



Université Salah Boubnider
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de l'Environnement



N° d'ordre :

Série :

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE D'UN PROCÉDÉ DE VALORISATION
THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE
THESE

Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Doctorat en Science en Génie des
Procédés

Par

Nourelhouda BOUKAOAUS

Devant le Jury composé de :

Ammar BENSAKHRIA	Rapporteur	MCF	Université de Compiègne
Mejdi JEGUIRIM	Rapporteur	MCF	Université de Mulhouse
Souad DJERAD	Examinatrice	Professeur	Université Annaba
Abdeslem Hacem MENIAI	Examineur	Professeur	Université Constantine 3
Ouacil SAOULI	Examineur	MCF	ENPC de Constantine
Lokmane ABDELOUAHED	Co-encadrant	MCF	INSA Rouen Normandie
Bechara TAOUK	Co-directeur de thèse	Professeur	INSA Rouen Normandie
Mustapha CHIKHI	Directeur de thèse	Professeur	Université Constantine 3

Année Universitaire
2020-2021

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xv
RÉSUMÉ.....	xvii
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I	4
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA VALORISATION THERMOCHIMIQUE.....	4
DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE.....	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 La lignocellulose.....	4
1.2.1 La cellulose	5
1.2.2 L' hémicellulose.....	6
1.2.3 La lignine.....	7
1.2.4 Les minéraux et les extractibles organiques.....	8
1.3 Valorisation de la biomasse lignocellulosique.....	8
1.4 Pyrolyse	11
1.4.1 Définition et Principe	11
1.4.2 Mécanismes et modèles cinétiques associés à la pyrolyse de la biomasse	15
1.5 La gazéification.....	18
1.5.1 Définition et principes	18
1.5.2 Gazéification des composés majeurs de la biomasse lignocellulosique	20
1.6 La combustion.....	21
1.6.1 Définition et principe	21
1.7 Amélioration de la qualité des biohuiles de pyrolyse de la biomasse	24

TABLE DES MATIÈRES

1.7.1 Biohuile de pyrolyse.....	24
1.7.2 Procédés d'amélioration de la qualité des biohuiles	27
1.7.3 La désoxygénation catalytique	30
1.7.4 Catalyseurs de la désoxygénation catalytique.....	32
1.7.5. Conversion catalytique des molécules modèles	34
1.8 Conclusion	38
CHAPITRE II.....	39
MATÉRIELS ET METHODES	39
2.1 Introduction.....	39
2.2 Matériels	39
2.2.1 Biomasses.....	39
2.2.2 Les biopolymères	40
2.2.3 Les biocharbons.....	40
2.2.4 Molécules modèles	40
2.2.5 Biohuile	41
2.2.6 Catalyseur.....	42
2.3 Dispositif expérimental.....	43
2.3.1 Analyse thermogravimétrique	43
2.3.2 Réacteur semi-continu.....	45
2.3.3 Réacteur à lit catalytique fluidisé	46
2.4 Bilan massique	50
2.5 Méthodes analytiques	50
2.5.1 Méthodes de caractérisation des biomasses, biopolymères et biocharbons	50
2.5.2 Caractérisation du catalyseur	53
2.5.3 Caractérisation des produits liquides.....	54
2.5.4 Caractérisation des gaz non condensables produits	55
2.5.5 Teneur en eau dans les produits liquides.....	55

TABLE DES MATIÈRES

2.6 Analyses thermiques	55
2.7 Méthodes de modélisation de la cinétique de pyrolyse et de combustion	56
2.7.1 Méthode Kissinger	57
2.7.2 Méthode Kissinger–Akahira–Sunose (KAS)	58
2.7.3 Méthode de Coats–Redfern	58
2.7.4 Modèle d'énergie d'activation distribuée (DAEM)	59
2.7.5 Méthode d'ajustement basée sur la minimisation non linéaire des moindres carrés	59
2.8 Conclusion	60
CHAPITRE III.....	61
ETUDE DU COMPORTEMENT PYROLYTIQUE DE DIFFÉRENTES.....	61
BIOMASSES MÉDITERRANÉENNES	61
3.1 Introduction.....	61
3.2 Dégradation thermique et évaluation des paramètres cinétiques	61
3.2.1 Paramètres de décomposition thermique.....	61
3.2.2 Évaluation des paramètres cinétiques	64
3.2.3 Discussion	73
3.3 Pyrolyse des biomasses méditerranéennes dans un réacteur semi-continu	75
3.3.1 Influence de la température sur les produits de la pyrolyse	75
3.3.2 Caractérisation de la bio-huile de pyrolyse	76
3.3.3 Composition des produits gazeux non condensables	81
3.4 Conclusion	82
CHAPITRE IV	83
GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE CISTE DE MONTPELLIER ET DES.....	83
CONSTITUNANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE.....	83
4.1 Introduction.....	83
4.2 Caractérisation de la gazéification de la biomasse Ciste de Montpellier.....	83

TABLE DES MATIÈRES

4.2.1 Évolution des rendements des produits	83
4.2.2 Compositions des produits gazeux	85
4.2.3 Composition des goudrons	87
4.3 Caractérisation de la gazéification de la cellulose, l'hémicelluloses et la lignine	88
4.3.1. Évolution des rendements des produits	88
4.3.2. Composition du gaz produit	90
4.3.3 Composition du goudron	93
4.4 Conclusion	94
CHAPITRE V	96
ETUDE DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE, DES BIOPOLYMERES ET DE	96
LEURS BIOCHARBONS	96
5.1 Introduction	96
5.2 Combustion de la biomasse et les biopolymères	96
5.3 Combustion des biocharbons	98
5.4 Analyses thermiques	99
5.4.1 Les températures d'ignition et les températures finales de la réaction de combustion	100
5.4.2 Le temps de la réaction de combustion	101
5.4.3 La température maximale	101
5.4.4 La réactivité maximale (R_{max})	102
5.5 Mécanisme et paramètres cinétiques de la combustion	102
5.5.1 Mécanisme	102
5.5.2 Paramètres cinétiques	103
5.6 Conclusion	105
CHAPITRE VI	106
CONVERSION CATALYTIQUE DES MOLÉCULES MODÈLES PRÉSENTES	106
DANS LA BIOHUILE DE PYROLYSE	106

TABLE DES MATIÈRES

6.1 Introduction.....	106
6.2 Craquage thermique des molécules modèles	106
6.3 Conversion catalytique des molécules modèles.....	108
6.3.1 Conversion catalytique de l'acide acétique.....	111
6.3.2 Conversion catalytique des cétones.....	113
6.3.3 Conversion catalytique des aldéhydes.....	114
6.3.4 Conversion catalytique des alcools	116
6.3.5 Conversion catalytique des esters	117
6.3.6 Conversion catalytique des gaiacols	120
6.3.7 Conversion catalytique des furanes.....	123
6.3.8 Conversion catalytique des amides	125
6.4 Désoxygénation thermique et catalytique d'un échantillon de biohuile.....	126
6.4.1 Bilan de matière	126
6.4.2 Distribution des produits liquides	127
6.4.3 Distribution des produits gazeux.....	129
6.4.4 Teneur en eau dans les produits liquides.....	130
6.5 Conclusion	131
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	133
RÉFÉRENCES	137
LISTE DES ANNEXES	153
Annexe A	153
Annexe B	159
Annexe C	172
Annexe D.....	177
Annexe E.....	182
Référence des annexes	186

RÉSUMÉ

La conversion de la biomasse et des déchets comme une alternative aux ressources fossiles constitue aujourd'hui un défi majeur pour la communauté scientifique. Les procédés thermochimiques présentent un potentiel considérable qui vise à augmenter de manière significative la part de l'utilisation des sources renouvelables. Dans cette thèse, nous nous intéressons aux procédés de conversion de la biomasse par pyrolyse, gazéification et combustion. .

Cinq biomasses méditerranéennes, Ciste de Montpellier, noyaux des dattes, noyaux d'olive, coques de pin d'Alep et paille de blé, ont été choisies dans ce travail en tenant compte de leur disponibilité dans le temps et du fait que leur valorisation n'interfère pas avec l'alimentaire.

Une étude comparative de la pyrolyse des différentes biomasses a été réalisée à l'aide de l'analyse thermogravimétrie (ATG). Les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) des réactions de décomposition par pyrolyse, de ces biomasses, ont été déterminés en utilisant cinq modèles cinétiques (Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats Redfern, DAEM et NLSM).

Des expériences de pyrolyse ont également été réalisées à l'aide d'une installation instrumentée et équipée d'un réacteur semi-continue à différentes températures (400, 450, 500, 550 °C) et pour un temps de séjour de 11 minutes. Les résultats obtenus montrent que les composés chimiques présents dans les différents échantillons de la bio-huile produite sont les mêmes pour les différentes biomasses. Cependant, la composition change d'une biomasse à une autre. La principale famille est celle des acides carboxyliques (26.58-39.96%) suivis par les phénols (13.34-28.24%), puis les cétones (12.01-24.94%) et les esters (6.62-15.94%). Globalement, la différence de pourcentage des familles d'une biomasse à l'autre est inférieure à 5%.

À l'issue de l'étude de la pyrolyse, la biomasse de Ciste de Montpellier a été sélectionnée parmi les cinq biomasses pour la réalisation d'une étude de gazéification comparée à celle des constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. L'étude de la gazéification de ces échantillons a été effectuée dans le même dispositif expérimental que la pyrolyse en utilisant l'air comme agent de gazéification. La température de gazéification est variée entre 750 à 900 °C et temps de séjour a été fixé à 10 minutes. L'augmentation de la température et de la fraction d'air augmente de manière significative le rendement des produits gazeux et réduit considérablement les rendements de goudron et de charbon pour les différents échantillons étudiés. Dans chaque expérience, les principaux composés de la phase gazeuse (gaz de synthèse) sont le CO, CO₂, H₂ et CH₄.

L'analyse thermogravimétrique ATG a été également utilisée pour étudier la combustion de la biomasse Ciste de Montpellier (CM), la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et de leurs charbons. Les paramètres cinétiques de la combustion des différents matériaux ont été déterminés sur la base de l'approche de Coats-Redfern.

A cause de leur teneur élevée en oxygène, les biohuiles de pyrolyse possèdent des propriétés (acidité, viscosité, instabilité...) inadaptées à une utilisation comme carburant. Dans l'optique d'améliorer leurs propriétés, nous avons réalisé une étude de la désoxygénation catalytique des molécules oxygénées représentatives de la composition des biohuiles. La désoxygénation a été faite dans un réacteur à lit fluidisé sur un catalyseur à base de zéolithe modifiée avec du fer (Fe-ZSM5).

La majorité des molécules modèles examinées ont présenté un taux de conversion élevée atteignant 99% environ dès la température 400 °C, à l'exception des aldéhydes, gaïacols et amides. Le taux de conversion de ces dernières augmente avec la température et s'élève à 50.51%, 70.42% et 52.32% à 500°C pour les aldéhydes, les gaïacols et les amides, respectivement.

Mots clés : pyrolyse, gazéification, combustion, biomasse, analyse thermogravimétrique ATG, désoxygénation, lit fluidisé.

ABSTRACT

Conversion of biomass and waste as alternative to fossil resources is a major challenge for the scientific community today. Thermochemical processes have considerable potential which aims to increase significantly the share of the renewable sources use. In this thesis, we are interested in biomass conversion processes by pyrolysis, gasification and combustion.

Five mediterranean biomasses, Ciste of Montpellier, Date kernels, Olive kernels, Aleppo pine huskes and wheat straw, were chosen in this work taking into account their availability over time as well as the absence of nutritional conflict.

As part of this work, a comparative study of different biomasses was carried out in ATG thermogravimetry analysis. Kinetic parameters (Activation energy and the pre-exponential factor) of the decomposition reactions by pyrolysis of these biomasses was carried out using five kinetic models (Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Coats Redfern, DAEM and NLSM).

Pyrolysis experiments were also carried out using an instrumented installation equipped with a semi-continuous reactor at different temperatures (400, 450, 500, 550° C) and for a residence time of 11 minutes. The results obtained show that the chemical compounds present in the different bio-oil samples were the same for the different biomasses. However, the composition changed from one biomass to another. The main family were that of carboxylic acids (26.58-39.96%) followed by phenols (13.34-28.24%), then ketones (12.01-24.94%) and esters (6.62-15.94%). Overall, the difference in the percentage from one biomass to another was less than 5%.

Basing of the pyrolysis study results, a comparative gasification study of Ciste of Montpellier biomass and the major constituents of lignocellulosic biomass: cellulose, hemicellulose and lignin. The gasification study of these samples was carried out in the same experimental device as the pyrolysis using air as a gasification agent. Temperature gasification was ranging from 750 to 900° C and the residence time was set of 10 minutes. Increasing in temperature and air fraction increased significantly the yield of gaseous products and reduced considerably tar and char yields. In each experiment, the main compounds of the gas phase (synthesis gas) are CO, CO₂, H₂ and CH₄.

ATG thermogravimetric analysis was used to study the combustion of Ciste de Montpellier (CM) biomass, cellulose, hemicellulose, lignin and their chars. The kinetic parameters for the combustion of different materials were determined based on the Coats-Redfern approach.

Because of their high oxygen content, pyrolysis bio-oils have properties (acidity, viscosity, instability, etc.) unsuitable for use as fuel. In order to improve their properties, we carried out a study of the catalytic deoxygenation of oxygenated molecules representative of the composition of bio-oils. The deoxygenation was carried out in a fluidized bed reactor with a catalyst based zeolite modified with iron (Fe-ZSM5). The majority of the model molecules examined exhibit a high conversion rate reaching approximately 99% from a temperature of 400 ° C, with the exception of aldehydes, guaiacols and amides. The

conversion rate of the latter increases with temperature and amounts to 50.51%, 70.42% and 52.32% at 500 ° C for aldehydes, guaiacols and amides, respectively.

Keywords: pyrolysis, gasification, combustion, biomass, ATG thermogravimetric analysis, deoxygenation, fluidized bed.

ملخص

يعتبر اليوم تحويل الكتلة الحيوية والنفايات كبديل لاستغلال الموارد الأحفورية تحديًا كبيرًا للمجتمع العلمي حيث تتمتع عمليات التحويل الكيميائية الحرارية بإمكانيات كبيرة تؤدي إلى ارتفاع معدل استغلال المصادر المتجددة.

في هذا العمل تم اختيار خمس كتل حيوية متوسطة: سيست مونبلييه (أم العالية) ، نواة التمر ، نواة الزيتون ، قشور الصنوبر الحلبي وقش القمح لوفرتها الدائمة وعدم استغلالها غذائياً.

تمت دراسة مقارنة الانحلال الحراري لمختلف الكتل الحيوية باستعمال التحليل الحراري الوزني (ATG); أين تم تحديد المعالم الحركية للتفاعلات بخمس نماذج حركية "كاس ، كيسنجر ، كيسنجر-أكاهيرا-سونوز ، كوتس ريدفيرن، نموذج طاقة التنشيط الموزع، طريقة التعديل على أساس تصغير المربعات الصغرى غير الخطية»

قمنا بدراسة الانحلال الحراري أيضا باستعمال تركيب مجهز بمفاعل شبه مستمر عند درجات حرارة مختلفة 400، 450، 500 و 550 درجة مئوية بمدة مكوث بلغت 11 دقيقة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الزيوت الحيوية المنتجة تتكون من نفس العناصر الكيميائية لكن بنسب متفاوتة. الأحماض الكربوكسيلية هي العناصر الكيميائية المسيطرة بنسبة تتراوح بين (8.26 و 96.39%) تليها الفينولات بنسبة تتراوح بين (13.34 و 28.24) ثم الكيتونات (12.01 و 24.24%) والأسترات (6.62 و 15.94%). عموما الفرق في نسب العناصر الكيميائية من كتلة حيوية إلى أخرى لا يتعدى 5%.

اعتمادا على نتائج الانحلال الحراري ثم اختيار الكتلة الحيوية سيست مونبلييه من بين الخمس كتل حيوية لإجراء دراسة التغير مقارنة بالمكونات الرئيسية للكتلة الحيوية: السيليلوز ، الهيميسيليلوز والليجنين. أجريت دراسة التغير في نفس المفاعل الذي تمت فيه دراسة الانحلال الحراري مع استخدام الهواء كعامل تغير. تم تغيير درجة الحرارة من 700 الى 900 درجة مئوية أما وقت التفاعل فقد ضبط عند 10 دقائق. أظهرت النتائج أن ارتفاع درجة الحرارة ونسبة الهواء تزيد من إنتاجية الغازات بشكل كبير وتقلل من إنتاجية القطران والحم. تم أيضا إثبات أن العناصر الأساسية المركبة للغاز هي: CO ، CO₂ ، H₂ و CH₄.

أستعمل التحليل الحراري الوزني (ATG) أيضا لدراسة احتراق الكتلة الحيوية سيست مونبلييه ، سيليلوز ، هيميسيليلوز ، ليجنين والحم الناتج عن الانحلال الحراري لكل عينة. من خلال هذه الدراسة تم تحديد المعالم الحركية لتفاعل الاحتراق على أساس نموذج "كوتس ريدفارن"

تتميز تركيبة الزيوت الحيوية الناتجة عن الانحلال الحراري للكتل الحيوية بارتفاع نسبة الأوكسجين بالإضافة إلى عدة خصائص (الحموضة، اللزوجة وعدم الاستقرار.....الخ) غير مناسبة للاستخدام كوقود. بهدف تحسين هذه الخصائص أجريت دراسة النزع الحفزي للأوكسجين من العناصر النموذجية المُمثلة لتركيبية الزيوت الحيوية. عملية نزع الأوكسجين تمت في مفاعل يحتوي على سرير مُمَّع ذو محفز يعتمد على الزيوليت المعدل بالحديد (Fe-HZSM-5). أظهرت غالبية العناصر النموذجية أن معدل تحويلها مرتفع جدا ويصل إلى حوالي 99% ابتداء من درجة حرارة 400 درجة مئوية باستثناء اللدهيدات والجياجولات والأميدات التي يزيد معدل تحويلها مع ارتفاع درجة الحرارة عند 500 درجة مئوية إلى 50.5% و 70.42% و 52.32% على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الانحلال الحراري، التغير، الاحتراق، الكتلة الحيوية، التحليل الحراري الوزني (ATG) ، نزع الأوكسجين ، السرير المُمَّع.