

Modélisation des réactions de pyrolyse des coques de coco, des déchets de bois et de la paille : Application à la prévision de la composition molaire des gaz de gazéification

Latif FAGBEMI¹, Farid ADAMON¹, HOUNGAN Comlan Aristide^{1*} et ANJORIN Malahimi¹

¹ Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Appliquée (LEMA) - EPAC, Université d'Abomey-Calavi, 01 BP 2009, Cotonou, Bénin

* Correspondance, courriel : hounaris@yahoo.fr

Résumé

La présente étude propose le couplage de méthodes numériques et expérimentales pour la prévision de la composition molaire du mélange gazeux issu de la gazéification de la biomasse. Elle prend en compte les différentes étapes de la gazéification à savoir le séchage, la pyrolyse, la combustion et les principales réactions de réduction. La présente méthode proposée repose sur plusieurs résultats expérimentaux de la pyrolyse de trois différentes biomasses ayant des caractéristiques physico chimiques représentatives de multiples biomasses et sur la cinétique de réaction des principales réactions de réduction à savoir la réaction de Boudouard et la réaction du gaz à l'eau. Les résultats prévus par cette méthode se rapprochent correctement des résultats expérimentaux obtenus dans la gazéification du bois à l'oxygène.

Mots-clés : *composition molaire, gazéification de la biomasse, caractéristiques physico chimiques, bois, réaction de pyrolyse.*

Abstract

Modeling Of Pyrolysis Reactions of Coconut Hulls, Wood Waste, and Straw : Application for Predicting the Molar Composition of Gasification Gas

This study proposes the coupling of numerical and experimental methods for predicting the molar composition of gas mixtures produced from biomass gasification. It considers the different gasification stages, namely: drying, pyrolysis, combustion and the main reduction reactions. This proposed method is based on several experimental results from the pyrolysis of three different biomasses which have the physico-chemical characteristics representative of multiple biomasses and on the reaction kinetics of the main reduction reactions, namely the Boudouard reaction and water-gas reaction. The results predicted by this method correctly approximate the experimental results obtained in wood to oxygen gasification.

Keywords : *molar composition, biomass gasification, physico-chemical characteristics, wood, pyrolysis reactions.*

1. Introduction

La gazéification de la biomasse fait l'objet de nombreuses recherches depuis quelques années [1-2]. Depuis ces dernières décennies, plusieurs travaux de recherches expérimentales, analytiques et numériques ont été développés pour décrire les différentes méthodes et phénomènes observés et enregistrés lors du processus de gazéification [3-4]. Ces différentes recherches ont contribué à prévoir la composition molaire des gaz de gazéification d'une part, et à une véritable compréhension des différentes étapes du déroulement du processus de gazéification d'autre part. Pour la prévision de la composition molaire des gaz en fonction des paramètres opératoires, outre le modèle de GUMZ [5] basé sur des réactions supposées à l'équilibre thermodynamique, nous avons également le modèle séquentiel [6] qui prend en compte toutes les étapes du processus de gazéification. Si le modèle de GUMZ n'a pas permis d'atteindre les objectifs poursuivis, le modèle séquentiel donne de meilleurs résultats confirmés par les données industrielles.

Toutefois ce modèle nécessite une base de données sur la composition molaire des gaz de pyrolyse ainsi que sur les produits de dégradation thermique de ces biomasses notamment le pourcentage massique du gaz et de charbon toute chose qui alourdi le modèle. Afin d'apporter une solution pour rendre plus souple ce modèle, la présente étude propose à partir des études expérimentales de trois types de biomasse, un modèle numérique de prévision des paramètres sus indiqués (gaz et produits de dégradation) pour la pyrolyse qui constitue la plus importante étape de la gazéification. Ce modèle complète le modèle séquentiel de prévision de la composition molaire des gaz de gazéification. Trois types de biomasse ont été à cet effet sélectionnés pour couvrir toute la gamme des densités de la biomasse ; faible (paille), moyenne (bois) et forte (coques de coco). Enfin, un programme informatique a été réalisé pour faciliter l'utilisation du modèle.

2. Matériel et Méthodes

2-1. Montage expérimental

Le montage expérimental est illustré sur la *Figure 1* ci-dessous. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en quartz de 1,20m de long sur 6 cm de diamètre. Le chauffage est assuré par un four tubulaire qui possède une régulation de température. Les gaz produits dans le four sont aspirés par une pompe de recirculation située à la base du réacteur. Ce mélange gazeux passe successivement à travers deux condenseurs, un filtre, une couche de chlorure de calcium pour retenir l'eau. Pendant la pyrolyse, les gaz non condensables sont accumulés dans un ballon d'expansion qui est vide au début des expériences.

2-2. Procédure expérimentale

Elle peut être décrite par les opérations suivantes :

- Un échantillon de 20 à 30 g de matériel ligno-cellulosique mis dans un panier métallique est d'abord placé dans la partie supérieure du réacteur non chauffé ;
- Le four est porté à la température d'expérience variant de 400°C à 1000°C ;
- Le réacteur purgé avec de l'air est ensuite rempli d'un gaz inerte (hélium) ;
- Le panier métallique contenant l'échantillon est enfin plongé dans la zone chauffée du réacteur, et la pompe de circulation est mise en marche, ainsi démarre la réaction de pyrolyse.

Dans les expériences, les échantillons de bois sont simplement découpés en morceaux de 3 à 5 mm d'épaisseur, les coques de coco sont brisées en petits fragments et la paille découpée en morceaux de 10 cm

de longueur environ. A la fin de la pyrolyse, un échantillon de gaz est analysé à l'aide d'un chromatographe phase gazeuse. Le résidu carboné est pesé et le volume de gaz produit, initialement accumulé dans le ballon est mesuré par un débitmètre. La quantité d'eau produite est évaluée par la différence entre la masse initiale de chlorure de calcium et sa masse à la fin des expériences.

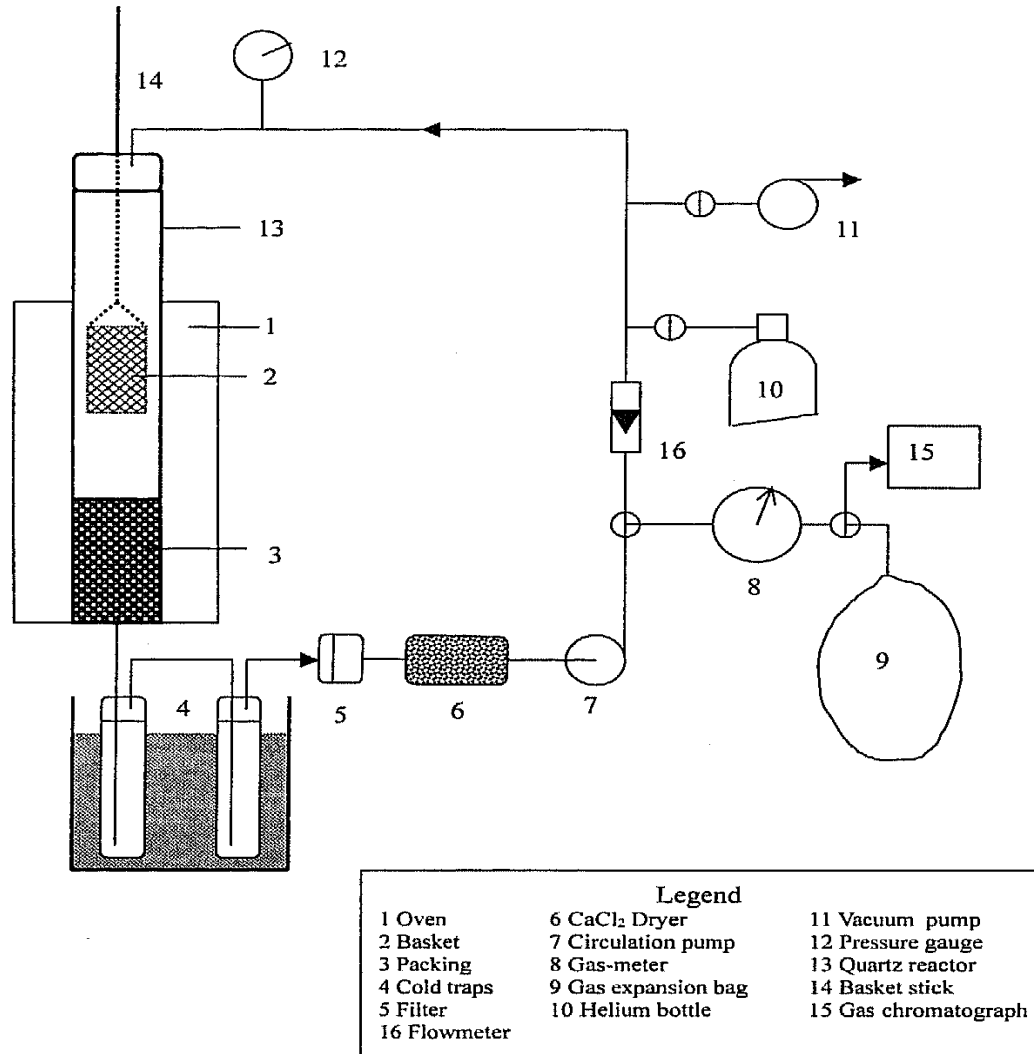


Figure 1: Schematic diagram of the test rig

3. Résultats et discussion

Les analyses et discussion sur les résultats obtenus de ces expériences ont été faites par FAGBEMI and al[7]. Les **Tableaux 1, 2 et 3** ci-dessous récapitulent ces résultats pour les trois types de biomasse en fonction des températures de pyrolyse. Les données sont plus ou moins conformes aux résultats obtenus sur le bois par ANTONINI [8], et P.O. Morf[9].

3-1. Valeurs expérimentales

Tableau 1 : résultats expérimentaux de la composition massique des gaz de la pyrolyse du bois et des produits de dégradation [7]

Température en °C	400	450	500	550	600	650	700	800	900
% massique de CO	34,3	34,2	39,7	40	41,5	44,3	50,2	50,3	56,1
% massique de CO ₂	50,9	43,1	36,6	29,2	23	22,3	16,7	9	6,5
% massique de H ₂	4,3	11,9	7,6	8,6	10,8	14,7	15,5	20,8	25,3
% massique de CH ₄	7,3	7,1	12,8	14,9	17,5	16,7	16,1	14,2	12,1
% massique de gaz	19	18	14,4	17	21,4	28,4	32,8	44,7	46,7
% massique de charbon	31,8	29,2	23,1	24,1	21	23,8	22,3	21,3	17,6
% massique d'eau	25,1	27	25	28	26,8	23,3	26,1	22,5	20,8

Tableau 2 : résultats expérimentaux de la composition massique des gaz de pyrolyse et des produits de dégradation de la paille [7]

Température en °C	500	600	700	800	900
CO	37,7	35	41	48	53,3
CO ₂	40,7	31	15,8	8,4	4,5
H ₂	7,4	16,8	19,2	24,6	23,4
CH ₄	10,8	12,5	13,7	15,4	9,1
% massique de gaz	25	29,2	35,2	44,2	55
% massique de charbon	35	33,8	30,3	29,3	27
% massique d'eau	18,2	22,5	15,3	14,9	10,7

Tableau 3 : résultats expérimentaux de la composition massique des gaz et des produits de décomposition de pyrolyse des coques de coco [7]

Température en °C	400	450	500	600	700	800
CO	30,6	34,7	35	38,1	40,1	49,2
CO ₂	53,3	49,9	46,3	28,7	17,9	9,8
H ₂	0,8	2,6	5,4	12,4	23,4	23,8
CH ₄	5,6	10,2	13,3	16,8	18,6	17,2
% massique de gaz	13,5	15,1	17,9	21	30,4	36,3
% massique de charbon	33,2	30,4	29	26,5	25,2	23,8
% massique d'eau	32,4	33,6	31,4	33,9	32	28

3-2. Modèle numérique de prévision de la composition massique des gaz de pyrolyse

L'estimation de la composition massique des gaz et des produits de dégradation de pyrolyse des différentes biomasses en fonction de la température de réaction, est faite par la méthode de NEWTON à partir des données expérimentales obtenues en fin de pyrolyse. En effet, la méthode de NEWTON, d'après André FORTIN [10], est une méthode d'interpolation polynomiale. Elle permet en conséquence d'obtenir une équation polynomiale fonction des variables choisies. Par ailleurs, il convient de noter que tous les programmes de ce document sont rédigés dans l'interface de MATLAB 7.0. L'application dans le langage de MATLAB 7.0 de la méthode de NEWTON nous a permis d'écrire un programme. Nous avons pu trouver une fonction pouvant désormais nous permettre d'estimer la fraction massique des gaz constituant le mélange gazeux issu de la pyrolyse des déchets ainsi que des produits de dégradation ci-dessus énoncés, connaissant la température de pyrolyse.

3-2-1. Biomasse : paille

Lorsque la température de pyrolyse est supérieure à 500° C, les fractions massiques des gaz constituant le mélange gazeux issu de la pyrolyse obéissent à une fonction polynomiale de la forme :

$$aT^4 + bT^3 + cT^2 + dT + e \tag{1}$$

Avec $(a, b, c, d, e) \in (R^* \times R^* \times R^* \times R^* \times R^*)$ les valeurs de a, b, c, d, e sont récapitulées dans le **Tableau 4** ci-dessous pour chaque espèce gazeuse :

3-2-2. Biomasse : coques de coco

L'évolution de la pyrolyse des coques de coco s'effectue en deux grandes parties :

- Lorsque la température de pyrolyse est comprise entre 400° C et 500° C, les fractions massiques des gaz constituant le mélange gazeux obéissent à une fonction polynomiale de la forme :

$$aT^2 + bT + c \tag{2}$$

Avec $(a, b, c) \in (R^* \times R^* \times R^*)$. Le **Tableau 5** ci-dessous récapitule les valeurs des coefficients a, b, c.

Tableau 4 : les valeurs de a, b, c, d, e des espèces gazeuses

	a	b	c	d	e
<i>CO</i>	2.08×10^{-9}	-6.688×10^{-6}	7.9598×10^{-3}	-4.09238	+799.94
<i>CO₂</i>	-7.3×10^{-9}	2.12×10^{-5}	-2.2594×10^{-2}	10.3627	-1685.9
<i>H₂</i>	-8.17×10^{-9}	2.2912×10^{-5}	-2.38627×10^{-2}	10.97512	-1867.6
<i>CH₄</i>	-3.79×10^{-9}	1.0004×10^{-5}	-9.8079×10^{-3}	4.24514	-673.42
<i>H₂O</i>	-1.2×10^{-8}	3.425×10^{-5}	-3.6185×10^{-2}	16.731	-2832.3
<i>Charbon</i>	-3.58×10^{-9}	1.0108×10^{-5}	-1.05408×10^{-2}	4.78678	-762.94
<i>Gaz</i>	10^{-9}	2.8×10^{-6}	-0.278×10^{-2}	1.223	-179

Tableau 5 : les valeurs de a, b, c, des espèces gazeuses

	a	b	c
<i>CO</i>	-7.6×10^{-4}	0.728	-139
<i>CO₂</i>	-4×10^{-5}	-0.034	73.3
<i>H₂</i>	2×10^{-4}	-0.134	22.4
<i>CH₄</i>	-3×10^{-4}	0.347	-85.2
<i>H₂O</i>	-6.8×10^{-4}	0.602	-99.6
<i>Charbon</i>	2.8×10^{-4}	-0.294	106
<i>Gaz</i>	2.4×10^{-4}	-0.172	43.9

- Lorsque la température de pyrolyse est supérieure à 500° C, les fractions massiques des gaz constituant le mélange gazeux obéissent à une fonction polynomiale de la forme :

$$aT^3 + bT^2 + cT + d \quad (3)$$

Avec (a, b, c, d) $\in (R^* \times R^* \times R^* \times R^*)$, les valeurs des coefficients a, b, c, et d sont reportées dans le **Tableau 6** ci-dessous.

Tableau 6 : les valeurs de a, b, c, d des espèces gazeuses

	a	b	c	d
<i>CO</i>	1.37×10^{-6}	-2.521×10^{-3}	1.5574	-284.7
<i>CO₂</i>	-6.83×10^{-7}	1.5694×10^{-3}	-1.28081	379.73
<i>H₂</i>	-2.43×10^{-6}	4.574×10^{-3}	-2.7501	540.7
<i>CH₄</i>	-2.5×10^{-7}	3.65×10^{-4}	-0.139	22.8
<i>H₂O</i>	3.83×10^{-7}	-9.094×10^{-4}	0.67681	-127.53
<i>Charbon</i>	-2.17×10^{-7}	4.506×10^{-4}	-0.32319	105.07
<i>Gaz</i>	-1.63×10^{-6}	32.49×10^{-4}	-2.0596	439.2

3-2-3. Biomasse : déchets de bois

L'évolution de la pyrolyse des déchets de bois s'effectue également en deux grandes parties :

- Lorsque la température de pyrolyse est comprise entre 400° C et 700° C, les fractions massiques des gaz constituant le mélange obéissent à une fonction polynomiale de la forme :

$$aT^6 + bT^5 + cT^4 + dT^3 + eT^2 + fT + g \tag{4}$$

Avec (a, b, c, d, e, f, g) ∈ (R* × R* × R* × R* × R* × R* × R*), les valeurs des coefficients a, b, c, d, e et f sont reportées dans le **Tableau 7** ci-dessous.

Tableau 7 : les valeurs de a, b, c, d, e, f, g des espèces gazeuses

	a	b	c	d	e	f	g
CO	2.8×10^{-12}	-9.447×10^{-9}	1.31975×10^{-5}	$-9.7673125 \times 10^{-3}$	4.03721125	-883.2503	79901.1
CO₂	-1.32×10^{-12}	4.102×10^{-9}	-5.2598×10^{-6}	3.562765×10^{-3}	-1.34473175	268.047725	-21974.95
H₂	-3.18×10^{-12}	1.0708×10^{-8}	-1.494725×10^{-5}	1.10687×10^{-2}	-4.5845795	1006.6542	-91496.5
CH₄	3.3×10^{-12}	-1.0971×10^{-8}	1.510195×10^{-5}	$-1.1016642 \times 10^{-2}$	4.4911695	-969.915075	86667.65
H₂O	-2.99×10^{-12}	1.01975×10^{-8}	$-1.4364875 \times 10^{-5}$	1.0695456×10^{-2}	-4.438389125	973.182125	-88049.25
Charbon	-7.5×10^{-12}	2.4775×10^{-8}	-3.386375×10^{-5}	2.4511162×10^{-2}	-9.90702875	2119.601	-187462.4
Gaz	-2.63×10^{-12}	8.7755×10^{-9}	$-1.2131375 \times 10^{-5}$	8.8908312×10^{-3}	-3.641545125	789.895075	-70830.45

- Lorsque la température de pyrolyse est supérieure à 700° C, les fractions massiques des gaz constituant le mélange gazeux obéissent à une fonction polynomiale de la forme :

$$abT^2 + bT + c \tag{5}$$

Avec (a, b, c) ∈ (R* × R* × R*). Le **Tableau 8** ci-dessous récapitule les valeurs des coefficients a, b, c.

Tableau 8 : les valeurs de a, b, c, des espèces gazeuses

	a	b	c
CO	2.85×10^{-4}	-0.4265	209.1
CO₂	2.6×10^{-4}	-0.467	216.2
H₂	-4×10^{-5}	0.113	-44
CH₄	-10^{-5}	-0.004	23.8
H₂O	9.5×10^{-5}	-0.1785	104.5
Charbon	-1.35×10^{-4}	0.1925	-46.3
Gaz	-4.95×10^{-4}	0.8615	-327.7

3-3. Etude comparative et analyse

Des simulations sur les déchets de bois à une température de 800 °C **Tableau 9** pour la pyrolyse et pour la gazéification **Tableau 10** ont été effectuées afin d'apprécier l'écart entre les valeurs numériques et celles

expérimentales obtenues, pour la composition molaire des produits de pyrolyse et de gazéification des déchets de bois par exemple. Les **Tableaux 9 et 10** ci-dessous récapitulent les écarts.

Tableau 9 : *Etude comparative des valeurs numériques et expérimentales de la composition des gaz de pyrolyse des déchets de bois à 800 °C.*

Gaz constituant le mélange gazeux issu de la pyrolyse	Valeurs numériques (Fractions massiques)	Valeurs expérimentales (fractions massiques)	Ecart observé en valeur absolue
CO(%)	50.3	50.3	0
H ₂ (%)	20.8	20.8	0
CH ₄ (%)	14.2	14.2	0
CO ₂ (%)	8.99	9.0	0.01

En intégrant les fonctions trouvées ci-dessus au modèle séquentiel [10], nous avons écrit un programme dans l'interface de MATLAB 7.0 dont l'objectif est de prévoir la composition molaire des gaz de gazéification pour plusieurs types de biomasse (déchets de bois (moyenne densité), les coques de coco (forte densité) et de la paille (faible densité)). L'application de ce modèle donne les résultats récapitulés dans le tableau ci-dessous comparés aux résultats obtenus dans un gazogène utilisant des déchets de bois.

Tableau 10 : *Etude comparative des résultats numériques et expérimentaux pour la composition des gaz de la gazéification des déchets de bois à 800 °C, sur le lit pilote fluidisé.*

Gaz constituant le mélange gazeux issu de la pyrolyse	Résultats lit fluidisé (fractions massiques)	Résultats numériques (fractions massiques)	Ecart observé
CO(%)	41.9	46.33	4.43 (10.5%)
CO ₂ (%)	24.8	24.90	0.10 (0.4%)
H ₂ (%)	26.4	21.61	4.79 (18%)
CH ₄ (%)	6.8	7.14	0.34 (5%)

A la lecture du **Tableau 10**, on s'aperçoit bien que, quel que soit le modèle de pyrolyse, les valeurs numériques obtenues sont en concordance avec les données expérimentales. Cela témoigne de la précision de la méthode utilisée, outre son importance dans la détermination des fractions volumiques des produits de pyrolyse, à toute température. Dans le cas de la composition du mélange gazeux de gazéification, l'écart observé dans le tableau 5 est un peu plus grand pour le CO et H₂, ceci se justifie par les approximations faites dans la cinétique des réactions secondaires proposée par le modèle séquentiel (2), par la non prise en compte dans le présent modèle du craquage du jus pyroligneux (goudron). Toutefois, notons que nos résultats se rapprochent mieux des résultats expérimentaux obtenus dans la gazéification du bois à l'oxygène, faisant désormais de ce modèle un outil important pour la prévision de la composition molaire des gaz de gazéification pour différentes biomasses selon leur densité en fonction de la température.

4. Conclusion

Un modèle numérique de prévision de la composition molaire de gaz de pyrolyse a été proposé pour différents types de biomasse et une gamme étendue de température. Ce modèle s'appuie sur de nombreux résultats expérimentaux obtenus à partir de la pyrolyse de la biomasse. Il vient pallier aux insuffisances du modèle séquentiel de prévision de la composition molaire des gaz de gazéification par la détermination des fonctions polynomiales adéquates pour la composition massique des gaz et des produits de décomposition de la pyrolyse. L'introduction des fonctions ainsi déterminées dans le modèle séquentiel de prévision de la composition molaire a permis d'aboutir à des résultats se rapprochant de ceux obtenus dans un gazogène à bois. Un programme de calcul est enfin proposé pour une prévision de la composition molaire des gaz de gazéification valable pour plusieurs types de biomasse.

Références

- [1] - RH. VENDERBOSCH et W. PRINS, "Fast pyrolysis technology development", *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, vol. 4 (2010)178–208.
- [2] - J. M. JARVIS, A. M. MCKENNA, R. N. HILTEN, K. C. Das, R. P. RODGERS and A. G. MARSHALL "Characterization of Pine Pellet and Peanut Hull Pyrolysis Bio-oils by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry" *Energy Fuels* vol. 26 (2012)3810–3815
- [3] - Z. LUO, S. WANG, Y. LIAO, J. ZHOU, Y. GU et K. CEN, "Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 26, (2004) pp 455-462,
- [4] - S. MOURASA, P. GIRARDA, P. ROUSSETA, P. PERMADIA, D. DIROLB ET G. LABATB "Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée" *Ann. For. Sci.* Vol. 59 (2002) 317–326
- [5] - GUMZ, "Gas produces and blast furnaces", Edition Wiley- New-York, (1975).
- [6] - R. CAPART, L. FAGBEMI, M. GELUS, " An experimental study of wood pyrolysis: a basis for predicting the gas production from the FRAMATOME process", *Proceeding of the 1986 International Congress on renewable energy sources (Madrid 1986)*. S. TEROL (413-425)
- [7] - L. FAGBEMI, L. KHEZAMI, R. CAPART, " Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tars, *applied Energy*", Vol.69 (2001) 293-306
- [8] - G. ANTONINI et M. HAZI, "Etude ADEME / PROCEDIS, Partie1 : Etat de l'art des procédés existants, faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou gazéification", (2004).
- [9] - P.O. Morf, "Secondary reactions of tar during thermochemical biomass Conversion", *Thèse de Doctorat, swiss federal institute of technology Zurich*, (2001).
- [10] - A. FORTIN, *Analyse numérique pour ingénieurs, deuxième édition*, (2001).