Matériels et méthodes de la Biomasses sélectionnées

Ce chapitre vise à décrire les matériels et les procédures expérimentales utilisés dans ce travail. Dans une première section, les biomasses sélectionnées et les procédures de la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques sont présentées. La seconde section est scindée en deux parties. La première partie décrit le procédé de pyrogazéification et la seconde est dédiée aux procédures expérimentales suivies par les tests de pyrolyse et de pyrogazéification, et par l'échantillonnage des produits. Et enfin, les techniques de caractérisation des différents produits seront présentées dans la dernière section.

Biomasses sélectionnées

Dans le cadre du projet *Biosyp*, L'entreprise Agri2000 a fourni 10 big-bags de broyat de déchets verts au centre RAPSODEE. Ce broyat ne contenait pas de tonte ni de feuille, mais était issu principalement de petites branches. Afin de faciliter l'écoulement, ce broyat a été transformé en granulés à la RAGT Energie (Albi) par Maxime ROJAS. La quantité produite de granulés a été de 1,5 t. Par ailleurs, des granulés de bois ont été choisis pour servir de matériau de référence. Les granulés de bois ont été achetés sur le marché local (S.C.A de Déshydratation de la Haute-Seine). Ils résultent de la granulation d'un mélange de sciures de bois de hêtre et de chêne. Les deux biomasses sont présentées sur la Figure 18.



Broyat de déchets verts

Granulés de déchets verts

Granulés de bois

Figure 18 : Biomasses selectionnées

Leurs dimensions ont été déterminées par mesure au pied à coulisse sur 400 granulés de bois et de déchets verts. Le diamètre moyen est de 6 mm et la répartition des longueurs est présentée

sur la Figure 19. Il apparait que plus 80 % des granulés ont une longueur comprise entre 6 et 15 mm.

La masse volumique apparente des granulés de déchets verts est de 624 kg/m^3 et celle des granulés de bois est de 688 kg/m^3 .



Figure 19 : Distribution des longueurs de granulés

2.2 Propriétés physico-chimiques

Les biomasses ont été caractérisées par diverses analyses :

- Analyse immédiate
- Analyse ultime
- Analyse macromoléculaire
- Analyse des éléments minéraux
- Détermination du pouvoir calorifique inférieur

2.2.1 Analyse immédiate

L'analyse immédiate concerne la teneur en : eau, matières volatiles, cendres et carbone fixe. Les mesures ont été répétées trois fois.

2.2.1.1 La teneur en eau

La teneur en eau représente le taux d'humidité totale d'un échantillon après séchage complet à 105°C. Elle a été déterminée selon la Norme Française NF ISO 18134. 1 à 2 g de l'échantillon

est placé à l'étuve à 105°C pendant au moins 2h. La teneur en eau est exprimée en pourcentage massique sur base humide et est calculée à partir de l'équation 2.1:

$$W(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$
2.1

 m_1 : masse du creuset vide

m2 : la masse du creuset avec l'échantillon avant séchage

*m*₃ : masse du creuset avec l'échantillon après séchage, en grammes

2.2.1.2 Le taux de matières volatiles

Les matières volatiles sont les composés qui échappent de la matrice solide en passant à l'état gazeux lorsqu'une biomasse est soumise à une haute température sous atmosphère inerte. Le taux de matières volatiles est déterminé suivant la norme Française NF ISO 18123. Elle consiste à mettre dans un creuset fermé 1 g de l'échantillon et à le placer dans un four à moufle à 900°C pendant 7 min. Le taux de matières volatiles est le rapport entre la masse des composés perdus et la masse de la biomasse brute ou sèche. Le calcul est fait :

$$MV(\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$
 2.2

 m_1 : masse du creuset à vide avec son couvercle

 m_2 : la masse du creuset avec son couvercle et avec l'échantillon sec

*m*³ : masse du creuset avec son couvercle et le résidu

2.2.1.3 Le taux de cendres

Le taux de cendres est le pourcentage en masse des cendres dans une biomasse. Le taux de cendres a été déterminé en utilisant la norme Française NF ISO 18122. Elle consiste à placer 1 g de l'échantillon dans un creuset et puis dans un four à moufle. Ensuite, la température du four à moufle est portée à 250 °C pendant 60 minutes, puis de 250 °C à 550 °C pendant une 2^{ème} période de 60 minutes puis, on maintient à cette température pendant au moins 60 minutes. Le taux de cendre est calculé avec l'équation 2.3 :

$$MM(\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100$$
 2.3

 m_1 : masse du creuset à vide

 m_2 : la masse du creuset et avec l'échantillon sec

 m_3 : masse du creuset avec les cendres

2.2.1.4 Le taux de carbone fixe

Le taux de carbone fixe est la quantité de carbone restante après avoir éliminé l'humidité, les matières volatiles et les cendres. Il diffère du carbone total qui est la somme du carbone fixe et du carbone contenu dans les matières volatiles. Dans notre cas, le taux de carbone fixe est calculé à travers l'équation 2.4 :

CF(%) = 100 - (MV + MM) 2.4

2.2.2 Analyse ultime

Elle a été réalisée avec l'analyseur Flash 2000 du centre RAPSODEE. Le but est de quantifier la teneur (% massique) en carbone (C), hydrogène (H), azote (N), oxygène (O) et soufre (S). Elle est réalisée selon la norme ISO 29541. Environ 3 mg de l'échantillon séché sont placés dans un creuset en aluminium. Ce creuset est correctement fermé et placé sur un plateau porte échantillons. La combustion de l'échantillon à 950°C permet de déterminer les taux de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N) et de soufre (S). La pyrolyse de l'échantillon à 1070°C permet de déterminer l'oxygène (O). Cependant, dans cette étude, le taux d'oxygène a été déterminé par différence. Le calcul se fait avec l'équation 2.5 :

$$C + H + O + N + S + MM = 100\%$$
 2.5

Le calcul, sur base sèche et sans les cendres (noté couramment *daf* en anglais), s'effectue avec les équations 2.6 à 2.10 :

$$C_{daf} = \frac{100C}{100 - MM} \%$$
 2.6

$$H_{daf} = \frac{100H}{100 - MM} \%$$
 2.7

$$N_{daf} = \frac{100N}{100 - MM} \%$$
 2.8

$$S_{daf} = \frac{100S}{100 - MM} \%$$
 2.9

$$C_{daf} + H_{daf} + O_{daf} + N_{daf} + S_{daf} = 100$$
2.10

2.2.3 Détermination du pouvoir calorifique inférieur

La bombe calorimétrique IKA C5000 a été utilisée pour déterminer le pouvoir calorifique supérieur (PCS) des différents échantillons. Environ 500 mg de l'échantillon séché est introduit dans la bombe calorimétrique et subit une combustion complète. La quantité de chaleur dégagée entraîne une élévation de la température de l'eau, permettant de déterminer le PCS (kJ/kg). Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est déterminé par calcul avec 2.11 :

$$PCI = PCS - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{W}{100}\right)$$
 2.11

 h_g : la chaleur latente de l'eau à 25°C et 1 bar, 2260 kJ /kg

H : le taux d'hydrogène dans l'échantillon, % massique

W : la teneur en eau dans l'échantillon, % massique sur base sèche

2.2.4 Analyse macromoléculaire

La détermination des composants macromoléculaires des biomasses a été effectuée à partir du protocole décrit par François Collard [1], avec quelques adaptations réalisées en prenant en compte des éléments spécifiés dans le protocole du Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant de 2iE. Les différentes étapes du protocole adopté sont décrites ci-dessous.

Les biomasses ont été préalablement finement broyées, tamisées à 0,5 mm et séchées pendant 24h à l'étuve à 105°C. Les différentes quantifications ont été répétées deux fois.

2.2.4.1 Quantification de la teneur en extractibles

Les extractibles sont extraits à partir de 3 g de l'échantillon de biomasse en utilisant 200 ml d'acétone et un extracteur soxhlet pendant 6 h. Le résidu séché est mélangé à de l'eau distillée dans un ballon surmonté d'un système de reflux, est porté à ébullition pendant 1h. Après filtration sur Büchner, le résidu final est séché à 105°C dans l'étuve et pesé pour obtenir la masse (m₁). La teneur en extractibles est calculée à partir de la perte de masse de l'échantillon lors de l'extraction suivant 2.12 :

$$E_x = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$
 2.12

 m_0 : la masse initiale

 m_1 : la masse finale

Le résidu de l'échantillon de biomasse ainsi obtenu est utilisé pour la détermination des teneurs en hémicelluloses et en lignine.

65

2.2.4.2 Quantification de la teneur en hémicelluloses

Un volume de 150 ml d'une solution de NaOH concentrée à 20 g/l est ajouté à 1g (m₂) de résidu de biomasse après extraction des extractibles. Le mélange, placé dans un ballon surmonté d'un système de reflux, est porté à ébullition pendant 3,5 h. le résidu obtenu est filtré sur Büchner, lavé sur filtre 4 fois avec 150 ml d'eau distillée pour éliminer les ions Na⁺, séché à 105°C et pesé (m₃). La teneur en hémicelluloses est calculée avec 2.13 :

$$H_x = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times (100 - E_x)$$
 2.13

 m_2 : la masse après extraction des extractibles

 m_3 : la masse finale

2.2.4.3 Quantification de la teneur en lignine

Un volume de 30 ml d'une solution d'acide sulfurique à 72% est lentement versé sur un 1 g de résidu de biomasse après extraction des extractibles. Le mélange est conservé au réfrigérateur à 7°C pendant 24h. Ensuite, 300 ml d'eau distillée sont ajoutés et le mélange a été porté à ébullition pendant 1h. Enfin, le résidu est filtré sur Büchner, lavé sur filtre trois fois avec 150 ml d'eau distillée pour éliminer les ions sulfate. Pour obtenir la masse (m₅), le résidu est séché à 105°C et pesé. La teneur en lignine est déterminée selon 2.14 :

$$L_x = \frac{m_5}{m_4} (100 - E_x)$$
 2.14

*m*₄ : la masse après extraction des extractibles

 m_5 : la masse finale

2.2.4.4 Quantification de la teneur en cellulose

La teneur en cellulose est déduite par différence selon 2.15.

$$C_x = 100 - (H_x + L_x + E_x)$$
 2.15

2.2.5 Analyse des éléments minéraux

Pour déterminer la quantité des éléments inorganiques des biomasses, 150 mg d'échantillon finement broyé et séché sont immergés dans 1,5 ml d'eau oxygénée, 4ml d'acide nitrique et 0,5 ml d'acide fluorhydrique. Le mélange est mis dans un flacon en téflon, puis dans un réacteur étanche. L'ensemble est placé dans un bloc de chauffage électrique pendant 24h à 220°C. La solution obtenue est diluée avec l'eau minéralisée pour atteindre un volume de 50 mL. Le

dosage des éléments inorganiques est effectué par spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-OES). L'appareil utilisé au laboratoire est un HORIBA Jobin Yvon Ultima 2. Sur la base des données de la littérature, nous avons dosé : Ca, Cu, Fe, K, Mn, Si, Ti. Des solutions étalons sont analysées en même temps que les solutions des échantillons.

Les résultats des différentes analyses sont présentés dans le Tableau 11. La différence principale est la teneur en cendres. D'une part, les déchets verts ont une teneur en cendres (2,69%) 3 fois supérieure à celle du bois (0,88%). Et d'autre part, les déchets verts contiennent 2 fois plus de calcium, 4 fois plus de fer, 2 fois plus de potassium et 10 fois plus de silicium que le bois.

Analyses	Paramètres	Déchets verts Bois	
	Taux d'humidité	7,32	7,75
Analyse immédiate	Taux de matières volatiles ^a	79,31	82,5
(% massique)	Taux de carbone fixe ^a	18,0	16,65
	Taux de cendres ^a	2,69	0,88
	Carbone	50,20	49,76
Analyse élémentaire	Hydrogène5,76		5,96
That yee clementane	Oxygène ^b	43,86	
(% massique sur base sèche, sans les cendres)	Azote	0,36	0,14
	H/C	1,38	1,44
	O/C	0,65	0,67
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg de biomasse sèche)	PCI	17,94	18,13
	Ca	2070	838
Analyses des minéraux (mg/kg de biomasse sèche)	Κ	164	94
	Mg	220	46
	Fe	392	89
	Si	1218	128
Composition	Cellulose ^b	39,36	37,64
macromoléculaire	Hémicelluloses	24,05	26,26
(% massique)	Lignine	27,78	26,08
(/o massique)	Extractives	8,81	9,99

Tableau 11 : Composition organique des biomasses étudiées

^a sur base sèche, ^b obtenue par différence

2.3 Procédé de pyrogazéification

Le centre Rapsodee d'IMT-Mines Albi dispose d'un four tournant d'une capacité de 1 à 10 kg/h et d'un réacteur tubulaire d'une capacité de 0,03 à 0,5 kg/h. Dans cette thèse, on a réalisé leur couplage, avec un artifice sur les débits : on ne craque/reforme pas toutes les matières volatiles de pyrolyse.

2.3.1 Four tournant

Le four tournant à l'échelle pilote est constitué d'un cylindre de longueur 4,2 m et de diamètre interne 0,21 m. L'intérieur du cylindre est équipé d'une grille métallique amovible à la paroi qui évite le glissement de la charge. La partie centrale du cylindre est insérée dans cinq coquilles chauffantes comme présenté sur la Figure 20. Chaque coquille a une longueur de 0,5 m, soit une longueur totale chauffée de 2,5 m. Chaque zone est chauffée électriquement et indépendamment les unes des autres. Deux thermocouples (un de régulation et un de sécurité) sont placés proche de la paroi externe du cylindre en rotation et offrent donc la possibilité d'imposer des températures de consigne différentes dans chacune des zones. La puissance délivrable dans chacune des 2 zones d'extrémité (zone 1 et zone 2) est de 10,8 kW, et celle des zones 2, 3 et 4 est de 5,4 kW (Figure 21). La température maximale est de 1000°C en consigne. La vitesse rotation du tube varie entre 0,5 et 21 tr/min et est assurée par un moteur électrique. L'ensemble du four peut être incliné par rapport à l'horizontal de 0 à 7°. Le four tournant a une trémie d'une capacité de 26 kg. La biomasse introduite dans la trémie, hermétiquement fermée par la suite, est convoyée jusqu'à l'entrée du cylindre par un couloir vibrant dont l'amplitude de vibration est réglable afin d'ajuster le débit. Le couloir vibrant et la trémie sont reliés à l'entrée du four par un manchon souple. La trémie et le couloir vibrant reposent sur une balance qui est connectée à un ordinateur. Cette balance a une précision de 0,2 g pour une portée maximale de 300 kg (à vide, le système pèse plus de 180 kg). À l'autre extrémité du cylindre, il y a deux sorties : l'une pour des résidus solides et l'autre pour les matières volatiles. Le caisson de sortie est tracé thermiquement à 200°C afin d'éviter la condensation des goudrons. Il est important de noter que le cylindre réacteur n'est pas équipé d'un diaphragme en sortie, ni de releveurs.



Figure 20 : Représentation schématique du four tournant

La température dans le lit de particules et des gaz est connue grâce à 3 thermocouples (Figure 21). Les trois thermocouples sont amenés via une canne fixe au niveau des zones de chauffe 3, 4 et dans le caisson de sortie et leur position est connue. Les thermocouples T_4 (dans le lit), T_5 et T_6 sont à 2,4 m, 1,12 m, et 0,18 m de la sortie du four.



Figure 21 : Position des thermocouples dans le four tournant

La Figure 22 présente l'évolution de la température des thermocouples T₄, T₅ et T₆. La température des gaz donnée par le thermocouple T₅ est inférieure d'environ 100° C par rapport à la consigne.



Figure 22 : Évolution de la température au cours d'un essai de pyrolyse à 800°C

2.3.1.1 Alimentation du four tournant

Un débit d'alimentation de granulés de 6 kg/h a été choisi. La régulation est assurée par un doseur pondéral. La masse des granulés dans la trémie est mesurée en continue et une boucle de régulation PID a été implémentée afin de commander l'amplitude de vibration du couloir vibrant. L'amplitude de sortie n'était pas identique pour les deux biomasses : 75% au maximum pour les granulés de déchets verts et 35% pour les granulés de bois. Ainsi la régulation du débit s'est faite avec une précision de \pm 10 g/h.

2.3.1.2 Détermination du temps de séjour du solide et du taux de remplissage du four à froid

Les principaux paramètres qui influencent le temps de séjour des particules dans les fours tournants sont la vitesse de rotation ω , l'angle d'inclinaison α , le débit d'alimentation et les propriétés rhéologiques de la charge. Dans cette étude, les influences de la vitesse de rotation et de l'angle d'inclinaison sur le temps de séjour des particules à froid, pour un même débit d'alimentation sont étudiées. Dans la littérature, la vitesse de rotation varie de 1 à 5 tr/min et l'angle d'inclinaison de 1 à 3° et ces gammes sont proches de celles utilisées à l'échelle industrielle [2]. Nous avons travaillé dans une gamme similaire, c'est-à-dire avec une la vitesse de rotation variant entre 2 et 3 tr/min, et des angles d'inclinaison de 1,5, 2 et 3°. Nous avons constaté que lorsque la vitesse de rotation est supérieure à 3 tr/min ou l'angle d'inclinaison

supérieur à 3°, la régulation du débit d'alimentation ne se fait pas correctement. Nous n'avons pas trouvé une explication plausible à cette observation.

Il existe un nombre important de relations et de méthodes permettant d'estimer le temps de séjour moyen du solide dans un four tournant [3–8]. On peut citer les approches basées sur le calcul de débit volumique et du profil de chargement en régime stationnaire, la modélisation des vitesses d'écoulement, statistique ou rhéologique. Dans cette étude, le temps de séjour moyen a été expérimentalement déterminé par la technique des traceurs, en supposant que le temps de séjour est normalement distribué [3,8].

Les expériences de détermination du temps de séjour moyen ont été réalisées avec 50 granulés, colorés en bleu avec une encre de traçage et séchés pendant une semaine à l'air libre et à l'étuve à 105°C (Figure 23). Étant donnée la faible quantité de l'encre, il a été supposé que celle-ci ne modifie pas la masse des granulés. Une fois le régime permanent atteint (quand le débit massique de granulés à la sortie est égal au débit d'entrée, soit 6 kg/h \pm 10 g/h), 50 granulés colorés sont introduits simultanément dans le couloir vibrant et récupérés à la sortie, donnant ainsi une courbe de distribution des temps de séjour. Les mesures ont été effectuées deux fois.



Figure 23 : Traceurs colorés utilisés pour la détermination du temps de séjour

Le taux de remplissage du four a été déterminé suivant la méthode utilisée par Descoins [9]. Elle se présente comme suit :

- Alimentation du four tournant en biomasse (6kg/h).
- Arrêt de l'alimentation lorsque le régime permanent est atteint
- Vidange du four et pesée du contenu

- Le taux de remplissage total (X_T) est calculé selon cette expression :

$$X_T = \frac{m_s}{\rho_s \pi R^2 L}$$
 2.16

Où m_s est la masse restant dans le cylindre lorsque le four est arrêté, R est le rayon du cylindre, L sa longueur et ρ_s est la masse volumique des granulés.

Le temps de séjour et le taux de remplissage déterminés dans différentes conditions pour les deux biomasses sont résumés dans le Tableau 12. Nous avons décidé de travailler dans des conditions proches de celles de l'industrie, des temps de séjour inférieurs à 1 h. Pour une vitesse de rotation de 3 tr /min et un angle d'inclinaison de 3°, les granulés de déchets verts et de bois ont des temps de séjour moyen de 41,3 min et 38,5 min respectivement. Donc ce couple de paramètres a été retenu pour la suite des travaux.

Tableau 12 : Résultats des temps de séjour et des taux de remplissage

Paramètres		Granulés de chêne		Granulés de déchets verts		
α(°)	ω (tr/min)	Q (kg/h)	X _T (%)	t _m (min)	X _T (%)	t _m (min)
1,5	2	6	7,0	83,6	8,1	85,7
2	3	6	3,7	57,9	4,2	56,1
3	2	6	3,7	46,2	4,3	59,3
1,5	3	6	4,6	58,4	5,2	55,9
2	2	6	5,5	63,5	5,9	77,4
3	3	6	2,4	38.5	2,5	41,3

2.3.2 Réacteur tubulaire

Le réacteur tubulaire est composé d'un tube en alumine chauffé par des résistances électriques d'une puissance totale de 18 kW réparties en trois zones de chauffage indépendantes. Il est isolé thermiquement et peut fonctionner jusqu'à une température de 1600°C. Le tube a un diamètre interne de 7,5 cm et une longueur totale de 2,3 m. La zone de réaction isotherme a une longueur de 1m [10]. Au-dessus du tube, un préchauffeur électrique constitué de résistances d'un total 2,5 kW permet de préchauffer les gaz réactifs à 850°C (Figure 24). Il est possible d'injecter de la vapeur d'eau dans le réacteur.



Figure 24 : Représentation schématique du réacteur tubulaire

Le préchauffeur initialement installé était constitué de doigts de gants en céramique. Il était fragile et posait des problèmes d'étanchéité. Il a été remplacé par un autre préchauffeur en acier inox (Figure 25).



Figure 25 : À gauche : ancien préchauffeur en céramique. À droite : nouveau préchauffeur en l'acier inox

2.3.3 Nouveau procédé de pyrogazéification

Dans le cadre du projet Biosyp et de ce travail, il a été décidé de coupler les deux réacteurs afin d'en faire un procédé de pyrogazéification. Le procédé est constitué de deux étapes :

- Une étape de pyrolyse de biomasse réalisée en four tournant

 Une étape de craquage/ reformage des matières volatiles issues de la pyrolyse. Cette étape est réalisée dans le réacteur tubulaire et avec seulement une partie des matières volatiles

La Figure 27 montre le four tournant interconnecté au réacteur tubulaire par une ligne tracée thermiquement à 400°C (longueur 2x5 mètres et diamètre interne de 10 mm). De plus, nous avons installé une vanne de couplage et un filtre à particules, tous deux tracés à 400°C. D'autres équipements ont été ajoutés en aval du réacteur tubulaire. Il s'agit d'un piège à suies et d'un premier piège à vapeur d'eau, d'un condenseur de vapeur d'eau, d'une pompe de 30 L/min, d'un compteur de gaz à tambour (de la marque Ritter et de type TG 20) et d'une vanne de sortie. Pour prévenir tout risque d'explosion, deux arrête-flammes de classe C ont été placés avant le condenseur et après la vanne de sortie. Les produits des deux réacteurs sont envoyés à la post-combustion pour être brûlés. La ligne qui relie le four tournant à la post-combustion est tracée à 350°C pour éviter la condensation des goudrons.

- Les particules dans les matières volatiles sont piégées dans le filtre à particules constitué de laine de verre. Un piquage (prélèvement 1) est installé sur la sortie de ce filtre de manière à permettre le prélèvement des matières volatiles issues de la pyrolyse.
- La vanne de couplage est une vanne à boisseau sphérique permettant d'isoler de manière étanche chacun des deux réacteurs.
- Le piège à suies était initialement constitué d'un lit de billes d'alumine. Nous avons finalement opté pour une cartouche filtrante de longueur 117,8 mm et diamètre interne de 25,5 pour gagner en efficacité. Celle-ci est placée dans un porte filtre métallique. L'épaisseur du gâteau de suies collecté peut atteindre 3 à 5 mm sans pour autant empêcher le gaz de passer (Figure 26).
- Le piquage (prélèvement 2) placé immédiatement après le piège à suies, permet d'échantillonner les gaz après craquage/reformage.
- Le premier piège à vapeur d'eau est un lit d'alumine. Il a été placé pour éviter la condensation de la vapeur d'eau dans l'arrête flamme.
- La pompe assure le débit de gaz dans le réacteur tubulaire. Le débit assuré peut être régulé soit manuellement à la vanne à boisseau sphérique, soit automatiquement grâce au variateur.

- Le compteur de gaz à tambour donne le débit volumique et le volume cumulé de syngaz à la sortie de réacteur tubulaire. Nous appellerons dans la suite (V_{syngaz}) le débit volumique de syngaz.



Figure 26 : À gauche la cartouche avant utilisation. À droite la cartouche après utilisation



Figure 27 : Représentation schématique du procédé de pyrogazéification

2.4 Protocoles expérimentaux

Le protocole expérimental pour réaliser les essais de pyrogazéification est présenté sur la Figure 28.



Figure 28 : Les différentes étapes du déroulement des essais de pyrogazéification

2.4.1 Pyrolyse en four tournant

La pyrolyse de biomasse a été effectuée dans le four tournant avec une vitesse de 3 tr/min et une inclinaison par rapport à l'horizontale de 3°. Pour les essais, les températures de 700, 800 et 900°C ont été retenues dans un premier temps. La biomasse est introduite avec un débit de 6 kg/h dans le four préalablement porté à la température désirée. La pyrolyse se déroule sous une atmosphère inerte assurée par un débit d'azote de 4 NL/min. Ce débit est régulé à l'aide d'un débitmètre massique brooks (5850 S). L'azote est utilisé aussi comme gaz traceur afin de déterminer les débits des gaz permanents à la sortie du four. Il faut attendre 2h pour atteindre le régime permanent. Après cela débute d'une part l'échantillonnage du char dans le pot dédié, et d'autre part l'échantillonnage et l'analyse des matières volatiles au point de prélèvement 1.

Les tests de pyrolyse sont répétés deux fois ; l'écart type sur les valeurs de char, de gaz incondensables, de goudrons et d'eau reste globalement inférieur à 5%. Les résultats de la pyrolyse sont présentés au chapitre 3.

2.4.2 Craquage/reformage dans le réacteur tubulaire

Le craquage/reformage d'une partie des matières volatiles de pyrolyse a été effectué dans le réacteur tubulaire. Nous avons évalué l'efficacité de la conversion des matières volatiles en syngaz à différentes températures de craquage/reformage dans le réacteur tubulaire, pour différents temps de séjour des gaz. L'effet de l'ajout de vapeur d'eau a été également étudié. Les conditions des essais sont présentées dans le Tableau 13. On appellera S/B, le rapport entre la quantité de vapeur d'eau et celle de biomasse.

Le prélèvement d'une partie des matières volatiles de la pyrolyse du four tournant envoyé au réacteur tubulaire a été fait à l'aide de la pompe décrite précédemment. Le débit volumique et le volume cumulé de syngaz à la sortie du réacteur tubulaire sont donnés par le compteur de gaz à tambour. Le temps de séjour du syngaz dans le réacteur tubulaire est estimé à partir du débit de syngaz et en prenant en compte une zone isotherme de 1 m. Un échantillonnage et une analyse des produits sont réalisés au point de prélèvement 2 afin de les quantifier et qualifier. Les gaz sont analysés en continu par la micro-GC. Les suies sont piégées par une cartouche filtrante chauffée. Compte tenu de la complexité de l'opération, un seul essai a été répété.

Tableau 13 : conditions des essais de craquage/reformage

Température	1200°C et 1300°C
Temps de séjour des gaz	5 et 10 s
S/B	0,2 et 0,5

2.5 Quantification et analyse des produits de la pyrolyse et du craquage/reformage

2.5.1 Échantillonnage et analyse des gaz

Nous avons conçu et mis au point, dans le cadre cette thèse, une ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz à la sortie des réacteurs (de pyrolyse et du craquage/reformage) (Figure 29). Cette ligne permet de prélever une partie des produits gazeux en sortie de chaque réacteur, de condenser les goudrons et l'eau dans l'isopropanol, et ensuite d'analyser en continu les gaz permanents.



Figure 29 : Ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz

Un schéma de la ligne d'échantillonnage est présenté sur la Figure 30. La ligne d'échantillonnage et d'analyse des gaz est constituée :

- d'un filtre à particules ;
- d'une ligne tracée électriquement ;
- de six flacons laveurs ;
- d'un bain thermostaté à -20°C ;
- d'une pompe ;
- d'un rotamètre ;
- d'un compteur volumétrique à gaz ;

• d'une micro-GC connectée à un ordinateur.

L'échantillonnage des gaz en sortie de chaque réacteur est fait à l'aide de la pompe à débit constant. Le débit prélevé est réglé avec le rotamètre. Selon la norme CEN/TS 15439, le débit d'échantillonnage doit être compris entre 1,6 et 10 NL/min. Nous avons choisi de travailler avec un débit de 2 L/min pour optimiser le piégeage des goudrons et l'eau dans les bulleurs. Les gaz prélevés passent à travers une ligne tracée électriquement pour éviter la condensation des goudrons et de l'eau. Ensuite, ils traversent six flacons laveurs en série afin de piéger les condensables. Deux premiers bulleurs contenant de l'isopropanol sont à température ambiante. Trois autres bulleurs dont un vide sont placés dans un bain refroidi à environ -20°C. Le bulleur vide permet de condenser l'isopropanol ou les condensables entrainés par le flux gazeux. Le dernier bulleur est rempli de silicagel afin de piéger les dernières traces d'eau et de protéger la micro-GC et les autres équipements en aval. Enfin, les gaz secs passent par le compteur à gaz, et ils sont analysés en continu par la micro-GC. Nous avons effectué l'échantillonnage des matières volatiles de pyrolyse sur 45 min et de celles du craquage/reformage sur 30 min.

On notera que l'isopropanol utilisé a une teneur en eau initiale inférieure 0,1%. 350 ml d'isopropanol par bulleur ont été utilisés lors de l'échantillonnage des gaz de pyrolyse. À cause de la faible concentration en goudrons dans les gaz après craquage/reformage, nous avons réduit la quantité d'isopropanol pour n'utiliser que 100 ml par bulleur.

Le volume des gaz permanents échantillonnés est mesuré par le compteur volumétrique. La quantité des condensables (eau et goudrons) échantillonnés est déterminée par pesée des bulleurs au début et à la fin de chaque essai. La teneur en eau dans les condensables est immédiatement déterminée par la méthode Karl Fischer. Les solutions contenant les condensables sont ensuite conservées au réfrigérateur à 4°C pour analyse ultérieure.



Figure 30 : Représentation schématique de la ligne d'échantillonnage

2.5.2 Bilan massique sur les procédés de pyrolyse et pyrogazéification

Dans cette partie, nous décrivons les calculs qui ont permis d'établir le bilan massique du procédé de la pyrolyse et de la pyrogazéification. D'une part, les débits massiques de gaz permanents, du char, des suies, de goudrons et de l'eau sont déterminés, d'autre part, les rendements massiques en gaz permanents, en char, en suies, en goudrons et en eau sont calculés.

2.5.2.1 Quantification des gaz permanents

- En sortie du four tournant

Le débit massique des gaz permanents en sortie du four tournant est calculé à partir de la composition des gaz et de l'équation de conservation de masse du gaz traceur (2.17). Le rendement en gaz permanents de pyrolyse est calculé suivant l'équation (2.18).

$$\dot{m}_{gp} = \frac{m_{N2,e}}{Y_{N2,S}} - \dot{m}_{N2,e} \text{ Avec } Y_{N2,S} = \frac{X_{N2}M_{N2}}{\sum_{i}(X_{i,s}M_{i})}$$
 2.17

$$R_{gp} = \frac{m_{gp}}{\bullet}$$

$$\frac{1}{m_{biomasse_daf}}$$
2.18

 $m_{N2,e}$ est le débit massique d'azote en entrée, $Y_{N2,s}$ est la fraction massique de l'azote dans les gaz permanents. M_{N2} et M_i sont les masses molaires de l'azote et des autres composés du gaz respectivement. X_{N2} et $X_{i,s}$ sont les fractions molaires de l'azote et des autres gaz respectivement. R_{gp} représente le rendement massique en gaz permanents de la pyrolyse. $m_{biomasse_daf}$ est le débit massique de biomasse sur base sèche et sans les cendres.

- En sortie du réacteur tubulaire
- Le débit massique du syngaz à la sortie du réacteur tubulaire est déterminé avec la relation 2.19. Le rendement massique en syngaz est donné par l'équation (2.20)

$$m_{syngaz} = V_{syngaz} \times \rho_{syngaz}$$
 2.19

$$R_{syngaz} = \frac{m_{syngaz}}{m_{biomasse}} daf$$

 V_{syngaz} est le débit volumique de syngaz (Nm³/h)

.

> Le temps de séjour dans le réacteur est déterminé suivant la relation2.21

$$t_g = \frac{h}{v_g}$$
 2.21

Où h (=1m) est la longueur de la zone isotherme. V_g est la vitesse des gaz

Le rapport entre les débits de vapeur d'eau ajoutée et de la biomasse (S/B) est donné par la relation 2.22:

$$S / B = \frac{\stackrel{\bullet}{m_{va} + m_{hb}}}{\stackrel{\bullet}{m_{biomasse_daf}}} 2.22$$

 m_{va} est le débit massique de vapeur d'eau ajoutée, m_{hb} est le débit massique correspondant à l'humidité dans la biomasse et $\dot{m}_{biomasse_daf}$ est le débit massique de la biomasse sur base sèche sans et sans cendres.

2.5.2.2 Quantification des condensables

Les tests préliminaires réalisés avec l'isopropanol ont montré que seulement 0,034% de la quantité utilisée s'évapore lors des essais de la plus grande durée de prélèvement. Nous avons donc supposé que le solvant introduit dans les bulleurs ne s'évapore pas. Le débit moyen des condensables échantillonnés est déterminé par pesées des bulleurs avant et après prélèvement. Le débit de gaz permanents prélevés est donné par le compteur volumique. Le débit massique des condensables à la sortie de chaque réacteur est donné par la relation (2.23) et le rendement massique est calculé par (2.24) :

$$\dot{m}_{cond.} = \dot{m}_{gp_syngaz} \times \frac{\dot{m}_{cond.,\acute{e}ch}}{\dot{m}_{gp_syngaz,\acute{e}ch}}$$
2.23

$$R_{cond.} = \frac{\stackrel{\bullet}{m_{cond.} - m_{H_2O,hum.}}}{\stackrel{\bullet}{m_{biomasse_daf}}} \text{ avec } \stackrel{\bullet}{m_{H_2O,hum}} = \stackrel{\bullet}{m_{biomasse,hum}} \times \frac{\% H}{100}$$
 2.24

 \dot{m}_{gp_syngaz} est le débit massique des gaz permanents de pyrolyse ou du syngaz. $\dot{m}_{gp_syngaz,éch}$ est le débit massique des gaz permanents de pyrolyse ou syngaz échantillonné. $\dot{m}_{biomasse,hum}$ est le débit massique des condensats échantillonnés. $\dot{m}_{H_2O,hum}$ et $\dot{m}_{biomasse,hum}$ sont, respectivement, le débit d'eau issue de l'humidité et le débit de biomasse humide introduite dans le réacteur. H est l'humidité

2.5.2.3 Quantification du char

Le char produit sur les 45 min est récupéré et pesé. Le débit massique de char (kg/min) est calculé suivant (2.25). Le rendement en char est calculé avec (2.26)

$$\dot{m}_{char} = \frac{m_{char}}{45}$$

$$R_{char} = \frac{\stackrel{\bullet}{m_{char} \times (1 - Y_{cendres})}}{\stackrel{\bullet}{m_{biomasse_daf}}} 2.26$$

 $Y_{cendres}$ est la teneur en cendres dans le char et $\dot{m}_{biomasse_daf}$ est le débit massique de la biomasse sur base sèche et sans cendres.

2.5.2.4 Quantification des suies

Après chaque essai, les suies sont récupérées dans le réacteur, dans la conduite et dans le piège à suies. On trouve plus de suies dans le piège à suies. Elles sont séchées pendant 12h à 105°C à l'étuve et pesées. Le débit massique des suies (kg/min) est déterminé suivant (2.27). Le rendement massique en suies est calculé avec (2.28)

$$\mathbf{m}_{suies} = \frac{m_{suies}}{30}$$

$$R_{suies} = \frac{m_{suies}}{m_{biomasse_daf}}$$
2.28

2.5.2.5 Débit massique de matières volatiles prélevées au four tournant pour le craquage/reformage

Toutes les matières volatiles issues de la pyrolyse de biomasse ne sont pas envoyées dans le réacteur tubulaire. Le débit de matières volatiles prélevées au four tournant est déterminé en utilisant la loi de la conservation de masse à partir des produits en sortie du réacteur tubulaire (2.29). Le débit massique de biomasse associé au débit massique de matières volatiles prélevées est calculé avec la relation 2.30.

$$m_{mv_prélèvées} = m_{syngaz} + m_{cond.} + m_{suies}$$
2.29

$$\stackrel{\bullet}{m_{biomasse}} = \frac{\stackrel{\bullet}{m_{mv_prélèvées}}}{1 - \frac{R_{char}}{100}} 2.30$$

2.5.2.6 Critères de performance

Le pouvoir calorifique inférieur des gaz de pyrolyse et celui du syngaz sont calculés à partir de la relation :

$$PCI_{gaz} = \sum_{i} PCI_{i} \times X_{i}$$
2.31

 PCI_i et X_i sont le pouvoir calorifique inférieur et la fraction volumique de chaque composé du gaz respectivement.

Le rendement sur gaz froid est calculé à partir de l'expression 2.32

$$R_{gaz_froid} = \frac{m_{gaz} \times PCI_{gaz}}{m_{biomasse_s\ eche} \times PCI_{biomasse_s\ eche}} [\%]$$
2.32

2.5.3 Analyse des gaz permanents

Les gaz incondensables à la sortie du four tournant et du réacteur tubulaire sont analysés en continu avec un micro-chromatographe en phase gazeuse (Micro GC), 490c Agilent. Il est équipé de quatre voies avec colonnes indépendantes, et utilise deux gaz vecteurs : l'argon et l'hélium. Il a été étalonné pour déterminer les concentrations en N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂,

C₂H₄, C₂H₆ et C₃H₈, toutes les 180 secondes. La Figure 31 donne un exemple de l'évolution de la composition des gaz en fonction du temps lors de la pyrolyse et du craquage/reformage.



Figure 31 : Évolution de la composition du gaz en fonction du temps. A gauche : pyrolyse à 800°C ; à droite : craquage/reformage à 1200°C)

2.5.4 Analyse des condensables

Les condensables échantillonnés sont analysés d'une part pour mesurer la teneur en eau, et d'autre part pour identifier et quantifier les composés organiques.

2.5.4.1 Analyse de la teneur en eau

La méthode Karl Fischer a été utilisée pour mesurer la teneur en eau dans les condensables. Le titreur volumétrique V30 de METTLER TOLEDO a été utilisé dans ce travail. Il permet de mesurer les teneurs en eau comprises entre 100 ppm et 100%. L'analyse se fait de manière automatique avec comme titrant l'HYDRANAL composite 5 et comme solvant de titration le méthanol sec. Environ 0,5 g du mélange (condensables et isopropanol) est introduit dans la burette contenant le méthanol sec. Le titrant est ajouté automatiquement pour éliminer l'eau. Lorsqu'il n'y a plus d'eau, la teneur en eau (KE) dans le mélange (condensables et isopropanol) est donné par l'appareil. L'étalon HYDRANAL Standard 10 est utilisé avant et après chaque mesure. Le rendement massique des condensables est donc séparé en eau et en goudrons suivant les équations 2.33 et 2.34.

$$R_{eau} = \frac{\frac{KE}{100} - \frac{KE}{m_{H_2O,hum.}}}{\frac{KE}{100} - \frac{m_{H_2O,hum.}}{m_{biomasse_daf}}}$$
2.33

$$R_{goudrons} = \frac{\frac{m_{cond.} \times (1 - \frac{KE}{100})}{m_{biomasse_daf}}$$

2.34

2.5.4.2 Analyse des goudrons

La composition des goudrons issus de la pyrolyse et du craquage/reformage a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. L'appareil est de marque Shimadzu GCMS-TQ8030 (Tokyo, Japon). La séparation chromatographique est réalisée dans la colonne Rxi-5Sil MS (30 m x 0,25 mm x 25µm). Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à un débit constant de 3 mL/min. La programmation de la température du four est la suivante : palier de 5 min à 40°C, montée de 40 à 280°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, puis palier à 280°C pendant 2 min. Une injection est faite à 250°C en mode split (volume injecté = 1 µL et rapport split = 1/10). Le spectromètre de masse fonctionne en mode ionisation électronique (énergie d'ionisation de 70 eV). La ligne de transfert et la source d'ions sont chauffées à 260°C et 200°C respectivement.

L'analyse quantitative de la composition des goudrons a été réalisée avec 8 points de gamme avec les concentrations suivantes : 0,5, 2, 4, 8, 10, 15, 20 et 100 μ g/ml. Ces points de gamme ont été préparés d'abord avec un mélange de 10 composées (benzène, toluène, m-xylène, pxylène, styrène, m-crésol, phénol, naphtalène, biphényle et fluorène), puis 4 autres composés ont été ajoutés (phénanthrène, biphénylène, acénaphtylène et fluoranthène). La quantification est obtenue par étalonnage externe, et le mode détection SIM a été effectué avec trois ions de chaque composé.

Les résultats pour les composés quantifiés de la pyrolyse sont ensuite exprimés en g/kg de biomasse sèche sans les cendres (daf), et ceux du craquage/reformage en g/Nm³ de gaz sec, avec les équations 2.35 et 2.36 respectivement.

$$R_i = \frac{m_i}{\underset{m_{biomasse_daf}}{\bullet}}$$
2.35

$$C_{i} = \frac{Cm_{i} \left[g / L\right] \times V_{Solution} \left[L\right]}{V_{gaz} [Nm^{3}]} \left[g / Nm^{3}\right]$$
2.36

 \dot{m}_i est le débit massique de l'espèce. Cm_i est la concentration massique de l'espèce. $V_{solution}$ est le volume de la solution. V_{gaz} est le volume de gaz.

2.5.5 Analyse des résidus solides

Dans cette partie, les différentes analyses ne seront pas détaillées. Le lecteur pourra se référer au Handbook [11].

2.5.5.1 Char de pyrolyse

Le char de pyrolyse a été caractérisé grâce aux analyses immédiate, ultime et élémentaire (CHNS). Le pouvoir calorifique supérieur du char a été déterminé avec la bombe calorimétrique.

2.5.5.2 Suies

Les suies ont été caractérisées avec les analyses MEB (Microscopie Électronique à Balayage), BET et CHNS. On notera que pour l'analyse CHNS, nous avons été amenés à réduire la masse d'échantillon classiquement utilisée (3mg). En effet, avec une masse de 3mg, la combustion est limitée par les transferts de matière et de chaleur. Les valeurs de la teneur en carbone étaient aberrantes. Nous avons donc réalisé ces analyses avec une masse comprise entre 0,5 et 1 mg.