime chimique.

Tous ces résultats montrent que malgré une température homogène au sein de la particule, le régime chimique ne semble pas être établi dans les premiers instants de la réaction de pyrolyse (réaction 1 : décomposition de la biomasse en CI). Toutefois, les réactions 2 et 3 étant limitantes devant la 1, on peut considérer que la particule se consomme en régime chimique dès que le CI commence lui même à se dégrader.

Annexe 20 : Résultats des calculs du modèle de fonctionnement du réacteur cyclone

Cette annexe regroupe les conditions opératoires utilisées dans les calculs du modèle ainsi que les résultats obtenus. Nous présenterons successivement les résultats se rapportant à la cellulose et ceux du bois.

1.20.1 La cellulose

Les valeurs de $\varphi_{c,vap,mod}$ issues du calcul d'optimisation figurent sur le tableau 20-1.

L'expérience C2 n'a pas été utilisée dans les calculs en raison de l'incertitude sur le bilan de matière (annexes 10 et 12).

Tableau 20-1 : Calculs optimisés de $\varphi_{c,vap,mod}$
 $k_{04} = 3,04 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$; $E_{a4} = 107,9 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
 $J_{cell} = 0,00106$

n° exp	C1	C3	C4	C5	C6	C7
T_p (K)	983	1118	1023	1073	1193	983
T_i (K)	340	356	346	351	365	340
T_{AG} (K)	864	974	897	937	1034	864
Q_{cell} ($10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)	9,5	8,6	6,7	6,5	7,4	7,2
$Q_{cell,c}$ ($10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)	6,0	8,6	5,4	6,2	7,4	4,9
Q_{N_2} ($10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
Re_0	10300	9900	10100	10000	9800	10300
d_p (10^{-6} m)	265	265	265	265	265	265
$\varphi_{c,liq}$	0,70	0,22	0,47	0,27	0,17	0,65
$\varphi_{c,vap,mod}$	0,70	0,22	0,45	0,30	0,16	0,66
$\varphi_{c,liq} - \varphi_{c,vap,mod}$	0,00	0,00	0,02	-0,03	-0,01	-0,01

1.20.2 Le bois

Nous avons déterminé la cinétique de craquage des vapeurs de pyrolyse du bois par optimisation avec les résultats expérimentaux de Broust (tableau 20-2).

La cinétique ainsi obtenue a ensuite été utilisée pour comparer nos résultats expérimentaux avec ceux du modèle (tableaux 20-3a à 20-5).

Tableau 20-2 : Calculs optimisés de $Y_{b,vap,mod}$
 $k_{04} = 5,97 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; $E_{a4} = 87,9 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
 $J_{bois} = 0,137$

n° exp	A19	A20	A21	A22	A23	A24	A25	A26	A27	A28	A29	A30	A31	A32
T_p (K)	990	910	930	1220	960	900	900	900	1020	1000	920	1070	1170	900
T_1 (K)	410	370	390	450	360	360	360	370	400	390	380	400	410	370
T_{AG} (K)	854	784	803	1043	822	774	774	776	876	859	794	916	997	776
Q_{bois} ($10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)	4,0	2,6	3,7	3,6	7,3	9,6	4,8	7,7	4,5	4,5	8,8	9,0	9,9	10,1
Q_{N_2} ($10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)	7,0	8,4	7,0	7,0	12,6	14,0	14,0	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Re_0	5000	6400	5100	4600	9800	10900	10900	8000	7600	7700	7900	7600	7500	8000
d_p ($10^{-6}m$)	375	375	375	650	375	650	1025	525	650	650	375	650	650	375
$Y_{b,liq}$	0,48	0,60	0,58	0,19	0,57	0,59	0,55	0,56	0,50	0,59	0,56	0,27	0,23	0,64
$Y_{b,vap,mod}$	0,46	0,55	0,53	0,10	0,67	0,65	0,51	0,53	0,47	0,49	0,63	0,31	0,32	0,70
$Y_{b,liq} - Y_{b,vap,mod}$	0,02	0,05	0,05	0,09	0,10	0,06	0,04	0,10	0,10	0,10	0,07	0,04	0,09	0,06

Tableau 20-3a : Influence du débit de gaz vecteur sur les rendements en produits de pyrolyse
 Calculs de $Y_{b,vap,mod}$, $Y_{b,gaz,mod}$, $Y_{b,char,mod}$ avec la cinétique optimisée

n° exp	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Q_{N_2} ($10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)	4,2	12,7	2,1	8,5	2,1	16,9	6,3	10,6	10,6	14,8	19,0
t_{gv} (s)	1,54	0,51	3,07	0,77	3,07	0,38	1,02	0,61	0,61	0,44	0,34
Re_0	3300	9700	1700	6600	1700	12700	4800	7900	7900	11800	14800
T_p (K)	983	983	983	983	983	983	983	983	983	983	983
T_1 (K)	393	403	378	393	383	413	413	413	413	378	393
T_{AG} (K)	816	869	781	850	781	881	836	861	861	876	867
Q_{bois} ($10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
d_p ($10^{-6}m$)	411	411	411	411	411	411	411	411	411	411	411
$Y_{b,liq}$	0,30	0,50	0,28	0,46	0,27	0,55	0,47	0,41	0,48	0,52	0,53
$Y_{b,vap,mod}$	0,42	0,55	0,22	0,48	0,22	0,60	0,43	0,52	0,52	0,58	0,62
$Y_{b,liq} - Y_{b,vap,mod}$	-0,12	-0,05	-0,06	-0,02	0,05	-0,05	0,04	-0,11	-0,04	-0,06	-0,09
$Y_{b,gaz}$	0,53	0,33	0,64	0,39	0,62	0,29	0,44	0,35	0,36	0,29	0,26
$Y_{b,gaz,mod}$	0,47	0,33	0,66	0,40	0,66	0,29	0,46	0,37	0,37	0,3	0,26
$Y_{b,gaz} - Y_{b,gaz,mod}$	0,06	0,00	-0,02	-0,01	-0,04	0,00	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	0,00
$Y_{b,sol}$	0,14	0,12	0,13	0,17	0,15	0,17	0,12	0,15	0,14	0,13	0,15
$Y_{b,char,mod}$	0,11	0,12	0,12	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12
$Y_{b,sol} - Y_{b,char,mod}$	0,03	0,00	0,01	0,06	0,03	0,06	0,01	0,04	0,03	0,01	0,03

Tableau 20-3b : Influence du débit de gaz vecteur sur les rendements en produits de pyrolyse
 Calculs de $Y_{b,vap,mod}$, $Y_{b,gaz,mod}$, $Y_{b,char,mod}$ avec la cinétique optimisée

n° exp	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20
Q_{N_2} (10^{-4} kg s $^{-1}$)	4,2	6,3	8,5	10,6	2,1	12,7	14,8	16,9	19,0
t_{gv} (s)	1,54	1,02	0,77	0,61	3,07	0,51	0,44	0,38	0,34
Re_0	3100	4600	5900	7800	1500	9200	11100	12300	13800
T_p (K)	1143	1143	1143	1143	1143	1143	1143	1143	1143
T_1 (K)	433	433	458	423	433	433	413	433	433
T_{AG} (K)	968	990	1006	1017	930	1026	1033	1039	1044
Q_{bois} (10^{-5} kg s $^{-1}$)	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
d_p (10^{-6} m)	411	411	411	411	411	411	411	411	411
$Y_{b,liq}$	0,18	0,26	0,36	0,36	0,16	0,42	0,48	0,45	0,47
$Y_{b,vap,mod}$	0,19	0,23	0,26	0,32	0,07	0,36	0,39	0,41	0,42
$Y_{b,liq} - Y_{b,vap,mod}$	-0,01	0,03	0,10	0,04	0,09	0,08	0,09	0,04	0,05
$Y_{b,gaz}$	0,79	0,67	0,61	0,53	0,81	0,47	0,48	0,47	0,48
$Y_{b,gaz,mod}$	0,71	0,67	0,64	0,58	0,83	0,53	0,51	0,49	0,48
$Y_{b,gaz} - Y_{b,gaz,mod}$	0,08	0,00	-0,03	-0,05	-0,02	-0,06	-0,03	-0,02	0,00
$Y_{b,sol}$	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,06	0,07	0,08
$Y_{b,char,mod}$	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10
$Y_{b,sol} - Y_{b,char,mod}$	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	-0,04	-0,03	-0,02

Tableau 20-4 : Influence du débit de biomasse sur les rendements en produits de pyrolyse
Calculs de $Y_{b,vap,mod}$, $Y_{b,gaz,mod}$, $Y_{b,char,mod}$ avec la cinétique optimisée

n° exp	B21	B22	B23	B24	B25	B26
Q_{bois} (10^{-5} kg s $^{-1}$)	5,6	5,6	16,4	9,2	19,7	19,7
$Q_{bois,exp}$ (10^{-5} kg s $^{-1}$)	5,8	6,2	14,5	9,6	19,6	19,7
Q_{N_2} (10^{-4} kg s $^{-1}$)	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Re_0	6800	6600	6700	6700	6800	6900
T_p (K)	983	983	983	983	983	983
T_1 (K)	378	388	381	383	373	368
T_{AG} (K)	859	877	866	870	848	836
d_p (10^{-6} m)	411	411	411	411	411	411
$Y_{b,liq}$	0,30	0,34	0,46	0,40	0,53	0,56
$Y_{b,vap,mod}$	0,35	0,33	0,47	0,40	0,52	0,54
$Y_{b,liq} - Y_{b,vap,mod}$	-0,05	0,01	-0,01	0,00	0,01	0,02
$Y_{b,gaz}$	0,55	0,52	0,40	0,47	0,28	0,33
$Y_{b,gaz,mod}$	0,55	0,58	0,42	0,50	0,36	0,34
$Y_{b,gaz} - Y_{b,gaz,mod}$	0,00	-0,06	-0,02	-0,03	-0,08	-0,01
$Y_{b,sol}$	0,09	0,09	0,10	0,09	0,11	0,12
$Y_{b,char,mod}$	0,1	0,09	0,11	0,10	0,12	0,12
$Y_{b,sol} - Y_{b,char,mod}$	-0,01	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	0,00

Tableau 20-5 : Influence de la taille des particules sur les rendements en produits de pyrolyse
Calculs de $\Phi_{b,vap,mod}$, $\Phi_{b,gaz,mod}$, $\Phi_{b,char,mod}$ avec la cinétique optimisée

n° exp	B27	B28	B29	B30	B31	B32
d_p ($10^{-6}m$)	644	644	283	493	644	283
T_p (K)	983	983	983	983	1143	1143
T_1 (K)	393	388	383	371	413	403
T_{AG} (K)	893	882	870	843	939	916
Q_{N_2} ($10^{-4} kg s^{-1}$)	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Re_0	6600	6600	6700	6800	6300	6500
Q_{bois} ($10^{-5} kg s^{-1}$)	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2
$\Phi_{b,liq}$	0,34	0,32	0,42	0,39	0,22	0,20
$\Phi_{b,vap,mod}$	0,38	0,40	0,42	0,44	0,16	0,19
$\Phi_{b,liq} - \Phi_{b,vap,mod}$	-0,04	-0,08	0,00	-0,05	0,06	-0,01
$\Phi_{b,gaz}$	0,46	0,44	0,48	0,44	0,67	0,73
$\Phi_{b,gaz,mod}$	0,51	0,49	0,48	0,45	0,74	0,72
$\Phi_{b,gaz} - \Phi_{b,gaz,mod}$	-0,05	-0,05	0,00	-0,01	-0,07	0,01
$\Phi_{b,sol}$	0,16	0,14	0,08	0,11	0,10	0,08
$\Phi_{b,char,mod}$	0,11	0,11	0,10	0,11	0,10	0,09
$\Phi_{b,sol} - \Phi_{b,char,mod}$	0,05	0,03	-0,02	0,00	0,00	-0,01

NOMENCLATURE DES ANNEXES

A	aire d'un pic sur les chromatogrammes
B	bilan de matière
B _{bois}	bilan de matière pour les expériences avec le bois sans vapeur d'eau
B _{bois,vap}	bilan de matière pour les expériences avec le bois sous vapeur d'eau
B _{cell}	bilan de matière pour les expériences avec la cellulose
B _c	caractéristique géométrique du cyclone (m)
C _{p,bois}	capacité calorifique massique du bois (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
C _{p,cell}	capacité calorifique massique de la cellulose (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
C _{p,gv}	capacité calorifique massique du gaz vecteur (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
C _{p,H2O}	capacité calorifique massique de la vapeur d'eau (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
C _{p,N2}	capacité calorifique massique de l'azote (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
d ₅₀	diamètre de coupure du cyclone (m)
d _H	diamètre hydraulique du cyclone = 4V _c / S _c (m)
d _i ; d _{i+1}	diamètres extrêmes de la classe granulométrique i (m)
d _p	diamètre des particules (m)
d _{past}	diamètre d'une pastille de cellulose (m)
d _{p,i}	diamètre moyen de la classe granulométrique i = (d _i + d _{i+1})/2 (m)
d _{p,s}	diamètre de Sauter (m)
d ₀	diamètre hydraulique de la section rectangulaire d'entrée (m)
D _c	diamètre du cyclone (m)
D _e	caractéristique géométrique du cyclone (m)
D _s	caractéristique géométrique du cyclone (m)
e	épaisseur de la paroi du cyclone (m)
e _{past}	épaisseur d'une pastille de cellulose (m)
Ea _i	énergie d'activation de la réaction i (J mol ⁻¹)
E _{Bbois}	erreur théorique sur les bilans de matière pour le bois sous azote
E _{Bbois,vap}	erreur théorique sur les bilans de matière pour le bois sous vapeur d'eau
E _{Bcell}	erreur théorique sur les bilans de matière pour la cellulose
E _{exp,1}	erreur due à l'expérimentateur lors de la récupération du charbon sur les parois
E _{exp,2}	erreur due à l'expérimentateur lors de la régulation du débit dans la dérivation
E _{fx,m}	erreur commise sur la fraction massique du gaz x
E _{m,AER}	erreur commise sur la masse d'aérosols
E _{m,biom}	erreur commise sur la masse introduite de biomasse
E _{m,biom,c}	erreur commise sur la masse de biomasse convertie
E _{m,CLE}	erreur commise sur la masse de condensats légers
E _{m,CLO}	erreur commise sur la masse de condensats lourds
E _{m,gaz}	erreur commise sur la masse de gaz
E _{m,vap}	erreur commise sur la masse de vapeur d'eau introduite
E _{m,liq}	erreur commise sur la masse totale de liquide
E _{m,sol}	erreur commise sur la masse totale de résidus solides
E _{m,p}	erreur commise sur la masse du produit p
E _{pesée}	erreur commise lors d'une pesée
E _{tgv}	erreur commise sur le temps de passage des gaz
E _{Tp}	erreur commise sur la température de paroi
E _{Y_{b,p}}	erreur commise sur le rendement opératoire en produit de pyrolyse p issu du bois
E _{Y_{b,x}}	erreur commise sur le rendement opératoire en gaz x issu de la pyrolyse du bois
E _{φ_{y,p}}	erreur commise sur le rendement relatif en produit de pyrolyse p issu de la biomasse y
E _{φ_{y,x}}	erreur commise sur le rendement relatif en gaz x issu de la pyrolyse de la biomasse y

f	fréquence du four à induction (Hz)
$f_{x,m}$	fraction massique du gaz x
$f_{x,v}$	fraction volumique du gaz x
g	gravité = $9,81 \text{ m.s}^{-2}$
G	fonction de transfert de la DTS de l'ensemble de la phase gazeuse
h_{ech}	coefficient de transfert thermique global particules-paroi, défini sur la surface latérale du cyclone ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
h_{GF}	coefficient de transfert thermique global gaz-paroi défini par la méthode des filets ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
h_{GP}	coefficient de transfert thermique global gaz-paroi ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
h_p	coefficient de transfert thermique élémentaire particule-paroi ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
H_c	caractéristique géométrique du cyclone (m)
J_{bois}	critère d'optimisation pour le bois
J_{cell}	critère d'optimisation pour la cellulose
k_i	constante de vitesse de la réaction i (s^{-1})
k_{0i}	facteur préexponentiel (s^{-1})
L_c	caractéristique géométrique du cyclone (m)
L_0	longueur caractéristique (m)
m	masse ; masse de l'échantillon en thermogravimétrie (kg)
m_0	masse initiale de l'échantillon en thermogravimétrie (kg)
m_{AER}	masse totale d'aérosols produits (kg)
m_{biom}	masse brute de biomasse introduite (kg)
m_{bois}	masse brute de sciures de bois introduites (kg)
$m_{bois,s}$	masse sèche de sciures de bois introduites (kg)
m_{cart}	masse d'aérosols récupérés dans la cartouche (kg)
m_{cell}	masse brute de cellulose convertie (kg)
$m_{cell,c}$	masse sèche de cellulose convertie (kg)
$m_{cell,i}$	masse brute de cellulose introduite (kg)
$m_{cell,s}$	masse sèche de cellulose convertie (kg)
m_{char}	masse de charbon dans l'échantillon analysé par ATG (kg)
m_{CI}	masse de composé intermédiaire (kg)
m_{CLE}	masse de condensats légers (kg)
m_{CLO}	masse de condensats lourds (kg)
m_{coll}	masse de résidus solides dans le collecteur (kg)
m_{gaz}	masse totale de gaz produits (kg)
$m_{gaz,i}$	masse de gaz produits durant l'échelon i (kg)
m_{H2O}	masse d'eau initialement contenue dans la biomasse (kg)
m_{liq}	masse totale de liquides produits (kg)
m_p	masse d'une particule (kg)
m_{paroi}	masse de charbon déposé sur les parois (kg)
m_{past}	masse d'une pastille de cellulose (kg)
m_{serp}	masse de condensats légers récupérés dans le serpentin (kg)
m_{sable}	masse de sable introduite dans le réacteur cyclone (kg)
m_{sol}	masse totale de résidus solides (kg)
m_{vap}	masse de vapeur d'eau introduite (kg)
$m_{x,inj}$	masse de gaz x injectée pour une analyse chromatographique (kg)
M_{H2O}	masse molaire de $\text{H}_2\text{O} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
M_{N2}	masse molaire de $\text{N}_2 = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
$MV_{<600^\circ\text{C}}$	masse relative de matières volatiles libérées jusqu'à 600°C
N	vitesse de rotation de la vis (rpm)

N_i	Nombre de particules dans la classe granulométrique i
N_p	nombre de particules présentes dans le cyclone
N_T	nombre d'unités de transfert thermique
p	profondeur de pénétration (m)
P_{bois}	puissance absorbée par une particule de bois dans le cyclone (W)
PCS	pouvoir calorifique supérieur du gaz total (J Nm^{-3})
PCS_x	pouvoir calorifique supérieur du gaz pur x (J Nm^{-3})
P_{ech}	puissance globale échangée entre les particules et la paroi du cyclone (W)
P_{gv}	puissance absorbée par le gaz dans le réacteur cyclone (W)
Q_{biom}	débit massique moyen de biomasse brute (kg s^{-1})
Q_{bois}	débit massique moyen de bois brut (kg s^{-1})
$Q_{\text{bois,exp}}$	débit massique moyen de bois brut expérimental = $m_{\text{bois}}/t_{\text{exp}}$ (kg s^{-1})
Q_{cell}	débit massique moyen de cellulose brute (kg s^{-1})
Q_{deriv}	débit massique d'azote circulant dans la dérivation (kg s^{-1})
Q_{gaz}	débit de production de gaz sur l'ensemble de l'expérience (kg s^{-1})
Q_{gv}	débit massique de gaz vecteur (kg s^{-1})
Q_{N_2}	débit massique d'azote (kg s^{-1})
$Q_{\text{v,gv}}$	débit volumique TPN de gaz vecteur ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{v,gv,0}}$	débit volumique de gaz vecteur dans les conditions d'entrée du cyclone (m^3)
Q_{vap}	débit d'alimentation en vapeur d'eau (kg s^{-1})
$Q_{\text{vap,i}}$	débit de vapeur d'eau correspondant à la position i sur le générateur (kg s^{-1})
r^*	vitesse de réaction à la température caractéristique T^* ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r_i^*	vitesse de réaction i à la température caractéristique T^* ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S_p	surface d'échange d'une particule = $\pi d_p^2/2$ (m^2)
S_c	surface latérale intérieure du cyclone (m^2)
S_{cone}	surface intérieure de la partie conique du cyclone (m^2)
S_e	caractéristique géométrique du cyclone (m)
S_s	surface d'échange totale du solide présent dans le cyclone (m^2)
t	temps (s)
t_{exp}	durée de l'expérience = durée d'alimentation en biomasse (s)
t_{gv}	temps de passage du gaz vecteur dans le réacteur cyclone (s)
t_r	temps de réaction d'une particule en régime chimique (s)
t_s	temps de séjour moyen du solide (s)
t_{vap}	durée d'alimentation en vapeur (s)
t_T	temps de pénétration thermique (s)
t^*	temps caractéristique de réaction à T^* (s)
t_{∞}	temps de chute libre d'une particule (s)
T	température, température d'une particule (K)
T^*	température caractéristique de réaction (K)
T_{AG}	température du réacteur AG (K)
T_{max}	température de perte de masse maximale des huiles en thermogravimétrie (K)
T_p	température de paroi du cyclone (K)
T_R	température de réaction = 740 (K)
T_1	température d'entrée du gaz vecteur (K)
T_2	température du gaz vecteur mesurée à la sortie du réacteur (K)
u_t	vitesse terminale de chute d'une particule (m s^{-1})
$v_{\text{gv,o}}$	vitesse du gaz vecteur à son entrée dans le cyclone (m s^{-1})
V_c	volume du cyclone (m^3)
X_{char}	fraction massique en charbon dans les résidus solide
X_{gaz}	fraction massique de gaz produit définie par rapport à Q_{N_2}

$Y_{b,AER}$	rendement opératoire en aérosols pour le bois
$Y_{b,char,mod}$	rendement opératoire théorique en charbon pour le bois
$Y_{b,CLE}$	rendement opératoire en condensats légers pour le bois
$Y_{b,CLO}$	rendement opératoire en condensats lourds pour le bois
$Y_{b,coll}$	rendement opératoire en résidus solides séparés pour le bois
$Y_{b,gaz}$	rendement opératoire en gaz pour le bois
$Y_{b,gaz,mod}$	rendement opératoire théorique en gaz pour le bois
$Y_{b,liq}$	rendement opératoire total en liquide pour le bois
$Y_{b,paroi}$	rendement opératoire en charbon déposé sur les parois pour le bois
$Y_{b,sol}$	rendement opératoire total en de résidus solides pour le bois
$Y_{b,vap,mod}$	rendement opératoire théorique en liquides pour le bois
$Y_{l,AER}$	rendement opératoire en aérosols pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{l,char,mod}$	rendement opératoire théorique en charbon pour le bois
$Y_{l,CLE}$	rendement opératoire en condensats légers pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{l,CLO}$	rendement opératoire en condensats lourds pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{l,coll}$	rendement opératoire en résidus solides séparés pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{l,gaz}$	rendement opératoire en gaz pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{l,liq}$	rendement opératoire total en liquide pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{l,paroi}$	rendement opératoire en charbon déposé sur les parois pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{l,sol}$	rendement opératoire total en de résidus solides pour les expériences avec la lignine et les mélanges cellulose + lignine
$Y_{s,AER}$	rendement opératoire en aérosols pour les expériences avec du sable
$Y_{s,CLE}$	rendement opératoire en condensats légers pour les expériences avec du sable
$Y_{s,CLO}$	rendement opératoire en condensats lourds pour les expériences avec du sable
$Y_{s,coll}$	rendement opératoire en résidus solides séparés pour les expériences avec du sable
$Y_{s,gaz}$	rendement opératoire en gaz pour les expériences avec du sable
$Y_{s,liq}$	rendement opératoire total en liquide pour les expériences avec du sable
$Y_{s,paroi}$	rendement opératoire en charbon déposé sur les parois pour les expériences avec du sable
$Y_{s,sol}$	rendement opératoire total en de résidus solides pour les expériences avec du sable
Z_c	caractéristique géométrique du cyclone (m)

Nombres adimensionnels

Bi_T	nombre de Biot thermique
Cy_{50}	nombre caractéristique de Rietema
Da^*	nombre de Damköhler
Da_i^*	nombre de Damköhler défini sur la réaction i
Eu_o	nombre d'Euler dans les conditions d'entrée du cyclone

M^*	nombre de Thiele thermique
Nu_H	nombre de Nusselt correspondant à l'échange gaz/parois dans les conditions d'entrée calculé sur d_H
Nu_0	nombre de Nusselt correspondant à l'échange gaz/parois dans les conditions d'entrée calculé sur d_0
Nu_{0F}	nombre de Nusselt correspondant à l'échange gaz/parois dans le modèle des filets en parallèle
Re_H	nombre de Reynolds calculé dans les conditions d'entrée et sur d_H
Re_0	nombre de Reynolds calculé dans les conditions d'entrée et sur d_0
Re_t	nombre de Reynolds de particule

Lettres grecques

α	fraction volumique du débit entrant dans la zone agitée
β	fraction volumique de la zone piston
δ_j	incertitude absolue au paramètre expérimental j
δm_{pes}	incertitude absolue sur une pesée (kg)
δm_{exp}	incertitude absolue due à l'expérimentateur lors de la récupération du charbon sur les parois (kg)
Δd	largeur d'une classe granulométrique
ΔH_i	enthalpie de la réaction i ($J\ kg^{-1}$)
Δp	perte de charge entre l'entrée et la sortie du cyclone (Pa)
Φ_{ech}	densité de flux de chaleur échangée entre une particule et la paroi ($W\ m^{-2}$)
$\Phi_{b,AER}$	rendement relatif en aérosols pour le bois
$\Phi_{b,char}$	rendement relatif en charbon total pour le bois
$\Phi_{b,CLE}$	rendement relatif en condensats légers pour le bois
$\Phi_{b,CLO}$	rendement relatif en condensats lourds pour le bois
$\Phi_{b,coll}$	rendement relatif en charbon séparé pour le bois
$\Phi_{b,gaz}$	rendement relatif en gaz pour le bois
$\Phi_{b,liq}$	rendement relatif total en liquide pour le bois
$\Phi_{b,paroi}$	rendement relatif en charbon déposé sur les parois pour le bois
$\Phi_{b,x}$	rendement relatif théorique en gaz x pour le bois
$\Phi_{c,AER}$	rendement relatif en aérosols pour la cellulose
$\Phi_{c,CI}$	rendement relatif en composé intermédiaire pour la cellulose
$\Phi_{c,CLE}$	rendement relatif en condensats légers pour la cellulose
$\Phi_{c,CLO}$	rendement relatif en condensats lourds pour la cellulose
$\Phi_{c,gaz}$	rendement relatif en gaz pour la cellulose
$\Phi_{c,gaz,mod}$	rendement relatif théorique en gaz pour la cellulose
$\Phi_{c,liq}$	rendement relatif total en liquide pour la cellulose
$\Phi_{c,vap,mod}$	rendement relatif théorique en liquides pour la cellulose
$\Phi_{c,x}$	rendement relatif en gaz x pour la cellulose
λ	conductivité thermique ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
λ_{bois}	conductivité thermique du bois ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
λ_{cell}	conductivité thermique de la cellulose ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
λ_{gv}	conductivité thermique du gaz vecteur dans les conditions d'entrée ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
λ_{H_2O}	conductivité thermique de la vapeur d'eau ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
λ_p	conductivité thermique de la particule ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)

λ_{N_2}	conductivité thermique de l'azote ($W m^{-1} K^{-1}$)
μ_{gv}	viscosité dynamique du gaz vecteur (Pa s)
$\mu_{gv,0}$	viscosité dynamique du gaz vecteur à la température d'entrée du gaz (Pa s)
μ_{H_2O}	viscosité dynamique de la vapeur d'eau (Pa s)
μ_{N_2}	viscosité dynamique de l'azote (Pa s)
μ_0	perméabilité du vide = $4 \cdot 10^{-7}$ (H m ⁻¹)
μ_r	perméabilité magnétique relative d'un corps magnétique
ρ^{biom}	masse volumique d'une particule de biomasse (kg m ⁻³)
ρ^{bois}	masse volumique d'une particule de bois (kg m ⁻³)
ρ^{cell}	masse volumique d'une particule de cellulose (kg m ⁻³)
ρ_{gv}	masse volumique du gaz vecteur dans les conditions TPN (kg m ⁻³)
$\rho_{gv,0}$	masse volumique du gaz vecteur dans les conditions d'entrée du cyclone (kg m ⁻³)
ρ_{H_2O}	masse volumique de la vapeur d'eau (kg m ⁻³)
ρ_{N_2}	masse volumique de l'azote (kg m ⁻³)
ρ_p	masse volumique d'une particule (kg m ⁻³)
ω	résistivité électrique du métal (Ωm)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THEES DU
DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Marie CORMIER, Professeur, Université d'Orléans, GREMI, Orléans

Monsieur Jacques MERCADIER, Professeur, ENSGTI, Pau

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F54501
VANDOEUVRE CEDEX

Madame NDIAYE Fatou Toutie

A soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
Intitulée :

« **Pyrolyse de la biomasse en réacteur cyclone – Recherche des conditions optimales de
fonctionnement** »

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 27 février 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

