



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité : PHYSIQUE ENERGETIQUE ET MATERIAUX

Présentée par

FARADJI née KHERBOUCHE Djamila

**Contribution à la valorisation énergétique de la
biomasse**

Soutenue le 11 Juillet 2011 devant le jury composé de :

Président : Prof. BENMOUNA Mustapha, U.Tlemcen

Directeur de thèse : Prof. BENYOUCEF Boumédiène, U.Tlemcen

Examineurs :

- CHABANE-SARI Nesr-Eddine, Prof. U.Tlemcen
- BELHAMEL Maïouf, DR. CDER-Alger
- MERZOUK née KASBADJI Nachida, DR. CDER-Alger
- HAMIDAT Abderrahmane, DR CDER Alger



Dédicace

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu achever ce modeste travail que je

dédie :

♥ *A mes chères parents et a mes beaux parents dont l'aide et les encouragements permanents m'ont permis de poursuivre mes études dans les meilleures conditions. Je les remercie infiniment pour tout. En souhaitant que dieu leurs accorde longue vie et très bonne santé.*

♥ *A Mon très cher mari sans lui je ne pourrais jamais y arriver*

♥ *A ma petite fille **Nour El Houda***

♥ *A mes frères*

♥ *A mes sœurs*

♥ *A mes beaux frères et mes belles sœurs*

♥ *A ma grande famille. En particulier ma grande mère*

♥ *A tout mes nièces et mes neveux*

♥ *A toutes mes amies*

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé à «l'Unité de Recherche de Matériaux et des Energies Renouvelables» (URMER) de l'université Abou-bakr Belkaid Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur B.BENYOUCEF, professeur à l'université de Tlemcen et directeur de l'URMER, pour avoir dirigé cette thèse, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je suis particulièrement honoré que Monsieur BENMOUNA Mustapha Professeur à l'université de Tlemcen, ait accepté de participer et de présider ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Maïouf BELHAMEL directeur du CDER pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur N.A.CHABANE SARI Professeur à l'université de Tlemcen, qui s'est intéressé à mon travail et m'a fait l'honneur d'être membre du jury.

J'exprime toute ma gratitude à Madame MERZOUK née KASBADJI Nachida Directeur de Recherche au CDER –Alger ; ; qui s'est intéressé à mon travail et m'a fait l'honneur d'être membre du jury

Que Monsieur HAMIDAT Abderrahman, (Directeur de Recherche au CDER – Alger), trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en voulant bien accepter membre du jury

J'exprime toute ma sincère et profonde reconnaissance à Monsieur BOUSAID Abdelhak Maître de Conférence A, de l'université de Tlemcen; Je ne sais comment le remercier pour son aide efficace, ses qualités scientifiques, sa disponibilité sans limite et de ses grandes qualités humaines.

Je tiens également remercier Monsieur Houcine ABBDOUNI (université de Boumerdès) pour le suivi de mes travaux, pour sa disponibilité ainsi que pour ses conseils éclairés en modélisation. Je le remercie aussi pour la relecture attentive de cette thèse.

Je remercie aussi mes collègues à l'Unité de Recherche de Matériaux et des Energies Renouvelables de l'université de Tlemcen.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: VALORISATION ENERGETIQUE DE LA BIOMASSE	3
I.1 introduction	3
I.2. La biomasse	4
<i>I.2.1 Les poussant pour l'utilisation de la biomasse</i>	<i>5</i>
<i>I.2.2 Types de biomasse</i>	<i>6</i>
<i>I.2.3 Disponibilité et ressources.....</i>	<i>6</i>
<i>I.2.4 Propriétés de la biomasse.....</i>	<i>7</i>
I.3. les différents voies de valorisation énergétique de la biomasse	12
I.3.1. Les conversions thermo-chimiques de la biomasse	12
<i>La combustion directe.....</i>	<i>13</i>
• <i>Les étapes de combustion :</i>	<i>14</i>
• <i>Les émissions de polluants atmosphériques liés à la combustion.....</i>	<i>14</i>
➤ <i>La Pyrolyse.....</i>	<i>15</i>
➤ <i>La gazéification.....</i>	<i>16</i>
<i>Les réactions chimiques de la gazéification</i>	<i>16</i>
• <i>La séparation des particules ou poussières</i>	<i>21</i>
• <i>Élimination des goudrons</i>	<i>21</i>
<i>Avantages de la gazéification</i>	<i>22</i>
I.3.2 Les conversions biochimiques de la biomasse	23
<i>La fermentation alcoolique.....</i>	<i>23</i>
➤ <i>la fermentation méthanique</i>	<i>24</i>
<i>Étapes microbiologiques et biochimiques de la méthanisation.....</i>	<i>25</i>
<i>Les paramètres et les conditions de la méthanisation.....</i>	<i>27</i>
• <i>Les paramètres physico-chimiques de la fermentation.....</i>	<i>27</i>
➤ <i>La température.....</i>	<i>28</i>
<i>Les enjeux de la méthanisation</i>	<i>32</i>
<i>Biogaz.....</i>	<i>34</i>
<i>I.4. Conclusion.....</i>	<i>35</i>
I.5. Références bibliographie I:	37

SOMMAIRE

CHAPITRE II: LA PYROLYSE DE BIOMASSE	41
II.1. PYROLYSE	41
II.2. TYPE DE PYROLYSE.....	41
<i>II.2.1 la pyrolyse classique ou lente :.....</i>	<i>41</i>
<i>II.2.2 la pyrolyse rapide :.....</i>	<i>42</i>
II.3 PRODUITS ISSUS DE PYROLYSE RAPIDE	44
<i>II.3.1 charbon :.....</i>	<i>44</i>
<i>II.3.1.1. Définition et historique</i>	<i>44</i>
<i>II.3.1.2. Influence des conditions opératoires sur le charbon</i>	<i>45</i>
<i>II.3.1.3. Pouvoir calorifique.....</i>	<i>46</i>
<i>II.3.2 l'huiles de pyrolyse.....</i>	<i>46</i>
<i>II.3.2.1. Caractérisation des huiles de pyrolyse</i>	<i>46</i>
<i>II.3.2.2. Applications pour les huiles de pyrolyse</i>	<i>48</i>
<i>II.3.3 Gaz de pyrolyse.....</i>	<i>50</i>
<i>II.3.4. Les avantages de pyrolyse rapide (flash).....</i>	<i>50</i>
II .4 HYDROGENE.....	51
<i>II.4.1. Historique.....</i>	<i>51</i>
<i>II.4.2. Définition et propriétés</i>	<i>53</i>
<i>II.4.3. Différents voies de productions.....</i>	<i>53</i>
✓ <i>Les technologies thermochimiques de production</i>	<i>53</i>
<i>Le vaporeformage du gaz naturel</i>	<i>54</i>
<i>L'oxydation partielle</i>	<i>55</i>
<i>Le reformage autotherme</i>	<i>55</i>
<i>La gazéification du charbon</i>	<i>55</i>
<i>La gazéification et la pyrolyse de la biomasse[22]</i>	<i>56</i>
<i>Le procédé photobiologique</i>	<i>58</i>
<i>La photoélectrolyse</i>	<i>59</i>
<i>II.4.4. Stockage de l'hydrogène.....</i>	<i>60</i>
<i>II.4.5. Domaines d'applications</i>	<i>64</i>
<i>Les piles à combustible</i>	<i>64</i>
II.5. CONCLUSION.....	67
II.6. Références bibliographiques II:	68
CHAPITRE III: MODELISATION DE LA PYROLYSE DE BIOMASSE.....	71
III.1. Introduction	71

SOMMAIRE

III.2. Schématisation de la pyrolyse.....	72
III.3. Modèles cinétiques de la pyrolyse de biomasse.....	73
III.4. Modèle à deux espèces	79
III.5. Conclusion:.....	80
III.6. References Bibliographie III.....	81
CHAPITRE IV: PRODUCTION D’HYDROGENE A PARTIR DE LA PYROLYSE DE BIOMASSE	
.....83	
IV.1. Introduction.....	83
IV.2. Résultats et discussions :	84
<i>IV.2.1. influence de température</i>	85
a) Produits de pyrolyse :	85
b) Composition du gaz de pyrolyse	87
<i>IV.2.2. influence de type de biomasse</i>	90
a) Produits de pyrolyse	90
b) Composition du gaz de pyrolyse	92
<i>IV.2. 3. Influence des catalyseurs</i>	94
IV.3. Conclusion	95
IV.4. References Bibliographie IV	97
CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS / PERSPECTIVES.....	99
V.1. Introduction	99
V.2. Modélisation à deux espèces :.....	99
<i>V.2.1. Influence de la température</i>	100
<i>V.2.2. Influence de temps de séjours</i>	105
<i>V.2.3. Relation entre la température et le temps de séjours</i>	106
V.3. modélisation en trois espèces	108
<i>V.3.1. influence de température et du temps</i>	<u>110</u>
<i>V.3.2. influence de temps de séjours</i>	112
V.4 . Conclusion.....	115
V.5. Références bibliographie V :	118
CONCLUSION GENERALE.....	119

INTRODUCTION GENERALE

La raréfaction et le renchérissement à venir des hydrocarbures fossiles, associés à une réglementation de plus en plus restrictive sur les émissions de gaz à effet de serre (GES) appellent un effort de recherche important dans le domaine des nouveaux carburants. L'utilisation de la biomasse, ressource renouvelable et de bilan pratiquement neutre du point de vue des GES sur son cycle, en est une des voies les plus prometteuses.

Les réserves mondiales en ressources énergétiques non renouvelables (pétrole, charbon, gaz, uranium) diminuent inéluctablement et rapidement. Au rythme actuel de notre consommation, les réserves prouvées de pétrole correspondraient selon l'AIEA, à une cinquantaine d'années de production, à un peu plus de 60 ans pour le gaz naturel, à plus de deux siècles pour le charbon, et à une centaine d'années pour l'uranium. De plus, elles sont inégalement réparties sur la planète et se concentrent principalement dans des zones géopolitiques perturbées.

Il est par exemple possible de convertir par voie thermo-chimique des matières premières végétales (paille, plantes, herbacées ; déchets...) en un gaz de synthèse.

La pyrolyse est une décomposition thermique de la biomasse en gaz, charbon et goudron.

Le gaz obtenu renferme une proportion importante d'hydrogène, qui est un vecteur énergétique très intéressant puisque il peut-être utilisé directement comme carburant ou dans les piles à combustibles après purification.

Une synthèse est mise en œuvre pour déduire les facteurs (température, type de biomasse et catalyseurs) qui optimisent la production de l'hydrogène en se basant sur de nombreux travaux expérimentaux dans la pyrolyse de biomasse. Suivie par une modélisation en deux et trois espèces; elle nous permet aussi d'optimiser la production du gaz de pyrolyse qui est un gaz riche en hydrogène donc optimiser la production de l'hydrogène.

Le manuscrit de thèse comporte cinq chapitres.

Le premier concerne quelques généralités sur les énergies renouvelables spécialement l'énergie de biomasse. Nous présentons aussi les compositions de biomasse :

- La teneur en humidité (intrinsèque et extrinsèque)
- Les propriétés thermiques
- Pouvoir calorifique
- composition

INTRODUCTION GENERALE

Ces propriétés nous permettent de choisir le mode de conversion qui convient. La biomasse sèche sera orientée directement vers les conversions thermochimiques (combustion ; pyrolyse et gazéification) et la biomasse humide sera orienté vers les conversions biochimiques qui sont la fermentation alcoolique et la méthanisation.

Dans le second chapitre de cette thèse, nous abordons l'étude de la pyrolyse pour les deux types de pyrolyse lente et rapide. Nous nous intéressons plus particulièrement à la pyrolyse rapide car elle favorise la production du gaz au profit des autres composants (charbon et goudron) obtenu par la pyrolyse. Un rappel concernant les différentes voies de production d'hydrogène ainsi que son mode de stockage est donné aussi dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous passons en revue les différents modèles utilisés dans l'étude de la pyrolyse de biomasse. Un état de l'art de modélisation de biomasse nous permettra de dégager un modèle adéquat qui sera sujet d'étude dans le dernier chapitre.

Le quatrième chapitre, présente une synthèse bibliographie de nombreux travaux expérimentaux de pyrolyse de biomasse, le but étant de situer les conditions optimum pour la production de l'hydrogène.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats obtenus à partir de la modélisation de la biomasse; nous utilisons pour cela deux Modèles:

- modèle en deux espèces : la biomasse se pyrolyse en donnant seulement un gaz et du charbon;
- modèle en trois espèces : la biomasse se dégrade en gaz charbon et goudron.

Dans chaque Modèle nous étudions l'influence de température, et du temps de séjour sur les fractions des produits obtenus ainsi que la quantité de biomasse dégradé (pyrolysée).

Nous terminons ce chapitre par une discussion des conditions optimum dans la production du gaz et par suite de l'hydrogène composant essentiellement étudié dans ce travail, les paramètres étudiés étant toujours la température, et le temps de séjour.

Enfin, une conclusion générale regroupe les résultats obtenus ainsi que les conditions optimums dégagées dans ce travail.

Chapitre I

VALORISATION ENERGETIQUE
DE LA BIOMASSE

certain gaz polluants, mais en bien moindre quantité que des carburants fossiles, tels que le charbon ou le fioul. Il existe autres modes de conversions de biomasse que nous allons présenter, ces conversions sont moins polluantes que la combustion.

I.2. LA BIOMASSE

La biomasse est la matière végétale dérivée de la photosynthèse, réaction entre le CO₂ dans l'air, l'eau et la lumière du soleil. Typiquement, la photosynthèse convertit moins de 1% de la lumière du soleil disponible[3]. Cette énergie est stockée dans les liaisons chimiques des végétaux.

Lorsque la biomasse est utilisée dans un processus de valorisation, (processus biologique, chimique ou thermique), nous extrayons l'énergie en oxydant les atomes de carbone pour produire du CO₂ et de l'eau. Le processus est cyclique, car le CO₂ est disponible pour produire la nouvelle biomasse. L'homme, pendant des milliers d'années, a exploité l'énergie stockée dans ces liaisons chimiques, comme carburant et comme aliment. Plus récemment, la biomasse fossilisée (charbon et pétrole) a été exploitée. Cependant, puisque la conversion de la biomasse en combustibles fossiles prend des millions d'années, nous ne considérons pas ces ressources comme renouvelables à l'échelle de l'humanité. Brûler des combustibles fossiles en utilisant de la biomasse « âgée » en relâchant du « nouveau CO₂ »; contribue à l'effet de serre et épuise une ressource non-renouvelable alors que brûler une « nouvelle » biomasse n'y contribue pas, parce que la croissance de nouvelles plantations assure que le CO₂ est absorbé par la nouvelle plante.

Au rayonnement solaire intercepté par la terre, différence entre le rayonnement incident et sa fraction réfléchi, s'ajoutent l'énergie géothermique et celle prise à la lune.

L'ensemble des termes sources s'élève ainsi à :

- **172500 TW** de rayonnement solaire incident
- **50000 TW** de rayonnement solaire réfléchi
- **30 TW** de géothermie et d'énergie prise à la lune

Il en résulte **122530 TW** de terme source à la surface de la Terre. Cette puissance est répartit comme suit :

- **41400 TW** sont absorbés par l'atmosphère
- **65400 TW** sont absorbés par les océans

- **15600 TW** sont absorbés par les glaces polaires et les continents émergés
- **130 TW** sont convertis en matière organique par photosynthèse
 - ❖ **75 TW** dans les océans
 - ❖ **55 TW** sur les terres émergées

Après de multiples échanges et transformations, toute cette énergie est finalement renvoyée dans l'espace sous forme de rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde, correspondant à la température superficielle de la Terre. Cet effet de serre est principalement dû à la présence dans l'atmosphère des gaz hétéro atomiques, dont les principaux sont H₂O et CO₂.

Le rendement énergétique de la photosynthèse est médiocre :

- ◆ 20 % des rayons incidents sont réfléchis
- ◆ 10 % traversent les parties vertes des végétaux
- ◆ 20 % sont réémis sous forme de rayonnement infrarouge
- ◆ 48 % sont perdus en fluorescence au cours de certaines réactions de la phase lumineuse
- ◆ 2 % au maximum de l'énergie incidente peut servir à la photosynthèse.

I.2.1 Les poussant pour l'utilisation de la biomasse

Depuis une dizaine d'années, il existe un regain d'intérêt pour l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie. Il y a plusieurs raisons à cette situation[4].

Premièrement, les développements technologiques concernant les procédés de conversion, la production de cultures, etc... permettent d'avoir des efficacités de conversion plus importantes à des coûts bien plus intéressants que par le passé. Par exemple, lorsque nous utilisons des résidus de biomasse comme carburant, le coût de l'électricité produite atteint un niveau concurrentiel par rapport au coût de l'électricité d'origine fossile.

Le deuxième stimulus est l'augmentation constante de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, responsable du réchauffement climatique est devenue une préoccupation mondiale, stimulant de manière générale les énergies renouvelables. Une fois produite par des moyens soutenable, la biomasse émet la même quantité de carbone pendant la conversion que la quantité nécessaire à la croissance des plantes, et ce sur une échelle de temps courte à l'échelle de l'humanité. L'utilisation de la biomasse ne contribue donc pas à une accumulation du CO₂ dans l'atmosphère.

Mais il existe encore d'autres incitants à l'utilisation de la biomasse. La biomasse est également une source d'énergie originaire, disponible dans la plupart des pays et son utilisation permet de diversifier l'approvisionnement en combustibles. Si l'agriculture intensive est remplacée par des cultures énergétiques moins intensives et contrôlées, d'autres avantages environnementaux vont apparaître, tels que une réduction de la lixiviation des engrais et de l'utilisation des pesticides.

I.2.2 Types de biomasse

Les chercheurs caractérisent les divers types de biomasses de différentes manières mais une méthode simple est de définir quatre types principaux, à savoir :

- ❖ plantes de type « bois »
- ❖ plantes herbacées
- ❖ plantes aquatiques
- ❖ engrais ou fumiers

La catégorie « plantes herbacées » peut encore être divisée en deux catégories: sèche et humide. Dès lors, les catégories « fumiers », « plantes aquatiques » et « herbacées humides » seront naturellement dirigées vers les procédés humides, tels que la fermentation, tandis que les catégories « herbacées sèches » et de type « bois » seront dirigées vers les procédés secs tels que gazéification, combustion et pyrolyse. En règle générale, le processus de valorisation humide sera choisi, lorsque les besoins en énergie de séchage pour le processus sec, seront trop importants par rapport à l'énergie contenue dans le produit sec.

I.2.3 Disponibilité et ressources

La disponibilité de la biomasse résiduelle (déchets agricoles) est très saisonnière et limitée à quelques mois dans l'année. Il est rare que plusieurs récoltes se succèdent sur les mêmes surfaces, dans la même année. Les sous produits agricoles doivent donc être récoltés, puis stockés. Dans certains cas, du fait des risques de développement et de prolifération de certains champignons ravageurs, ces produits ne peuvent être stockés et doivent être éliminés ou très rapidement. Cette situation peut donc conduire à une disponibilité de la matière première toute relative et en tout état de cause induire des coûts très élevés du au stockage.

Cette remarque qui concerne les déchets agricoles est également valable, dans une moindre mesure, pour les biomasses forestières dont la récolte est souvent limitée à certaines périodes de l'année du fait de la mauvaise portance des sols. Cependant leur disponibilité est bien

supérieure et les productivités à l'hectare ne dépendant pas des aléas climatiques comme le sont les cultures agricoles.

I.2.4 PROPRIETES DE LA BIOMASSE

Les propriétés de la biomasse déterminent le choix du processus de conversion et toutes les difficultés opérationnelles qui peuvent apparaître. Le choix de la source de biomasse est également dépendant de la forme de l'énergie demandée.

Les principales propriétés intéressantes sont :

- La teneur en humidité (intrinsèque et extrinsèque)
- Les propriétés thermiques
- Pouvoir calorifique
- composition
- Les proportions de carbone et de matières volatiles
- La teneur en cendres ou en résidus
- La teneur en métaux alcalins
- Le rapport cellulose/lignine

Pour les processus de conversion «secs», les premières propriétés sont importantes, alors que pour les processus «humides», la première et la dernière propriété sont essentielles.

➤ **LA TENEUR EN HUMIDITE**

La conversion thermique exige une biomasse à faible teneur en humidité (typiquement <50%), alors que la bioconversion peut utiliser de la biomasse à haute teneur en humidité.

Et bien que les technologies de conversion thermique peuvent employer de la biomasse à haute teneur en humidité, le bilan énergétique global du processus de conversion s'en trouve gravement affecté[5].

Cette humidité présente plusieurs inconvénients :

- Au-delà de 60 % Sur brut la combustibilité de la biomasse est quasi nulle et le séchage est indispensable[6]
- elle affecte négativement le rendement entrepris de toute transformation thermochimique
- elle augmente le coût de transport

Le séchage de la biomasse est une étape coûteuse, en terme à la fois d'investissement mais aussi de coût de fonctionnement[7].

Lors des réactions de conversion, au delà des aspects purement énergétique liés à la vaporisation, la présence d'eau dans le combustible présente deux inconvénients principaux: Limitation de transferts de chaleur dans le solide et présence de vapeur d'eau ou de condensats (selon le niveau de température dans la phase gazeuse) dans les produits obtenus. Ainsi, pyrolyse et gazéification nécessitent des humidités ne dépassent généralement pas 15% sur brut.

➤ **LES PROPRIETES THERMIQUES**

Au futur et à mesure que la température augmente dans le réacteur, le bois subit différentes transformations dont la première concerne l'évaporation de l'eau, suivie de la pyrolyse et l'oxydation. Ces différents étapes font intervenir des phénomènes de transferts de chaleur au sein du solide qui sont directement fonction de la conductivité thermique du matériau (exprimé en $W.m^{-1}.C^{-1}$)[8].

Le bois est connu pour être un mauvais conducteur de chaleur du fait de la forte porosité du matériau et du nombre peu élevé d'électrons libres susceptibles d'être délocalisés. De nombreux facteurs influencent la conductivité thermique du bois, les plus importants sont la direction du flux par rapport à l'orientation des fibres, la nature de l'essence, l'humidité, la densité et la structure du bois.

La conductivité du bois est fortement anisotrope et la conductivité dans le sens des fibres vaut environ 2,5 fois la conductivité dans le sens perpendiculaire[9].

La valeur moyenne dans le sens des fibres est d'environ $0,23 W m^{-1} K^{-1}$. Cependant, suivant le type d'essence utilisée la conductivité thermique du bois varie légèrement comme l'illustre le tableau I.1.

La conductivité thermique du bois dépend de l'humidité (Maclean). De nombreuses études ont été menées afin de proposer des relations empiriques entre ces deux paramètres. Dans tous les cas, la conductivité thermique du bois augmente avec la teneur en eau. D'autre part, pour une même teneur en eau, la conductivité thermique augmente avec la masse volumique.

Et enfin les transferts de chaleur au sein du bois sont fonction de la taille des morceaux présents dans le foyer. Plus les échantillons sont volumineux et plus lents vont être les transferts de chaleur dans le matériau.

BOIS	Conductivité thermique (W/m.C)
Feuillus lourds	0.290
Feuillus mi-lourds (chêne, hêtre dur, frêne...)	0.230
Feuillus légers (bouleau, chêne, érable ; hêtre tendre..)	0.150
Résineux mi_lourds (pin sylvestre, pin maritime..)	0.150
Résineux légers (spin ; épicéa...)	0.120
Feuillus très légers (sapin, épicéa...)	0.120
Balsa	0.054

TABLEAU I. 1 CONDUCTIVITE THERMIQUE LONGITUDINALE DU BOIS [10]

➤ LE POUVOIR CALORIFIQUE

Le pouvoir calorifique (**PC**) d'un matériau est l'expression du contenu énergétique du matériau ou encore la quantité de chaleur libérée lors de la combustion dans l'air de ce matériau.

Le **PC** est habituellement mesuré en terme d'énergie par unité de masse ou de volume, soit MJ/kg pour des solides, MJ/l pour des liquides ou MJ/Nm³ pour des gaz[11]. Le **PC** d'un combustible peut être exprimé de deux manières le **PC** brut ou pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

Le PCS est l'énergie libérée lorsque l'on brûle la biomasse dans l'air en ce compris la chaleur latente contenue dans la vapeur d'eau, il représente donc la quantité maximum d'énergie potentiellement récupérable d'une source de biomasse. La quantité réelle d'énergie récupérée changera avec la technologie de conversion, tout comme la forme de cette énergie (par exemple gaz combustible, huile, fumée, etc.). En pratique, la chaleur latente de la vapeur d'eau ne peut être récupérée, par conséquent, c'est le pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui devient la valeur pertinente à utiliser lorsque l'on parle de pouvoir calorifique[12].

La valeur du PCI se détermine dans une bombe calorimétrique qui mesure la quantité de chaleur libérée par une quantité précise de matière. On peut aussi le déterminer d'après la composition chimique du combustible (C, H, O), selon la formule suivante :

$$\text{PCI} = 34,03 \text{ C} + 121,64 \text{ H} - 12,54 \text{ O} \text{ [MJ/kg]} \text{ [13]}$$

Nous verrons plus loin, l'influence de l'humidité et de la teneur en cendres sur le PCI.

➤ LA COMPOSITION

La biomasse est principalement composée de carbone (C), d'oxygène (O), d'hydrogène (H) mais également d'azote (N) et de matières minérales (MM) appelée cendres. Si la composition en C, H, O, N est assez constante entre les biomasses, par contre, le pourcentage et la nature des cendres peut varier dans les grandes proportions comme le montrent le tableau I.2 ci dessous. Les sous produits agricoles et herbacés ont plutôt un taux de cendres élevé par rapport au bois.

Composition en % de massique		C	H	O	N	MM
Feuillus	Moyen	51.0	6.07	42.5	0.37	25
	écart	4	7	6	116	175
Résineux	Moyen	50.8	60.6	42.7	0.36	23
	écart	4	7	5	112	174
pailles	Moyen	48.9	5.97	43.9	0.82	73
	écart	4	8	6	69	67
Balle de riz	Moyen	48.2	6.48	45.1	1.19	15.8
	écart	4	12	8	90	104
Bagasse	Moyen	53.1	6.03	38.7	125	93
	écart	13	7	17	112	126
Tige de coton	Moyen	49.5	5.8	43.8	1.17	8.5
	écart	6	8	8	37	69

TABLEAU I. 2. COMPOSITION DE QUELQUES BIOMASSES VEGETALES [9]

En ce qui concerne les principaux constituants organiques de la biomasse: cellulose, lignine et hémicellulose dont la proportion peut être extrêmement variable en fonction de l'espèce végétale, de l'âge et des conditions de croissance, seul la lignine pose quelques problèmes lors la réaction de convection thermochimique. En effet, composé le plus stable thermiquement (même si sa décomposition thermique démarre plutôt que la cellulose) la lignine est l'origine des fractions les plus lourdes dans les huiles pyrolyse et des goudrons qui polluent les gaz de gazéification.

➤ **TENEUR EN CENDRES ET RESIDUS**

La décomposition d'un combustible biomasse par un processus thermochimique ou un processus biologique, produit un résidu solide. Lorsqu'il est produit par la combustion à l'air, ce résidu s'appelle «cendre» et est utilisé comme paramètre de référence pour les combustibles solides et liquides.

La teneur en cendres a une très grande influence sur la manutention de la biomasse ainsi que sur les coûts opérationnels d'un processus de conversion.

L'influence de la teneur en cendres (matières minérales) et de l'humidité sur le PCI d'un combustible n'est pas négligeable.

➤ **LA TENEUR EN METAUX ALCALINS**

La teneur en métaux alcalins (Na, K, Mg, P, Ca) est particulièrement importante, tous les processus thermochimiques[14]. La réaction des métaux alcalins avec la silice contenue dans les cendres produit une phase liquide collante, qui peut mener aux colmatages des voies d'air de l'installation[15]. Il convient de noter que même si la teneur intrinsèque en silice d'une source de biomasse peut être basse, la contamination par le sol lors de la récolte peut augmenter fortement ce contenu, et provoquer alors des problèmes opérationnels [16, 17].

➤ **Le rapport de cellulose/lignine**

La biomasse contient, principalement, des quantités variables de cellulose, le tableau I.3 donne les compositions de cellulose/hémicellulose/lignine pour différents d'hémicellulose et de lignine. Les espèces de type «bois» se caractérisent par une croissance lente et se composent de fibres étroitement liées, donnant une surface externe dure, alors que les plantes herbacées sont habituellement vivaces, avec les fibres plus lâchement liées, indiquant une proportion inférieure de lignine, qui lie ensemble les fibres cellulosiques. Ces paramètres sont surtout importants pour les processus de conversion biochimiques [ANGLAIS]. La

biodégradabilité de la cellulose est plus grande que celle de la lignine, par conséquent la conversion du carbone présent sous forme de cellulose sera plus importante que pour des plantes avec une proportion plus élevée de lignine.

Biomasse	Lignine (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)
Bois tendre	27 - 25	35 - 40	25 - 30
Bois dur	20 - 25	45 - 50	20 - 25
Pailles du blé	15 - 20	33 - 40	20 - 25
Switchgrass	5 - 20	30 - 50	10 - 40

TABLEAU I. 3 : RAPPORT CELLULOSE/LIGNINE CONTENUE DANS DIVERS TYPES DE BIOMASSE [18]

I.3. LES DIFFERENTS VOIS DE VALORISATION ENERGETIQUE DE LA BIOMASSE

I.3.1. LES CONVERSIONS THERMOCHIMIQUES DE LA BIOMASSE

La transformation thermochimique assure aujourd'hui probablement plus de 95% de la valorisation énergétique de la biomasse[19].

La nature même des constituants de la biomasse va induire de façon privilégiée, mais non exclusive, certaines filières de valorisation énergétique. Les trois principales conversions thermochimiques de la biomasse couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse, et à la gazéification[20].

Ces trois voies sont rassemblées sous le terme de conversion thermochimique, qui fait référence à un ensemble de processus intervenant sous l'action de la chaleur et produisant des changements de nature chimique des composés constituant les produits d'origine.

Le **tableau I.4** précise pour chaque transformation les conditions en température et atmosphère ainsi que les produits obtenus. Seule la pyrolyse et la gazéification sont étudiées dans ce chapitre.

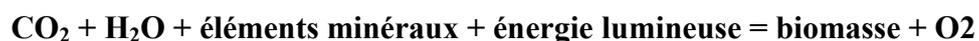
Transformations thermochimiques	Température	Atmosphère	Produits
Pyrolyse	< 700°C	Inerte (absence de O ₂)	Solide carboné (charbon) + liquide (goudrons) +gaz
Gazéification	>800°C	Gaz réactif air, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, etc..	Essentiellement mélange gazeux H ₂ , CO, CO ₂ et CH ₄
Combustion	>900°C	O ₂ (air)	CO ₂ +H ₂ O

TABEAU I. 4: TABLEAU RECAPITULATIF DES CONDITIONS OPERATOIRES DES DIFFERENTES TRANSFORMATIONS THERMOCHIMIQUES [21]

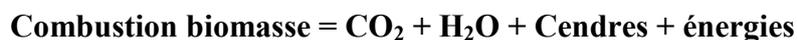
➤ **LA COMBUSTION DIRECTE**

Pour que la combustion soit possible, il faut réunir en même temps une matière combustible, un corps comburant (oxygène, air...) qui, se combinant, produit la combustion et une énergie pour le démarrage de la réaction chimique de combustion. La conversion thermochimique est adaptée aux caractéristiques du bois. Elle permet de valoriser tous les composants du bois et utilise une matière première sèche.

La production photosynthétique est décrite sommairement par l'équation suivante :



Les utilisations de la biomasse comme combustible s'inscrivent dans le cycle naturel du carbone :



Au cours de la combustion directe, le bois est décomposé par la chaleur dans le foyer en gaz et en charbon de bois. Le contact avec l'air comburant provoque l'oxydation des gaz chauds et la gazéification du charbon de bois en gaz combustibles. Environ 80 à 90% du poids du bois est transformé en gaz durant cette phase [7].

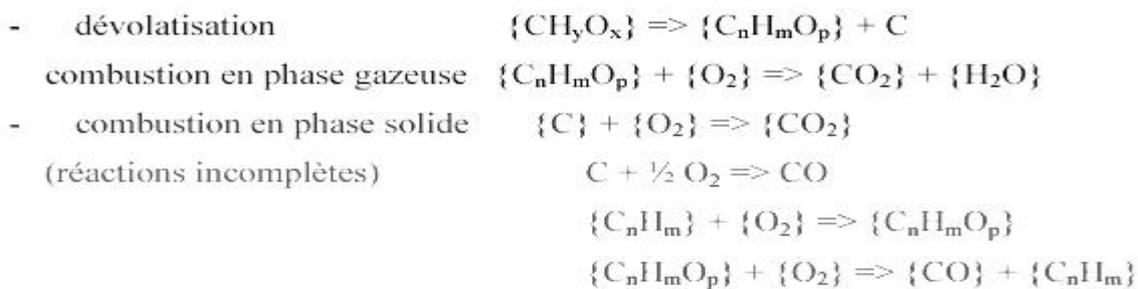
Les gaz combustibles issus du bois sont les suivants : monoxyde de carbone (CO), hydrogène (H₂) et hydrocarbures (C_mH_n). Ces gaz doivent être brûlés dans la chambre de combustion,

sans quoi ils polluent l'atmosphère. Le but de la combustion est donc de convertir totalement l'énergie chimique du bois en chaleur, par oxydation.

LES ETAPES DE COMBUSTION :

La combustion du bois se divise en différentes étapes relevant de divers processus chimiques et physiques. La combustion des matières solides comprend des réactions hétérogènes: la gazéification de la matière solide, et des réactions homogènes : la phase d'oxydation

Les équations correspondantes :



LES EMISSIONS DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES LIES A LA COMBUSTION

L'utilisation de combustible fossile provoque un accroissement de la concentration du dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère. Par contre la combustion du bois garantit des rejets dans l'atmosphère avec moins de polluants que la plupart des combustibles fossiles.

Lors de la combustion du bois, nous distinguons deux types de pollutions produites: les émissions polluantes globalement au niveau planétaire (gaz à effet de serre) et les émissions polluantes au niveau local (poussières). La combustion du bois émet peu de l'oxyde de soufre (SO₂) par rapport aux énergies fossiles comme le fuel et le charbon, elle en émet toutefois plus que le gaz naturel. (Cf. Tableau I.5). D'autres produits sont malheureusement formés lors de la combustion, qui ont un impact direct sur la qualité de l'air et peuvent présenter un caractère de toxicité immédiate ou induire à long terme l'apparition de composés secondaires toxiques ou nuisibles à l'environnement dont ils constituent une charge polluante. Pour la combustion, il s'agit principalement: du monoxyde de carbone CO. Les appareils modernes de chauffage au bois permettent une combustion complète avec de faibles émissions de

polluants grâce à une température de combustion élevée, un temps de séjour élevé dans la zone chaude, un bon mélange entre les gaz combustibles produits lors de la pyrolyse et l'air comburant, un excès d'air faible.

	SO2	NOx	CxHy	CO	CO2	
Chaudière Fioul	140	40	10	50	78000	5
Chaudière Gaz Naturel	0	40	5	50	52000	0
Chaudière Charbon	340	70	10	4500	104000	60
Chaudière à bois bûches traditionnelle	10	50	1000	6000	0	70
Chaudière à bois bûche moderne	10	42	9	366	0	14
Chaudière à bois déchiqueté	10	45	2	16	0	4

TABLEAU I. 5: EMISSIONS DE CO, NO2 ET SO2 LORS DE PRODUCTION DE CHALEUR EN KG/TJ (OU MG/MJ) [22]

Les poussières ont un impact localement sur l'environnement, mais depuis quelques années des progrès techniques ont été fait pour améliorer la combustion et traiter les fumées au niveau de l'habitat individuel et collectif (traitement des fumées avec séparateur cyclonique, séparateur à manche ou électro-filtre, combustion étagée, ...).

SO2 : Dioxyde de soufre,

NOx : Oxydes d'azote,

CxHy : composés organiques volatiles,

CO : Monoxyde de carbone,

CO2 : Dioxyde de carbone.

➤ LA PYROLYSE

Prise dans son sens étymologique de pyro (feu) et lyse (coupure), la pyrolyse est le processus primaire de décomposition thermique de la biomasse. Cette réaction produit des gaz permanents. Des vapeurs condensables et un solide en proportion variable selon les conditions

opératoires et qui peuvent être valorisés à différents niveaux. Par extension, elle recouvre les procédés de valorisation thermique de la biomasse en l'absence d'oxygène. (voir chapitre II)

➤ *LA GAZEIFICATION*

D'un point de vue technique, la gazéification permet de transformer des combustibles solides hétérogènes en un combustible gazeux homogène et facilement utilisable. Il convient de signaler que la gazéification est une technologie simple et largement éprouvée notamment à partir du charbon[23]. Les perspectives ouvertes alors sont l'utilisation de technologies de production d'électricité à fort rendement à la fois pour de petites et moyennes puissances (moteurs thermiques) ou de grandes puissances (turbine à gaz) à partir de la biomasse.

La réaction globale étant fort complexe, il nous semble important d'en préciser les mécanismes de façon un peu plus fondamentale, cette approche permet de comprendre où se situent les obstacles qui se développeraient dans le domaine de la biomasse énergie.

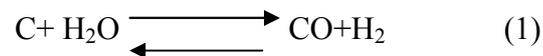
LES REACTIONS CHIMIQUES DE LA GAZEIFICATION

La gazéification consiste en une transformation thermique d'un solide combustible- (charbon, tourbe, bois...) en présence d'un composé gazeux (O_2 , air, CO_2 , vapeur d'eau...). Le but de cette transformation est généralement de convertir le solide en vue de l'obtention d'un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de la pyrolyse, opération thermique s'effectuant en l'absence de gaz réagissant avec le solide suivie d'une oxydation partielle des produits de pyrolyse en présence d'oxygène ou d'air à une température de 600 à 1000°C. Nous obtenons un gaz contenant du CO , CO_2 , et du H_2 , ..., ainsi que des cendres. Le gaz généré est un combustible qui peut alors être utilisé dans des chaudières ou bien épuré et utilisé dans des turbines à chambre de combustion.

Cette transformation met en jeu un ensemble de mécanismes thermochimiques, **pyrolyse, oxydation et réduction**, fortement couplés, qui conditionnent le fonctionnement d'un procédé de gazéification et dont l'optimisation impose des contraintes technologiques dont certaines ne sont que partiellement levées à ce jour.

La gazéification, d'un point de vue purement scientifique, se décrit comme une réaction hétérogène. C'est à dire une réaction de surface entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau (H_2O) ou du dioxyde de carbone (CO_2). Ces deux réactions, (1) et (2), se produisent au niveau de la surface réactive de la particule, surface qui varie entre la surface extérieure de la particule et la surface totale des pores de la particule

(surface spécifique) en fonction des propriétés de diffusion au coeur du solide et des cinétiques chimiques.



Ces réactions sont lentes, comparées à l'oxydation (avec oxygène) lors de la combustion. Elle est environ 50 fois plus lente pour une gazéification à la vapeur d'eau et 100 à 150 fois plus lente si l'on considère le dioxyde de carbone comme gaz réactant. [8]

Lorsque l'air ou l'oxygène est utilisé pour la gazéification, les réactions d'oxydation (3) ou d'oxydation partielle (4) qui ont lieu, fournissent l'énergie nécessaire aux réactions suivantes.



Le taux de conversion du carbone solide en gaz et la composition de ces derniers sont déterminés par

- les constantes d'équilibre des diverses réactions mises en oeuvre (une dizaine)
- les vitesses de ces réactions
- la composition du mélange oxygène/vapeur des réactions

Sur le plan industriel, lorsque nous parlons de gazéification, l'objectif est donc de favoriser ces deux réactions (1) et (2), qui vont produire le gaz combustible. Pour ce faire, il faudra préalablement ou simultanément générer les éléments nécessaires à ces deux réactions, à savoir : le charbon très concentré en carbone, les réactants CO_2 et H_2O ainsi qu'une quantité importante d'énergie le plus souvent par oxydation d'une fraction du carbone. Dans les procédés ces trois composantes sont produites par :

-les réactions de pyrolyse qui permettent la production, très rapidement, de composés hydrocarbonés gazeux, dès l'échauffement du combustible dans le réacteur.

-les réactions d'oxydation, homogène (phase gaz) et hétérogène (phase solide) plus ou moins complète et qui interviennent en présence d'oxygène comme classiquement en combustion.

La gazéification est globalement une combustion incomplète ; voir figure I.2.

LES PRINCIPALES REACTIONS

La **pyrolyse**, réaction légèrement endothermique, produit des gaz et une matrice solide résiduelle, concentrée en carbone, appelé charbon. La cinétique de pyrolyse, la répartition gaz/solide formée ainsi que les compositions chimiques des produits résultants dépendant de nombreux paramètres, mais la température, la vitesse de montée en température la granulométrie et la nature du combustible sont toutefois les grandeurs les plus influentes. Cette décomposition joue un rôle particulièrement important dans les procédés car elle conditionne :

- Le charbon, sa concentration en carbone, sa surface spécifique et plus généralement sa réactivité en particulier vis à vis de la gazéification ultérieure avec H_2O ou CO_2
- Les gaz (ou matières volatiles), qui selon le combustible initial peuvent représenter de 0 à 80 % de la masse totale. Il est possible de les décomposer en deux types :
 - ❖ Les gaz non-condensables, composés majoritairement d'un mélange de gaz combustibles (CO et hydrocarbures) et de dioxyde de carbone.
 - ❖ Les goudrons (matières volatiles condensables), composés de masses moléculaires plus ou moins élevées et à caractères aromatiques, ils sont liquides jusqu'à des températures relativement élevées (400-500 °C)

Ces goudrons, formés pendant cette étape de pyrolyse, nécessitent une attention particulière puisqu'ils sont généralement non complètement oxydés et qu'une partie d'entre eux après des recombinaisons plus ou moins importantes se retrouvent dans les gaz et perturbent leur utilisation.

L'oxydation homogène entre les matières volatiles et l'oxygène de l'air va permettre de produire de l'énergie d'une part, et la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone nécessaire à la gazéification d'autre part. Il convient également de préciser que la vapeur d'eau provient aussi de l'humidité initiale de la biomasse brute. Les cinétiques d'oxydation homogène pour les hydrocarbures. L'hydrogène et le monoxyde de carbone sont très rapides (quelques dixièmes de secondes) et bien connues.

L'oxydation hétérogène du charbon permet d'apporter un complément énergétique aux procédés, dans les cas où la part due aux oxydations homogènes s'avèreraient insuffisantes. Cette réaction doit toutefois être réduite au minimum, dans la mesure où elle consomme du

charbon qui n'est par conséquent, plus disponible pour la réaction de gazéification. De plus, la problématique des cendres décrite plus haut apparaît ici aussi comme une contrainte forte liée à cette réaction.

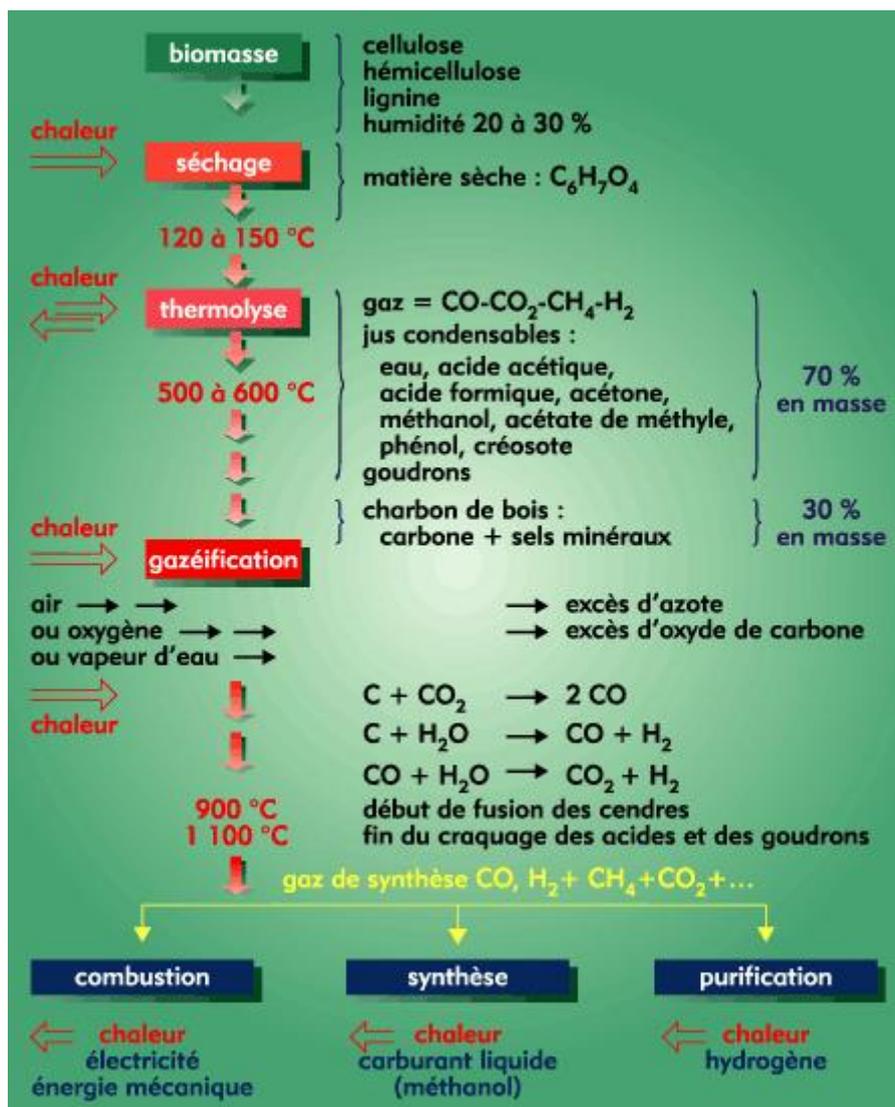


FIGURE I. 2 : RINCPALES REACTIONS INTERVENANT DANS LA GAZEIFICATION [10]

Les transferts thermiques et massiques : jouent un rôle très important dans la maîtrise de tels procédés et sont indissociables des réactions chimiques décrites ci-dessus. En particulier,

c'est la diffusion des gaz de pyrolyse, des fumées issues des oxydations ou encore de l'air, qui va permettre un bon mélange réactant/réactif nécessaire aux différentes réactions chimiques mises en jeu.

Dans ce contexte, les propriétés du solide (granulométrie, densité, porosité...), en contrôlant les phénomènes de transferts, jouent un rôle essentiel sur la conduite des procédés, que seule une conception de réacteur adaptée pourra optimiser.

Gazéification, pyrolyse, oxydations homogène et hétérogène sont donc quatre mécanismes essentiels qui conditionnent les procédés de gazéification[24]. Ces mécanismes thermochimiques, couplés aux phénomènes de transferts thermiques et massiques font de ces réacteurs un système complexe très réactif dont la compréhension et la maîtrise est aujourd'hui indispensable à l'émergence de nouveaux procédés adaptés à la gazéification de la biomasse.

NATURE DES GAZ PRODUITS

Lors de la gazéification, la partie organique du combustible est transformée principalement en monoxyde de carbone CO et en hydrogène H₂ et dans des proportions plus faibles en méthane CH₄. Selon le type de réacteur mais surtout de gaz de réaction la somme H₂+CO varie dans de fortes proportions et peut représenter jusqu'à 80% dans le cas de gaz de synthèse obtenus par gazéification à l'oxygène[25].

Ces gaz contiennent aussi divers gaz inertes: vapeur d'eau H₂O azote N₂ et dioxyde de carbone CO₂ (en proportion variable en fonction des procédés et de la matière première); ainsi que divers composés à l'état de traces. Dont les proportions sont directement liées à la nature du combustible HCl HF, NH₃ HCN métaux lourds volatils à basses températures, etc. Enfin, une part plus ou moins importante de composés hydrocarbonés, les goudrons résultant de la pyrolyse, peuvent être présents dans les gaz, en fonction du type de réacteurs utilisés et, une fois encore, de la qualité de la matière première.

LE TRAITEMENT DES GAZ

Les gaz de gazéification sont généralement chargés de nombreux éléments gênants (poussières, goudrons, alcalins, cendres, etc. ...) qu'il est nécessaire d'éliminer avant valorisation énergétique. La qualité des gaz, qui est la résultante de l'ensemble des réactions intermédiaires citées précédemment, va être dépendante de la conception même du réacteur de gazéification mais aussi de la matière première.

- **LA SEPARATION DES PARTICULES OU POUSSIÈRES**

Les particules proviennent pour la grande majorité de fines de charbon et pour une faible part de cendres. Leur concentration qui s'exprime en mg/Nm^3 dépend pour beaucoup de la nature de la matière première et du procédé de gazéification (lit fixe ou lit fluidisé). La concentration est comprise entre $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ et $100 \text{ g}/\text{Nm}^3$. Le dépolluage des gaz se fait de différentes façons.

La plus simple consiste à utiliser des dispositifs classiques (cyclones, filtres à marelle, laveurs,...) en sortie du réacteur afin de séparer la phase solide de la phase gazeuse.

La taille des particules et leur répartition granulométrique joue un rôle important dans, l'efficacité de filtration et de régénération après nettoyage.

- **ELIMINATION DES GOUDRONS**

Les goudrons contenus dans les gaz de gazéification sont encore non définis. La concentration en goudrons est fortement variable en fonction du procédé retenu, de la matière première, de la disposition des entrées de l'agent gazéifiant.

Plusieurs méthodes d'épuration des goudrons sont utilisées ou en cours de développement. Elles sont toutes basées sur les procédés suivants :

Le traitement thermique: Les goudrons sont décomposés à haute température ($>1000^\circ\text{C}$) par simple craquage. Cela signifie qu'une augmentation de la température de sortie des gaz en lit fluidisé peut permettre une certaine réduction du niveau de goudron mais aura des répercussions au niveau des rendements.

Le craquage catalytique: La décomposition des goudrons est réalisée par l'action simultanée de la température (800°C) et d'un catalyseur solide (dolomie en général). Les tests réalisés ont montré une très grande efficacité de cette solution avec des performances supérieures à 99%. La plupart des solutions adoptées situent le craquage catalytique dans un réacteur extérieur au réacteur principal de gazéification. Le catalyseur peut cependant être incorporé au lit (Varnamo), son efficacité est alors limitée. Le problème principal des catalyseurs réside dans leur coût. Les expériences industrielles de longues durées ne sont cependant pas encore suffisantes pour avoir le recul nécessaire.

Le lavage humide: De l'eau pulvérisée est mise en contact avec le gaz et assure la condensation des goudrons. Ces derniers sont récupérés dans les eaux de lavage en sortie de la chambre de lavage. Si ces solutions sont réputées éprouvées, les problèmes rencontrés, notamment sur les petites installations, montrent que l'efficacité de cette solution n'est pas

aussi évidente et que de nombreux problèmes subsistent. Ils sont en particulier dus à la présence d'aérosol dans les gaz. Les filtres électrostatiques seraient une excellente solution à ce problème (leur efficacité a été testée par le CIRAD sur des fumées de pyrolyse) mais leur coût de mise en œuvre limite leur application. La dernière étape est constituée d'une tour qui permet de réduire la vitesse des gaz et d'augmenter le temps de séjour des gaz pour rééquilibrer le système. La production d'eau polluée peut être importante et son traitement, obligatoire, occasionne un coût exagéré.

La condensation forcée: Le gaz traverse un échangeur convectif assurant la condensation des goudrons (sans contact direct) et la récupération d'énergie thermique. Ce procédé est en cours de tests par le *CIRAD* dans le cas d'un projet européen.

Les applications de la gazéification

Le gaz produit par gazéification de la biomasse est un mélange de CO, H₂, CH₄ et d'hydrocarbures lourds plus ou moins dilués avec de la vapeur d'eau et de l'azote. Son pouvoir calorifique (PCI) varie de 3,5 à 6 MJ/Nm³ selon le procédé et les agents de gazéification utilisés (air, oxygène, vapeur d'eau,...). Selon ses caractéristiques (PCI, composition,...) il peut être utilisé de façon fort différente. Ne seront retenues ci-après que les options relatives à la production d'électricité même si les applications thermiques sont assez largement éprouvées[26, 27].

- ✓ La combustion directe
- ✓ La combustion dans les moteurs
- ✓ Les turbines à gaz
- ✓ Les piles à combustible

AVANTAGES DE LA GAZEIFICATION

La technologie de gazéification offre l'opportunité d'utiliser les équipements modernes de production d'électricité tels que les turbines à gaz pour la cogénération de chaleur et d'électricité infiniment plus performantes que les solutions traditionnelles peu efficaces issue des cycles à vapeur. Ses principaux avantages peuvent être résumés ainsi

- Rendement électrique élevé avec les turbines à gaz et les moteurs, même sur de petites puissances Cette amélioration des rendements permet une augmentation de tailles des installations biomasse sans accroître le rayon d'approvisionnement ce qui à un impact significatif sur les coûts d'investissements et d'approvisionnement.

- ✓ diminution significative des coûts de réduction des émissions du fait des faibles volumes de gaz mis en jeu par rapport à la combustion. La gazéification est une technique d'autant plus intéressante que l'on attache un grand intérêt aux problèmes de pollution et d'environnement. En effet, au delà de l'aspect substitution, avec ces procédés il est possible de mieux contrôler les émissions.

I.3.2 LES CONVERSIONS BIOCHIMIQUES DE LA BIOMASSE

Après avoir étudié les conversions thermochimiques de biomasse qui représentent plus de 95% des valorisations énergétiques de biomasse, passons maintenant aux conversions biochimiques qui sont des processus naturel de décomposition par action des bactéries. Mais elles peuvent être contrôlées de façon à obtenir un combustible facilement exploitable. Deux filières de conversion biochimique de la biomasse sont particulièrement intéressantes:

- **La fermentation alcoolique**
- **La biométhanisation ou digestion anaérobie**

✓ LA FERMENTATION ALCOOLIQUE

Elle utilise des levures pour dégrader la matière organique par voie aérobie. Deux familles de biocarburants sont actuellement développées:

- les esters d'huiles végétales (ester de colza incorporé dans le gazole ou le fioul domestique, ester de tournesol actuellement testé pour être incorporé dans un premier temps au fioul)[28, 29];
- l'éthanol, produit à partir de blé et de betteraves, incorporable dans le supercarburant sans plomb sous forme d'Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE)[30].

La fermentation alcoolique ne concerne que certaines catégories de biomasses. Il s'agit principalement des sous produits à forte teneur en glucides, surtout les amidons et les sucres libres. Il est également possible d'utiliser certains résidus végétaux tels que les rafles de maïs ou encore les papiers-cartons. Le traitement de biomasses lignocellulosiques exige toutefois une opération de prétraitement destinée à éliminer la lignine, généralement par hydrolyse alcaline, ce qui conduit à des surcoûts importants [31, 32].

Le principe de la fermentation se décompose en trois opérations principales dans des installations de type industriel:

- **hydrolyse:** hydrolyse enzymatique par macération dans une solution contenant une ou plusieurs enzymes hydrolytiques. Nous travaillons à 50°C, parfois jusqu'à 80-90°C, en

milieu acide. Nous obtenons après neutralisation et filtration un sirop de sucre et des résidus.

- **fermentation:** le sirop est introduit dans le fermenteur puis inoculé à l'aide d'une culture de levures. Nous opérons classiquement à 30-40°C. Des recherches sont effectuées pour travailler avec des souches thermophiles et à hautes pressions afin de permettre une extraction continue de l'alcool produit.
- **distillation:** c'est l'opération classique de récupération de l'alcool éthylique produit par vaporisation. Il convient de noter qu'elle engendre un investissement de la même importance que celui du fermenteur. Finalement, nous obtenons d'une part de l'alcool éthylique, valorisable comme carburant de substitution ou comme produit de base pour l'industrie chimique. Les autres co-produits sont un effluent et un résidu solide.

La fermentation alcoolique est surtout développée pour traiter les résidus végétaux de l'industrie sucrière, notamment les mélasses qui contiennent encore 50% de glucides. C'est ainsi que nous estimons que 3,5 à 4 tonnes de mélasse peuvent permettre la production d'une tonne d'alcool éthylique.

Les applications sont celles couvertes par les moteurs classiques (transport, agriculture, industrie, électrification) et les brûleurs de chaudières ou de séchoirs.

Equivalence en volume des huiles végétales : 1,1 litres pour 1 litre de fioul/gazole

Equivalence en volume de l'éthanol 95 : 1,6 litres pour 1 litre d'essence.

Les huiles végétales sont utilisables dans les moteurs Diesel à injection indirecte après quelques adaptations simples. Les moteurs diesel à injection directe doivent être modifiés (piston, injection).

Les esters (méthyliques ou éthyliques) d'huiles végétales sont utilisables dans tout type de moteurs Diesel.

La biométhanisation ou digestion anaérobie

La fermentation anaérobie est l'un des processus qui contribue à la dégradation des matières organiques mortes, végétales ou animales et à leur transformation en éléments

simples, gazeux et minéraux. Ainsi s'entretiennent les cycles biologiques où « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »[33].

Elle se réalise en absence d'oxygène, ce qui permet de stabiliser les matières organiques en les transformant le plus complètement possible en gaz (méthane CH₄ (50 à 75%) et de gaz carbonique CO₂ (25 à 50%))[34]. Des communautés microbiennes complexes sont responsables de cette décomposition. Qui se divise en quatre étapes principales.

Les produits résultants de la dégradation peuvent être classés en deux catégories, le biogaz et le digestat. Le biogaz est un mélange de méthane (CH₄), de dioxyde de carbone (CO₂) et de vapeur d'eau (H₂O). Le méthane est le principal constituant du gaz naturel. Le digestat est le résidu liquide contenant les matières non dégradées.

Une installation de biométhanisation permet non seulement de prévenir la pollution, mais aussi de produire de l'énergie, et du compost. La biométhanisation, ou digestion anaérobie, peut transformer un problème de déchets en une source de richesses. Cette technologie devient essentielle dans le processus de réduction des déchets et la production du biogaz: énergie renouvelable. De plus, des coproduits solides sont valorisables, tel le compost dans l'agriculture[35].

ETAPES MICROBIOLOGIQUES ET BIOCHIMIQUES DE LA METHANISATION

L'ensemble des réactions, multiples et complexes, se déroulant dans un digesteur peut se diviser en quatre étapes principales caractéristiques de l'action de différents groupes de micro-organismes: hydrolyse, fermentation acidogène (acidogénèse), acétogénèse et méthanogénèse (Figure I. 3).

- **Hydrolyse** par laquelle les macromolécules qui constituent la matière organique se décomposent en petites molécules solubles, à l'origine du jus de fermentation : par exemple, la cellulose est transformée en sucres solubles tels que le glucose ou le cellobiose.
- **ACIDOGENESE** : les molécules simples (monomères) sont transformées sous l'effet des bactéries en acides de faible poids moléculaire (acide lactique et acides gras volatils) et des alcools tels l'éthanol. Du bicarbonate et de l'hydrogène moléculaire sont produits.

- **ACETOGENESE**: C'est ici qu'interviennent des bactéries réductrices acétogènes et des bactéries sulfato-réductrices pour transformer certains produits issus des phases précédentes (acides gras volatils et alcools) en H₂, CO₂ et acétate. En présence de sulfate, de l'hydrogène sulfuré (H₂S) est aussi généré lors de cette étape de transformation;
- **METHANOGENESE**: dernière phase au cours de laquelle l'acétate (CH₃COO⁻), l'hydrogène et le bicarbonate (HCO₃⁻) sont convertis en méthane par des micro-organismes méthanigènes.

Enfin les bactéries méthanogènes utilisent dans cette étape les précurseurs suscités pour produire du méthane. Les réactions sont les suivantes :

Réduction du CO₂ : CO₂+4H₂ → CH₄+2H₂O (env. **30%** du méthane produit).

Décarboxylation de l'acide acétique :



Ces étapes biochimiques et microbiologiques se déroulent simultanément ou séparément et à différentes vitesses suivant le procédé anaérobie utilisé.

En effet, l'hydrolyse des composés lignocellulosiques limite l'ensemble des réactions.

Par contre, la phase acidogène est la plus rapide et, selon la quantité du substrat, il peut se produire une accumulation d'acides gras volatils.

La stabilité de la fermentation dépend de l'équilibre de ces phases et de l'activité des différentes flores.

Les bactéries réductrices du CO₂ et les sulfatoréductrices, en compétition avec les méthanogènes, assurent le maintien de la pression partielle en H₂ dont l'accumulation serait toxique. De la même façon, les bactéries acétoclastes préviennent l'accumulation des acides. Ainsi, suivant le substrat considéré, l'étape limitante sera différente. Dans le cas de produit lignocellulosiques, il y a peu de risques d'intoxication par accumulation d'acides, ce qui n'est pas le cas pour des effluents liquides à forte teneur en matière organique dissoute.

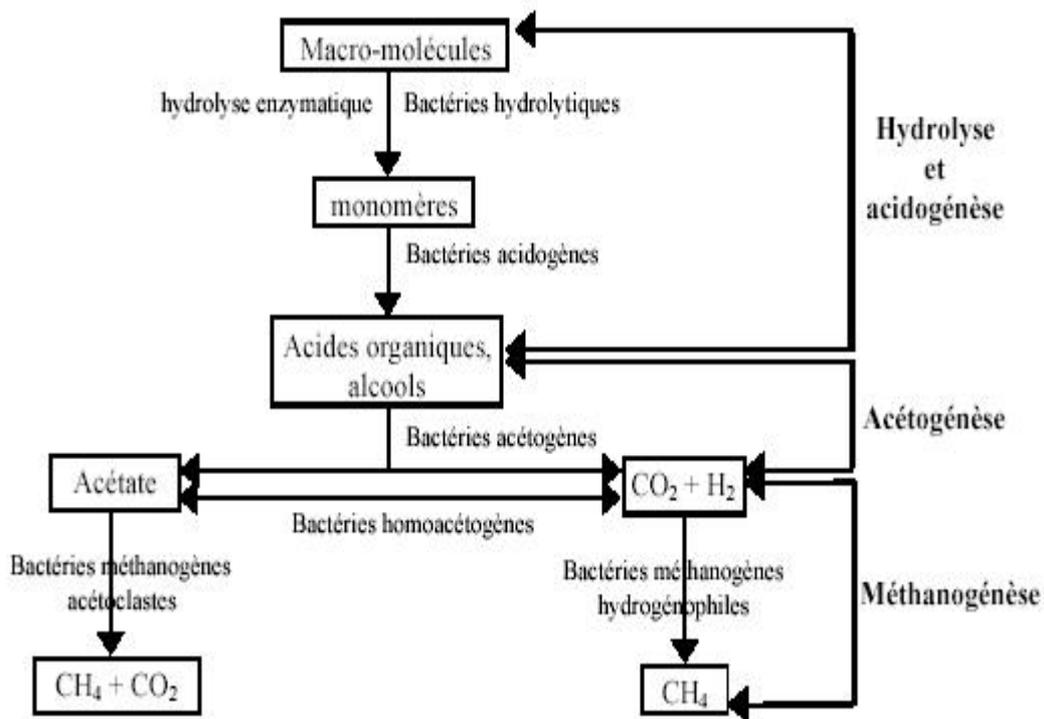


FIGURE I.3: SCHEMA DE LA DIGESTION ANAEROBIE DES DECHETS ET EFFLUENTS ORGANIQUES [36]

LES PARAMETRES ET LES CONDITIONS DE LA METHANISATION

La détermination des conditions de fermentations permet d'assurer une production optimale du biogaz. En effet, la quantité de biogaz produite rapportée à la quantité de matière brute introduite est variable selon :

- Les paramètres physico-chimiques de fermentation ;
- La nature du substrat ;
- Les paramètres technologiques.

A. LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA FERMENTATION

➤ LA TEMPERATURE

La fermentation méthanique anaérobie peut se dérouler dans trois gammes de températures, selon les préférences d'écologie de température de la flore :

-Psychrophiles : 15-25 °C

-Mésophiles : 25-45 °C

-Thermophiles : 55-65 °C

Toute fois, l'intensité de l'activité des micro-organismes, dont dépend la production de méthane, est fonction de la température du milieu. Dans la zone de 32°C - 40°C, on considère généralement que la production du biogaz augmente de 5% lorsque la température croît de 1°C[36].

C'est pourquoi, la plupart des réacteurs fonctionnent en mésophilie (35°C). Les installations de grande taille, fonctionnent très souvent, en thermophilie (50°C).

Le potentiel méthanogène d'un substrat étant déterminé par sa composition, une température plus élevée permet de produire le même volume de gaz dans un temps beaucoup plus court. L'effet de la température est particulièrement sensible sur la phase d'hydrolyse. L'hydrolyse de la cellulose en thermophilie est 5 à 6 fois supérieure à celle observée en mésophilie. Donc l'activité enzymatique des bactéries dépend étroitement de température. vers 10 °C, cette activité es faible ,au dessus de 65 °C les enzymes sont détruits par le chaleur. cette activité, visualisée par la production du biogaz, est illustré dans **la figure I .4** suivante :

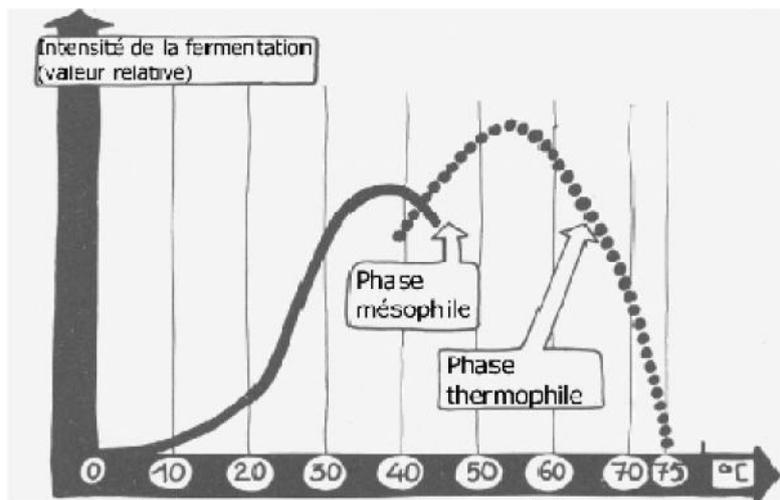


FIGURE I. 4. INTENSITE DE LA FERMENTATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [37]

Nous remarquons qu'il existe deux optimas, l'un en phase mésophile et l'autre en phase thermophile. Entre 10 °C et 20 °C la phase est dite psychrophile.

L'activité microbienne étant plus intense à certaines températures, on comprend que pour la même masse à digérer la durée sera d'autant plus courte que la fermentation sera intense.

La courbe suivante nous montre la production de gaz en fonction de la température.

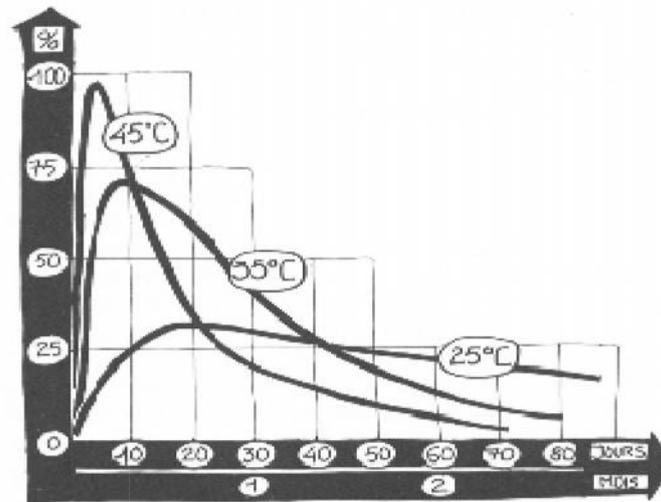


FIGURE I. 5. PRODUCTION DE GAZ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [37].

Donc pour choisir la température de travail de notre digesteur il suffit de faire un compromis entre la production journalières de gaz, le degré de fermentation de la matière et le temps de rétention .Si nous optons pour un rendement de fermentation de 50% environ (choisie le plus habituellement) il suffit de voir **la figure I.5** pour choisir la température de digesteur et connaître les autres paramètres [38]

➤ Le pH

Le pH optimal se situe entre 6,4 et 7,2; une acidification nécessaire par accumulation d'acides gras volatiles non dissociés peut bloquer la production de gaz.

➤ L'anaérobiose

Les trois premières étapes de la fermentation peuvent se dérouler en présence d'air. Par contre, la phase méthanogène ne peut se développer qu'en absence d'oxygène (flore anaérobie stricte). Le potentiel d'oxydoréduction du milieu doit être de l'ordre de -300mV.

➤ L'absence d'inhibiteur

***L'ammoniac**

Au-delà de 3g/l, l'azote ammoniacal devient toxique et inhibiteur pour les méthanogènes. Il semblerait que la forme non ionisée qui soit toxique.

***Les acides gras volatils**

L'accumulation d'acide dans un substrat à faible pouvoir tampon induit un abaissement du pH entraînant l'inhibition de l'activité des micro-organismes. Ce sont les acides à longue chaîne qui présentent le plus grand pouvoir d'inhibition.

***Les composés inhibiteurs contenus dans le substrat**

La présence d'antibiotique ou d'antiseptiques peut provoquer des perturbations dans le déroulement des réactions.

- La présence de chloroforme à des concentrations inférieures à 10μ moles/l, inhibe la formation d'acétate et donc la méthanogénèse.
- Les composés phénoliques inhibent également l'activité bactérienne.
- Les détergents anioniques « même biodégradable », se dégradent peu ou pas en milieu anaérobie. Ils deviennent inhibiteurs quand leur concentration dépasse 2% sur le poids des boues en digestion. Pour lever l'inhibition, on peut utiliser un composé cationique tel que l'amine stéarique.
- En présence de sulfates, la méthanisation est impossible, car la sulfato-réduction (par *Desulfovibrio*) détourne l'hydrogène pour former l'ion HS^- . Pour y remédier, on peut combiner les sulfures à une masse de fer placée dans le circuit gazeux : H_2S est ainsi déplacé vers la phase gazeuse, où il est éliminé.

***L'humidité**

Pour toute activité biologique, la présence d'eau est indispensable. L'humidité minimale est de 60 à 70%, eau liée ou libre. Dans le cas de produit plus sec, litière de volaille, par exemple, une humidification plus ou moins importante selon la siccité du produit qui doit être effectué.

B. NATURE DU SUBSTRAT

Le substrat a une influence sur la composition du biogaz et sur le rendement de la réaction, donc il faut étudier le substrat (composition) pour faire le bon choix et obtenir un gaz riche en méthane le plus possible. Un lisier de porc ou un effluent de volaille donnera un gaz beaucoup plus riche en méthane qu'un fumier moins riche en azote obtenu à partir d'un élevage de bovins.

Or, la proportion de méthane exerce une grande influence sur le pouvoir calorifique du biogaz. En effet, celui-ci augmente quand cette proportion est plus importante, comme l'indique tableau I.6.

* Pouvoir Calorifique Supérieur

** pouvoir Calorifique Inférieur

Proportion en CH4 (%)	PCS *(kWh / m3)	PCI ** (kWh / m3)
50	4,8	4,3
60	5,7	5,1
70	6,7	6,0
80	7,6	6,9
90	8,6	7,8
100	9,5	8,6

TABLEAU I. 6: POUVOIR CALORIFIQUE DU BIOGAZ EN FONCTION DE LA PROPORTION DE METHANE [29]

De même, selon la qualité du substrat, le gaz obtenu sera plus ou moins riche en hydrogène sulfuré (H₂S) qui mélangé à l'eau et au dioxyde de carbone rend le biogaz beaucoup plus corrosif, nécessitant pour certain un système de traitement et d'épuration du gaz.

Les caractéristiques du substrat utilisé pour la méthanisation s'avèrent donc être des paramètres importants de la valorisation énergétique de celle-ci. Il ne faut pas non plus oublier que les caractères physiques du substrat (état, température, viscosité...etc.) jouent beaucoup dans l'élaboration du procédé. Il faudra ainsi tenir compte de ces considérations pour le choix du système et adapter celui-ci aux différents paramètres du substrat valorisé.

La production du biogaz est conditionnée par la composition du substrat. Un produit organique ne pourra donc fournir plus que sa composition ne le permet.

Les travaux de recherche conduits par Hawkes en 1979 montrent que, sur le plan théorique, la production varie selon les corps simples dégradés.

Hydrates de carbone (C ₆ H ₁₀ O ₅)	886l/Kg à 50% CH₄
Lipides (C ₅₀ H ₉₀ O ₆)	1535l/Kg à 70% CH₄
Protéines (6C ₂ 2NH ₃ H ₂ O)	587 l/Kg à 84% CH₄

TABLEAU I. 7: PRODUCTION THEORIQUE DE BIOGAZ POUR DIFFERENTS CORPS SIMPLES
(L/KG MATIERE DEGRADEE) [39]

Ainsi, un substrat plus riche en protéines produira moins de biogaz qu'une molécule de lipide, mais la richesse en méthane de ce gaz sera supérieure. Par ailleurs, la matière organique complexe peut être plus ou moins facilement dégradable.

A titre d'exemple, la cellulose est biodégradable alors que la lignine ne l'est pas par fermentation anaérobie. Nous considérons la dégradation des matières végétales cellulosiques est inversement proportionnelle au taux de lignine.

LES ENJEUX DE LA METHANISATION

Les enjeux de la méthanisation sont multiples et concernent plusieurs acteurs selon leurs points de vue. Les collectivités locales et autres sociétés de services, les industriels et même les agriculteurs voient la méthanisation comme un moyen de traiter leurs déchets à faible coût mais sont peu réceptifs à la valorisation énergétique pour différentes raisons (coût, problèmes d'exploitation, manque d'information). La méthanisation semble être, par contre, un enjeu important et de long terme pour l'ensemble de la société en ce qui concerne le bilan énergétique global et les problèmes écologiques dus à l'effet de serre résultant de l'utilisation des énergies fossiles. La méthanisation est dite une technologie propre. Nous pouvons néanmoins considérer que les enjeux sont de deux types : les enjeux environnementaux et les enjeux économiques.

a. Enjeux environnementaux

Pour ce qui concerne l'environnement, les enjeux sont les suivants :

- la méthanisation permet de stabiliser les déchets organiques et de résoudre différents problèmes de pollution (désodorisation, dégradation...). Le taux de réduction de la demande chimique en oxygène varie entre 50 et 60 %. Le produit résiduel ne peut néanmoins moins pas être rejeté n'importe où sans traitement complémentaire car la

méthanisation n'a aucun effet sur les nitrates. Par contre, la méthanisation permet d'effectuer une désodorisation efficace.

- La méthanisation permet d'obtenir des taux élevés d'élimination des polluants organiques et des germes pathogènes.
- l'utilisation du biogaz résultant de la méthanisation permet de remplacer les énergies fossiles par une énergie issue de la biomasse et donc incorporée au cycle de l'équilibre biologique global.
- La méthanisation contribue ainsi à l'effet de serre car le gaz qu'elle rejette dans l'atmosphère appartient à la biomasse qui a su l'assimiler pour sa croissance. En définitive, l'utilisation du méthane a un impact positif sur notre environnement et propose des solutions à des problèmes écologiques graves et dont l'importance ne fera qu'augmenter au cours des années.

b. Enjeux économiques

Les enjeux économiques de la valorisation du biogaz sont :

- La méthanisation permet de stabiliser les déchets organiques à moindre coût.
- Elle donne ainsi une valeur économique à la production de déchets organiques.
- Elle permet aussi de produire une énergie renouvelable et locale.
- Elle est d'autant plus un atout vu l'accroissement du prix des énergies fossiles.

La biométhanisation présente toutefois quelques inconvénients dont :

- En outre, le biogaz est un gaz hautement inflammable et nécessite, de ce fait, un certain nombre de mesures de sécurité.
- Enfin, la biométhanisation ne constitue pas une solution définitive aux problèmes de pollution posés par certains déchets ou rejets : les effluents industriels nécessitent souvent une étape de finissage aérobie, les excédents en azote et en phosphates provenant des élevages ne sont pas éliminés et le volume des déchets méthanisés n'est diminué que de 10 à 20 %.

BIOGAZ

Le biogaz est un gaz combustible résultant d'une fermentation de la biomasse humide. Il est un mélange de méthane et de gaz carbonique.

Le biogaz se caractérise par sa composition chimique et les caractéristiques physiques qui en découlent. La quantité et la composition chimique du biogaz produit en fermenteur dépendent du substrat, de sa DCO, du débit d'alimentation du digesteur s'il s'agit d'une

alimentation en continu, de la qualité de l'agitation, du temps de séjour dans le réacteur, de la température de fermentation, etc.

Le gaz brut, de composition moyenne, a un pouvoir calorifique de l'ordre de 5500 Kilo-calories ce qui avoisine 6 à 6.5 KW/nm³.

Cette valeur équivalent à :

- 0.4 litre de gaz de butane brute
- 0.6 litre de mazout
- 2 kilogrammes de charbon
- 5 kilogrammes de bois.

b. Valorisation du biogaz

produire de l'électricité :La production d'électricité seule ou en cogénération peut s'effectuer avec une chaudière au biogaz, suivie d'une turbine à vapeur. Cette voie très classique pose peu de problèmes techniques et les contraintes d'épuration du biogaz sont celles que réclament les chaudières. L'autre voie, explorée depuis quelques années, consiste à installer des moteurs à gaz, soit à étincelles, soit dual-fuel. Ces derniers sont plus lents, plus souples, plus durables, mais ils sont aussi environ deux fois plus chers. Les moteurs exigent un biogaz contenant au moins 40% de méthane.

- **Biogaz carburant**

Cette utilisation, recommande la pureté du biogaz. En effet, il doit contenir un minimum de 96% de méthane et une teneur en eau inférieure à 15 mg/ nm³.

Cette technique permet d'utiliser, au même titre, le biogaz épuré afin d'avoir un biogaz comparable au gaz carburant « GPL» (gaz propane liquéfié), utilisé comme carburant de véhicules.

- **Injection du biogaz dans le réseau**

La composition finale du biogaz injectable ainsi que sa pression dépendent des conditions du gestionnaire du réseau.

Inconvénients de la production spontanée du biogaz

Le méthane et le gaz carbonique constituent la principale composante du biogaz, produits à l'air libre, ils provoquent, artificiellement, le réchauffement de la terre puisqu'ils sont considérés comme des gaz à effet de serre.

Il faut savoir que naturellement, le soleil émet des rayonnements dont les infrarouges (responsable du réchauffement de la surface de la terre) vers la terre. Après son réchauffement, la terre réémet ces infrarouges qui seront piégés par des molécules présentes dans l'atmosphère pour être de nouveau réémises vers la terre. Ce mouvement de va-et-vient des rayonnements entre la terre et l'atmosphère permet le réchauffement de cette dernière [25].

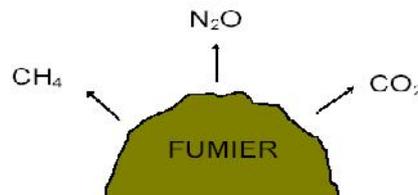


FIGURE I. 6. PRINCIPE DE LA METHANISATION NON CONTROLE

Cependant, la pollution atmosphérique provoquée par des émissions artificielles de molécules responsables de l'effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O...), a engendré le déséquilibre de la composition naturelle des gaz de l'atmosphère comme l'illustre la **figure I.6**. Cette pollution a eu pour effet l'augmentation artificielle de la température de la plante.

I.4. Conclusion

Dans le premier chapitre, nous découvrons les énergies renouvelables qui ont beaucoup d'enjeux économiques et surtout environnementaux. Son utilisation ou plutôt sa conversion en énergie dégage moins de pollution que les énergies fossiles.

Notre étude approfondie concerne la biomasse ; qui est une forme reconnue d'énergie renouvelable et est considérée comme un moyen efficace de lutter contre le réchauffement climatique, en remplaçant l'utilisation des combustibles fossiles.

La biomasse est divisées en deux catégories: humide et sèche. Cette classification nous permet de nous orienter vers le mode de conversion qui convient. Il y a plusieurs modes de conversion de biomasse: thermochimique ou biochimique c'est pour cela que nous étudions les différentes propriétés de biomasse.

Toute biomasse peut être utilisée dans un processus de conversion thermochimique, mais certaines espèces de biomasse sont plus adaptées aux processus biochimiques pour

produire des combustibles liquides ou gazeux. C'est la biomasse humide qui peut être convertie en énergie avec le processus biochimique.

Nous avons cité les trois voies de conversions thermochimiques de la biomasse qui sont: la combustion, la pyrolyse et la gazéification.

La pyrolyse de la biomasse c'est la dégradation de la matière sèche en absence d'oxygène sous une température qui atteint environ 900 °C; nous obtenons du charbon, du gaz (riche en hydrogène) et aussi l'huile de pyrolyse qui peut être valorisé dans plusieurs domaines comme combustible ; ce mode de conversion et les produits issus de la pyrolyse seront détaillé dans les chapitres suivants.

Dans ce chapitre nous avons abordé les conversions biochimiques qui contribuent deux filières intéressantes: fermentation alcoolique et méthanique.

D'autant plus ces conversions ont des enjeux environnementaux comme la dégradation des déchets, élimination des odeurs et surtout réduction des émissions du CO₂ et CH₄ qui sont des gaz à effet de serre, et des enjeux économiques: production de l'huile de pyrolyse de l'engrais utilisé dans l'agriculture et un gaz inflammable qui est constitué essentiellement du méthane appelé « biogaz » ; d'un gaz riche en hydrogène. Ce dernier es considéré comme énergie renouvelable intéressante dans le cadre de ce travail, peut être épuré et valorisé dans plusieurs domaines.

I.5. Références bibliographie I :

1. (CCNUCC), K., *LA CONVENTION-CADRE DES NATIONS UNIES SUR LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES*.
2. UH, U.L.A.D., *RENEWABLE ENERGY. A GLOBAL REVIEW OF TECHNOLOGIES, POLICIES AND MARKETS* DIRK ABMANN, 2006.
3. MALIKA, G., *MODELISATION DE L'ACTIVITE PHOTOSYNTHETIQUE DE LA FEUILLE AU COUVERT : CAS D'UNE JACHERE POST-CULTURALE*. UNIVERSITE TOULOUSE III- PAUL SABATIER U.F.R SCIENCES DE LA VIE ET DE LA TERRE, 2006.
4. ANSELMO FILHO, P. AND O. BADR, *BIOMASS RESOURCES FOR ENERGY IN NORTH-EASTERN BRAZIL*. APPLIED ENERGY, 2004. **77**(1): p. 51-67.
5. BALDRIAN, P., ET AL., *DISTRIBUTION OF MICROBIAL BIOMASS AND ACTIVITY OF EXTRACELLULAR ENZYMES IN A HARDWOOD FOREST SOIL REFLECT SOIL MOISTURE CONTENT*. APPLIED SOIL ECOLOGY, 2010. **46**(2): p. 177-182.
6. EWANICK, S. AND R. BURA, *THE EFFECT OF BIOMASS MOISTURE CONTENT ON BIOETHANOL YIELDS FROM STEAM PRETREATED SWITCHGRASS AND SUGARCANE BAGASSE*. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2011. **102**(3): p. 2651-2658.
7. YUNTENWI, E.A.T., ET AL., *LABORATORY STUDY OF THE EFFECTS OF MOISTURE CONTENT ON HEAT TRANSFER AND COMBUSTION EFFICIENCY OF THREE BIOMASS COOK STOVES*. ENERGY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2008. **12**(2): p. 66-77.
8. FELLNER, J., ET AL., *LONG TERM ANALYSIS OF THE BIOMASS CONTENT IN THE FEED OF A WASTE-TO-ENERGY PLANT WITH OXYGEN-ENRICHED COMBUSTION AIR*. WASTE MANAGEMENT & RESEARCH : THE JOURNAL OF THE INTERNATIONAL SOLID WASTES AND PUBLIC CLEANSING ASSOCIATION, ISWA, 2011.
9. BABU, B.V. AND A.S. CHAURASIA, *PARAMETRIC STUDY OF THERMAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES ON PYROLYSIS OF BIOMASS IN THERMALLY THICK REGIME*. ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, 2004. **45**(1): p. 53-72.

10. WILSON, L., ET AL., *THERMAL CHARACTERIZATION OF TROPICAL BIOMASS FEEDSTOCKS*. ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, 2011. **52**(1): p. 191-198.
11. LLORENTE, M.J.F. AND J.E.C. GARCÍA, *SUITABILITY OF THERMO-CHEMICAL CORRECTIONS FOR DETERMINING GROSS CALORIFIC VALUE IN BIOMASS*. THERMOCHIMICA ACTA, 2008. **468**(1-2): p. 101-107.
12. MUNALULA, F. AND M. MEINCKEN, *AN EVALUATION OF SOUTH AFRICAN FUELWOOD WITH REGARDS TO CALORIFIC VALUE AND ENVIRONMENTAL IMPACT*. BIOMASS AND BIOENERGY, 2009. **33**(3): p. 415-420.
13. NÚÑEZ-REGUEIRA, L., ET AL., *DETERMINATION OF CALORIFIC VALUES OF FOREST WASTE BIOMASS BY STATIC BOMB CALORIMETRY*. THERMOCHIMICA ACTA, 2001. **371**(1-2): p. 23-31.
14. WEI, X., U. SCHNELL, AND K.R.G. HEIN, *BEHAVIOUR OF GASEOUS CHLORINE AND ALKALI METALS DURING BIOMASS THERMAL UTILISATION*. FUEL, 2005. **84**(7-8): p. 841-848.
15. YANG, T., ET AL., *THE EFFECT OF COAL SULFUR ON THE BEHAVIOR OF ALKALI METALS DURING CO-FIRING BIOMASS AND COAL*. FUEL. **IN PRESS, UNCORRECTED PROOF**.
16. FAHMI, R., ET AL., *THE EFFECT OF ALKALI METALS ON COMBUSTION AND PYROLYSIS OF LOLIUM AND FESTUCA GRASSES, SWITCHGRASS AND WILLOW*. FUEL. **86**(10-11): p. 1560-1569.
17. KEOWN, D.M., J.-I. HAYASHI, AND C.-Z. LI, *EFFECTS OF VOLATILE-CHAR INTERACTIONS ON THE VOLATILISATION OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALLIC SPECIES DURING THE PYROLYSIS OF BIOMASS*. FUEL, 2008. **87**(7): p. 1187-1194.
18. SOMERVILLE, C., ET AL., *FEEDSTOCKS FOR LIGNOCELLULOSIC BIOFUELS*. SCIENCE, 2010. **329**(5993): p. 790-2.
19. *BIOMASS CONVERSION PROCESSES FOR ENERGY AND FUELS: EDITED BY S S SOFER AND O R ZABORSKY. PP 420. PLENUM PRESS, NEW YORK. 1981. \$49.50. ISBN 0-306-40663-2*. BIOCHEMICAL EDUCATION, 1982. **10**(4): p. 157-157.
20. DÍAZ, C.J.G., *UNDERSTANDING BIOMASS PYROLYSIS KINETICS: IMPROVED MODELING BASED ON COMPREHENSIVE THERMOKINETIC ANALYSIS THESE*, 2006.

21. *RESEARCH IN THERMOCHEMICAL BIOMASS CONVERSION -- AN INTERNATIONAL CONFERENCE, PHOENIX, ARIZONA, U.S.A., MAY 2-6, 1988.* JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, 1988. **13**(1-2): p. 155-155.
22. BHATTACHARYA, S.C. AND P. ABDUL SALAM, *LOW GREENHOUSE GAS BIOMASS OPTIONS FOR COOKING IN THE DEVELOPING COUNTRIES.* BIOMASS AND BIOENERGY, 2002. **22**(4): p. 305-317.
23. MATSUMURA, Y., ET AL., *BIOMASS GASIFICATION IN NEAR- AND SUPER-CRITICAL WATER: STATUS AND PROSPECTS.* BIOMASS AND BIOENERGY, 2005. **29**(4): p. 269-292.
24. MCKENDRY, P., *ENERGY PRODUCTION FROM BIOMASS (PART 3): GASIFICATION TECHNOLOGIES.* BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2002. **83**(1): p. 55-63.
25. LI, C. AND K. SUZUKI, *TAR PROPERTY, ANALYSIS, REFORMING MECHANISM AND MODEL FOR BIOMASS GASIFICATION--AN OVERVIEW.* RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, 2009. **13**(3): p. 594-604.
26. LU, Y.J., ET AL., *HYDROGEN PRODUCTION BY BIOMASS GASIFICATION IN SUPERCRITICAL WATER: A PARAMETRIC STUDY.* INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2006. **31**(7): p. 822-831.
27. LU, Y.J., ET AL., *HYDROGEN PRODUCTION BY BIOMASS GASIFICATION IN SUPERCRITICAL WATER WITH A FLUIDIZED BED REACTOR.* INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2008. **33**(21): p. 6066-6075.
28. CATCHPOLE, O., ET AL., *EXTRACTION OF LIPIDS FROM FERMENTATION BIOMASS USING NEAR-CRITICAL DIMETHYLETHER.* THE JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS, 2010. **53**(1-3): p. 34-41.
29. CHANAKYA, H.N., ET AL., *FERMENTATION PROPERTIES OF AGRO-RESIDUES, LEAF BIOMASS AND URBAN MARKET GARBAGE IN A SOLID PHASE BIOGAS FERMENTER.* BIOMASS AND BIOENERGY, 1999. **16**(6): p. 417-429.
30. YUAN, Q. AND J.A. OLESZKIEWICZ, *BIOMASS FERMENTATION TO AUGMENT BIOLOGICAL PHOSPHORUS REMOVAL.* CHEMOSPHERE, 2010. **78**(1): p. 29-34.
31. WANG, J., T. YU, AND C. JIN, *ON-LINE ESTIMATION OF BIOMASS IN FERMENTATION PROCESS USING SUPPORT VECTOR MACHINE.* CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 2006. **14**(3): p. 383-388.

32. MUNASINGHE, P.C. AND S.K. KHANAL, *BIOMASS-DERIVED SYNGAS FERMENTATION INTO BIOFUELS: OPPORTUNITIES AND CHALLENGES*. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 2010. **101**(13): p. 5013-5022.
33. STASSEN, I.H.E.M., *BIOGAS AND BIOMASS TECHNOLOGY: ENERGY GENERATION FROM BIOMASS AND WASTE IN THE NETHERLANDS*. RENEWABLE ENERGY, 1994. **5**(5-8): p. 819-823.
34. JAGADISH, K.S., ET AL., *PLUG FLOW DIGESTORS FOR BIOGAS GENERATION FROM LEAF BIOMASS*. BIOMASS AND BIOENERGY. **14**(5-6): p. 415-423.
35. KHERBOUCHE, D., *VALORISATION ENERGETIQUE DE LA BIOMASSE : PRODUCTION ET PURIFICATION DU BIOGAZ OBTENU A PARTIR DE LA METHANISATION SUR SITES ALGERIENS 2006*.
36. CHANAKYA, H.N., R. VENKATSUBRAMANIAM, AND J. MODAK, *FERMENTATION AND METHANOGENIC CHARACTERISTICS OF LEAFY BIOMASS FEEDSTOCKS IN A SOLID PHASE BIOGAS FERMENTOR*. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 1997. **62**(3): p. 71-78.
37. DEMIREL, B. AND P. SCHERER, *TRACE ELEMENT REQUIREMENTS OF AGRICULTURAL BIOGAS DIGESTERS DURING BIOLOGICAL CONVERSION OF RENEWABLE BIOMASS TO METHANE*. BIOMASS AND BIOENERGY. **35**(3): p. 992-998.
38. BAUMLIN, S., *CRAQUAGE THERMIQUE DES VAPEURS DE PYROLYSE-GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE EN REACTEUR PARFAITEMENT AUTO-AGITE PAR JETS GAZEUX* THESE, 2006.
39. HAWKES, I. AND J.A. BURKS, *INVESTIGATION OF NOISE AND VIBRATION IN PERCUSSIVE DRILL RODS*. INTERNATIONAL JOURNAL OF ROCK MECHANICS AND MINING SCIENCES & GEOMECHANICS ABSTRACTS, 1979. **16**(6): p. 363-376.

Chapitre II

PYROLYSE DE BIOMASSE

II.1. PYROLYSE

Dans ce chapitre et dans les chapitres suivants nous nous intéressons à la pyrolyse de biomasse et aux produits issus de la pyrolyse qui sont: charbon ; l'huile de pyrolyse et le gaz de synthèse qui est un gaz riche en hydrogène.

Prise dans son sens étymologique de pyro (feu) et lyse (coupure), la pyrolyse est le processus primaire de décomposition thermique de la biomasse. Cette réaction produit des gaz permanents. Des vapeurs condensables et un solide en proportion variable selon les conditions opératoires et qui peuvent être valorisés à différents niveaux comme l'illustre la **figure II.1**. Par extension, elle recouvre les procédés de valorisation thermique de la biomasse en l'absence d'oxygène. Selon les conditions de réaction.

II.2. TYPE DE PYROLYSE

II.2.1 la pyrolyse classique ou lente :

C'est une technique très ancienne qui est utilisée pour la production de charbon de bois (environ 35 %), de condensables à hauteur de 35% et de 30% de gaz incondensables (surtout du CO₂ et un peu de CO, H₂ et hydrocarbures). Ces fractions peuvent évoluer sous certaines conditions de température et de pression[1]. Antal et al ont ainsi réussi à atteindre un rendement de 50% de charbon.

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

Les techniques et les matériels développés pour la production de charbon de bois sont connus depuis de très nombreuses années [2, 3]. On distingue trois modes opératoires de carbonisation :

- la carbonisation par combustion partielle : l'énergie nécessaire à la carbonisation est fournie par la combustion d'une partie de la charge,
- la carbonisation par chauffage externe : l'énergie nécessaire est fournie à la charge par un foyer de chauffage externe, par l'intermédiaire d'une surface d'échange[4],

- la carbonisation par contact de gaz chauds : l'énergie est fournie par la mise en contact direct de la charge et d'un gaz chaud provenant d'un foyer externe.
- L'essentiel de la production de charbon de bois est le fait de techniques artisanales reposant sur le premier principe, notamment dans les pays tropicaux. A l'échelle industrielle,
- On peut retrouver les trois procédés. Les technologies de production sont de deux types :

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

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

- Les conditions de réaction se caractérisent par de faibles vitesses de chauffage des particules. Elle est caractérisée par un temps de résidence élevé, les températures faibles (250-600°C) favorisent la formation du charbon. (Avec des taille des particules utilisées de +/- de l'ordre de dizaine de millimètre) [5, 6];

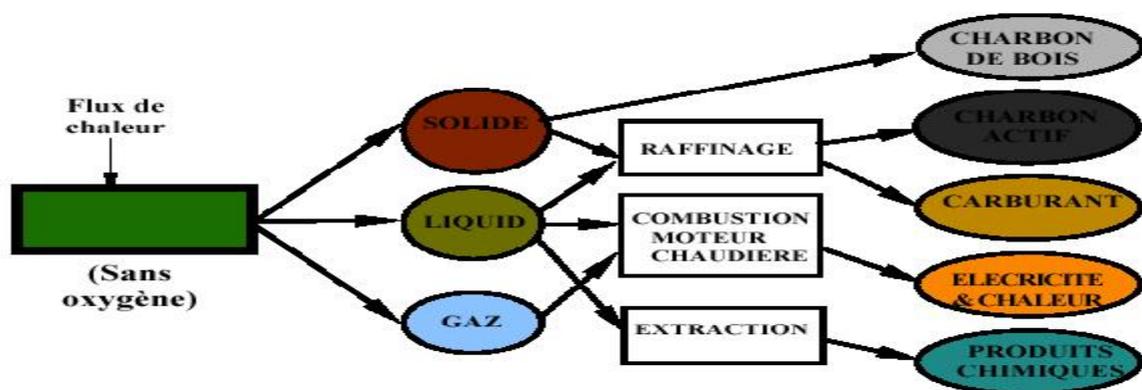


Figure II.1 Produits issus de la pyrolyse de biomasse et leurs utilisations.

II.2.2 la pyrolyse rapide :

De développement récent. La pyrolyse dite rapide ou flash a pour objectif la production d'un produit liquide énergiquement ou chimiquement valorisable. La vitesse de chauffe des particules est très élevée de quelques dizaines à quelques milliers de °C/s. Seule cette dernière sera développée ci-après dans la mesure où elle a fait l'objet de nombreuses recherches sur les 15 dernières années pour la production d'électricité et de carburant de substitution. La

quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des conditions de pyrolyse [7].

D'un développement récent (une vingtaine d'années) la pyrolyse rapide donne des produits différents de la pyrolyse lente. Les particules sont soumises à un fort gradient de température dans un temps extrêmement court et les vapeurs formées sont refroidies très rapidement pour éviter les recombinaisons et les craquages. Le chauffage rapide produit peu de charbon, essentiellement des composés liquides et ou gazeux selon le temps de séjour dans le réacteur.

Le concept de pyrolyse rapide est apparu dans les années 1970 après le premier choc pétrolier, l'objectif étant alors la production de gaz. Les gaz obtenus par pyrolyse présentent un pouvoir calorifique plus important que celui obtenu dans certains procédés classiques de gazéification.

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

La composition typique des différents produits obtenus dans le cas de la pyrolyse rapide (sur la base de la matière sèche) est la suivante :

- ◆ 40-65% de vapeur condensable (hors eau)
- ◆ 10-20% de charbon
- ◆ 5-25% de gaz
- ◆ 10-20% d'eau

Ces valeurs moyennes varient selon le type de réacteur. Par exemple, pour le réacteur cyclone de Lédé et coll. (1989), il est possible d'obtenir seulement 3 à 5% de charbon et une grande majorité de gaz ou de vapeurs condensables.

Les conditions opératoires suivantes vont provoquer une augmentation de la production de charbon

- augmenter la taille des particules
- diminuer la température finale du réacteur
- diminuer la vitesse de chauffage du réacteur
- augmenter la pression de travail

De fait, en ce qui concerne l'obtention des huiles de pyrolyse, les conditions suivantes sont nécessaires pour obtenir les huiles de pyrolyse :

- diminuer la taille des particules pour les procédés en lits fluidisés ou transportés
- augmenter la vitesse de chauffage jusqu'à des températures de 450-550°C'
- diminuer le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur

Ces conditions sont dans l'ensemble inverses de celles nécessaires pour le charbon. Il faut noter que les huiles contiennent une proportion d'eau importante qui peut représenter 20% de la production globale de la pyrolyse, sans considérer l'eau de l'humidité initiale de la biomasse.

Il est admis que les gaz proviennent de réactions secondaires des vapeurs. Pour obtenir du gaz, il faudrait donc augmenter le temps de séjour des vapeurs à une température supérieure à 500 °C.

II.3 PRODUITS ISSUS DE PYROLYSE RAPIDE

A partir de pyrolyse nous obtenons du charbon ; l'huile de pyrolyse et un gaz de synthèse qui seront présentés dans la suite.

II.3.1 charbon :

II.3.1.1. Définition et historique

Charbon est un terme générique qui désigne un ensemble de combustibles solides de compositions et de pouvoir calorifiques très variés. Ces combustibles ont en commun une origine végétale et quatre composants en proportion variable : une matière carbonée, de l'eau, des gaz et une phase pierreuse.

Le charbon a été le combustible quasi unique de la révolution industrielle du 19^{ème} siècle avec le développement du moteur à vapeur et l'accroissement des besoins de l'industrie sidérurgique. Depuis, le pétrole puis le nucléaire et le gaz sont venus compléter l'arsenal énergétique disponible et, aujourd'hui le charbon ne représente plus que 25 % de l'approvisionnement en énergie primaire de la planète.

La production de charbon mondiale est de 3,5 milliards de tonnes auxquelles s'ajoutent 900 millions de tonne de lignite. 50% du charbon produit sert à la production d'électricité, 16 % à la sidérurgie, 5 % aux cimenteries. Le solde, 29 %, au chauffage et aux autres industries, dont la carbochimie.

Les réserves sont considérables, de l'ordre de 1000 milliards de tonnes, soit 250 ans de consommation au rythme actuel, mais leur exploitation future pourrait être fortement concurrencée par l'existence d'autres sources d'énergie moins gourmandes en main d'œuvre et donc peut être moins onéreuses à terme, ainsi que par les limites imposées aux émissions de gaz à effet de serre.

Il reste que le charbon demeure irremplaçable pour certaines de ses applications, pour la réduction du minerai de fer en haut-fourneaux ou la carbochimie par exemple. Le charbon reste le premier producteur d'électricité malgré le handicap constitué par une teneur en hydrogène de 4 % inférieure à celui des produits pétroliers, qui a pour conséquence une émission de CO₂ plus importante pour un même pouvoir calorifique. Des solutions existent, et sont progressivement mise en œuvre, pour réduire de façon très significative les rejets polluants.

II.3.1.2. Influence des conditions opératoires sur le charbon

La conséquence directe d'une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse est une diminution du rendement en char (de l'ordre de 30% en pyrolyse lente et de 10% en pyrolyse rapide). En effet, une fraction massique importante du bois est transformée en matières volatiles.

D'autre part, le char obtenu est plus poreux lorsque la pyrolyse a eu lieu à une vitesse de chauffe élevée. L'expulsion brutale des matières volatiles crée de grandes cavités à l'intérieur de la structure poreuse. Différents auteurs [8-13] ont mis en évidence des différences de morphologie et de surface spécifique entre des chars préparés à différentes vitesses de chauffe. Cetin et al. [9] ont notamment observé qu'un char préparé avec une vitesse de chauffe élevée présentait des pores de plus gros diamètre qu'un char préparé à une vitesse de chauffe faible [14].

II.3.1.3. Pouvoir calorifique

Les Français distinguent le pouvoir calorifique supérieur, quantité totale de chaleur de combustion et le pouvoir calorifique inférieur dans lequel les calories prises par la vaporisation de l'eau, non récupérables dans une chaudière, sont déduites. Ces valeurs sont déterminés expérimentalement. Théoriquement on aurait :

$$P_{cs} \text{ (kcal/kg)} = 80 \times C + 340 \times (H - O/8) + 20 \times S$$

Où C, S, H, O sont exprimés en % poids.

Soit la somme des chaleurs de réaction d'oxydation de C en CO₂, S en SO₂ et H en H₂O, après déduction de la part d'hydrogène déjà combinée soit 2/18 de l'oxygène.

$$P_c = P_{cs} - (54 \times H + 6 \times T_m)$$

ou T_m = humidité en %.

La chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau étant de 600 kcal par kg, le deuxième terme correspond à l'humidité et le premier à l'évaporation de l'eau qui se forme à partir de l'hydrogène contenu, soit les 18/2 de ce dernier (2/18 x 600 = 54)

Les Anglais traduisent P_{cs} par « Gross » et P_{ci} par « net » et définissent plusieurs niveaux de CV (Calorific Value) suivant l'état du charbon humide (« as received ») ou sec (« Air dry »)

II.3.2 L'huiles de pyrolyse

Nous nous intéressons ici particulièrement aux propriétés et aux applications des huiles de pyrolyse, produit majoritaire de la pyrolyse rapide.

II.3.2.1. Caractérisation des huiles de pyrolyse

Les caractéristiques principales des huiles brutes sont comparées au fuel lourd dans le tableau II.1:

<i>Propriété</i>	Huile de pyrolyse	Fuel lourd
Taux d'humidité%	15.30	10
PH :	2.5	-
Masse volumique 15⁰C :Kg/l	1.20	1.03
Analyse élémentaire après séchage C :%	56.4	87.9
H: %	6.2	10.5
O: %	37.2	0.2
S/N:%	0.1	0.4<1
Cendres %	0.1	0.02
PCI (dépond du taux de l'humidité) MJ/Kg	16-19	42.66
Viscosité (à 40⁰C et 25% d'eau) : Cs	40-100	1500
Solide (charbon) %	0.5	-

Tableau II. 1 Caractéristiques principales des huiles de pyrolyse [15]

Les huiles de pyrolyse se présentent typiquement sous la forme d'un fluide brun foncé avec une odeur caractéristique (âtre)[16]. Elles contiennent de l'eau et plusieurs centaines de composés organiques (hydrocarbures oxygénés) dans des proportions variables, depuis des composés volatils à faible poids moléculaire (tel que le formaldéhyde et l'acide acétique) jusqu'à des composés plus complexes à hauts poids moléculaire (phénols et sucres). La

composition chimique ainsi que les propriétés physiques des bio-oil restent sous l'influence de la nature de la biomasse et des conditions opératoires.

Stabilité : Les huiles de pyrolyse contiennent des quantités variables d'eau (de 15% à 30%), qui peut former une phase liquide stable et homogène. Elles peuvent tolérer l'ajout d'une quantité d'eau plus ou moins importante, jusqu'à une certaine limite qui se situe vers 30% au-delà de laquelle une séparation de phase est constatée. Ainsi ce liquide n'est pas complètement miscible à l'eau ni même avec des carburants dérivés du pétrole

Masse volumique : La masse volumique du liquide, d'environ 1,2 kg/litre, est très élevée comparée à celle des combustibles liquides classiques (0,85 kg/litre). Cela signifie que le liquide contient environ 42% de l'énergie contenu dans du fioul sur une base de poids, mais 61 % sur une base volumétrique. Ceci a des implications directes sur la conception et la spécificité du matériel à employer (notamment les pompes).

Viscosité : La viscosité des huiles de pyrolyse peut varier de valeurs aussi faibles que 25 Cs, jusqu'à plus de 1000 Cs, selon la teneur en eau, la quantité de composés légers et le temps de stockage de l'huile. La viscosité des huiles est un des facteurs importants dans la plupart des applications utilisant des combustibles liquides[17].

Distillation : Après avoir été collectées les huiles de pyrolyse ne peuvent plus être ramenées à l'état de vapeur. Si nous chauffons le liquide à 100 °C ou plus en vue d'enlever l'eau (outre des fractions plus légères), il réagit rapidement et produit un résidu solide carboné d'environ 50% en masse et un distillat contenant des produits primaires et secondaires en plus de l'eau. Le liquide est donc chimiquement instable et cette instabilité augmente avec la température. Ainsi il est préférable de stocker le liquide à température ambiante. Même si certains changements se produisent de façon plus atténuée à cette température cela permet tout de même d'envisager une utilisation commerciale de ce produit.

II.3.2.2. Applications pour les huiles de pyrolyse

Les huiles de pyrolyse pourraient représenter un combustible de substitution au fioul ou au diesel dans de nombreuses applications telles que les chaudières. Les moteurs ou les turbines pour la production d'électricité. L'ensemble des applications est représenté sur la figure II.2. Parallèlement à cela il existe un éventail plus ou moins large de composés

organiques qui peuvent être extraits et entrer dans la fabrication de produits chimiques liés aux domaines de la chimie fine, des arômes alimentaires, des résines, et des engrais. [18]

❖ Carburant de substitution

L'utilisation de l'huile de pyrolyse raffinée en tant que carburant pour le transport est de nos jours techniquement réalisable, même si tous les problèmes ne sont pas complètement réglés. Par contre, sur le plan économique une telle utilisation n'est aujourd'hui pas viable.

❖ Combustion en chaudière

Les huiles de pyrolyse peuvent se substituer aux fuels lourds ou légers pour la production de chaleur. Si les brûleurs classiques ne peuvent pas être utilisés directement avec les huiles, il apparaît néanmoins que les modifications à apporter sont mineures (pour autant que la qualité des huiles soit appropriée).

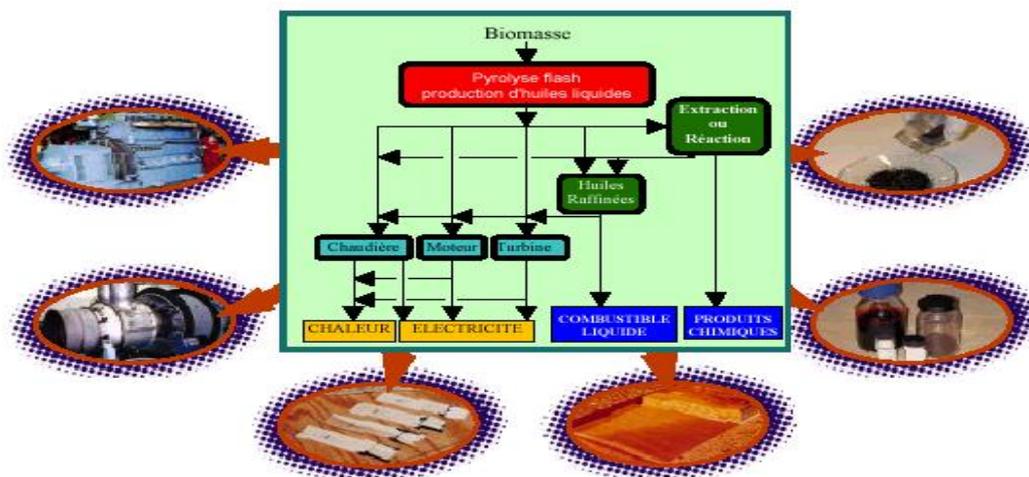


Figure II.2 Les différentes applications des huiles de pyrolyse

❖ Production d'électricité

Ces dernières années des durées de l'ordre de 500 heures de fonctionnement ont été atteintes sur divers moteurs, allant de l'échelle laboratoire jusqu'à des puissances de 1.4 MW électrique pour des moteurs thermiques duals fuels.

A titre d'exemple le moteur diesel modifié par Ormrod Diesels (UK) a totalisé plus de 400h de fonctionnement comprenant des périodes de plus de 9h pour une production d'électricité globale de 320 MWh. Sorts réserve d'obtenir une huile exempte de matières solides en suspension, la génération d'électricité à partir de moteur semble réalisable comme le prouve les résultats des différents programmes européens.

Une turbine à gaz de 2,5 MW a également été modifiée et des essais ont été entrepris bien que les perspectives de faisabilité techniques soient à notre sens, illusoirs.

❖ **Produits chimiques**

La production de produits chimiques constitue une voie intéressante de recherche compte tenu des perspectives de valeur ajoutée bancable sur certaines molécules. Cependant, il convient d'en relativiser l'impact. Ces marchés sont d'une part déjà occupés et d'autre part les volumes concernés (à prix élevé) sont faibles.

II.3.3 Gaz de pyrolyse

Ce gaz contient de l'hydrogène H₂ du méthane CH₄, CO₂, CO et autres gaz ; dans ce travail nous nous sommes intéressés à la quantité de l'hydrogène ; dans le chapitre suivant nous allons faire une analyse d'optimisation qui nous permet d'augmenter et de maximiser les fractions molaires de l'hydrogène; dans la suite nous présentons l'hydrogène, ces modes de productions ainsi que son mode de stockage.

II.3.4. Les avantages de pyrolyse rapide (flash)

La pyrolyse rapide présente deux avantages principaux par rapport aux autres voies de conversion thermo-chimiques de la biomasse.

Le premier, le plus important, concerne le découplage possible entre la production et l'utilisation. En effet, il est possible d'implanter une unité de production d'huile dans une zone où la ressource est abondante afin de minimiser les coûts de transport de la matière première et de bénéficier de l'échelle sur les investissements. Les huiles sont ensuite transportées aisément vers les lieux d'utilisation.

Le deuxième avantage concerne le gaz produit ; qui est un mélange de CO, H₂, CH₄ et d'hydrocarbures lourds plus ou moins dilués avec de la vapeur d'eau et de l'azote. Son pouvoir calorifique (PCI) est variant selon la composition du gaz. Selon ses caractéristiques (PCI, composition,...) il peut être utilisé de façon très différente. Ne seront retenues ci-après que les options relatives à la production d'électricité même si les applications thermiques sont assez largement éprouvées.

❖ **La combustion directe**

Le gaz peut être brûlé dans une chaudière produisant de la vapeur haute température et haute pression valorisée dans un groupe turbo-alternateur pour produire de l'électricité. L'avantage de cette solution par rapport à la combustion directe est la possibilité d'un contrôle

plus efficace de la combustion de la matière première et des émissions. C'est une solution qui est cruellement utilisée en centrale à charbon.

❖ *La combustion dans les moteurs*

Si l'on dispose d'un gaz pauvre propre, il est tout à fait possible de l'utiliser dans les moteurs combustions internes. Rappelons en effet qu'un gaz chargé d'impuretés (goudrons, oxydes, eau,) peut provoquer des altérations graves des pièces du moteur (corrosion des conduits de gaz, collage des soupapes, grippages des pistons,...). Les groupes électrogènes combinent un moteur gaz ou diesel et un générateur pour produire l'électricité.

Les moteurs étant prévus initialement pour fonctionner avec de l'essence ou du gasoil. Il est nécessaire d'y effectuer des modifications afin de les adapter aux caractéristiques du gaz pauvre. Les gaz peuvent être utilisés dans :

- Les moteurs diesel "dualfuel" pour des puissances allant de 100 kW à plusieurs MW. c'est le type de moteur qui est le plus intéressant pour utiliser le gaz pauvre de gazogène dans la mesure où le diesel vient suppléer aux carences éventuelles de qualité du gaz. Environ 80% de l'énergie qui serait consommée par un diesel de même puissance est fournie par le gaz de gazéification.
- Les moteurs à gaz sont les moteurs à allumage commandé par étincelle électrique. ils sont dérivés la plupart du temps de moteurs à essence, mais il existe une gamme industrielle dérivée de moteurs diesel modifiés. A cylindrées égales, les puissances de moteurs à gaz pauvre à allumage commandé sont de l'ordre de 50% de celle des moteurs à essence et de 30% de celle des moteurs diesel non suralimentés.

- *Les turbines à gaz*

Une turbine à gaz (TAG) est constituée d'un compresseur d'air, d'une chambre de combustion et d'une turbine. Une grande variété de combustible peut être utilisée dans les TAG: méthane, gaz de décharge, diesel,

Le choix entre une solution moteur ou turbine n'est pas évident et il n'y a pas de règle établie pour des unités de puissance installée comprises entre 5 et 30 MWe. Les moteurs sont moins exigeants que les turbines en termes de qualité de gaz et sont plus performants que les turbines à gaz simple. Par contre les solutions en cycle combiné sont beaucoup plus compétitives mais évidemment beaucoup plus complexes.

Le gaz de pyrolyse est riche en hydrogène donc il peut être purifié et valorisé .L'obtention de l'hydrogène nous ouvre des larges portes sur l'avenir; dans la suite nous découvrons l'hydrogène: leur caractéristiques, différentes voies de production ; modes de stockage ; ainsi son utilités.

II .4 HYDROGENE

II.4.1. Historique

L'élément hydrogène est extrêmement abondant sur Terre, dans l'eau des lacs, des rivières et des océans ainsi que dans les combustibles fossiles, c'est le constituant essentiel de notre univers mais il n'existe pas à l'état libre. Le dihydrogène est dans les conditions usuelles un gaz incolore et inodore.

Les quelques dates importantes de l'histoire de l'hydrogène sont les suivantes :

1766 : Le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler une étrange substance gazeuse, qui en brûlant dans l'air donne de l'eau.

1781 : Appelé jusqu'alors « gaz inflammable », l'hydrogène doit son nom au chimiste français Antoine-Laurent de Lavoisier, qui effectuent la synthèse de l'eau.

Le 27 août 1783, Jacques Charles fait voler un ballon d'hydrogène devant 300 000 personnes. En continuant, en 1794, le ballon "L'Entrepreneur" permet de voler à 300 mètres et de déjouer les mouvements de l'armée Autrichienne et ainsi gagner la bataille de Fleurus.

1804 : Le français Louis-Joseph Gay-Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt démontrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.

1839: William Grove montre le procédé de la Pile à Combustible.

II.4.2. Définition et propriétés

Le recours à l'hydrogène comme vecteur énergétique propre est l'une des solutions pour répondre aux actuels défis énergétiques.

En effet, plus énergétique que le pétrole ou le gaz naturel, non polluant et non toxique, l'hydrogène pourrait progressivement suppléer les énergies fossiles et répondre à l'essentiel de

nos besoins énergétiques. Problème : si l'atome d'hydrogène, lié à l'oxygène, est très abondant sous forme d'eau, les molécules d'hydrogène, elles, ne se trouvent pas à l'état pur. Le défi auquel s'attèlent les chercheurs est donc de produire de l'hydrogène, sans dégagement de dioxyde de carbone.

C'est un combustible à **pouvoir énergétique élevé**, non polluant, non toxique et sa combustion ne produit que de l'eau (éventuellement un peu d'oxydes d'azote si la combustion a lieu avec de l'air à haute température). Son énergie massique, délivrée lors de sa combustion avec le dioxygène, est élevée (120 MJ.kg^{-1}), comparée à celle de l'essence (45 MJ.kg^{-1}) ou du méthane (50 MJ.kg^{-1}) [19].

L'hydrogène possède plusieurs atouts. En effet cette molécule a l'avantage d'être particulièrement énergétique : 1 kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'un kilo d'essence (soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence). C'est un élément abondant mais qui n'existe pratiquement pas à l'état pur sur terre. C'est un constituant de l'eau ou de composés organiques (biomasse...).

II.4.3. Différents voies de productions

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. Ces processus peuvent être séparés en quatre groupes de technologies :

- les technologies thermochimiques ;
- les technologies nucléaires ;
- les technologies électrolytiques ;
- les technologies photolytiques.

Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non-renouvelables, sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène[20], qui doit à terme permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète [21]. Les sous-parties qui suivent étudient les différentes techniques de production énoncées, la seconde sous-partie présentant particulièrement la décarbonisation et la séquestration du dioxyde de carbone.

✓ Les technologies thermochimiques de production

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants. Elle pourrait donc seulement constituer une solution à moyen terme. De plus cette technique génère du CO₂. Actuellement, 48% de l'hydrogène mondiale est produit à partir du gaz naturel, 30% du pétrole (la plupart du temps consommée dans les raffineries), 18% du charbon, et le 4% restant provient de l'électrolyse de l'eau.

On distingue cinq processus au sein des technologies thermochimiques de production : le vaporeformage du gaz naturel, l'oxydation partielle, le reformage autotherme, la gazéification du charbon et le reformage de la biomasse (pyrolyse).

Le vaporeformage du gaz naturel

Le gaz naturel contient en majorité du méthane, mais contient aussi du CO₂ et du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé avec la désulfuration. Le procédé de vaporeformage se sépare alors en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂.

La première réaction du reformage a lieu vers 800-900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂.

Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise les réactions de High Temperature et de Low Temperature Shift vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂, H₂O, un peu de CO et du CH₄.

Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : la Pressure Swing Adsorption (PSA) permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99,99%. On peut également purifier le mélange avec des procédés cryogéniques, soit par refroidissement dans des échangeurs, ce qui permet d'obtenir H₂ avec 2 à 5 % de CO, soit par méthanation. Dans ce dernier cas, on élimine d'abord une grande partie du CO₂ en le faisant réagir avec une solution d'hydroxyde de Sodium (NaOH) : le CO₂ se dissout alors sous forme d'ions carbonates. Le CO et le CO₂ restant réagissent ensuite avec H₂ en formant du méthane.

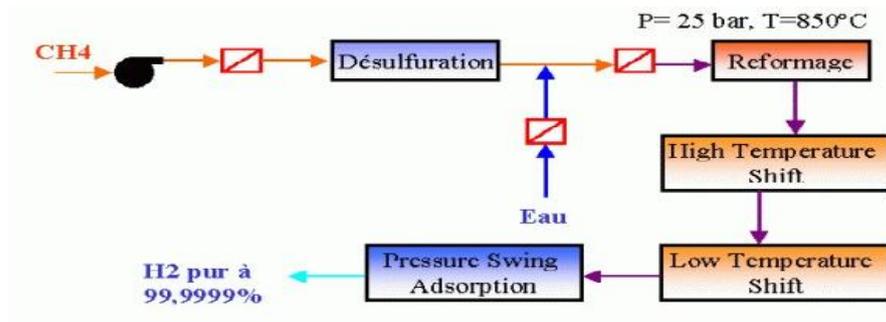


Figure II .3 vaporeformage du gaz naturel

Ces procédés sont aujourd’hui bien maîtrisés, des unités produisant de 20 à 100.000 m³/h existant déjà. Question prix, tout dépend de celui du gaz naturel et des coûts d’investissement. Pour les petites installations, les coûts les plus importants seront les coûts d’investissement, et pour les grosses installations, il s’agira du coût de la matière première.

L’oxydation partielle

L’oxydation partielle est également un processus de production maîtrisé, il s’agit de la réaction entre un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, voire le charbon) et de l’oxygène. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d’une purification du gaz. De plus, à l’image du processus de production précédent, on assiste au départ à une purification du carburant qui contient à la base du soufre, du CO₂ et du CO.

Enfin, les scientifiques développent actuellement un réacteur à membrane en céramique qui permettrait la séparation simultanée de l’oxygène de l’air et des produits de l’oxydation partielle des matières possibles. S’il est réussi, ce processus pourrait avoir comme conséquence la production améliorée de l’hydrogène comparativement aux unités conventionnelles de reformage.^[3]

Le reformage autotherme

Le reformage autotherme est une combinaison de l’oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l’air et de l’eau. L’oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage, réaction endothermique. Au final, il n’y a pas besoin d’apporter de chaleur. S’en suit également une purification par les réactions de Water Gas Shift. On atteint une très bonne efficacité et plusieurs carburants peuvent être utilisés : le gaz naturel, le méthanol ou des hydrocarbures.

La gazéification du charbon

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est aujourd'hui plus qu'utilisée en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Cependant, progressivement ce processus de production révèle de l'importance : il y a co-production d'électricité, d'hydrogène et de carburants liquides. Concernant le principe, il y a mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène. L'élimination du monoxyde de carbone se fait grâce à la réaction de Water Gas Shift, le CO₂ formé étant ensuite dissous.

La gazéification et la pyrolyse de la biomasse[22]

Des recherches sont entreprises actuellement par le département américain de l'énergie pour tenter de produire de l'hydrogène via de la biomasse en utilisant des procédés de pyrolyse

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, ou la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, de l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification.

La pyrolyse de la biomasse produit un produit liquide appelé bio-huile, qui, comme le pétrole, contient une gamme étendue de composants qui peuvent être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables.

Cependant, à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants peuvent être transformés en produits, y compris l'hydrogène. Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur, comme les résines phénoliques, et de l'hydrogène. Enfin, il est important de noter que tout ceci n'est encore qu'à l'état de recherche.

La décarbonisation et la séquestration du CO₂

La présentation précédente de la production d'hydrogène à partir de matières fossiles a montré la nécessité d'un besoin en énergie. Les rendements d'efficacité sont environ de 72% à partir du gaz, 76% à partir du pétrole, et de 60% à partir du charbon. Cependant, par unité de

chaleur produite, plus de CO₂ est produit en faisant de l'hydrogène à partir de combustible fossile qu'en brûlant le combustible fossile directement.

Ainsi, la décarbonisation seule des carburants n'atténuera pas l'augmentation de rejet de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Une possibilité de matières fossiles « propres » résiderait dans la capture et la séquestration du CO₂. Les réservoirs de séquestration incluent les océans, la flore, les sols, les gisements épuisés de gaz naturel et de pétrole, les couches aquifères salines profondes, les filons houillers et les carbonates minéraux solides. De plus, l'avantage principal de la séquestration est sa compatibilité avec les infrastructures existantes de gisement de combustible fossile.

La production à partir du nucléaire

Une autre possibilité de production d'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4^e génération. Non seulement plus sûrs, ils permettront une moindre consommation de combustible nucléaire, une production plus faible de déchets mais également en plus de la fourniture d'électricité, la production d'hydrogène. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 %. Aujourd'hui, une dizaine de pays travaillent sur cette innovation technologique : la France, les USA, le Japon, le Royaume-Uni, la Suisse, l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada et la Corée du Sud. En outre, au total, six nouvelles technologies de réacteur sont à l'étude : un réacteur refroidi avec de l'eau supercritique, un réacteur à neutrons rapides à refroidissement avec au choix sodium liquide ou alliage de plomb liquide, un réacteur à gaz à très haute température et un réacteur à sels fondus. Le CEA a choisi de retenir en particulier le réacteur à gaz à haute température (1100°C), noté VHTR. Le haut niveau de température permet la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. S'agissant du Japon et des USA, ils se tournent plutôt vers le réacteur à refroidissement au sodium liquide. Néanmoins, cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040. Quant au projet ITER de fusion nucléaire également productrice d'hydrogène, ses retombées ne sont attendues que pour la fin du siècle.

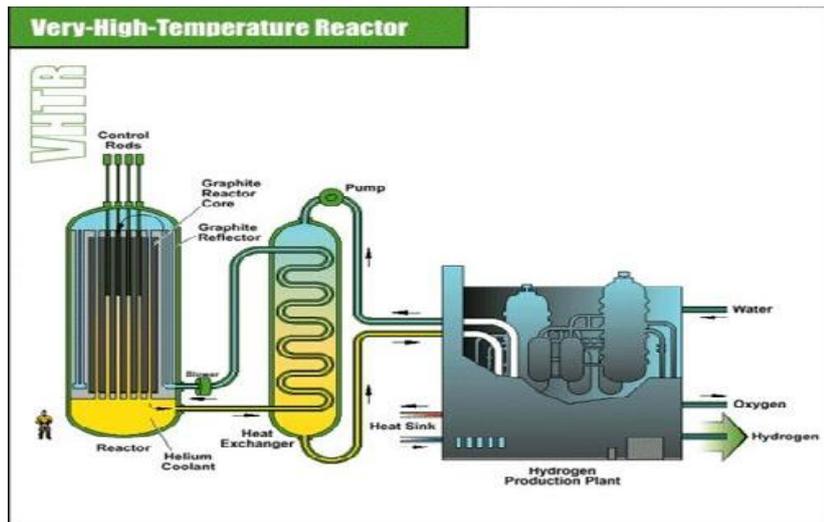


Figure II.4 le réacteur à gaz à haute température (1100°C), VHTR

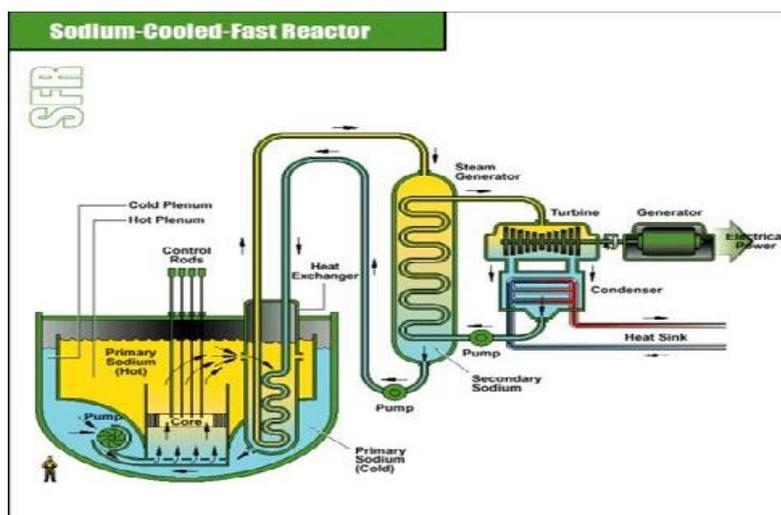


Figure V. 5 réacteur à refroidissement au sodium liquide

✓ **La production par électrolyse**

Jusqu'aux années 50, l'électrolyse de l'eau était utilisée pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement un petit pourcentage de l'hydrogène du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté.

Désormais, l'électrolyse est associée à une future utilisation des énergies renouvelables. Cela pourrait être intéressant au vu de la non-simultanéité de la production par ces procédés avec

les besoins des industriels et des individus. Une autre possibilité réside dans l'utilisation de l'électricité produite par des centrales nucléaires, et plus particulièrement lors des heures creuses. L'hydrogène permettrait ainsi le stockage de l'électricité sous forme chimique, et une réutilisation ultérieure lorsque les besoins se font sentir. En outre, le rendement de l'électrolyse est en pratique de l'ordre de 65%, bien que, théoriquement, il est possible d'atteindre 80 ou 85%. Enfin, étant donné le prix élevé de l'électricité, le coût de l'électrolyse est bien supérieur à celui du reformage. Ainsi, afin d'augmenter la rentabilité du processus, il faudrait une électricité à plus faible coût.

✓ Les procédés photolytiques

Le procédé photobiologique

Certains microbes photosynthétiques produisent, au cours d'activités métaboliques, de l'hydrogène à partir d'énergie solaire. En utilisant des catalyseurs, le rendement de production d'hydrogène a pu atteindre 24%. De nombreux espoirs résident dans le procédé photobiologique, mais celui-ci devra surmonter, pour être efficace, la limitation de la sensibilité des enzymes vis-à-vis de l'oxygène[23]. Les chercheurs tentent de résoudre ce problème en recherchant des organismes naturels qui soient plus tolérants envers l'oxygène. Une autre solution réside dans la création de nouvelles formes génétiques d'organismes végétaux qui puissent continuer à produire de l'hydrogène en présence d'oxygène[24]. Un nouveau système de commutateur métabolique est également développé afin de créer un cycle entre une phase photosynthétique de croissance et une phase de production d'hydrogène.

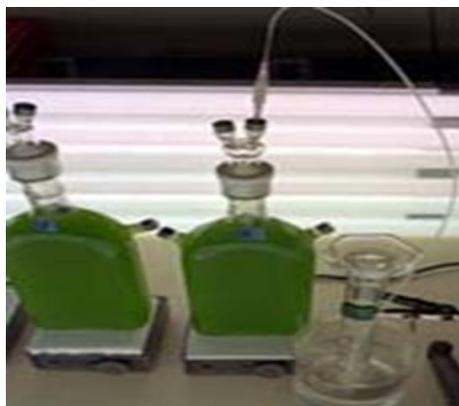


Figure V.6. Procédé photobiologique

La photoélectrolyse

Une autre option prometteuse pour le long terme est la photoélectrolyse. Ici, la lumière solaire agit sur une cellule photoélectrochimique, qui, immergée dans l'eau, produit des bulles d'hydrogène et d'oxygène. Les avantages de ce processus direct de production résident dans la suppression des coûts de l'électrolyseur et dans l'augmentation possible de l'efficacité globale du processus.

En effet, avec un rendement de 12% pour la pile photovoltaïque à silicium, multiplié par un rendement de 65% pour l'électrolyseur, on obtient pour un mécanisme indirect de production d'hydrogène un rendement de 7,8%. Le même rendement de pile photoélectrochimique donne, d'après des tests, un rendement total possible pour la pile photoélectrochimique de 10,2%, ce qui donne un gain total de 30%. Enfin, la plus importante barrière technologique pour ce procédé réside dans la fabrication de semi-conducteurs d'une part stables dans un milieu hydrique et électrolyte, et d'autre part capables d'absorber les photons solaires.

II.4.4. Stockage de l'hydrogène

Il existe multiples modes de stockage de l'hydrogène. Si les deux premiers modes de stockage sont actuellement les plus utilisés, ils sont loin de satisfaire par leurs performances; aussi les autres modes sont également étudiés. L'évaluation de ces performances se fait surtout par les densités volumétriques et gravimétriques (de l'hydrogène et de l'ensemble avec le stockage) et les conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, appareils annexes nécessaires..) [25]. A ceci s'ajoute les critères déterminants de la sécurité et du coût. Les modes de stockage sont les suivants (liste non exhaustive):

- comprimé, liquéfié, NaBH₄, hydrures métalliques, charbon actif, nanofibres et nanotubes en carbone, fullerènes...

Stockage sous forme comprimé

Le stockage sous forme comprimée est l'un des plus utilisé actuellement (PSA, Nissan, DaimlerChrysler): la pression va de 200-350 à 700 bars. Des stations services existent déjà: notamment celles de Munich, Chicago, Détroit ou Hambourg.

Procédé: La compression nécessite de l'énergie, l'évaluation de celle-ci dépend du processus considéré: le processus de compression isotherme n'est pas réalisable, le processus adiabatique est plus proche de la réalité. Une compression à plusieurs étages avec un refroidissement entre chaque étage permet de se rapprocher du mode isotherme: l'énergie dépensée se situe entre ces deux limites. Lors d'un remplissage rapide, on assiste à une augmentation de température. On peut évaluer à 10% du PCI l'énergie nécessaire pour comprimer H₂ de 1 à 700 bars.

Réservoir: H₂ peut être stocké dans des bouteilles de 10 L jusqu'à des réservoirs de 10.000 m³. Les bouteilles commercialisées actuellement permettent des pressions jusque 350 bars. Il existe des réservoirs ronds ou cylindriques: les premiers sont peu adaptés aux applications automobiles pour des raisons de place, les seconds rendent une adaptation de la géométrie du véhicule nécessaire. Thiokol a développé des réservoirs elliptiques pour réduire le volume. Le réservoir est fait de métal très résistant à la corrosion, souvent de l'aluminium renforcé par des fibres en carbone (pour des raisons de poids). Pour réduire davantage le poids, on tente d'introduire des polymères dans la structure.

Avantages: on bénéficie de la maîtrise de la technologie et de la rapidité du remplissage.

Inconvénients: cette technique souffre encore de multiples inconvénients:

- une faible densité volumétrique,
- la nécessité de réservoirs résistants aux chocs et adaptés aux véhicules pour les applications automobiles,
- et surtout une technologie à améliorer pour les hautes pressions avec l'adaptation de tous les auxiliaires : valves, capteurs, détendeurs.

Constructeurs: Mannesman, Dynetek, Thiokol, Quantum.

Stockage sous terrain

De même que le gaz naturel, il est possible de stocker l'hydrogène sous terre sous forme comprimée: aquifères, cavernes salées (salt cavern)... peuvent et sont déjà utilisés. En Allemagne, la ville de Kiel stocke du gaz de ville depuis 1971, en France, GdF stocke un mélange riche en hydrogène et au Royaume Uni, la société ICI (Imperial Chemical Industries)

le stocke dans les mines de sel. Cette méthode n'est intéressante que pour les quantités importantes d'hydrogène.

Stockage sous forme liquide (cryogénique)

Dans cette méthode, l'hydrogène est stocké sous forme liquide à -253°C .

Réservoir: le réservoir a souvent une double paroi, avec entre les deux un espace sous vide (pour éviter les pertes thermiques par convection) ou avec des super isolants ou rempli d'air liquide (Linde Gas). Il est en acier mais on tente d'utiliser des matériaux composites. On atteint des densités énergétiques de 22 MJ/kg (rapporté au réservoir).

Avantages: le réservoir nécessite peu de place, d'où le choix de BMW, Opel et DaimlerChrysler pour ce type de stockage. Le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations services spécialisées comme celles de Munich.

Inconvénients: au vu de la faible température, les pertes thermiques sont inévitables de même que l'évaporation d'une partie de l'hydrogène (phénomène de boil off). Néanmoins, les progrès techniques ont permis d'amener ce boil off à 1% d'évaporation/jour. Il faut aussi amener l'hydrogène à cette température et le liquéfier, ce qui nécessite **30% du PCI de l'hydrogène**.

Constructeurs: Air Liquide (Messer Griesheim), Linde Gas.

NaBH₄: Hydrogen on demandTM

Cette méthode de stockage est celle mise au point par Millenium Cell, qui envisage ce type de stockage pour des applications portables, stationnaires et automobiles. Déjà DaimlerChrysler avec la Necar 5 et PSA avec son prototype H₂O utilisent cette méthode de stockage. Daimler étudie la faisabilité du projet visant une autonomie de 300 miles avec un plein de 35 gallons de mélange au lieu de 50 gallons.

Procédé: il se base sur la réaction entre le borhydrure de sodium NaBH₄ et l'eau donnant de l'hydrogène (et du borate de sodium NaBO₂), cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur qui peut être à base de cobalt ou de ruthenium. Quand on a besoin d'hydrogène, on pompe la solution pour qu'elle entre en contact avec la catalyseur.

Avantages: Ce procédé permet l'utilisation d'un fluide non toxique, non inflammable, facilement manipulable qui peut être utilisé dans les applications automobiles; il peut d'ailleurs être stocké dans des réservoirs traditionnels. Cette technologie offre aussi l'avantage d'être à température ambiante et faible pression et surtout de produire un hydrogène totalement pur de CO et autres impuretés.

Inconvénients: Des challenges technologiques doivent encore être relevés: il faut éviter des émissions spontanées d'hydrogène, trouver un catalyseur moins cher que le ruthenium (le cobalt requiert une température plus élevée). De plus, il faut recycler NaBO₂.

Hydrures métalliques

Certains éléments ont la propriété de former des liaisons (covalentes ou ioniques) avec H₂, permettant ainsi le stockage, puisque le phénomène est réversible. Toyota a déjà réalisé un prototype avec ce type de stockage.

Procédé: Certains métaux ou alliages peuvent stocker des atomes d'hydrogène entre leurs atomes et créer des liaisons chimiques. Il s'agit par exemple du Palladium Pd, du Magnesium Mg, de ZrMn₂, Mg₂Ni ou d'alliages comme Mg-Mg₂Ni. Il existe deux classes d'hydrures: les hydrures haute et basse température. Le stockage s'effectue à haute pression avec apport de chaleur. La pression de dissociation est fonction de la température: pour des températures entre 0 et 100°C, les pressions se situent entre 2 et 10 bars, mais elles atteignent 30 à 50 bars avec des températures plus élevées. Le destockage a lieu à basse pression avec évacuation de chaleur. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures basse température: 1,5 MJ/kg; elle augmente cependant pour les hydrures haute température: 4 MJ/kg (3,5% massique). Ovonic avance même des chiffres autour de 8 MJ/kg (7% massique).

Avantages: cette méthode est sûre et déjà utilisée. Les pressions mises en jeu sont faibles. L'hydrogène obtenu est très pur.

Inconvénients: la densité énergétique est encore limitée, ce qui donne des réservoirs trop lourds. De plus la cinétique de remplissage doit être améliorée, à basse température. Certains hydrures restent trop chers.

Constructeurs: Texaco Ovonic Hydrogen Systems (TOHS) HERA (GfE, Hydro Quebec, Shell Hydrogen).

Charbon actif, Nanofibres et Nanotubes en carbone Charbon actif

Le stockage de l'hydrogène dans du charbon actif est connue depuis longtemps. Le remplissage se fait par adsorption. A température et pression ambiante, on atteint des densités énergétiques de 0,5% (masse), mais à très basse température (-186°C) et haute pression (60 bars), on peut atteindre des densités de 8% massique. Plus récemment, on a découvert des méthodes de stockage dans les nanofibres et les nanotubes en carbone qui semblent beaucoup plus efficaces.

Nanotubes en carbone

Le stockage dans les nanotubes de carbone repose sur le principe suivant: un gaz peut être adsorbé en surface d'un solide, où il est retenu par les forces de Van der Waals. Des travaux ont prouvé que les nanotubes de carbone ont des propriétés intéressantes d'adsorption. Il existe en fait deux types de nanotubes: les nanotubes à paroi simple et ceux à parois multiples. Pour les fabriquer, on utilise une décharge électrique entre 2 électrodes de charbon, ou de pyrolyse catalysée d'hydrocarbures dans le cas des nanotubes à parois multiples. dans les deux cas, il faut purifier des nanotubes obtenus des impuretés présentes. Cette adsorption est efficace lorsque le gaz est à haute pression et à basse température. Malgré des premiers résultats prometteurs, le pouvoir de stockage est plutôt proche de 2 à 3% massique dans des conditions de température et de pression normales. Pour avoir des pourcentages plus intéressants, il faut fonctionner sous des conditions de pression ou de température plus contraignantes.

Nanofibres en carbone

De même que les nanotubes, les nanofibres ont la possibilité de stocker l'hydrogène. La densité massique est assez variable, puisque certains annoncent des chiffres de 65%, et d'autres entre 5 et 10%, selon les conditions opératoires. Certains chercheurs obtiennent de meilleurs résultats en dopant les nanofibres avec du potassium K. Dans ces deux derniers cas, les résultats prometteurs donnés par la littérature n'ont pas été reproductibles. Ce mode de stockage reste à l'état de recherche, notamment pour améliorer les performances grâce à l'utilisation de dopants et l'amélioration de la fabrication de masse.

II.4.5. Domaines d'applications

L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement utilisé dans des applications industrielles comme la chimie pour produire l'ammoniaque, dans le raffinage des produits pétroliers ou pour produire du méthanol. Pour une faible part (2 %), il est utilisé comme carburant pour l'aérospatiale. Il est néanmoins de plus en plus souvent cité comme carburant envisagé pour les transports, en particulier dans les piles à combustible. C'est une des solutions en lice pour limiter le recours aux carburants fossiles. Elle permettrait de réduire la pollution en ville et les rejets de gaz à effet de serre si l'hydrogène est produit à partir d'énergie ne rejetant pas elle-même de CO₂.

Les piles à combustible

La pile à combustible est un système de production d'électricité basé sur le principe inverse de l'électrolyse. Même si la qualité des gaz de pyrolyse est encore très loin de satisfaire aux critères de qualité encore mal définis d'une pile à combustible.

Une pile élémentaire est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. L'hydrogène obtenu par pyrolyse de biomasse par exemple (après différents traitements) réagit avec l'oxygène de l'air pour produire du courant électrique continu, en rejetant comme sous-produit de la chaleur et de l'eau[26].

Le **Tableau II.2** donne la classification des types de piles à combustible, chacune étant définie par la nature de l'électrolyte, les caractéristiques techniques et les prévisions de commercialisation différentes. La pile à acide phosphorique PAFC est la plus industrielle.

Type	Pile polymère (PEFC)	Pile à acide phosphorique (PAFC)	Pile à carbonate fondu (MCFC)	Pile à électrolyte solide (SOFC)
Electrolyte	Membrane Polymère	Acide phosphorique	Carbone fondu	Oxyde de zirconium
Ions actifs	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ⁻
Température	80 °C	200 °C	600-700 °C	700-850 °C
Combustible	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, H _n , C _m	H ₂ , CO, H _n , C _m

Combustible primaire	- Gaz naturel - Méthanol - Naphta - GPL Huiles légères	- Gaz naturel - Méthanol - Naphta - GPL Huiles légères	- Gaz naturel - Méthanol -gaz de pétrole de charbon -biogaz	- Gaz naturel - Méthanol -gaz de pétrole de charbon -biogaz
Commercialisation	1998 puissances 250KW	1990 puissances 200KW	Après 2005	Après 2010 Puissance 7KW
Rendement électrique	40%	>40%	>46%	>50%

Tableau II. 2: Types de piles à combustible [27]

Autres applications dans autres domaines :**Alimentaire et boissons**

L'hydrogène pur est utilisé pour la production de plastiques, polyester et nylon. H₂ est aussi utilisé dans l'hydrogénation des amines et acides gras (huiles alimentaires).

Verre, Ciment et Chaux

L'hydrogène est principalement utilisé pour la création en combinaison avec l'azote d'une atmosphère réductrice au-dessus du bain d'étain dans le procédé FLOAT. On utilise l'hydrogène pour le traitement thermique (flamme oxy hydrogène) du verre creux et des préformes en fibre optique.

Industrie des métaux

Atmosphère réductrice pour des procédés de traitement thermique.

Laboratoires et analyses

L'hydrogène est utilisé comme gaz porteur en chromatographie en phase gazeuse et dans de nombreuses techniques analytiques. Les plus communes sont l'utilisation dans les flammes des détecteurs à ionisation de flamme (FID) ou des détecteurs à

photométrie de flamme (FPD). On utilise aussi des mélanges contenant de l'hydrogène dans les appareils d'étincelage et dans la mesure des hydrocarbures totaux.

Soudage, coupage et projection thermique

Traitement thermique de divers métaux

Pétrole et dérivés

Désulfuration du fioul et de l'essence

Electronique

L'hydrogène est généralement utilisé comme gaz de balayage lors des étapes de dépôt de silicium ou de croissance cristalline, aussi bien que dans le brasage sous atmosphère et le recuit de films de cuivre. L'emploi d'hydrogène avec des gaz inertes protecteurs (H₂ dilué dans de l'azote) permet théoriquement d'éliminer la totalité de l'oxygène ainsi que ses inconvénients dans un milieu essentiel pour les procédés à haute ou moyenne températures.

Espace et Aéronautique

L'hydrogène est utilisé sous forme liquide comme ergol pour la propulsion des étages cryogéniques des fusées Ariane.

II.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les deux types de pyrolyse : lente et rapide. Comme le but de notre étude est la production d'hydrogène nous avons sélectionné la pyrolyse rapide qui favorise la production de gaz par contre la pyrolyse lente favorise la production du charbon. Une production maximale de gaz veut dire une grande quantité d'hydrogène ; l'hydrogène qui est le vecteur énergétique du futur ; un élément extrêmement abondant sur Terre ; avec un pouvoir calorifique assez important son valorisation dans plusieurs domaines surtout dans les piles à combustible rejette que la vapeur d'eau et c'est conseillé par l'environnement.

II.6. Références bibliographiesII.

1. Maggi, R. and B. Delmon, *Comparison between [']slow' and [']flash' pyrolysis oils from biomass*. Fuel, 1994. **73**(5): p. 671-677.
2. Phan, A.N., V. Sharafi, and J. Swithenbank, *Effect of bed depth on characterisation of slow pyrolysis products*. Fuel, 2009. **88**(8): p. 1383-1387.
3. Yang, Y.B., et al., *Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser*. Fuel, 2007. **86**(1-2): p. 169-180.
4. Apaydin-Varol, E., E. Pütün, and A.E. Pütün, *Slow pyrolysis of pistachio shell*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1892-1899.
5. Carrier, M., et al., *Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. **90**(1): p. 18-26.
6. Duman, G., et al., *The slow and fast pyrolysis of cherry seed*. Bioresource Technology. **102**(2): p. 1869-1878.
7. Wampler, T.P., *Applied Pyrolysis Handbook*. CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business, 2007.
8. Aarna, I., Suuberg, *Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation*. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, Philadelphia,, 1998: p. 2933-2939.
9. Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F, *Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars*. Fuel,, 2004. **83**.
10. Fushimi, C., Araki, K., Yamaguchi, Y., Tsutsumi, A, *Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. Reactivity of char*. 2003.

11. Kumar, M., Gupta, R.C, *Influence of carbonization conditions on the gasification of Acacia and Eucalyptus wood chars by carbon dioxide*. Fuel, 1994.
12. Roberts, D.G., Harris, D.J., Wall, T.F, *On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity*, . Energy & Fuels, 2003. **17**.
13. Walker, P.L.J., *Char properties and gasification*, in: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.), . Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, 1985.
14. MERMOUD, F., *Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu* INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2006.
15. Acikgoz, C. and O.M. Kockar, *Flash pyrolysis of linseed (Linum usitatissimum L.) for production of liquid fuels*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **78**(2): p. 406-412.
16. Ranjbar, M., *Influence of reservoir rock composition on crude oil pyrolysis and combustion*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1993. **27**(1): p. 87-95.
17. Figueiredo, M.K.K., G.A. Romeiro, and R.N. Damasceno, *Low temperature conversion (LTC) of castor seeds--A study of the oil fraction (pyrolysis oil)*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **86**(1): p. 53-57.
18. *06/02160 Conversion of fossil and biomass fuels to electric power and transportation fuels by high efficiency integrated plasma fuel cell (IPFC) energy cycle: Steinberg, M. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31, (3), 405-411. Fuel and Energy Abstracts, 2006. 47(5): p. 332-333.*
19. Lau, C.E.G.P.F., *advance in hydrogen energy*. Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow 2002.

20. Rafika, B., *Etude Technico-économique de la Production de l'Hydrogène Solaire en Algérie*. Faculté des Sciences Biologiques Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar, 2009.
21. Thomas A. Milne, C.C.E.a.R.J.E., *Hydrogen from Biomass State of the Art and National Renewable Energy Laboratory* National Renewable Energy Laboratory Golden, CO USA 2001.
22. DEMIRBAS, A., *Green Energy and Technology BIOHYDROGEN*. SPRINGER.
23. Rachida, R., *Etude d'un milli réacteur torique gaz/liquide et contribution a la production de l'hydrogène à partir des microalgues*. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar 2009.
24. Samira, K.C., *Etude du mécanisme de production biologique de l'hydrogène par les microalgues*. Faculté des Sciences Biologiques Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar, 2009.
25. Agency, I.E., *HYDROGEN PRODUCTION AND STORAGE HYDROGEN IMPLEMENTING AGREEMENT*, 2006.
26. Seitarides, T., C. Athanasiou, and A. Zabaniotou, *Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cells (SOFC) for sustainable development*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008. **12**(5): p. 1251-1276.
27. Toonssen, R., N. Woudstra, and A.H.M. Verkooijen, *Decentralized generation of electricity with solid oxide fuel cells from centrally converted biomass*. *International Journal of Hydrogen Energy*. **35**(14): p. 7594-7607.

Chapitre III

MODELISATION DE LA
PYROLYSE DE BIOMASSE

III.1. INTRODUCTION

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

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

-Charbon : résidus solides constitués majoritairement de carbone.

-Liquides (bio-oils, goudrons, vapeurs, jus pyroligneux...) : un mélange d'un grand nombre de composés, souvent de hauts poids moléculaires, qui sont volatiles à la température de pyrolyse et se condensent à température ambiante.

-Gaz permanents : composés de faibles poids moléculaires (CO, CO₂, H₂ et hydrocarbures C₁₋₃).

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

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

III.2. SCHEMATISATION DE LA PYROLYSE

La pyrolyse peut être considérée comme une succession d'étapes. Ainsi, la Figure III-1 illustre l'un des modèles les plus complets, qui comporte trois étapes.

La première correspond à la création de sites actifs sur les particules de biomasse. Les liens chimiques très faibles sont cassés, relâchant quelques molécules simples.

La seconde correspond à la pyrolyse "primaire". La biomasse activée se décompose en coke, gaz et goudrons primaires. C'est le « cœur » de la pyrolyse qui englobe la majeure partie de la perte de masse solide.

Durant la troisième étape, des réactions secondaires modifient l'équilibre entre les phases ainsi que les caractéristiques physiques des produits. Le coke se purifie davantage, relâchant des gaz légers. La composition des gaz évolue également légèrement suivant la température.

Enfin les goudrons subissent différentes réactions (décomposition thermique, polymérisation...). Ils produisent ainsi des goudrons secondaires (dérivés phénoliques notamment), un résidu solide (suies, carbone pyrolytique) ainsi que des gaz légers (CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O...).

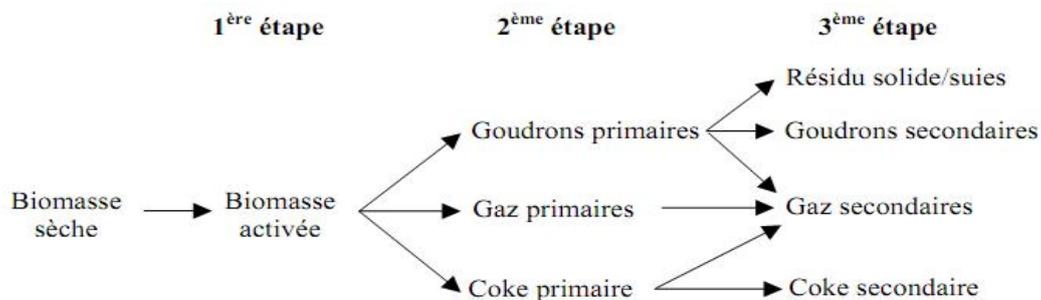


FIGURE III.1 : MECANISME DE LA PYROLYSE (SERIO ET AL., 1987) [1]

L'objectif de cette étude est de simuler la pyrolyse de la biomasse dans des conditions instationnaires. Par conséquent les modèles basés sur l'équilibre ne sont pas applicables.

Seuls les modèles cinétiques sont à même de fournir les informations désirées. Ces derniers peuvent être classés en différentes catégories suivant le nombre d'étapes et de réactions utilisées. Les modèles globaux utilisent une seule réaction par étape, la détermination de la

composition des produits étant généralement empirique. A l'inverse, dans les modèles multi-réactionnels, c'est la compétition entre les différentes réactions qui fixe cette composition.

Par rapport au mécanisme présenté Figure 2-10, il est également possible d'apporter deux modifications. Chen et al [2] distinguent chaque gaz (CO, CO₂,...) et n'emploie donc pas d'entité générique "gaz". Ils utilisent une réaction pour chaque gaz. Popa [3] à l'instar de Miller et Bellan [4] décompose la biomasse en ses trois principaux constituants : cellulose, hémicellulose et lignine. La pyrolyse de chaque composé est simulée parallèlement.

Des modèles nombreux et variés sont disponibles dans la littérature. La pyrolyse du charbon a ainsi été largement traitée [1] et ce n'est que plus tardivement que la biomasse a été analysée en détail. Les premières études se sont principalement portées sur la cellulose [5]. Dans les modèles plus récents, la variété des combustibles et des conditions opératoires est de plus en plus prise en compte.

III.3. MODELES CINETIQUES DE LA PYROLYSE DE BIOMASSE

Les modèles cinétiques pour décrire la pyrolyse de biomasse ont été classifiés en trois grands types [6] :

1. Des modèles à une seule étape,
2. Des modèles semi-globaux,
3. Des modèles les basés sur la distribution des énergies d'activation.

La plus simple approche pour étudier la pyrolyse de biomasse est de postuler que la pyrolyse peut se dérouler selon une seule réaction qui transforme le solide en char. Cette approche ne s'intéresse pas à la composition des produits en gaz et Tar et permet uniquement de connaître l'évolution de la masse de solide. Le tableau III.1 regroupe quelques études qui proposent de modéliser la pyrolyse de bois par un mécanisme en une seule réaction. Les mécanismes réactionnels présentés sont du type dégradation ou dévolatilisation. Quand il s'agit d'un mécanisme réactionnel du type dégradation, alors c'est l'équation 1 qui décrit la cinétique.

$$\frac{dm_{BOIS}}{dt} = -km_{BOIS} \quad (1)$$

La constante de vitesse de réaction k est supposée s'écrire comme une loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp^{(-E/RT)} \quad (2)$$

avec A le facteur pré-exponentiel et E l'énergie d'activation de la réaction. Par contre quand il s'agit d'un mécanisme type dévolatilisation c'est l'équation suivante qui décrit la cinétique :

$$\frac{d(m_{BOIS} - m_{char})}{dt} = -k V(m_{BOIS} - m_{char}) \quad (3)$$

Les mécanismes présentés dans ce tableau proposent de modéliser la pyrolyse du bois par une seule réaction du premier ordre.

Auteurs	Type de bois	T _r (K)	Mécanisme réactionnel	Constantes cinétiques A(s ⁻¹) E(kJ/mol)
Turner et Mann [7]	Chêne	573-673	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 2.47 * 10^6 \exp(\frac{-106.5}{RT})$
Gordon et Knight [8]	Bois dur	677-822	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 1.483 * 10^6 \exp(\frac{-89.52}{RT})$
Ward et Braslaw [9]	Cerise	538-593	$\frac{dm}{dt} = -k_v(m - m_x)$	$k = 11.9 * 10^{11} \exp(\frac{-173.7}{RT})$
Wagenaar et al [10]	Pin	553-873	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 1.4 * 10^8 \exp(\frac{-150}{RT})$
Di Blasi et Branca [11]	Hêtre	573-708	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 3.6 * 10^8 \exp(\frac{-141}{RT})$

TABLEAU III.1. QUELQUES ETUDES SUR LA PYROLYSE DU BOIS [12]

La seconde approche consiste à estimer la pyrolyse de biomasse par des réactions primaires et de réactions secondaires et divise les produits en char, gaz et Tar. Cette approche permet non seulement de décrire l'évolution de la masse du solide mais aussi du gaz et du Tar. Ce sont donc des modèles plus élaborés que le modèle à une seule étape et en même temps assez simples. Cette approche est de loin la plus utilisée pour expliquer la pyrolyse de biomasse. Nous allons par la suite décrire l'application de ce type de schéma à la biomasse.

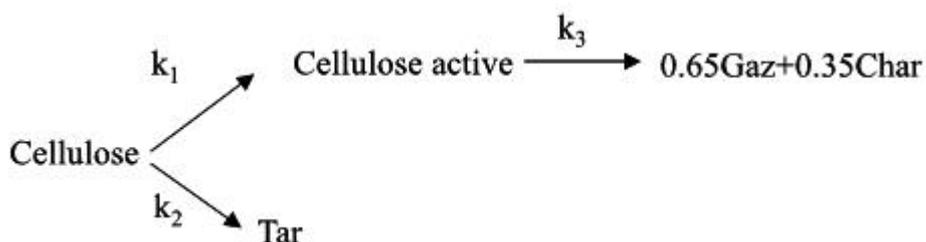
La cellulose est le constituant le plus étudié dans le domaine de la pyrolyse de biomasse.

Le mécanisme de Broido a été le premier mécanisme utilisé pour décrire la pyrolyse de la cellulose.

Mécanisme de Broido

Les nombres 0.65 et 0.35 sont des coefficients stœchiométriques massiques. Ce mécanisme explique la pyrolyse de la cellulose par plusieurs étapes : une première étape à basse température (200°C) légèrement endothermique qui mène à la formation de cellulose anhydre (ou cellulose active également) à travers la réaction.

1. A 280°C, la cellulose résiduelle qui ne s'est pas transformée en cellulose anhydre se dépolymérise et mène à la formation de Tar à travers la réaction
2. Finalement la cellulose active formée se pyrolyse en une fraction de gaz légers et de char à travers la réaction exothermique
3. Agarwal [13] a proposé les constantes cinétiques montrées dans le tableau III.2 pour ce schéma.



Réaction	A_0 (min ⁻¹)	E_i (KJ/mol)
(1)	4.7×10^{11}	152.8
(2)	6.6×10^{16}	206.8
(3)	2.16×10^{17}	210.4

TABLEAU III.2. : PARAMETRES CINETIQUES PROPOSES PAR AGRAWAL POUR LE SCHEMA DE BROIDO [13]

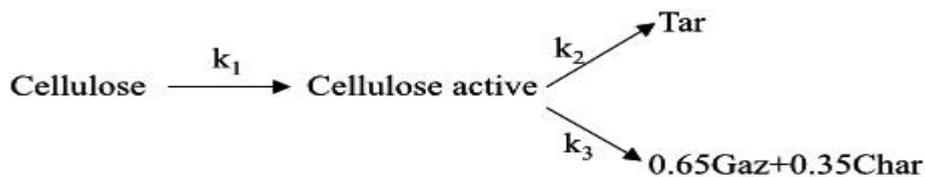
Bradbury et al [14] ont proposé un schéma légèrement modifié du schéma de Broido. L'étape initiale juste après le séchage a été expliquée par une réaction qui conduit à la formation de cellulose active. Cette cellulose active se pyrolyse ensuite à travers deux réactions

compétitives ; l'une menant à la formation de char et de gaz et l'autre menant à la formation de Tar. La formation de la cellulose active correspondrait à la dépolymérisation de la cellulose initiale.

Cette étape représente de 3 à 6% de la perte de masse [6].

Mécanisme de Shafizadeh

Bradbury et al [14] ont proposé le jeu des paramètres regroupé dans le tableau III.3.

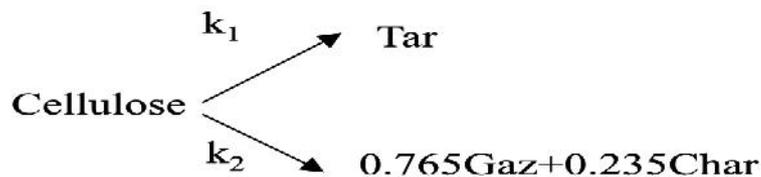


Réaction	A_0 (min ⁻¹)	E_i (KJ/mol)
(1)	1.7×10^{21}	242.8
(2)	1.9×10^{16}	197.9
(3)	7.9×10^{11}	153.1

TABLEAU III.3 PARAMETRES CINETIQUES PROPOSES PAR BRADBURY ET AL [14]

Une variante du schéma de Broido est le mécanisme suivant appelé mécanisme de Broido-Shafizadeh. Ce mécanisme ne prend pas en compte l'étape intermédiaire de création de la cellulose active.

Mécanisme de Broido-Shafizadeh

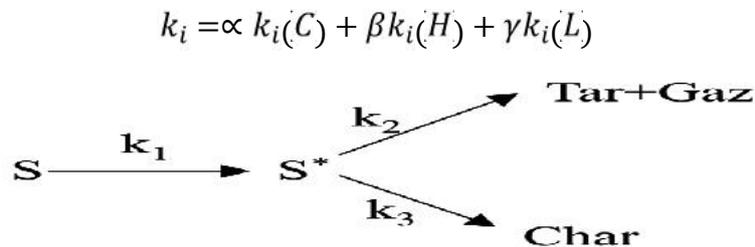


Várhegyi et al [15] ont proposé les paramètres cinétiques regroupés dans le tableau suivant pour ce schéma.

Réaction	A_0 (min ⁻¹)	E_i (KJ/mol)
(1)	1.0×10^{18}	238
(2)	$1.0 \times 10^{9.4}$	147

TABLEAU III.4 PARAMETRES CINETIQUES PROPOSES PAR VARHEGYI ET AL [15]

En ce qui concerne la pyrolyse globale du bois et ou de la biomasse, deux modèles sont proposés. Le modèle de Kouffopanos et al [16] propose de modéliser la pyrolyse de biomasse par un schéma modifié du schéma de Broido pour la cellulose et en considérant d'autre part la pyrolyse de biomasse comme la somme des comportements des constituants du bois.



Les coefficients α , β et γ sont les fractions respectives de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

Les paramètres cinétiques proposés pour ce schéma sont regroupés dans le tableau III.5.

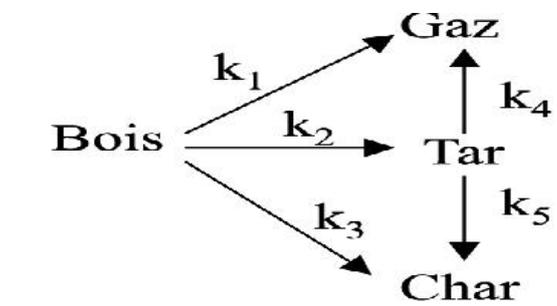
Réaction	A_0 (min^{-1})	E_i (KJ/mol)
Cellulose		
(1)	2.2×10^{14}	167.5
(2)	9.4×10^{15}	216.6
(3)	3.1×10^{13}	196
Hémicellulose		
(1)	3.3×10^6	72.4
(2)	1.1×10^{14}	174.1
(3)	2.5×10^{13}	172
Lignine		
(1)	3.3×10^{12}	147.7
(2)	8.6×10^{12}	137.1
(3)	4.4×10^{12}	122.1

TABLEAU III.5 PARAMETRES CINETIQUES PROPOSES PAR KOUFFOPANOS ET AL [16]

Cependant, pour les raisons invoquées précédemment sur l'assimilation de la pyrolyse de bois à la somme des comportements de ses constituants, l'utilisation de ce schéma doit être faite avec le recul nécessaire.

En ce qui concerne le bois, un mécanisme avec trois réactions compétitives qui dégrade le bois en Tar, en Char et en Gaz a été proposé par Thurner et Mann [7].

Mécanisme de Thurner et Mann



Les réactions 1, 2 et 3 sont appelées réactions primaires et sont compétitives. Les réactions 4 et 5 sont des réactions secondaires et correspondent respectivement au craquage du Tar en gaz et en repolymerisation du Tar en Char. La repolymerisation a été observée dans des conditions particulières où le creuset dans lequel l'échantillon se trouve était fermé et donc le Tar avait le temps de se repolymeriser. Les paramètres regroupés dans le tableau III.6 ont été proposés pour ce schéma.

Réaction	A_0 (min^{-1})	E_i (KJ/mol)
(1)	8.607×10^5	88.6
(2)	2.475×10^8	112.7
(3)	4.426×10^7	106.5

TABLEAU III.6 PARAMETRES CINETIQUES PROPOSES PAR TURNER ET MANN [7]

Ce mécanisme est généralement admis pour être apte à modéliser la pyrolyse de bois. Il a été utilisé pour étudier la pyrolyse de particules de bois de grosse taille [6, 17]. Ce qui est une étape pour passer de l'échelle de l'échantillon (TG) à l'échelle d'éventuels réacteurs (four tournant, lit fixe ...).Font et al [18] ont utilisé ce mécanisme pour modéliser la pyrolyse de noyaux d'amande mais en recalculant cependant des nouveaux paramètres cinétiques. Les paramètres cinétiques qu'ils ont calculés sont regroupés dans le tableau III.7.[19]

Réaction	A_0 (min^{-1})	E_i (KJ/mol)
(1)	1.521×10^7	139
(2)	5.851×10^6	119
(3)	2.981×10^3	73

TABLEAU III.7 PARAMETRES CINETIQUES PROPOSEES PAR FONT [18]

III.4. MODELE A DEUX ESPECES

Cette approche considère la décomposition de la biomasse selon deux réactions cinétiques simultanées et donc compétitrices en deux espèces : phase solide (coke) et phase gazeuse (goudrons et gaz). Dans leur modèle de pyrolyse à deux étapes et deux espèces, schématisé Figure III.2, Koufaponos et al. (1991) et Babu et Chaurasia [20] décrivent ainsi la pyrolyse primaire par deux réactions (k1 et k2).

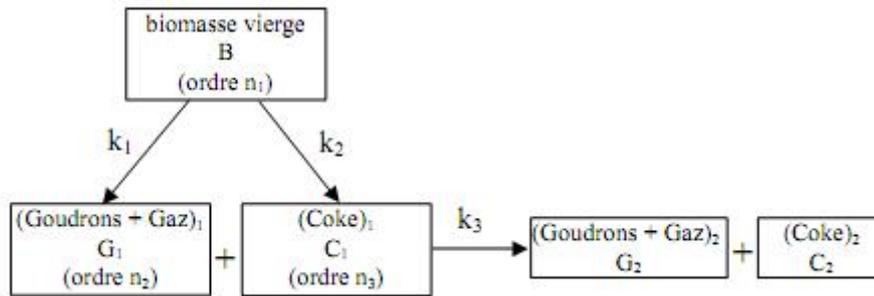


FIGURE III.2: LE MECANISME DE REACTION A DEUX ESPECES (BABU ET CHAURASIA) [20]

Les équations (III-1 à 5) établissent le bilan massique des espèces. (a) et (b) correspondent respectivement au mécanisme de Koufaponos et al. (1991) et de Babu et Chaurasia [20].

$$\frac{dC_B}{dt} = -(k_1 + k_2)C_B \dots\dots\dots 1$$

$$\frac{dC_{C1}}{dt} = -k_2 C_B - k_3 C_{C1} \dots\dots\dots 2$$

$$\frac{dC_{C1}}{dt} = -k_2 C_B k_3 C_{G1}^{1.5} C_{C1}^{1.5} \dots\dots\dots 3$$

$$\frac{dC_{C2}}{dt} = k_3 C_{G1}^{1.5} C_{C1}^{1.5} \dots\dots\dots 4$$

$$\text{Pour } i=1 \text{ et } 2 \quad k_i = A_i e^{\left(\frac{D_i}{T} + \frac{L_i}{T^2}\right)} \dots\dots\dots 5$$

(S⁻¹); A₁=9, 973 x10⁻⁵ (S⁻¹); D₁=17254,4 (K); L₁=-9061227

(K2) A₂=1,068x10⁻³ (S⁻¹); D₂=10244,4; L₂=-6123081 ; μ= 0-1.

III.5.CONCLUSION:

Après avoir présenté les différents modèles de pyrolyse de biomasse de bois et celle de la cellulose nous nous intéresserons par la modélisation en deux espèces et modélisation trois espèces ; dans le chapitre suivant nous allons détaillé ces deux types de modélisations a l'aide du programme matlab qui nous permet de déduire les fractions molaires de gaz ; charbon et goudron (tar) produit à partir de la pyrolyse de biomasse ce type de modélisation nous permet aussi à l'aide de la constante d'équilibre de faire une étude sur l'influence de température ; du temps et aussi du type de substrat sur la quantité de gaz charbon et goudron produit et aussi de la quantité de biomasse pyrolysé .

III.6. Références bibliographies III

1. Serio M.A., H.D.G., Markham J.R. et Solomon P.R, *Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory*. Energy & Fuels, 1987. **1**.
2. Chen, Y., et al., *Modeling of biomass pyrolysis kinetics*. Symposium (International) on Combustion, 1998. **27**(1): p. 1327-1334.
3. E., P., *La modélisation de la formation des goudrons lors de la gazéification de la biomasse, Rapport de stage*. Ecole des Mines de Nantes, 2004.
4. J., M.R.S.e.B., *A generalised biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemi-cellulose and lignin kinetic*. Combust Sci Technol, 1997. **126**.
5. C., D.B., *Multi-phase moisture transfer in the high-temperature drying of wood particles*. Chemical Engineering Science,, 1998. **53**.
6. Di Blasi, C., *Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998. **47**(1): p. 43-64.
7. U, T.F.e.M., *Kinetic investigation of wood pyrolysis*. nd. Eng. Chem.Process 1981. **20**.
8. J.A, G.W.C.e.K., *Biotechnol. Bioeng*, 1984.
9. J, W.S.M.e.B., *Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum*. Combustion and Flamme, 1985. **66**.
10. Wagenaar, B.M., W. Prins, and W.P.M. van Swaaij, *Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification*. Chemical Engineering Science, 1994. **49**(24, Part 2): p. 5109-5126.
11. C, D.b.e.B., *Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis*. Ind. Eng. Chem, 2001. **20**.
12. C, B.C.e.D.B., *Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 k*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998. **47**.
13. R.K, A., *Can. . Chem. Eng*, 1985. **61**.
14. BRADBURY A.G.W., S.Y., et SHAFIZADEH F, *A kinetic model for pyrolysis of cellulose*. J. Appl. Polym, 1979. **23**.
15. V' ARHEGYI G., J.E., et ANTAL, *s the broido-shafizadeh model for cellulose pyrolysis true ?* Energy Fuels, 1994. **8**.
16. KOUFOPANOS C.A., M.G., et LUCCHESI A, *Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components*. 1989.

17. J, M.R.S.e.B., *Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles*. Comb. Sci. and Tech, 1996. **119**.
18. FONT R., M.A., VERDU E., et DEVESA J, *Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis*. nd. Eng. Chem.Process, 1990. **29**.
19. HARED, I.A., *Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbons actifs*. these INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2007.
20. Babu, B.V. and A.S. Chaurasia, *Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass*. Energy Conversion and Management, 2003. **44(13)**: p. 2135-2158.

Chapitre IV

PRODUCTION D'HYDROGENE
A PARTIR DE LA PYROLYSE
DE BIOMASSE

IV.1. Introduction

L'hydrogène étant un vecteur d'énergie actuellement très recherché, des efforts importants sont déployés afin de valoriser ce composant omniprésent dans la nature. L'une des techniques utilisée dans ce domaine est la pyrolyse particulièrement intéressante concernant les problèmes liés à la pollution et l'environnement.

La présente étude est une synthèse de certains travaux concernant la production de l'hydrogène en vue de déduire les conditions optimum de son obtention

L'hydrogène peut être produit à partir d'une variété de matière de base. Ceux-ci incluent les ressources fossiles, telles que le gaz naturel et le charbon, les ressources renouvelables, telles que la biomasse et l'eau assisté par d'autres sources d'énergie renouvelable (par exemple la lumière du soleil, le vent, les vagues ou l'hydro-électricité). Une variété de procédés technologiques peuvent être employés, y compris ceux chimique, biologique, électrolytique, photolytique et thermochimique. Chaque technologie est caractérisée par une étape différente de développement, et chacune offre des opportunités, des avantages ainsi que des défis uniques. La disponibilité locale de la matière de base, la maturité de la technologie, les demandes du marché, les politiques, et les coûts, influencent tous sur le choix et la synchronisation des divers procédés pour la production d'hydrogène. Une vue d'ensemble de divers matières de base, ainsi que les technologies de la transformation est présentée sur le schéma IV.1.

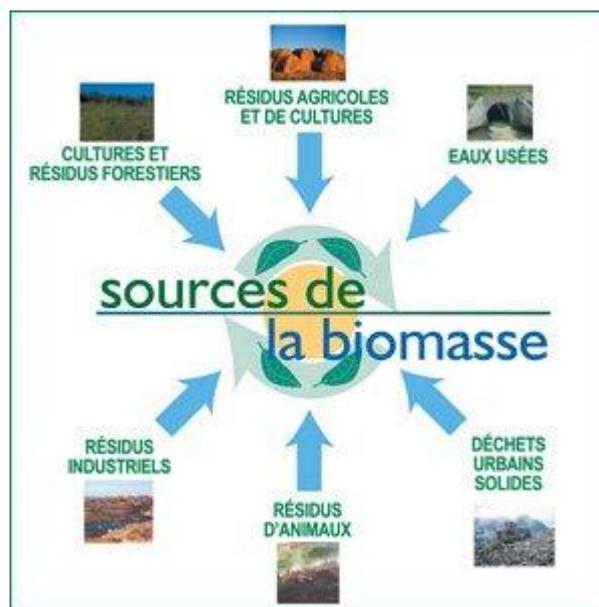


Figure IV.1. Différents voies de production d'hydrogène

Plusieurs technologies ont été mise au point pour la production industrielle de l'hydrogène. La première technologie commerciale, datant des années 20, était l'électrolyse de l'eau pour produire l'hydrogène pur. Dans les années 60, la production industrielle de l'hydrogène est déviée lentement vers une matière de base fossile, qui est la source principale pour la production d'hydrogène aujourd'hui.

Dans des processus de conversion de biomasse, un gaz renfermant de l'hydrogène est produit à partir de la pyrolyse et de la gazéification.

La pyrolyse est l'un des procédés de conversion thermochimiques les plus prometteurs pour récupérer l'énergie de la biomasse. Pendant la pyrolyse, la biomasse est thermiquement décomposée en charbon de bois solide, en pétrole liquide ainsi qu'en gaz riche en hydrogène en absence de d'oxygène. Les rendements de produits finaux de pyrolyse et la composition des gaz dépendent de plusieurs paramètres dont la température, les espèces de biomasse, la dimension particulière, le taux de chauffage, la pression de fonctionnement et la configuration du réacteur, aussi bien que l'addition des catalyseurs [1, 2]. La température et le temps de séjour, sont considérés comme les deux paramètres les plus importants, et ont été largement étudiés dans des réacteurs de balance de banc comprenant les lits fixes [3, 4].

D'autre part le gaz obtenu peut être valorisé selon son pouvoir calorifique en l'utilisation dans les moteurs, les turbines à gaz et éventuellement dans les piles à combustibles quand sa majeure partie est de l'hydrogène [5].

Généralement la haute température favorise la production du gaz riche en hydrogène durant un long temps de séjours [6, 7].

Notre présente contribution repose sur l'analyse de certains travaux expérimentaux (Demirbas 2002, Caglar and Demirbas 2002 Brindgwater 1994, Zanzi et Haiping yang 2006), [[3, 4, 6, 8-10] concernant la pyrolyse de la biomasse. Nous étudions l'influence de certains paramètres comme la température, le type de biomasse et le catalyseur sur les fractions des produits issu de la pyrolyse (gaz, charbon et goudron) et sur le volume d'hydrogène contenu dans le gaz obtenu à partir de la pyrolyse.

IV.2. Résultats et discussions :

Plusieurs travaux ont été effectués dans la pyrolyse de biomasse, chaque travail a été orienté vers un but bien précis ; certains travaux s'intéressent à la production du charbon; autres aux charbon actif qui est considéré comme un absorbant d'hydrogène[11] ; des travaux qui s'intéressent à l'huile de pyrolyse qui est un combustible et qui peut être valorisé dans les moteurs [12, 13]. Notre étude s'intéresse aux gaz riche en hydrogène. Pour cela nous faisons une synthèse de certains travaux concernant la production de l'hydrogène en vue de déduire les conditions optimum de son obtention. Pour cela nous cherchons les conditions opératoires qui favorisent la production du gaz sous entendue celle d'hydrogène. Les conditions opératoires étudiées dans ce travail sont :

1. Température
2. Type de biomasse
3. Catalyseurs

IV.2.1. influence de température

Ce travail sera divisé en deux parties :

- ❖ Étude de l'influence de température sur les fractions des produits (gaz, goudron, charbon)
- ❖ Étude de l'influence de température sur les fractions molaires des constituants du gaz (CO_2 , CO , CH_4 , H_2).

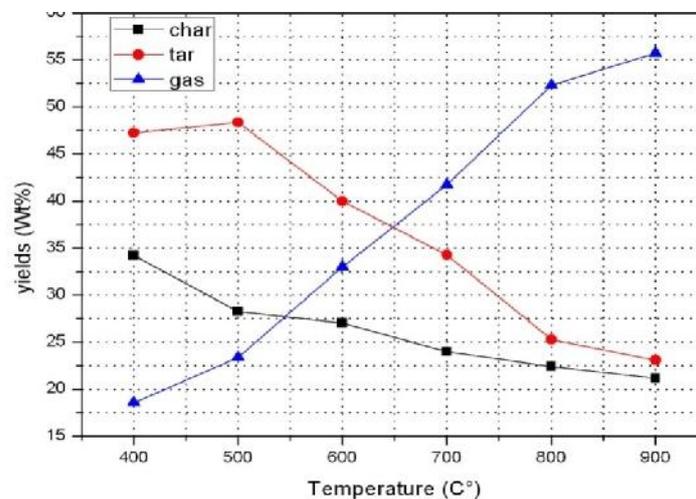
a) Produits de pyrolyse :

Les rendements et la composition des produits de pyrolyse dépendent aux conditions de fonctionnement. Les Figures 2a, 2b et 2c, montrent l'évolution du gaz liquide ainsi que la fraction solide en fonction de la température de pyrolyse. Comme rapporté par d'autres auteurs opérant avec les mêmes types de déchets [14, 15], une augmentation de la température finale de pyrolyse provoque une diminution de la fraction solide en faveur d'une augmentation de la fraction de gaz. La fraction liquide, augmente légèrement quand la température finale est augmentée de 450 à 650 C, mais reste plus ou moins constant au dessus de 650 °C. L'effet du taux de chauffage étant important seulement aux températures basses finales (c.-à-d. à 450 °C). Ainsi, à cette température (450°C), plus le taux de chauffage est élevé, plus la pyrolyse est efficace, ayant pour résultat une production plus importante des liquides et gaz et une diminution de résidu solides. Aux températures supérieures à 650 °C cet effet est pratiquement négligeable.

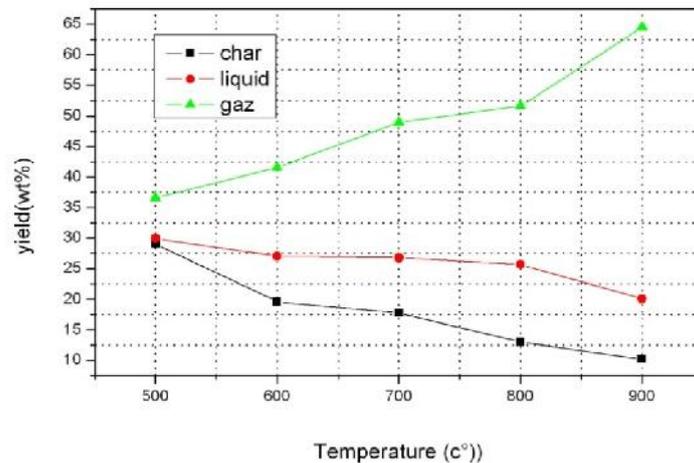
Pour la fraction de gaz dans les trois graphes on remarque qu'une augmentation de la température provoque une augmentation de fraction gaz. Dans la figure (IV.2.a) qui représentent les résultats expérimentaux de **Haiping Yang** [6]. Remarquons qu'à la température maximale de pyrolyse (900°C), nous obtenons 60% de gaz. D'autre part température finale dans la figure (IV.2.b) qui représente les résultats expérimentaux de C. **storm** [14] la température final de la pyrolyse est 1025K, la fraction du gaz obtenue est 43%. Les résultats expérimentaux de **Encinar** sont représenté dans la figure IV.2.C [16], qui montre que la fraction du gaz est 54% de produits obtenue a partie de la pyrolyse, la température final du réacteur est 1173.15K. D'après ces trois exemples nous pouvons constater que quand la température augmente la quantité du gaz évolue.

On remarque que la quantité du gaz est variante d'une expérience à une autre, par exemple avec la même température (1173K) on obtient deux valeurs différentes donc on peut dire qu'il existe autres facteurs (qui seront étudié dans la suite de ce travail) qui influent sur la production du gaz.

A)



B)



C)

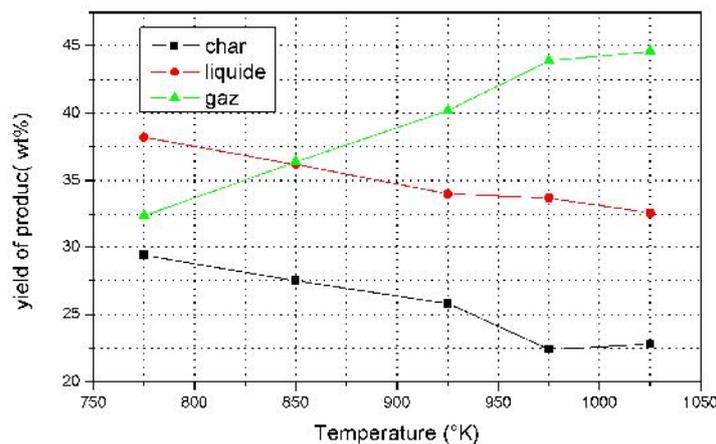


Figure IV.2. Evolution du gaz charbon et goudron durant la pyrolyse de biomasse en fonction de la température

b) Composition du gaz de pyrolyse

L'analyse de la composition des produits gazeux de pyrolyse ont montré que le CO_2 , CO , H_2 , O_2 , N_2 , et C_xH_y sont les principaux composants libérés lors de la pyrolyse (Fig. 3). A la basse température (250-350 ° C) le CO_2 est l'espèce dominante gazeuse, bien que N_2 soit également présent. L'augmentation de la température de pyrolyse conduit à une diminution des émissions de CO_2 , et à une augmentation des émissions de CO et H_2 sur l'ensemble des températures étudiées dans ce travail.

D'autre part, les hydrocarbures, CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 affichent un maximum de leurs rendements à environ 600°C pour le CH_4 et 450°C pour C_2H_4 et C_2H_6 .

Bien que les températures au cours desquelles les gaz atteignent un maximum sont pratiquement les mêmes pour les deux vitesses de chauffage, des différences quantitatives peuvent être observées. Ainsi, pour toute température de pyrolyse.

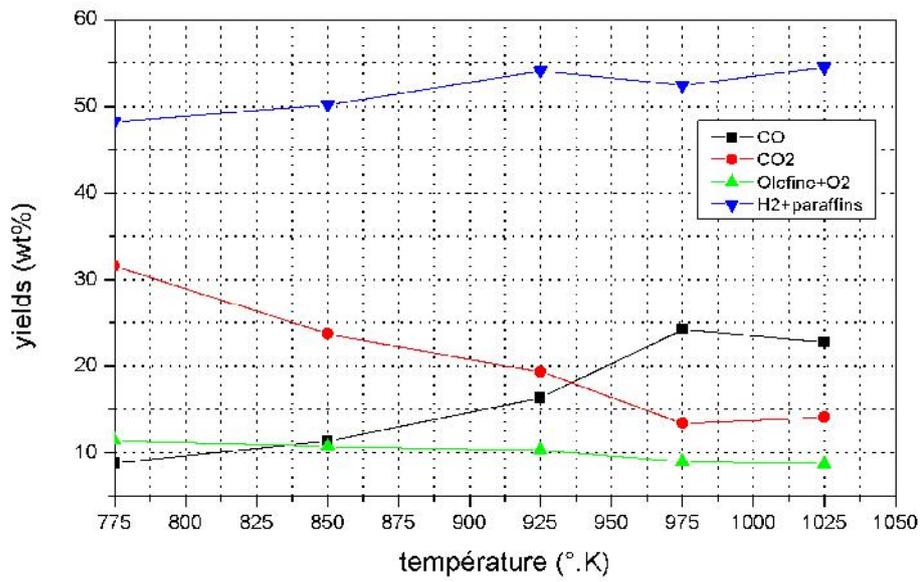
Rappelons que notre principale préoccupation dans ce travail est la fraction d'hydrogène produite à partir de la pyrolyse de biomasse.

Dans la figure IV. 3.A qui représente les résultats expérimentaux de **çaglar** [10] l'évolutions des fractions des constituants de gaz de pyrolyse (CO ; CO_2 ; H_2 ; et autres) montre que une diminution des émissions de CO_2 conduit à une augmentation des émissions de CO et aussi une légère augmentation de production de H_2 de 48% à 775K jusqu'à 55% à 1025K donc de 775K à 1025K l'augmentation de la production d'hydrogène est 7%. Par contre d'après les résultats expérimentaux de **Haiping Yang** représentées dans la figure IV.3.B [6], l'évolution des fractions des constituants de gaz de pyrolyse (H_2 ; CO_2 ; CO ; CH_4 ; et autres composants) de 673K à 1173K ; on remarque clairement la diminution des émissions de CO_2 suivit d'une augmentation des émissions de H_2 ; donc une augmentation de la température provoque une augmentation des fractions de l'hydrogène de 3.56% à 33.49%.

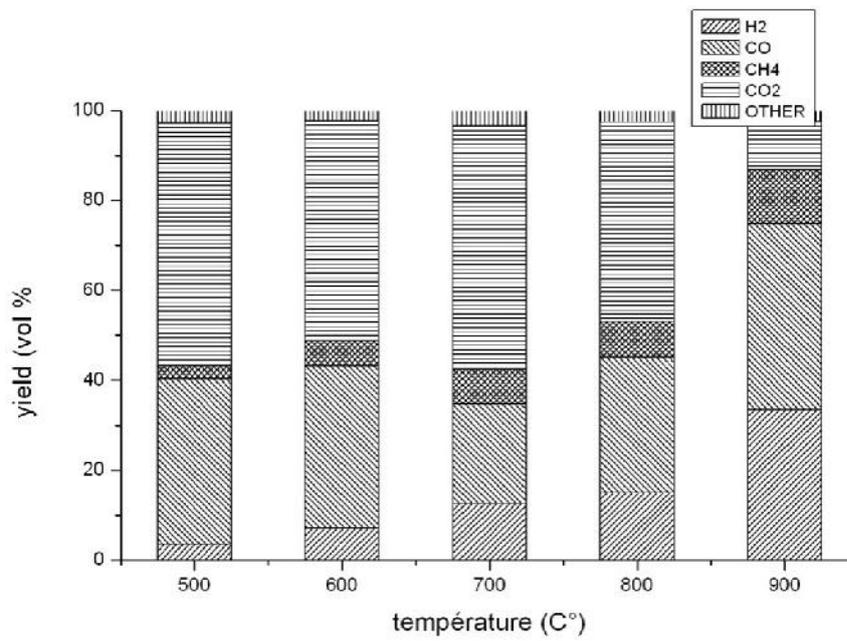
Les résultats expérimentaux de **Encinar** sont représentées dans la figure IV.3.C [16]. L'évolution des fractions des constituants des gaz de pyrolyse (CO_2 ; CO ; CH_4 ; et le H_2) montre que l'augmentation de la température de pyrolyse conduit une diminution des émissions de CO_2 et une augmentation des fractions de H_2 ; une augmentation de 3% jusqu'à 42% ;

D'après les exemples retenus nous pouvons conclure que l'augmentation de température a une grande influence sur l'évolution des fractions d'hydrogène. Cette fraction varie d'une expérience à une autre car les conditions opératoires sont différentes (probablement due aux types de biomasses utilisées).

A)



B)



C)

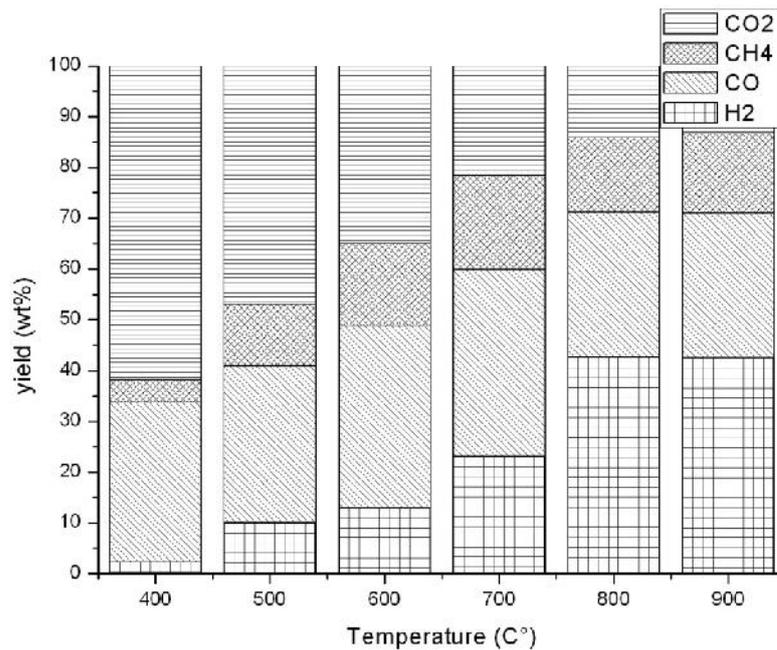


Figure IV.3. Évolution des constituants du gaz durant la pyrolyse en fonction de la température

IV.2.2. influence de type de biomasse

Ce travail sera divisé en deux parties :

- ❖ Étude de l'influence de température sur les fractions des produits (gaz, goudron, charbon)
- ❖ Étude de l'influence de température sur les fractions molaires des constituants du gaz (CO₂, CO, CH₄, H₂).

a) Produits de pyrolyse

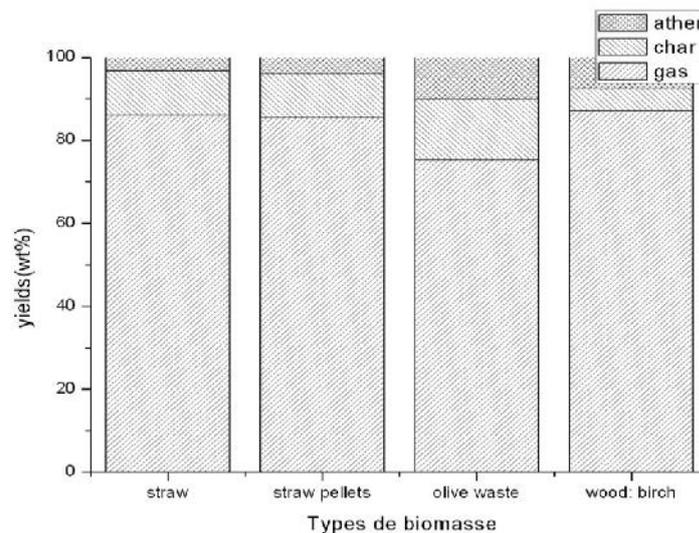
L'étude de la pyrolyse de différents types de biomasse montre que le type de biomasse est un facteur influant sur les fractions des produits issu de la pyrolyse. Pour cela nous prenons quelques exemples de pyrolyse de biomasse. **Demirbas** (2001) a travaillé avec trois types de biomasse dont les rendements en gaz sont les suivants:

Cotton cocoon shell: 44.4%; Les déchets de l'usine de thé: 50% ; Les grignons d'olives: 54,5% (figure IV.4.A)

Les résultats de **Zani** sont regroupés dans la figure IV.4, [9]. Il a travaillé avec 4 types de biomasse qui sont: la paille; paille granulés; des déchets d'olive ; bois de bouleau. D'où leurs rendement en gaz est la suivante : à partir de paille nous obtenons 86% celle obtenue à partir de la pyrolyse de paille granules est 85.5%, celle obtenue à partir des déchets d'olives est 70.8% et à la fin la pyrolyse de bois de bouleau (wood birch) nous obtenons 87%.

À partir des sept types sélectionnés dans cette étude le bois de bouleau avec 87% du gaz désiré (opter).

A)



B)

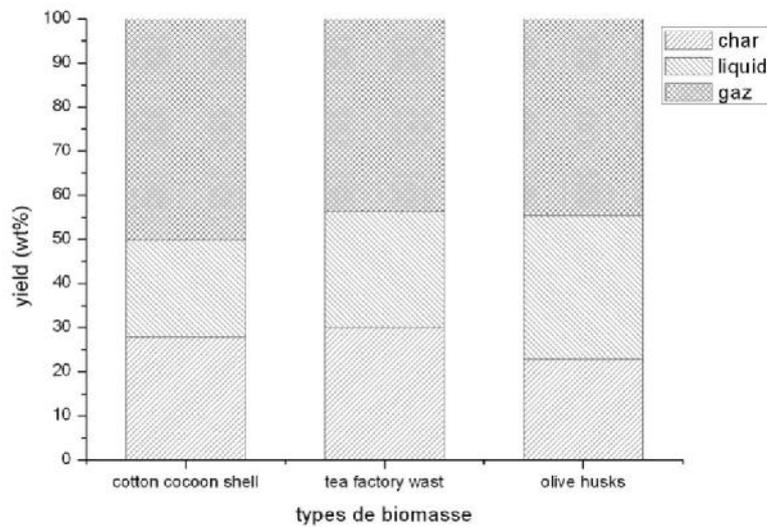


Figure IV.4 Effet de type de biomasse sur les fractions des produits de pyrolyse

b) Composition du gaz de pyrolyse

Le type de biomasse influe sur les fractions des produits issus de la pyrolyse et aussi influe sur les fractions des constituants de gaz produit.

Avec les mêmes substrats utilisés dans l'étude de l'influence de type de biomasse sur les fractions du gaz obtenu, nous étudions leur influence sur la quantité de l'hydrogène contenue dans le gaz de pyrolyse.

Demirbas utilise trois types de biomasse (shell cocon de coton, déchets de l'usine à thé et des grignons d'olive) [17]. Dans la figure IV.5.A nous remarquons que la pyrolyse du cotton cocoon shell nous permet d'obtenir 45% d'hydrogène. Pour les déchets de l'usine de thé et les grignons d'olives on remarque que la quantité d'hydrogène représente 44.6% et 43.7%.

La figure IV.5.B représente les fractions d'hydrogène obtenu à partir des quatre types à 1025K. Les types de biomasse utilisée sont la paille ; paille granulés; des déchets d'olive ; bois de bouleau utilisées par **Zani** [9]. La quantité formée de l'hydrogène à partir de la pyrolyse de paille est 43.9% ; celle obtenue à partir de paille granulés est 37%, celle obtenue à partir des déchets d'olive est 31%, celle obtenue à partir du bois bouleau est 32%.

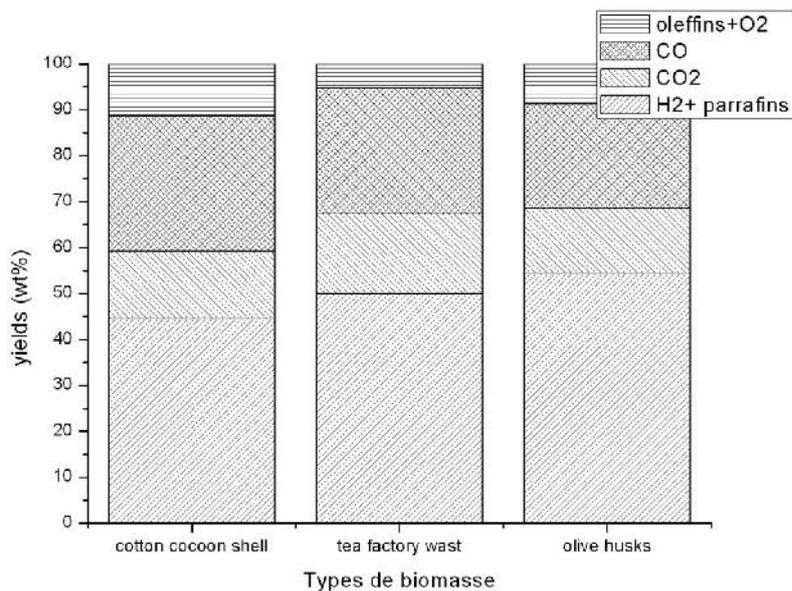
Comme le but de notre étude c'est trouver ou sélectionner le type qui favorise la production d'hydrogène: prenons donc les pailles (43.9%) à une température de 1273K.

Le tableau IV.1 représente les compositions élémentaires des échantillons de biomasse étudié; essayons de voir la relation entre ces compositions élémentaires et quantité d'hydrogène produit. C'est les grignons d'olives qui nous permet d'obtenir une fraction de 54.5% si on voit la différence entre ces constitutions en C ; H et O et les autres constitutions des deux autres types ; toujours le carbone représente le constituant majoritaire de biomasse l'oxygène aussi représente moins importante que celle du carbone devant une faible fraction de H. donc on ne peut pas conclure la liaison qui lit les compositions élémentaire et la quantité d'hydrogène obtenue.

	C	H	O	N
Les grignons d'olives	47.4	5.8	36.3	1.4
Cotton cocoon shell	50.2	5.8	42.7	1.3
Déchets de l'usine de thé	49.6	5.1	42.6	2.7

Tableau IV.1. Compositions élémentaires des échantillons de biomasse

A)



B)

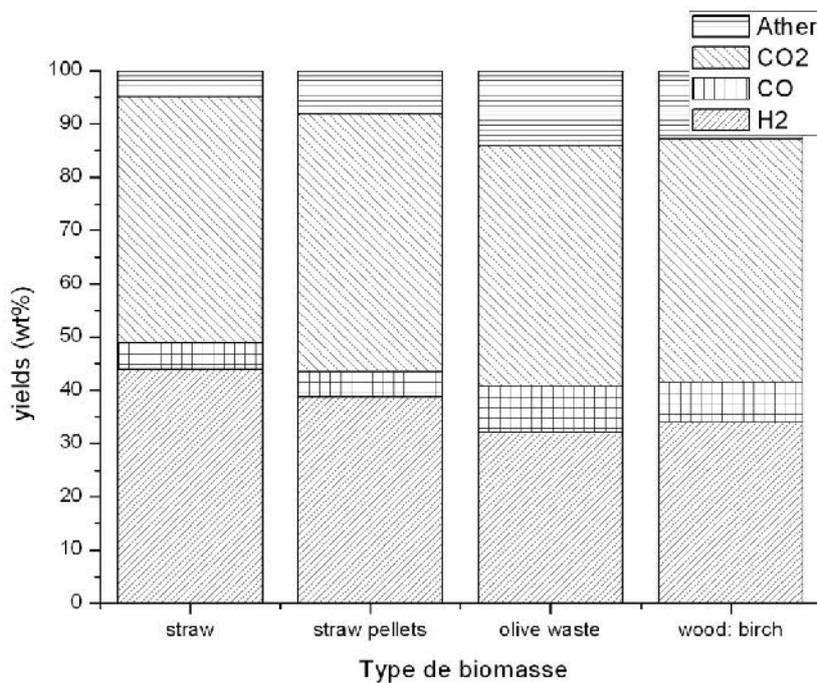


Figure IV.5. Effet de type de biomasse sur les constituants de gaz de pyrolyse

IV.2. 3. Influence des catalyseurs

Dans notre travail nous étudions l'influence des catalyseurs sur les fractions molaires des constituants du gaz (CO_2 , CO , CH_4 , H_2). Parmi ces catalyseurs nous sélectionnons le catalyseur qui provoque plus la production de l'hydrogène.

Les résultats expérimentaux de **Demirbas** sont regroupés dans la figure IV.6 qui représente l'évolution de l'hydrogène en fonction de température utilisant à différents catalyseurs (ZnCl_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) et aussi sans catalyseurs, pour voir l'influence de l'ajout d'un catalyseur durant la pyrolyse et aussi pour déduire le catalyseur le plus efficace (qui nous donne le maximum d'hydrogène)[8].

D'après ce que nous remarquons il ya des catalyseurs qui ne nous satisfait pas il nous donne une fraction qui n'est pas loin de celle obtenue sans catalyseur; pour le Na_2CO_3 il nous permet d'obtenir 56% au lieu de 54% sans catalyseur ; avec le K_2CO_3 nous obtenons 57.4% au lieu 54% sans catalyseur. Par contre seul le ZnCl_2 nous satisfait d'obtenir une fraction clairement observé qui arrive jusqu'à 70.3% du gaz produit.

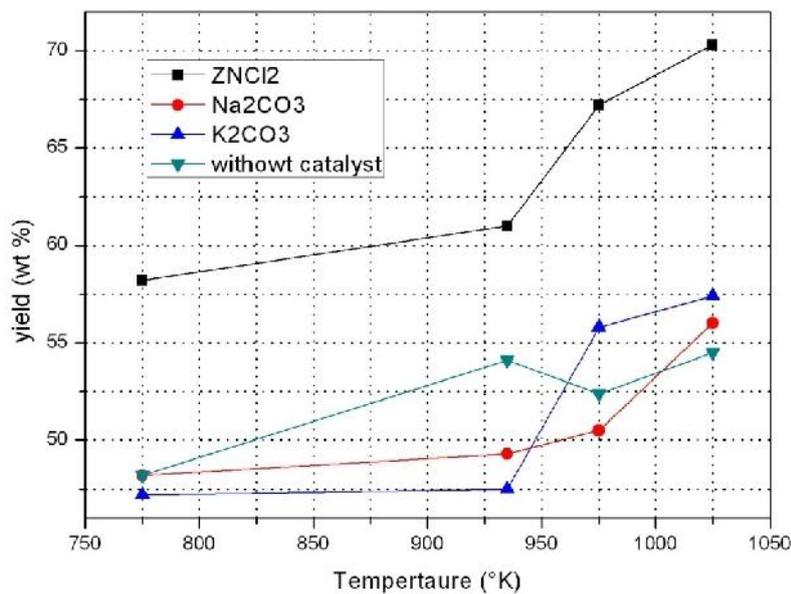


Figure IV.6. Influence des catalyseurs sur les fractions des constituants de biomasse

IV.3. Conclusion

Notre but c'est produire un gaz qui contient le maximum d'hydrogène pour cela nous avons fait une étude d'optimisation sur trois facteurs le premier est la température le deuxième est le type de biomasse et le dernier c'est les catalyseurs; notre conclusion porte sur :

1. L'augmentation de température conduit une augmentation du gaz. Ce gaz est produit à partir de la pyrolyse de biomasse ainsi le craquage de goudron à des températures très élevées, donc la quantité du gaz produit augmente ; pour les constituants de ce gaz spécialement l'hydrogène on peut conclure que une augmentation de température conduit une augmentation des fractions molaires de H_2 .
2. Le type de biomasse reste toujours un tabou devant les chercheurs nous pouvons sélectionner un type bien précis qui nous donne plus de gaz et d'hydrogène mais jusqu'à maintenant les chercheurs n'ont pas trouvé une relation entre les compositions élémentaire de biomasse et la qualité du gaz produit. A travers cette étude nous pouvons choisir le bois de bouleau qui nous permet d'obtenir 87% du gaz où le volume d'hydrogène représente 32% des constituants du gaz.
3. Pour les catalyseurs nous pouvons facilement conclure que le $ZnCl_2$ est un bon catalyseur qui a un rendement efficace sur la qualité du gaz (composition en hydrogène).

IV.4.References Bibliographie IV

1. F. Ates, A.E.P., *bed pyrolysis of Euphorbia rigidawith different catalyts*. Energy Conversion and Management 2005. **46**.
2. . Li, S.X., S. Liu, C. Yang, Q. Lu, *pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas*, . Fuel Processing Technology 85 (2004) 2004. **85**.
3. Demirbas, A., *overview of biomass pyrolysis*, . Energy Sources 2002. **24**.
4. A.V. Bridgwater, *Catalysis in thermal biomass conversion*. Applied Catalysis. A, General 994. **116**.
5. *HYDROGEN IMPLEMENTING AGREEMENT; HYDROGEN PRODUCTI AND STORAGE*. OECD/IEA, 2006.
6. Haiping Yang a, Rong Yan b, Hanping Chen *pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**.
7. Kherbouche, D. and B. Benyoucef, *Production of hydrogen from pyrolysis of biomass: Influence of temperature, substrate and catalyst*. Journal of Engineering and Applied Sciences, 2011. **6**(1): p. 91-95.
8. Demirbas, A., *Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield*. Energy Conversion and Management, 2002. **43**(7): p. 897-909.
9. Zanzi, R., K. Sjöström, and E. Björnbom, *Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature*. Biomass and Bioenergy, 2002. **23**(5): p. 357-366.
10. Çaglar, A. and A. Demirbas, *Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis*. Energy Conversion and Management, 2002. **43**(1): p. 109-117.
11. HARED, I.A., *Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbons actifs*. these INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2007.
12. Das, K.C., et al., *Slow pyrolysis of poultry litter and pine woody biomass: impact of chars and bio-oils on microbial growth*. Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering, 2008. **43**(7): p. 714-24.
13. Bae, Y.J., et al., *The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae*. Bioresource technology, 2011. **102**(3): p. 3512-20.
14. C. Storm, H.R.d., H. Spliethoff,, J. Eng. Power 121 1999.

15. M.P. Rumphorst, H.D.R., *Pyrolysis of sewage sludge and use of pyrolysis coke* *Pyrol.*, J. Anal. Appl., 1994. **28**: p. 137.
16. J.M. Encinar, J.F.G., G. Martínez , J.M. González *Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste*. PROCESSING TECHNOLOGY, 2008. **89**.
17. Demirbas, A., *Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples*. Fuel, 2001. **80**(13): p. 1885-1891.

Chapitre V

RESULTATS ET
DISCUSSIONS /PERSPECTIVES

V.1. Introduction

Dans ce chapitre nous entamons une étude de modélisation de la pyrolyse de biomasse à l'aide d'un programme Matlab basé sur le calcul de taux de réaction K . deux modèles sont considérés dans cette partie; le premier modèle est une modélisation en deux espèces. Ce modèle considère que la biomasse se décompose en gaz et charbon ; le deuxième modèle est un modèle à 3 espèces c'est-à-dire la biomasse se décompose en gaz charbon et goudron.

Dans chaque modèle nous étudions l'influence de température et du temps de séjour sur la quantité de gaz produit, ainsi que la quantité de la biomasse pyrolysée. Dans la modélisation en trois espèces nous prenons en compte aussi l'influence de type de biomasse.

Rappelons que le but de notre étude est favoriser la production du gaz; sous entendue celle de l'hydrogène.

V.2. Modélisation à deux espèces :

Le modèle en deux espèces proposé s'explique par: la pyrolyse primaire de la biomasse résulte du gaz et du charbon suivant les constantes cinétiques k_1 , k_2 . Le charbon obtenu nommé charbon 1. Ce dernier se pyrolyse en formant du gaz et du charbon suivant le taux de réactions k_3 comme l'illustre la figure III.2 [1]. Les K_i sont calculés suivant l'équation modifiée d'Arrhenius.

Pour la réaction 3: $K_i = A_i \exp^{(-E_i/(RT))}$. Pour $i=1$ et 2 (réaction 1 et 2) : $k_i = A_i e^{(\frac{D_i}{T} + \frac{L_i}{T^2})}$

(K_1) $A_1=9,973 \times 10^{-5}$ (S^{-1}); $D_1=17254,4$ (K); $L_1=-9061227$ [2]

(K_2) $A_2=1,068 \times 10^{-3}$ (S^{-1}); $D_2=10244,4$; $L_2=-6123081$; $\mu=0-1$. [2]

La densité volumique de biomasse étudiée dans cette partie est 650Kg/m^3 . [3]

Les résultats obtenus à partir de la modélisation en deux espèces de la pyrolyse de biomasse concernent :

1. L'influence de la température sur l'évolution des quantités des espèces gaz ; charbon et goudron; ainsi que le taux de conversion de la biomasse.
2. L'influence du temps de séjours sur l'évolution des quantités des espèces : gaz, charbon et goudron; ainsi que le taux de conversion de la biomasse.

V.2.1. Influence de la température

Nous avons testé (examiner) six valeurs de température choisie répartie entre 700K et 2000K (2000K ; 1600K ; 1300K, 1000K, 900K et 700K) avec un temps de séjours 10 secondes.

En utilisant les équations (modélisation en deux espèces chapitre III) dans un programme Matlab nous obtenons les résultats suivants :

les figures de V.1 à VI-6, représentent l'évolution du profil (concentration massique en kg/m³) de la biomasse, le goudron, le gaz ainsi que le charbon lors de la pyrolyse à différents températures, nous remarquons qu'au fur et au mesure que le temps consacré à la réaction passe, la biomasse se dégrade en produisant du gaz, du charbon; avec une quantité infime du charbon 1, cette non évolution croissante de ce dernier est expliquée par le modèle en deux espèces utilisé, qui stipule que le charbon 1 produit lors de la pyrolyse est lui-même transformé, pour en faire du charbon2 et du gaz.

Dans l'intervalle du temps de séjour considérés (10 secondes) à 2000K (figure V-1); la quantité de biomasse pyrolysée est de 401.5 kg/m³ induisant à l'émanation de 81.05kg/m³ de gaz, la production de 160,21kg/m³ de charbon solide.

Vu qu'il reste plus de 248 kg/m³ de biomasse non pyrolysée et à fin d'optimiser le rendement de notre travail, en produisant plus de gaz.

En gardant le paramètre temps constante, nous étudions l'influence de température ; pour cela nous diminuons la température de 2000K jusqu'à 1600K (figure V-2). À 1600K la quantité de biomasse pyrolysée est de 560,15 kg/m³ induisant à l'émanation de 230,52kg/m³ de gaz, la production de 164,8kg/m³ de charbon.

Vu qu'il reste encore de biomasse (plus de 89 kg/m³) non pyrolysée et nous obtenons 230,52kg/m³ de gaz à fin d'optimiser le rendement de notre travail. Donc en va diminuer la température passant de 1600K jusqu'à 1300K.

La figure V.3, qui représente l'évolution du profil de la biomasse, le goudron, le gaz ainsi que le charbon lors de la pyrolyse à 1300K, nous remarquons que 629,62kg/m³ de biomasse est pyrolysé induisant à l'émanation de 359,52kg/m³ de gaz, la production de 135,04kg/m³ de charbon. Presque toute la biomasse est pyrolysé il reste que 20kg/m³ en donnant une quantité de 359,52kg/m³ de gaz. Nous remarquons que la quantité de biomasse pyrolyse augmente en diminuant la température. Passons maintenant à 1000K.

La figure V.4, qui représente l'évolution du profil de la biomasse, le goudron, le gaz ainsi que le charbon lors de la pyrolyse à 1000K, nous remarquons que la quantité de biomasse pyrolysée est de 640,75kg/m³; donc il ya encore de l'épuisement de biomasse en passons de 1300K à 1000K induisant à l'émanation de 446,25kg/m³ de gaz, la production de 97,24kg/m³ de charbon.

La figure V.5, qui représente l'évolution du profil de la biomasse, le goudron, le gaz ainsi que le charbon lors de la pyrolyse à 900K, 628,44kg/m³ de biomasse est pyrolysée induisant à l'émanation de 452,08kg/m³ de gaz, la production de 88,17kg/m³ de charbon.

Nous diminuons la température passant de 900K jusqu'à 700K, toujours dans le but de favoriser la production du gaz.

La figure V.7, qui représente l'évolution du profil de la biomasse, le goudron, le gaz ainsi que le charbon lors de la pyrolyse à 700K, nous remarquons que la quantité de biomasse pyrolysée est 278,26kg/m³ de biomasse est pyrolysée induisant à l'émanation de 190,52kg/m³ de gaz, la production de 43,85kg/m³ de charbon. Nous remarquons qu'à 700 K plus que la moitié de biomasse n'est pas pyrolysée et que la fraction de gaz a chuté de 452,08Kg/m³ jusqu'à 190,52Kg /m³ juste en diminuant la température de 900K à 700K ; cette température ne nous satisfait pas. Le rendement en gaz n'est pas intéressant, donc cette température n'est pas la température optimal.

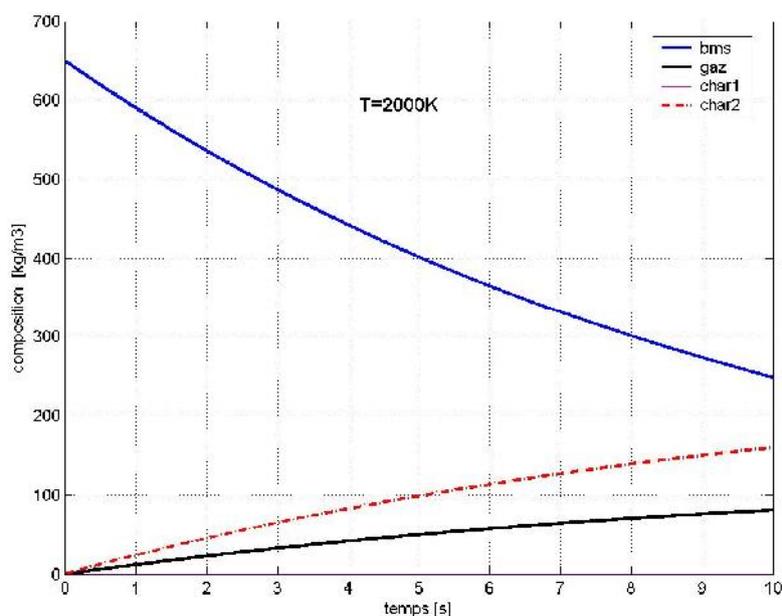


Figure V.1: Evolution de biomasse, gaz, charbon à 2000K

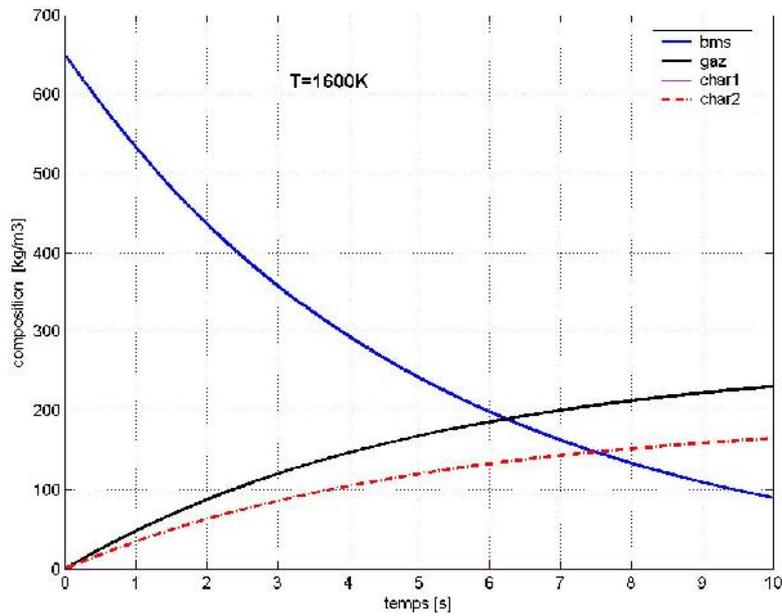


Figure V.2 Evolution de biomasse, gaz, charbon à 1600K

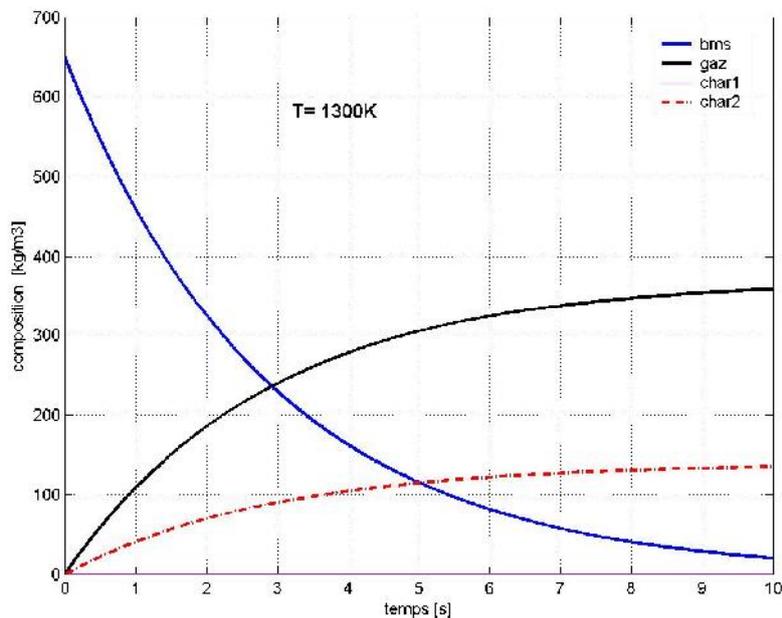


Figure V.3 Evolution de biomasse, gaz, charbon à 1300K

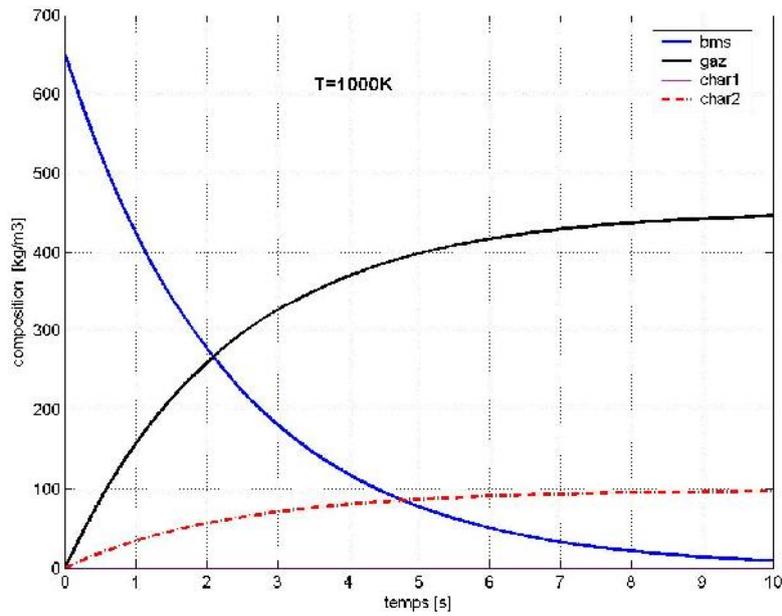


Figure V.4 Evolution de biomasse, gaz, charbon à 1000K

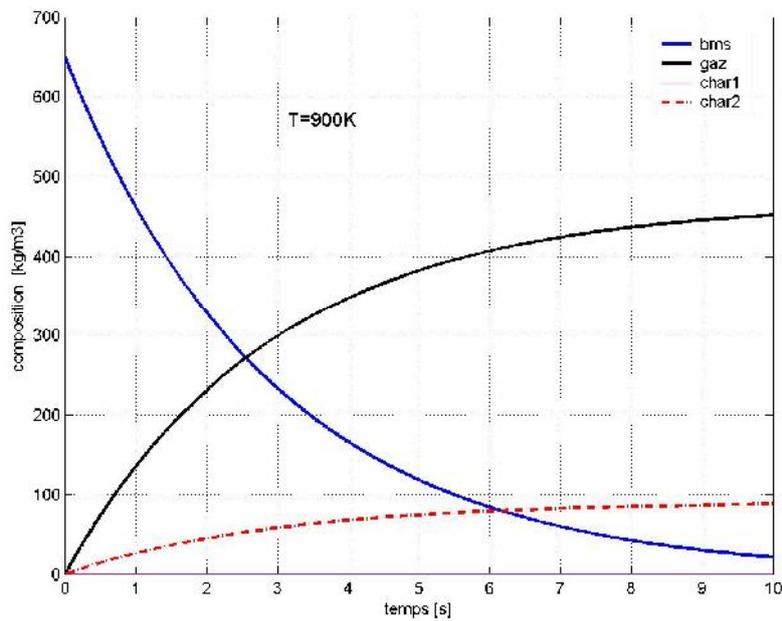


Figure V.5 Evolution de biomasse, gaz, charbon à 900K

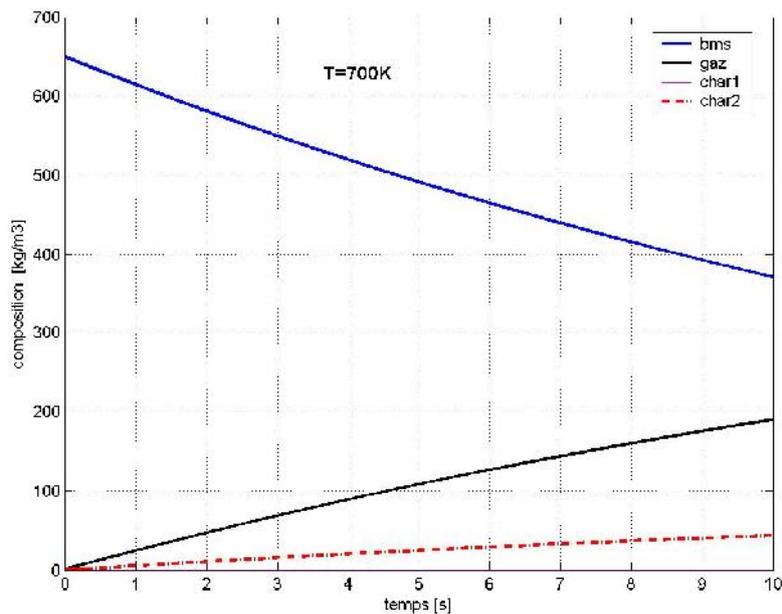


Figure V.6 Evolution de biomasse, gaz, charbon à 700K

Dans la figure V.7 qui montre le profil de la pyrolyse de la biomasse en fonction de la température, nous remarquons que pour produire une quantité intéressante du gaz une grande quantité de biomasse doit se décomposer. La haute température provoque la dégradation de biomasse ainsi que la dégradation du charbon 1 obtenue à partir de la première décomposition de biomasse (d'après notre modèle: modèle en deux espèces). Pour cela la fraction de gaz évolue car le charbon 1 sera transformé en gaz. Alors la température 900K satisfait notre optimisation énergétique. Le pic de décomposition de biomasse est atteint à 1000K avec $9,52\text{Kg/m}^3$; par contre le pic de production du gaz est atteint dans un intervalle de 900 à 950K avec $452,08\text{Kg/m}^3$ de gaz produit. Rappelons que notre but est d'optimiser la production du gaz et dans l'esprit de l'optimisation énergétique de notre rendement, nous prenons 900K comme température optimale de production du gaz.

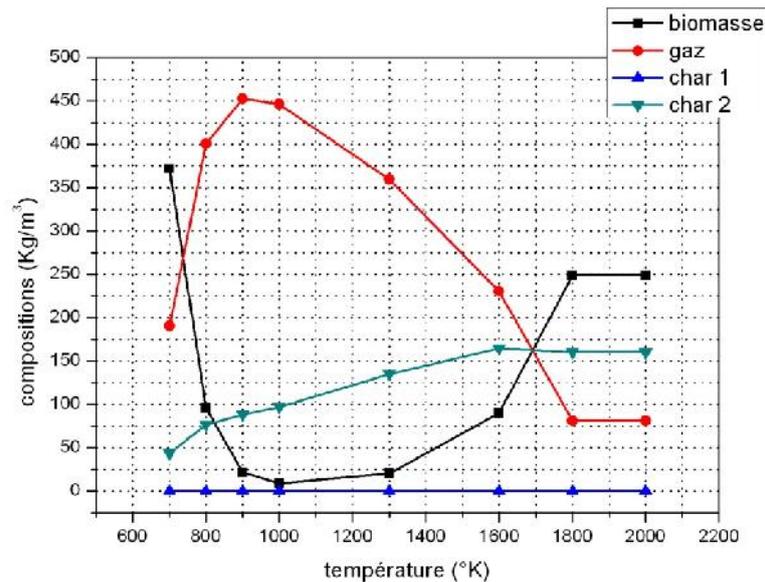


Figure V.7. Evolution de biomasse gaz charbon en fonction de la température (10 secondes)

V.2.2. Influence de temps de séjours

Après avoir conclure que la température qui favorise la production de gaz est 900K nous allons maintenant faire une étude sur l'influence de temps de séjour. Avec notre programme utilisant la commande : `[T,Y] = ode45 (@pyrolys3, [0 23], [650 0 0 0])` à chaque fois en fait varié le temps dans la commande ode nous obtenons des nouveaux résultats. [4]

Remarque : se parait que le temps de séjour maximum accepté par notre programme est de 23 secondes. Au dessus de cette limite les résultats obtenus sont complètement aberrant (des nombres imaginaires).

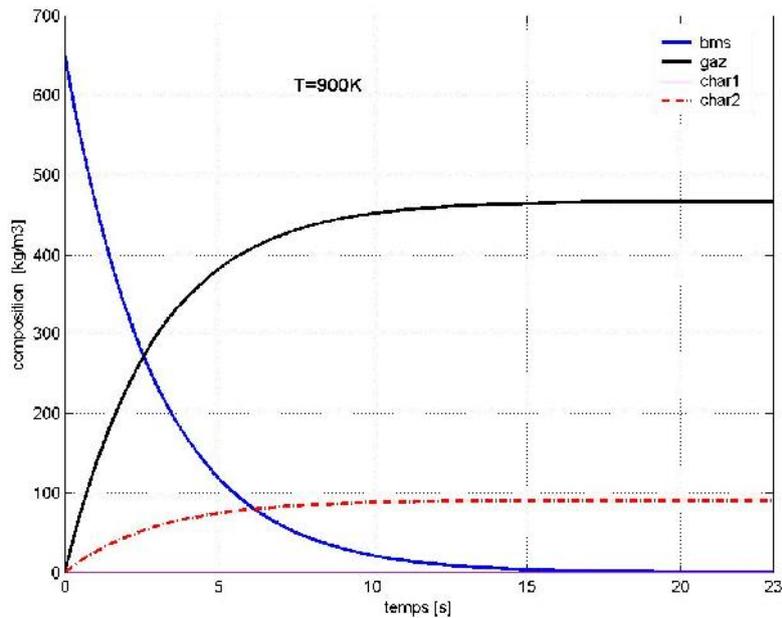


Figure V. 8. Evolution de biomasse, gaz et charbon durant un temps de séjours de 23 secondes

La figure V.8 représente l'évolution des espèces : biomasse, charbon et gaz à 900K durant un temps de séjours de 23 secondes. La quantité de biomasse pyrolysée est $648,08\text{Kg}/\text{m}^3$. Donc l'augmentation du temps de séjour conduit à une légère augmentation dans la fraction du gaz de $452,08\text{Kg}/\text{m}^3$ à $467,4\text{Kg}/\text{m}^3$. Dont le but est d'optimiser notre rendement énergétique, et pour ne pas gaspiller de l'énergie, nous prenons 10 secondes comme temps de séjour optimal pour la production du gaz.

V.2.3. Relation entre la température et le temps de séjours

Il existe une relation entre la température du réaction et le temps de séjours ; pour trouver cette relations nous allons proposer des différents températures avec différents temps de séjours c'est-à-dire a chaque foie en prends une température et avec notre programme Matlab nous allons voir le temps limité de cette réaction avec cette température ; comme nous avons vue avant avec une température de 900K en ne peux pas dépasser les 23 secondes maintenant nous prenons une température de 700K ; puis 1300K et nous allons voir leurs intervalle limité dans le temps.

Remarque : se parait que le temps de séjour maximum accepté par notre programme est de 150 secondes pour $T=700K$. Au dessus de cette limite les résultats obtenus sont complètement aberrant (des nombres imaginaires).

La figure V.9 représente que la pyrolyse de biomasse à 700K dans un intervalle de temps de séjour de 150 secondes nous obtenons 444,91Kg/m³ ; c'est une valeur proche de celle trouver avec 900K durant 10 secondes. Donc pour sélectionner les paramètres optimaux de production du gaz il faut faire toute une étude énergétique (perspectives).

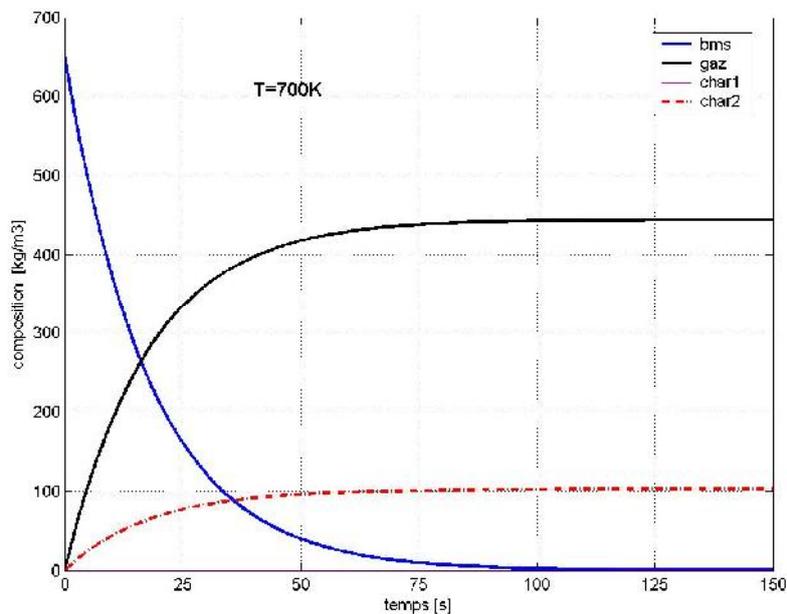


Figure V.9. Evolution de biomasse, gaz, charbon à 700K

Remarque : se parait que le temps de séjour maximum accepté par notre programme est de 15 secondes avec une température de 1300K. Au dessus de cette limite les résultats obtenus sont complètement aberrant (des nombres imaginaires).

La figure V.10 représente que durant la pyrolyse de biomasse à 1300K dans un intervalle de temps de séjour de 15 secondes nous obtenons 369,10Kg/m³.

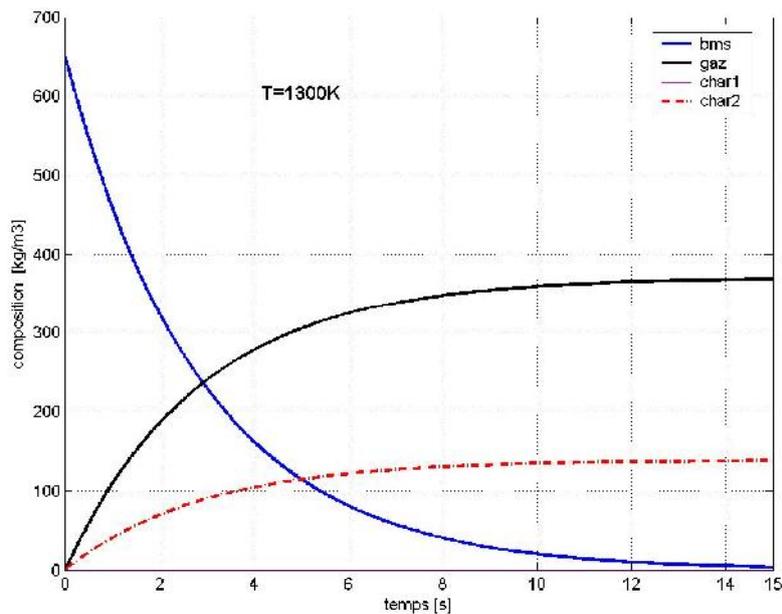


Figure V.10 Evolution de biomasse, gaz, charbon à 1300K

V.3. modélisation en trois espèces

Le modèle en trois espèces proposé s'explique par: la biomasse se décompose en gaz charbon et goudron suivant les taux de réactions k_1 , k_2 , et k_3 . Une quantité de goudron obtenue à partir de la pyrolyse de biomasse sera aussi transformé en gaz et charbon suivant les taux de réactions k_4 et k_5 comme l'illustre la figure V.11. Les réactions 1, 2 et 3 sont appelées réactions primaires et sont compétitives. Les réactions 4et5 sont des réactions secondaires et correspondent respectivement au craquage du Tar en gaz et en repolymerisation du Tar en Char. Les K_i sont calculés suivant l'équation modifiée d'Arrhenius. $K_i = A_i \exp^{(-E_i/(RT))}$.

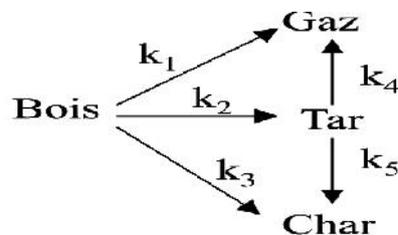


Figure V.11 Schéma réactionnel de la pyrolyse selon Mousques (2001)[5]

Les équations utilisées dans nos calculs sont les suivants:

- $k_1 = A_1 \cdot \exp(-E_1/(R \cdot t))$;
- $k_2 = A_2 \cdot \exp(-E_2/(R \cdot t))$;
- $k_3 = A_3 \cdot \exp(-E_3/(R \cdot t))$;
- $k_4 = A_4 \cdot \exp(-E_4/(R \cdot t))$;
- $k_5 = A_5 \cdot \exp(-E_5/(R \cdot t))$;

La quantité de biomasse pyrolysée égale la somme de gaz, charbon et goudron produit. La quantité du gaz obtenue est égale à la somme des gaz produit à partir de pyrolyse de biomasse et du gaz obtenue à partir du craquage du goudron. Pour le charbon c'est la somme de charbon obtenue à partir de la pyrolyse de biomasse ainsi que le charbon obtenu à partir de la repolymerisation du goudron (tar).

$$dy(\text{biomasse}) / dt = -(k_1 + k_2 + k_3) \cdot (y(\text{biomasse}))$$

$$dy(\text{gaz}) = k_1 \cdot y(\text{biomasse}) + (k_4 \cdot y(\text{tar}))$$

$$dy(\text{tar}) = k_2 \cdot y(\text{biomasse}) - k_4 \cdot y(\text{tar}) - (k_5 \cdot y(\text{char}))$$

$$dy(\text{char}) = k_3 \cdot y(\text{biomasse}) + (k_5 \cdot y(\text{tar}))$$

Pour déterminer les taux des réactions k_1 , k_2 , k_3 , k_4 et k_5 il faut déterminer les constantes cinétiques A_i et E_i . Les constantes cinétiques dépendent de type biomasse. Chaque type de biomasse est caractérisé par des constantes cinétiques et sa densité volumique. La biomasse étudiée dans cette partie est le bois, sa densité volumique est 410 Kg/m^3 [6]. Le tableau V.1 résume les valeurs des constantes utilisées pour représenter les évolutions des rendements de chaque composé.

Réaction	A_i (s^{-1})	E_i (Kj /mol)
K_1	$1.43 \cdot 10^4$	$8.86 \cdot 10^4$
K_2	$4.13 \cdot 10^6$	$1.127 \cdot 10^5$
K_3	$7.38 \cdot 10^5$	$1.065 \cdot 10^5$
K_4	$4.28 \cdot 10^6$	$1.08 \cdot 10^5$
K_5	10^5	$1.08 \cdot 10^5$

Tableau V.1 les constantes cinétiques [7]

Le travail sera divisé en trois parties:

Influence de :

- ✓ Température
- ✓ temps de séjour
- ✓ type de biomasse

sur l'évolution de biomasse et des produit issus à partir de la pyrolyse (gaz, goudron, charbon)

V.3.1. influence de température et du temps

La température à une influence sur la dégradation de la biomasse ainsi que sur la quantité de chaque produit. Pour voir cette influence prenons quatre températures (1300k, 1000k, 900k, et 700K).

Remarque : Chaque température à un temps de séjour limité qu'en ne peut pas le dépasser. A travers nos calculs si on dépasse ce temps limités nous obtenons des nombres négative (c'est-à-dire la quantité de biomasse est épuisée et le programme va jusqu'aux nombres négatifs. En générale la température augmente le temps de séjour diminue.[8]

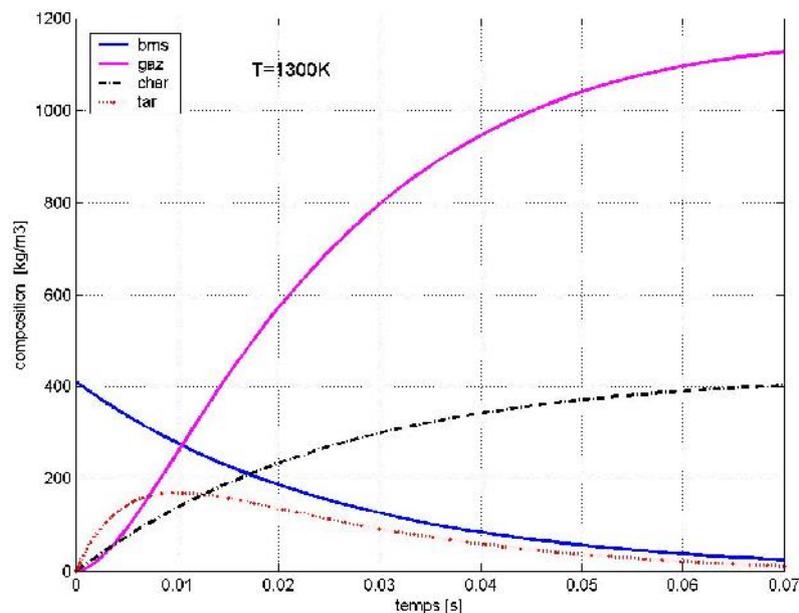


Figure V.12 évolution de biomasse gaz charbon et goudron à 1300k

La figure V.12 montre l'évolution de biomasse charbon, goudron et gaz en fonction du temps à 1300K nous remarquons que au fur et au mesure le temps consacré aux réactions de pyrolyse plus la biomasse se dégrade en donnant du gaz, tar et char. Si on sépare les phénomènes de l'évolution du gaz charbon et goudron par ordre chronologique le char qui se transforme avant le tar; et aussi nous remarquons que la quantité de goudron (tar) évolue

positivement et à un certain temps nous remarquons que cette quantité diminue brusquement ceci est dû à leur craquage en gaz et repolymerisation en charbon [9]. A 1000K on remarque que le temps de séjour est de 1.6 seconde. Ce temps suffit pour convertir toute notre biomasse. Changeons la température à 900K le temps de séjour maximum est 6 secondes (figure V.14) La figure V.15 montre que à 700K nous pouvons arriver jusqu'à 350 secondes ceci est expliqué par la grande influence de température sur le déroulement de la pyrolyse de biomasse ; la haute température provoque la décomposition de biomasse et le craquage de goudron.

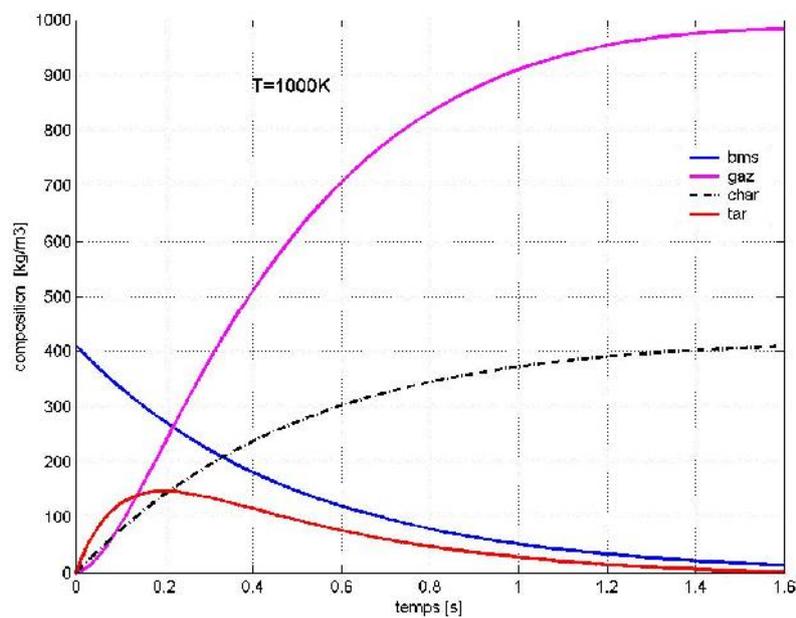


Figure V.13 Evolution de biomasse gaz charbon et goudron à 1000k

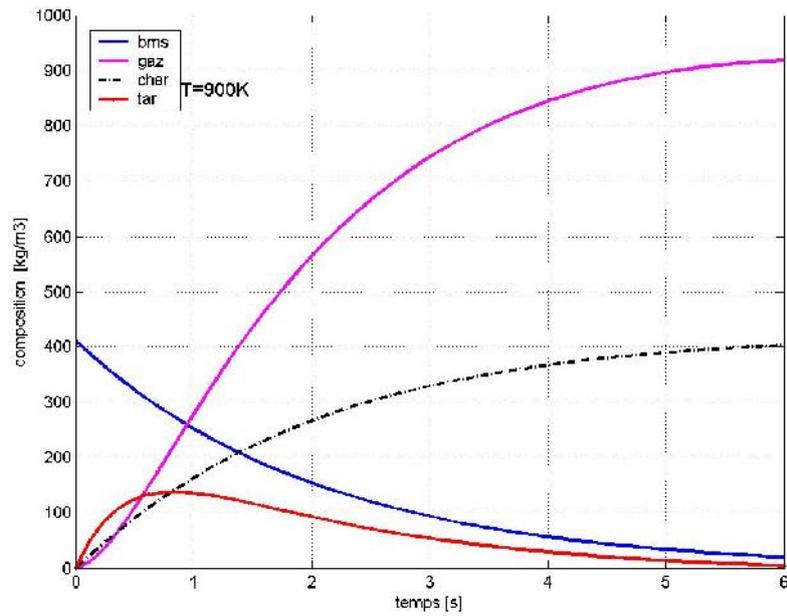


Figure V.14 évolution de biomasse gaz charbon et goudron à 900k

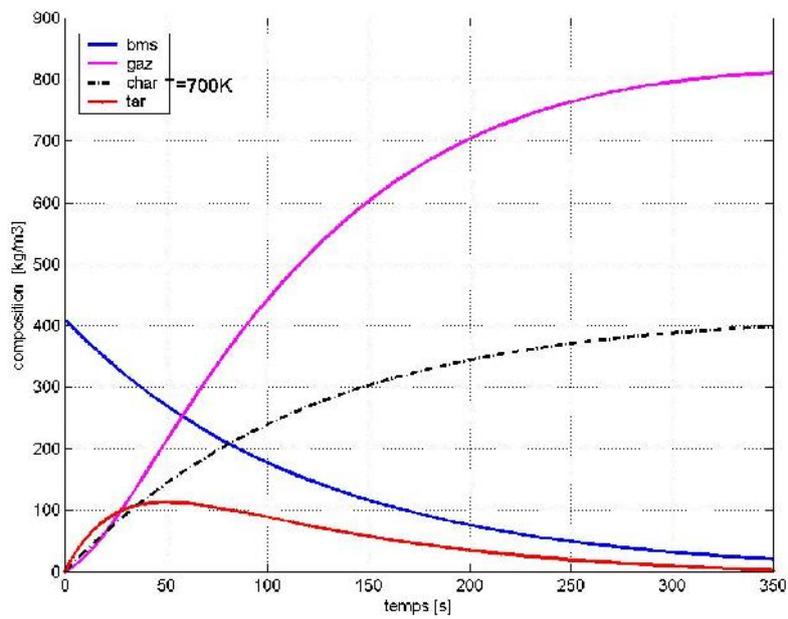


Figure V.15 évolution de biomasse gaz charbon et goudron à 700k

V.3.2. influence de temps de séjours

Dans un intervalle du temps de 1.6 seconde avec différents températures nous obtenons les résultats illustrés dans le tableau V.2. Ces résultats sont représentés graphiquement dans la figure V.16.

Températures	Biomasse (kg/m ³)	Gaz (kg/m ³)	goudron (kg/m ³)	charbon(kg/m ³)
1000	13.535	982.83	0.29	408.81
900	186.93	464.35	111.41	230.76
800	359.25	42.735	82.392	51.082
700	404.54	2.5858	10.1571	5.4352

Tableau V. 2 Quantité de biomasse gaz goudron et charbon durant la pyrolyse de biomasse (1.6 seconde)

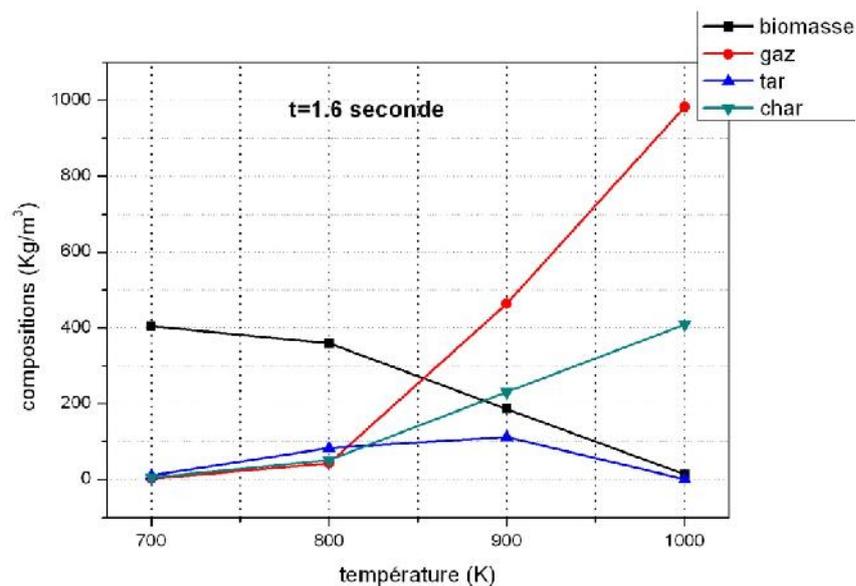


Figure V.16 évolution de biomasse, gaz, charbon et goudron en fonction de température

Le tableau V.3 accumule les résultats obtenus à partir de la modélisation de pyrolyse de biomasse. Plusieurs calculs à été effectué en changeant le paramètre température et gardant le

facteur temps fixe (0.07 seconde). Ces résultats sont représentés graphiquement dans la figure V.17.

Températures	Biomasse (kg/m ³)	Gaz (kg/m ³)	Goudron (kg/m ³)	Charbon (kg/m ³)
1300	21.103	1126.4	10.026	402.48
1200	28.11	186.87	19.9454	72.3403
1100	62.5135	69.2672	37.3143	37.6412
1000	86.4562	12.0006	24.9813	13.3744
900	96.5656	1.3376	7.5363	3.3587
800	99.4131	0.1803	1.2449	0.5730
700	99.9403	0.0246	0.1123	0.0583

Tableau V.3 Quantité de biomasse gaz goudron et charbon durant la pyrolyse de biomasse (0.07seconde)

Dans la figure V.17 nous remarquons que au fur et au mesure la température augmente la quantité de biomasse se dégrade ceci due à la pyrolyse qui est une dégradation de la biomasse en formant du gaz et du liquide ainsi que du charbon. Durant cette dégradation la quantité du gaz, charbon et goudron, en remarque que les espèces gaz char et goudron évolue ; mais à 900K en remarque que le goudron s'arrête d'augmenter et se dégrade jusqu'à 0.29 Kg/m³ à 1000k ceci s'explique par le craquage de goudron. Une quantité de ce goudron à des températures supérieurs à 900 sera transformé en gaz et charbon; et c'est pour ça qu'en remarque une augmentation brutal dans la production du gaz. Qui arrive jusqu'à 983.83 Kg/m³.

La pyrolyse de la biomasse dans l'intervalle de temps et 0.07 secondes avec des températures de 700k à 1300k nous obtenons les résultats illustrés dans la figure V.17.

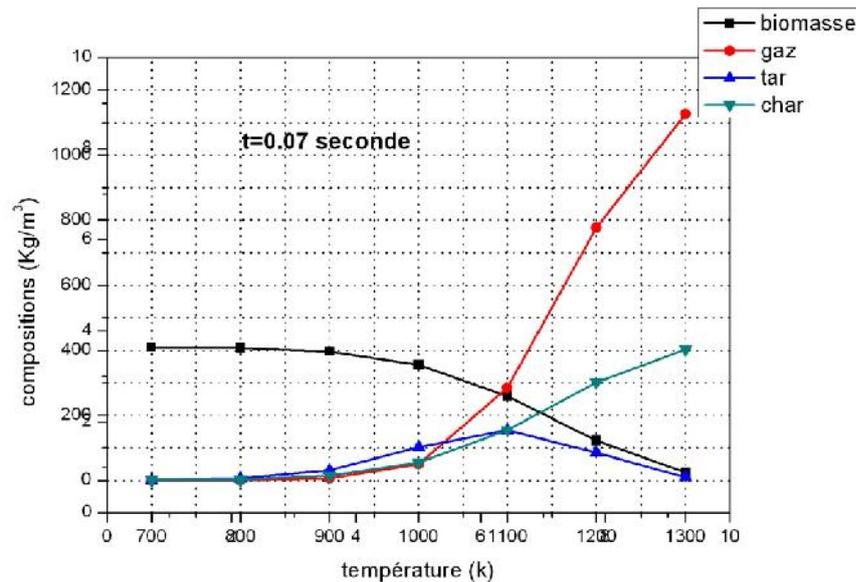


Figure V.17 évolution de biomasse gaz charbon et goudron en fonction de température

Nous remarquons que l'augmentation de température provoque la dégradation de biomasse tout en produisant du gaz et du charbon ainsi que le goudron. À 1100k la quantité de goudron s'arrête d'augmenter et commence à diminuer, ceci s'explique par le craquage du goudron. À partir de 1100k en voie une augmentation brutale du gaz qui est expliquée par le fait que le goudron craqué est transformé en gaz. La quantité de gaz obtenue arrive jusqu'à 1126.4 kg/m^3 .

Donc avec un temps de séjour de 0.07 seconde la température du craquage de goudron est 1100k au lieu de 900 dans le cas de 1.6 seconde.

Donc le temps de séjour a une influence sur la production du gaz et il a aussi une relation avec la température quand le temps augmente la température diminue et quand le temps diminue la température augmente. Dans le but d'optimiser le rendement énergétique du système nous allons choisir le temps 1.6 seconde pour rester à la température 1000k au lieu d'augmenter la température jusqu'à 1300k qui sera un gaspillage de l'énergie.

V.4 . Conclusion

Afin de contribuer à la valorisation de biomasse, nous avons cherché à mieux comprendre le phénomène de la sa décomposition thermique (pyrolyse) en étudiant les facteurs susceptibles d'influencer la réaction de pyrolyse, l'effet qu'apporte la température ainsi que le temps de séjour sur la quantité de gaz produit.

Dans cette partie, nous avons étudié d'un point de vue modélisation, l'évolution de la dégradation de biomasse ainsi que l'évolution des produits issus de la pyrolyse de la biomasse en fonction de la température et du temps de séjour. Pour cela deux modèles de pyrolyse ont été envisagé dans cette étude.

Le premier modèle est le modèle en deux espèces. Ce modèle nous permet de trouver les compositions de gaz et char obtenus. En terme de quantité du gaz obtenue après la pyrolyse de la biomasse, nous avons noté la présence d'un maximum qui se situe à une température de 900K et pour une durée de pyrolyse de 10 secondes. La valeur de la quantité de gaz obtenue était alors de 452.08 Kg/m³.

En s'appuyant sur les résultats de l'influence de la durée de pyrolyse sur l'évolution des espèces biomasse gaz charbon nous remarquons l'augmentation du temps de séjour favorise la production du gaz. Pour la température 900K, l'augmentation du temps de séjour de 10 seconde à 23 seconde provoque la production du gaz mais avec une faible quantité. Si nous comparons cette légère évolution dans la quantité du gaz avec le coût de cette production nous allons surement annuler l'étape de passer de 10 secondes à 23 secondes bien sur pour que le rendement énergétique de notre système soit positif.

Alors l'augmentation de la température et la durée de pyrolyse (temps de séjour) veut dire une augmentation de cout. Augmentation de cout veut dire un rendement énergétique négatif.

Passons au deuxième modèle qui est modèle en trois espèces. Ce model nous permet de calculer les quantités de biomasse pyrolysé ainsi que la quantité du gaz charbon et goudron produit, les paramètres qui interviennent dans ce modèle ont tous été supposés s'écrire comme des paramètres d'Arrhenius. Le modèle décrit de façon satisfaisante les résultats obtenus pour différents températures. La quantité de gaz obtenu aux temps courts et à des températures élevées. En terme de quantité du gaz obtenue après la pyrolyse de la biomasse, nous avons

noté la présence d'un maximum qui se situe à une température de 1000K et pour une durée de pyrolyse de 1.6 seconde. La valeur de la quantité de gaz obtenue était alors de 982.83Kg/m³.

Nous avons aussi noté la présence d'un maximum (1126.4 Kg/m³) qui se situe à une température de 1300K et pour une durée de pyrolyse de 0.07 seconde.

D'un point de vue énergétique la température optimisée est 1000K accompagnant d'un temps de séjour de 1.6 seconde.

Le modèle en trois espèces est le modèle le plus proche de l'expérimental car il mentionne la présence de trois espèces après la pyrolyse de biomasse.

Donc en conclusion le modèle retenue est le modèle en trois espèces avec les facteurs suivants : température 1000K et temps de séjour 1.6 seconde.

V.5. Références bibliographie V :

1. Babu, B.V. and A.S. Chaurasia, *Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass*. Energy Conversion and Management, 2003. **44**(13): p. 2135-2158.
2. Gerun, L., et al., *Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier*. Fuel, 2008. **87**(7): p. 1383-1393.
3. Babu, B.V. and A.S. Chaurasia, *Modeling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects*. Energy Conversion and Management, 2003. **44**(14): p. 2251-2275.
4. help, *matlab* 2008.
5. Mousquès, P., J.L. Dirion, and D. Grouset, *Modeling of solid particles pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **58-59**: p. 733-745.
6. Janse AMC, W.R., Prins W., *Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle*. Chem Eng Process 2000. **39**: p. 239–52.
7. Blasi, C.D., *Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis*. Combust Sci Technol 1993.
8. Di Blasi, C., *Influences of physical properties on biomass devolatilization characteristics*. Fuel, 1997. **76**(10): p. 957-964.
9. Abu El-Rub, Z., E.A. Bramer, and G. Brem, *Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction*. Fuel, 2008. **87**(10-11): p. 2243-2252.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Compte tenu des perspectives vers lesquelles notre société se dirige, pour la satisfaction de ses besoins énergétiques, l'hydrogène est une des alternatives fréquemment évoquées, avec la capacité de jouer un rôle de premier ordre dans les prochaines décennies.

Les grandes tendances qui influenceront l'évolution de notre société et la guideront vers de nouveaux choix, pour l'approvisionnement et la distribution de son énergie sont très clairement identifiées et se résument en:

- La croissance démographique et le développement économique des pays émergents.
- L'optimisation de la gestion des réserves fossiles dont on entrevoit les limites.
- La prise en compte de l'effet de serre dont on commence à mesurer l'influence sur le climat, selon un processus en cours d'accélération.

Dans le cas où l'hydrogène est extrait de la biomasse, qui se comporte comme un capteur solaire, l'énergie utilisable pourra devenir supérieure à l'énergie dépensée. Cette filière est la seule qui puisse faire de l'hydrogène, une source d'énergie propre et renouvelable.

Notre contribution porte premièrement sur l'analyse de certains travaux expérimentaux concernant la production d'un gaz à partir de la biomasse pour en déduire les conditions optimums de production de l'hydrogène. Les facteurs pris en compte étant la température, le type de biomasse et les catalyseurs.

Les résultats montrent qu'une augmentation de température conduit à une augmentation du gaz produit. Durant cette pyrolyse primaire de biomasse un craquage de goudron se produit à ces températures très élevées (1 000 K à 1 200 K), favorisant ainsi la quantité du gaz produite et par suite celle de l'hydrogène.

D'autre part ces expériences montrent que le type de biomasse a une influence sur la quantité et la qualité du gaz produit. Cette relation entre qualité du gaz produit (composition en hydrogène) et la composition élémentaire de biomasse (C%, H% et O%) reste toujours un tabou pour les chercheurs. A travers notre synthèse nous pouvons directement sélectionner un type de biomasse précis (qui nous donne plus de gaz et d'hydrogène) sans étudier leur composition. Le bois de bouleau est la biomasse qui nous permet d'obtenir 87% du gaz où le volume d'hydrogène représente 32% des constituants du gaz.

Pour les catalyseurs nous pouvons facilement conclure que le $ZnCl_2$ est un bon catalyseur qui a un rendement efficace sur la qualité du gaz (composition en hydrogène).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Afin de contribuer à la valorisation de biomasse, nous avons cherché à mieux comprendre le phénomène de sa décomposition thermique (pyrolyse) en étudiant les facteurs susceptibles d'influencer la réaction de pyrolyse, l'effet qu'apporte la température ainsi que le temps de séjour sur la quantité de gaz produite.

Notre deuxième étude a été consacrée à la modélisation de l'évolution de la dégradation de biomasse ainsi que l'évolution des produits issus de la pyrolyse de la biomasse en fonction de la température et du temps de séjour. Deux modèles de pyrolyse ont été envisagés dans cette étude.

Le premier modèle est le modèle en deux espèces. Ce modèle nous permet de trouver les compositions de gaz et char obtenus. En terme de quantité du gaz obtenue après la pyrolyse de la biomasse, nous avons noté la présence d'un maximum qui se situe à une température de 900K et pour une durée de pyrolyse de 10 secondes. La valeur de la quantité de gaz obtenue était alors de 69 Kg/m^3 .

En s'appuyant sur les résultats de l'influence de la durée de pyrolyse sur l'évolution des espèces biomasse gaz charbon nous remarquons une augmentation du temps de séjour favorisant ainsi la production du gaz. Pour la température 900K, l'augmentation du temps de séjour de 10 à 23 seconde provoque une production du gaz mais en faible quantité. Si nous comparons cette légère évolution de la quantité du gaz et le coût de cette production nous allons sûrement annuler l'étape de 10 secondes vers 23 secondes pour que le rendement énergétique de notre système soit positif.

En ce qui concerne le deuxième modèle en trois espèces, ce modèle nous a permis de calculer les quantités de biomasse pyrolysées ainsi que la quantité du gaz, du charbon et du goudron produite, les paramètres intervenant dans ce modèle ont tous été supposés s'écrire comme des paramètres d'Arrhenius. Le modèle décrit de façon satisfaisante les résultats obtenus pour différentes températures. La quantité de gaz obtenu s'est produite pour des temps courts et à des températures élevées. En termes de quantité du gaz obtenue après la pyrolyse de la biomasse, nous avons noté la présence d'un maximum qui se situe à une température de 1000K et pour une durée de pyrolyse de 1 seconde. La valeur de la quantité de gaz obtenue était alors de 216.18 Kg/m^3 .

Nous avons aussi noté la présence d'un maximum (262.38 Kg/m^3) qui se situe à une température de 1300K et pour une durée de pyrolyse de 0.07 seconde.

CONCLUSION GENARALE

D'un point de vue énergétique la température optimum est de 1000K avec un temps de séjour de 1 seconde.

Le modèle en trois espèces est le modèle le plus proche des résultats expérimentaux car il mentionne la présence de trois espèces après la pyrolyse de biomasse.

Donc en conclusion le modèle retenue est le modèle en trois espèces avec les facteurs suivants : température 1000K et temps de séjour 1 seconde.

Comme perspectives nous projetons dans un proche futur :

1. Une étude de la gazéification qui suit la pyrolyse pour augmenter les fractions de l'hydrogène.
2. Une amélioration du schéma cinétique d'évolution de la dégradation de biomasse ainsi que la détermination des constantes cinétiques.
3. Une étude économique pour déduire le rendement énergétique de système à différents températures et temps de séjour

Résumé :

Face à la croissance de la demande énergétique mondiale et la récente prise de conscience des problèmes d'augmentation de l'effet de serre et d'épuisement des ressources fossiles, les énergies renouvelables suscitent aujourd'hui un intérêt sans égal. Dans ce contexte, la biomasse présente un potentiel important, et des technologies de valorisation efficaces, comme la pyrolyse, émergent et encouragent le développement de cette filière. La pyrolyse de la biomasse produit un gaz riche en hydrogène. Notre travail consiste en une synthèse suivie par une modélisation de la pyrolyse de biomasse à différentes températures et différents temps de séjour. Nous sommes arrivés à des résultats qui permettent d'optimiser la production du gaz avec des conditions optimales qui respectent le rendement énergétique du système.

ملخص

مع نمو الطلب العالمي على الطاقة والوعي مؤخرًا بمشاكل زيادة أثر ظاهرة الاحتباس الحراري، واستنفاد الموارد الأحفورية، فوائد الطاقة المتجددة اليوم دون تكافؤ. وفي هذا السياق، الكتلة الحيوية لديها تكنولوجيات تعزيز المحتملة والفعالية الهامة مثل: الانحلال الحراري (وهي رفع درجة حرارة المواد الخام في غياب الأكسجين لتسبب التفكك الحراري للوقود إلى غازات طيارة وكرتون صلب) وتشجيع تنمية هذا القطاع. الانحلال الحراري للكتلة الحيوية تنتج الغازات الغنية ب الهيدروجين. العمل المقدم في هذه الرسالة يقدم توليفة تليها نمذجة الانحلال الحراري للكتلة الحيوية في درجات حرارة مختلفة وأوقات مختلفة الإقامة. وصلنا إلى النتائج التي تحسن إنتاج غازات فيما يتعلق الظروف المثلى كفاءة النظام.

Summary

Faced with growing global energy demand and the recent awareness of the problems of increasing the greenhouse effect and depletion of fossil resources, renewable energy currently receiving interest without equal. In this context, biomass has great potential, and efficient recovery technologies such as pyrolysis, emerge and encourage the development of this sector. Pyrolysis of biomass produces a gas rich of hydrogen. Our work provides a synthesis followed by modeling the pyrolysis of biomass at different temperatures and different residence times. We are arrived at results that optimize the production of gases with respect of the optimal conditions of our system efficiency.