
Étude de la pyrolyse des biomasses en four tournant

3.1	Introduction	89
3.2	Résultats et discussion	89
3.2.1	Effet de la température sur la distribution des produits	90
3.2.2	Effet de la température sur la composition des gaz incondensables	92
3.2.3	Effet de la température sur la composition des goudrons	95
3.2.4	Effet de la température sur les caractéristiques des chars	99
3.3	Conclusion	100
	Bibliographie	102
	Annexes	105

Chapitre 3 : Étude de la pyrolyse des biomasses en four tournant

3.1 Introduction

Le procédé de four tournant a été retenu pour réaliser la pyrolyse dans la chaîne de conversion étudiée dans cette thèse. Ce chapitre vise d'une part à établir les rendements des produits et d'autre part à déterminer leurs caractéristiques. La température a été choisie comme paramètre principal car elle influence à la fois la quantité et la qualité des produits. Nous étudions donc l'effet de la température sur la distribution des produits de la pyrolyse ainsi que sur leur composition. Les températures retenues sont : 700°C, 800°C et 900°C.

Le four tournant a été utilisé dans les conditions suivantes : un angle d'inclinaison de 3° et une vitesse de rotation de 3 tr/min. Ces conditions ont été choisies pour rester dans les gammes couramment observées à l'échelle industrielle (1 à 3° et 1 à 5 tr/min d'après [1]). Le débit d'alimentation de la biomasse était de 6 kg/h. La pyrolyse a été effectuée avec les déchets verts et le bois. Dans ces conditions, les déchets verts et le bois ont des temps de séjour classiques de 41,3 min et 38,5 min respectivement.

Ce chapitre présente donc en détail les résultats des essais réalisés sur la pyrolyse du bois et des déchets verts dans le four tournant pilote à 700°C, 800°C et 900°C.

3.2 Résultats et discussion

Comme vu au chapitre 2, les deux biomasses se différencient par leur 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%). 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. Ces éléments inorganiques pourraient avoir un effet catalytique sur les réactions de la pyrolyse. Plusieurs travaux de la littérature ont montré que les métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le potassium, ont un effet catalytique sur les réactions de craquages primaire et secondaire, en augmentant la

production d'hydrogène lors de la pyrolyse [2,3]. En revanche, l'effet inhibiteur du silicium est aussi très souvent souligné dans la littérature [4,5].

Comme illustré sur la Figure 32, on désignera par « biohuiles ou condensables » le mélange eau et goudrons issus de la réaction de pyrolyse. On appellera « matières volatiles » l'ensemble des gaz incondensables ou permanents et des biohuiles.

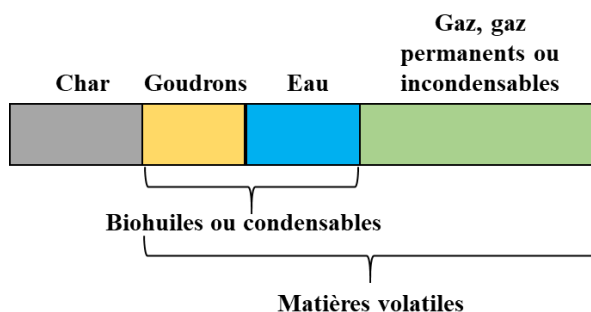


Figure 32 : Terminologie retenue pour désigner les produits de la pyrolyse

Pour tous les tests, les bilans massiques établis selon les méthodes décrites au chapitre 2 bouclent entre 85% et 96%. De tels bilans sont très satisfaisants compte tenu de l'échelle pilote du réacteur. La non-fermeture du bilan peut être attribuée : à la condensation prématurée des goudrons dans les conduites en amont du prélèvement, aux hydrocarbures légers non analysés contenus dans le gaz et à la volatilisation des composés légers contenus dans les solutions (isopropanol, goudrons et eau) lors de la pesée des bulleurs à la température ambiante. Dans ce travail, la condensation prématurée des goudrons a eu lieu essentiellement dans la boîte à fumées (*cf.* Figure 20 du chapitre 2). En effet, celle-ci est tracée électriquement à 200°C seulement à cause du disque de rupture installé à ce niveau. Afin de boucler le bilan massique, nous avons considéré que la quantité manquante est constituée des condensables qui se sont déposés dans la boîte à fumées. Les tests de pyrolyse ont été répétés deux fois pour chaque température.

3.2.1 Effet de la température sur la distribution des produits

La Figure 33 indique la distribution des produits lors de la pyrolyse entre 700°C et 900°C des deux biomasses étudiées. La température indiquée correspond à la température de parois.

Comme attendu, la hausse de la température entraîne l'augmentation du rendement en gaz et une diminution du rendement en goudrons, en eau et en char. Lorsque la température augmente, le rendement en gaz augmente de 44,2 à 60,4% pour les déchets verts, et de 45,3 à 59,4% pour

le bois. Le volume total de gaz est compris entre 0,4 et 0,72 Nm³/kg daf pour les deux biomasses (Tableau 14) . Il est similaire à celui obtenu, dans la même plage de température, par Dufour et al [6].

La pyrolyse des déchets verts génère une quantité de goudrons légèrement supérieure à celle du bois. Le rendement en goudrons diminue avec l'augmentation de la température entre 700 et 900°C de 15,7 à 9,2% lors de la pyrolyse avec les déchets verts, et de 12,1 à 8,1% avec le bois. Les réactions de craquage et reformage des goudrons pourraient expliquer cette diminution. Ceci entraîne une augmentation du rendement en gaz. Une évolution similaire du rendement en gaz et goudrons entre 600 et 900°C a été observée par Ningbo et al [7]. Au-dessus de 800°C, la température n'a plus d'influence sur le craquage et le reformage des goudrons lors de la pyrolyse du bois dans cette étude.

L'eau pyrolytique provient des réactions de pyrolyse (par exemple les réactions de dégradation des goudrons) et de l'humidité de la biomasse. Dans cette étude, le rendement en eau pyrolytique est supérieur à celui des goudrons et diminue avec l'augmentation de la température. Il diminue de 17,6 à 13,5 lors de la pyrolyse des déchets verts et de 22,2 à 15,2% pour le bois entre 700°C et 900°C. Cette diminution peut être attribuée aux réactions de vaporeformage des goudrons et de gazéification du char, qui favorisent la production de gaz. Une tendance similaire a été observée dans la littérature [8].

Le rendement massique en char diminue de 22,4 à 16,9% pour les déchets verts et de 20,4 à 17,1% pour le bois entre 700°C et 900°C. Cette diminution peut être attribuée aux réactions de gazéification à la vapeur d'eau et au CO₂. Les rendements massiques en char dans ce travail sont très similaires à ceux de la littérature [8–10]

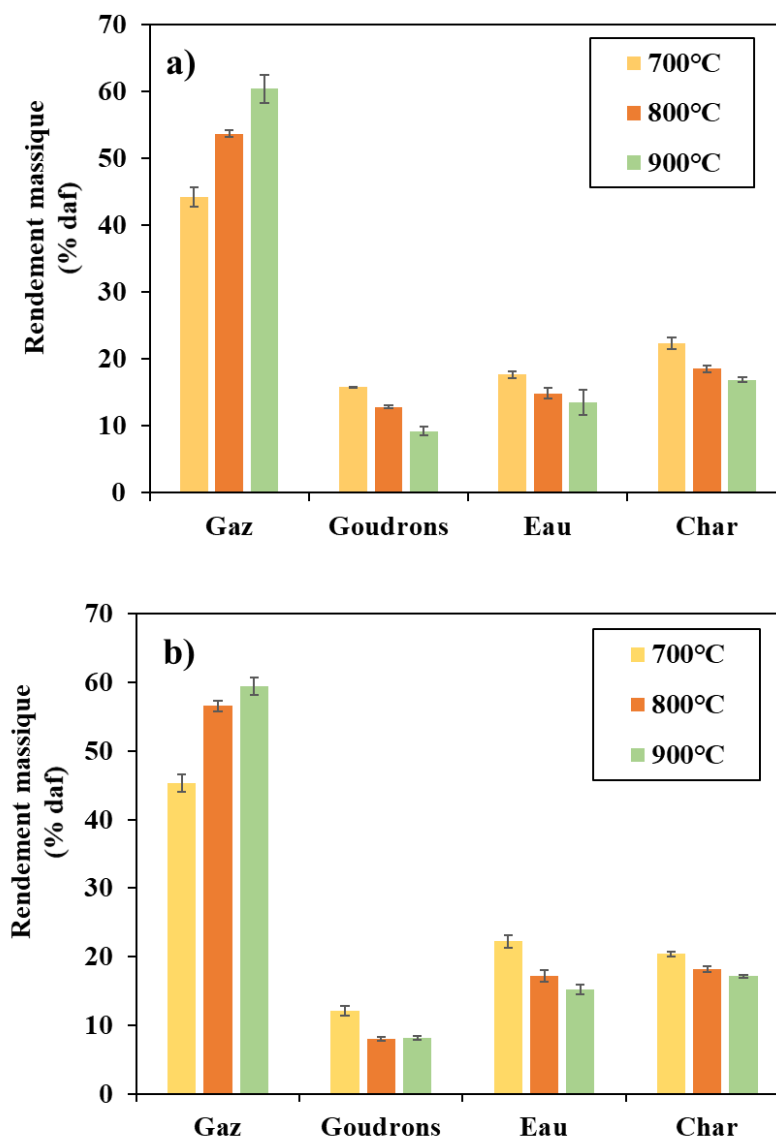


Figure 33 : Rendements massiques en gaz, en goudrons, en eau et en char à 700°C, 800°C et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

3.2.2 Effet de la température sur la composition des gaz incondensables

La Figure 34 montre la composition des gaz incondensables produits à 700, 800 et 900°C. L'évolution est globalement similaire pour les deux biomasses. Elle est très similaire à celle rapportée pour les mêmes températures dans la littérature [6,7,9,11].

La concentration en H₂ dans le gaz augmente avec l'augmentation de la température. Ceci peut être attribué aux réactions : de craquage/vaporeformage des goudrons, de gazéification du char et de déshydrogénation des hydrocarbures (C₂ et C₃). Les concentrations en H₂ dans cette étude sont supérieures à celles obtenues par Li et al [9]. Cette différence peut s'expliquer par le fait

que les conditions et les caractéristiques du four tournant ne sont pas exactement identiques. Par exemple, ils ont travaillé avec un four tournant de longueur de 0,45 m, donc les temps de séjour du solide et du gaz plus sont petits. Or il est aussi bien connu qu'un temps de séjour long, permet aux réactions de gazéification et de vaporeformage de se développer et de favoriser la production de H₂ [12,13].

Lorsque la température augmente, la concentration en CO₂ dans le gaz de pyrolyse diminue, potentiellement à cause de l'équilibre des réactions de Boudouard et de conversion de CO [14]. De même la concentration en CH₄ diminue, ce qui pourrait être dû aux réactions de reformage (reformage à sec ou vaporeformage). La réduction de la concentration en C₂-C₃ est faible entre 700 et 800°C mais très importante à 900°C.

On observe seulement une particularité dans l'évolution de la concentration en CO dans le gaz. En effet, entre 700°C et 800°C, la concentration en CO dans les gaz issus de la pyrolyse du bois diminue légèrement. Elle est stable entre 800 et 900°C à 35%. À contrario elle augmente lors de la pyrolyse des déchets verts. Les deux tendances ont été observées dans la littérature [6,7,9,15]. Les tendances de la concentration en CO au cours de la réaction de pyrolyse sont très souvent attribuées à la réaction de décarbonylation des composants macromoléculaires de la biomasse [16]. Ces dernières dépendent de la température, du temps de séjour, de la composition et de la taille des particules de biomasse. Par exemple, Ningbo et al [7] ont étudié l'effet de la température et du temps de séjour sur la composition des gaz incondensables générés lors de la pyrolyse de la sciure de pin dans un réacteur à vis. Ils ont observé que la concentration en CO était stable entre 600 et 900°C. En revanche, elle augmentait avec l'augmentation du temps de séjour du solide.

Le Tableau 14 donne le pouvoir calorifique inférieur des gaz de pyrolyse. Il reste presque constant à 16 MJ/Nm³ à 700°C et à 800°C, puis il diminue à 14 MJ/Nm³ à 900°C. Les valeurs du pouvoir calorifique inférieur du gaz de pyrolyse dans ce travail sont similaires à celles de la littérature [8]. Elles sont proches de celles des combustibles gazeux utilisés dans les moteurs à gaz, les turbines à gaz ou les chaudières pour la production d'électricité [17].

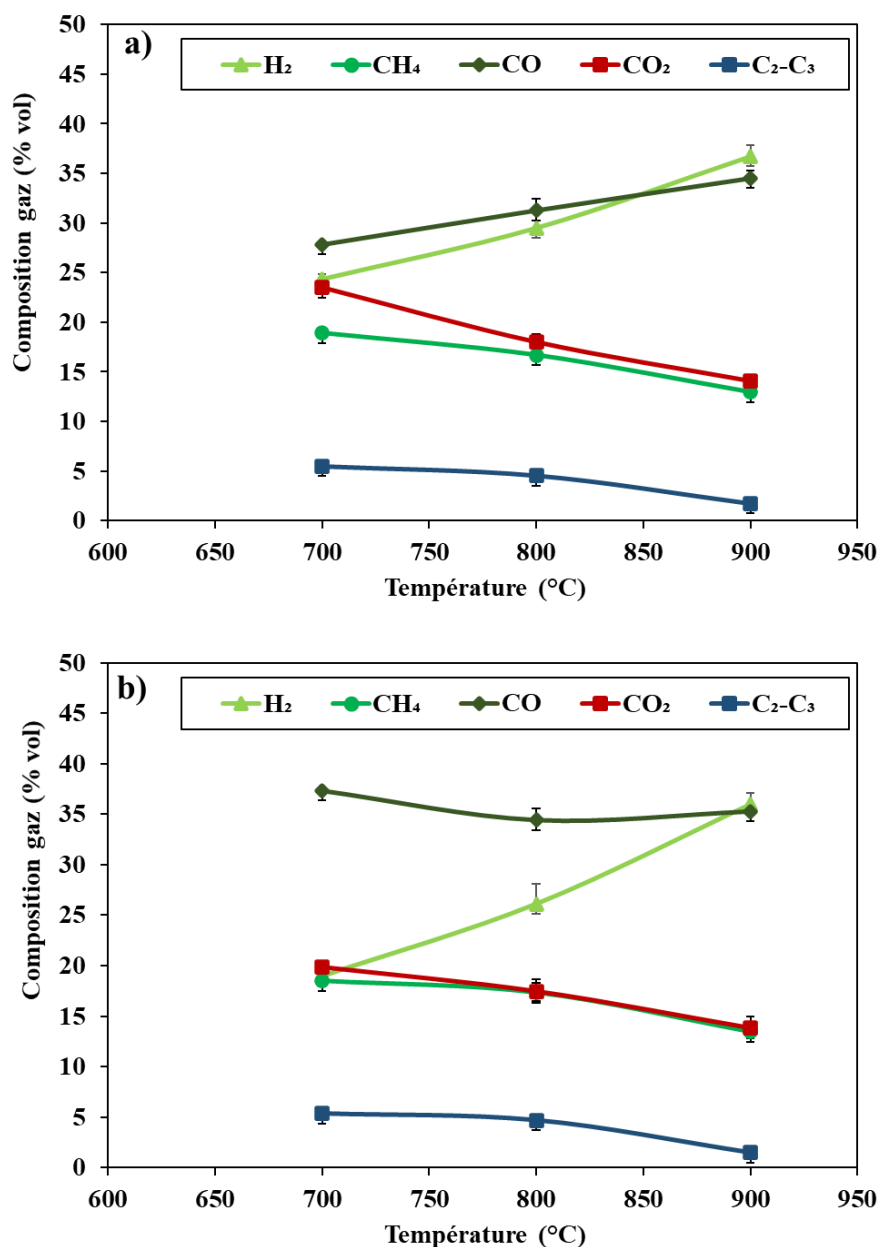


Figure 34 : Composition des gaz à 700°C, 800°C et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

Tableau 14 : Autres caractéristiques des gaz de pyrolyse

	Déchets verts			Bois		
	700	800	900	700	800	900
Température (°C)	700	800	900	700	800	900
Volume du gaz (Nm ³ /kg daf)	0,44	0,57	0,72	0,42	0,57	0,68
PCI (MJ/Nm ³)	16,75	16,38	14,08	16,85	16,74	14,39

3.2.3 Effet de la température sur la composition des goudrons

Les goudrons issus de la pyrolyse des deux biomasses ont été analysés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS) présentée au chapitre 2. À notre connaissance, la composition des goudrons issus de la pyrolyse de biomasse lignocellulosique en four tournant n'a pas été étudiée dans la littérature.

3.2.3.1 Analyse qualitative

L'analyse qualitative permet d'obtenir des surfaces de pics proportionnelles à la quantité mais qu'on ne peut pas quantifier à ce stade. Les chromatogrammes et les tableaux récapitulatifs des aires des pics sont donnés en annexe à la fin de ce chapitre.

La Figure 35 donne la surface des pics des principaux composés détectés dans les goudrons issus de la pyrolyse des deux biomasses pour les essais aux trois températures de 700°C, 800°C et 900°C. On peut voir que les goudrons de la pyrolyse des deux biomasses de 700 à 900°C sont majoritairement des composés aromatiques : benzène et naphthalène. Le nombre d'espèces détectées diminue avec l'augmentation de la température. Les goudrons générés par la pyrolyse du bois contiennent moins de composés détectables que ceux issus des déchets verts à 900°C.

La quantité des composés comme le toluène, les méthyl-benzènes, le phénol, les méthyl-phénols, le méthylphénylacétylène, le styrène, les méthyl-indènes, les méthyl-naphthalènes et le benzofurane est réduite avec l'augmentation de la température, jusqu'à ce qu'ils ne soient plus détectables à 900°C. Les surfaces de pic du benzène et du naphthalène augmentent en même temps. Le schéma réactionnel proposé par Dufour [18] montre qu'entre 700 et 900°C la formation du benzène et du naphthalène résulte de la conversion des xylènes, des crésols, des phénols, des méthyl-naphthalènes, du toluène, de l'indène et du cyclopentadiène. D'autres études ont également montré qu'à partir de 700°C le phénol se décompose d'une part en benzène, en indène et en naphthalène via le cyclopentadiène, et d'autre part en HAP lourds [19,20]. L'augmentation de la quantité de benzène et de naphthalène dans les goudrons des déchets verts et du bois est en accord avec ces mécanismes.

Les quantités du fluorène, du phénanthrène et du fluoranthène diminuent à 800°C et restent stables à 900°C dans les goudrons générés lors la pyrolyse du bois. Cette tendance a été observée par Li et al. [21]. À l'inverse, elles augmentent dans les goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts. Ces deux différences pourraient s'expliquer par l'effet du temps de séjour du solide et de la composition en inorganiques [21–23]. Les déchets verts ont un temps de séjour

légèrement supérieur à celui du bois. On pourrait donc penser que ceci a favorisé les réactions de recombinaison des goudrons. En ce qui concerne l'effet de la composition en inorganiques, Hu et al. [22] ont trouvé que les métaux alcalins et alcalino-terreux ont un effet inhérent plus faible sur la décomposition des goudrons stables comme le phénanthrène, le fluorène et le fluoranthène entre 700 et 900°C. Les déchets verts contiennent davantage de K, Ca, et Fe par rapport au bois. Ceci pourrait expliquer le fait que les surfaces de pics de phénanthrène, de fluorène et de fluoranthène dans les goudrons issus de la pyrolyse des déchets verts augmentent entre 700°C et 900°C.

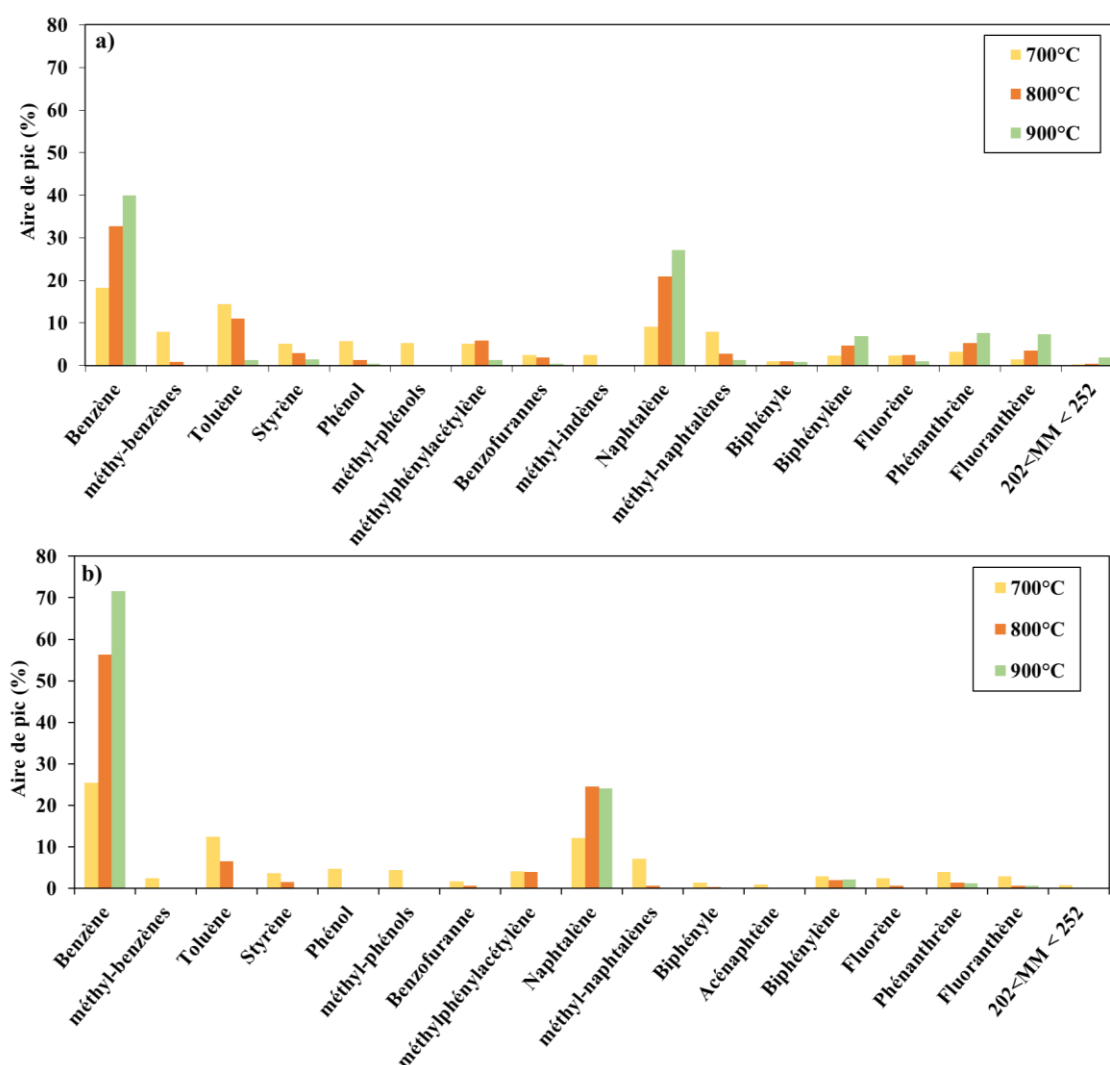


Figure 35 : Aires de pics des composés à 700, 800 et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

3.2.3.2 Analyse quantitative

Nous avons réalisé l'analyse quantitative de 10 composés couramment détectés dans les goudrons de pyrolyse entre 700 et 900°C [18,20]. La méthode d'analyse est présentée dans le

chapitre 2. Avant d'exploiter les résultats de l'analyse quantitative, il convient d'évaluer la représentativité des 10 composés dans la composition globale des biohuiles de pyrolyse. La Figure 36 illustre la pertinence des analyses des biohuiles réalisées dans cette étude, à travers l'exemple de biohuile de la pyrolyse des déchets verts à 800°C. Dans ce cas, la masse des 10 composés quantifiés représente 13,5% de la masse de biohuile échantillonnée et 37,4% de la masse totale des goudrons échantillonnés. La fraction de goudrons non quantifiée est constituée des autres composés présents dans les goudrons mais non quantifiée, des composés de masses moléculaires élevées non quantifiable par GC/MS et aussi les éléments chimiques issus de la biomasse tels que Ca, Si, K et Cl. Nous avons observé que la masse de goudrons quantifiée par GC/MS par rapport à la masse totale de goudrons échantillonnés (par gravimétrie) dépend de la biomasse utilisée et de la température de pyrolyse. Pour les déchets verts, la masse de goudrons quantifiée par GC/MS représente 24%, 37% et 48% de la masse totale des goudrons échantillonnés à 700, 800 et 900°C respectivement. Quant au bois, la masse de goudrons quantifiée par GC/MS représente 27%, 70% et 70% de la masse totale des goudrons échantillonnés à 700, 800 et 900°C respectivement. À partir de 800°C, les 10 composés choisis pour l'analyse GC/MS sont représentatifs à hauteur de 70% pour les goudrons issus du bois alors qu'ils ne le sont qu'entre 37% et 48% dans le cas des déchets verts.

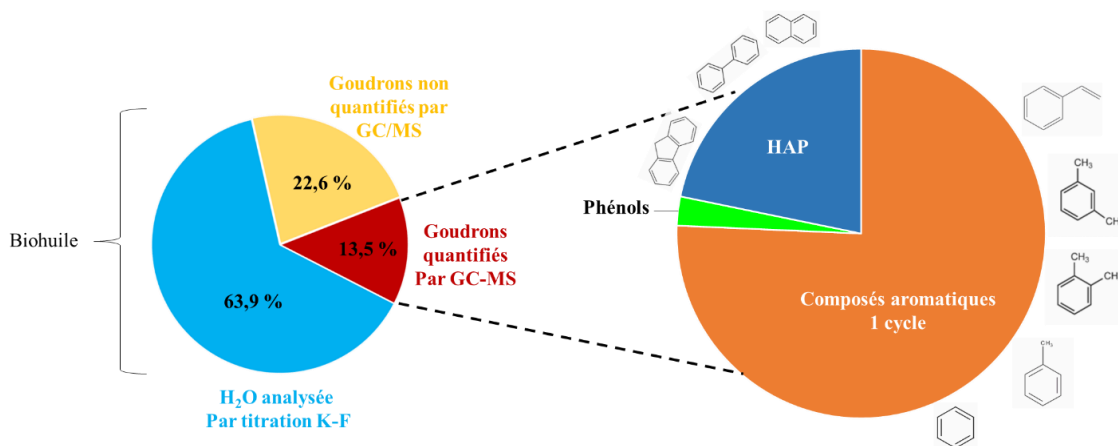


Figure 36 : Composition massique de biohuile générée lors de la pyrolyse des déchets verts à 800°C

La Figure 37 présente les rendements massiques des composés quantifiés à 700, 800 et 900°C. Le rendement massique en benzène varie entre 10 et 27 g/kg daf pour les déchets verts et entre 9 et 37 g/kg daf pour le bois entre 700°C et 900°C. Le rendement massique en naphthalène est inférieur à 10 g/kg daf pour les déchets verts et légèrement supérieur à 10g/kg daf pour le bois entre 700°C et 900°C. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans cette plage

de température par Dufour[18]. Les rendements massiques en styrène, en m-xylène, en phénol et en m-crésol diminuent et s'annulent avec l'augmentation de la température. À 900°C, les rendements massiques en benzène et en naphthalène diminuent pour les deux biomasses. Des tendances similaires ont été rapportées dans la littérature. Par exemple Dufour [18] a observé une réduction des rendements massiques en benzène à 1000°C et en naphthalène à partir de 900°C. Zhang et al. [24] ont observé la diminution des rendements massiques en benzène et en naphthalène à partir de 1000°C. De plus, ils ont observé que tous les composés aromatiques semblaient avoir atteint une formation maximale à 800°C ou 900°C, suivie d'une destruction avec l'augmentation de la température. La diminution de leur rendement pourrait être attribuée d'une part aux réactions de craquage et de reformage pour donner des gaz incondensables (H_2 , CO, H_2 , CH_4), et d'autre part aux réactions de recombinaison pour former des composés plus lourds [25–27].

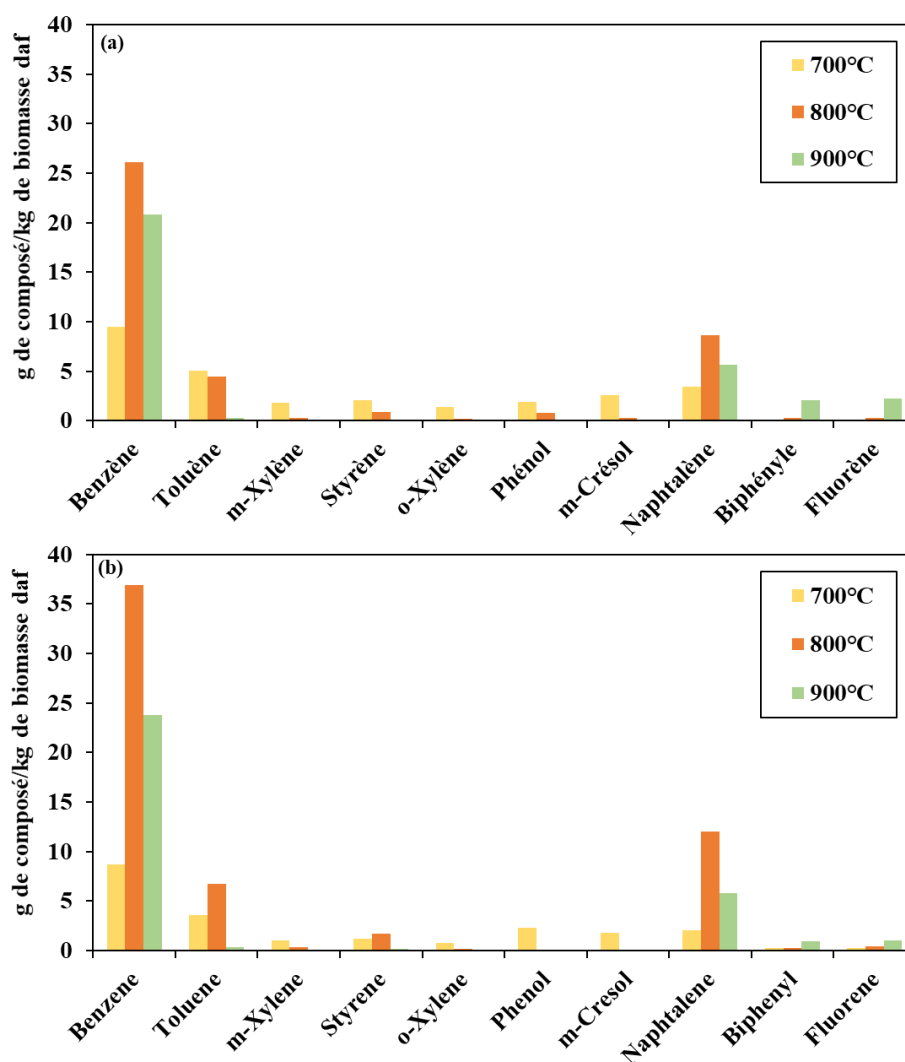


Figure 37 : Rendement massique des composés à 700, 800 et 900°C. a) Déchets verts, b) Bois

3.2.4 Effet de la température sur les caractéristiques des chars

Les analyses des chars obtenus à 700°C, 800°C et 900°C ont été réalisées. Le Tableau 15 rapporte les résultats des analyses immédiate et ultime ainsi de la détermination du pouvoir calorifique supérieur des chars.

On observe une nette différence dans la composition des chars issus de la pyrolyse des deux biomasses. Les chars issus de la pyrolyse des déchets verts ont 2 à 2,6 fois plus de matières volatiles que ceux issus du bois. La présence de matières volatiles dans le char montre une dégradation thermique incomplète lors de la pyrolyse [7]. Leur teneur en carbone est inférieure à 90% pour les températures étudiées. Les chars de déchets verts ont une teneur en cendres plus élevée que celle du bois. Ceci pourrait être la cause de la teneur en matières volatiles élevée dans les chars issus de la pyrolyse des déchets verts. En effet, la littérature rapporte que les matières inorganiques peuvent former des oxydes et des minéraux stables à la surface du char, empêchant ainsi sa dégradation [28,29].

Le pouvoir calorifique supérieur des chars de déchets verts est légèrement inférieur à celui des chars du bois. Ceci s'explique simplement par la teneur en oxygène élevée de ces derniers. Le pouvoir calorifique supérieur reste globalement compris entre 28 et 34 MJ/kg. Les chars obtenus sont donc de bons combustibles ; leur pouvoir calorifique est supérieur à celui des charbons conventionnels (15 à 27 MJ/kg). Nous envisageons d'utiliser le char issu de la pyrolyse pour l'intégration énergétique du procédé de pyrogazéification.

Tableau 15 : Composition des chars de pyrolyse

	Char des déchets verts			Char du bois		
T (°C)	700	800	900	700	800	900
<i>Analyse immédiate (% massique sur base sèche)</i>						
Matières volatiles	10.16	9.03	5.07	5.02	3.37	2.09
Cendres	11.45	12.36	12.82	2.69	3.02	3.21
Carbone fixe ^b	78.38	78.61	82.11	92.29	93.61	94.70
<i>Analyse élémentaire (% massique sur base sèche sans les cendres)</i>						
C	85.51	87.30	89.34	92.65	94.84	96.08
H	1.63	1.04	0.84	1.82	1.07	0.76
N	0.49	0.36	0.38	0.29	0.18	0.20
O ^b	12.37	11.30	9.44	5.24	3.91	2.96
<i>Pouvoir calorifique supérieur</i>						
PCS (MJ/kg)	29.27	28.17	27.81	33.58	32.86	32.53
PCS (MJ/kJ daf)	33.06	32.14	32.09	34.50	33.88	33.61

^b par différence

3.3 Conclusion

La pyrolyse des déchets verts et du bois a été réalisée dans le four tournant pilote à 700°C, 800°C et 900°C. Les résultats des analyses ont montré qu'il n'y a pas de différence significative entre les déchets verts et le bois hormis le fait que les déchets verts ont une teneur en cendres plus élevée. Le bilan massique du procédé a été établi, suivi d'une caractérisation approfondie des produits (gaz, goudrons et char).

La pyrolyse des déchets verts a donné des rendements massiques en matières volatiles de 77,6%, 81,4%, et 83,1% à 700°C, 800°C et 900°C, respectivement. La pyrolyse du bois a donné des rendements massiques en matières volatiles de 79,6%, 81,8% et 82,8% à 700°C, 800°C et 900°C, respectivement. L'impact de la température sur le rendement en matières volatiles n'est donc pas significatif au-delà de 800°C. Le rendement en char est inférieur à 20% au-delà de 700°C pour les deux biomasses. Cependant, il reste deux fois plus de matières volatiles dans le char des déchets verts que dans celui du bois. Le char de déchets verts contient quatre fois plus

de cendres que celui du bois. Le char des deux biomasses est très riche en carbone et a un PCS supérieur à 28 MJ/kg.

Le volume des gaz incondensables produits est de 0,4, 0,6 et 0,7 Nm³/ kg daf à 700, 800 et 900°C pour les deux biomasses. La composition molaire des gaz incondensables est dominée par CO et H₂. Elle reste sensiblement influencée par la température. Le rapport H₂/CO augmente de 0,87 à 1,06 et de 0,51 à 1,02 pour les déchets verts et le bois respectivement, dans la plage de température étudiée.

La température a impacté la quantité et la composition des goudrons. Il a été observé pour les températures étudiés que le rendement en goudrons est passé de 15,8 à 9,2% pour les déchets verts et de 12,1 à 8,2% pour le bois. La composition des goudrons qui ont pu être qualifiés est dominée par les goudrons tertiaires : le benzène, le toluène, le naphtalène et les HAP. La masse des goudrons quantifiés par GC/MS est inférieure à la masse totale des goudrons échantillonnés. Elle dépend de la biomasse utilisée et de la température. À partir de 800°C, la masse des goudrons quantifiée par GC/MS est représentative : à hauteur de 70% de l'ensemble des goudrons issus du bois

La température de 800°C nous paraît être un bon compromis pour la suite des travaux. Elle permet de minimiser les contraintes thermiques que pourrait subir le réacteur. Dans la suite des travaux, nous allons effectuer les essais de pyrogazéification (couplage four tournant et réacteur tubulaire) avec la température de pyrolyse de 800°C. Nous vérifierons également au chapitre 6 que le rendement en char à 800°C est suffisant pour apporter l'énergie au procédé de pyrogazéification. Cette vérification se fera par la simulation du procédé global (pyrogazéification et biométhanation) avec le logiciel ASPEN PLUS, comprenant un schéma d'intégration énergétique.

Bibliographie

- [1] A. Boateng and Butterworth-Heinemann, *Rotary Kilns: Transport Phenomena and Transport Processes* (n.d.).
- [2] M. M. Barbooti, F. K. Matlub, and H. M. Hadi, *Catalytic Pyrolysis of Phragmites (Reed): Investigation of Its Potential as a Biomass Feedstock*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **98**, 1 (2012).
- [3] Z. Wang, F. Wang, J. Cao, and J. Wang, *Pyrolysis of Pine Wood in a Slowly Heating Fixed-Bed Reactor: Potassium Carbonate versus Calcium Hydroxide as a Catalyst*, *Fuel Process. Technol.* **91**, 942 (2010).
- [4] C. Dupont, S. Jacob, K. O. Marrakchy, C. Hognon, M. Grateau, F. Labalette, and D. Da Silva Perez, *How Inorganic Elements of Biomass Influence Char Steam Gasification Kinetics*, *Energy* **109**, 430 (2016).
- [5] C. Dupont, T. Nocquet, J. A. Da Costa, and C. Verne-Tournon, *Kinetic Modelling of Steam Gasification of Various Woody Biomass Chars: Influence of Inorganic Elements*, *Bioresour. Technol.* **102**, 9743 (2011).
- [6] A. Dufour, P. Girods, E. Masson, Y. Rogaume, and A. Zoulalian, *Synthesis Gas Production by Biomass Pyrolysis: Effect of Reactor Temperature on Product Distribution*, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 1726 (2009).
- [7] G. Ningbo, L. Baoling, L. Aimin, and L. Juanjuan, *Continuous Pyrolysis of Pine Sawdust at Different Pyrolysis Temperatures and Solid Residence Times*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **114**, 155 (2015).
- [8] L. Fagbemi, L. Khezami, and R. Capart, *Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar*, *Appl. Energy* **69**, 293 (2001).
- [9] A. M. Li, X. D. Li, S. Q. Li, Y. Ren, N. Shang, Y. Chi, J. H. Yan, and K. F. Cen, *Experimental Studies on Municipal Solid Waste Pyrolysis in a Laboratory-Scale Rotary Kiln*, *Energy* **24**, 209 (1999).
- [10] C. E. Efika, J. A. Onwudili, and P. T. Williams, *Influence of Heating Rates on the Products of High-Temperature Pyrolysis of Waste Wood Pellets and Biomass Model Compounds*, *Waste Manag.* **76**, 497 (2018).
- [11] M. N. Uddin, W. M. A. W. Daud, and H. F. Abbas, *Effects of Pyrolysis Parameters on Hydrogen Formations from Biomass: A Review*, *RSC Adv.* **4**, 10467 (2014).
- [12] W. F. Fassinou, L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle, and P. Girard, *Pyrolysis of Pinus Pinaster in a Two-Stage Gasifier: Influence of Processing Parameters and Thermal*

- Cracking of Tar*, Fuel Process. Technol. **90**, 75 (2009).
- [13] J. Solar, I. de Marco, B. M. Caballero, A. Lopez-Uriónabarrenechea, N. Rodríguez, I. Agirre, and A. Adrados, *Influence of Temperature and Residence Time in the Pyrolysis of Woody Biomass Waste in a Continuous Screw Reactor*, Biomass and Bioenergy **95**, 416 (2016).
- [14] M. Hemati, L. El Ghezal, and C. Laguerie, *Etude Expérimentale de La Pyrolyse de Sciure de Bois Dans Un Lit Fluidisé de Sable Entre 630 et 940 °C*, Chem. Eng. J. **42**, 25 (1989).
- [15] 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).
- [16] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, *Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis*, Fuel **86**, 1781 (2007).
- [17] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. Ho, D. Tee, and C. Zheng, *Pyrolysis of Palm Oil Wastes for Enhanced Production of Hydrogen Rich Gases*, Fuel Process. Technol. **87**, 935 (2006).
- [18] A. Dufour, *Optimisation de La Production d'hydrogène Par Conversion Du Méthane Dans Les Procédés de Pyrolyse / Gazéification de La Biomasse*, (2007).
- [19] P. Olivier Morf, *Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion*, Swiss Fed. Inst. Technol. Zurich 1 (2001).
- [20] Q. Yu, C. Brage, G. Chen, and K. Sjöström, *Temperature Impact on the Formation of Tar from Biomass Pyrolysis in a Free-Fall Reactor*, J. Anal. Appl. Pyrolysis (1997).
- [21] J. Li, R. Yan, B. Xiao, X. Wang, and H. Yang, *Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor*, Energy and Fuels **21**, 2398 (2007).
- [22] S. Hu, L. Jiang, Y. Wang, S. Su, L. Sun, B. Xu, L. He, and J. Xiang, *Effects of Inherent Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biomass Pyrolysis at Different Temperatures*, Bioresour. Technol. **192**, 23 (2015).
- [23] J. Solar, B. Caballero, I. De Marco, A. López-Uriónabarrenechea, and N. Gastelu, *Optimization of Charcoal Production Process from Woody Biomass Waste: Effect of Ni-Containing Catalysts on Pyrolysis Vapors*, Catalysts **8**, 191 (2018).
- [24] Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa, and Y. Oki, *Tar Destruction and Coke Formation during Rapid Pyrolysis and Gasification of Biomass in a Drop-Tube Furnace*, Fuel **89**, 302 (2010).
- [25] A. Jess, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons*

- From Pyrolysis of Solid Fuels*, Fuel **75**, 1441 (1996).
- [26] T. Namioka, Y. Il Son, M. Sato, and K. Yoshikawa, *Practical Method of Gravimetric Tar Analysis That Takes into Account a Thermal Cracking Reaction Scheme*, Energy and Fuels **23**, 6156 (2009).
- [27] A. Fourcault, F. Marias, and U. Michon, *Modelling of Thermal Removal of Tars in a High Temperature Stage Fed by a Plasma Torch*, Biomass and Bioenergy **34**, 1363 (2010).
- [28] C. Di Blasi, *Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars*, Progress in Energy and Combustion Science.
- [29] A. Hlavsová, A. Corsaro, H. Raclavská, S. Vallová, and D. Juchelková, *The Effect of Feedstock Composition and Taxonomy on the Products Distribution from Pyrolysis of Nine Herbaceous Plants*, Fuel Process. Technol. (2016).

Annexes

Tableau 16 : Les principaux composés des goudrons de la pyrolyse des déchets verts à différentes températures (surface > 2% sauf pour quelques composés spécifiques)

N° pic	Composés			Déchets verts /surface (%)		
				700	800	900
1	1	1	Benzène	21.7	34.49	41.14
2	2	2	Pyridine	0.31	0.64	0.19
3	3		Pyrrole	0.42	0.13	
4	4	3	Toluène	16.97	11.61	1.27
5			EthylBenzène	0.7		
6	5		p-Xylène or o-Xylène	3.39	0.75	
7	6	4	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	6.02	3.10	1.5
8	7	5	Phénol	6.65	1.35	0.35
	8		Benzofurane		1.21	
9			1-ethenyl-4-methyl-Benzène	3.45		
10	9	6	1-propynyl-Benzène	6.04	6.23	1.29
11			2-methyl-Phénol,	2.29		
12			3-methyl-Phénol	3.62		
13			5-Methylbenzimidazole	0.88		
16	10	7	Naphtalène	10.83	22.01	27.94
	11		Quinoléine		0.13	
	12		Indole		0.16	
17	13	8	2-methyl Naphtalène	4.05	1.99	0.61
18	14	9	1-methyl-Naphtalène	2.47	0.95	0.37
19	15	10	Biphényle	0.69	1	0.92
	16	12	Acénaphène		0.45	0.28
21	17	11	Biphénylène	2,67	4.95	7.06
	18	13	Dibenzofurane		0.68	0.46
22	19	14	Fluorène	1.1	2.08	0.97
23	20	15	Phénanthrène	2.08	4.05	7,78
24	21	17	Fluoranthène	0.76	1.80	7,38
	22	19	Triphenylène		0.25	0.46

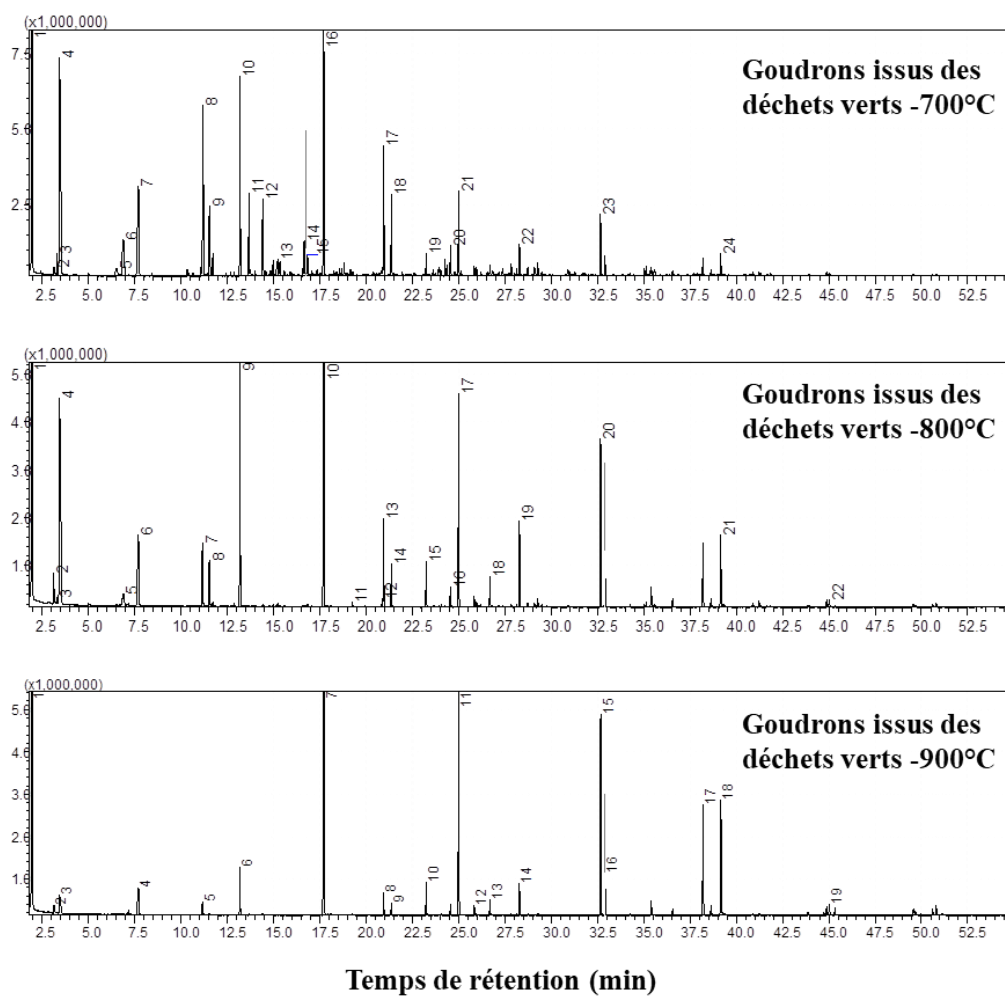


Figure 38 : Chromatogramme GC/MS des goudrons de pyrolyse des déchets verts entre 700°C et 900°C

Tableau 17 : Les principaux composés des goudrons de la pyrolyse de bois à différentes températures (surface > 2% sauf pour quelques composés spécifiques)

N° des pics			Composés	Surface (%)		
700	800	900		700	800	900
1	1	1	Benzène	30.95	58.06	71.95
2	2		Toluène	14.87	6.83	
3			O-Xylène	1.86		
4	3		Styrène	4.46	1.65	
5			Phénol	5.69		
6			3-Hydroxyphénylacétylène	2.75		
7	4	2	3-Methylphenylacétylène	5.00	4.05	0.26
8			2-methyl Phénol,	3		
9	5	3	Naphtalène	14.57	25.26	24.17
10			2-methyl-Naphtalène	4.39		
11			Biphényle	0.84		
12			Acénaphène	1.13		
13	6	4	Biphenylène	3.54	2.11	2.13
14	7	5	Fluorène	1.62	0.56	0.14
15	8	6	Phénanthrène	3.50	1.09	1
16	9	7	Fluoranthène	1.83	0.39	0.35

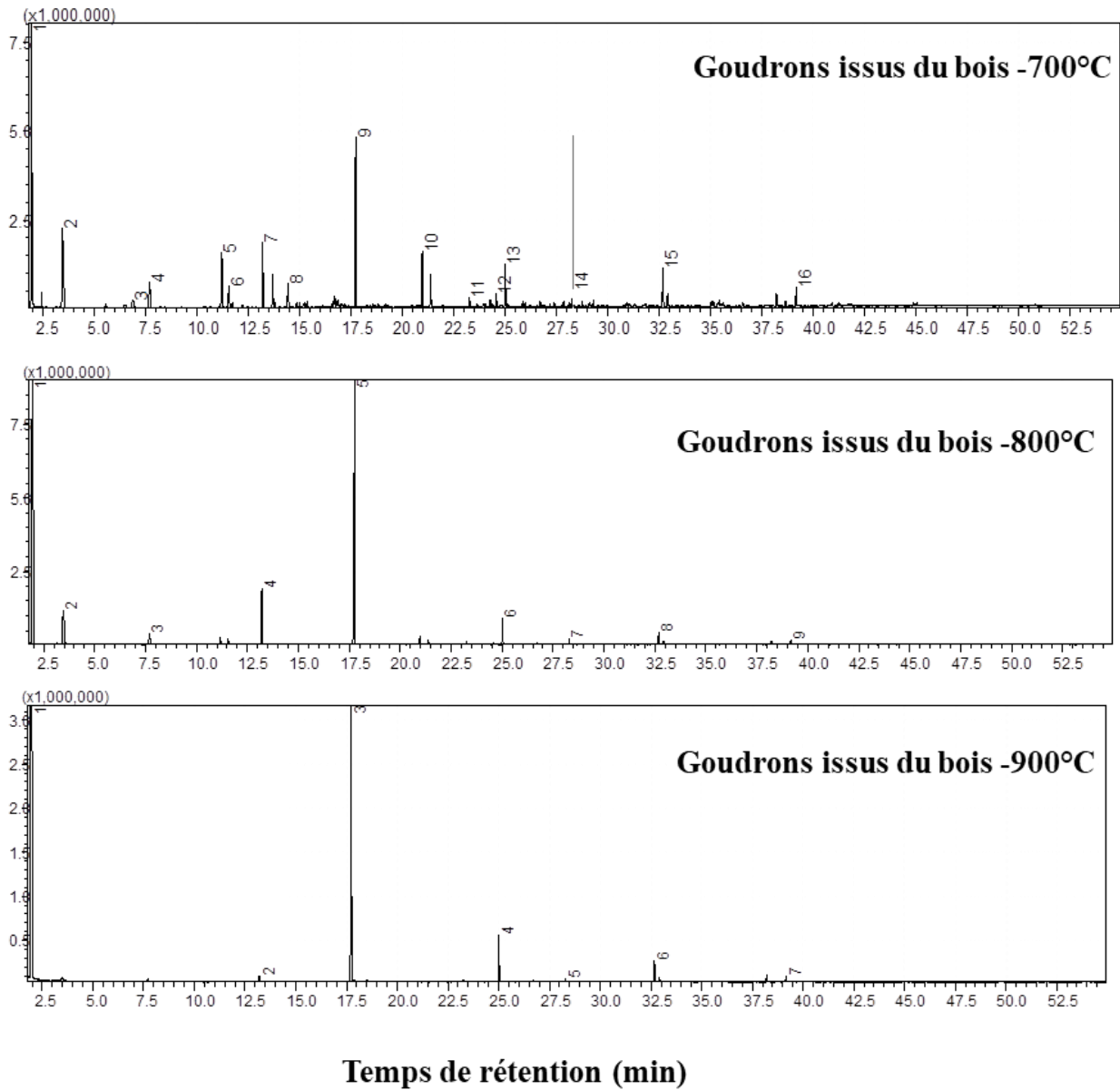


Figure 39 : Chromatogramme GC/MS des goudrons après pyrolyse bois entre 700°C et 900°C