
Conversion des matières volatiles de pyrolyse : expériences et modélisation

5.1	Introduction	135
5.2	Matériels et méthodes	136
5.2.1	Reconstitution des matières volatiles	136
5.2.2	Différentes situations testées	137
5.2.3	Dispositif expérimental	138
5.2.4	Facteurs théoriques.....	140
5.2.5	Présentation de GASPAR.....	140
5.3	Résultats et discussion	141
5.3.1	Craquage.....	142
5.3.2	Vaporeformage.....	146
5.3.3	Oxyvaporeformage.....	151
5.4	Conclusion	153
	Bibliographie.....	155
	Annexe 1 : Résultats de l'analyse GC/MS du mélange toluène-naphtalène	156
	Annexe 2 : Résultats des analyses GC/MS des goudrons	157
	Annexe 3 : Images MEB des suies.....	159

Chapitre 5 : Conversion des matières volatiles de pyrolyse : expériences et modélisation

5.1 Introduction

La formation de suies se révèle être un problème dans le procédé de pyrogazéification développé dans cette thèse. En effet, elle a entraîné des difficultés de fonctionnement lors des essais, dont le colmatage rapide des conduites et du piège à suies, qui entraîne une surpression dans le réacteur. De plus, elle a réduit le rendement en syngaz produit, et donc impacté le rendement sur gaz froid du procédé. De plus, la littérature révèle que les suies peuvent être nuisibles à la santé humaine car elles peuvent s'infiltrer dans les appareils respiratoires et cardiovasculaires et ainsi conduire à un dysfonctionnement des poumons [1,2]. Dès lors, il est nécessaire de comprendre leur formation afin d'identifier des pistes qui permettront de limiter les quantités produites.

Dans ce chapitre nous allons :

- quantifier expérimentalement les suies formées dans diverses situations thermochimiques simplifiées et bien maîtrisées ;
- tester expérimentalement différentes pistes de réduction des suies ;
- valider dans de larges plages de paramètres un modèle existant pour l'utiliser en prédictif afin d'investiguer des pistes de minimisation des quantités de suies produites.

Pour y parvenir, nous étudions la formation des suies à partir des matières volatiles de pyrolyse (gaz permanents, goudrons et vapeur d'eau) représentatives de celles produites lors de la pyrolyse des déchets verts dans le four tournant à 800°C. Les gaz permanents sont reconstitués et approvisionnés en bouteilles sous pression. Les goudrons sont représentés par deux composés modèles : le toluène et le naphthalène. Les situations de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage sont testées tour à tour dans le réacteur tubulaire (décrit au chapitre 2) à 1200°C et avec un temps de séjour de 5 s. Les résultats des essais sont utilisés pour valider le modèle GASPAR développé initialement à IMT Mines Albi puis largement développé par le CEA de Grenoble.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Reconstitution des matières volatiles

Les matières volatiles issues de la pyrolyse des déchets verts à 800°C sont composées de gaz permanents, que nous appellerons gaz de pyrolyse par la suite, de goudrons et de vapeur d'eau.

Les gaz de pyrolyse des déchets verts sont composés (% vol) de : 29% de H₂, 31% de CO, 18% de CH₄, 18% de CO₂ et 4% de C₂-C₃. Nous avons fait de choix de travailler dans un premier temps avec gaz de pyrolyse sans les C₂-C₃ et dans un second temps avec les C₂-C₃. Pour le cas sans les C₂-C₃, nous avons remplacé les 4% de C₂-C₃ par N₂, qui servira de gaz traceur. Les contraintes liées principalement au temps ne nous ont pas permis d'étudier le cas avec les C₂-C₃. La composition des gaz de pyrolyse modèles est donnée dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Composition de gaz de pyrolyse (% vol)

H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₃	N ₂
29	31	18	18	0	4

Les goudrons issus de la pyrolyse à 800°C des déchets verts sont composés principalement de composés aromatiques non oxygénés (à un cycle et des HAP). Des goudrons plus lourds font surement partie de la composition, mais ils n'ont pas pu être identifiés dans les travaux précédemment présentés dans le chapitre 3. Du fait du très grand nombre d'espèces présentes, nous ne pouvions pas reconstituer les goudrons avec l'ensemble des composés identifiés. Nous avons choisi le toluène (C₇H₈) pour représenter les composés aromatiques non oxygénés à un cycle, et le naphtalène (C₁₀H₈) pour représenter les HAP. L'analyse GC/MS de goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts à 800°C a révélé que le benzène et le naphtalène sont les composés quantitativement majoritaires. Cependant, le benzène est classé parmi les composés cancérigène, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). Par conséquent, il ne peut pas être utilisé au laboratoire. Nous l'avons remplacé par le toluène qui est aussi présent dans les goudrons de pyrolyse. Nous avons aussi réalisé des essais pour lesquels les goudrons sont représentés uniquement par le toluène mais les résultats ne seront pas présentés dans ce chapitre. En effet, lorsque les goudrons sont représentés par le toluène, la quantité de suies produites

(48 g/h) est largement inférieure à celle de l'essai couplage four tournant et réacteur tubulaire (65g/h).

Le mélange de goudrons modèles a été réalisé avec 80% de toluène et 20% de naphthalène. Ceci résulte de l'analyse quantitative des goudrons issus de la pyrolyse à 800°C des déchets verts. Les résultats ont révélé que sur la masse totale de composés aromatiques non oxygénés quantifiés, 78% représentent les composés aromatiques à un seul cycle et 22% les HAP.

À température ambiante, le toluène est sous forme liquide mais le naphthalène est solide. Le mélange de goudrons a été préparé de la façon suivante : la masse de naphthalène correspondant à 20% du mélange est d'abord placée dans une fiole jaugée de 1L à rodage. Ensuite la masse de toluène correspondant à 80% du mélange est ajoutée. Puis la fiole est fermée immédiatement pour éviter une évaporation. Enfin, le mélange est placé sous agitation pendant 2h. Après cette étape, le mélange est analysé qualitativement et quantitativement par GC/MS pour s'assurer qu'on retrouve bien les masses prévues. Les résultats sont donnés en annexe 1.

5.2.2 Différentes situations testées

Nous avons testé trois familles de situations, données dans le Tableau 25 :

- le craquage de goudrons (cas 1), du gaz de pyrolyse (cas 2), et du mélange de goudrons et du gaz de pyrolyse ;
- le vaporeformage de goudrons (cas 4), du gaz de pyrolyse (cas 5), et du mélange de goudrons et du gaz de pyrolyse (cas 6 et cas 7) ;
- l'oxyvaporeformage du mélange de goudrons et des gaz de pyrolyse (cas 8).

Remarques : le cas 6 correspond aux conditions d'essais développées dans le chapitre 4, c'est-à-dire où les matières volatiles de la pyrolyse des déchets verts à 800°C sont craquées et reformées dans le réacteur tubulaire à 1200°C. Dans le cas 7, nous testons l'effet de l'ajout de vapeur d'eau. L'oxyvaporeformage du mélange de goudrons et du gaz de pyrolyse (cas 8) a été effectué pour envisager une autre piste de réduction des suies.

Le débit volumique total de matières volatiles reconstituées alimentées dans le réacteur est, dans toutes les expériences et après volatilisation, de 0,54 Nm³/h. Ainsi les vitesses d'écoulement et les temps de séjour seront comparables dans tous les cas. Les répartitions volumiques (ou molaires) suivant le cas étudié sont données dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Concentrations volumétriques à l'entrée du réacteur tubulaire (%vol)

	Craquage			Vaporeformage				Oxyvaporeformage
	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6	Cas 7	Cas 8
N ₂	96,7	37,8	34,55	64,7	5,9	2,6	2,2	2,4
C ₇ H ₈	2,8	0	2,8	2,8	0	2,8	2,4	2,6
C ₁₀ H ₈	0,5	0	0,50	0,5	0	0,5	0,41	0,45
H ₂ O	0	0	0	32,0	32,0	32,0	43,3	29,0
H ₂	0	18,8	18,8	0	18,8	18,8	15,6	17,1
CO	0	20,1	20,1	0	20,1	20,1	16,7	18,2
CO ₂	0	11,7	11,7	0	11,7	11,7	9,7	10,6
CH ₄	0	11,7	11,7	0	11,7	11,7	9,7	10,6
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	9,1

5.2.3 Dispositif expérimental

Les expériences de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage des matières volatiles sont effectuées dans le réacteur tubulaire décrit dans le chapitre 2, et sont rappelées sur la Figure 53. Dans le cadre des expériences de ce chapitre, jusqu'à quatre courants sont alimentés dans le réacteur : le mélange gaz de pyrolyse modèle, le mélange de goudrons modèle, la vapeur d'eau et l'oxygène.

- À l'entrée du réacteur, le gaz de pyrolyse modèle est introduit via un débitmètre massique Brooks 5850 S étalonné dans la plage 0 à 30 NL/min.
- Le mélange de goudrons modèle est prélevé sous forme liquide à l'aide d'un dispositif développé dans ce travail. Ce dernier est composé d'une pompe, d'un capteur de pression et d'un débitmètre massique Brooks 5882 avec son contrôleur. Le mélange de goudrons modèles est transporté dans une ligne de 0,5 m de longueur tracée à 400°C. La température d'ébullition la plus élevée est celle du naphthalène : 218°C (la température d'ébullition du toluène est 110,6°C) sous 1 atm.
- Pour étudier la situation d'oxyvaporeformage, nous avons utilisé une bouteille de dioxygène pur. Le débit de dioxygène est régulé avec un débitmètre massique Brooks 5850 S étalonné pour 0 à 30 NL/min.
- L'azote est disponible sur le réseau d'azote du laboratoire, et connecté à un autre débitmètre massique Brooks 5850 S étalonné pour 0 à 30 NL/min.

- L'eau est amenée au générateur de vapeur grâce à un débitmètre Coriolis Brooks Quantim (0 à 1000 g/h) avec son contrôleur Serv Instrumentation, puis elle est vaporisée avant l'injection dans le réacteur.

Tous les débitmètres massiques utilisés ont été étalonnés avant les essais.

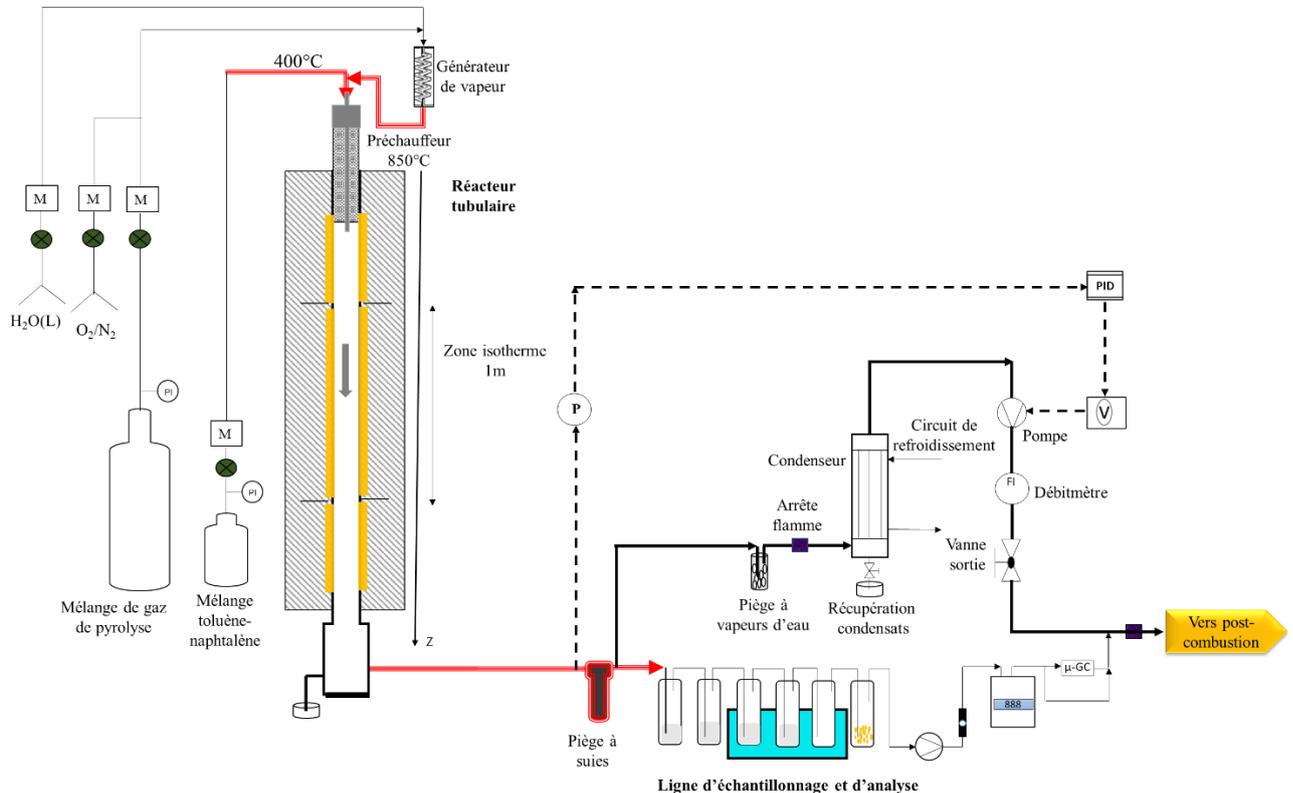


Figure 53 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des expériences

Les matières volatiles passent par le préchauffeur dont la température est réglée à 850°C et arrivent dans le réacteur réglé à 1200°C. Les suies ont occasionné une difficulté expérimentale nouvelle. Au fur et à mesure du remplissage du piège à suies, la perte de charge qu'il occasionne augmente fortement. Sans action, la pression dans le réacteur augmenterait dangereusement. Pour éviter cela, la pression dans le réacteur a donc été réglée en pilotant la pompe avec un asservissement en pression. Le réacteur est ainsi maintenu en légère dépression par rapport à l'atmosphère, d'environ 10 cm de colonne d'eau. Une partie des produits est prélevée dans la ligne d'échantillonnage et d'analyse (décrit dans le chapitre 2). Après un essai et refroidissement du four, les suies prélevées dans le réacteur et le piège sont séchées et pesées. Les gaz incondensables ont été analysés par micro-GC. Les goudrons ont été qualitativement et quantitativement analysés par GC/MS. Tous les essais ont été répétés au moins deux fois et les résultats qui seront présentés dans la suite, sont la moyenne des résultats de ces répétitions.

5.2.4 Facteurs théoriques

Le facteur d'oxygène (λ) est défini comme étant le rapport entre le nombre moles de O₂ ajouté et le nombre de moles de O₂ correspondant à l'oxydation stœchiométrique (5.1).

$$\lambda = \frac{n_{O_2_ajouté}}{n_{O_2_stoechiométrique}} \quad 5.1$$

Dans les essais préliminaires, l'influence de l'ajout de O₂ sur la conversion des goudrons uniquement composés de toluène a été étudiée avec trois facteurs d'oxygène : 0,07 puis 0,135 et 0,269. Les résultats obtenus ont montré que :

- Pour $\lambda=0,07$, le taux de réduction des suies est inférieur à 10%
- Pour $\lambda= 0,269$, le taux de réduction des suies est supérieur à 80% mais la concentration en H₂ dans le gaz diminue fortement.

Nous avons choisi d'étudier seulement la conversion du mélange toluène-naphtalène sous gaz de pyrolyse avec un facteur d'excès d'oxygène de 0,135.

Le rapport molaire S/C est le rapport entre le nombre de moles de vapeur d'eau ajoutée (il n'y a pas d'eau dans le gaz de pyrolyse modèle) et le nombre de moles de carbone total entrant dans le réacteur (5.2).

$$S / C = \frac{n_{H_2O_ajouté}}{n_{C_total}} \quad 5.2$$

5.2.5 Présentation de GASPAR

GASPAR est un modèle 1D basé sur la cinétique chimique détaillée en écoulement piston développé initialement à IMT Mines Albi pour étudier la combustion de coke de pétrole. Il a été largement adapté et complété par le CEA de Grenoble pour simuler la pyrolyse et la gazéification de la biomasse. Cet outil a évolué avec la thèse de Septien [3], puis avec celle de Billaud [4]. Afin d'améliorer la description des réactions en phase gaz, Billaud a intégré le schéma réactionnel détaillé développé par l'équipe du Pr. Ranzi de Politecnico di Milano. Ce schéma comprend 177 composés et 5988 réactions et permet de prédire la production de HAP jusqu'au C₂₀. Pour modéliser la production de suies, Billaud a ajouté les trois réactions suivantes : 5.3, 5.4 et 5.5. Il a considéré les espèces C₂₀ comme précurseurs de suies, et

l'acétylène comme intervenant dans les réactions de croissance des suies. Le rôle de l'acétylène dans le mécanisme de formation des suies a été étudié par Chhiti [5]. Les suies sont représentées par l'espèce « C_{suies} » qui est composée d'un seul carbone. Cette approximation est acceptable car les études du chapitre 4 montrent que les suies sont constituées de 97% (en masse) de carbone. « C_{suies} » est considéré comme une espèce gazeuse dans le modèle. Les données thermodynamiques de l'espèce « C_{suies} » et les paramètres cinétiques des réactions figurent dans la thèse de Billaud [4].



Une fois les suies formées, dans la version actuelle de GASPAR, les réactions de vapogazéification et de combustion des suies, qui conduiraient à une réduction des quantités finales des suies observées, ont été négligées. Leur intérêt est discuté dans la suite de ce chapitre.

Les réactifs sont préchauffés à 850°C avant d'être introduits dans le réacteur à 1200°C comme dans les conditions expérimentales. Les différents cas définis dans le Tableau 25 ont été simulés et seront présentés comparativement aux résultats expérimentaux.

5.3 Résultats et discussion

Dans un souci de simplification pour la comparaison des résultats, nous avons choisi d'exprimer les quantités de gaz, de suies, d'eau et de goudrons en sortie de réacteur en g/g de goudrons entrant. Pour les cas 3 et 5 dans lesquels il n'y a pas de goudrons à l'entrée, la quantité de chaque produit en sortie du réacteur est exprimée en g/g de gaz de pyrolyse entrant. En faisant ce choix, nous émettons aussi l'hypothèse que les suies proviennent principalement de la conversion des goudrons entrants. Cette hypothèse est discutée en analysant les résultats. Les résultats expérimentaux sont présentés et commentés dans chaque cas, avant d'être comparés aux résultats de la modélisation. Le modèle GASPAR décrit l'évolution des produits le long du réacteur. Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit volumique constant et donc un temps de séjour de 5 s. Les valeurs affichées dans ce chapitre correspondent aux conditions expérimentales de $z = 1$ m.

Le bilan massique des différents essais boucle entre 89% et 101%. Ce résultat est très appréciable compte tenu de la complexité de l'installation. Le disque de rupture entraîne un point froid au bas du réacteur tubulaire (cf. Figure 27 du chapitre 2). Une partie des condensables se dépose sur celui-ci et est difficilement récupérable.

La notation « wt.% » sera utilisée pour désigner un pourcentage massique dans ce chapitre.

5.3.1 Craquage

Les produits du craquage de goudrons (cas 1), de gaz de pyrolyse (cas 2) et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (cas 3) sont présentés sur la Figure 54.

5.3.1.1 Cas 1 : craquage des goudrons

Les résultats expérimentaux montrent que les 3/4 des goudrons entrants sont convertis en suies. Le reste est converti en gaz et en d'autres formes de goudrons. Les résultats des analyses qualitative et quantitative GC/MS des goudrons en sortie du réacteur sont résumés dans le Tableau 27 et le Tableau 28 (en annexe 2). Le benzène et le naphthalène sont les composés détectés. Le gaz produit est composé à 98% de H₂ et environ 1,5% de C₂H₂.

La simulation montre que la production de suies commence à z=0,2 m (soit un temps de séjour de 1,3 s), augmente rapidement puis ralentit après z=1 m. Ce ralentissement pourrait être dû au fait qu'il commence à y avoir moins de précurseurs de suies dans le milieu réactionnel. La quantité de gaz produits est pratiquement stable après z=1 m. Le modèle permet de reproduire de manière très satisfaisante la production de suies, gaz et goudrons ainsi que la concentration en H₂.

Le modèle prédit l'évolution de la concentration en CH₄ le long du réacteur. Le CH₄ est formé avant l'apparition des suies et après le H₂. Sa fraction dans le gaz formé augmente pour atteindre un pic pour z=0,25 m, avant de diminuer légèrement pour se stabiliser à 8%. Or à z= 1 m, nous n'avons pas quantifié expérimentalement du CH₄ dans le gaz produit. Le méthane a probablement été produit lors de la réaction, car il est bien connu dans la littérature que l'hydrocraquage du toluène donne du CH₄ et du benzène [6,7]. Cependant les conditions opératoires ont peut-être favorisé sa dégradation au cours de la réaction. L'abattement du CH₄ peut être obtenu par craquage, avec ou sans catalyseur, par la formation de composés plus lourds, par reformage à sec et à la vapeur d'eau, ou par la combustion [8,9]. Les deux dernières voies de dégradation sont à exclure car il n'y a pas de vapeur d'eau, de CO₂ et de O₂ dans le

milieu réactionnel. Billaud [4] a réalisé une analyse des flux de production et de consommation de CH_4 à partir des résultats de GASPAR. Cette analyse a montré que le CH_4 est produit principalement à partir du C_6H_6 et C_2H_4 , et est converti en radical CH_3 .

Contrairement aux résultats de l'analyse qualitative des goudrons, le benzène et l'anthracène sont les deux composés majoritaires donnés par le modèle à $z=1$ m. De plus, lorsque la production de suies augmente, celles du benzène et de l'anthracène diminuent. Il y a une très grande différence entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle en ce qui concerne les quantités des composés de goudrons (Figure 54).

5.3.1.2 Cas 2 : craquage de gaz de pyrolyse

Les résultats expérimentaux montrent que le craquage des gaz de pyrolyse donne 4 wt.% de suies, 12 wt.% d'eau et 10 wt.% de goudrons. Les suies pourraient probablement provenir des réactions de craquage du CH_4 ou des goudrons formés. Nous observons également une augmentation de la concentration en CO et H_2 , et par la même occasion une diminution de la concentration en CO_2 (de 18% à 4%) et CH_4 (de 18% à 3%). L'augmentation de la concentration en CO et H_2 pourrait être due aux réactions de vaporeformage et de reformage à sec du CH_4 . L'analyse GC/MS relève la présence de benzène, de naphthalène et de biphenylène dans les goudrons échantillonnés (annexe 2). Les suies échantillonnées ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB sont données en annexe 3. Les suies issues du craquage des gaz de pyrolyse ont une morphologie radicalement différente de celles venant du craquage des goudrons. Elles sont sous forme de nanotubes de carbone.

On peut observer quelques écarts sur les quantités de gaz et de goudrons entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle. Par exemple, la quantité de gaz donnée par le modèle est surestimée de 13% par rapport à celle trouvée expérimentalement. Par ailleurs, la simulation montre aussi que la production de suies lors du craquage commence après $z= 0,5$ m (temps de passage $> 2,98$ s). Le modèle donne une composition de gaz très proche de celle obtenue expérimentalement.

5.3.1.3 Cas 3 : craquage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse

Les résultats expérimentaux révèlent une augmentation de la quantité de suies de 17,8% par rapport au craquage des goudrons seuls. Dès lors on peut penser que les suies ne proviennent pas seulement des goudrons entrants comme nous l'avons supposé au départ mais du craquage

des goudrons entrants, des gaz de pyrolyse et probablement de la synergie entre les gaz de pyrolyse et les goudrons présents dans le milieu réactionnel.

La simulation nous donne des informations importantes pour comprendre les mécanismes de transformation. Entre 0 et 0,25 m, la production de gaz augmente légèrement, la quantité de goudrons diminue et l'eau se forme. La composition initiale du gaz change avec la légère diminution de la concentration en H₂ et en CO₂ et une légère augmentation de la fraction en CO. Le méthane, le benzène et l'anthracène atteignent un maximum à z=0,25 m, et ainsi débute la production de suies. Au-delà de 0,25 m, la concentration en H₂ et la production de suies augmentent, tandis que les concentrations de CO₂, de CH₄ et les goudrons diminuent. La production de gaz diminue faiblement. Le modèle montre qu'en augmentant le temps de séjour, les productions de goudrons et de gaz diminuent progressivement. Cela peut s'expliquer par le fait que les hydrocarbures légers (CH₄, C₂-C₃) présents dans le gaz sont convertis en d'autres hydrocarbures lourds, et ensuite en suies. Lorsque les concentrations de CO et CO₂ et la production de H₂O sont relativement stables, on observe l'augmentation de la concentration en H₂. Ceci vient probablement de la déshydrogénation des goudrons associée à la formation de suies [10,11].

La quantité de goudrons obtenue expérimentalement est en accord avec celle donnée par modèle. Quant au gaz et à l'eau, les résultats du modèle sont légèrement éloignés de ceux obtenus expérimentalement. Ces écarts sont aussi observés avec les concentrations en H₂ et CH₄.

En guise de résumé, nous pouvons dire que le modèle prédit de manière satisfaisante les quantités de suies dans les trois situations étudiées. Lorsqu'on fait le mélange des goudrons entrants et les gaz de pyrolyse, la quantité de suies produites provient du craquage des goudrons entrants, du craquage des gaz de pyrolyse et assurément de la synergie entre les goudrons et les gaz de pyrolyse.

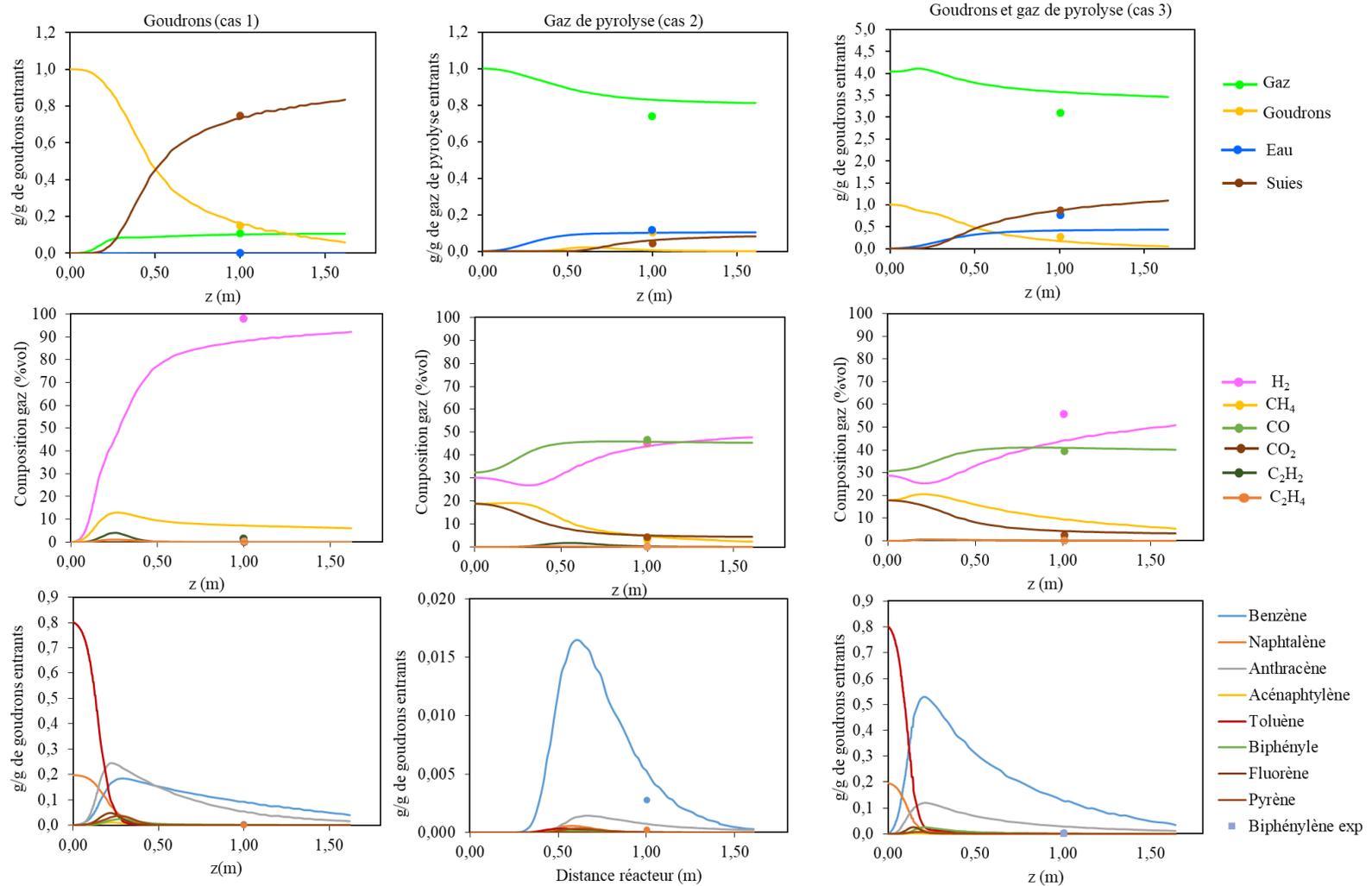


Figure 54 : Produits du craquage des goudrons, des gaz de pyrolyse et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (symbole : résultats expérimentaux ; ligne continue : résultats de la simulation)

5.3.2 Vaporeformage

Les produits du vaporeformage de goudrons (cas 4), des gaz de pyrolyse (cas 5), du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse avec $S/C=0,46$ (cas 6), du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse avec $S/C=0,46$ (cas 7) sont présentés sur la Figure 56.

5.3.2.1 Cas 4 : vaporeformage des goudrons

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de vapeur d'eau permet de réduire la quantité de suies de 27% et de goudrons restants de 42% par rapport au craquage goudrons. La quantité de gaz a augmenté de 5,6 fois par rapport au craquage des goudrons. Le benzène et le naphthalène ont été détectés dans les goudrons échantillonnés. La composition des gaz est toujours dominée par H_2 , mais il s'est formé aussi du CH_4 , du CO et du CO_2 avec l'ajout de vapeur d'eau. La présence de ces composés pourrait probablement résulter des réactions de vaporeformage des goudrons et de gaz à l'eau.

Lorsqu'on compare les quantités de suies et de gaz du modèle à celles obtenues expérimentalement, on s'aperçoit que le modèle surestime les suies de 15% et sous-estime les gaz de 20% par rapport aux valeurs expérimentales. Ces différences pourraient s'expliquer par le fait que le modèle GASPARG ne prend pas en compte les réactions de vapogazéification de suies. La fraction de CH_4 dans le modèle n'a pas évolué avec l'ajout de vapeur d'eau. Elle est surestimée par rapport à celle obtenue expérimentalement.

En ce qui concerne les goudrons, le modèle montre que lorsqu'on ajoute la vapeur d'eau, il n'y aurait pratiquement plus de composés formés après $z=1,5$ m contrairement au cas du craquage. On notera que le toluène et le naphthalène sont complètement convertis entre 0 et 0,5 m. Le modèle montre également que le benzène et l'anthracène sont deux composés majoritaires. Cependant, on détecte encore le naphthalène dans les goudrons échantillonnés expérimentalement.

Le modèle prédit de manière satisfaisante les quantités de suies, de gaz, de goudrons et d'eau produites lors du vaporeformage des goudrons. Il en va de même pour les concentrations en H_2 , CO et CO_2 .

5.3.2.2 Cas 5 : vaporeformage des gaz de pyrolyse

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de vapeur d'eau permet de réduire les quantités de suies de 40% et de goudrons de 85% et d'augmenter celle des gaz de 50% par

rapport au cas du craquage des gaz de pyrolyse. Le benzène, le naphthalène et le biphenylène sont les composés détectés par l'analyse GC/MS. On observe également que la fraction de CO₂ est moins réduite par rapport au cas du craquage. La fraction volumique d'H₂ a augmenté légèrement, et celle de CO a diminué (46,8% après le craquage à 35,8% après le vaporeformage).

Lorsqu'on compare les résultats expérimentaux au modèle, on constate que le modèle sous-estime les gaz de 12%. La quantité de suies du modèle et celle de l'expérimental sont très proches. Le modèle montre que l'ajout de la vapeur d'eau ne modifie pas le temps de séjour à partir duquel les suies commencent à se former (après $z=0,5$ m, temps de séjour $> 2,98$ s). Le modèle prédit très exactement les fractions molaires des composés du gaz.

5.3.2.3 Cas 6 : Vaporeformage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse (S/C=0,46)

Rappelons que ce cas correspond à celui développé dans le chapitre 4, c'est -à dire le reformage à 1200°C des matières volatiles issues de la pyrolyse des déchets verts. Les résultats obtenus indiquent que le vaporeformage du mélange toluène-naphthalène avec les gaz de pyrolyse reconstitué produit une quantité de suies (60,9 g/h) comparable à celle des tests réalisés avec le procédé intégral (65,8 g/h).

D'après les résultats expérimentaux, l'ajout de vapeur d'eau permet de réduire la quantité de suies de 12% par rapport au cas du craquage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse. Ce taux de réduction des suies est inférieur à celui obtenu lors du vaporeformage des goudrons ou des gaz de pyrolyse. Ceci voudrait dire que l'ajout de vapeur d'eau n'impacte pas significativement les synergies pouvant exister dans le mélange.

La quantité de gaz a augmenté de 42% par rapport au cas du craquage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse. Cependant la composition du gaz n'a pas été significativement impactée comme on peut le voir sur la Figure 55. On notera que S/C=0 correspond au craquage du mélange de goudrons et des gaz de pyrolyse.

Le modèle sous-estime légèrement la quantité de gaz, et surestime la quantité de suies et d'eau. Ces écarts observés peuvent être attribués au fait que les réactions de vapogazéification des suies ne sont pas prises en compte dans le modèle.

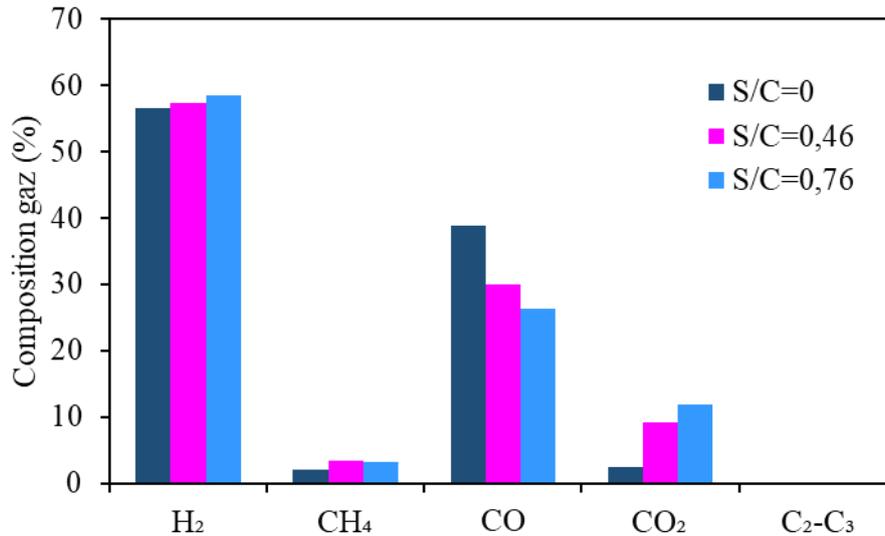


Figure 55 : Composition de gaz en fonction du rapport molaire S/C

5.3.2.4 Cas 7 : Vaporeformage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse (S/C=0,76)

Nous avons rajouté plus de vapeur d'eau pour étudier son effet sur la conversion des goudrons et sur la réduction des suies.

Les résultats expérimentaux montrent que l'ajout de vapeur d'eau supplémentaire permet une conversion des goudrons à 95% contre 81% dans le cas S/C=0,46. La quantité de suies est réduite de 22% par rapport au cas S/C=0,46 et de 31% par rapport au cas du craquage du mélange goudrons et gaz de pyrolyse (S/C=0). L'ajout de vapeur d'eau supplémentaire favorise donc la conversion des goudrons mais n'empêche pas la formation de suies.

La composition des gaz ne change pas significativement. La fraction de CO diminue, celle de CO₂ augmente mais H₂ ne varie pas de beaucoup (Figure 55). On peut penser que la réaction de gaz à l'eau est responsable de l'augmentation de la concentration en CO₂, mais que H₂ est aussi par ailleurs consommé.

On observe un écart plus important entre la quantité de suies obtenue expérimentalement et celle du modèle avec l'ajout de vapeur d'eau. En effet, le modèle surestime la quantité de suies de 30% alors qu'elle est surestimée de seulement de 7% dans le cas S/C=0,46. Cette différence pourrait être due au fait que les réactions de vapogazéification de suies ne sont pas prises en compte dans le modèle.

De manière générale, l'ajout de vapeur d'eau favorise la conversion des goudrons en gaz (la quantité de gaz augmente). Néanmoins il se forme toujours une quantité non négligeable de suies. Le taux de réduction de suies dans les différents cas étudiés reste globalement inférieur ou égal à 40%.

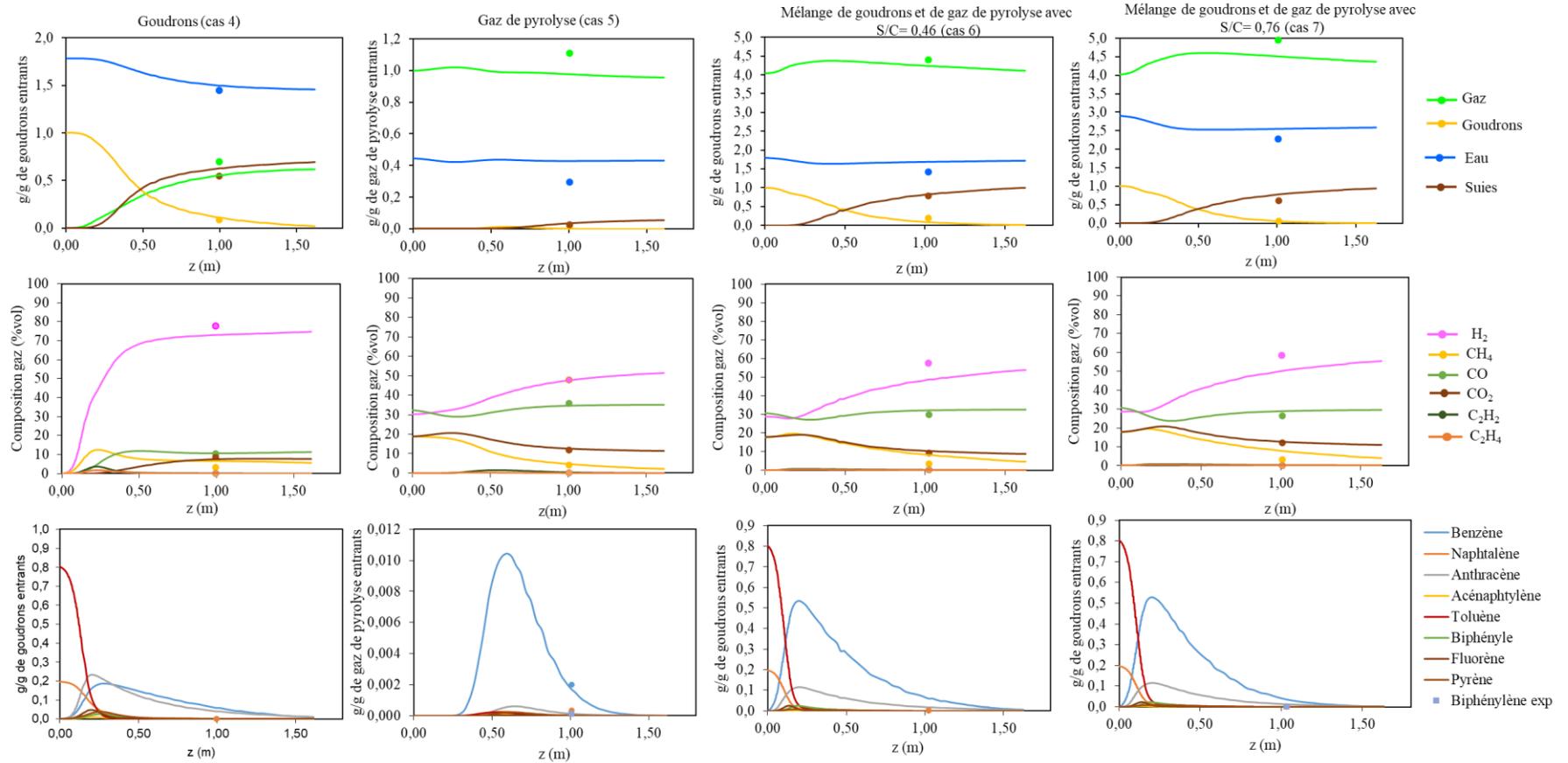


Figure 56 : Produits du vaporeformage des goudrons, des gaz de pyrolyse et du mélange de goudrons et gaz de pyrolyse (symbole : résultats expérimentaux ; ligne continue : résultats de la simulation)

5.3.3 Oxyvaporeformage

Cas 8 : Oxyvaporeformage du mélange de goudrons et de gaz de pyrolyse

La Figure 57 montre les résultats expérimentaux et de simulation de l'oxyvaporeformage des goudrons et des gaz de pyrolyse pour un facteur d'oxygène de 0,135.

Selon les résultats expérimentaux, l'ajout d'oxygène permet de réduire de 42% la quantité de suies par rapport au cas 6 ($S/C=0,46$). Les goudrons sont convertis à 95%. La quantité des gaz augmente aussi de 21,1% par rapport au cas 6 ($S/C=0,46$). Cependant, l'ajout d'oxygène diminue la concentration en H_2 et augmente celle en CO_2 dans le gaz produit. Les rapports molaires H_2/CO diminuent de 1,9 (cas 6) à 1,4 et H_2/CO_2 de 6,3 (cas 6) à 3,3, comme on peut le voir sur la Figure 58.

Les quantités de suies et de goudrons expérimentales sont similaires à celles du modèle, il en est de même pour les concentrations en CO et CO_2 . On peut noter néanmoins quelques différences entre les résultats de la simulation et de l'expérience. La quantité de gaz est légèrement sous-estimée. La quantité d'eau, et les concentrations en H_2 et en CH_4 dans le gaz produit sont surestimées.

La simulation montre que les gaz et les goudrons réagissent très vite avec O_2 : entre $z=0$ et 0,17 m. On peut voir que les concentrations en CO et CO_2 augmentent. La quantité de H_2O augmente aussi et les goudrons diminuent drastiquement. Il se forme très rapidement du benzène et de l'anthracène. Lorsqu'il n'y a plus de O_2 dans le milieu, les réactions de vaporeformage des goudrons et des gaz se mettent en place. D'après le modèle, la formation de suies débute un peu plus tard ($z=0,33$ m) par rapport au cas 6 ($z=0,20$ m), quand tout O_2 a été consommé.

Le modèle ne prend pas en compte l'oxydation des suies, mais prédit de manière satisfaisante la quantité de suies produites (écart de -13,3%). Ceci nous laisse croire qu'il n'y a probablement pas d'oxydation des suies lors de l'oxyvaporeformage. La combustion partielle des gaz de pyrolyse et des goudrons serait plus rapide que les réactions de vaporeformage et de gaz à l'eau. Leur combustion réduirait la concentration de précurseurs de suies, et retarderait la formation de suies au point où O_2 a été consommé.

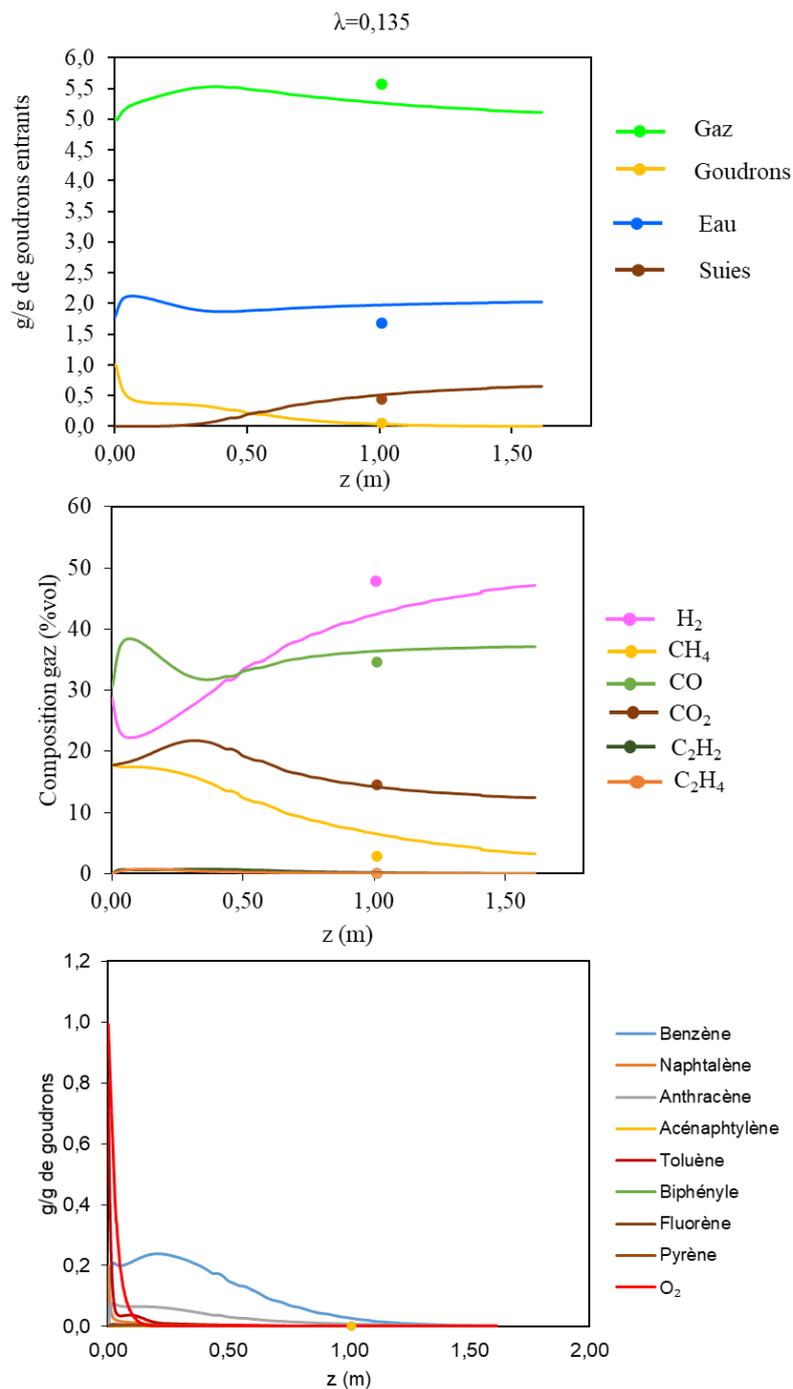


Figure 57 : Oxyvaporeformage des goudrons et des gaz de pyrolyse (symbole : les résultats expérimentaux ; ligne continue : les résultats de la simulation)

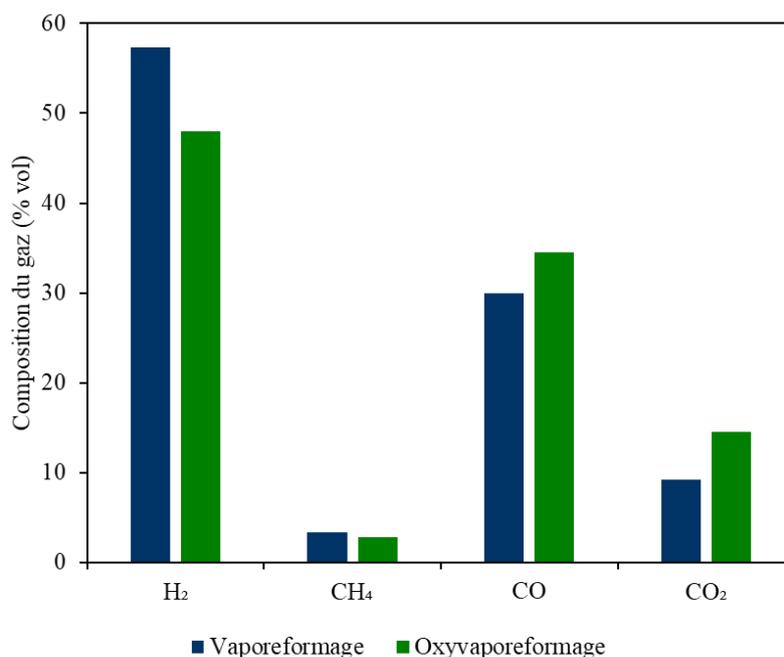


Figure 58 : Composition des gaz du vaporeformage (S/C= 0,46) et de oxyvaporeformage

5.4 Conclusion

La formation des suies et des pistes pour leur réduction ont été étudiées à travers différentes situations thermochimiques de craquage, de vaporeformage et d'oxyvaporeformage. Les simulations avec le modèle GASPARD ont été réalisées pour toutes les situations. Ce modèle 1D est basé sur la chimie détaillée en phase gaz, où 3 réactions permettent de décrire la formation de suies ; les réactions de vapogazéification et d'oxydation des suies ne sont pas prises en compte. Cette approche donne des résultats satisfaisants. En effet, le modèle permet de prédire les quantités de suies et de goudrons à $z=1$ m de manière satisfaisante dans toutes les situations étudiées.

Cette étude a montré que l'ajout de vapeur d'eau réduit la quantité de suies de 22% (cas du vaporeformage du mélange de goudrons et des gaz de pyrolyse). De même l'ajout d'oxygène permet de réduire la quantité de suies de 42%, mais diminue la concentration en H₂ dans le gaz produit. L'oxygène ne contribue pas à l'oxydation des suies car il est consommé avant la formation de celles-ci.

Le fait que le modèle ne contient pas de réaction de vapogazéification et d'oxydation de suies mais qu'il prédit des valeurs similaires à celle des expériences, nous laisse penser qu'il n'y a pas d'oxydation ou de vapogazéification des suies.

Une perspective immédiate de ce travail serait d'identifier les chemins réactionnels qui mènent à la formation des suies. Il s'agit d'un travail conséquent que nous n'avons pas eu le temps de mettre en place et réaliser. Il serait alors envisageable de limiter la formation des suies en impactant les chemins réactionnels identifiés. Il serait aussi pertinent de confirmer la non-participation des réactions de vaporeformage des suies lors des expériences.

Bibliographie

- [1] 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).
- [2] I. Adánez-Rubio, R. Ferreira, T. Rio, M. U. Alzueta, and M. Costa, *Soot and Char Formation in the Gasification of Pig Manure in a Drop Tube Reactor*, Fuel **281**, 118738 (2020).
- [3] S. Stringel, High Temperature Gasification of Millimétriques de Bois Entre 800 ° C et 1400 ° C, Université de Toulouse, 2011.
- [4] J. Billaud, Gazéification de La Biomasse En Réacteur à Flux Entraîné : Études Expérimentales et Modélisation, Université de Toulouse, 2015.
- [5] Y. Chhiti, *Non Catalytic Steam Gasification of Wood Bio-Oil*, 181 (2011).
- [6] J. Ashok, N. Dewangan, S. Das, P. Hongmanorom, M. H. Wai, K. Tomishige, and S. Kawi, *Recent Progress in the Development of Catalysts for Steam Reforming of Biomass Tar Model Reaction*, Fuel Process. Technol. **199**, 106252 (2020).
- [7] R. Maiti, S. Ghosh, and S. De, *Cracking of Tar by Steam Reforming and Hydrogenation*, Biomass Convers. Biorefinery **3**, 103 (2013).
- [8] 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).
- [9] 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.
- [10] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons From Pyrolysis of Solid Fuels*, Fuel **75**, 1441 (1996).
- [11] Y. Chhiti, M. Peyrot, and S. Salvador, *Soot Formation and Oxidation during Bio-Oil Gasification: Experiments and Modeling*, J. Energy Chem. (2013).

Annexe 1 : Résultats de l'analyse GC/MS du mélange toluène-naphtalène

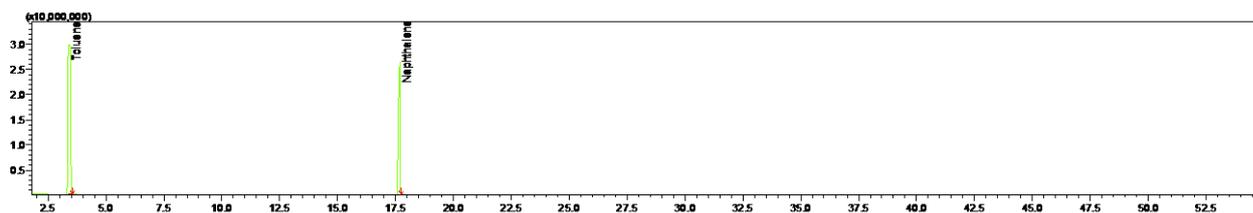


Figure 59 : Chromatogramme du mélange toluène -naphtalène

Tableau 26 : Analyse quantitative du mélange

	Toluène	Naphtalène
g/l de la solution diluée	0,0559	0,0133
% massique	80,8	19,2

Annexe 2 : Résultats des analyses GC/MS des goudrons

Tableau 27 : Résultats des analyses qualitatives par GC/MS des goudrons échantillonnés

Cas étudiés	Benzène	Biphenylène/ Acénaphtylène	Naphtalène
Cas 1 : craquage goudrons	X		X
Cas 2 : craquage des gaz de pyrolyse	X	X	X
Cas 3 : craquage du mélange goudrons et gaz de pyrolyse	X	X	X
Cas 4 : Vaporeformage des goudrons	X		X
Cas 5 : Vaporeformage des gaz de pyrolyse	X	X	X
Cas 6 : Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C =0,46)	X		X
Cas 7 : Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C = 0,76)	X		X
Cas 8 Oxyvaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse ($\lambda =0,135$)	X		X

X désigne les composés détectés par l'analyse GC/MS

Tableau 28 : Résultats des analyses quantitatives par GC/MS des goudrons échantillonnés

Cas étudiés	Benzène	Biphenylène/ Acénaphthylène	Naphtalène
Cas 1 : craquage goudrons	1,97		0,11
Cas 2 : craquage des gaz de pyrolyse	2,78		0,23
Cas 3 : craquage du mélange goudrons et gaz de pyrolyse	3,12		0,20
Cas 4 : Vaporeformage des goudrons	0,32		0,09
Cas 5 : Vaporeformage des gaz de pyrolyse	1,99	0,09	0,32
Cas 6 : Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C =0,46)	2,54		0,20
Cas 7 : Vaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse (S/C = 0,76)	1,69		0,15
Cas 8 : Oxyvaporeformage goudrons et gaz de pyrolyse ($\lambda =0,135$)	2,31		0,33

Dans les cas 2 et 5, les quantités de composés sont exprimés en mg/g des gaz de pyrolyse entrants et dans les autres cas en mg/g de goudrons entrants.

Annexe 3 : Images MEB des suies

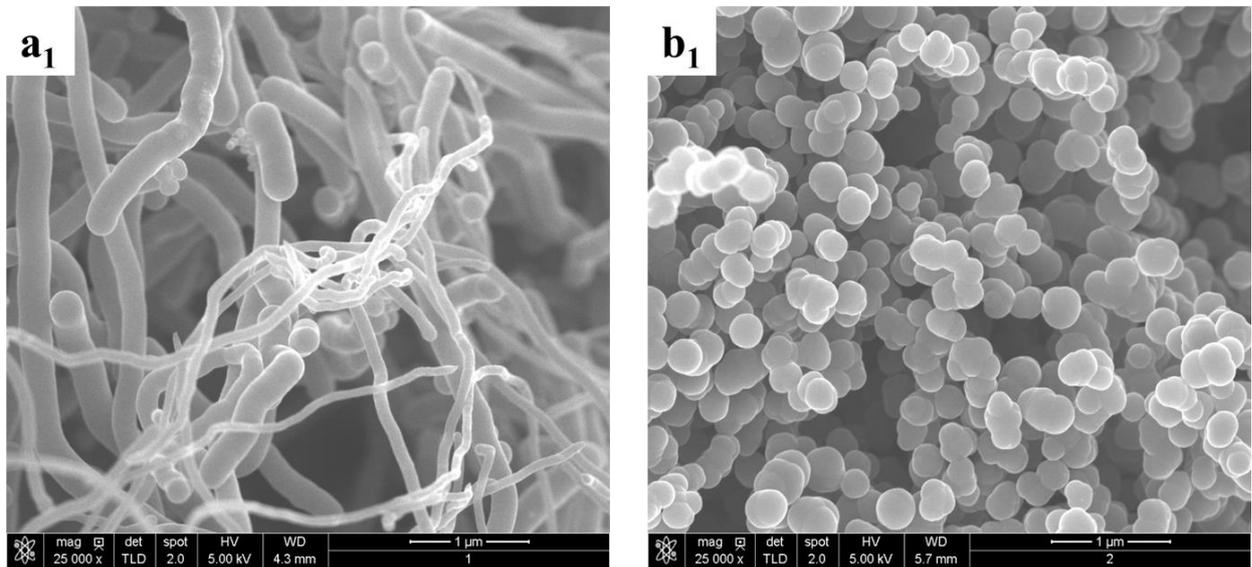


Figure 60 : image MEB des suies : a₁) suies issues du craquage des gaz de pyrolyse ; b₁) suies issues du craquage du mélange toluène-naphtalène