

Gazéification de la biomasse lignocellulosique sous haute densité de flux solaire : séchage et pyrolyse

Victor Pozzobon^{1*}, Sylvain Salvador¹, Jean Jacques Bézian¹, Mouna El-Hafi¹, Yannick Le Maout²

¹Laboratoire RAPSODEE

Campus Jarlard - 81013 Albi Cedex 09

² Institut Clément Ader

Campus Jarlard - 81013 Albi Cedex 09

*(auteur correspondant : victor.pozzobon@mines-albi.fr)

Résumé - Dans ce travail, l'impact de haut flux solaires sur les processus de transformation thermochimique de la biomasse a été exploré, principalement sur les étapes de séchage et de pyrolyse. Des essais préliminaires ont été réalisés à l'aide d'un four à image équipé d'une lampe halogène de 750 W. On a pu constater que l'humidité initiale de la biomasse a un fort impact sur la vitesse de chauffe et peut conduire à l'apparition de réactions de gazéification dans la zone à haute température de l'échantillon de biomasse. Un modèle numérique des phases de séchage et de pyrolyse a été développé. Il confirme la gazéification du char par la vapeur d'eau issue du séchage.

Nomenclature

cp capacité calorique, J/kg/K
 d diamètre de l'échantillon, m
 D coefficient de dispersion des gaz, m²/s
 Ea énergie d'activation, kJ/mol
 k facteurs de fréquence, s⁻¹
 K perméabilité, m²
 \bar{r}_p rayon moyen des pores, m
 S surface de la bille, m²
 T_{ref} température de paroi du four, K
 u vitesse, m/s
 $\overline{\overline{A}}$ notation des tenseurs

Symboles grecs

α absorptivité, -
 ϵ émissivité, -
 λ conductivité thermique, W/m/K
 μ viscosité dynamique, Pa.s
 ϕ densité de flux moyenne, W/m²
 ρ masse volumique, kg/m³
 σ constante de Stefan-Boltzmann, W/m²/K⁴
 θ porosité, -
 ΔT différence de température, K
 Δh chaleur latente de réaction, J/kg

1. Introduction

Avec l'augmentation du coût de l'énergie et la mise en lumière de l'effet des activités de l'homme sur le climat, de nouvelles sources d'énergies renouvelables et respectueuses de l'environnement doivent être utilisées. Parmi les différentes possibilités, la biomasse se distingue. Elle est la quatrième plus vaste source d'énergie après le charbon, le pétrole et le gaz naturel [1]. De plus, son utilisation engendre un coût quasi-nul en terme de gaz à effet de serre.

Actuellement, on dénombre trois grandes voix de valorisation de la biomasse : la combustion, la gazéification et les biocarburants. Les avantages de la gazéification sont :

- par rapport à la combustion : la gazéification peut être utilisée pour la génération d'électricité dans un cycle de Brayton-Rankine qui a un rendement de 45% au lieu de 35% pour la combustion [2] ou peut être utilisée pour produire des carburants liquides (via le procédé Fischer Tropsch),

- par rapport aux biocarburants de première génération : la gazéification peut utiliser la biomasse issue de terres non agricoles et ainsi ne pas entrer en compétition avec les cultures vivrières.

La gazéification est un procédé endothermique qui décompose la biomasse en un mélange de composés chimiques et de char (charbon de bois). Les composés chimiques peuvent être séparés en deux catégories : les goudrons (plus de 200 molécules) qui sont liquides à température ambiante, et les gaz légers (CO , CO_2 , CH_4 , ...) qui ne se condensent pas à température ambiante.

L'énergie solaire concentrée permet d'atteindre de hautes températures et ainsi de mener des réactions chimiques activées à haute température : craquage de la molécule d'eau ou, ce qui nous intéresse ici, gazéification de composés carbonés.

Même si la pyrolyse de la biomasse a fait l'objet de nombreuses études dans des cas conventionnels [1][3], il ne se dégage pas de consensus large au sein de la communauté. La pyrolyse et la gazéification sous flux radiatif n'ont été que peu étudiées à l'échelle du laboratoire [4]. Des approches plus globales, à l'échelle du réacteur ou à l'échelle économique, ont cependant été développées [5][6].

Les impacts des hautes densités de flux radiatif sont potentiellement nombreux. Les grands mécanismes physico-chimiques peuvent être modifiés : séchage, pyrolyse et gazéification. Les propriétés chimiques et mécaniques des chars pourraient varier. Les proportions de produits formés pourraient aussi changer. Afin de répondre à plusieurs de ces questions, une approche expérimentale a été développée. Le hêtre a été choisi comme biomasse modèle. Plusieurs échantillons de géométrie sphérique ont été soumis à différents flux radiatifs grâce à un four à image. Les paramètres qui ont été testés sont : le diamètre de la bille de hêtre, sa teneur en eau et la densité de flux incidente. Dans un second temps, un modèle numérique a été proposé afin de décrire les transferts au sein de l'échantillon.

2. Dispositif expérimental et préparation des échantillons

2.1. Le dispositif expérimental

Un four à image [4] a été utilisé pour exposer les échantillons à un flux radiatif concentré (Fig. 2.1). Le four utilise un miroir elliptique qui dirige tous les rayons émis à un foyer vers l'autre foyer de l'ellipse ; le système est cependant non-imageant. Une lampe de puissance nominale 750 W est placée au premier foyer de l'ellipse ; l'échantillon est lui placé au second foyer. Il est maintenu par un thermocouple de type K qui permet de suivre la température du cœur de la bille. Pour des raisons d'anisotropie du bois, le thermocouple a été placé dans l'axe des fibres du bois.

La lampe est contrôlée par une alimentation réglable de 0 à 100% de la puissance nominale. Pour contrôler les conditions aux limites et éviter toute surchauffe, le miroir est refroidi par une circulation d'eau. Enfin, de l'azote est utilisé pour s'assurer que l'atmosphère dans laquelle baigne l'échantillon est inerte. Le balayage à l'azote permet aussi d'empêcher les goudrons de se déposer sur le miroir.

2.2. L'étalonnage

Une campagne d'étalonnage a été menée pour déterminer la puissance reçue par l'échantillon en fonction de la puissance électrique fournie à la lampe et du diamètre de l'échantillon. Des billes d'acier inoxydable de même diamètre que les échantillons de hêtre ont été utilisées.

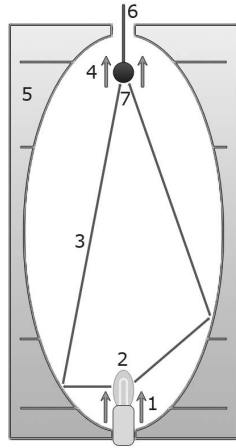


Figure 1 Schéma du four à image (demi-grand axe : 15 cm, demi-petit axe : 5 cm). 1 : arrivée d'azote, 2 : lampe halogène de 750 W, 3 : un rayon lumineux, 4 : azote + goudrons, 5 : refroidissement, 6 : thermocouple K, 7 : échantillon

L'acier a été choisi afin d'obtenir un petit nombre de Biot ($Bi = 0,046$). Pour déterminer le flux moyen reçu par la bille d'acier, un bilan thermique en régime stationnaire en négligeant les termes de convection par l'azote a été dressé (Eq. 1). Il permet de relier le flux moyen à la température de la bille.

$$\epsilon\sigma(T^4 - T_{ref}^4) = \alpha\phi \quad (1)$$

2.3. Préparation des échantillons

La teneur en eau des échantillons (masse d'eau/masse totale) a été modifiée pour obtenir les teneurs suivantes : 1, 9 et 50% (teneur en eau d'un bois à l'abattage). Un suivi de masse a été effectué jusqu'à la stabilisation. L'absorptivité du bois a aussi été mesuré à 20 °C dans le sens longitudinal et transverse. Il est possible de considérer le bois comme un corps gris d'absorptivité égale à 0,95 dans le proche et milieu infrarouge (Fig. 4). L'influence de la teneur en eau n'a pas été explorée.

2.4. Déroulement d'une expérience

Tout d'abord, l'échantillon est pesé. Puis il est placé au second foyer du four. L'atmosphère est purgée de tout oxygène grâce à un balayage par de l'azote. Le refroidissement du four par circulation d'eau est activé. La puissance de la lampe est réglée. L'acquisition de la température de cœur de l'échantillon débute. Après 30 secondes, la lampe est allumée. L'expérience est arrêtée une minute après stabilisation de la température du cœur de l'échantillon.

3. Résultats expérimentaux

Chaque mesure a été répétée au moins trois fois. Les paramètres ont été explorés suivant la Table 1. Les teneurs en eau ont été choisies : 1% correspond à un bois séché en étuve, 9% un bois séché de manière homogène à l'air libre, 50% un bois à l'abattage. Nous avons représenté

Diamètre (mm)	Densité de flux moyenne (kW/m ²)	Teneur en eau (%)
5	60, 90, 120, 150, 180	1, 9, 50
10	60, 80, 100, 120	1, 9, 50
20	60	1, 9, 50

Tableau 1 Plan d'expérience.

sur les figures 2 à 6 les rendements en char obtenus : à densité de flux fixée avec une variation de diamètre de l'échantillon (Fig. 2 et 5) ; à diamètre fixé avec une variation de la densité de flux (Fig. 3 et 6). On remarque que pour une densité flux fixée, plus le diamètre est important, plus le rendement en char est important (Fig. 2 et 5). De plus, pour un diamètre fixé, plus la densité de flux est importante, plus le rendement en char est faible (Fig. 3 et 6). Ces comportements s'expliquent par les différentes vitesses de chauffe mises en jeu. Plus le diamètre de l'échantillon est important, plus sa vitesse de chauffe moyenne est faible et plus il reste de char à la fin. Il en va de même à diamètre d'échantillon fixé : plus la densité de flux incidente est importante, plus l'échantillon chauffe vite et moins il reste de char. Ces tendances sont en accord avec la littérature pour des chauffes classiques [1].

Concernant l'impact de la teneur en eau initiale, le rendement en char le plus important est obtenu pour une teneur en eau initiale de 9%. Les échantillons contenant 1% d'eau initialement produisent moins de char que ceux contenant 9%. Cela s'explique par l'absence du séchage et donc une vitesse de chauffe plus rapide. Les échantillons contenant initialement 50% d'eau produisent eux moins de char que ceux contenant 1 ou 9% d'eau. Ce comportement ne peut pas s'expliquer par l'influence de la vitesse de chauffe, cette dernière étant la plus basse. La plus faible quantité de char peut s'expliquer par le fait que la vapeur d'eau produite au niveau du front de séchage traverse une couche externe de char à haute température. Cette vapeur peut donc gazéifier ce char et ainsi réduire la masse finale de l'échantillon. Les explications proposées ici restent à vérifier par des travaux complémentaires.

4. Modèle numérique

Afin de mieux saisir l'influence des différents phénomènes mis en jeu, un modèle numérique de la chauffe, du séchage et de la pyrolyse du hêtre a été développé.

4.1. Etude préliminaire

Les phénomènes présents sont nombreux (Fig. 8) : transfert de chaleur radiatif, convectif et conductif, transfert de matière convectif et diffusif, changement de phase, réactions chimiques de pyrolyse, rétrécissement de l'échantillon. Enfin, le bois est un matériau anisotrope dont les propriétés texturales et thermiques évoluent fortement lors des transformations. Afin d'avoir un regard critique sur les prédictions du modèle, mais aussi pour pouvoir émettre des hypothèses, les valeurs de certains nombres adimensionnels ont été calculées. Cette démarche est assez rare dans ce domaine, il est donc difficile de comparer ces valeurs avec celles d'autres auteurs. Les valeurs ne pouvant être mesurées expérimentalement sont issues de la littérature [7][9][10]. Les valeurs des cinétiques chimiques (Table 2) proviennent d'un cas similaire [8] : la pyrolyse d'un échantillon de bois thermiquement épais.

$$Bi = \frac{\phi d}{\lambda \Delta T} = 4.6 \quad (2) \quad Pe = \frac{ud}{D} = 11 \quad (4)$$

$$Re = \frac{\rho_g u \overline{2r_p}}{\mu} = 1,210^{-6} \quad (3) \quad \pi = \frac{\phi}{\rho_{bois} d k_{séchage} \Delta h_{séchage}} = 3,710^{-2} \quad (5)$$

Le nombre de Biot indique la présence de forts gradients à l'intérieur de l'échantillon. Le nombre de Reynolds qui est basé sur le diamètre moyen des pores du bois, valide l'utilisation d'une loi de Darcy pour décrire l'écoulement au sein du bois. Le nombre de Péclet montre que la convection est le mode de transport de matière prédominant. Le nombre π et le nombre de Biot mettent en avant que le transfert thermique est le mécanisme limitant en terme de conversion

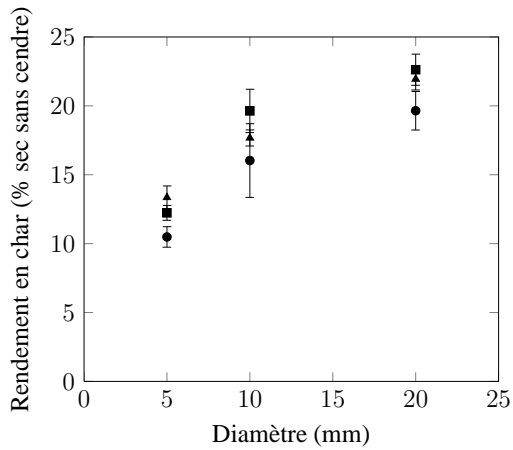


Figure 2 Rendement en char en fonction du diamètre (moyenne \pm écart type)^a. Densité de flux : 60 kW/m².

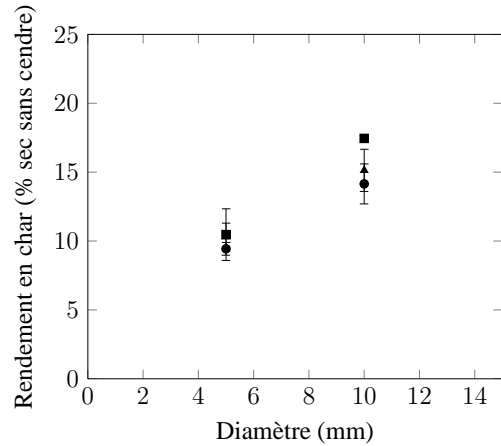


Figure 5 Rendement en char en fonction du diamètre (moyenne \pm écart type)^a. Densité de flux : 120 kW/m².

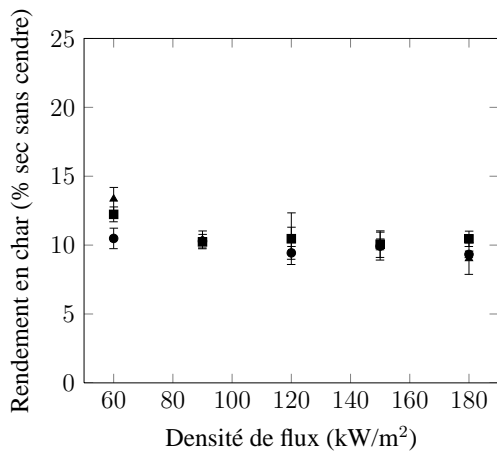


Figure 3 Rendement en char en fonction de la densité de flux (moyenne \pm écart type)^a. Diamètre : 5 mm.

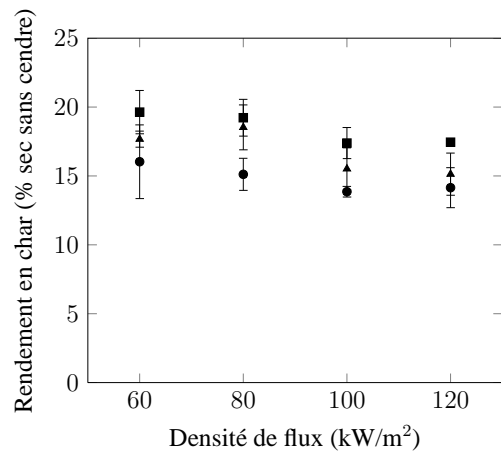


Figure 6 Rendement en char en fonction de la densité de flux (moyenne \pm écart type)^a. Diamètre : 10 mm.

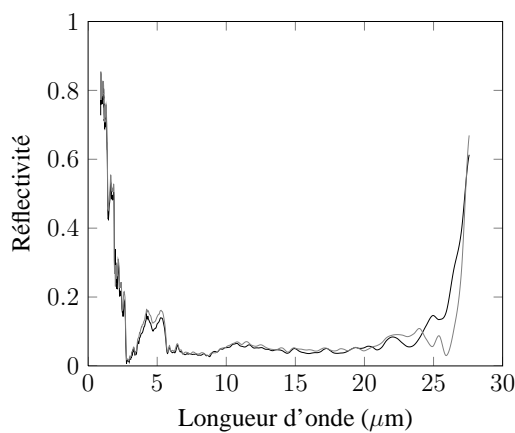


Figure 4 Réflectivité du hêtre dans l'infrarouge (noir : sens longitudinal, gris : sens transverse), teneur en eau : 9%.

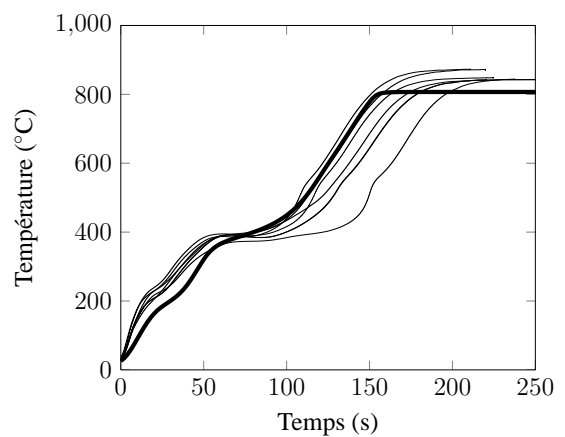


Figure 7 Température de coeur au sein d'une bille de bois. Droites fines : observation expérimentales. Droite épaisse : prédiction du modèle. Densité de flux : 120 kW/m², diamètre : 10 mm, teneur en eau : 9%.

a. Teneur en eau : triangle : 1%, carré : 9%, rond : 50%.

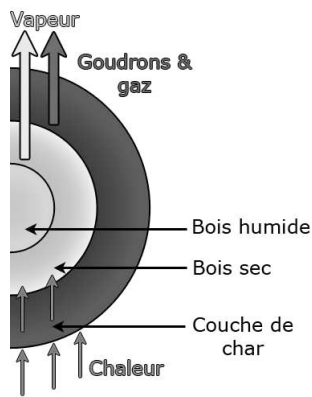


Figure 8 Schéma de la pyrolyse du bois

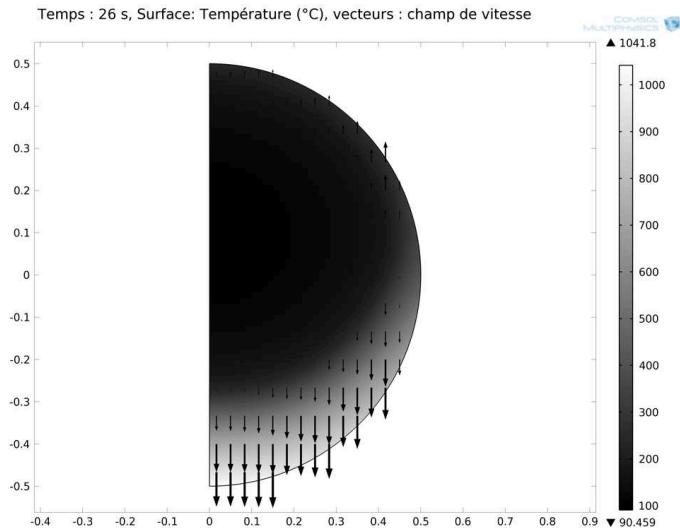


Figure 9 Prédiction du modèle. Densité de flux : 120 kW/m^2 , diamètre : 10 mm , teneur en eau : 50% , temps : 26 s

thermochimique du bois. En d'autres termes, la cinétique chimique n'est pas limitante.

A cause de la grande gamme de température balayée lors de la simulation, des corrélations ont été utilisées pour les propriétés susceptibles de varier de façon importante avec la température. Ce fut le cas notamment pour les conductivités thermiques et les coefficients calorifiques [7][9].

Les propriétés physiques du mélange de gaz à l'intérieur du bois sont considérées comme étant la moyenne pondérée des propriétés de chaque espèce (vapeur d'eau, benzène comme composé modèle pour les goudrons, CO_2 pour les gaz légers).

Réaction	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta h_r \text{ (MJ/kg)}$
Séchage	$5,13 \cdot 10^{10}$	88	-2,44
Bois \mapsto gaz	$1,44 \cdot 10^4$	88,6	-0,42
Bois \mapsto goudrons	$4,13 \cdot 10^6$	112,7	-0,42
Bois \mapsto char	$7,38 \cdot 10^5$	106,5	-0,42
Goudrons \mapsto gaz	$5,28 \cdot 10^6$	107,5	0,04
Goudrons \mapsto char	$1 \cdot 10^5$	107,5	0,04

Tableau 2 Paramètres cinétiques

4.2. Hypothèses

Des hypothèses supplémentaires ont été nécessaires pour simplifier le problème et le rendre soluble en un temps acceptable.

- l'échantillon est modélisé par une géométrie 2D cylindrique, car les valeurs des propriétés radiales et azimutales sont semblables,
- la loi de Darcy est utilisée pour décrire l'écoulement à l'intérieur de l'échantillon,
- les réactions chimiques et le séchage sont décrits par des lois de type Arrhenius et une cinétique du premier ordre,
- le fluide et la matrice sont considérés à la même température localement,

– le rétrécissement n'est pas pris en compte.

L'axe z a été choisi comme axe de symétrie pour le maillage, car c'est l'axe des fibres du bois.

4.3. Les équations du modèle

Transfert thermique

$$(\rho cp)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho cp \mathbf{u} \nabla T = \nabla \cdot (\overline{\lambda_{eq}} \nabla T) + Q \quad (6)$$

$$(\rho cp)_{eq} = \theta \rho_{bois} cp_{bois} + (1 - \theta) \rho_{gas} cp_{gas} \quad (7)$$

$$\overline{\lambda_{eq}} = \theta \overline{\lambda_{bois}} + (1 - \theta) \overline{\lambda_{gas}} \quad (8)$$

$$Q = - \sum \Delta h_i R_i M_i \quad (9)$$

Avec R_i taux de réaction de l'espèce i et M_i sa masse molaire.

Les conditions initiales et aux frontières sont :

$$T(\mathbf{x}, 0) = T_0 = 293K \quad (10)$$

$$- \mathbf{n} \cdot (-\lambda_{eq} \nabla T) = \phi - \epsilon \sigma (T^4 - T_{ref}^4) \quad (11)$$

Écoulement gazeux

L'écoulement est gouverné par une loi de Darcy, où \overline{K} est le tenseur de perméabilité.

$$\frac{\partial(\rho\theta)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\theta \mathbf{u}) = Q_m \quad (12)$$

$$\mathbf{u} = - \frac{\overline{K}}{\mu} \nabla P \quad (13)$$

$$Q_m = \rho_{bois} \sum R_i M_i \quad (14)$$

Les conditions initiales et aux frontières sont :

$$P(\mathbf{x}, 0) = 0Pa \quad (15)$$

$$P(|\mathbf{x}| = d/2, t) = 0Pa \quad (16)$$

Champs scalaires

Toutes les espèces chimiques (eau liquide (L), vapeur (V), bois (W), char (C), goudrons (T) et gaz légers (G)) ont été modélisés par des champs de concentration. Le cas de la vapeur est présenté ici, à titre d'exemple :

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla V = -\nabla \cdot (-D \nabla V) + R \quad (17)$$

$$R = k_{séchage} e^{-\frac{E_{séchage}}{RT}} L \quad (18)$$

Devant la complexité des équations, une résolution analytique paraissait impossible. Le modèle a donc été implémenté dans un logiciel de simulation numérique Comsol.

4.4. Ajustements

Pour obtenir un meilleur accord entre les observations expérimentales et les prédictions du modèle, certains paramètres cinétiques ont été modifiés. Pour obtenir une masse de char plus proche de la réalité, le facteur de fréquence associé a été diminué de $7,38 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ à $1,85 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. La chaleur latente de la réaction de pyrolyse a elle été augmentée de -0,42 à -1,05 MJ/kg.

4.5. Résultats

On observe que la prédiction de la température de cœur de l'échantillon faite par le modèle numérique est en accord avec les observations expérimentales (Fig. 7). Le modèle prédit aussi correctement la position du front de pyrolyse à un instant donné : le front numérique et le front expérimental sont tous deux situés à 1 mm du pôle de la particule après 26 secondes de réaction.

Le modèle a ensuite été utilisé afin de mieux comprendre les couplages entre transferts thermiques et réactions chimiques au sein de l'échantillon. Les résultats obtenus (Fig. 9) valident l'hypothèse de la possible gazéification du char par la vapeur d'eau. En effet, la surpression interne liée à la production de vapeur lors du séchage pousse cette dernière au travers d'une couche de char à haute température, 1000 °C, qui permet cinétiquement la consommation de char par H₂O.

Les réactions de gazéification n'ayant pas été implémentées dans le modèle, il est impossible de quantifier l'ampleur de la perte de masse liée à la gazéification.

5. Conclusion

Ce premier travail dans le domaine mal connu de la conversion thermochimique de biomasse sous haute densité de flux amène les conclusions suivantes. Le diamètre initial de la particule a un fort impact sur le rendement en char ; qui varie de 12 à 20%. L'augmentation de la densité de flux conduit à une diminution du rendement en char. Dans des travaux futurs, des densités de flux beaucoup plus importantes seront explorées. L'importance de la teneur initiale en eau de l'échantillon a été mise en avant. En effet, on remarque une influence non linéaire de cette variable liée à la présence de deux mécanismes compétitifs :

- lorsque la teneur en eau est faible (proche de 1%), la vitesse de chauffe de l'échantillon est importante et la production de char est réduite,
- lorsque la teneur en eau est élevée (proche de 50%), la vitesse de chauffe est très faible, mais l'eau produite lors du séchage traverse une couche de char à haute température et ainsi gazéifie une partie de ce char,
- dans un cas intermédiaire (9%), la vitesse de chauffe est plus faible que pour une teneur en eau de 1%, mais la quantité d'eau ne permet pas une gazéification significative du char ; le résidu en char est donc plus important.

Cela peut présenter l'intérêt d'amener l'eau nécessaire à la gazéification directement en contact avec le char et ainsi largement accélérer la réaction.

Références

- [1] C. Di Blasi. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(2) :121–140, April 2009.
- [2] P.v. Zedtwitz and A. Steinfeld. The solar thermal gasification of coal — energy conversion efficiency and CO₂ mitigation potential. *Energy*, 28(5) :441–456, April 2003.
- [3] B. Moghtaderi. The state-of-the-art in pyrolysis modelling of lignocellulosic solid fuels. *Fire and Materials*, 30(1) :1–34, February 2006. WOS :000235521800001.
- [4] J. Lédé, F. Blanchard, and O. Boutin. Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets : products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. *Fuel*, 81(10) :1269–1279, July 2002.
- [5] N. Piatkowski, C. Wieckert, A. Weimer, and A. Steinfeld. Solar-driven gasification of carbonaceous feedstock-a review. *Energy & Environmental Science*, 4(1) :73–82, January 2011.
- [6] A. Nzihou, G. Flamant, and B. Stanmore. Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy – a review. *Energy*, (0), May 2012.
- [7] M. Gupta, J. Yang, and C. Roy. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. *Fuel*, 82(8) :919–927, May 2003.
- [8] K. M. Bryden, K. W. Ragland, and C. J. Rutland. Modeling thermally thick pyrolysis of wood. *Biomass and Bioenergy*, 22(1) :41–53, January 2002.
- [9] T. Harada, T. Hata, and S. Ishihara. Thermal constants of wood during the heating process measured with the laser flash method. *Journal of Wood Science*, 44(6) :425–431, 1998.
- [10] E. Agoua and P. Perre. Mass transfer in wood : Identification of structural parameters from diffusivity and permeability measurements. *Journal of Porous Media*, 13(11) :1017–1024, 2010.