
Pyrogazéification des biomasses couplage four tournant et réacteur tubulaire

4.1	Introduction	110
4.2	Résultats et discussion	112
4.2.1	Effet de la température	112
4.2.2	Effet du temps de séjour	119
4.2.3	Effet du rapport S/B	120
4.3	Rendements en suies - caractérisation	123
4.3.1	Récupération des suies	123
4.3.2	Composition des suies	124
4.3.3	Morphologie et surface spécifique des suies	124
4.4	Conclusion	125
	Bibliographie	128
	Annexes : Chromatogrammes des analyses GC/MS	131

Chapitre 4 :

Pyrogazéification des biomasses : couplage four tournant et réacteur tubulaire

4.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats des essais de pyrogazéification réalisés. Nous rappelons que le pilote de pyrogazéification est composé d'un four tournant et d'un réacteur tubulaire, tous deux connectés en série (Figure 40). La pyrolyse de la biomasse est réalisée dans le four tournant, et une partie des matières volatiles est transférée dans le réacteur tubulaire pour subir les réactions de craquage et de reformage. Par soucis de simplification, nous désignerons par « reformage » l'ensemble des réactions qui ont lieu dans le réacteur tubulaire. Nous rappelons également que les matières volatiles sont composées des gaz incondensables, des goudrons et de la vapeur d'eau (cf Figure 32 du chapitre 3). Dans ce chapitre, nous allons évaluer l'efficacité de la conversion des matières volatiles de pyrolyse en syngaz dans différentes conditions opératoires.

Comme indiqué dans le précédent chapitre, la température de pyrolyse de 800°C semble être un bon compromis dans la suite de l'étude. L'analyse des goudrons de la pyrolyse à 800°C donne essentiellement des composés aromatiques non oxygénés. Il s'agit entre autres du toluène, du benzène et du naphtalène. Or, il est rapporté dans la littérature que la conversion des composés aromatiques ou HAP requiert des conditions sévères, telles des températures de 850 à 1250°C et des temps de séjour longs, typiquement de 0,5 à 50 s [1,2]. D'après la littérature, le toluène est éliminé à des températures inférieures à 1000°C. Par contre le benzène et le naphtalène sont des composés aromatiques stables qui se convertissent à des températures supérieures à 1000°C [3,4]. Cependant, les travaux de recherche ont révélé que ces conditions sévères entraînent la formation de HAP puis de suies [5,6]. Pour supprimer la formation des HAP, il faudrait que les conditions opératoires favorisent la conversion de la vapeur d'eau et de H₂ en radicaux d'hydrogène (H^{*}) qui empêcheraient la combinaison des cycles

aromatiques [2,3,7]. Ces différentes informations ont orienté le choix des paramètres opératoires dans le réacteur tubulaire.

Nous avons étudié l'efficacité de la conversion des matières volatiles à différentes températures et pour différents temps de séjours des matières volatiles dans le réacteur tubulaire. L'effet de l'ajout de vapeur d'eau a été étudié. Les températures de 1200°C et de 1300°C ont été choisies pour favoriser la conversion des goudrons. Nous avons travaillé à des temps de séjour couramment utilisés à l'échelle industrielle : 5 s et 10 s. En ce qui concerne le rapport S/B, on notera que les matières volatiles issues de la pyrolyse contiennent déjà une quantité de vapeur d'eau. Le calcul du rapport S/B est donné au chapitre 2. Ce rapport est de 0,21 et 0,24 pour les matières volatiles issues de la pyrolyse des déchets verts et du bois respectivement. Dans certains essais, nous avons ajouté de la vapeur d'eau supplémentaire pour évaluer son effet sur la conversion des matières volatiles.

Les effets de la température, du temps de séjour et du rapport S/B sur le rendement en syngaz et la conversion des goudrons ont donc été évalués. Les produits (syngaz, goudrons et suies) ont été quantifiés et analysés.

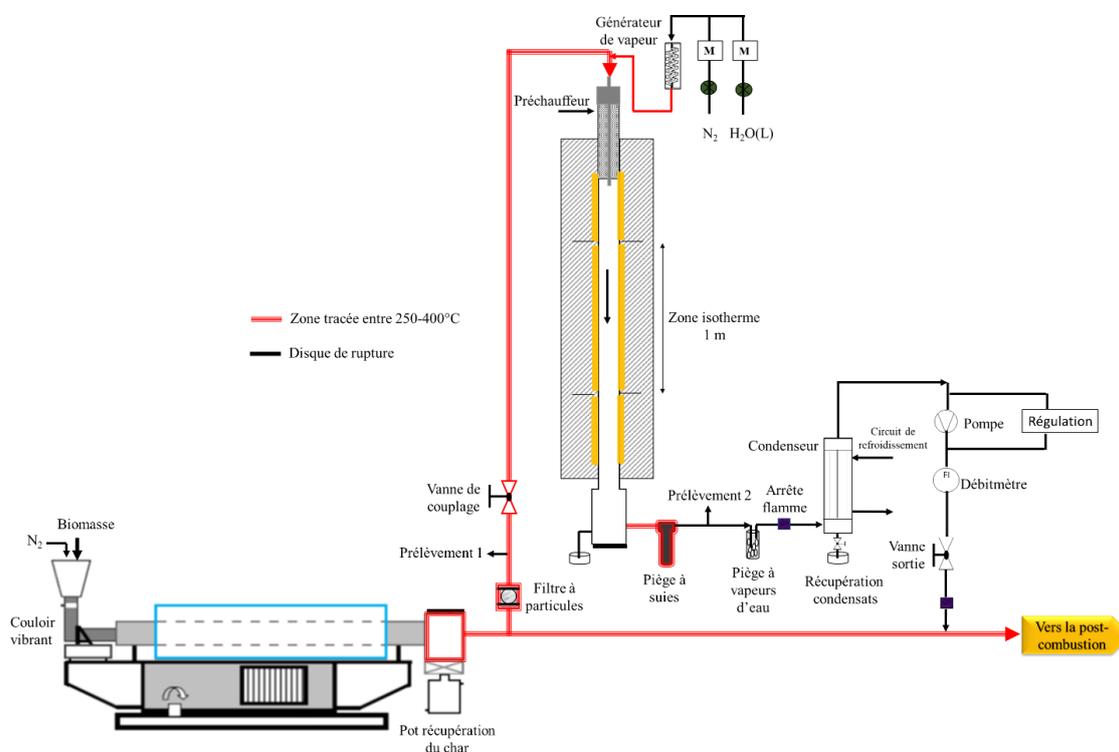


Figure 40 : Schéma du procédé de pyrogazéification développé

4.2 Résultats et discussion

Les rendements massiques sont exprimés en pourcentage massiques sur biomasse sèche et sans cendres afin de comparer les deux biomasses.

4.2.1 Effet de la température

4.2.1.1 Effet de la température sur les rendements en produits

La Figure 41 rappelle les rendements massiques en produits de la pyrolyse à 800°C et rapporte les rendements observés après reformage à 1200 et 1300°C, pour un temps de séjour de 5 s.

Après le reformage, environ 56% des déchets verts sont convertis en syngaz. Il en est de même pour le bois. Le rendement massique en syngaz reste inchangé avec l'augmentation de la température de reformage.

Après le reformage des matières volatiles issues de la pyrolyse, le taux de conversion des goudrons a atteint 55,9% à 1200°C et 79,5% à 1300°C, pour les déchets verts. En revanche, il est de 70,8 et 98,6% à 1200 et à 1300°C respectivement pour le bois. Des différences similaires ont été observés par Chen et al. [8]. Le taux de conversion des goudrons diffère d'une biomasse à une autre. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les goudrons après la pyrolyse n'ont pas exactement la même composition et suivent vraisemblablement des chemins de craquage/reformage différents. Il est bien connu que la quantité et la composition chimique des goudrons dépendent du type de biomasse et des conditions opératoires. Comme vu dans le précédent chapitre, les goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts contenaient plus de HAP que ceux issus du bois. Le taux de conversion des goudrons obtenu à 1200°C pour les deux biomasses est inférieur à celui obtenu par Wongchang et al [9]. Ceci pourrait être dû au fait qu'ils ont réalisé la pyrolyse du bois à 600°C et les goudrons contenaient moins d'espèces moins lourdes.

Contrairement à ce qu'on attendait, la conversion des goudrons produit peu de gaz et beaucoup de suies. Le rendement massique en suies est de l'ordre de 10% pour les déchets verts et 8% pour le bois. La formation de suies a été observée dans les procédés de pyrolyse et de gazéification entre 1000°C et 2500°C, mais elle est très peu souvent quantifiée [5,6,10]. La formation des suies est généralement attribuée aux réactions de dégradation ou de recombinaison des goudrons [3,11]. Elle peut être due aussi aux réactions de craquage du

méthane [12,13]. Il est important de souligner que les suies pourraient être partiellement gazéifiées par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau [10,14]. Ceci pourrait justifier la légère diminution du rendement en suies lors du reformage à 1300°C par rapport à 1200°C.

L'augmentation de la température pour un temps de séjour de 5 s permet d'améliorer la conversion des goudrons mais n'est pas suffisante pour éliminer la totalité des goudrons lors de la pyrogazéification des déchets verts. De plus la réduction des goudrons impacte très peu le rendement en syngaz. Ceci laisse penser que la quasi-totalité des goudrons convertis a donné des suies et de la vapeur d'eau.

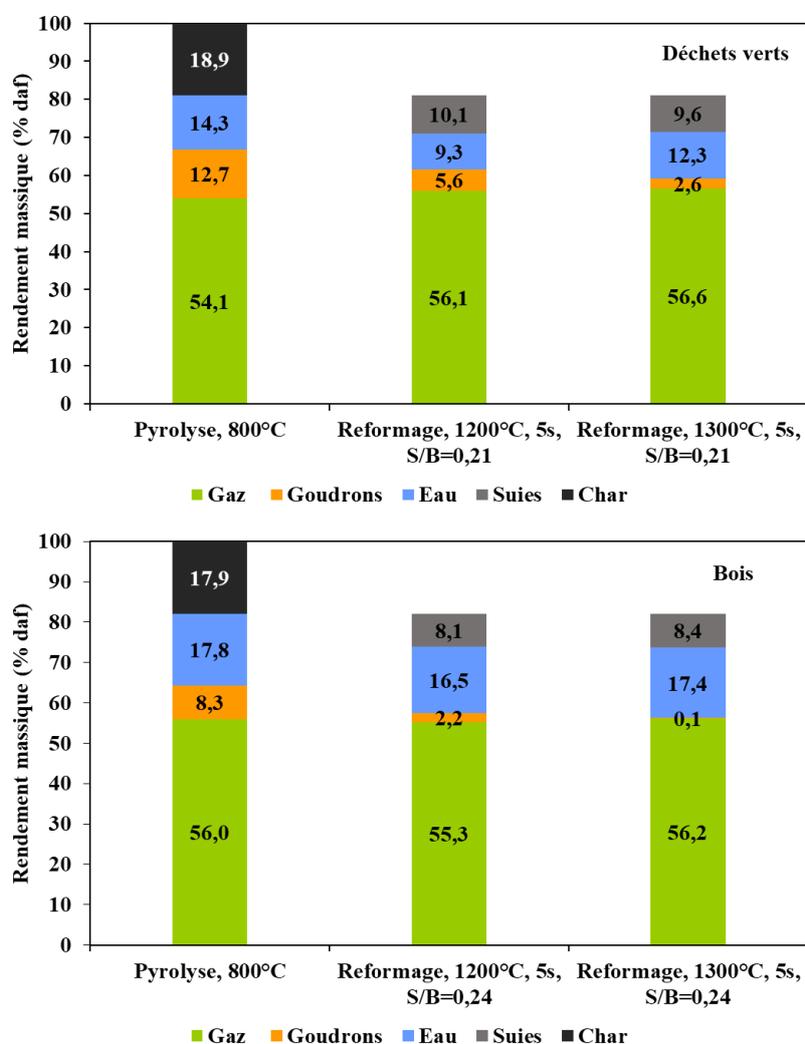


Figure 41 : Rendements massiques en produits de pyrolyse à 800, et de reformage à 1200°C et à 1300°C

4.2.1.2 Effet de la température sur la composition du syngaz

La Figure 42 rappelle la composition du gaz incondensable de pyrolyse à 800°C et rapporte celle du reformage à 1200 et à 1300°C des deux biomasses.

Les fractions volumiques de H₂ et de CO sont très élevées après le reformage à 1200°C et à 1300°C. Pour les déchets verts, la fraction volumique de H₂ est passée de 28,7% après pyrolyse à 50,0% et 53,5% après le reformage à 1200 et à 1300°C respectivement. De même pour le bois, la fraction volumique de H₂ est passée de 24,7% après la pyrolyse à 48,4% et 51,9% après le reformage à 1200 et 1300°C respectivement. En revanche l'augmentation de la fraction volumique de CO est relativement faible pour les déchets verts et pour le bois. La fraction volumique de CO est passée de 31,0% après pyrolyse à 35,4% et 38,1% à 1200°C et à 1300°C respectivement, pour les déchets verts, et de 35,2% après la pyrolyse à 36,9% et 38,8% à 1200°C et à 1300°C respectivement, pour le bois. L'augmentation des concentrations en H₂ et CO pourrait être due à plusieurs réactions : le craquage et le vaporeformage des hydrocarbures légers (CH₄, C₂-C₃) et lourds, la réaction de gaz à l'eau, et la gazéification des suies. Le volume de syngaz augmente fortement. Il est dominé à plus de 85% par H₂ et CO.

Les fractions volumiques de CO₂, de CH₄ et des C₂-C₃ diminuent drastiquement avec l'augmentation de la température de reformage. En effet, la fraction volumique de CH₄ est passée de 18,0% après la pyrolyse à 4,4% et 1,4% après le reformage à 1200°C et à 1300°C pour les déchets verts, soit un taux de conversion de plus 75%. Il en est de même avec le bois. Cette diminution de la fraction volumique de CH₄ peut être attribuée aux réactions de reformage à sec (4.1) [15], de craquage et de vaporeformage (4.2 et 4.3) et à la formation de composés plus lourds comme le benzène (4.4). Nozahic [16] a montré que le craquage du CH₄ en carbone est thermodynamiquement favorisé à partir de 600°C et en benzène à partir de 1100°C. La fraction volumique de CO₂ est passée de 17% après la pyrolyse à 9,6 et à 6,9% après le reformage à 1200°C et à 1300°C pour les déchets verts. Cette réduction peut être attribuée aussi aux réactions de Boudouard (4.5) [17], de gaz à l'eau inversé [16], et de reformage à sec du méthane.

Après le reformage, le rapport molaire H₂/CO est constant entre 1200 et 1300°C. Il est de 1,4 et de 1,3 pour les déchets verts et le bois respectivement. Quant au rapport molaire H₂/CO₂, pour les déchets verts, il est de 5,2 et de 7,8 à 1200 et à 1300°C respectivement. Pour le bois, le rapport molaire H₂/CO₂ est de 4,5 et de 6,7 à 1200 et à 1300°C respectivement. Le syngaz produit peut être utilisé dans plusieurs applications y compris la biométhanation. Pour cette

dernière, il est à noter que certains auteurs recommandent des rapports H_2/CO et H_2/CO_2 de 3 et 4 respectivement afin d'obtenir une conversion complète de tout le H_2 , CO et CO_2 en CH_4 . Cependant, il a été prouvé que des rapports H_2/CO_2 plus élevés pouvaient être utilisés en fonction des conditions de fonctionnement (température, bioréacteurs, etc.) et des microorganismes [18,19].

Pour les déchets verts, le rendement sur gaz froid est de 48,7% et 50,9% après reformage à 1200 et à 1300°C respectivement (Tableau 18). Pour le bois, il est de 46,0% à 1200°C et 48,9% à 1300°C (Tableau 19).

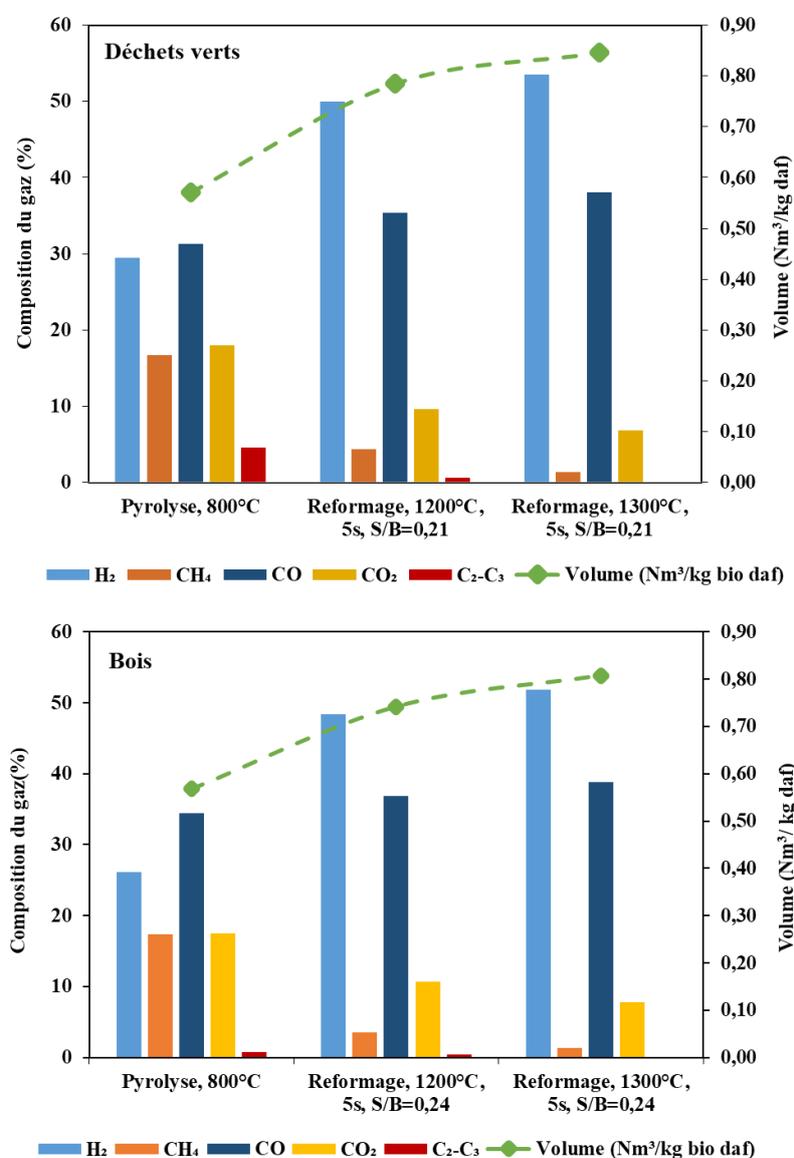


Figure 42 : Composition des gaz de pyrolyse à 800°C et de reformage à 1200°C et à 1300°C.



4.2.1.3 Effet de la température sur la composition des goudrons

Les résultats des analyses qualitatives par GC/MS des échantillons de goudrons prélevés après pyrolyse et après reformage sont donnés sur la Figure 43 pour les déchets verts et la Figure 44 pour le bois.

Après la pyrolyse, les principaux composés détectés sont les aromatiques à 1 cycle et les HAP à 2 et 3 cycles. Il s'agit particulièrement du benzène, du toluène, du méthylphénylacétylène et du naphthalène pour les deux biomasses.

Pour les déchets verts, après le reformage à 1200°C, les composés aromatiques monocycliques détectés sont : le benzène et le p ou o-xylène. Pour les HAP, les espèces détectées sont le naphthalène, le biphenylène, le phénanthrène, le fluoranthène et l'indeno(1,2,3-cd) pyrène. Cependant, pour le bois, après le reformage à 1200°C, les composés aromatiques détectés sont le benzène, le naphthalène et le biphenylène.

Après le reformage à 1300°C, le benzène n'est plus détecté dans les goudrons pour les deux biomasses. Les goudrons issus de déchets verts après reformage sont dominés par le naphthalène, suivi du biphenylène. En revanche, les goudrons issus du bois sont dominés par le p/o-xylène, le naphthalène, le biphenylène, le fluorène, le phénanthrène et le fluoranthène. La disparition des composés aromatiques à 1 cycle et l'apparition des HAP pourraient être attribuées aux réactions de recombinaison et de croissance des HAP. La croissance des HAP est très souvent décrite par trois mécanismes que sont le mécanisme en C₅H₅, le mécanisme d'addition de deux cycles et le mécanisme HACA (abstraction d'hydrogène et addition d'acétylène) [16,20]. Ces trois mécanismes sont présentés dans le chapitre 1.

Les résultats de l'analyse qualitative des goudrons montrent que l'augmentation de la température conduit à la réduction progressive ou à l'élimination complète des composés aromatiques monocycliques (benzène), et à la formation des PAH.

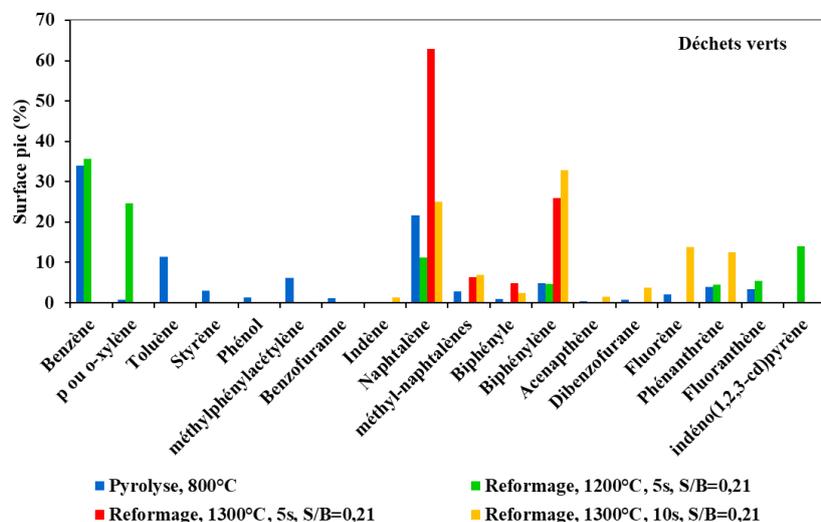


Figure 43 : Composition des goudrons résultant de la pyrolyse et des différents reformages pour les déchets verts

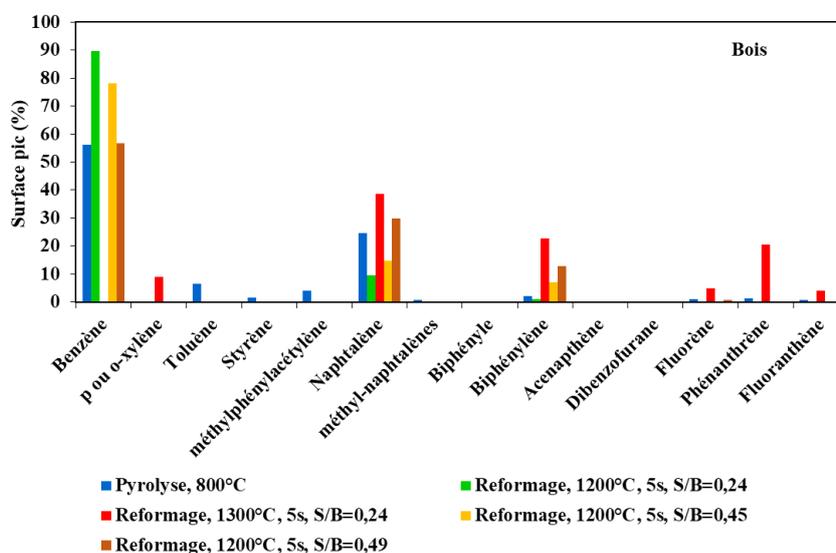


Figure 44 : Composition des goudrons résultant de la pyrolyse et des différents reformages pour le bois

Les résultats de l'analyse quantitative des goudrons résultants de la pyrolyse et des reformages sont donnés dans le Tableau 18 (déchets verts) et Tableau 19 (bois). La concentration en goudrons obtenue par GC/MS est inférieure à celle déterminée gravimétriquement. Les raisons évoquées au chapitre 3 pourraient expliquer cette différence. En plus de cela, les températures

élevées (1200°C à 1300°C) ont sûrement conduit la formation de goudrons lourds et de radicaux non détectables par la GC/MS.

Rappelons que l'analyse quantitative a été réalisée sur 10 composés. Le toluène, le benzène et le naphtalène sont les composés majoritaires quantifiés dans les goudrons de la pyrolyse. Il y a plus de benzène et de naphtalène dans les goudrons issus de la pyrolyse de bois que dans ceux issus de déchets verts. Par exemple, la concentration en benzène est de 64,9 g/Nm³ pour le bois contre 47,7 g/Nm³ pour les déchets verts. De même, on retrouve plus de benzène et de naphtalène dans les goudrons issus du bois après reformage à 1200°C que dans ceux issus de déchets verts. Le benzène et le naphtalène sont les composés majoritaires quantifiés par GC/MS à 1200°C pour les deux biomasses. Par rapport à la pyrolyse, le benzène et le naphtalène sont fortement convertis sous l'effet de la température. Pour les déchets verts, le benzène est passé de 47 g/Nm³ après la pyrolyse à 0,2 g/Nm³ après le reformage à 1200°C. Le naphtalène est passé de 15,2 g/Nm³ après la pyrolyse à 0,04 g/Nm³ après reformage à 1200°C. Les taux de conversion du benzène et du naphtalène à 1200°C pour les deux biomasses sont supérieurs à ceux obtenus par Jess [3]. Cependant les taux de conversion du benzène et du naphtalène à 1300°C sont très similaires à ceux obtenus par Jess. Le naphtalène est le composé majoritaire quantifié par GC/MS, après le reformage à 1300°C.

Tableau 18 : Concentrations des goudrons, rapports de volumique de gaz et rendements sur gaz froid (pour les déchets verts)

	Pyrolyse, 800°C	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,21	Reformage, 1300°C, 5s, S/B=0,21	Reformage, 1300°C, 10s, S/B=0,21
Concentration goudrons gravimétriques (g/Nm ³)	224,4	71,6	30,7	0,15
CGE (%)		48,7	50,9	47,4
H ₂ /CO	0,9	1,41	1,41	1,41
H ₂ /CO ₂	1,6	5,2	7,8	8,3
Concentration goudrons GC/MS (g/Nm ³)				
Phénol	1,36	-	-	-
m-Crésol	0,52	-	-	-
p/o-Xylène	0,88	0,06	-	-
Styrène	1,53	-	-	-
Toluène	7,88	-	-	-
Benzène	45,73	0,177	-	-
Naphtalène	15,16	0,04	0,08	0,08
Biphényle	0,42	-	0,02	0,01
Fluorène	0,54	-	0,02	0,02

- : en dessous de la limite de quantification ou non identifié

4.2.2 Effet du temps de séjour

L'étude de l'effet du temps de séjour sur les produits du reformage a été réalisée avec les déchets verts. La Figure 45 montre les rendements en produits à 1300°C, pour les temps de séjour de 5 s et de 10 s. Le temps de séjour impacte significativement la conversion des goudrons à 1300°C pour un temps de séjour de 10 s. En effet, on peut voir que les goudrons après la pyrolyse sont convertis à 79,5% pour un temps de séjour de 5 s et à 99,9% pour 10 s. Des tendances similaires ont été observées dans la littérature [1,8,21]. Dans le même temps, le rendement massique en syngaz après le reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 10 s est plus faible que celui du reformage de 5 s. Ceci laisse penser que l'augmentation du temps de séjour aurait favorisé la conversion de certains composés contenus dans le syngaz. Le rendement massique en suies augmente de 20% par rapport au reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 5 s. Cette augmentation pourrait être due, d'une part aux réactions de craquage et de recombinaison des goudrons et d'autre part à la conversion des hydrocarbures contenus dans le gaz de pyrolyse (CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_3$). On observe également une augmentation de la quantité d'eau probablement due aux réactions de dégradation des goudrons.

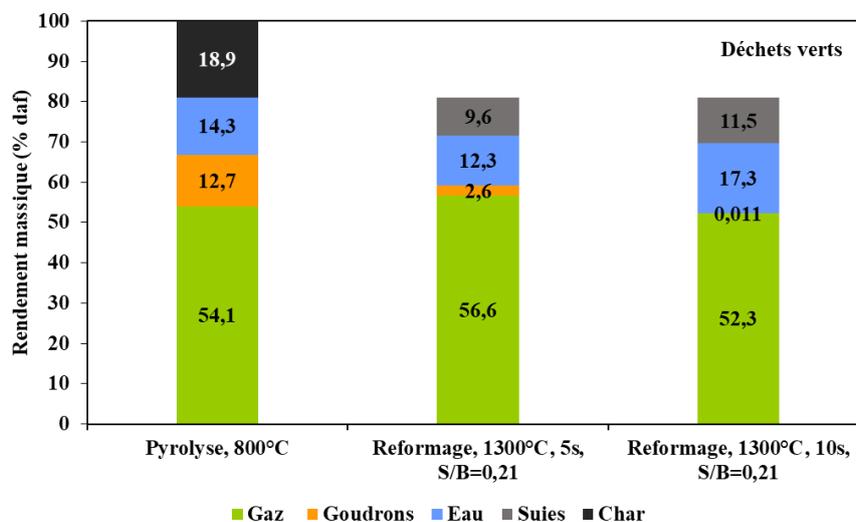


Figure 45 : Rendements massiques en produits de la pyrolyse à 800°C et de reformage à 1300°C de 5 s et de 10 s

La Figure 46 présente les résultats de l'effet du temps de séjour sur la composition du syngaz. L'augmentation du temps de séjour n'a pas d'effet significatif sur la composition du syngaz par rapport au reformage de 5 s. Des tendances similaires ont été observées dans la littérature [22–24]. Le rendement sur gaz froid est de 47,4% et le rapport H_2/CO est de 1,41 après le reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 10 s.

Sur la Figure 43 sont présentés les résultats de l'analyse qualitative de la composition des goudrons. celle-ci a changé avec l'augmentation du temps de séjour. Après le reformage à 1300°C et pour un temps de séjour de 10 s, les goudrons sont composés principalement de HAP (naphthalène, acénaphthylène ou biphénylène, fluorène et phénanthrène) et sûrement d'autres composés plus lourds non quantifiés. Le temps de séjour long aurait favorisé les réactions de recombinaison et de croissance des goudrons légers.

Le Tableau 18 donne la concentration en goudrons dans le syngaz. Après le reformage à 1300°C et pour un temps de séjour de 10 s, la concentration en goudrons déterminée gravimétriquement est de 0,15 g/Nm³ et celle quantifiée par GC/MS est 0,112 g/Nm³. Le composé quantitativement majoritaire est le naphthalène avec une concentration de 0,08 g/Nm³.

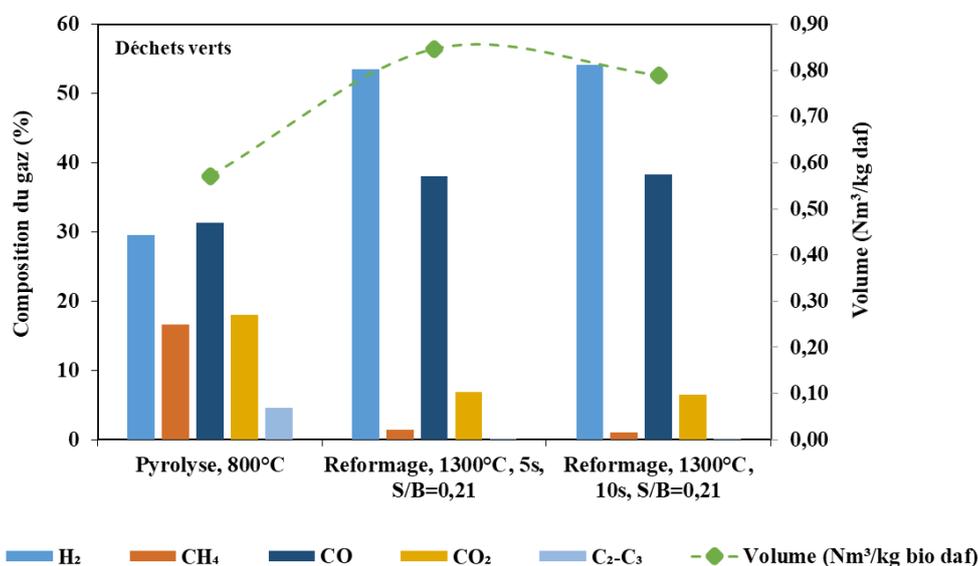


Figure 46 : Composition des gaz de la pyrolyse à 800°C et de reformage à 1300°C, de 5 s et de 10 s

4.2.3 Effet du rapport S/B

Le Tableau 19 présente les résultats des expériences de reformage des matières volatiles issues de la pyrolyse du bois réalisées sans ajout de vapeur d'eau (S/B=0,24) et avec ajout de vapeur d'eau (S/B=0,45 et 0,49). Dans les conditions étudiées, l'effet de l'ajout de vapeur d'eau sur la réduction de suies n'est pas significatif. La concentration en suies dans le syngaz diminue de 109 g/Nm³ à 102 g/Nm³ après le reformage à 1200°C pour S/B=0,24 et S/B=0,49 respectivement. On peut constater que le volume de syngaz augmente légèrement. Il passe de

0,74 Nm³/kg biomasse daf lorsque S/B=0,24 à 0,81 Nm³/kg daf pour S/B=0,49. Cette augmentation du volume de syngaz pourrait être attribuée aux réactions de vaporeformage des goudrons et de gazéification des suies [25]. Comme conséquence de l'augmentation du volume de syngaz, le rendement sur gaz froid augmente de 13% par rapport au cas où S/B=0,24.

Les résultats de l'analyse qualitative des goudrons sont présentés sur Figure 44. On peut voir que le benzène, le naphthalène et le biphénylène sont toujours présents dans les goudrons. Les concentrations en benzène et en naphthalène quantifiées par GC/MS sont données dans le Tableau 19.

La Figure 47 rappelle la composition du gaz de pyrolyse à 800°C et celle du syngaz après le reformage à 1200°C pour S/B=0,24 et rapporte enfin celle du syngaz après reformage à 1200°C pour S/B=0,45 et 0,49. Le rapport H₂/CO est passé de 1,3 pour S/B=0,24 à 1,6 pour S/B=0,49. Lorsqu'on ajoute la vapeur d'eau, la fraction volumique de CO diminue et le syngaz s'enrichit en CO₂ (H₂/CO₂ diminue) et en CH₄. L'augmentation de la fraction volumique de CO₂ pourrait être attribuée aux réactions de gaz à l'eau et de gazéification des suies. Mais comme la fraction volumique H₂ n'augmente pas, on pourrait penser que H₂ est consommé dans d'autres réactions. L'augmentation de la fraction volumique de CH₄ avec l'ajout de vapeur d'eau a été observée dans la littérature [14,26]. Billaud [26] et Dufour [27] ont expliqué cette augmentation avec les réactions (4.6) et (4.7). Selon eux, l'ajout de vapeur d'eau déplace l'équilibre de la réaction vers la production de méthane.



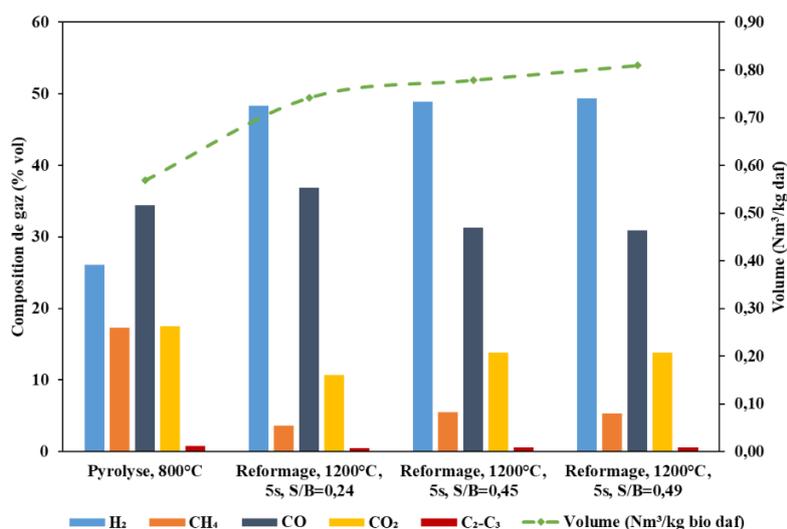


Figure 47 : Composition des gaz après la pyrolyse à 800°C et reformage avec ajout de vapeur d'eau

Tableau 19 : Concentrations des goudrons, rapports volumique de gaz et rendements sur gaz froid (pour le bois)

	Pyrolyse, 800°C	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,24	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,45	Reformage, 1200°C, 5s, S/B=0,49	Reformage, 1300°C, 5s, S/B=0,24
Concentration goudrons gravimétriques (g/Nm ³)	147,01	29,66	5,96	4,56	1,36
Concentration Suies (g/Nm ³)	-	109,51	102,57	102,10	104,15
CGE (%)	-	45,99	50,18	51,93	48,95
H ₂ /CO	0,75	1,31	1,56	1,60	1,34
H ₂ /CO ₂	1,49	4,52	3,54	3,57	6,62
Concentration goudrons GC/MS (g/Nm ³)					
Phénol	0,20	-	-	-	-
p/o-xylène	0,97	0,05	-	-	-
Styrène	2,99	-	-	-	-
Toluène	11,80	-	-	-	-
Benzène	64,88	1,16	0,80	1,64	-
Naphtalène	21,10	0,27	0,21	0,45	0,20
Biphényle	0,45	-	-	-	0,02
Fluorène	0,77	-	-	-	0,02

4.3 Rendements en suies - caractérisation

4.3.1 Récupération des suies

Sur le dispositif du reformage, les suies sont collectées en deux points : en bas du réacteur Figure 48- (1) et dans le piège à suie Figure 48-(2).

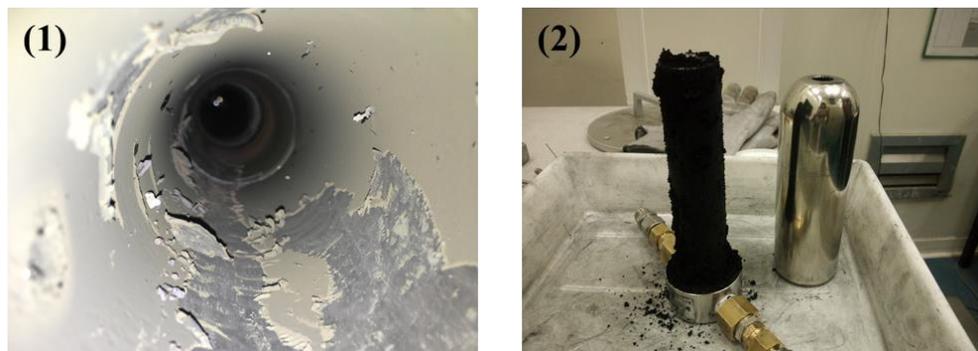


Figure 48 : Points de collecte des suies : (1) bas du réacteur et (2) piège à suies

Les suies collectées dans le piège (Figure 49 (a)) représentent la grande majorité de la masse totale des suies collectées. Elles ont une coloration noire. Les suies collectées dans le bas du réacteur (Figure 49 (b)) présentent une couleur légèrement brunâtre indiquant selon la littérature la présence d'hydrocarbures lourds [28].

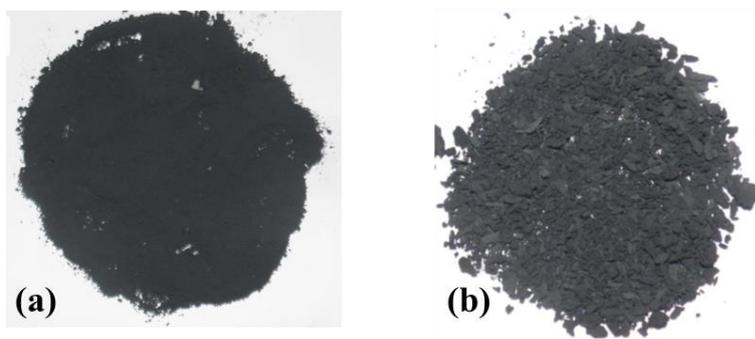


Figure 49 : Exemples d'échantillons provenant du : (a) piège et (b) bas du réacteur

Les échantillons de suies collectés dans le filtre et le bas du réacteur après le reformage à 1200°C et à 1300°C pour un temps de 5 s ont été caractérisés. Au préalable, Ils ont été traités dans du dichlorométhane pour éliminer les goudrons lourds suivant le protocole de Wang et al. [11]. Ces suies ont été premièrement traitées par extraction ultrasonique dans du dichlorométhane pendant 5 min et ensuite centrifugées trois fois pendant 20 min.

4.3.2 Composition des suies

La composition en C et H des suies produites à partir des déchets verts et du bois est présentée dans le Tableau 20. Comme on s’y attendait, les suies formées sont constituées à plus de 97% de carbone. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature [11,14].

Tableau 20 : Composition élémentaire des suies

Échantillon	Suies -déchets verts		Suies -bois	
	1200°C	1300°C	1200°C	1300°C
Carbone	97,85	98,76	97,98	98,01
Hydrogène	0,40	0,23	0,42	0,26

4.3.3 Morphologie et surface spécifique des suies

La morphologie des particules de suies a été observée à l’aide d’un microscope électronique à balayage (MEB). La Figure 50 présente les images MEB des suies obtenues avec les deux biomasses à 1200°C et 1300°C. Les suies apparaissent comme une agglomération de sphères. Qin et al. [10] de même que Septien [14] ont observé une morphologie similaire. D’un point de vue morphologique, il n’y a pas de différence évidente entre les suies produites à partir des déchets verts et celles issues du bois. De même, il n’y a aucune différence significative entre les échantillons de suies obtenus à 1200°C et 1300°C.

Le Tableau 21 présente les surfaces spécifiques des échantillons de suies obtenus à 1200°C et à 1300°C. Les surfaces spécifiques obtenues sont de l’ordre de 15 m²/g. Les valeurs des surfaces spécifiques sont inférieures à celles obtenues par Trubetskaya [29]. Il a obtenu, pour les suies issues de la pyrolyse rapide du bois de hêtre à 1250°C, une surface spécifique de l’ordre de 38 m²/g.

Tableau 21 : Surface spécifique des suies

Échantillon	Suies-déchets verts		Suies-bois	
	1200°C	1300°C	1200°C	1300°C
Surface spécifique (m ² /g)	14,7	16,5	13,2	15,9

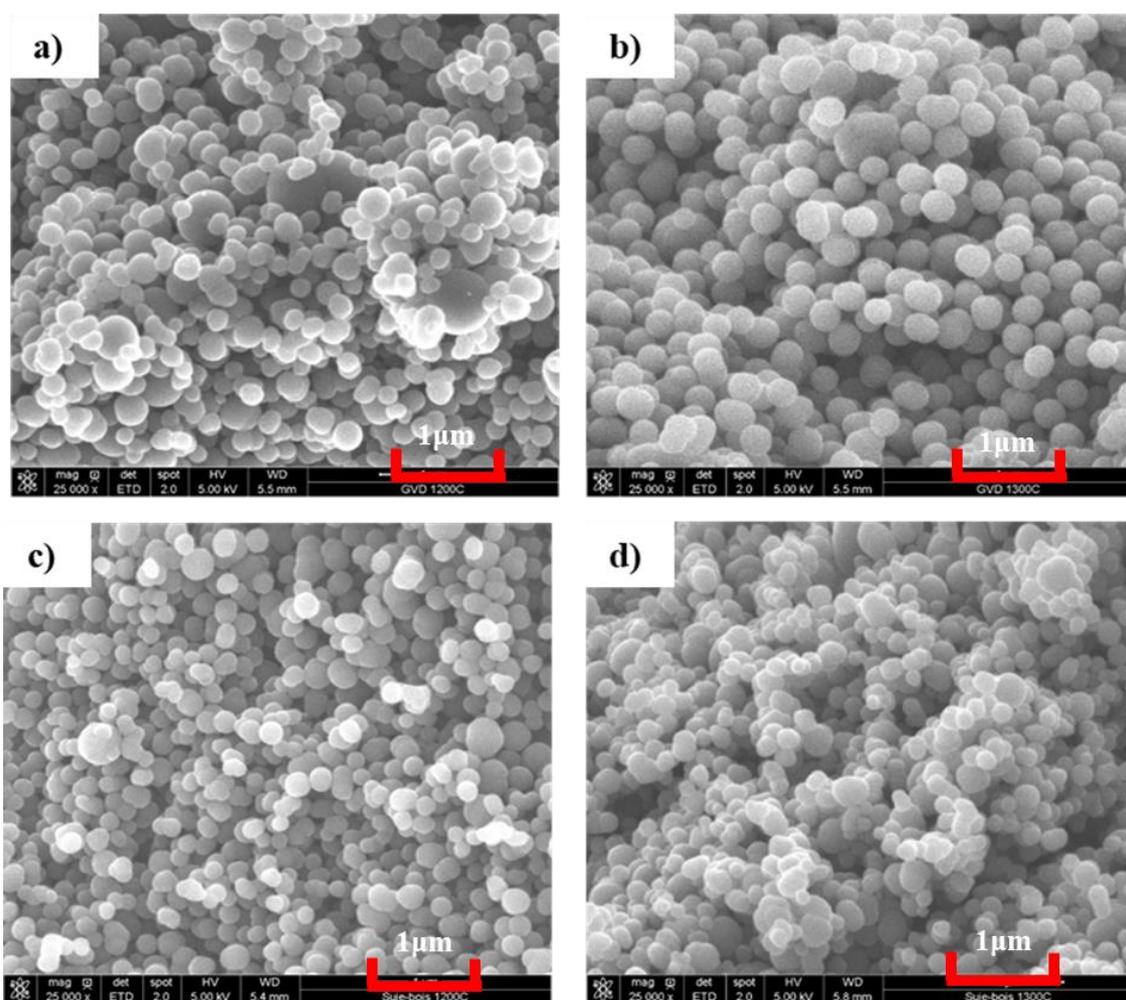


Figure 50 : Images MEB : a) suies déchets verts 1200°C ; b) suies déchets verts 1300°C ; c) suies bois 1200°C et d) suies bois 1300°C

4.4 Conclusion

La pyrogazéification des déchets verts et du bois a été conduite dans deux réacteurs allothermiques couplés afin de produire un syngaz dépourvu d'azote destiné à la biométhanation. Les essais de pyrogazéification ont consisté à réaliser la pyrolyse de la biomasse dans le four tournant à 800°C, et à transférer une partie des matières volatiles dans le réacteur tubulaire pour leur faire subir le craquage et le reformage. L'efficacité de la conversion des matières volatiles a été évaluée à différentes températures dans le réacteur tubulaire, pour différents temps de séjour des gaz et parfois avec l'ajout de vapeur d'eau.

L'augmentation de la température de reformage de 1200°C à 1300°C n'a pas impacté le rendement massique en syngaz. Le rapport H₂/CO est de 1,3 et de 1,4 pour le bois et les déchets verts respectivement indépendamment de la température de reformage. En revanche le rapport

H_2/CO_2 varie entre 4 et 7. Les résultats expérimentaux ont montré que le taux de réduction des goudrons dépend de la température de reformage et du type de biomasse. La quantité de goudrons diminue de 99% après le reformage à 1300°C pour un temps de séjour de 5 s pour le bois, alors qu'elle est réduite de 79% pour les déchets verts. Il reste encore une quantité significative de goudrons dans le syngaz issus des déchets verts. La composition des goudrons après le reformage à 1200°C et 1300°C pour un temps de séjour de 5 s n'est pas exactement la même pour les deux biomasses. Néanmoins, le benzène n'est plus détecté après le reformage à 1300°C pour les deux biomasses. Le rendement en suies est relativement constant à 1200°C et à 1300°C. Il est de l'ordre de 8% et 10% pour le bois et pour les déchets verts respectivement. Les suies sont composées essentiellement de carbone ; elles ne sont pas microporeuses.

En doublant le temps de séjour, les goudrons issus de la pyrolyse sont presque complètement convertis. La concentration en goudrons après le reformage à 1300°C est inférieure à 0,2 g/Nm³. Cependant les goudrons se sont convertis en suies et non en syngaz. Le rendement en suies atteint 11,5%. La composition des goudrons est dominée par les HAP (biphénylène, fluorène, phénanthrène, naphtalène, etc.). La composition du syngaz n'a pas été impactée par l'augmentation du temps de séjour.

L'ajout de vapeur dans le réacteur tubulaire à 1200°C n'a pas freiné la formation des suies. Mais la vapeur d'eau a réduit le rendement en goudrons et a augmenté légèrement le rendement en gaz. Elle a enrichi le syngaz en CO₂. Les rapports H_2/CO et H_2/CO_2 sont de 1,6 et 3,6 respectivement, après le reformage avec ajout de vapeur d'eau. La composition des goudrons est essentiellement dominée par le benzène, le naphtalène et le biphénylène.

La conversion des matières volatiles de la pyrolyse dans le réacteur tubulaire notamment des goudrons a donné une quantité significative de suies. La production de suies est un problème crucial dans ce procédé. C'est pourquoi les travaux dans la suite se focaliseront sur la compréhension de leur formation et sur l'identification de pistes pour leur réduction.

Le procédé de pyrogazéification en deux étapes (pyrolyse en four tournant et reformage des matières volatiles en réacteur tubulaire) permet de convertir jusqu'à 56% en masse de la biomasse en syngaz, soit un volume de 0,85 Nm³/kg de biomasse daf. Le rendement sur gaz froid atteint 50%. Le rapport H_2/CO avoisine 1,4 et le rapport H_2/CO_2 est supérieur à 4. Le syngaz produit peut être utilisé pour la biométhanation. Selon la littérature, certains microorganismes peuvent digérer une partie des goudrons. Aujourd'hui, nous ne connaissons

cependant pas précisément les composés des goudrons qui sont incompatibles avec la biométhanation.

L'étape de la pyrolyse conduit à la formation d'environ 20% de char. Nous attendons de celui-ci de constituer l'apport énergétique requis par les réactions endothermiques mises en jeu (séchage, pyrolyse et reformage). Les travaux du chapitre 6 permettront de vérifier si le char produit est suffisant.

Bibliographie

- [1] B. J. Vreugdenhil and R. W. R. Zwart, *Tar Formation in Pyrolysis and Gasification*, 37 (2009).
- [2] H. N. T. Nguyen, M. Seemann, and H. Thunman, *Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Tertiary Tar Formation in Steam Gasification of Biomass*, *Energy and Fuels* **32**, 3499 (2018).
- [3] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons From Pyrolysis of Solid Fuels*, *Fuel* **75**, 1441 (1996).
- [4] M. Cortazar, J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, L. Santamaria, J. Bilbao, and M. Olazar, *Role of Temperature on Gasification Performance and Tar Composition in a Fountain Enhanced Conical Spouted Bed Reactor*, *Energy Convers. Manag.* **171**, 1589 (2018).
- [5] P. Morf, P. Hasler, and T. Nussbaumer, *Mechanisms and Kinetics of Homogeneous Secondary Reactions of Tar from Continuous Pyrolysis of Wood Chips*, *Fuel* **81**, 843 (2002).
- [6] Y. Chhiti, M. Peyrot, and S. Salvador, *Soot Formation and Oxidation during Bio-Oil Gasification: Experiments and Modeling*, *J. Energy Chem.* (2013).
- [7] M. P. Houben, K. Verschuur, H. C. de Lange, J. Neeft, and C. Daey Ouwens, *An Analysis and Experimental Investigation of the Cracking and Polymerisation of Tar*, *Proc. 12th Eur. Conf. Biomass Energy, Ind. Clim. Prot.* 581 (2002).
- [8] Y. Chen, Y. H. Luo, W. G. Wu, and Y. Su, *Experimental Investigation on Tar Formation and Destruction in a Lab-Scale Two-Stage Reactor*, *Energy and Fuels* **23**, 4659 (2009).
- [9] T. Wongchang, S. Patumsawad, and B. Fungtammasan, *An Analysis of Wood Pyrolysis Tar from High Temperature Thermal Cracking Process*, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **35**, 926 (2013).
- [10] K. Qin, W. Lin, P. A. Jensen, and A. D. Jensen, *High-Temperature Entrained Flow Gasification of Biomass*, *Fuel* **93**, 589 (2012).
- [11] X. Wang, S. Bai, Q. Jin, S. Li, Y. Li, Y. Li, and H. Tan, *Soot Formation during Biomass*

- Pyrolysis : Effects of Temperature , Water- Leaching , and Gas-Phase Residence Time*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 0 (2018).
- [12] S. Valin, J. Cances, P. Castelli, S. Thiery, A. Dufour, G. Boissonnet, and B. Spindler, *Upgrading Biomass Pyrolysis Gas by Conversion of Methane at High Temperature: Experiments and Modelling*, Fuel **88**, 834 (2009).
- [13] J. Cances, S. Valin, P. Castelli, S. Thiery, C. Dupont, M. Petit, and E. Ranzi, *Soot Formation during Methane Reforming at High Temperature: Experiments and Modelling*, Aaas08 2nd Adv. Atmos. Aerosol Symp. (2008).
- [14] S. Stringel, High Temperature Gasification of Millimétriques de Bois Entre 800 ° C et 1400 ° C, Université de Toulouse, 2011.
- [15] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, *Thermodynamic Analysis of Autothermal Steam and CO₂ Reforming of Methane*, Int. J. Hydrogen Energy (2008).
- [16] F. NOZAHIC, Production de Gaz de Synthèse Par Interactions à Haute Température Du Gaz, Des Goudrons et Du Résidu Carboné Issus de La Pyrolyse de Biomasses, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2008.
- [17] Y. Chhiti, *Non Catalytic Steam Gasification of Wood Bio-Oil*, 181 (2011).
- [18] H. Alwin and V. K. Han, *Transportation Biofuels Novel Pathwats for the Production of Ethanol, Biogas and Biodiesel* (2009).
- [19] D. Rusmanis, R. O'Shea, D. M. Wall, and J. D. Murphy, *Biological Hydrogen Methanation Systems—an Overview of Design and Efficiency*, Bioengineered **10**, 604 (2019).
- [20] P. olivier Morf, *Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion*, Swiss Fed. Inst. Technol. Zurich 1 (2001).
- [21] S. Sun, H. Tian, Y. Zhao, R. Sun, and H. Zhou, *Experimental and Numerical Study of Biomass Flash Pyrolysis in an Entrained Flow Reactor*, Bioresour. Technol. **101**, 3678 (2010).
- [22] S. Baumlin, Craquage Thermique Des Vapeurs de Pyrolyse-Gazéification de La

Biomasse En Réacteur Parfaitement Auto-Agité Par Jets Gazeux, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES, 2006.

- [23] K. Qin, P. A. Jensen, W. Lin, and A. D. Jensen, *Biomass Gasification Behavior in an Entrained Flow Reactor: Gas Product Distribution and Soot Formation*, Energy and Fuels **26**, 5992 (2012).
- [24] Y. Zhao, S. Sun, H. Tian, J. Qian, F. Su, and F. Ling, *Characteristics of Rice Husk Gasification in an Entrained Flow Reactor*, Bioresour. Technol. **100**, 6040 (2009).
- [25] Y. Wang, K. Yoshikawa, T. Namioka, and Y. Hashimoto, *Performance Optimization of Two-Stage Gasification System for Woody Biomass*, Fuel Process. Technol. **88**, 243 (2007).
- [26] J. Billaud, *Gazéification de La Biomasse En Réacteur à Flux Entrainé : Études Expérimentales et Modélisation*, Université de Toulouise, 2015.
- [27] A. Dufour, *Optimisation de La Production d'hydrogène Par Conversion Du Méthane Dans Les Procédés de Pyrolyse / Gazéification de La Biomasse*, (2007).
- [28] M. Wullenkord, *Determination of Kinetic Parameters of the Thermal Dissociation of Methane*, 2011.
- [29] A. Trubetskaya, *Fast Pyrolysis of Biomass at High Temperatures*, Technical University of Denmark, 2016.

Annexes : Chromatogrammes des analyses GC/MS

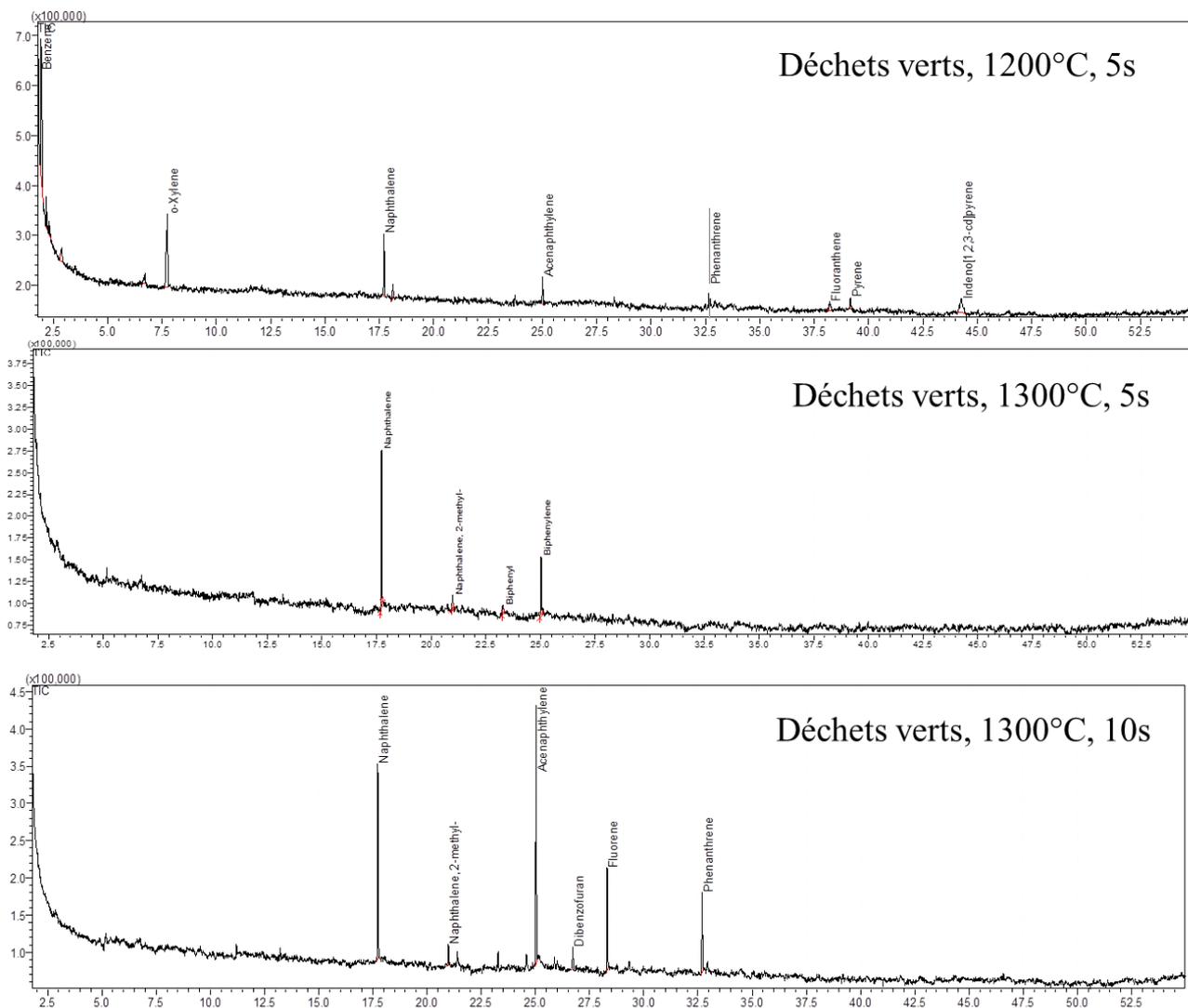


Figure 51 : Chromatogramme des analyses GC/MS de goudrons après reformage/ déchets verts

Tableau 22 : Surfaces des pics (%) des composés/déchets verts

	DV, 1200°C, 5s	DV, 1300°C, 5s	DV, 1300°C, 10s
Benzène	32,77		
o-Xylène	28,26		
Naphtalène	12,33	62,85	28,36
2-methyl-Naphtalène		6,3	3,25
Biphényle		4,84	
2-ethenyl-Naphtalène,			2,19
Acénaphthylène	6,92	26,01	34,48
Dibenzofurane			3,57
Fluorène	2,19		15,38
Phénanthrène	4,46		12,77
Pyrène	2,15		
Fluoranthène	2,18		
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	8,74		

Tableau 23 : Surfaces des pics (%) des composés/bois

	Bois, 1200°C, 5s	Bois, 1300°C, 5s	Bois, 1200°C, 5s, S/B=0,45	Bois, 1200°C, 5s, S/B=0,49
Benzène	89,52		78,17	56,65
o-Xylène		9,11		
Naphtalène	9,52	38,65	14,75	29,91
Biphénylène	6,92	22,80	7,08	12,68
Fluorène		4,83		
Phénanthrène		20,61		0,76
Pyrène		4,0		

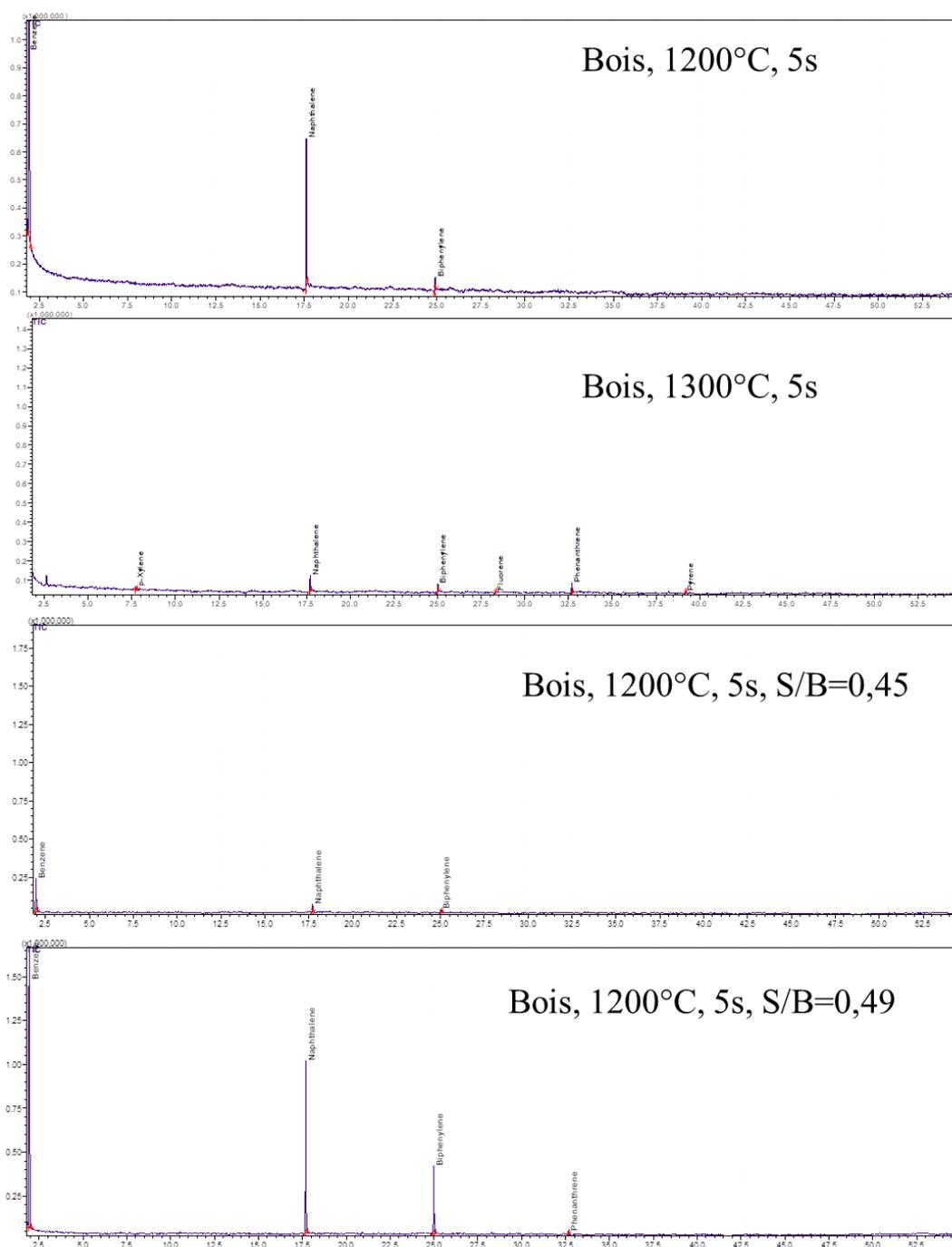


Figure 52 : Chromatogramme des analyses GC/MS de goudrons après reformage/ bois