

# Modélisation du transport et de la cinétique thermique lors de la gazéification de biomasse

Clarisse LORREYTE<sup>1\*</sup>, Jaona RANDRIANALISOA<sup>1</sup>, Hervé PRON<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Groupe de Recherche En Sciences Pour l'Ingénieur (GRESPI – EA 4694)

Campus Moulin de la Housse - 51687 Reims Cedex 2

\* (auteur correspondant : [clarisse.lorreyte@univ-reims.fr](mailto:clarisse.lorreyte@univ-reims.fr))

**Résumé** - Cet article présente les résultats numériques obtenus pour la modélisation de la pyrolyse et de la gazéification de biomasse lignocellulosique, des copeaux de bois. La compréhension de la cinétique des réactions et des transferts thermiques régissant ces deux réactions est une étape indispensable de l'optimisation de ces procédés. Dans cette étude, les résultats de la modélisation 3D des réactions cinétiques et des transferts thermiques ayant lieu lors de la pyrolyse/gazéification d'un lit fixe de copeaux de bois dans un four tubulaire sont présentés. A l'issue de ces réactions est produit le « syngas » (un mélange gazeux d'hydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone) qui peut être reconverti en biocarburant ou utilisé pour produire de la chaleur ou de l'électricité.

## Nomenclature

$A$	surface spécifique, $m^2$	$t$	temps, $s$
$A_{1/2}$	facteur préexponentiel d'Arrhenius, $s^{-1}$	$\bar{u}$	Vitesse intrinsèque du gaz à travers le milieu poreux $m.s^{-1}$
$c$	concentration, $mol.m^{-3}$	$X_c$	Taux de conversion du carbone
$\bar{D}$	tenseur de dispersion, $m^2.s^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
$D$	coefficient de diffusion, $m^2.s^{-1}$	$\beta$	coefficient d'extinction, $m^{-1}$
$E$	énergie d'activation,	$\varepsilon$	porosité du lit de particules
$F_{DF}$	coefficient de Dupuit- Forchheimer, $m^{-1}$	$\mu$	viscosité dynamique, $Pa.s$
$H$	enthalpie de réaction, $J$	$\rho$	masse volumique, $kg.m^{-3}$
$h$	coefficient d'échange, $W.m^2.K^{-1}$	$\nu$	coefficient stoechiométrique
$K$	perméabilité, $m^2$	$\sigma$	constante de Stefan, $W.m^{-2}.(K^{-4})^2$
$k$	conductivité, $W.m^{-1}.K^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
$k_f$	constante cinétique réaction directe, $s^{-1}$	$0$	initial
$k_r$	constante cinétique réaction indirecte, $s^{-1}$	$B$	biomasse
$M$	Masse molaire,	$c$	char
$\vec{n}$	vecteur normal	$eff$	effectif/effective
$Nu$	nombre de Nusselt	$G$	goudron
$P$	pression, $Pa$	$g$	gaz
$R$	constante des gaz parfait	$s$	solide
$r_i$	taux de réaction, $kg.m^3.s^{-1}$		
$T$	température, $K$		

## 1. Introduction

La valorisation des déchets issus de la biomasse lignocellulosique *via* les voies thermochimiques ou biochimiques fait partie des avancées prometteuses pour diminuer notre dépendance aux énergies fossiles et pour réduire l'impact de l'activité humaine sur le réchauffement climatique [1].

Les travaux présentés ici s'intéressent à la voie thermochimique, qui consiste en une combinaison de deux procédés, la pyrolyse et la gazéification, et dont le produit final est un mélange gazeux dont l'application peut être la conversion chimique en biocarburant.

La pyrolyse consiste en une décomposition de la biomasse, des copeaux de bois dans notre cas, sous l'effet de la chaleur. Il se forme alors un « char », diverses espèces gazeuses et des goudrons [2]. Ces produits intermédiaires réagissent entre eux lors de la seconde étape, la gazéification, selon différents mécanismes chimiques tels que la réaction de Boudouard, la formation de méthane, la réaction de reformage de la vapeur... [3]

De nombreux travaux sur le sujet ont été reportés ces dernières années mais, de par la complexité des transferts de masse et thermiques combinés aux réactions chimiques entre les espèces, la majorité des modèles proposés sont monodimensionnels [2] ou, au mieux, bidimensionnels [4], [5].

De plus, dans la majorité des cas, les propriétés de transport sont généralement obtenues en utilisant des formules empiriques ou en se basant sur des modèles phénoménologiques et par conséquent ne représentent pas toujours fidèlement les propriétés de transport dans le matériau.

Dans notre cas, afin d'obtenir des propriétés de transport propres aux copeaux de bois que nous étudions, nous avons d'abord réalisé des images tridimensionnelles (3D) obtenues par tomographie à rayons X (tomographe de type SkyScan, résolution de 9  $\mu\text{m}$ ) des échantillons comme illustré par la figure 1c. A partir de ces images 3D, nous avons pu reconstituer un volume élémentaire représentatif du matériau et par la suite calculer différentes propriétés de transport par simulation directe à l'échelle du pore. Le détail de cette étape est donné dans la section 3.2.4

Cette étude présente un modèle numérique tridimensionnel de la pyrolyse puis de la gazéification d'un lit fixe de copeaux de bois au sein d'un four tubulaire.

Les copeaux ont une épaisseur moyenne de 0,5mm et la porosité du lit de particules est estimée entre 0,90 et 0,94. Ce chiffre dépend du taux de « carbone réactif » au sein de l'échantillon, certaines biomasses favoriseront la formation de char tandis que d'autres produiront d'avantages d'espèces gazeuses. Le lit fixe est positionné au centre du four (Figure 1a). Les étapes de réactions peuvent être résumées comme suit : i) décomposition endothermique de la biomasse en espèces volatiles, goudron et char au cours de la pyrolyse, puis ii) gazéification des sous-produits de la pyrolyse par réaction avec un agent oxydant, l'air dans notre cas, et formation de CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>. La pyrolyse ou la gazéification peut se produire en tout point du lit quand les conditions de réactions sont satisfaites.

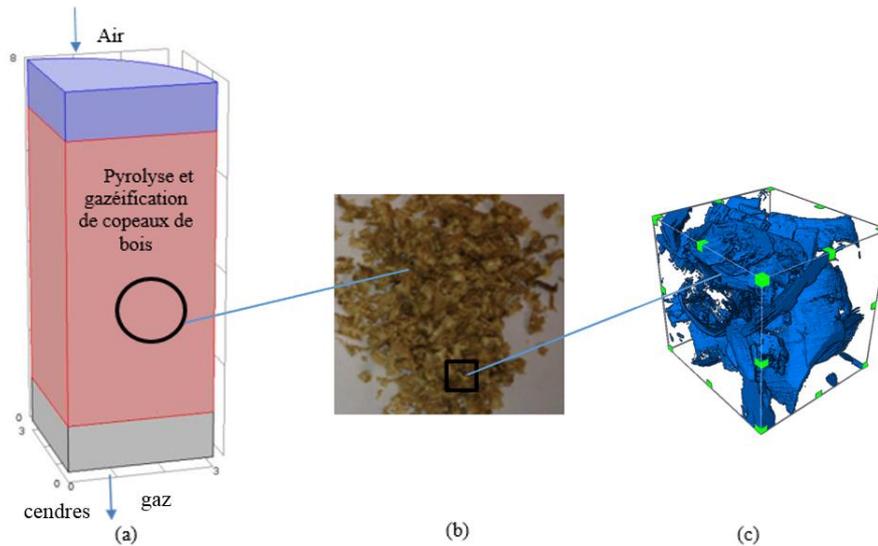


Figure 1 : (a) Coupe en quart du réacteur illustrant l'entrée (en bleue), le lit fixe (en rouge) et la zone de sortie des espèces volatiles (en gris) ; (b) photo des échantillons de copeaux de bois ; (c) reconstruction 3D des copeaux ( $814 \times 746 \times 800$  voxels) obtenue par imagerie tomographique avec une résolution  $9 \mu\text{m}$

## 2. Description du modèle

### 2.1. Hypothèses retenues

Pour modéliser les transferts thermiques au sein du lit de copeaux, l'approche de volume moyenne à deux phases et de non équilibre thermique a été retenue [6]. On a considéré que le nombre de Reynolds était suffisamment faible ( $Re < 10$ ) pour que la loi de Darcy étendue (qui inclut le terme de Dupuit-Forchheimer pour prendre en compte les forces de viscosité) soit applicable [7]. Les réactions prennent place au sein d'un four tubulaire vertical d'un rayon de 3 cm et d'une hauteur de 6 cm. A l'entrée du réacteur, qui correspond à la partie haute de notre four, les concentrations des espèces (de l'air dans notre cas), la vitesse du fluide et sa température sont imposées. La température du four est aussi fixée et nous avons considéré que les parois du four étaient uniformes et tous à cette température.

$$c_i = c_{0,i} \quad u = 0,05 \text{ m/s} \quad T_{\text{entrée}} = 400\text{K} \quad T_{\text{paroi}} = T_{\text{four}} = 1050\text{K}$$

Où  $I = \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{Goudrons}, \text{N}_2, \text{O}_2$

A la sortie du réacteur (le bas du four), les gradients de températures et de concentrations sont supposés nuls et on considère qu'on est à la pression atmosphérique.

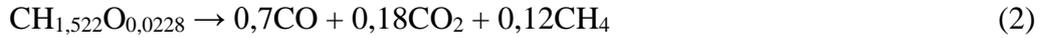
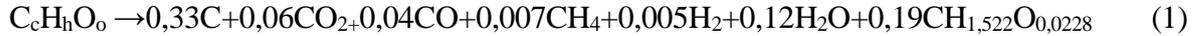
$$-\vec{n} \cdot (D_i + \overline{\overline{D}}) \nabla c_i = 0 \quad p = 1 \text{ atm}, \quad -\vec{n} \cdot (-k_g \nabla T_g) = 0$$

Où  $D_i$  est le coefficient de diffusion moléculaire des espèces « i » et  $\overline{\overline{D}}$  le tenseur de dispersion. A l'interface entre le lit fixe et les gaz environnants, on considère qu'il y a une continuité des flux de chaleur et de concentration. En revanche cette continuité ne s'applique pas à la vitesse qui est proportionnelle à la porosité du lit. En effet, au niveau du milieu poreux on parle de « vitesse de Darcy » et cette dernière dépend de la porosité et de la vitesse réelle du fluide.

## 2.2. Equations

### 2.2.1. Réactions chimiques

La pyrolyse peut être schématisée ainsi :

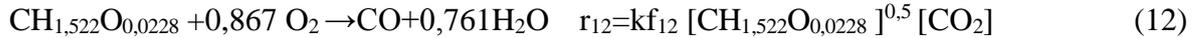
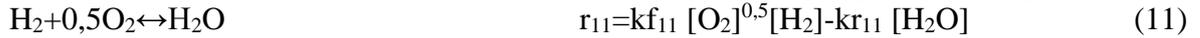
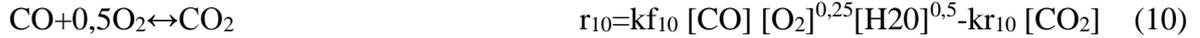
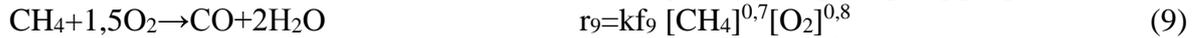
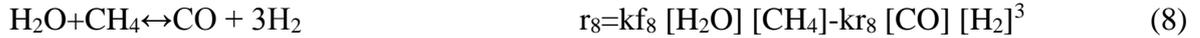
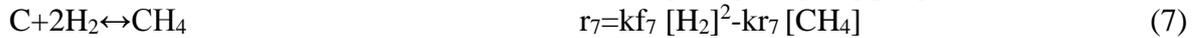
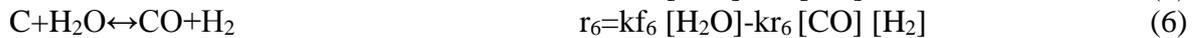
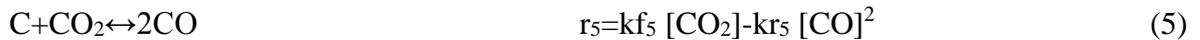


Les taux de réactions 1 et 2 sont, selon [2] [3] respectivement :

$$r_1 = A_1 \exp(-E_1 / RT_s) \rho_B \quad (3)$$

$$r_2 = A_2 \exp(-E_2 / RT_f) \rho_G \quad (4)$$

Les réactions majeures au cours de la gazéification sont les suivantes :



Les équations (5) à (7) correspondent aux réactions hétérogènes du char, soit les différentes réactions du char avec les espèces gazeuses environnantes et cela inclut la gazéification au dioxyde de carbone (ou relation d'équilibre de Boudouard), Eq. (5), la gazéification à la vapeur d'eau, Eq. (6), et la méthanation, Eq. (7) et proviennent de [8], l'équation (8) ou réaction du gaz à l'eau est tiré de [9], les équations (9) à (11) regroupent les différentes combustions des gaz qui ont lieu au cours de la gazéification (à l'air dans notre cas) et sont issues de [10] et [11]. Enfin, l'équation (12) représente la combustion des goudrons avec l'air [2].

### 2.2.2. Transport des espèces et transferts de masse et de chaleur au sein du lit fixe

Les pertes de masse des particules de bois et du char au cours de la pyrolyse puis de la gazéification suivent la loi exprimée par l'équation (13).

L'équation de transport suit la loi de continuité, Eq.(14), ainsi que l'équation de Brinkman (qui correspond à une extension de la loi de Darcy), Eq. (15). Le transport des espèces prend en compte la dispersion créée par le gaz au sein du milieu poreux, et les taux de réaction de la pyrolyse/gazéification de la biomasse, Eq. (16). Les transferts de chaleur entre les espèces gazeuses et le lit de particules sont modélisés par l'Eq. (17) et incluent les transferts par conduction et diffusion à travers le mélange gazeux, les échanges de chaleur entre la phase solide et la phase fluide ainsi qu'un terme source dû aux réactions chimiques. Les transferts de chaleur au sein du lit fixe sont représentés par l'Eq. (18) et prennent en compte les échanges par conduction à travers le lit de copeaux, les transferts avec la phase gazeuse et le terme source dû au rayonnement thermique. Nous avons considéré, pour simplifier, que les transferts radiatifs suivaient la loi de diffusion de Rosseland, Eq. (19), bien que cette approximation sera examinée ultérieurement.

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} = -r_1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \rho_c}{\partial t} = +v_c r_1 \quad (13)$$

$$\frac{\partial \varepsilon \rho_g}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \rho_g \bar{u}) = Q \quad \text{avec} \quad \frac{Q}{\varepsilon} = \sum_i R_i M_i + (1 - v_c) r_1 M_B + (r_5 + r_6 + r_7) M_c \quad (14)$$

Où  $\bar{u}$  représente la vitesse moyenne intrinsèque dans la phase fluide

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + (\bar{u} \cdot \nabla) \frac{\bar{u}}{\varepsilon} \right) = \nabla \left[ -pI + \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla \bar{u} + (\nabla \bar{u})^G) - \frac{2\mu}{3\varepsilon} (\nabla \bar{u}) \right] - \left( \frac{\mu}{K} + F_{DF} \rho_g |\bar{u}| + \frac{Q}{\varepsilon^2} \right) \bar{u} \quad (15)$$

$$\frac{\partial \varepsilon c_i}{\partial t} + \nabla(\varepsilon c_i \bar{u}) - \nabla \cdot (\overline{(D + D_i)} \cdot \nabla \varepsilon c_i) = R_i + v_{Bi} r_1 + v_{Gi} r_2 \quad (16)$$

$$\frac{\partial \sum_i \varepsilon H_i \rho_i}{\partial t} = \nabla(k_{eff,g} \nabla T_g) + h_{eff} A(T_s - T_g) + \varepsilon \sum_i R_i \Delta H_i + \varepsilon v_G r_2 \Delta H_G \quad (17)$$

Dans les Eqs. (16) et (17),  $i = O_2, H_2, CO_2, CO, CH_4, H_2O$  et les goudrons et  $R_i = \sum v_{ij} r_j$  for  $j = (8)-(12)$

$$\frac{\partial(1 - \varepsilon) T_s}{\partial t} = \nabla(k_{eff,s} \nabla T_s) - \nabla q_r - h_{eff} A(T_s - T_g) + (1 - \varepsilon) \left[ \sum_i R_i \Delta H_i + v_c r_1 \Delta H_B \right] \quad (18)$$

avec  $i = O_2, H_2, CO_2, CO, CH_4, H_2O$  et les goudrons ;  $R_i = \sum v_{ij} r_j$  for  $j = (5)-(7)$

$$q_r = - \left( \frac{16}{3\beta_{eff}} \sigma T_s^3 \right) \nabla T_s \quad \text{avec} \quad \bar{\beta}_{eff} = \beta(1 - \langle \mu \rangle) \quad (19)$$

où  $v_{ij}$  désigne le coefficient stœchiométrique des espèces  $i$  pour les réactions  $j$ .

### 2.2.3. Transport des espèces et transfert de masse et de chaleur à l'entrée et en sortie du lit fixe

Le transport de masse et de chaleur dans les zones d'entrée et de sortie du réacteur (1 cm d'épaisseur chacune) est modélisé par les équations de Navier- Stokes et l'équation d'énergie en phase gazeuse qui prennent en compte les termes sources dus aux réactions chimiques. Le détail du transport des espèces est donné dans la référence [12].

### 2.2.4. Propriétés de transport

Les propriétés de transport dans la phase gazeuse sont influencées par la diffusion moléculaire, les coefficients de dispersion thermique, de conductivité thermique, et par la viscosité du mélange gazeux [13]. Elles sont calculées à partir de lois de la mécanique statistique [6,7]. Les propriétés de transport au sein du lit de copeaux incluent le tenseur de dispersion des espèces, le nombre de Nusselt, la perméabilité, le coefficient de Dupuit-Forchheimer, la conductivité thermique effective et le coefficient effectif d'extinction. Ces propriétés ont été calculées par simulation directe à l'échelle du pore ou « Direct Pore-Level Simulation (DPLS) » des transferts de masse et de chaleur au sein d'un volume élémentaire représentatif (VER) du lit fixe [13], obtenu à partir d'images tomographiques à rayons X comme évoqué précédemment. Le tableau 1 reporte les valeurs des paramètres de transport à différentes étapes de conversion des copeaux de bois. Les détails de leurs calculs ne sont pas présentés ici par souci de concision et feront l'objet d'une autre communication.

	$Nu$	$k_{eff,s}/k_s$	$F_{DF}$	$Kx10^{-9}$	$A/m$	$\beta$
			$m^{-1}$	$m^2$	$m^2/g$	$m^{-1}$
$X_c = 0$	$8,399+0,234Re^{0,909}Pr^{0,627}$	0,01	10,941	1,24	80	4056
$X_c=0.68$ (char)	$0,754+0,091Re^{0,740}Pr^{0,570}$	0,008	4130	8,81	700	5836
$X_c=1$ (cendres)	$4,502+0,274Re^{0,886}Pr^{0,684}$	0,003	23,348	0,24	0	16114

Tableau 1 : Valeur des paramètres de transport

### 2.2.5. Modélisation numérique

Les équations régissant les phénomènes physiques ayant lieu au sein du lit fixe et dans la phase gazeuse environnante, Eqs. (13)-(19), sont résolues par la méthode des éléments finis et *via* le logiciel Comsol Multiphysics. Nous avons introduit nous-mêmes les bases de données thermodynamiques des espèces chimiques ainsi que les termes dus aux réactions chimiques sous forme de fonctions. Le domaine de calcul est maillé avec des éléments tétraédriques (de taille moyenne autour de 1 mm) sauf pour les zones proches des parois du four où l'on a choisi de discrétiser cette zone par une couche limite de forme « plaque triangulaire » d'épaisseur 0,2 mm. La taille du maillage a été choisie après une étude paramétrique et les paramètres choisis représentent un bon compromis entre le temps de calcul (quelques heures) et une précision, sur la variation relative du champ de vitesse et sur le champ de température entre deux maillages successifs, minimale (< 2%).

## 3. Résultats

Les réactions ont été modélisées pour différentes températures de four (entre 700 et 1200K) et plusieurs débits d'entrée du fluide oxydant. Puis nous avons calculé le taux de conversion de carbone et la production de gaz ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO...$ ) pour ces différents cas. Les figures 2 et 3 montrent la distribution du module du champ de vitesse et la température dans le réacteur, pour une température de four de 1050 K et un temps de réaction de 900s (qui correspond au régime établi si on se réfère à la figure 4). On remarque la non-uniformité de la température et du champ de vitesse du mélange gazeux au sein du réacteur, ce qui appuie la nécessité de modéliser ces procédés de nature 3D. La figure 4 représente l'évolution du taux massique de chaque syngaz sur la totalité des syngaz produits en fonction du temps. On constate que, pour les conditions décrites ci-dessus, le procédé de gazéification produit en majorité du CO (autour de 80%) alors que la quantité de  $H_2$  produite reste encore faible (autour de 1,5%) ; le procédé doit donc être amélioré, pour obtenir un mélange gazeux plus riche en  $H_2$  et de teneur plus faible en CO, ce qui justifie pleinement la modélisation que nous développons ici.

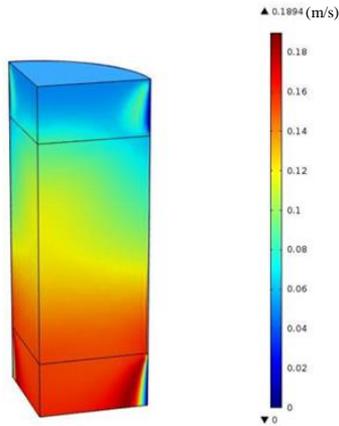


Figure 2 : Distribution du module de champ de vitesse en m/s au sein du réacteur pour une température de four de 1050K et au temps  $t=900s$

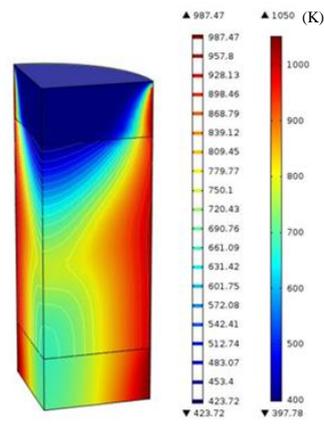


Figure 3 : Distribution de la température dans la phase fluide (surface colorée) et phase solide (contours) au sein du réacteur pour une température de four de 1050K et au temps  $t=900s$

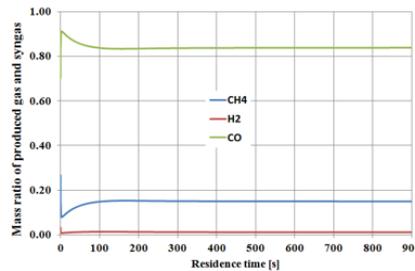


Figure 4 : Fraction massique des gaz produits en fonction du temps

## 4. Conclusion

Les résultats d'un modèle tridimensionnel permettant d'obtenir les transferts de masse et de chaleur et la cinétique des réactions des processus de pyrolyse et de gazéification ont été présentés. Le modèle a été mis en place en essayant de prendre en compte les phénomènes physiques majeurs, et ce le plus précisément possible. Pour la suite nous souhaitons analyser l'influence d'autres paramètres tels que le ratio équivalent, le débit d'air injecté et l'amélioration de la modélisation des transferts par rayonnement est en cours. De plus le mélange gazeux que l'on obtient actuellement par la modélisation est loin de correspondre à nos attentes initiales, [14]: il est encore trop riche en CO et bien trop faible en H<sub>2</sub>. Une fois que la finalisation du modèle sera faite nous souhaitons valider ces résultats par la réalisation d'essais. Le dispositif de validation expérimental est encore cours et nous envisageons de démarrer les premiers tests en mars 2016.

Le biogaz produit à partir de ce gazéifieur aura les mêmes possibilités de conversion que le biogaz actuel, soit la conversion chimique en biocarburant, ou bien l'utilisation comme gaz domestique pour produire de la chaleur ou de l'électricité.

## Références

- [1] D. Sutton, B. Kelleher, et J. R. Ross, « Review of literature on catalysts for biomass gasification », *Fuel Process. Technol.*, vol. 73, n° 3, p. 155–173, 2001.
- [2] C. Di Blasi, « Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor », *AIChE J.*, vol. 50, n° 9, p. 2306-2319, sept. 2004.
- [3] R. Budhathoki, « Three zone modeling of Downdraft biomass Gasification: Equilibrium and finite Kinetic Approach », 2013.
- [4] D. . Fletcher, B. . Haynes, F. . Christo, et S. . Joseph, « A CFD based combustion model of an entrained flow biomass gasifier », *Appl. Math. Model.*, vol. 24, p. 165-182, 1999.
- [5] A. Gómez-Barea et B. Leckner, « Modeling of biomass gasification in fluidized bed », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, n° 4, p. 444-509, août 2010.
- [6] M. Kaviany, *Principles of heat transfer in porous media*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [7] H. Darcy, *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Victor Dalmont, Librairie des Corps impériaux des ponts et chaussées et des mines, 1856.
- [8] Wang et Kinoshita, « Kinetic model of biomass gasification », *Sol. Energy*, vol. 51, n° 1, p. 19-25, 1993.
- [9] C. K. Westbrook et F. L. Dryer, « Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 27, n° 1-2, p. 31-43, déc. 1981.
- [10] J. Andersen, C. L. Rasmussen, T. Giselsson, et P. Glarborg, « Global Combustion Mechanisms for Use in CFD Modeling under Oxy-Fuel Conditions », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 3, p. 1379-1389, mars 2009.
- [11] S. H. Chan et Pacific Center of Thermal-Fluids Engineering, Éd., *Transport phenomena in combustion: proceedings of the Eighth International Symposium on Transport Phenomena in Combustion (ISTP-VIII) held in San Francisco, California, July 16-20, 1995*. Washington, DC: Taylor & Francis, 1996.
- [12] J. Warnatz, « The structure of laminar alkane, alkene and acetylene flames », présenté à Eighteen Symposium (International) on Combustion, 1981.
- [13] J. Bzowski, J. Kestin, E. A. Mason, et F. J. Uribe, « Equilibrium and Transport Properties of Gas Mixtures at Low Density: Eleven Polyatomic Gases and Five Noble Gases », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 19, n° 5, p. 1179, 1990.
- [14] B. J. Hathaway, J. H. Davidson, et D. B. Kittelson, « Solar gasification of biomass: kinetics of pyrolysis and steam gasification in molten salt », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 133, n° 2, p. 021011, 2011.

## Remerciements

Les auteurs souhaitent exprimer leur gratitude à la Région Champagne Ardenne qui a permis le financement de cette thèse.

Nous souhaitons également remercier la SFR Condorcet CNRS 3417 sans laquelle nous n'aurions pas pu obtenir les moyens de caractérisations nécessaires de nos échantillons de biomasse ainsi que l'achat de certains de nos équipements.

Enfin nous souhaitons remercier Monsieur J. Devy du laboratoire MEDyC UMR CNRS-URCA 7369 pour son aide et sa disponibilité pour l'acquisition des images tomographiques.