

# Table des matières

---

Remerciements	i
Table des matières	ii
Nomenclature	vi
Liste des abréviations	ix
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xii
Introduction	1
1 État de l'art	4
1.1 Introduction	5
1.2 Biomasse	5
1.2.1 Définition	5
1.2.2 Caractéristiques	5
1.2.3 Analyse du potentiel bioénergétique des résidus agricoles	9
1.2.4 Types et voies de valorisation des biomasses	11
1.3 Conversion par pyro-gazéification	12
1.3.1 Principe	12
1.3.2 Etapes de la pyro-gazéification	13
1.3.3 Types de réacteur	15
1.3.4 Propriétés et applications des produits de pyro-gazéification	21
1.4 Modélisation de la pyro-gazéification	23
1.4.1 Modèle d'équilibre thermodynamique	23
1.4.2 Modèle cinétique	24
1.4.3 Modèle dynamiques des fluides	24
1.4.4 Modèle réseaux de neurones	24
1.5 Indicateurs de performances de pyro-gazéification	25
1.5.1 Récupération d'énergie (Waste-to-Energy)	25
1.5.2 Synergie de conversion	26
1.6 Conclusion	27

---

<b>2</b>	<b>Caractérisations physico-chimiques et thermiques des résidus agricoles</b>	<b>28</b>
2.1	Introduction . . . . .	29
2.2	Matériels et méthodes . . . . .	29
2.2.1	Matériaux . . . . .	29
2.2.2	Broyage . . . . .	30
2.2.3	Tamisage . . . . .	30
2.2.4	Densité . . . . .	30
2.2.5	Humidité . . . . .	30
2.2.6	Cendres . . . . .	31
2.2.7	Matières volatiles . . . . .	31
2.2.8	Matières inorganiques . . . . .	31
2.2.9	Matières organiques . . . . .	32
2.2.10	Pouvoir calorifique . . . . .	32
2.2.11	Traitement thermique . . . . .	33
2.3	Résultats et discussion . . . . .	34
2.3.1	Analyses élémentaires et immédiates . . . . .	34
2.3.2	Analyse thermogravimétrique . . . . .	35
2.3.3	Analyse des flux thermiques . . . . .	38
2.3.4	Analyse des matières inorganiques . . . . .	39
2.4	Conclusion . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Pyro-gazéification des résidus agricoles à échelle laboratoire</b>	<b>43</b>
3.1	Introduction . . . . .	44
3.2	Matériels et méthodes . . . . .	44
3.2.1	Objectifs et matériaux . . . . .	44
3.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	44
3.2.3	Méthodes d'analyse . . . . .	46
3.3	Résultats et discussion . . . . .	46
3.3.1	Rendement en gaz, char et goudron . . . . .	46
3.3.2	Composition du gaz . . . . .	48
3.3.3	Composition du goudron . . . . .	50
3.3.4	Composition du char . . . . .	52
3.4	Conclusion . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Analyses prospectives de valorisation des biochars</b>	<b>57</b>
4.1	Introduction . . . . .	58
4.2	Matériels et méthodes . . . . .	59
4.2.1	Objectifs et matériaux . . . . .	59
4.2.2	Méthodes d'analyse . . . . .	59
4.3	Résultats et discussion . . . . .	60
4.3.1	Structure des biochars . . . . .	60
4.3.2	Surface spécifique et porosité . . . . .	63
4.3.3	Prospectives de valorisation . . . . .	64
4.4	Conclusion . . . . .	67

---

---

<b>5 Modélisation et optimisation exergetique de la pyro-gazéification</b>	<b>69</b>
5.1 Introduction . . . . .	70
5.2 Matériels et méthodes . . . . .	70
5.2.1 Hypothèses de base . . . . .	70
5.2.2 Formulation mathématique . . . . .	71
5.2.3 Résolution numérique . . . . .	77
5.2.4 Méthode d'analyse de sensibilité . . . . .	78
5.3 Résultats et discussion . . . . .	79
5.3.1 Composition du syngaz . . . . .	79
5.3.2 Analyse exergetique . . . . .	80
5.3.3 GSA sur les deux zones de réaction . . . . .	82
5.3.4 Optimisation exergetique . . . . .	83
5.4 Conclusion . . . . .	86
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>88</b>
<b>Production scientifique</b>	<b>91</b>
<b>Références</b>	<b>100</b>

# Nomenclature

---

$A$	facteur de fréquence	$s^{-1}$
$a_i$	facteur d'utilisation des résidus $i$	
$Al$	aluminium	
$ash$	taux de cendres	%
$C$	carbone	
$c_p$	chaleur spécifique	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$Ca$	calcium	
$CH_4$	méthane	
$CO_2$	dioxyde de carbone	
$CRF$	facteur de réactivité du char	
$E$	énergie d'activation	$kJ.mol^{-1}$
$Ex$	exergie	$kJ.kg^{-1}$
$Ex_i^0$	exergie standard de l'espèce $i$	$kJ.kmol^{-1}$
$FC$	taux de carbone fixe	%
$Fe$	fer	
$H$	hydrogène	
$h$	enthalpie spécifique	$kJ.mol^{-1}.K^{-1}$
$H_2O_2$	péroxyde d'hydrogène	
$HF$	acide fluorhydrique	
$HHV$	pouvoir calorifique supérieur	$MJ.kg^{-1}$ ou $kJ.kmol^{-1}$
$HNO_3$	acide nitrique	
$I$	irréversibilité	$kJ.kg^{-1}$
$K$	potassium	
$k_{CR}$	ratio culture-résidus	
$LHV$	pouvoir calorifique inférieur	$MJ.kg^{-1}$ ou $kJ.kg^{-1}$



---

$m, n$	nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène respectivement	
$M_i$	masse molaire de l'espèce $i$	$g.mol^{-1}$
$Mg$	magnésium	
$N$	azote	
$n_x$	densité molaire de l'espèce $x$	$mol.m^{-3}$
$Na$	sodium	
$Ni$	nickel	
$O$	oxygène	
$P$	phosphore	
$p_0$	pression initiale	$atm$
$P_i$	production annuelle de résidus par type de culture $i$	$tonnes$
$P_{C,i}$	production annuelle par type de culture $i$	$tonnes$
$Q_{CR}$	potentiel bioénergétique des résidus agricoles	$MJ$
$R$	constante universelle de gaz	$kJ.mol^{-1}.K^{-1}$
$r$	vitesse de réaction	$kJ.mol^{-1}.K^{-1}$
$R_i$	vitesse de formation de l'espèce $i$	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
$S$	soufre	
$s$	entropie spécifique	$kJ.mol^{-1}.K^{-1}$
$s_0$	entropie standard	$kJ.mol^{-1}.K^{-1}$
$Si$	silicium	
$T$	température	$K$
$v$	vitesse superficielle de gaz	$m.s^{-1}$
$w, a$	nombre de moles d'humidité dans la biomasse et d'oxygène en entrée	$mol$
$x_i$	nombre de moles de l'espèce $i$	$mol$
$y_i$	fraction molaire de l'espèce $i$	
$z$	hauteur de la zone de gazéification du char	$m$
$Zn$	zinc	
CEC	capacité d'échange cationique	$cmol.kg^{-1}$
<b>Symboles grecs</b>		
$2\theta$	angle de déviation du rayon X	$^{\circ}$
$\beta$	ratio entre exergie chimique et LHV de la fraction organique de la biomasse	
$\Delta G_T^0$	énergie libre de Gibbs	$kJ$

---

---

$\Delta H$	enthalpie	$kJ.kmol^{-1}$
$\Delta p_{n_x}$	différence de pression partielle des gaz	$Pa$
$\eta$	rendement	
$\phi$	ratio d'équivalence air-biomasse	

*Rapport-gratuit.com*   
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

# Liste des abréviations

---

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CC	"Corncob" ou épi de maïs
CFD	"Computational Fluid Dynamique" ou dynamique des fluides
CL	cellulose
CNRS	Centre national de recherche scientifique
COD	"Crystallography Open Database" ou base de données ouverte sur la cristallographie
DFT	"Density Functional Theory" ou théorie de la fonctionnelle de la densité
EnR	Energies Renouvelables
FAST	"Fourier Amplitude Sensitivity Testing" ou test de sensibilité basé sur l'amplitude de Fourier
FTIR	"Fourier Transform InfraRed spectroscopy" ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GCAM	"Global Change Assessment Model" ou modèle d'analyse de changement global
GES	gaz à effet de serre
GSA	"Global Sensitivity Analysis" ou analyse de sensibilité globale
HC	hémicellulose
ICP-AES	"Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry" ou spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
INSTAT	Institut National de la Statistique
JCPDS	"Joint Committee on Powder Diffraction Standards" ou comité mixte sur les normes de diffraction de la poudre
L	Lignine
MinAgri	Ministère de l'Agriculture
NMR	"Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy" ou spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
OECD	"Organisation for Economic Co-operation and Development" ou organisation pour la Coopération Economique et le Développement
RH	"Rice Husk" ou balle de riz
RNA	Réseaux de neurones artificiels

---

RS	"Rice Straw" ou paille de riz
SB	"Sugarcane Bagasse" ou bagasse de canne à sucre
SEM	"Scanning Electron Microscopy" ou microscopie électronique à balayage
TGA	"Thermogravimetric Analysis" ou analyse thermogravimétrique
TG-DSC	"Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry" ou analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie à balayage différentiel
UMR	Unité Mixte de Recherche
XRD	"X-Ray Diffraction" ou Diffraction aux rayons X
XRF	"X-Ray Fluorescence" ou Fluorescence aux rayons X

# Liste des figures

---

1.1 Structures moléculaires des principaux composants des biomasses lignocellulosiques : hémicellulose (a), cellulose (b) et lignine (c) [14, 16] . . . . .	7
1.2 Méthodes de caractérisations physico-chimiques des biomasses [18] . . . . .	8
1.3 Quantité de résidus générés par la production de riz et potentiel bioénergétique exploitable à Madagascar de 2005 à 2012 . . . . .	10
1.4 Principales voies de valorisation de la biomasse [8, 37] . . . . .	12
1.5 Types de réacteur de gazéification [7, 45] . . . . .	15
1.6 Représentation schématique des réacteurs à lit fixe contre-courant (a), co-courant (b) et croisé (c) [46, 49] . . . . .	16
1.7 Représentation schématique des réacteurs à lit fluidisé dense (a) et circulant (b) [49] . . . . .	17
1.8 Représentation schématique d'un réacteur à lit entraîné [12] . . . . .	18
1.9 Représentation schématique d'un réacteur à torche plasma [16, 49] . . . . .	19
1.10 Méthodes de caractérisation des biochars [57] . . . . .	23
2.1 Résidus bruts de balle de riz (RH) et de paille de riz (RS) . . . . .	29
2.2 Conditions opératoires pour l'analyse thermique . . . . .	33
2.3 Représentation des ratios atomiques $H/C$ et $O/C$ de RS et RH dans le diagramme de Van Krevelen . . . . .	35
2.4 Comparaison des courbes TG-DTG sous $N_2$ et sous air de RH . . . . .	36
2.5 Comparaison des courbes TG-DTG sous $N_2$ et sous air de RS . . . . .	36
2.6 Comparaison des courbes DTG-DSC sous $N_2$ et sous air de RH . . . . .	38
2.7 Comparaison des courbes DTG-DSC sous $N_2$ et sous air de RS . . . . .	39
2.8 Composition en éléments inorganiques majeurs dans les résidus RH et RS . . . . .	40
3.1 Représentation schématique des tests de pyro-gazéification sur réacteur Aubry . . . . .	45
3.2 Conditions opératoires des tests sur réacteur horizontal Aubry . . . . .	45
3.3 Influence de la température et de l'atmosphère sur le rendement en gaz (a), char (b) et goudron (c) . . . . .	47
3.4 Influence de la température et de l'atmosphère sur la composition de gaz ( $H_2$ , $CH_4$ , $CO$ et $CO_2$ ) . . . . .	49
3.5 Influence de la température et de l'atmosphère sur le pouvoir calorifique du gaz . . . . .	50
3.6 Influence de la température et de l'atmosphère sur la composition en éléments inorganiques dans le char . . . . .	53
3.7 Influence de la température et de l'atmosphère sur la composition en éléments inorganiques $Si$ , $K$ , $P$ et $Ca$ dans le char . . . . .	55

---

4.1 Profils par diffraction de rayon X (XRD) du RH brut et du char obtenu après traitement thermique sous $N_2$ à 500, 600 et 700 °C et sous air à 700, 800 et 900 °C . . . . .	61
4.2 Profils par diffraction de rayon X (XRD) du RS brut et du char obtenu après traitement thermique sous $N_2$ à 500, 600 et 700 °C et sous air à 700, 800 et 900 °C . . . . .	62
4.3 Cycle du carbone des produits de pyro-gazéification . . . . .	67
5.1 Représentation schématique du modèle de pyro-gazéification . . . . .	71
5.2 Composition de gaz produit par pyro-gazéification des quatre types de résidus	79
5.3 Destructures exergétiques dans chaque zone du modèle de réacteur de pyro-gazéification (a) et le pouvoir calorifique du gaz produit (b) pour les quatre types de résidus étudiés . . . . .	81
5.4 Résultats de l'analyse de sensibilité globale sur les deux zones de réaction du modèle : pyro-oxydation (a) et réduction (b) . . . . .	82
5.5 Sélection des paramètres clés basée sur la minimisation de la destruction exergétique (a) et correspondant à un effet positif sur le rendement en gaz froid (b) . . . . .	83
5.6 Comparaison de la performance initiale et optimisée de la gazéification des résidus (b) basée sur la minimisation de la destruction de l'exergie (a) . . . .	85

# Liste des tableaux

---

1.1	Classification des biomasses selon leur origine [9–11] . . . . .	5
1.2	Ratio culture-résidus ( $k_{CR,i}$ ) et facteur d'utilisation ( $a_i$ ) des résidus agricoles par type de culture [31] . . . . .	10
1.3	Principaux facteurs de sélection d'un réacteur de gazéification [39, 48] . . . . .	20
1.4	Caractéristiques des gaz produits par pyro-gazéification en fonction de l'agent réactif utilisé [39] . . . . .	21
2.1	Propriétés physico-chimiques des deux types de résidus RH et RS . . . . .	34
2.2	Composition en pourcentage massique des éléments inorganiques dans les résidus de RH et RS . . . . .	40
3.1	Rendement en gaz, char et goudron en fonction de l'atmosphère et de la température de conversion des résidus . . . . .	48
3.2	Composition de gaz produit . . . . .	49
3.3	Groupes fonctionnels et composition du goudron . . . . .	51
3.4	Composition en éléments organiques ( $CHNS$ ) du char en fonction de la température et de l'atmosphère . . . . .	52
3.5	Composition en éléments inorganiques du char en fonction de la température et de l'atmosphère . . . . .	53
4.1	Conditions de dégazage des échantillons avec de l'azote . . . . .	60
4.2	Analyses BET, t-plot et DFT du résidu brut et des biochars de RH . . . . .	63
4.3	Analyses BET du résidu brut et des biochars de RS . . . . .	64
4.4	Propriétés et applications du $SiO_2$ . . . . .	64
5.1	Enthalpies de formation des espèces chimiques . . . . .	73
5.2	Facteur de fréquence, énergie d'activation, enthalpie et différence de pression partielle des cinq réactions considérées dans la zone de gazéification du char .	75
5.3	Vitesses de formation des espèces chimiques dans la zone de réduction . . . . .	75
5.4	Propriétés de la biomasse et paramètres de simulation du modèle de réacteur	77
5.5	Intervalle de variation des paramètres du modèle . . . . .	78
5.6	Optimisation des paramètres clés pour maintenir la même performance de gazéification pour les quatre types de résidus agricoles . . . . .	84
5.7	Comparaison de la composition de gaz produit avant et après optimisation .	86

# Introduction

---

La transition énergétique à faible émission de carbone mise actuellement sur l'efficacité énergétique, comme moteur de développement. Un besoin de diversification des vecteurs d'énergie et des technologies associées est alors primordial pour répondre aux besoins énergétiques.

Dans le cas de Madagascar, la problématique énergétique est délétère. Le potentiel de ressources énergétiques est énorme, mais le pays n'arrive pas à en tirer avantage. De plus, les besoins énergétiques sont loin d'être pourvus, et ont même augmenté de plus de 45 % durant la dernière décennie [1]. En effet, alors que le taux d'électrification est parmi les plus bas dans le monde, environ 15 % sur l'ensemble du territoire, et diminue à moins de 5 % en zone rurale [2], le recours aux énergies fossiles reste très important. Des centrales thermiques fonctionnant au diesel constituent la principale solution adoptée aux problèmes fréquents de délestage, notamment pour les grandes villes. Par ailleurs, d'après le Ministère de l'Energie [3], 92 % des besoins sont fournis par le bois-énergie pour le chauffage, la cuisson et la construction, 7 % sont couverts par les énergies fossiles et seulement 1 % par les énergies renouvelables (EnR). Or, le potentiel en EnR à Madagascar est considérable. La grande île dispose de l'une des plus importantes ressources en biomasse par rapport aux autres pays subsahariens, avec une moyenne de  $114 m^2$  par *ha* [4]. Malgré ce potentiel, le mode d'exploitation, notamment du bois-énergie, est très irrégulier voire abusif et constitue une menace pour l'environnement ; alors que d'autres ressources comme les résidus agricoles peuvent constituer une ressource énergétique considérable, se présentant comme une alternative à long terme pour l'approvisionnement décentralisé en énergie en milieu rural [5]. Du fait de leur disponibilité saisonnière et de leur distribution géographique, l'utilisation des résidus agricoles comme combustibles dans des systèmes de conversion énergétique n'est pas encore développé. Leur utilisation se limite traditionnellement à des applications rudimentaires en tant que fertilisants, pour le compostage, comme adjuvants dans la fabrication de matériaux de construction (ciment, brique en terre cuite) ou bien comme source de nourriture pour le bétail.

Dans ce contexte, le besoin de recourir à des sources d'EnR, et donc à des technologies pouvant répondre aux enjeux énergétiques actuelles, est alors primordial. Ce travail de thèse tend ainsi à valoriser les ressources locales, principalement les résidus agricoles, et développer un système de conversion utilisant différents types de biomasse exploitables comme vecteur d'énergie.



---

## Fil conducteur de la thèse

Pour répondre à ces objectifs, une méthodologie de travail a été mise en place en se basant sur deux approches : expérimentale et numérique. Les objectifs scientifiques des travaux entrepris dans le cadre de cette thèse visent à répondre aux enjeux et problématiques énergétiques :

- o Mettre en exergue une ressource locale exploitable et viser le potentiel réel productible ;
- o Analyser les propriétés physico-chimiques des biomasses étudiées ;
- o Développer un modèle de réacteur permettant de simuler les étapes de conversion de ces biomasses par gazéification ;
- o Étudier le comportement thermochimique de conversion des biomasses dans le réacteur (phénomènes de dégradation, effet de l'agent oxydant et de la température sur le solide carboné) ;
- o Étudier et analyser le rendement de conversion comme solution de production décentralisée d'énergie, notamment en milieu rural.

La pyro-gazéification est un processus thermochimique très prometteur permettant de convertir les solides carbonés tels, que les résidus agricoles, en gaz combustibles appelés *syngaz*, constitué de  $H_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$ , mélangé avec d'autres gaz non combustibles ( $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $N_2$ ). Les réactions se produisent dans un réacteur utilisant conventionnellement de l'air, de la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz comme agent oxydant [6]. Ces travaux tendent ainsi à caractériser les propriétés physico-chimiques et thermiques de deux types de résidus agricoles, paille de riz (RS) et balle de riz (RH), et d'analyser le rendement et la composition des produits obtenus après pyro-gazéification.

## Structure du manuscrit

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres qui présentent la méthodologie de travail ainsi que les principaux résultats obtenus :

Le chapitre 1 présente de manière non exhaustive l'état de l'art sur les biomasses lignocellulosiques, notamment sur les résidus agricoles et leur potentiel bioénergétique. Les caractéristiques et les différents types de technologies de pyro-gazéification sont ensuite développés et comparés afin de déterminer le procédé le mieux adapté à la gazéification des résidus agricoles. Enfin, les différents types de modèle de gazéification sont décrits avant d'aborder les principaux indicateurs de performance.

Le chapitre 2 détaille les études de caractérisations physico-chimiques et thermiques des deux types de résidus RH et RS. Les méthodes de caractérisation et de traitement thermique sont d'abord présentées avec les protocoles utilisés pour chaque étape. Les résultats sont ensuite présentés et discutés.

---

Le chapitre 3 présente les essais expérimentaux effectués sur réacteur à échelle laboratoire. Les conditions opératoires et les méthodes d'analyse des produits de conversion sont d'abord présentées. L'influence de la température, de l'atmosphère et du type de résidu sur le rendement en gaz, en goudron et en char est ensuite analysée et discutée.

Le chapitre 4 aborde les analyses physico-chimiques effectuées sur le biochar obtenu après traitement thermique de RH et RS. Les applications possibles sont ensuite déduites à partir de leurs propriétés intrinsèques.

Le chapitre 5 développe un modèle de réacteur de pyro-gazéification basé sur les méthodes d'équilibre chimique et de cinétique des réactions. Une analyse de sensibilité globale est également réalisée afin de déterminer les paramètres clés d'optimisation du modèle.

# Chapitre 1. État de l'art

---

## Sommaire

---

<b>1.1 Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Biomasse</b>	<b>5</b>
1.2.1 Définition	5
1.2.2 Caractéristiques	5
1.2.3 Analyse du potentiel bioénergétique des résidus agricoles	9
1.2.4 Types et voies de valorisation des biomasses	11
<b>1.3 Conversion par pyro-gazéification</b>	<b>12</b>
1.3.1 Principe	12
1.3.2 Etapes de la pyro-gazéification	13
1.3.3 Types de réacteur	15
1.3.4 Propriétés et applications des produits de pyro-gazéification	21
<b>1.4 Modélisation de la pyro-gazéification</b>	<b>23</b>
1.4.1 Modèle d'équilibre thermodynamique	23
1.4.2 Modèle cinétique	24
1.4.3 Modèle dynamiques des fluides	24
1.4.4 Modèle réseaux de neurones	24
<b>1.5 Indicateurs de performances de pyro-gazéification</b>	<b>25</b>
1.5.1 Récupération d'énergie (Waste-to-Energy)	25
1.5.2 Synergie de conversion	26
<b>1.6 Conclusion</b>	<b>27</b>

---

## 1.1 Introduction

Ce premier chapitre présente les différentes notions abordées dans le cadre de cette thèse. La section 1.2 introduit les généralités sur les propriétés intrinsèques des biomasses lignocellulosiques. Le potentiel bioénergétique des résidus agricoles et les voies de valorisation possibles sont ensuite avancées et discutées. La section 1.3 détaille le procédé de pyro-gazéification ainsi que les étapes de conversion et les types de réacteur existants. La section 1.4 présente les différents types de modèles de processus de gazéification. Enfin, la section 1.5 discute des principaux indicateurs ou facteurs de performance associés au processus de pyro-gazéification.

## 1.2 Biomasse

### 1.2.1 Définition

Le terme biomasse désigne l'ensemble des produits organiques, d'origine animale ou végétale [7, 8]. Dans la littérature, la définition de ce terme est plus complexe. Vassilev et al. [9] ont défini la biomasse comme une matière solide complexe, organique-inorganique et biogénique, formée à partir de processus naturels et/ou anthropiques, et composé de constituants naturels tels que les minéraux. Contrairement aux combustibles fossiles (pétrole, charbon ou gaz naturel) qui sont enfouis dans le sol et mettent plusieurs millions d'années pour se constituer, la biomasse possède une capacité de régénération, lui donnant son caractère renouvelable [7, 8]. D'où l'intérêt de sa valorisation en tant que source d'énergie durable. A l'échelle mondiale, la biomasse constitue la ressource renouvelable la plus abondante, mais également la plus exploitée avec le bois, qui est directement utilisé notamment pour la construction ou converti par combustion pour fournir de la chaleur pour la cuisson ou le chauffage.

### 1.2.2 Caractéristiques

#### 1.2.2.1 Classification

Les biomasses lignocellulosiques peuvent être regroupées en fonction de leur source [9–11] et représentées dans le tableau 1.1.

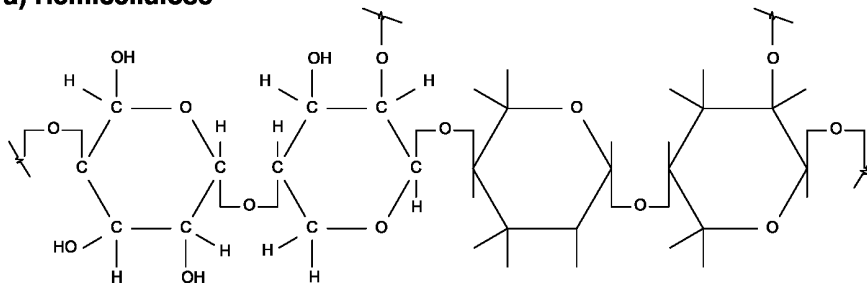
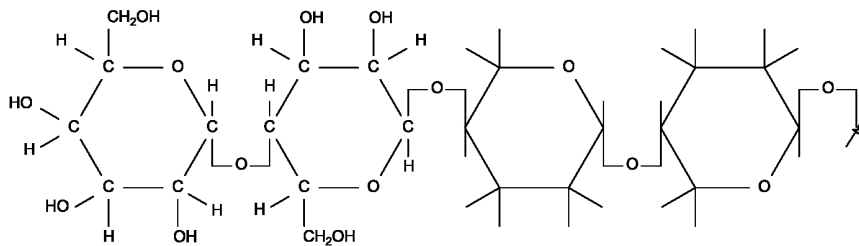
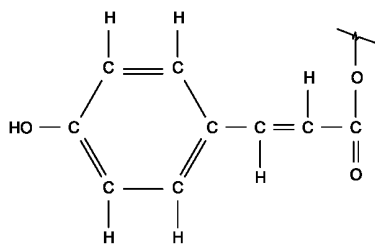
TABLEAU 1.1 – Classification des biomasses selon leur origine [9–11]

Source	Types de biomasse
Biomasse forestière	Bois
Résidus agricoles	Epis et feuilles (maïs), bagasse (canne), balle (riz), paille (riz, blé), noix (coco)
Déchets industriels et municipaux	Copeaux de bois (scierie), déchets ménagers (foyer)

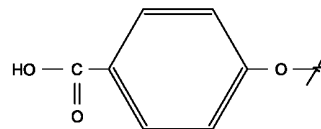
### 1.2.2.2 Composition et structure chimique

La biomasse combine, par photosynthèse, l'énergie solaire et le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) présent dans l'atmosphère en énergie sous forme de carbohydrates (principalement du pentose et hexose), qui vont former plus de 90 % des tissus des plantes [11–14]. De ce fait, la biomasse végétale a un bilan carbone neutre étant donné que, lors de sa combustion, le  $CO_2$  absorbé et accumulé par la plante est uniquement libéré, sans en ajouter dans l'atmosphère [7].

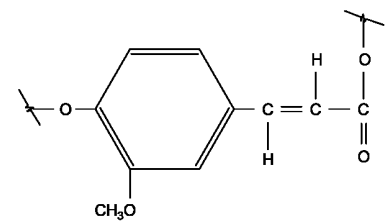
D'après sa structure chimique, la biomasse est constituée de plusieurs éléments chimiques : cellulose, hémicellulose, lignine, lipides, protéines, sucre, amidons, molécules d'eau, cendres et autres composés chimiques [13]. Toutefois, à échelle macromoléculaire, les principaux constituants des biomasses lignocellulosiques sont représentés par trois polymères : l'hémicellulose (HC), la cellulose (CL) et la lignine (L) [15], qui forment généralement, en pourcentage massique, 20-40 % HC, 40-60 % CL et 10-25 % L de la biomasse [14, 15]. Les structures moléculaires de l'hémicellulose, la cellulose et la lignine sont représentées par la figure 1.1. A échelle micromoléculaire, deux types de composés peuvent être observés : organiques et inorganiques. Comme illustré dans la figure 1.1, la fraction organique de la biomasse est constituée principalement de carbone ( $C$ ), d'hydrogène ( $H$ ) et d'oxygène ( $O$ ), avec de faibles fractions d'azote ( $N$ ) et de soufre ( $S$ ). La fraction inorganique correspond aux espèces minérales absorbées par les plantes dans le sol comme le potassium ( $K$ ), le sodium ( $Na$ ), le calcium ( $Ca$ ), le silicium ( $Si$ ) ou le magnésium ( $Mg$ ). Ces minéraux sont notamment très présents dans les résidus agricoles.

**a) Hémicellulose****b) Cellulose****c) Lignine**

acide p-coumarique



acide p-hydroxybenzoïque



acide férulique

FIGURE 1.1 – Structures moléculaires des principaux composants des biomasses lignocellulosiques : hémicellulose (a), cellulose (b) et lignine (c) [14, 16]

D'après Vassilev et al. [9], les proportions des éléments constituant les biomasses lignocellulosiques dépendent de plusieurs facteurs :

- Type ou espèce de ou d'une partie de la plante ;
- Mode et conditions de croissance (ensoleillement, localisation, climat, saison, type et *pH* du sol) ;
- Âge de la plante ;
- Produits et fertilisants utilisés ;
- Période et techniques de récolte, incluant le transport et le stockage.

Suivant les proportions des espèces organiques et/ou inorganiques présents dans la biomasse, trois catégories d'éléments peuvent être répertoriées [9] : majeur (> 1 %), mineur (0.1-1 %) et à l'état de trace (< 0.1 %). Molino et al [17] ont étudié des biomasses lignocellulosiques, caractéristiques de la Région Sud de l'Italie. Ils ont ainsi observé, après traitement thermique, la présence de différentes concentrations de minéraux et de métaux lourds dans les cendres en fonction du type de biomasse. Les méthodes de caractérisation des biomasses sont représentées par la figure 1.2.

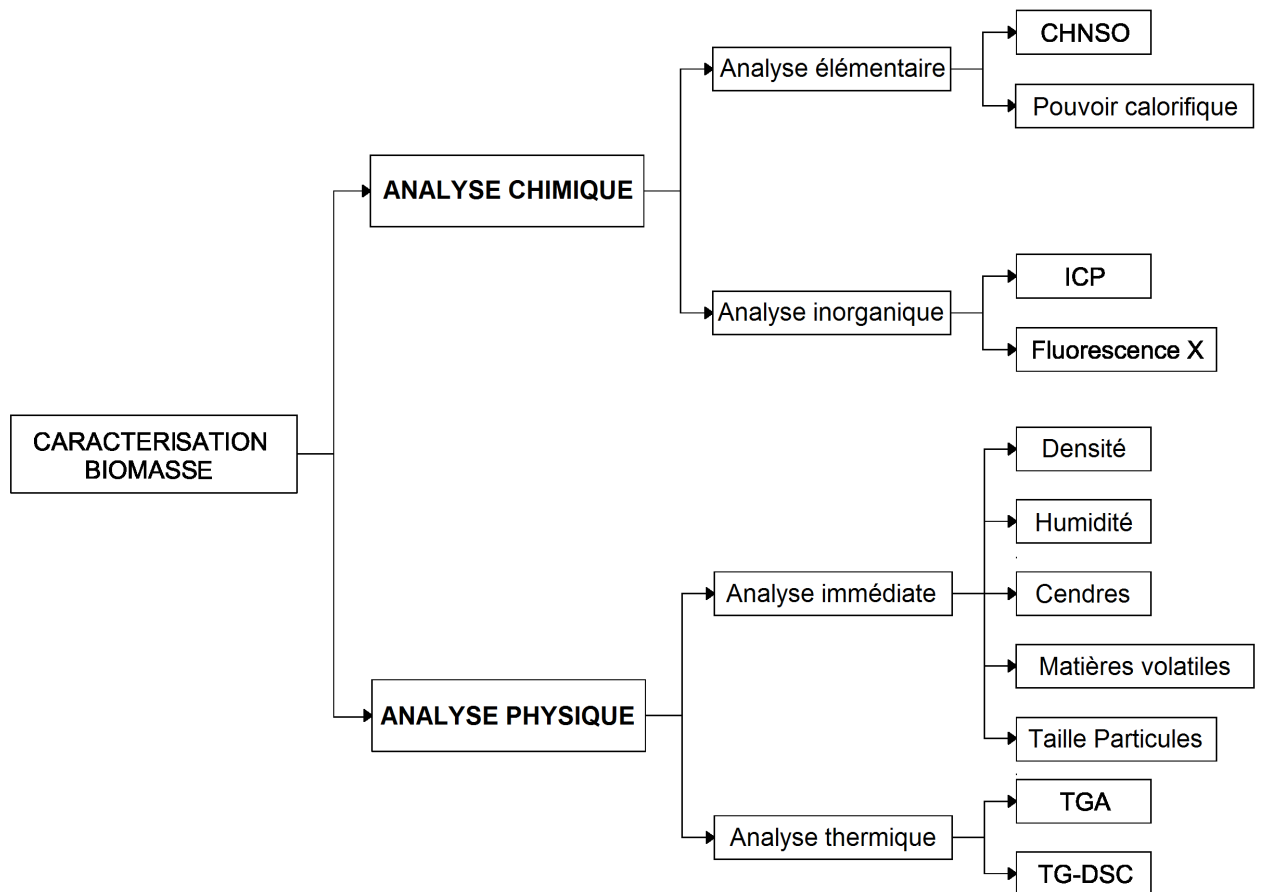


FIGURE 1.2 – Méthodes de caractérisations physico-chimiques des biomasses [18]

La composition de la biomasse en tant que combustible solide peut être exprimée suivant la base d'analyse [8] : en base brute (as-received basis), en base d'air sec (air-dry basis), en base sèche (dry basis) et en base sèche sans cendres (dry and ash-free basis).

### 1.2.2.3 Biomasse-énergie

L'inconvénient majeur de l'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques réside dans sa densité qui est très variable [19]. De plus, les biomasses lignocellulosiques brutes, telle que les résidus agricoles, possèdent une densité énergétique relativement faible (entre 10 et 20  $MJ.kg^{-1}$ ) par rapport à d'autres ressources d'énergie conventionnelles, comme le pétrole ou le gaz naturel (entre 40 et 60  $MJ.kg^{-1}$ ) [20]. Il est ainsi nécessaire de faire appel à des procédés de prétraitement (calibrage, séchage, densification) [21] pour améliorer les propriétés de la biomasse et ainsi procéder à sa conversion pour produire des combustibles liquides ou gazeux, facilement transportables et utilisables. D'après le rapport de l'Organisation pour la Coopération Economique et le Développement (OECD) [22], 62 pays utilisent la biomasse pour produire de l'électricité. Les Etats-Unis sont à la première place, avec une part de production maximale représentant 26 % de leur mix électrique.

### 1.2.3 Analyse du potentiel bioénergétique des résidus agricoles

#### 1.2.3.1 Etat actuel

L'agriculture est l'un des principaux vecteurs de croissance économique d'un pays [23]. En 2015, la production mondiale de riz est estimée à 700.7 *Mt* générant comme résidus plus de 100 *Mt* de balle de riz [24]. Les résidus agricoles sont les principaux produits de l'agriculture et dépendent en grande partie des rendements de récolte [25]. Plusieurs paramètres sont ainsi à prendre en compte pour pouvoir estimer la quantité de résidus agricoles générés : types de culture et surfaces dédiées à la production, rendement pour chaque type de culture, ratio culture-résidus générés, contraintes associées à d'autres utilisations (conservation des sols, alimentation animale, etc.) [26].

Dans le cas de Madagascar, plus de 80 % de la population vivent de l'agriculture. La riziculture y tient une place prépondérante, et génère des résidus tels que la balle et la paille de riz [27]. La consommation annuelle en biomasse en milieu rural est estimée à environ 1 *tonne* par habitant, tandis que dans les zones péri-urbaines, cela représente à la moitié, soit 0.5 *tonne* par habitant [28]. Cependant, l'utilisation de ces résidus agricoles reste encore très rudimentaire, et se limite généralement à la fertilisation des sols, la fabrication de briques en terre cuite et l'alimentation animale [29]. De plus, les pratiques actuelles ont notamment des conséquences environnementales imperceptibles, mais importantes. En effet, le processus de récolte du riz et l'utilisation traditionnelle des résidus générés, pour la fertilisation des sols, font que leur processus de biodégradation naturelle entraîne un dégagement important de méthane ( $CH_4$ ) dans l'atmosphère, qui est un gaz à effet de serre (GES) 21 fois plus nocif que le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) [25, 30].

#### 1.2.3.2 Estimation de la production rizicole et du potentiel bioénergétique

Etant donné que la quantité de résidus agricoles est directement liée au rendement des récoltes, l'estimation est basée sur le ratio culture-résidus ( $k_{CR}$ ) [30–32]. Le ratio  $k_{CR}$  est défini comme étant la part de résidus générés par rapport à la production agricole [31], et varie généralement entre 0.05 et 1.5 pour les résidus du riz et peut atteindre 3.75 pour la bagasse issue de la canne à sucre, comme indiqué dans le tableau 1.2. La production annuelle en résidus  $i$  ( $P_i$ ) peut ainsi être déterminée par l'équation 1.1

$$P_i = P_{c,i} \times k_{CR,i} \quad (1.1)$$

Avec  $P_{c,i}$  étant la production annuelle par type de culture  $i$ , exprimée en *tonne*. Le potentiel bioénergétique des résidus ( $Q_{CR}$ ), exprimé en *MJ*, est calculé par l'équation 1.2 :

$$Q_{CR} = \sum_i (a_i P_i LHV_i (1 - M_i)) \quad (1.2)$$

Avec  $LHV_i$  étant le pouvoir calorifique inférieur (exprimé en  $MJ.kg^{-1}$ ) des résidus considérés et  $a_i$  représente le facteur d'utilisation correspondant à la fraction de résidus disponibles pour la bioénergie, en considérant les contraintes associées à d'autres utilisations. Le tableau 1.2 présente le ratio culture-résidus ( $k_{CR}$ ) et le facteur d'utilisation ( $a_i$ ) de cinq types de résidus agricoles.



TABLEAU 1.2 – Ratio culture-résidus ( $k_{CR,i}$ ) et facteur d'utilisation ( $a_i$ ) des résidus agricoles par type de culture [31]

Type de culture	Résidus $i$	Ratio culture-résidu ( $k_{CR,i}$ ) [31]	Facteur d'utilisation ( $a_i$ )
Maïs	Tiges	2.00	0.75
Maïs	Épis	0.30	0.8
Riz	Balle	0.20	0.5
Riz	Paille	1.50	0.3
Canne à sucre	Bagasse	3.75	0.7

En considérant les données disponibles de la production rizicole sur les 22 régions de Madagascar fournis par le Ministère de l'Agriculture (MinAgri) [33], et en appliquant les équations 1.1 et 1.2, une estimation de la production et du potentiel bioénergétique des résidus issus du riz à Madagascar, de 2005 à 2012, est effectuée et illustrée par la figure 1.3.

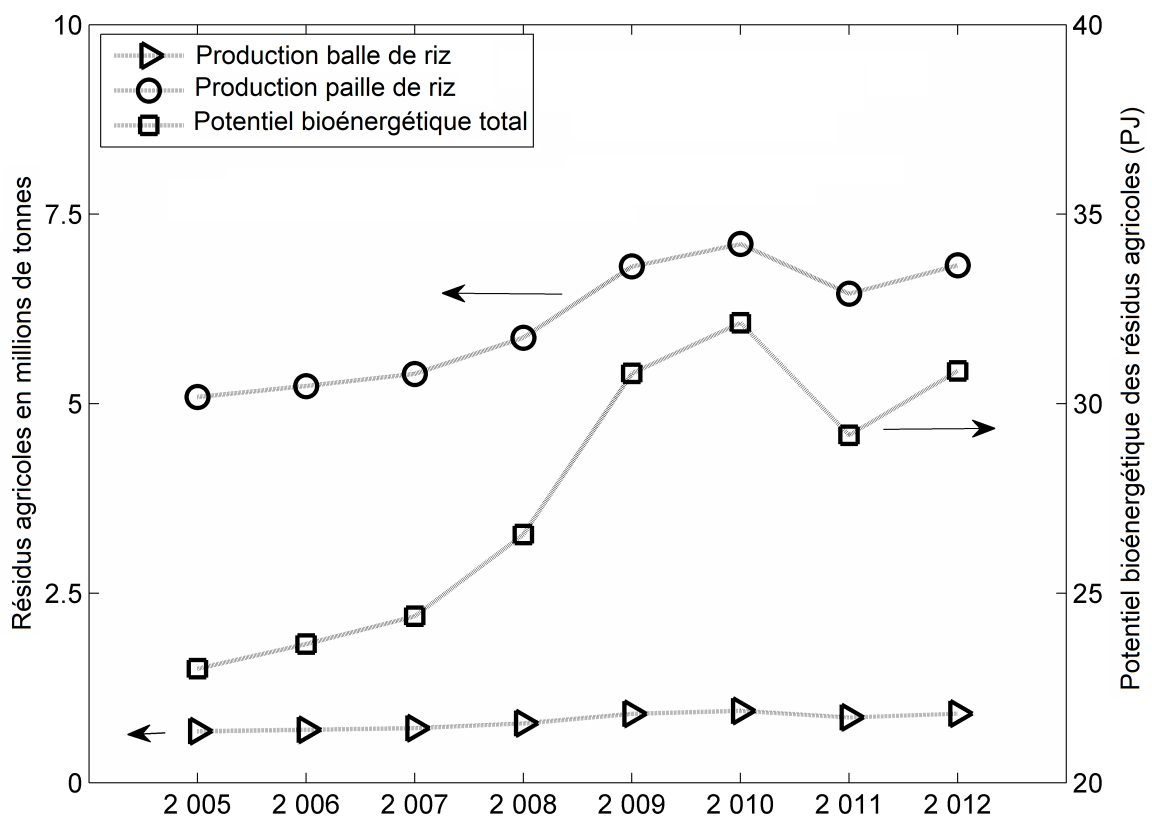


FIGURE 1.3 – Quantité de résidus générés par la production de riz et potentiel bioénergétique exploitable à Madagascar de 2005 à 2012

D'après les données du MinAgri et de l'Institut National de la Statistique (INSTAT) [34] sur l'utilisation des sols, Madagascar a exploité, en 2007, 22 126  $km^2$  pour la riziculture, soit 75 % des terres arables de la grande île, estimées à 29 500  $km^2$ . En 2005, la production

de riz était de 3 392 460 *tonnes* [33], soit une moyenne de production annuelle de 1.53 *t* de paddy par hectare. En 2012, cette moyenne de production est passée à 2.06 *tonnes* par hectare, générant 3.5 *tonnes* de résidus par hectare, soit 7.7 *Mt* de résidus de riz (paille et balle de riz) à l'échelle du territoire. Ainsi, d'après les résultats de l'estimation du potentiel bioénergétique (figure 1.3), Madagascar dispose depuis d'une ressource énergétique importante de résidus de la riziculture, supérieure à 30 *PJ* par an. Mais son exploitation à des fins énergétiques reste encore très peu considérée.

D'autres travaux ont montré la présence de tels potentiels dans d'autres pays et leurs faibles parts dans la production d'énergie. Scarlat et al. [26] ont montré que, pour les pays européens, malgré des techniques d'agriculture très avancées et des potentiels bioénergétiques importants, les résidus agricoles sont encore très peu valorisés par rapport à leur potentiel réel, comme c'est le cas de l'Espagne qui n'exploite que 2.3 *PJ* sur les 124 *PJ* disponibles ou le Royaume Uni, 2.9 *PJ* sur 88 *PJ*. Par ailleurs, Bhattacharyya et Barman [25] ont mis en évidence la présence de surplus de résidus équivalent à 85 *Mt*, en Inde, qui sont simplement brûlés dans les champs, et génèrent des émissions de GES ( $CO_2$  et  $CH_4$ ), dues à une mauvaise gestion associée à ce genre de pratique, notamment pour les résidus de la riziculture. Gao et al [35] ont, eux, estimé la quantité et le potentiel énergétique des résidus agricoles et forestiers en Chine, pour répondre aux enjeux du réchauffement climatique et aux contraintes environnementales. Ils se sont ainsi basés sur un modèle d'analyse de changement global (GCAM), pour estimer la disponibilité des ressources en résidus de biomasse et les changements globaux à long terme. Ils ont ainsi pu déduire les principales mesures d'atténuation à prendre en compte et à adopter pour faire face à ces changements.

Les travaux de recherche tendent ainsi à développer des solutions à long terme pour valoriser le potentiel énergétique de la biomasse. La section suivante présente les différentes voies possibles de valorisation des biomasses.

#### 1.2.4 Types et voies de valorisation des biomasses

Grâce aux propriétés physico-chimiques intrinsèques de la biomasse, deux principaux types de valorisation peuvent être distingués : valorisation énergie et valorisation matière [36]. Une des valorisations énergétiques de la biomasse la plus évidente et la plus utilisée étant la combustion. Toutefois, il existe d'autres procédés de conversion permettant, d'une part, de produire des combustibles liquides et/ou gazeux, et de faire une valorisation matière avec la présence de matériaux solides tels que le carbone actif et les minéraux, d'autre part. La figure 1.4 présente les différentes voies de conversion possibles de la biomasse avec les principaux produits et leurs utilisations respectives.

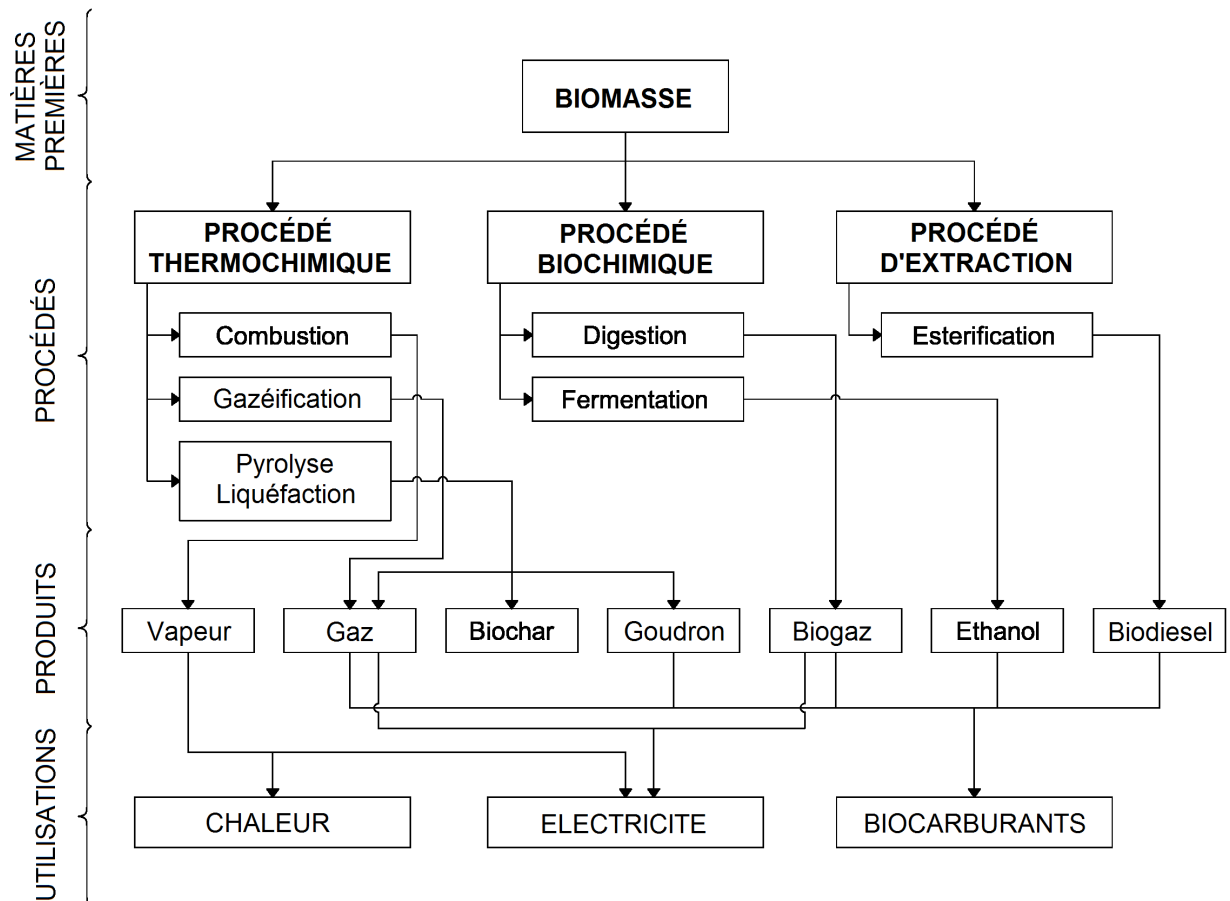


FIGURE 1.4 – Principales voies de valorisation de la biomasse [8, 37]

Comme illustrés par la figure 1.4, les processus de conversion par voie thermo-chimique sont : combustion, gazéification, pyrolyse et liquéfaction. Ces voies thermo-chimiques permettent de générer des produits gazeux (vapeur d'eau, gaz), solides (biochar, carbone actif) et liquides (huiles de pyrolyse) selon le type de procédé adopté. Les voies de conversion bio-chimique comprennent la digestion et la fermentation, qui permettent de produire respectivement du biogaz et de l'éthanol. Les processus d'extraction sont relatifs aux procédés d'estérification pour la production de biodiesel.

Patra et Sheth [38] ont donné les raisons de la préférence pour la technologie de gazéification de la biomasse en Inde. Ils ont ainsi mis en évidence la disponibilité et une distribution uniforme des ressources en biomasse sur tout le territoire, un coût d'investissement relativement faible et une facilité de maintenance des installations. La section 1.3 traite les détails de la conversion par pyro-gazéification.

## 1.3 Conversion par pyro-gazéification

### 1.3.1 Principe

La pyro-gazéification est un procédé de conversion thermo-chimique permettant de convertir les matières carbonées solides, comme la biomasse, en combustibles liquides et/ou gazeux,

en présence d'agent réactif (air, oxygène, vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz) [39]. Historiquement, cette technologie a été utilisée depuis plus de deux siècles et commercialisée depuis 1812 [22, 40]. Le *gazéifieur* ou *réacteur de gazéification* est le dispositif à l'intérieur duquel se produisent le processus de conversion thermo-chimique [21]. Le premier réacteur de gazéification fonctionnant avec du bois combustible a été construit en 1839 par le chimiste allemand, Gustav Bischof. Le *XX<sup>e</sup>* siècle a vu l'utilisation des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel) et un net désintérêt pour la gazéification.

Toutefois, depuis les années 1970, avec les problèmes environnementaux (réchauffement climatique, pollution) et les crises énergétiques (diminution des ressources en énergies fossiles), la tendance s'est inversée et la technologie de gazéification tient une place prépondérante pour la valorisation des biomasses. Plusieurs réactions entrent en jeu dans un processus de pyro-gazéification et correspondent à différentes étapes de conversion qui sont détaillées à la section 1.3.2.

### 1.3.2 Etapes de la pyro-gazéification

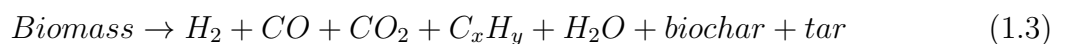
Le processus de pyro-gazéification comprend des réactions chimiques successives correspondant à quatre étapes principales [7, 41] : déshydratation, pyrolyse, oxydation et réduction.

#### 1.3.2.1 Déshydratation

La déshydratation est relative au processus d'évaporation de l'humidité contenue dans la biomasse, par réaction endothermique en présence de chaleur, et se produit généralement à une température inférieure à 200 °C [10, 11, 42]. L'énergie requise pour cette étape dépend ainsi du taux d'humidité de la biomasse.

#### 1.3.2.2 Pyrolyse

La pyrolyse correspond au processus de décomposition thermique ou thermolyse de la matière solide, qui se produit suite à une augmentation de température, entre 300 et 700 °C, en l'absence d'oxygène [8, 43]. Cette décomposition thermique de la matrice carbonée de la biomasse est due au craquage des liaisons chimiques qui provoque la formation de molécules plus légères [42]. Contrairement à la combustion qui est exothermique, les réactions de pyrolyse sont endothermiques. Le processus de pyrolyse peut être ainsi décrit par l'équation 1.3



Les produits de la pyrolyse sont formés de gaz incondensables (généralement composés de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_xH_y$  et de vapeur d'eau  $H_2O$ ) [15], d'hydrocarbures condensables ou « tar », également appelés huiles pyrolytiques, et de solides carbonés dénommés « char » ou « biochar ».

Worasuwannarak et al. [44] ont étudié expérimentalement la pyrolyse de trois types de résidus agricoles (balle de riz, paille de riz et épis de maïs) et ont observé des différences

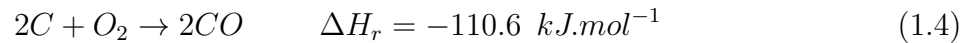
dans la formation de gaz, dues aux différences des principaux composants de la biomasse (hémicellulose, cellulose et lignine), malgré des compositions chimiques élémentaires assez similaires. Ils ont également déduit que la formation de  $H_2O$  empêche celle du tar durant la pyrolyse. La composition et les caractéristiques des produits de la pyrolyse dépendent ainsi des conditions opératoires (température de réaction, temps de résidence), mais également des propriétés des biomasses.

### 1.3.2.3 Oxydation

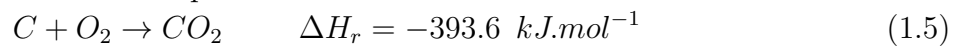
Dans un processus de pyro-gazéification, l'injection d'oxygène correspond à un apport d'énergie provoqué par la combustion d'une partie du combustible. Comme les réactions d'oxydation sont essentiellement exothermiques, cette étape peut fournir la chaleur nécessaire pour le processus de gazéification, dans le cas d'un réacteur autothermique. A l'inverse d'un réacteur allothermique où les réactions ne sont activées qu'en présence d'une source de chaleur externe [42].

Les réactions d'oxydation peuvent être partielle (eq. 1.4) ou complète (eq. 1.5), avec des températures qui peuvent varier entre 700 et 1400 °C.

- Réaction d'oxydation partielle :



- Réaction de combustion complète :

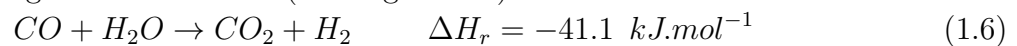


Avec  $\Delta H_r$  étant l'enthalpie de la réaction considérée.

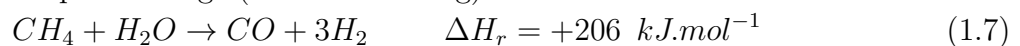
### 1.3.2.4 Réduction

Les réactions de réduction correspondent à la gazéification du char. Le processus chimique de cette étape est complexe, mais peut être simplifié et formulé par des réactions homogènes (eqs. 1.6 et 1.7) et hétérogènes (eqs. 1.8 à 1.10) [45]. Les réactions homogènes sont exprimées comme suit :

- Réaction de gaz à l'eau inverse (water gas shift) :

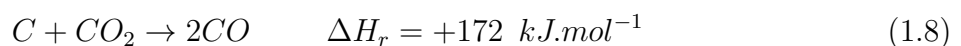


- Réaction de vaporeformage (steam reforming) :

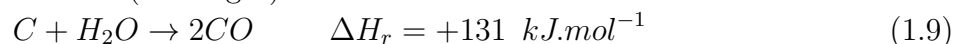


Les réactions hétérogènes correspondent aux réactions du carbone fixe et sont données comme suit :

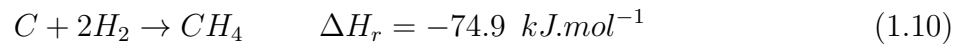
- Réaction de Boudouard :



- Réaction de gaz à l'eau (water gas) :



- Réaction de méthanisation :



Avec le terme  $C$  représentant le taux de carbone contenu dans la biomasse brute, ainsi que le solide carboné formé après pyrolyse.

Les travaux de Speight [45] ont montré que le monoxyde de carbone ( $CO$ ) et l'hydrogène ( $H_2$ ) fournissent environ 70 % du pouvoir calorifique des gaz produits dans un processus de gazéification. La variation de la composition de syngaz généré dépend des conditions opératoires et du type de réacteur utilisé. La section 1.3.3 développe ainsi les différents types de réacteur de gazéification.

### 1.3.3 Types de réacteur

Les types de réacteur de gazéification sont distincts par rapport à leur mode de fonctionnement : apport de chaleur, agent de gazéification utilisé, transport des espèces et pression interne à l'intérieur des réacteurs [39, 45]. De ce fait, il existe plusieurs types de réacteur dont les principaux sont : les réacteurs à lit fixe (fixed bed), les réacteurs à lit fluidisé (fluidised bed), les réacteurs à flux entraîné (entrained flow) et les réacteurs à plasma thermique. Il existe également d'autres types de réacteurs destinés pour des applications spécifiques, notamment dans l'industrie. La figure 1.5 illustre les types de réacteur de pyro-gazéification.

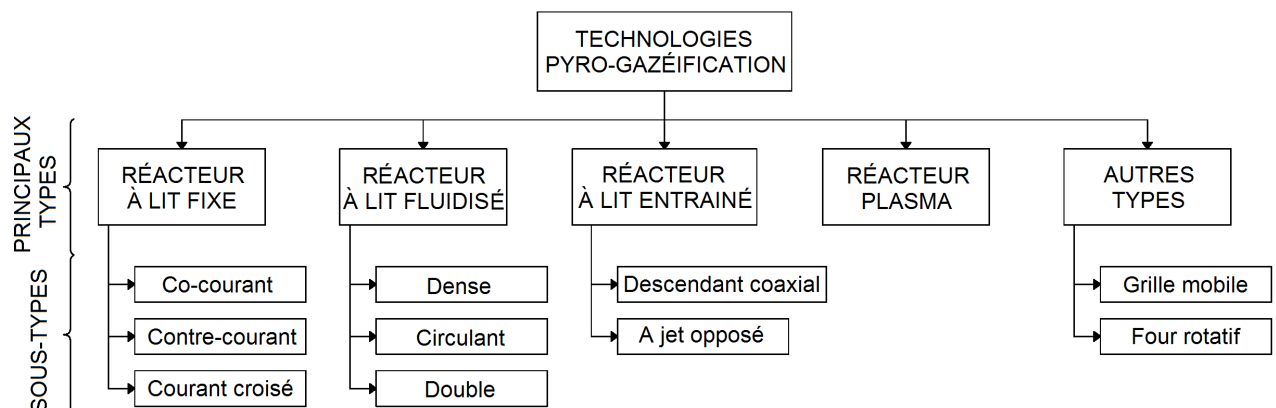


FIGURE 1.5 – Types de réacteur de gazéification [7, 45]

#### 1.3.3.1 Réacteurs à lit fixe

Les réacteurs à lit fixe sont les plus simples et les plus adaptés pour des applications à petite échelle [46]. Le sens des flux de matières (combustibles et agent réactif) détermine la configuration du réacteur [47]. Comme illustrées respectivement par les figures 1.6.a, 1.6.b et 1.6.c, trois configurations de réacteur à lit fixe sont ainsi possibles : contre-courant (updraft), co-courant (downdraft) et croisé (crossdraft). Les réacteurs à lit fixe co-courant (le combustible et l'agent réactif ont le même sens de flux) ont été conçus pour produire des gaz avec un taux de goudron relativement faible ( $0.1-0.6 \text{ g.m}^{-3}$ ) [39, 48]. Ils sont adaptés à la conversion de la biomasse mais avec un faible taux d'humidité (généralement inférieur à 20 %) [41, 45], et destinés pour la production d'électricité. Par contre, les réacteurs à lit fixe

contre-courant (flux à sens opposé) présentent l'avantage d'un meilleur échange thermique, mais avec un taux de goudron plus élevé après conversion ( $10\text{-}150\text{ g.m}^{-3}$ ) [39]. Ces derniers sont plus adaptés à des combustibles ayant un faible taux de matières volatiles. Pour les réacteurs à lit fixe croisé, leur configuration est plus adaptée pour générer des gaz avec un faible taux de goudron, similaires aux réacteurs co-courant, mais présente des inconvénients majeurs par rapport à la vitesse de gaz et à la température de conversion élevée (supérieure à  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La puissance des installations à lit fixe peut atteindre jusqu'à  $10\text{ MW}$  pour les réacteurs contre-courant, et pour des petites installations inférieures à  $1\text{ MW}$  dans le cas des réacteurs co-courant [8].

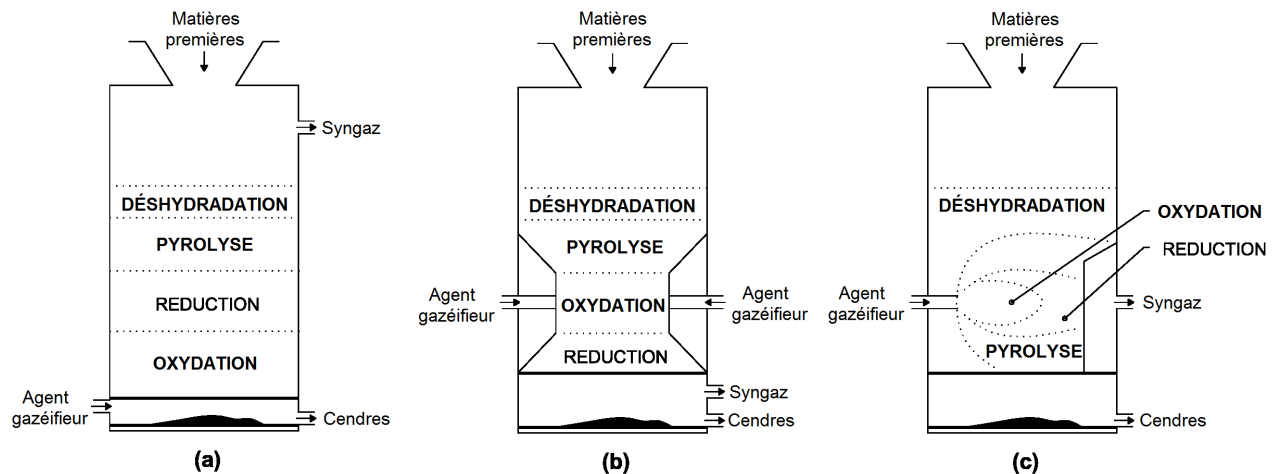


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des réacteurs à lit fixe contre-courant (a), co-courant (b) et croisé (c) [46, 49]

### 1.3.3.2 Réacteurs à lit fluidisé

Comparés au lit fixe, les réacteurs à lit fluidisé sont différents par rapport aux flux de particules. Il existe ainsi trois configurations de réacteur à lit fluidisé : dense (bubbling), illustrée par la figure 1.7.a, circulant (circulating), représentée par la figure 1.7.b et lit double (twin-bed). Ils présentent l'avantage d'un meilleur contact gaz-particules, d'une distribution uniforme de la température et d'une cinétique de réaction élevée [50]. Les lits fluidisés doubles fonctionnent avec au moins deux réacteurs : le premier gazéifie la biomasse tandis que le second réacteur brûle le solide carboné, non converti, pour produire de la chaleur. Cette chaleur est ensuite renvoyée dans le premier réacteur à l'aide du lit [41]. Les réacteurs à lit fluidisé sont destinés pour des installations de moyenne puissance entre  $1$  et  $10\text{ MW}$  [8].

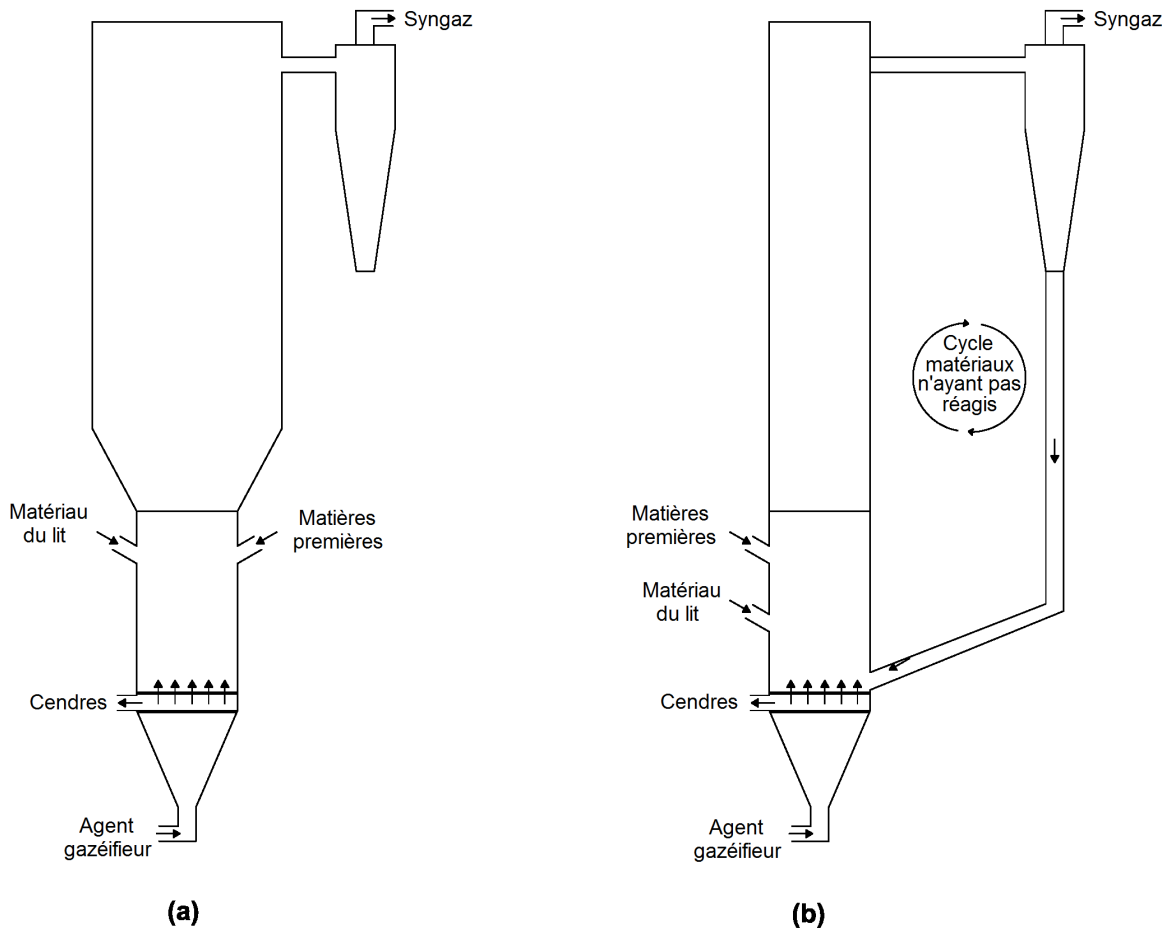


FIGURE 1.7 – Représentation schématique des réacteurs à lit fluidisé dense (a) et circulant (b) [49]

### 1.3.3.3 Réacteurs à lit entraîné

Deux configurations sont possibles pour ce type de réacteur : à flux descendant coaxial (coaxial downflow) et à jet opposé (opposed jet). Par rapport aux autres types de réacteurs, ceux à lit entraîné sont relativement complexes malgré un bon rendement. Ils nécessitent un prétraitement du combustible en entrée et une température élevée de conversion [41]. Ce qui augmente le coût d'investissement. Généralement, les réacteurs à lit entraîné sont destinés pour des installations de grande puissance supérieure à 100 MW et jusqu'à 1 GW [8]. La figure 1.8 représente la configuration d'un réacteur à lit entraîné.



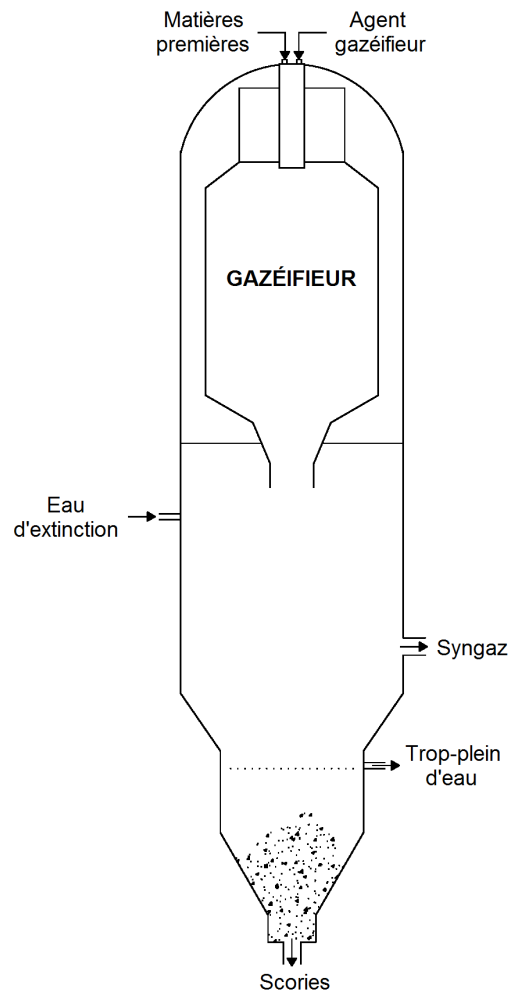


FIGURE 1.8 – Représentation schématique d'un réacteur à lit entraîné [12]

#### 1.3.3.4 Réacteurs à plasma thermique

Les réacteurs à plasma thermique sont des procédés allothermiques, utilisant une source d'énergie externe, généralement utilisés pour la gazéification des déchets solides (Municipal Solid Waste) [8, 45]. Cette technologie utilise une torche plasma (illustrée par la figure 1.9), comme source d'énergie externe, générant un arc électrique à très haute température et pouvant excéder  $6000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [49]. La conversion à très haute température provoque la fusion des éléments inorganiques et le craquage des goudrons, et permet de convertir toutes les matières organiques en combustibles gazeux ( $H_2$  et  $CO$ ). Par conséquent, la gazéification par torche plasma ne requiert pas l'utilisation de combustible spécifique. Toutefois, le gaz produit sort du réacteur à une température élevée vers  $1000\text{-}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et nécessite des équipements complémentaires pour le refroidissement et la purification du gaz (présence de matières particulaires, de composés chlorés ou azotés) [51].

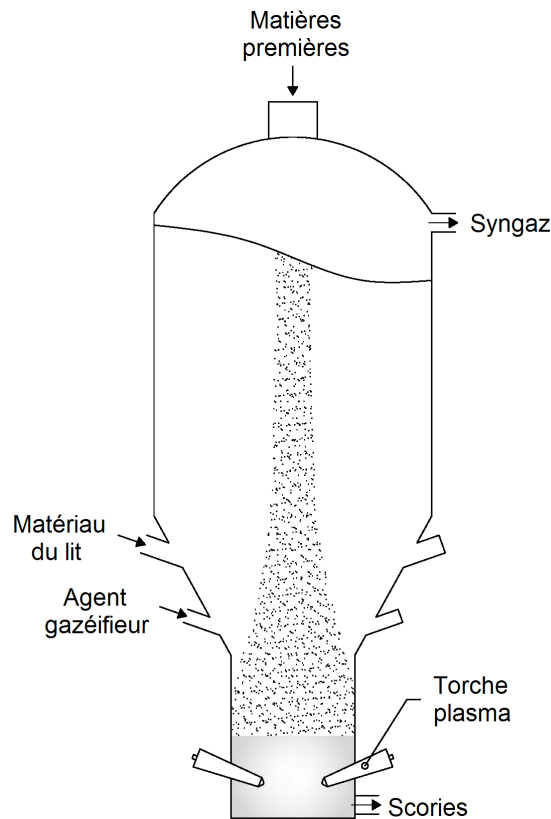


FIGURE 1.9 – Représentation schématique d'un réacteur à torche plasma [16, 49]

### 1.3.3.5 Autres types de réacteur

D'autres types de réacteurs existent également tels que les réacteurs à grille mobile (moving grate) et ceux à four rotatif (rotary kiln). Ces types de réacteur sont surtout destinés pour des applications industrielles spécifiques. A l'instar des procédés à plasma thermique, d'autres types de réacteurs plus pointus sont également étudiés et complémentaires aux autres procédés plus classiques, comme les réacteurs de gazéification de biomasse en eau supercritique, utilisant un procédé hydrothermique, à une température  $374\text{ }^{\circ}\text{C}$  et une pression de  $22.1\text{ MPa}$ , pour traiter des biomasses ayant un taux d'humidité élevé sans séchage préalable [48].

Plusieurs facteurs doivent ainsi être considérés pour pouvoir faire un choix sur le type de réacteur associé à une application donnée. Le tableau 1.3 résume les principaux facteurs influençant des différents types de réacteur :

TABLEAU 1.3 – Principaux facteurs de sélection d'un réacteur de gazéification [39, 48]

Type de réacteur	Co-courant	Contre-courant	Dense	Circulant	Double	Lit entraîné	Plasma thermique
Technologies	Simple et pas cher	Simple et pas cher	Très cher	Très cher	Complexe	Complexe	Complexe
Taille des particules ( $mm$ )	< 51	< 51	< 6	< 6	< 6	< 0.15	Pas de limite
Humidité (%)	< 25	< 60	< 55	< 55	< 25	< 15	Pas de limite
LHV ( $MJ.m^{-3}$ )	4.5-5	5-6	3.7-8.4	4.5-13	5.6-6.3	4-6	-
Tar ( $g.m^{-3}$ )	< 3	30-150	3.7-62	4-20	< 2	< 4	-

Dans le cadre d'une application décentralisée en zone rurale et à petite échelle, un réacteur à lit fixe co-courant est ainsi le plus intéressant pour la pyro-gazéification de résidus agricoles.

### 1.3.4 Propriétés et applications des produits de pyro-gazéification

L'hémicellulose, la cellulose et la lignine constituent 90 % de la matière sèche des biomasses lignocellulosiques [52], et représentent un potentiel important de ressources pour la production de biocombustibles. Après conversion, les produits de la pyro-gazéification des biomasses lignocellulosiques ont des applications qui dépendent de leurs caractéristiques.

#### 1.3.4.1 Syngaz

Le syngaz constitue le principal produit recherché dans un processus de gazéification, principalement les gaz combustibles formés de  $H_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$  [49]. En se basant sur la récupération d'énergie, la pyro-gazéification se confond avec la combustion par rapport à l'utilisation de l'air comme agent réactif [53]. Cependant, près de deux tiers de l'énergie contenue dans la biomasse est perdue par combustion sous forme de fumée [54], contrairement à la gazéification qui permet de récupérer ces gaz et donc leur pouvoir calorifique. Le tableau 1.4 montre la composition et le pouvoir calorifique typique du gaz produit par pyro-gazéification en fonction de l'agent réactif utilisé.

TABLEAU 1.4 – Caractéristiques des gaz produits par pyro-gazéification en fonction de l'agent réactif utilisé [39]

Gaz ( <i>Vol%</i> )	air	vapeur d'eau/oxygène
$H_2$	6–22	26–55
$CO$	9–21	20–47
$CO_2$	11–19	9–30
$CH_4$	1–7	4–25
$N_2$	40–60	0–3
LHV ( $MJ.m^{-3}$ )	3–6.5	12–17

Il est évident que l'air est l'agent réactif le plus simple à se fournir pour la gazéification, étant donné sa disponibilité et sa facilité d'utilisation. Néanmoins, comme illustré dans le tableau 1.4, la présence de grande proportion de  $N_2$  dans l'air dilue significativement le syngaz (avec 40-60 *vol%* de  $N_2$ ), qui requiert ainsi un séparateur de gaz adapté. De plus, le pouvoir calorifique inférieur (LHV) du syngaz est relativement faible (3-6.5  $MJ.m^{-3}$ ), et limite uniquement son utilisation pour des applications de production de chaleur et d'électricité [49]. Par ailleurs, la gazéification à la vapeur d'eau produit plus de  $H_2$  (26-55 *vol%*), augmentant ainsi son LHV. La vapeur d'eau facilite l'activation des réactions de gaz à l'eau ("water gas reaction"), de gaz à l'eau inverse ("water gas shift reaction") et de vaporeformage ("steam reforming reaction"), et permet de convertir la biomasse principalement en  $H_2$  et  $CO$  [49]. Ashok et Shridar [54] ont observé sur un réacteur à lit fixe co-courant, et confirmé cette tendance qu'une gazéification à l'air produit un gaz combustible de faible pouvoir calorifique (environ 5  $MJ.m^{-3}$ ), tandis qu'une gazéification avec de l'oxygène pur permet d'avoir un

gaz de pouvoir calorifique plus élevé (10-20  $MJ.m^{-3}$ ). L'utilisation de l'oxygène permet ainsi une meilleure conversion du carbone, mais est limitée par la disponibilité de l'oxygène pur et du coût nécessaire pour la séparation du syngaz.

#### 1.3.4.2 Goudron

Le goudron, résultat d'une conversion incomplète de la biomasse après pyrolyse [11, 42], comporte généralement des groupes fonctionnels tels que des composés aliphatiques et phénoliques, de masses moléculaires élevées, supérieures à celle du benzène [39]. La présence de goudron engendre généralement des problèmes de condensation dans les réacteurs de gazéification et les équipements associés [55]. Néanmoins, les réactions de vaporeformage et de craquage de goudron permettent de réduire considérablement sa quantité, et inversement d'augmenter la concentration de syngaz (notamment de  $H_2$ ) [39, 43]. La concentration de goudron varie généralement entre 0.015 à 150  $g.m^{-3}$  [39] selon le type de biomasse, le type de réacteur et les conditions opératoires (température, temps de résidence) [22, 49]. Pour des applications dans un moteur ou une turbine à gaz, la concentration de goudron doit être inférieure à 0.03  $g.m^{-3}$ , et inférieure à 0.001  $g.m^{-3}$  pour la production de syngaz (avec un taux de  $H_2$  élevé) [22].

#### 1.3.4.3 Biochar

Le biochar est constitué à plus de 95 % de carbone fixe [56]. La fraction et les propriétés du biochar sont fonction des réactions chimiques durant la phase de pyrolyse. Le biochar possède ainsi des propriétés physico-chimiques utiles pour des applications dans la bioénergie, les biomatériaux, la chimie, l'agronomie et l'environnement [52]. Nanda et al. [52] ont montré les applications du biochar notamment pour la séquestration du carbone, son utilité dans l'amendement des sols et l'effet positif sur l'environnement par la réduction des émissions de GES. Les cendres de biomasse sont particulièrement utiles pour l'amendement et la fertilisation des sols, comme matériaux de construction, adsorbants ou pour la production de céramiques [22]. Ainsi, les conditions de traitement thermique de la biomasse influencent considérablement les propriétés du biochar. Des analyses physico-chimiques sont alors nécessaires pour pouvoir répondre à ces applications. La figure 1.10 représente les méthodes de caractérisation des biochars qui peuvent être classées en deux catégories : chimique et physique.

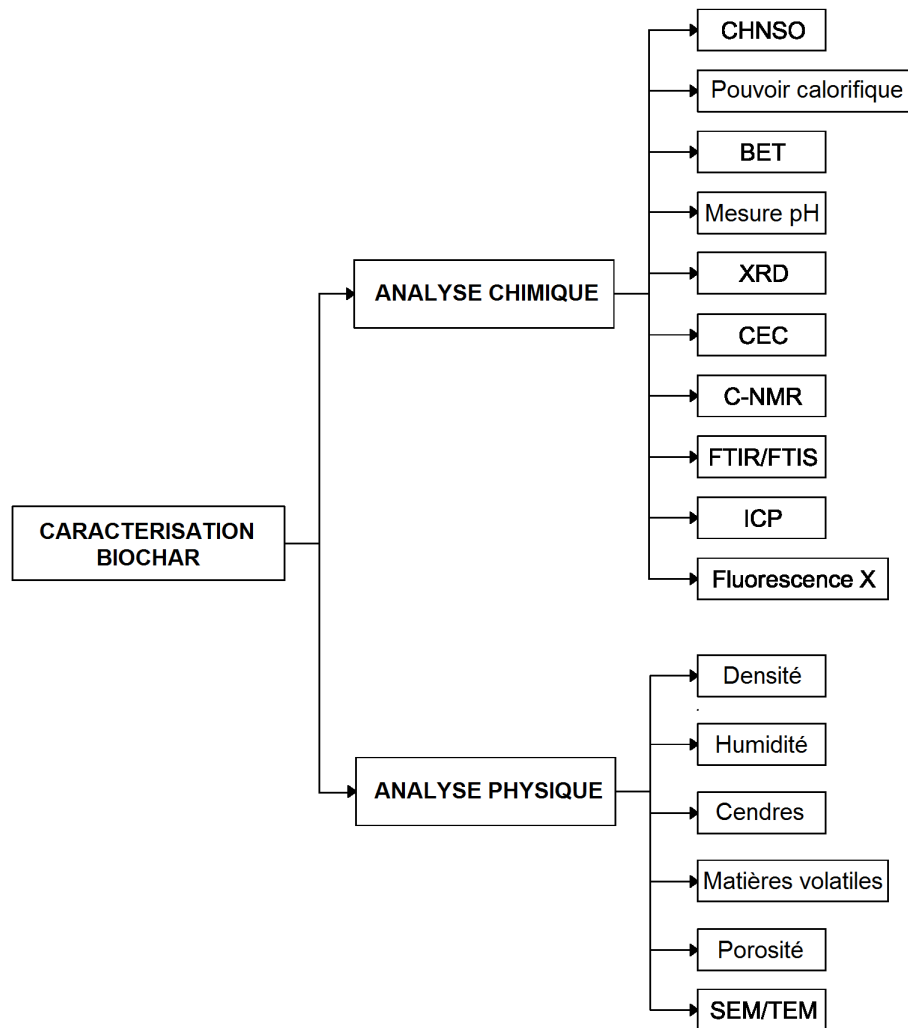


FIGURE 1.10 – Méthodes de caractérisation des biochars [57]

## 1.4 Modélisation de la pyro-gazéification

Concevoir et réaliser un réacteur de gazéification nécessitent un investissement en termes de temps et de coût, qui peut être très onéreux. Toutefois, le développement d'un modèle numérique est une solution alternative, plus économique, permettant d'étudier les phénomènes à l'intérieur du réacteur, et d'en optimiser le fonctionnement. La simulation d'un processus de pyro-gazéification peut être ainsi catégorisée par quatre principaux types de modèle : équilibre thermodynamique, cinétique, dynamique des fluides et réseaux de neurones [55].

### 1.4.1 Modèle d'équilibre thermodynamique

L'approche par équilibre thermodynamique a pour principal objectif la prédiction de la composition de gaz produits [7, 19]. Cette approche se base sur deux hypothèses principales : 1) l'équilibre chimique est supposé atteint, et 2) le carbone contenu dans le combustible est totalement converti [58]. Même si un système de gazéification ne produit pas uniquement de gaz et que la conversion du carbone n'est pas totale dans des conditions réelles

de fonctionnement [59], l'équilibre thermodynamique permet d'analyser, avec une bonne précision, un processus de gazéification dans son ensemble. Il existe ainsi deux types de modèle d'équilibre : stœchiométrique et non-stœchiométrique. Le modèle d'équilibre stœchiométrique est basé sur la variation des constantes d'équilibre des réactions chimiques qui sont fonction de la température; tandis que le modèle non-stœchiométrique utilise la minimisation de l'énergie libre de Gibbs, et est utilisé dans le cas où les réactions chimiques, mises en jeu dans le processus de gazéification, ne sont pas connues.

### 1.4.2 Modèle cinétique

L'approche par la cinétique des réactions a pour objectif d'étudier le comportement des réactions et les transports des espèces dans le réacteur [38]. Contrairement au modèle d'équilibre thermodynamique, le modèle cinétique prend en compte la cinétique des réactions et l'hydrodynamique du réacteur pour simuler les interactions entre les particules (solide et gaz) [19, 55]. La loi d'Arrhenius définit les principaux paramètres d'un modèle cinétique, et est exprimée par l'équation 1.11 :

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (1.11)$$

Avec  $k$ ,  $E$  et  $A$  désignant respectivement la constante de la cinétique des réactions, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel;  $R$  étant la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  la température de réaction.

Plusieurs travaux ont été développés sur les modèles cinétiques. Dans le cas des réacteurs à lit fixe co-courant, la plupart des travaux se sont focalisés sur la zone de gazéification du char [60–62].

### 1.4.3 Modèle dynamiques des fluides

L'approche par la dynamique des fluides ou modèle CFD est une méthode de modélisation plus complexe à développer par rapport aux autres approches de modélisation [38]. Cependant, ce type de modèle permet d'obtenir plus de précision et une alternative pour simuler le comportement des transferts de masse et d'énergie ainsi que les transports des espèces, notamment dans les réacteurs à lit fluidisé destinés pour des applications industrielles. Par conséquent, les simulations d'un modèle CFD requièrent des ressources matérielles et logicielles conséquentes, mais permettent de faire des études d'optimisation du processus de gazéification en lien avec la configuration du réacteur à échelle réelle [55, 63].

### 1.4.4 Modèle réseaux de neurones

Les modèles réseaux de neurones ou modèles RNA sont considérés comme des paradigmes de la modélisation. En effet, ce type de modèle permet de décrire un processus complexe, incluant des systèmes d'équations non linéaires et discrètes, seulement à partir d'apprentissages simples de données [38, 64]. De ce fait, la performance d'un modèle RNA dépend exclusivement de la base de données d'apprentissage et de sa qualité de représentation, ce qui n'est pas toujours disponible dans le cas d'un processus de gazéification.

## 1.5 Indicateurs de performances de pyro-gazéification

### 1.5.1 Récupération d'énergie (Waste-to-Energy)

#### 1.5.1.1 Rendement de conversion du carbone

Le taux de conversion du carbone est un des indicateurs de performance d'un processus de conversion thermo-chimique, qui augmente généralement avec la température. Dans la littérature, les recherches sont focalisées sur les corrélations entre la conversion du carbone, le temps de résidence, la température de conversion et le ratio d'équivalence [65]. La conversion du carbone par gazéification est de l'ordre de 50-70 % pour des pouvoirs calorifiques variant entre 4 et 10  $MJ.m^{-3}$  [21, 46]. La conversion des déchets permet, entre autres, de réduire leur volume.

#### 1.5.1.2 Exergie

L'analyse exergétique est une technique d'analyse basée sur la seconde loi de la thermodynamique [66]. En confluence avec l'énergie qui indique la capacité d'un système à produire du travail, l'exergie définit le maximum de travail utile, réellement fourni par ce système pour passer d'un état donné à l'équilibre [49]. L'exergie permet ainsi d'analyser et de comparer la performance des processus et systèmes énergétiques, et d'identifier les causes et les emplacements des pertes thermodynamiques.

Dans le cas d'une récupération d'énergie, les pertes sont toujours présentes et irréversibles, car l'exergie ne peut pas être conservée. L'analyse de l'exergie permet de définir les limites pratiques d'un système en mesurant les irréversibilités [66]. Le bilan d'exergie peut être exprimé comme suit :

$$(\sum Ex)_{in} = (\sum Ex)_{out} + (\sum Ex)_{dest} \quad (1.12)$$

Avec les termes  $(\sum Ex)_{in}$ ,  $(\sum Ex)_{out}$  et  $(\sum Ex)_{dest}$  représentant respectivement les sommes des exergies entrantes, sortantes et perdues durant le processus. L'exergie perdue et/ou détruite peut être ainsi quantifiée pour déterminer la qualité de la conversion. Par conséquent, les rendements énergétiques et exergétiques constituent deux indicateurs thermodynamiques de performance pouvant contribuer à l'amélioration et à l'optimisation d'un système énergétique [40].

Dans le cas de la pyro-gazéification, Ptasinski et al. [67] ont comparé les exergies de différents types de biomasse et conclu que l'exergie contenue dans les biomasses est convertie en exergie chimique et physique du gaz produit avec des pertes exergétiques dues aux irréversibilités après traitement thermique. Rupesh et al. [68] ont également étudié les exergies des biomasses, en établissant des modèles de régression qui sont fonction de la température et du ratio vapeur biomasse. Leur modèle a permis de déterminer les rendements énergétiques et exergétiques, ainsi que le pouvoir calorifique du gaz produit pour chaque type de biomasse étudié. D'autres travaux ont également montré l'influence de ces paramètres opératoires (température, ratios air-biomasse et vapeur-biomasse) sur le rendement exergétique d'un processus de gazéification [22, 69, 70].



### 1.5.1.3 Emissions de GES

Le développement durable doit passer par une distribution des sources énergétiques et une récupération d'énergie, afin de réduire les émissions de GES et l'empreinte carbone. La gazéification peut contribuer, de manière efficace, à la réduction de ces émissions.

Les différentes applications du biochar dans le sol par exemple permettent la séquestration du carbone et d'éviter la formation de gaz polluants azotés ( $NO_x$ ) et/ou sulfurés ( $SO_x$ ) [52, 71]. La réduction de l'empreinte carbone due à l'utilisation du biochar de balle de riz est estimée à environ 0.42 *tonne*  $CO_2$  évitée par *tonne* de balle de riz.

## 1.5.2 Synergie de conversion

### 1.5.2.1 Co-gazéification

Un des avantages de la gazéification par rapport aux autres procédés thermo-chimiques est lié à la possibilité d'ajuster les conditions opératoires (température, type d'agent de gazéification, ratio d'équivalence) aux objectifs à atteindre et au type de réacteur utilisé. La co-gazéification ou gazéification de mélange constitue un défi particulièrement intéressant, consistant à combiner des matrices carbonées avec des propriétés et des compositions chimiques et physiques différentes dans un même réacteur. Ce qui induit un comportement thermique et une cinétique de décomposition difficile à prévoir et à interpréter [22].

Xu et al. [72] ont étudié la vapo-gazéification de mélange de chars de charbon et de biomasse. Ils ont déduit que la structure du char est un facteur influençant les caractéristiques de gazéification et les propriétés intrinsèques des mélanges de chars. Wang et al. [73] ont, par ailleurs, étudié expérimentalement les interactions synergétiques lors de la co-gazéification de coke de pétrole et des chars d'épis de maïs. Ils ont ainsi observé que ces derniers présentaient une meilleure réactivité en raison de la structure des pores et de la présence de métaux alcalins jouant le rôle de catalyseurs.

### 1.5.2.2 Rôle des catalyseurs

Les propriétés et les effets des catalyseurs sont principalement étudiés par expérimentation. Dans la littérature, les effets catalytiques des métaux alcalins et alcalino-terreux sur la gazéification ont été étudiés pour leur capacité à promouvoir les réactions de reformage tels que le sodium ( $Na$ ) et le potassium ( $K$ ), ainsi que les alumines, zéolites, dolomites et calcaires à base de zinc ( $Zn$ ) et de nickel ( $Ni$ ) [55, 74]. Ces métaux sont notamment présents dans les chars et cendres de biomasse [74–76] et jouent le rôle d'activateur des réactions pour décomposer les goudrons présents dans les produits de gazéification, augmentant le rendement en syngaz (notamment de  $H_2$ ).

Dupont et al. [77] ont, entre autres, considéré que les différences de cinétique des réactions sont principalement liées à la teneur des éléments inorganiques contenus dans la biomasse. Ils ont notamment observé, par expérimentation, à la fois l'effet catalytique du  $K$ , et inversement l'effet inhibiteur du silicium ( $Si$ ) sur la vapo-gazéification du char de biomasse.

## 1.6 Conclusion

Ce chapitre présente l'état de l'art sur les biomasses lignocellulosiques, particulièrement les résidus agricoles, leurs voies de valorisation, la technologie de pyro-gazéification, les différents types de réacteur existants, les approches de modélisation possibles et les indicateurs de performance associés au processus de pyro-gazéification. Cela a ainsi permis de dégager les principaux points qui constituent les lignes directrices de ce travail de thèse :

- o Les résidus du riz, balle et paille de riz, constituent des ressources bioénergétiques importantes à l'échelle du territoire malgache, et sont choisis comme combustibles pour la pyro-gazéification ;
- o Le réacteur à lit fixe co-courant est le dispositif le mieux adapté pour la pyro-gazéification des résidus agricoles (taux de conversion élevé, quantité de goudron faible) ;
- o Les méthodes d'équilibre chimique et de cinétique des réactions sont choisies pour la modélisation d'un réacteur de pyro-gazéification ;
- o Les propriétés des biomasses lignocellulosiques sont très variables, mais il est possible de déterminer des paramètres d'optimisation pour avoir le même rendement pour différents types de résidus ;
- o La phase solide des produits de pyro-gazéification, tels que le biochar et les cendres, sont largement valorisables, et l'analyse de leurs propriétés physico-chimiques peut permettre de déterminer les différents types d'application possibles, notamment pour la valorisation des minéraux.

Il est ainsi nécessaire de faire des études expérimentales sur les propriétés des biomasses, leur mode de conversion par pyro-gazéification et les propriétés des produits après conversion, pour pouvoir analyser la récupération d'énergie et de matériaux résiduels utiles pour des applications directes, notamment dans l'agriculture.

# Chapitre 2. Caractérisations physico-chimiques et thermiques des résidus agricoles

---

## Sommaire

---

<b>2.1 Introduction</b>	<b>29</b>
<b>2.2 Matériels et méthodes</b>	<b>29</b>
2.2.1 Matériaux	29
2.2.2 Broyage	30
2.2.3 Tamisage	30
2.2.4 Densité	30
2.2.5 Humidité	30
2.2.6 Cendres	31
2.2.7 Matières volatiles	31
2.2.8 Matières inorganiques	31
2.2.9 Matières organiques	32
2.2.10 Pouvoir calorifique	32
2.2.11 Traitement thermique	33
<b>2.3 Résultats et discussion</b>	<b>34</b>
2.3.1 Analyses élémentaires et immédiates	34
2.3.2 Analyse thermogravimétrique	35
2.3.3 Analyse des flux thermiques	38
2.3.4 Analyse des matières inorganiques	39
<b>2.4 Conclusion</b>	<b>41</b>

---

## 2.1 Introduction

Aux vues du potentiel bioénergétique des résidus agricoles et de la voie de valorisation par pyro-gazéification, il est important d'analyser et de déterminer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux ainsi que leur comportement de dégradation par traitement thermique [9]. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont travaillé sur la caractérisation des biomasses lignocellulosiques. Singh et al. [18] ont notamment étudié les propriétés physico-chimiques de cinq échantillons de biomasse potentiellement utilisables pour la production de bioéthanol. Ils se sont ainsi basés sur les analyses élémentaires et immédiates, la thermogravimétrie, ainsi que la spectrométrie à infrarouge pour déterminer la composition chimique des biomasses et déduire celle ayant la teneur en cellulose la plus élevée et propice pour la production de biocombustible. Molino et al. [17] ont eux travaillé sur la quantification et la caractérisation de différents types de biomasse incluant la préparation des échantillons, l'analyse élémentaire et immédiate, l'analyse des éléments inorganiques, le pouvoir calorifique et les proportions d'hémicellulose, de cellulose et de lignine extractibles. Ils ont ainsi mis en évidence l'importance des propriétés des cendres et la présence de métaux lourds pour le bon fonctionnement d'un système de gazéification. L'objectif de ce chapitre est ainsi de caractériser des échantillons de résidus agricoles, principalement des résidus du riz, typiquement rencontrés à Madagascar. Les expérimentations sont menées en laboratoire et régies par des normes bien définies.

## 2.2 Matériels et méthodes

### 2.2.1 Matériaux

Les matériaux utilisés pour la caractérisation sont la balle de riz (RH) et la paille de riz (RS), qui proviennent de Madagascar. Récoltés sur les hautes terres centrales de la capitale Antananarivo à 1270 *m* d'altitude avec un climat tropicale modéré, ces matériaux sont des résidus agricoles obtenus, après les opérations de battage et d'égrenage du riz pour les RS, et après décorticage des grains pour les RH. La figure 2.1 donne un aperçu des échantillons de RH et RS utilisés pour les essais en laboratoire.



FIGURE 2.1 – Résidus bruts de balle de riz (RH) et de paille de riz (RS)

### 2.2.2 Broyage

L'opération de broyage est essentielle afin de réduire la granulométrie des échantillons considérés pour en faciliter le traitement et la caractérisation. Le protocole de broyage utilisé suit la norme européenne NF EN ISO 14780 [78] correspondant aux biocombustibles solides. Un broyeur électrique à couteaux rotatifs de laboratoire est ainsi utilisé associé à un tamis muni d'un passant de 500  $\mu m$ .

### 2.2.3 Tamisage

Le tamisage est effectué juste après le broyage des échantillons et consiste à classer leur distribution granulométrique. Le protocole de tamisage suit la norme ISO 3310-1 [79]. Etant donné que les études de caractérisation, qui vont suivre, nécessitent une granulométrie inférieure à 250  $\mu m$ , les diamètres des tamis sont fixés à 100 et 250  $\mu m$ . Un oscillateur mécanique, avec une fréquence de vibration fixée à 70  $Hz$ , est utilisé pour permettre un meilleur tamisage des échantillons.

### 2.2.4 Densité

La densité est déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micrometric Accupyc 1330. Le principe est de mesurer le volume de l'échantillon d'étude en phase solide par la méthode de déplacement de gaz inerte, l'hélium ( $He$ ), et de diviser ce volume par le poids de l'échantillon. Cette méthode permet de déterminer la densité vraie ( $\rho_v$ ) de l'échantillon à partir de l'équation 2.1 :

$$\rho_v = \frac{m}{V - V_{He}} \quad (2.1)$$

Avec  $m$  étant la masse de l'échantillon d'étude,  $V$  et  $V_{He}$  respectivement le volume de l'échantillon et le volume poreux.

### 2.2.5 Humidité

La teneur en humidité dans les échantillons conditionne le besoin de séchage avant leur traitement thermique. En effet, un taux d'humidité élevé requiert au préalable un prétraitement par déshydratation de l'échantillon. Généralement, le taux d'humidité, recommandé pour un traitement thermique, doit être inférieur à 20 % [80]. Le protocole utilisé pour la détermination de la teneur en humidité suit la norme EN ISO 18134-3 [81].

Une étuve de séchage, une balance, des creusets en quartz avec leurs couvercles et un dessiccateur avec agent déshydratant (gel de Silice) sont utilisés pour la réalisation des essais. Le principe consiste à mesurer la perte de masse après séchage de 1  $g$  d'échantillon dans l'étuve à 105  $^{\circ}C$  durant 3  $h$  et de déterminer le pourcentage d'humidité ( $M_{ad}$ ) contenu dans cet échantillon, après refroidissement à température ambiante, suivant l'équation 2.2 :

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec  $m_1$  étant la masse du creuset vide,  $m_2$  et  $m_3$  représentent respectivement les masses du creuset avec l'échantillon avant et après le séchage. La détermination de la teneur en

humidité est réalisée en double pour s'assurer de la fiabilité des résultats.

### 2.2.6 Cendres

Les cendres sont essentiellement les résidus obtenus après calcination de l'échantillon étudié. Le protocole de détermination de la teneur en cendres suit la norme NF EN ISO 18122 [82]. L'appareillage utilisé comprend : un four à moufle HERAEUS, des nacelles, une microbalance, et un dessiccateur. Le principe de l'essai consiste à mesurer la masse des résidus obtenus après calcination dans l'air de 1 g d'échantillon dans le four à moufle, d'abord à 250 °C durant 50 min, puis la température est progressivement augmentée à 550 °C sur une période de 30 min, avant d'être maintenue pendant une durée de 120 min. Le taux de cendres ( $A_d$ ), exprimé en pourcentage massique sur produit sec, est déterminé par l'équation 2.3 :

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \quad (2.3)$$

Avec  $m_1$  étant la masse de la nacelle vide,  $m_2$  et  $m_3$  correspondent respectivement aux masses de la nacelle avec la prise d'essai avant calcination et avec les cendres après calcination.

### 2.2.7 Matières volatiles

Les matières volatiles constituent les composés organiques condensables et non condensables obtenus après pyrolyse de l'échantillon de biomasse. Le protocole utilisé pour déterminer la teneur en matières volatiles suit la norme NF EN ISO 18123 [83]. L'appareillage utilisé comprend : un four à moufle HERAEUS, des creusets avec leurs couvercles, une microbalance et un dessiccateur. Le principe de mesure consiste à déterminer la perte de masse après chauffage en l'absence d'air de 1 g d'échantillon à 900 °C pendant 7 min. La teneur en matières volatiles ( $V_d$ ), exprimée en pourcentage massique sur produit sec, est déterminée par l'équation 2.4 :

$$V_d = \left( \frac{100(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - M_{ad} \right) \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \quad (2.4)$$

Avec  $m_1$  étant la masse du creuset vide avec couvercle,  $m_2$  et  $m_3$  désignent respectivement les masses du creuset avec le couvercle et la prise d'essai avant et après chauffage dans le four. Les essais sont réalisés en double pour s'assurer de la fiabilité des résultats.

### 2.2.8 Matières inorganiques

Les matières inorganiques désignent les minéraux majeurs présents dans l'échantillon d'étude. Le protocole d'analyse des minéraux majeurs suit la norme NF EN ISO 16967 [84]. Dans le cadre de la présente étude, 8 éléments sont analysés : aluminium ( $Al$ ), calcium ( $Ca$ ), fer ( $Fe$ ), potassium ( $K$ ), magnésium ( $Mg$ ), sodium ( $Na$ ), phosphore ( $P$ ) et silicium ( $Si$ ). Le principe de l'essai consiste, dans un premier temps, à minéraliser 150 mg d'échantillon dans 0.5 ml d'acide fluorhydrique ( $HF$ ) à 48 %, 4 ml d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) à 69 % et 1.5 ml de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) à 30 %, pour un taux de cendres supérieur à 10 %, dans un flacon fermé, fixé dans un autoclave à fermeture hermétique et chauffé dans un four à bloc à 220 °C pendant 4 h. La solution, obtenue après digestion et refroidissement, est

ensuite transvasée dans une fiole jaugée et remplie à 50 *ml* avec de l'eau distillée, avant d'être analysée par spectroscopie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES), via l'appareil ICP-AES HORIMA Jobin-Yvon Ultima 2. Les résultats de concentration des minéraux sont exprimés en *mg/L*. La teneur en minéraux sur produit sec ( $w_i$ ), exprimée en *mg/kg* peut être calculée par l'équation 2.5 :

$$w_i = \frac{(c_i \times V)}{m} \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \quad (2.5)$$

Avec  $c_i$  étant la concentration d'élément dans la solution;  $V$  et  $m$  correspondent respectivement au volume contenant l'échantillon dilué et la masse de la prise d'essai.

### 2.2.9 Matières organiques

Les éléments organiques, tels que le carbone ( $C$ ), l'hydrogène ( $H$ ), l'azote ( $N$ ) et le soufre ( $S$ ), sont déterminées par la méthode d'analyse élémentaire CHNS via un analyseur Flash 2000 (ThermoFischerScientific). Le protocole utilisé suit la norme NF EN 16948 [85]. Le principe de la méthode consiste à réaliser une combustion dynamique « Flash » de l'échantillon par oxydation catalytique. Les gaz présents après la conversion catalytique sont le  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  et  $SO_2$  qui permettent de détecter respectivement les éléments  $C$ ,  $H$ ,  $N$  et  $S$ . Le taux d'oxygène ( $O$ ), en pourcentage massique sur produit sec, est déduit par différence suivant l'équation 2.6 :

$$O = 100 - (C + H + N + S + A_d) \quad (2.6)$$

Avec  $C$ ,  $H$ ,  $N$  et  $S$  désignent les pourcentages massiques correspondant aux éléments organiques et  $A_d$  le taux de cendres calculé à la section 2.2.6. Les ratios atomiques  $H/C$  et  $O/C$  sont déterminés par l'équation 2.7 :

$$X/C = \frac{X}{M_X} \left( \frac{C}{M_C} \right)^{-1} \quad (2.7)$$

Avec  $X$  et  $C$  étant respectivement les pourcentages massiques de l'élément considéré (hydrogène ou oxygène) et du carbone contenu dans la biomasse;  $M_X$  et  $M_C$ , leurs masses moléculaires respectives.

### 2.2.10 Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un combustible solide est défini comme étant l'enthalpie de réaction de combustion par unité de masse. Le protocole de détermination du pouvoir calorifique suit la norme NF EN ISO 18125 [86]. Le principe de la méthode consiste à soumettre à la combustion 1 g d'échantillon, sous forme de pastille, dans de l'oxygène à 25 °C sous une pression de 30 *bars* dans une bombe calorimétrique. Le résultat donne le pouvoir calorifique supérieur ( $HHV$ ) qui inclut la chaleur latente de vaporisation de l'eau. Pourtant, cette chaleur latente de vaporisation n'est pas prise en compte dans les gaz de combustion qui induit une valeur calorifique inférieure dite pouvoir calorifique inférieur ( $LHV$ ) du combustible. Le  $LHV$  du combustible est alors calculé en fonction de son  $HHV$  moins la

chaleur de vaporisation de l'eau, et exprimé par l'équation 2.8 :

$$LHV = HHV - 0.206 \times H \quad (2.8)$$

Avec  $H$  étant le pourcentage massique en hydrogène dans le combustible.

### 2.2.11 Traitement thermique

L'analyse thermique est essentielle pour déterminer le comportement de la décomposition thermique de l'échantillon en fonction de la température [87]. Pour la présente étude, la méthode utilisée est basée sur l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie à balayage différentiel (TG-DSC) et réalisé via l'appareil Setaram TG-DSC 111. Le principe du traitement thermique par la méthode TG-DSC consiste à déterminer la dégradation thermique de 10 mg d'échantillon suivant les conditions opératoires définies par la figure 2.2. La gamme de température considérée varie entre 30 et 800 °C. Un plateau isotherme de 10 min à 30 °C est d'abord effectué. Ensuite, l'échantillon est monté en température jusqu'à 800 °C en considérant une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Deux types d'atmosphère, air et azote ( $N_2$ ), sont considérées avec un débit fixe de 2 L.h<sup>-1</sup>. Des creusets en platine sont utilisés pour les essais en raison de leur très bonne résistance aux acides et ayant une température de fusion élevée (1768 °C).

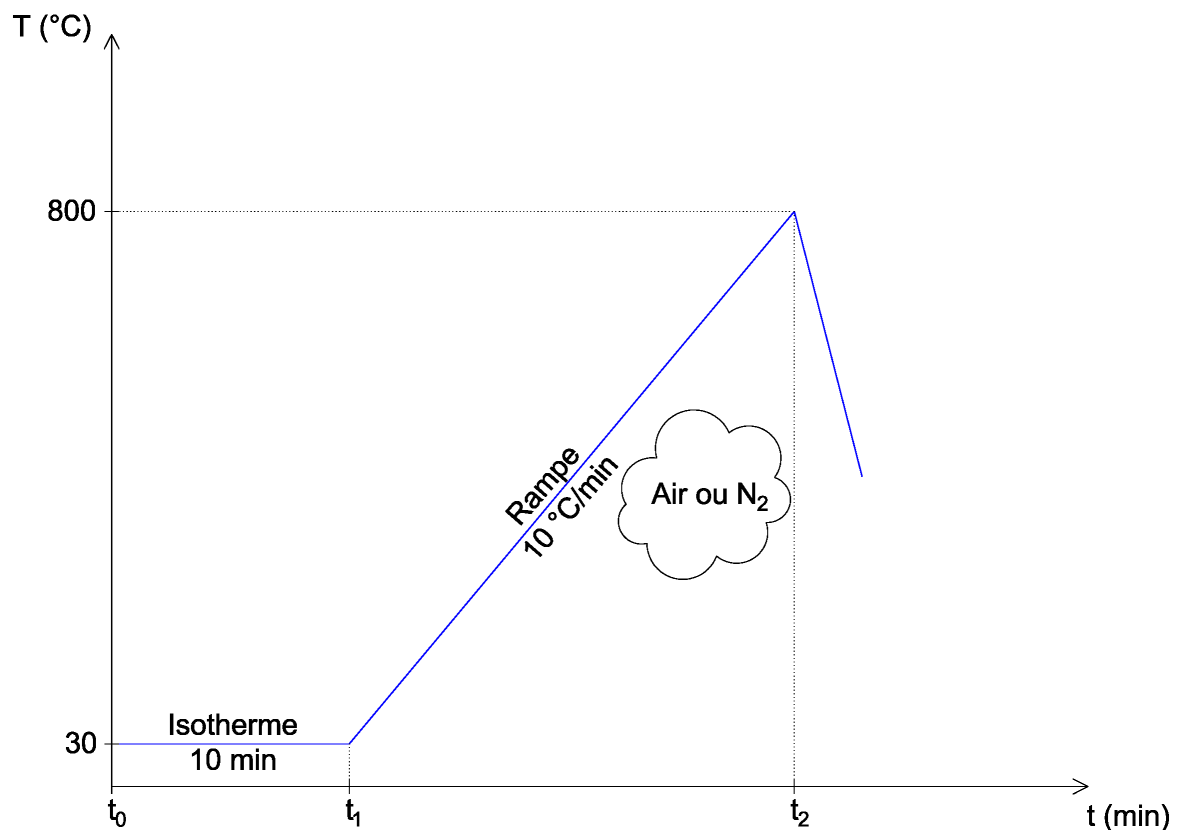


FIGURE 2.2 – Conditions opératoires pour l'analyse thermique



## 2.3 Résultats et discussion

### 2.3.1 Analyses élémentaires et immédiates

Le tableau 2.1 résume les résultats des analyses élémentaires et immédiates des deux biomasses, RH et RS, obtenus par les essais de caractérisation effectués en laboratoire et regroupant les compositions chimiques élémentaires (pourcentages massiques des éléments chimiques  $C$ ,  $H$ ,  $N$ ,  $S$  et  $O$ ) et les propriétés thermo-physiques (densité réelle, humidité, cendres, matières volatiles, taux de carbone fixe et pouvoir calorifique).

TABLEAU 2.1 – Propriétés physico-chimiques des deux types de résidus RH et RS

Propriétés	RH	RS
$C(\%)$	33.86	38.58
$H(\%)$	4.89	5.52
$N(\%)$	0.94	0.57
$S(\%)$	0	0
$O(\%)$	39.01	42.45
$\rho_v(g.cm^{-3})$	1.39	1.49
$M_{ad}(\%)$	8.11	7.71
$A_d(\%)$	21.30	12.89
$V_d(\%)$	63.69	70.36
$FC(\%)$	6.9	7.04
$LHV(MJ.kg^{-1})$	13.9	12.8

D'après le tableau 2.1, les densités réelles de RH et RS, mesurées en phase solide, sont respectivement de 1.39 et 1.49  $g.cm^{-3}$ . Ces densités sont en accord avec les résultats obtenus par Sand-Eun et Taik-Nam [88] avec la méthode pycnomètre à Hélium qui ont mesuré des densités entre 1.4 et 1.5  $g.cm^{-3}$ . Par ailleurs, des teneurs élevées en cendres ( $A_d > 10\%$ ) sont observées, notamment pour le RH (21.30 %) combinés à une faible teneur en carbone (33.86 % pour le RH et 38.58 % pour le RS). La présence de cette teneur élevée en cendres est liée à la quantité de matières inorganiques qui y sont présentes et des conditions de traitement (température, pression et atmosphère) [89].

En se référant aux résultats obtenus dans la littérature, les analyses élémentaires CHNS des biomasses étudiées sont en accord avec ceux obtenus par Biswas et al. [90] et Yoon et al. [91] sur des échantillons de résidus de biomasse, provenant respectivement de l'Inde et de Corée du Sud. Afin de comparer et classer les résidus RH et RS par rapport aux autres types de biomasse, suivant leurs compositions chimiques élémentaires, leurs ratios atomiques  $O/C$  et  $H/C$  ont été calculés en utilisant l'équation 2.7 et représentés dans le diagramme de Van Krevelen illustré par la figure 2.3.

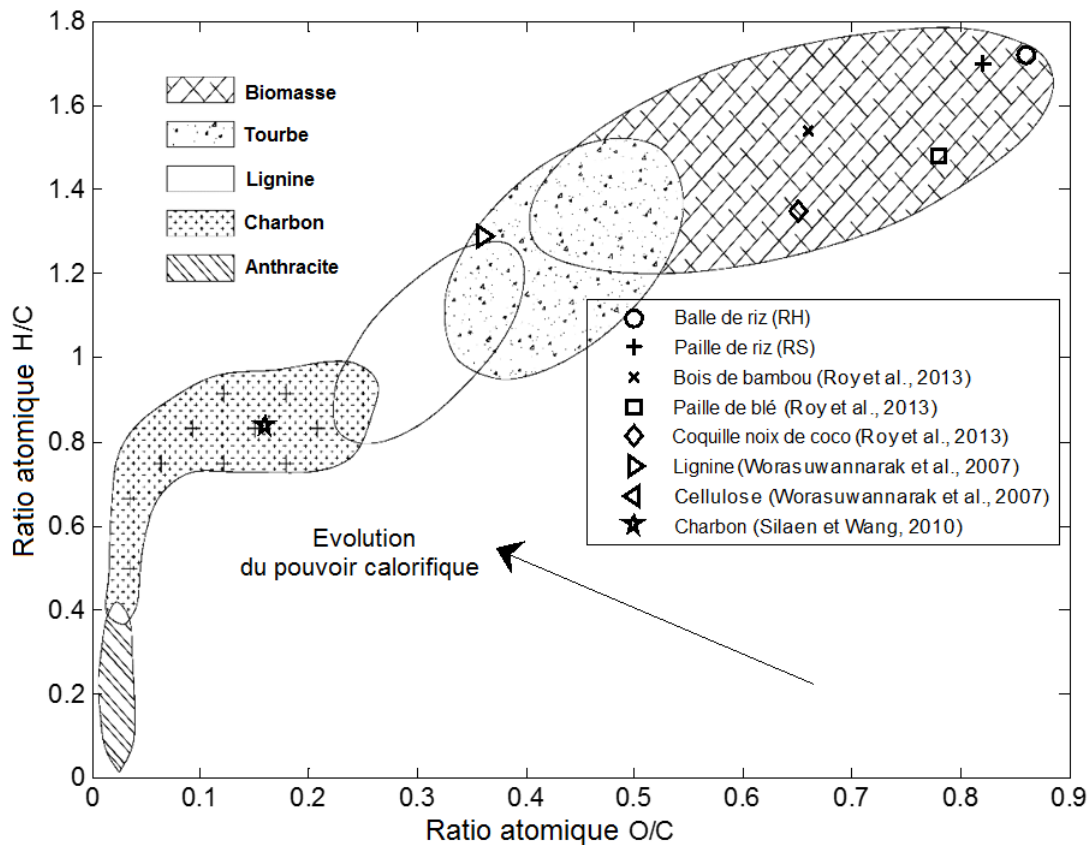


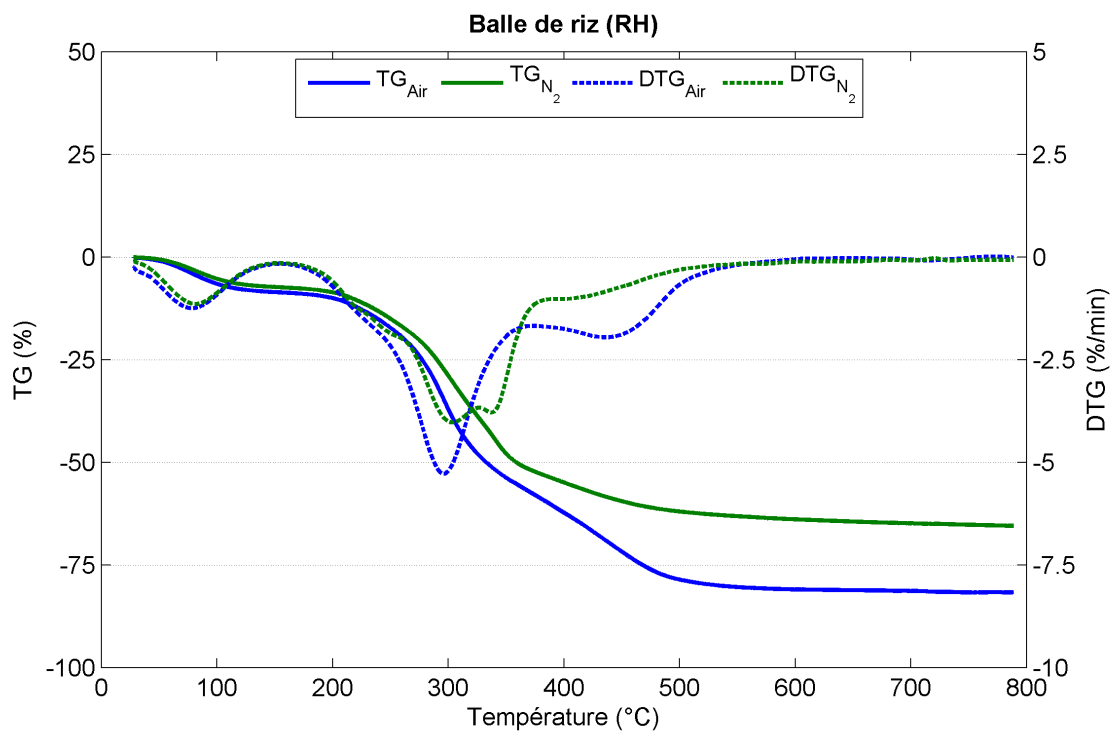
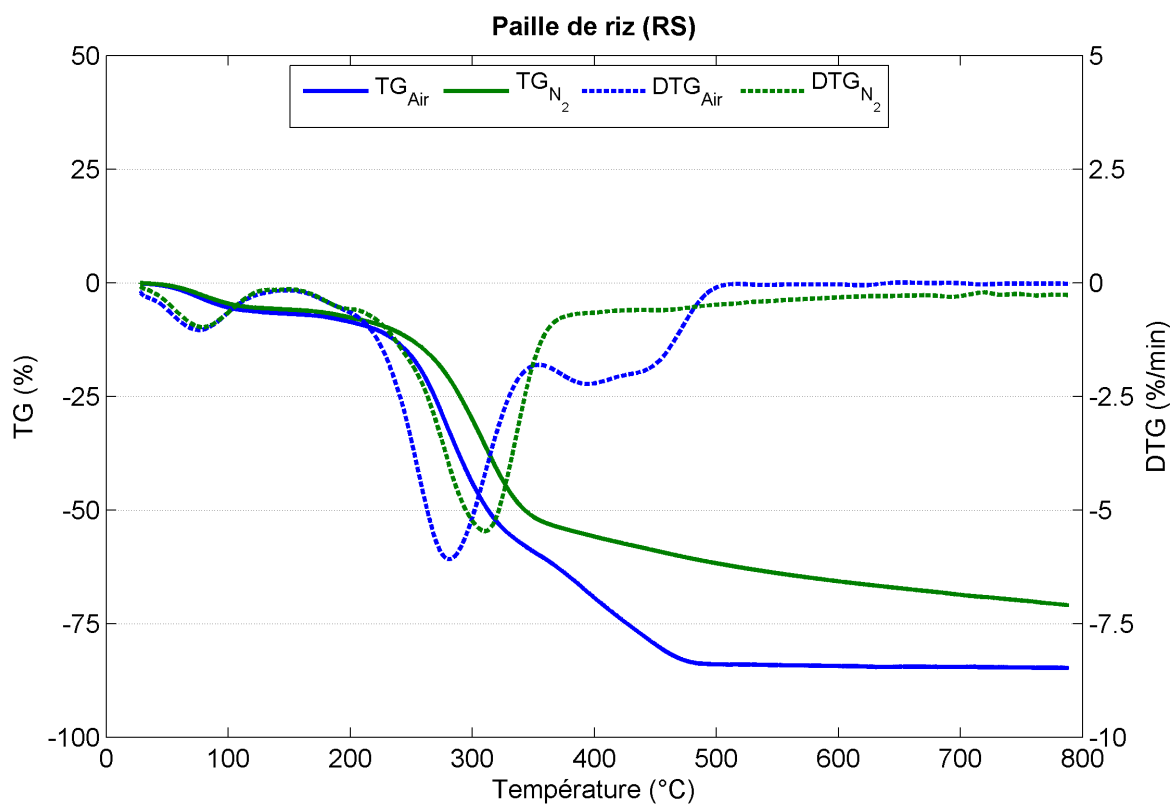
FIGURE 2.3 – Représentation des ratios atomiques  $H/C$  et  $O/C$  de RS et RH dans le diagramme de Van Krevelen

D'après la figure 2.3, les ratios atomiques  $H/C$  et  $O/C$  des résidus montrent que RH et RS font partie des biomasses ayant de faibles pouvoirs calorifiques. En effet, avec respectivement 13.9 et 12.8  $MJ.kg^{-1}$ , les LHV de RH et RS sont effectivement faibles comparés à d'autres types de résidus, qui ont généralement des LHV plus élevés tels que la paille de blé et la noix de coco (19.4  $MJ.kg^{-1}$ ) [92], ou le charbon (23.2  $MJ.kg^{-1}$ ) [93]. Les formules chimiques des résidus étudiés sont déterminées empiriquement et sont pratiquement identiques, respectivement  $C_{5.8}H_{10}O_5$  pour RH, et  $C_{5.9}H_{10}O_{4.8}$  pour RS, et sont généralisées par la formule chimique suivante :  $C_6H_{10}O_5$ .

### 2.3.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) ou de dégradation thermique des résidus est fondamentale pour analyser la perte de masse par décomposition de l'échantillon en fonction de la température. Les résultats des analyses TG présentent une meilleure reproductibilité avec une masse de prise d'essai plus grande (250 mg contre 10 mg initialement prévus dans les conditions opératoires).

Les figures 2.4 et 2.5 représentent les courbes TG-DTG, sous  $N_2$  et sous air, obtenues respectivement pour RH et RS. Ces courbes TG-DTG décrivent respectivement la décomposition thermique par la perte de masse des échantillons et les courbes des dérivées où la décomposition est maximale [94].

FIGURE 2.4 – Comparaison des courbes TG-DTG sous  $N_2$  et sous air de RHFIGURE 2.5 – Comparaison des courbes TG-DTG sous  $N_2$  et sous air de RS

D'après les figures 2.4 et 2.5, les pertes de masse de RH et RS sont plus élevées sous

air (80-85 %), que sous  $N_2$  (65-77 %). En effet, les pertes de masse sont plus rapides et plus importantes sous atmosphère oxydante par rapport à la pyrolyse sous atmosphère inerte.

Les courbes TG montrent deux pentes de perte de masse sous air et une seule pente sous  $N_2$ . Sous air pour RH de 150 à 370 °C et de 370 à 630 °C, avec des taux de pertes de masse respectives ( $\Delta m$ ) de 48.59 % et 23.94 %, et pour RS de 150 à 350 °C ( $\Delta m = 52.33$  %) et de 350 à 520 °C ( $\Delta m = 24.82$  %). Sous  $N_2$ , pour RH de 150 à 390 °C ( $\Delta m = 46.58$  %) et de 150 à 380 °C ( $\Delta m = 48.57$  %) pour RS. Pottmaier et al. [95] ont également obtenu les mêmes comportements de dégradation avec du pin, par combustion sous air et par pyrolyse sous  $N_2$ .

Ainsi, une tendance similaire de perte de masse est clairement observée pour les deux résidus durant la montée en température jusqu'à 150 °C. Le taux de perte de masse de RH sur cette plage de température est de 8.6 % sous air contre 7.3 % sous  $N_2$ , tandis que pour le RS, cette perte est de 6.9 % sous air et 5.9 % sous  $N_2$ . Cette perte de masse, en début de réaction, est expliquée par l'évaporation de l'humidité contenue dans les biomasses [94] avec des pics DTG maximales à 1.2  $\%.min^{-1}$  entre 81 et 83 °C sous air, et 1  $\%.min^{-1}$  entre 83 et 86 °C sous  $N_2$ .

Dans la littérature [15, 87, 94, 96], la dégradation thermique de la biomasse peut être expliquée par la décomposition de ses trois principaux composés organiques : l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. D'après Polat et al. [94], en plus d'une première zone d'évaporation de l'humidité, deux autres zones de volatilisation peuvent être observées sur les courbes DTG durant la pyrolyse. Une première zone de volatilisation principale dite « pyrolyse active » se produit entre 150 °C et 520 °C, où de larges quantités de volatiles sont libérées par décomposition, suivie d'une seconde zone de volatilisation ou « pyrolyse passive », moins importante, jusqu'à 750 °C. Les figures 2.4 et 2.5 montrent bien les deux zones de volatilisation. La zone de pyrolyse active est effectivement entre 150 et 550 °C. Les pics maximales DTG dans cette zone de volatilisation principale correspondent généralement à la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose [15, 87, 94]. L'hémicellulose et la cellulose ont des masses moléculaires plus légères par rapport à la lignine et se décomposent quasiment de manière simultanée. La décomposition de la lignine, de masse moléculaire plus élevée, riche en *methoxyl* - O -  $CH_3$  et formée de liaisons C - O - C et C = C [15], ne se termine que dans la dernière partie de la pyrolyse active. Comme la cellulose est complètement décomposée à 400 °C [15], la perte de masse entre 400 et 520 °C est due à la décomposition des autres composés organiques de la lignine tels que les aromatiques, combinées aux réactions simultanées entre le char produit et les gaz de pyrolyse. Ensuite, les variations de perte de masse diminuent et continuent dans la zone de pyrolyse passive avant que la masse ne se stabilise vers 700 °C. Cette dernière phase de décomposition est plus lente par rapport à la zone de volatilisation principale avec un faible DTG inférieur à 0.2  $\%.min^{-1}$ , étant donné que les composés organiques absorbés par les matières inorganiques contenus dans les biomasses se décomposent en dernier. En outre, la décomposition de RS se produit plutôt et plus vite par rapport au RH, avec des pics DTG à 280 °C (6  $\%.min^{-1}$ ) contre 300 °C (5.3  $\%.min^{-1}$ ) pour le RH. Des pics DTG maximales à 2  $\%.min^{-1}$  pour le RH et 2.2  $\%.min^{-1}$  pour le RS sont observés dans la dernière partie de la pyrolyse active, entre 360 et 520 °C. Sous air, les pics correspondent à la combustion du char sur cette plage de température.

### 2.3.3 Analyse des flux thermiques

D'après les résultats présentés dans les figures 2.6 et 2.7, pendant la phase de déshydratation jusqu'à 150 °C, les flux de chaleur, sous  $N_2$  et sous air, sont similaires avec des réactions strictement endothermiques, consommant de la chaleur pour pouvoir évaporer l'humidité contenue dans les biomasses. Par contre, en comparant les effets des deux atmosphères, les flux de chaleur sont très différents dans la zone de pyrolyse active (150-520 °C). En effet, les réactions de décomposition des deux biomasses sous air sont exothermiques sur cette plage de température étant donné l'atmosphère oxydante utilisé et les réactions de combustion engendrées. Par ailleurs, les flux de chaleur sous  $N_2$  sont plus complexes à décrire et correspondent à des réactions simultanées endo/exothermiques des produits de la zone de pyrolyse active (char et gaz de pyrolyse) qui réagissent entre eux en l'absence d'oxygène. Cette différence de flux de chaleur entre les deux atmosphères justifie la perte de masse importante et une décomposition plus rapide sous air que sous  $N_2$ .

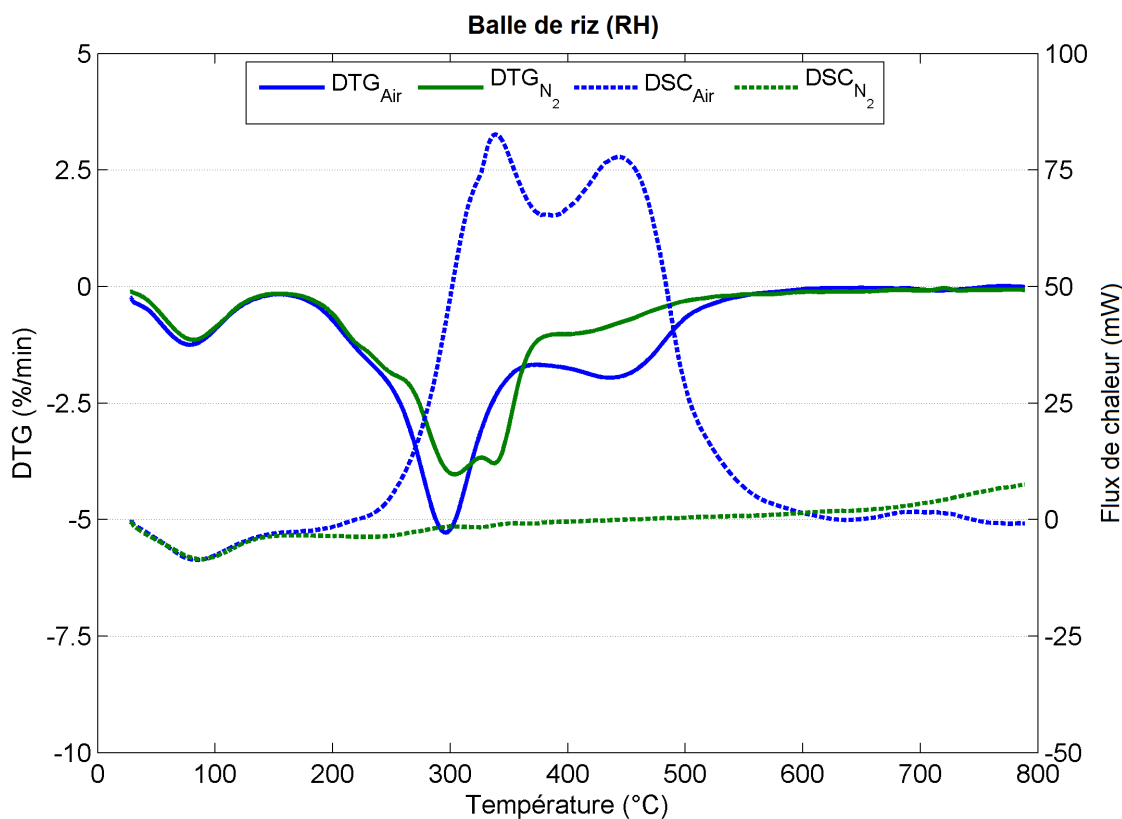


FIGURE 2.6 – Comparaison des courbes DTG-DSC sous  $N_2$  et sous air de RH

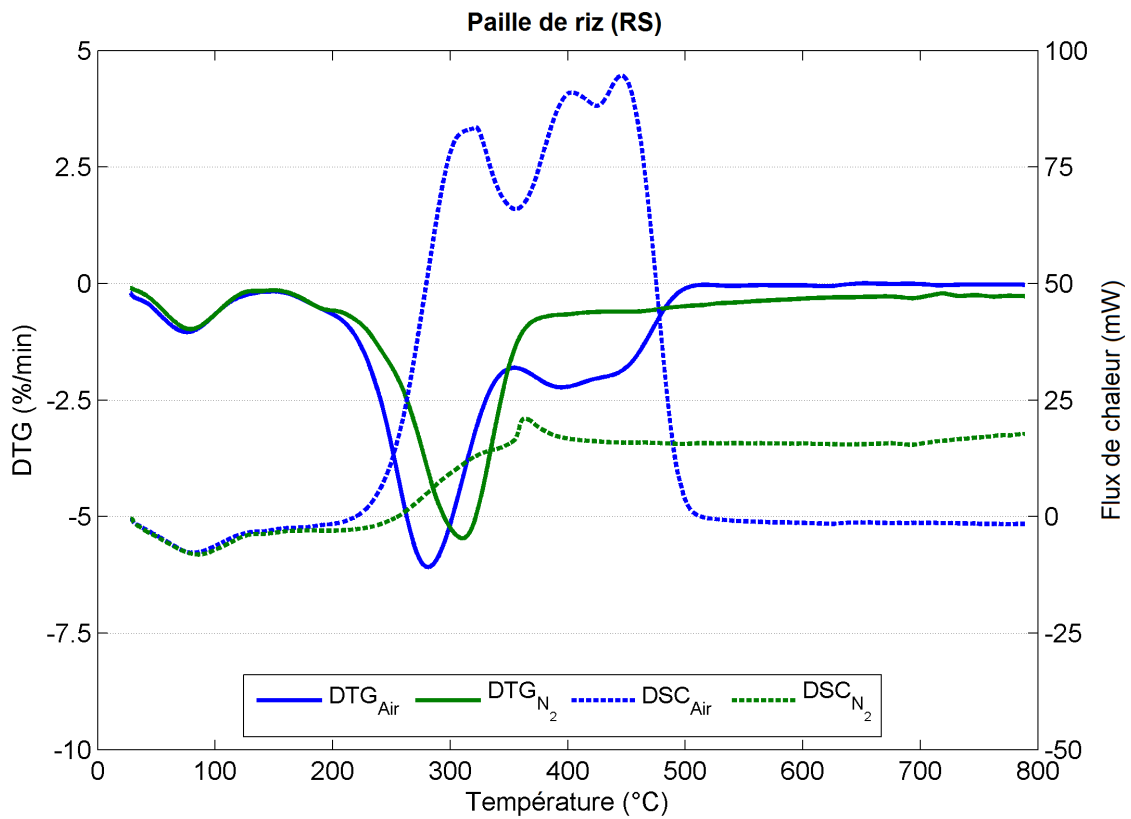


FIGURE 2.7 – Comparaison des courbes DTG-DSC sous  $N_2$  et sous air de RS

### 2.3.4 Analyse des matières inorganiques

L'analyse des matières inorganiques permet de déterminer la composition en minéraux dans les résidus. La présence d'éléments inorganiques est directement liée aux différents minéraux présents dans le sol et absorbés par les plantes au cours de leur croissance. Ces minéraux expliquent en grande partie les taux élevés de cendres dans les biomasses [9]. La figure 2.8 montre les compositions respectives en éléments inorganiques de RH et RS obtenues par analyse ICP. Le tableau 2.2 récapitule les pourcentages massiques des minéraux analysés pour les deux résidus.

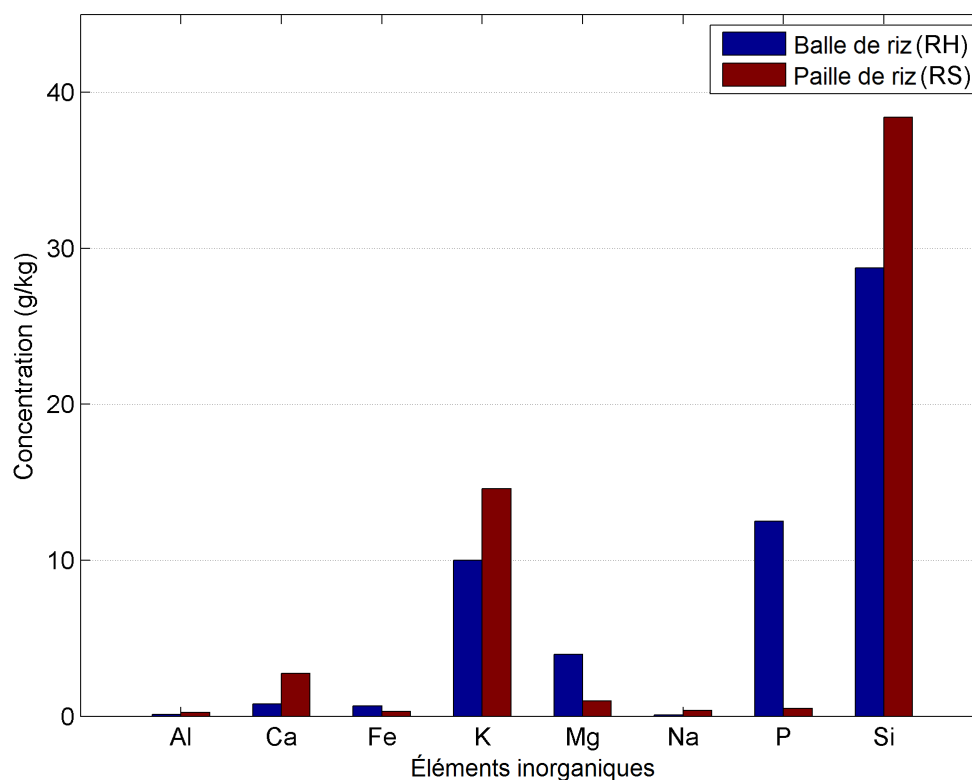


FIGURE 2.8 – Composition en éléments inorganiques majeurs dans les résidus RH et RS

TABLEAU 2.2 – Composition en pourcentage massique des éléments inorganiques dans les résidus de RH et RS

Pourcentage massique ( <i>wt%</i> )	RH	RS
<i>Al</i>	0.01	0.02
<i>Ca</i>	0.08	0.27
<i>Fe</i>	0.07	0.03
<i>K</i>	1.00	1.46
<i>Mg</i>	0.40	0.10
<i>Na</i>	0.01	0.04
<i>P</i>	1.25	0.05
<i>Si</i>	2.88	3.84
$\frac{(K+Ca+Mg)}{(Si+P)}$	0.36	0.47

D'après les résultats illustrés par la figure 2.8 et récapitulés en pourcentage massique dans le tableau 2.2, le silicium (*Si*), le potassium (*K*) et le phosphore (*P*) sont les éléments majeurs. L'aluminium (*Al*), le calcium (*Ca*), le fer (*Fe*), le magnésium (*Mg*) et le sodium (*Na*) sont des éléments mineurs avec des pourcentages massiques compris entre 0.1 et 1 %. Cependant, la concentration en *Si* est la plus élevée par rapport à celles des autres éléments inorganiques présents dans les deux résidus,  $28.75 \text{ g.kg}^{-1}$  pour RH et  $38.39 \text{ g.kg}^{-1}$  pour RS,

représentant respectivement 2.88 et 3.84 *wt%*.

Le *Si* est le second élément le plus abondant dans la croûte terrestre et se présente dans le sol sous forme d'acide orthosilicique ou acide silicique [97]. Sa présence en forte concentration dans les plantes dépend en grande partie de leur capacité d'accumulation du *Si*. Cette propriété est liée aux caractéristiques phylogénétiques du riz [97]. Certains auteurs ont défini cette capacité d'accumulation par le ratio  $Si/Ca$ , qui est le rapport entre les concentrations de *Si* et de *Ca* dans les biomasses. D'après les travaux de Ma et Takahashi [98], si la concentration de *Si* est supérieur à 1 % et le ratio  $Si/Ca$  supérieur à 1, la biomasse est un accumulateur de *Si*. A l'inverse, si la concentration de *Si* est inférieure à 0.5 % et le ratio  $Si/Ca$  inférieur à 0.5, la biomasse est considérée avoir un comportement de refus du *Si*. Les ratios  $Si/Ca$  des résidus RH et RS sont ainsi respectivement 36 et 14, indiquant une forte concentration en *Si* associée à une faible concentration en *Ca*, correspondant à une forte capacité d'accumulation du *Si* par la plante de riz et retrouvé dans les résidus étudiés.

Dans la littérature, plusieurs travaux [88, 99, 100] ont montré la présence de cette concentration élevée en *Si*, principalement localisée dans l'enveloppe externe du RH, sous forme amorphe hydratée [88]. La présence du *K* a une influence sur les caractéristiques de la pyrolyse du RH [101] et est connue pour être un catalyseur pour la gazéification de char [99]. Le ratio  $(K + Ca + Mg)/(Si + P)$  représente le rapport entre de la concentration des métaux alcalins (*K*) et alcalino-terreux (*Na* et *Mg*) susceptibles d'être des catalyseurs lors des réactions thermo-chimiques sur la concentration des non-métaux (*Si* et *P*), plus connus comme étant des éléments inhibiteurs. Les résultats montrent que ces derniers sont plus présents dans les deux résidus que les métaux alcalins et alcalino-terreux, et sont susceptibles d'avoir des effets d'inhibition durant les traitements thermiques.

## 2.4 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats de caractérisations physico-chimiques et thermiques des résidus de riz, RH et RS. Des analyses élémentaires et immédiates des biomasses ont été réalisées et ont montré que les résidus étudiés ont un faible pouvoir calorifique mais des teneurs élevées en cendres, liés à la présence d'éléments inorganiques.

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont montré le comportement de dégradation des deux types de résidus, sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) et oxydante (air). L'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie à balayage différentiel (TG-DSC) a permis de mettre en évidence les différentes phases de décomposition et l'influence de l'atmosphère utilisée. La décomposition sous air est principalement exothermique plus rapide et plus importante, par rapport à celle sous  $N_2$ , occasionnant des pertes de masse élevées (80-85 % contre 65-77 % sous  $N_2$ ) dues à la combustion du char.

L'analyse des éléments inorganiques par ICP ont par ailleurs montré que les éléments inorganiques majeurs (>1 %) présents dans les résidus sont composés de silicium (*Si*), potassium (*K*), phosphore (*P*), calcium (*Ca*) et magnésium (*Mg*). Néanmoins, le *Si* reste l'élément inorganique majoritaire dans RH et RS, de concentrations massiques respectives,



28.75 et 38.39  $g.kg^{-1}$  de résidu. Cette concentration élevée en *Si* est expliquée par les caractéristiques phylogénétiques de la plante de riz à accumuler du silicium et qui se retrouvent ensuite dans les résidus étudiés.

# Chapitre 3. Pyro-gazéification des résidus agricoles à échelle laboratoire

---

## Sommaire

---

<b>3.1 Introduction</b>	<b>44</b>
<b>3.2 Matériels et méthodes</b>	<b>44</b>
3.2.1 Objectifs et matériaux	44
3.2.2 Dispositif expérimental	44
3.2.3 Méthodes d'analyse	46
<b>3.3 Résultats et discussion</b>	<b>46</b>
3.3.1 Rendement en gaz, char et goudron	46
3.3.2 Composition du gaz	48
3.3.3 Composition du goudron	50
3.3.4 Composition du char	52
<b>3.4 Conclusion</b>	<b>56</b>

---

## 3.1 Introduction

La décomposition thermique de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine, permet de produire des gaz incondensables, respectivement du  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  et  $CH_4$ , qui sont produits généralement entre 200 et 600 °C [15]. Les propriétés et les possibles applications du biochar produit dépendent également des conditions opératoires utilisées tels que la température, la vitesse de chauffe qui influent sur la surface spécifique et la porosité du char [36]. En outre, le biochar est un composé organique récalcitrant particulièrement stable [102] obtenu à températures élevées sous atmosphère inerte, en absence ou à une très faible concentration d'oxygène. En raison de la variabilité des facteurs influençant les caractéristiques du résidu (types de sols, conditions climatiques et géographiques), les propriétés du biochar produit diffèrent d'une biomasse à une autre. Il est ainsi difficile d'établir une relation claire entre les propriétés physico-chimiques de la biomasse brute, du biochar et les applications possibles. Par ailleurs, la formation de goudrons, qui sont des produits condensables, dépend des conditions opératoires et du type d'atmosphère.

Ce chapitre détaille ainsi les tests de pyro-gazéification effectués sur les résidus RH et RS. Ainsi, un dispositif expérimental spécifique à échelle laboratoire a été mis en place afin de réaliser des tests sur réacteur.

## 3.2 Matériels et méthodes

### 3.2.1 Objectifs et matériaux

L'objectif des essais expérimentaux est d'étudier l'influence de trois principaux paramètres (température, atmosphère et type de biomasse) sur le rendement en syngaz, char et goudron par pyro-gazéification des résidus. Les matériaux utilisés sont des échantillons de résidus de RH et RS, préalablement broyés et tamisés suivant respectivement les normes NF EN ISO 14780 [78] et ISO 3310-1 [79].

### 3.2.2 Dispositif expérimental

Les tests sont réalisés sur un réacteur tubulaire horizontal Aubry, équipé d'un four électrique à température de consigne programmable. La figure 3.1 illustre le dispositif établi pour les tests de pyro-gazéification.

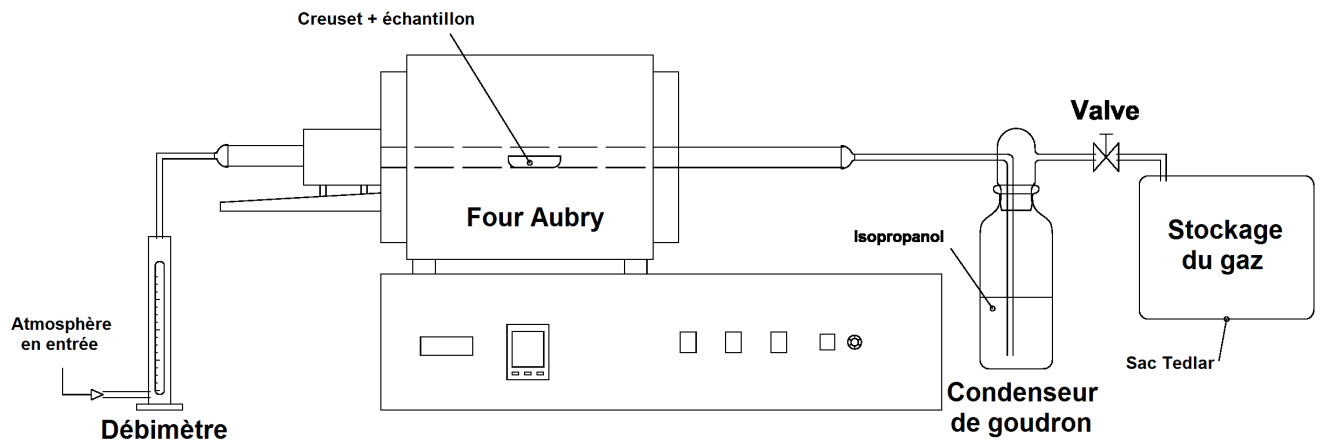


FIGURE 3.1 – Représentation schématique des tests de pyro-gazéification sur réacteur Aubry

La taille des échantillons utilisés pour les essais est fixée entre 250 et 500  $\mu m$ . Deux types d'atmosphère, sous  $N_2$  et sous air, sont utilisés. Sous air, trois niveaux de température à 700, 800 et 900  $^{\circ}C$  sont considérés tandis que sous  $N_2$ , les niveaux de température sont fixés à 500, 600 et 700  $^{\circ}C$ . Comme représentée par la figure 3.2, la vitesse de chauffe du réacteur est fixée à 20  $^{\circ}C.min^{-1}$  et suit une rampe jusqu'à la température de consigne. Ensuite, un plateau isotherme de 10 min est observé pour chaque essai. Le débit d'air ou d'azote est fixé à 50  $mL.min^{-1}$  et contrôlé par un débitmètre électrique. Les gaz incondensables produits ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  et  $CO_2$ ) sont recueillis dans un sac Tedlar de 5 L. Les goudrons sont condensés dans de l'isopropanol.

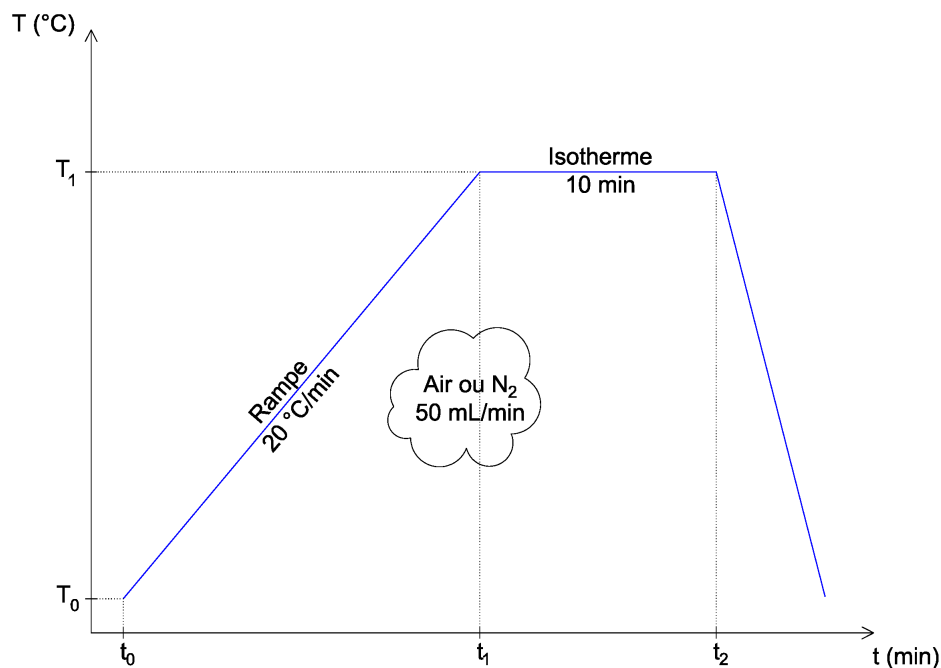


FIGURE 3.2 – Conditions opératoires des tests sur réacteur horizontal Aubry

### 3.2.3 Méthodes d'analyse

Les gaz sont analysés à l'aide d'un micro chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ -GC). Les goudrons recueillis sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse quadripôle (GC-MS). Le char est récupéré dans des flacons en polypropylène et analysé afin de déterminer les concentrations d'éléments organiques par la méthode d'analyse CHNS [85], et inorganiques par minéralisation et analyse ICP-AES [84], présents après pyro-gazéification des résidus. Le rendement en gaz ( $Y_{gas}$ ) peut être déterminé en fonction du volume de gaz produit et des fractions volumiques des espèces chimiques présentes dans le gaz [16], et exprimé par l'équation 3.1 :

$$Y_{gas} = \frac{\sum_i (\rho_i x_i) V_{gas}}{m_{ech}} \quad (3.1)$$

Avec  $V_{gas}$  étant le volume de gaz produit et  $m_{ech}$ , la masse de la prise d'essai;  $\rho_i$  et  $x_i$  représentant respectivement la densité et la fraction volumique de l'espèce  $i$  ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  et  $CO_2$ ). Le pouvoir calorifique inférieur du syngaz ( $LHV_{gas}$ ) est exprimé par l'équation 3.2 :

$$LHV_{gas} = \sum_i (\rho_i x_i LHV_i) \quad (3.2)$$

Avec  $LHV_i$  étant le pouvoir calorifique inférieur de l'espèce  $i$  ( $H_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$ ) exprimé en  $MJ.kg^{-1}$ .

## 3.3 Résultats et discussion

### 3.3.1 Rendement en gaz, char et goudron

Les figures 3.3.a, 3.3.b, 3.3.c et le tableau 3.1 représentent respectivement le rendement en gaz, char et goudron en fonction de la température et de l'atmosphère pour les 2 types de résidus.

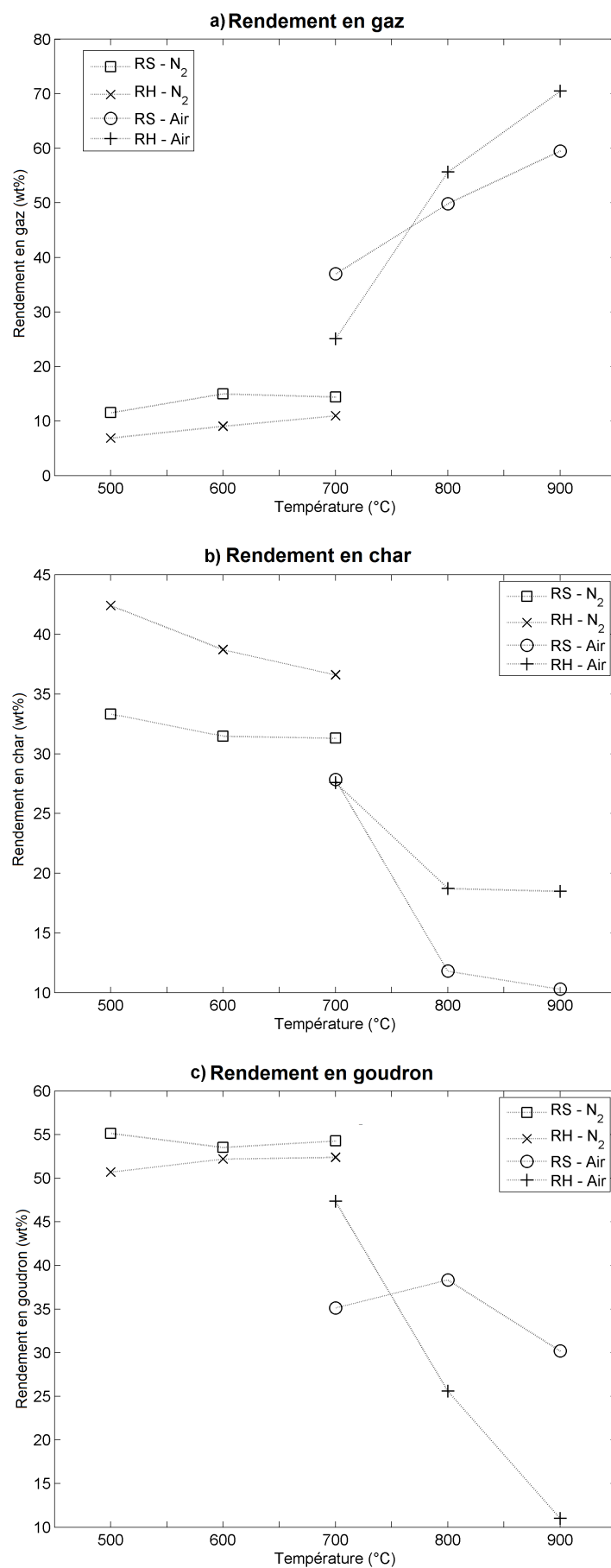


FIGURE 3.3 – Influence de la température et de l'atmosphère sur le rendement en gaz (a), char (b) et goudron (c)

D'après les résultats présentés dans le tableau 3.1, le rendement en gaz, illustré par la figure 3.3.a, augmente en fonction de la température de consigne à atteindre et de l'atmosphère. Par ailleurs, la production de gaz sous air est plus importante que sous  $N_2$ , variant respectivement entre 25.07 et 70.48 *wt%* pour RH, et entre 37.01 et 59.50 *wt%* pour RS; tandis que sous  $N_2$ , le rendement en gaz varie seulement entre 6.88 et 10.98 *wt%* pour RH, et entre 11.53 et 14.42 *wt%* pour RS. Ces résultats montrent l'influence des réactions de combustion sur la production de gaz, qui se produisent essentiellement sous atmosphère réactive avec de l'air, qu'inerte avec  $N_2$ .

D'après la figure 3.3.b, les réactions sous  $N_2$  décomposent essentiellement les résidus et génèrent du char dont la masse diminue en fonction de la température. D'après les résultats présentés dans le tableau 1, RH produit plus de char que RS après pyrolyse sous  $N_2$  (42.42 *wt%* contre 33.33 *wt%* à 500 °C). Sous air, la combustion du char est clairement observée. Les réactions de combustion sous atmosphère oxydante avec l'air génèrent de faibles quantités de char après réaction, respectivement entre 18.49 et 27.58 *wt%* pour RH, et entre 10.29 et 27.86 *wt%* pour RS.

Le rendement en goudron est déterminé par différence. Le taux de goudron est plus important sous  $N_2$  que sous air. En outre, la pyrolyse sous  $N_2$  génère un goudron qui représente plus de 50 *wt%* des produits après réaction. Par ailleurs, le taux de goudron sous air de RH diminue en fonction de la température. Cette diminution du rendement en goudron sous air est due à des réactions secondaires de craquage qui convertissent le goudron en gaz incondensables. D'où une nette augmentation du rendement en gaz à haute température sous air.

TABLEAU 3.1 – Rendement en gaz, char et goudron en fonction de l'atmosphère et de la température de conversion des résidus

Rendement ( <i>wt%</i> )	RH						RS					
	$N_2$			Air			$N_2$			Air		
	500	600	700	700	800	900	500	600	700	700	800	900
<b>Gaz</b>	6.88	9.07	10.98	25.07	55.65	70.48	11.53	14.98	14.42	37.01	49.86	59.50
<b>Char</b>	42.42	38.73	36.62	27.58	18.74	18.49	33.33	31.48	31.31	27.86	11.80	10.29
<b>Goudron</b>	50.70	52.20	52.40	47.34	25.61	11.03	55.14	53.54	54.27	35.14	38.34	30.20

### 3.3.2 Composition du gaz

Les figures 3.4.a, 3.4.b, 3.4.c et 3.4.d illustrent l'influence de la température et de l'atmosphère sur la production de  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  et  $CO_2$  respectivement.

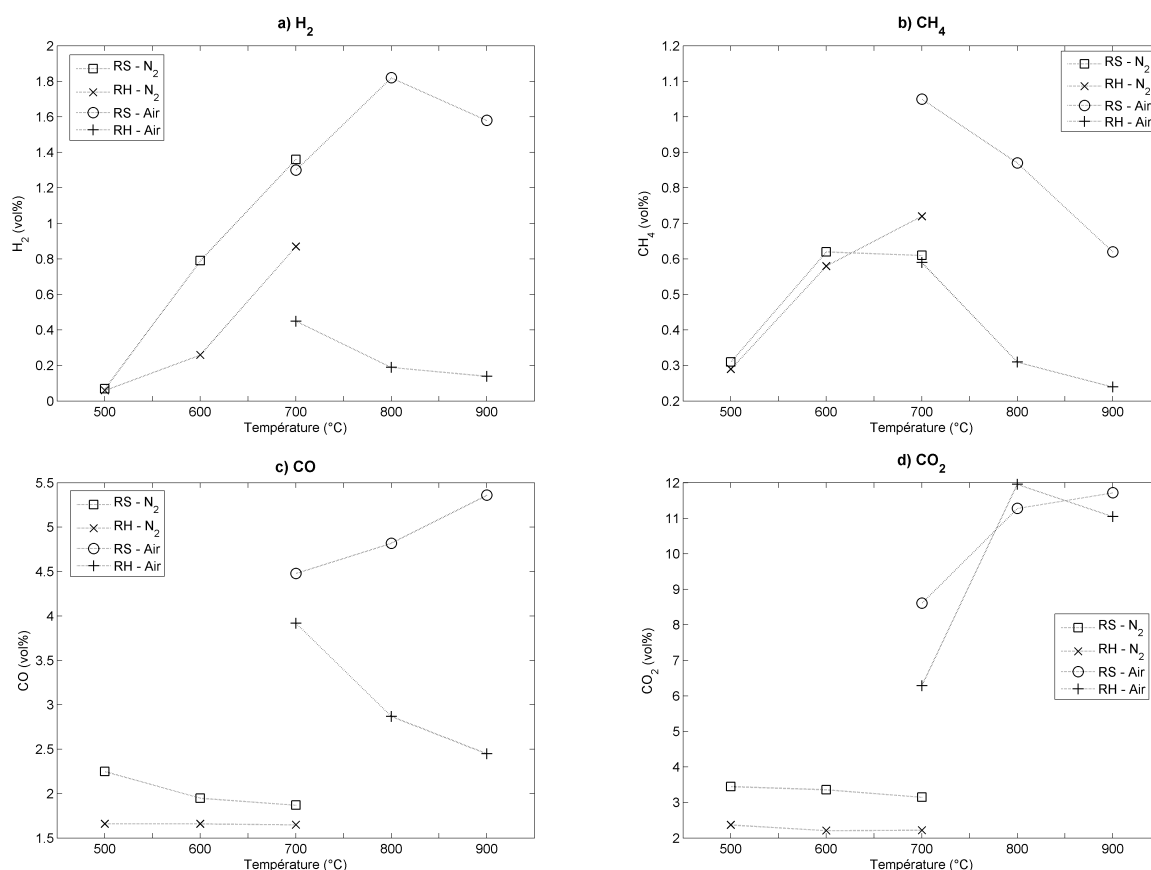


FIGURE 3.4 – Influence de la température et de l'atmosphère sur la composition de gaz ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  et  $CO_2$ )

TABLEAU 3.2 – Composition de gaz produit

Composition (vol%)	RH						RS					
	N <sub>2</sub>			Air			N <sub>2</sub>			Air		
	500	600	700	700	800	900	500	600	700	700	800	900
$H_2$	0.07	0.79	1.36	1.3	1.82	1.58	0.06	0.26	0.87	0.45	0.19	0.14
$CH_4$	0.31	0.62	0.61	1.05	0.87	0.62	0.29	0.58	0.72	0.59	0.31	0.24
$CO$	2.25	1.95	1.87	4.48	4.82	5.36	1.66	1.66	1.65	3.92	2.87	2.45
$CO_2$	3.45	3.36	3.15	8.61	11.28	11.72	2.37	2.21	2.22	6.29	11.96	11.05

Le tableau 3.2 récapitule la composition de gaz produit en fonction de la température et de l'atmosphère. D'après les résultats, illustrés par la figure 3.4.a, le taux de  $H_2$ , produit sous  $N_2$ , augmente en fonction de la température de 0.07 à 1.36 vol% pour RH, et de 0.06 à 0.87 vol% pour RS. Sous air, la production de  $H_2$  suit deux tendances différentes : elle augmente en fonction de la température pour RS et inversement elle diminue dans le cas du RH.

La production de  $CH_4$  augmente également sous  $N_2$  en fonction de la température, de 0.31 à 0.62 vol% pour RH et de 0.29 à 0.72 vol% pour RS, tandis que sous air, une diminution de la production de  $CH_4$  est observée, comme illustré par la figure 3.4.b. Pour



la production de  $CO$  et  $CO_2$ , respectivement représentées par les figures 3.4.c et 3.4.d, la pyrolyse sous  $N_2$  génère un taux de  $CO$  et  $CO_2$  quasi-constant en fonction de la température pour RH et RS. Par contre, le taux de  $CO$  et  $CO_2$  généré est plus important sous air que sous  $N_2$ , dû aux réactions de combustion qui génèrent plus de  $CO_2$  et qui diminue le pouvoir calorifique du gaz et ainsi sa propriété intrinsèque en tant que gaz combustible.

La figure 3.5 illustre la variation de la température et de l'atmosphère sur le pouvoir calorifique du gaz. Les résultats montrent une augmentation du  $LHV$  en fonction de la température sous  $N_2$ , avec des pouvoirs calorifiques maximaux de  $6.06 \text{ MJ.m}^{-3}$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  pour RS et tandis que  $5.80 \text{ MJ.m}^{-3}$  pour RH. Par ailleurs, le  $LHV$  a tendance à décroître sous air en fonction de la température notamment pour le RH, due notamment aux réactions de combustion et à la production de grande concentration de  $CO_2$  par rapport à la pyrolyse sous  $N_2$ .

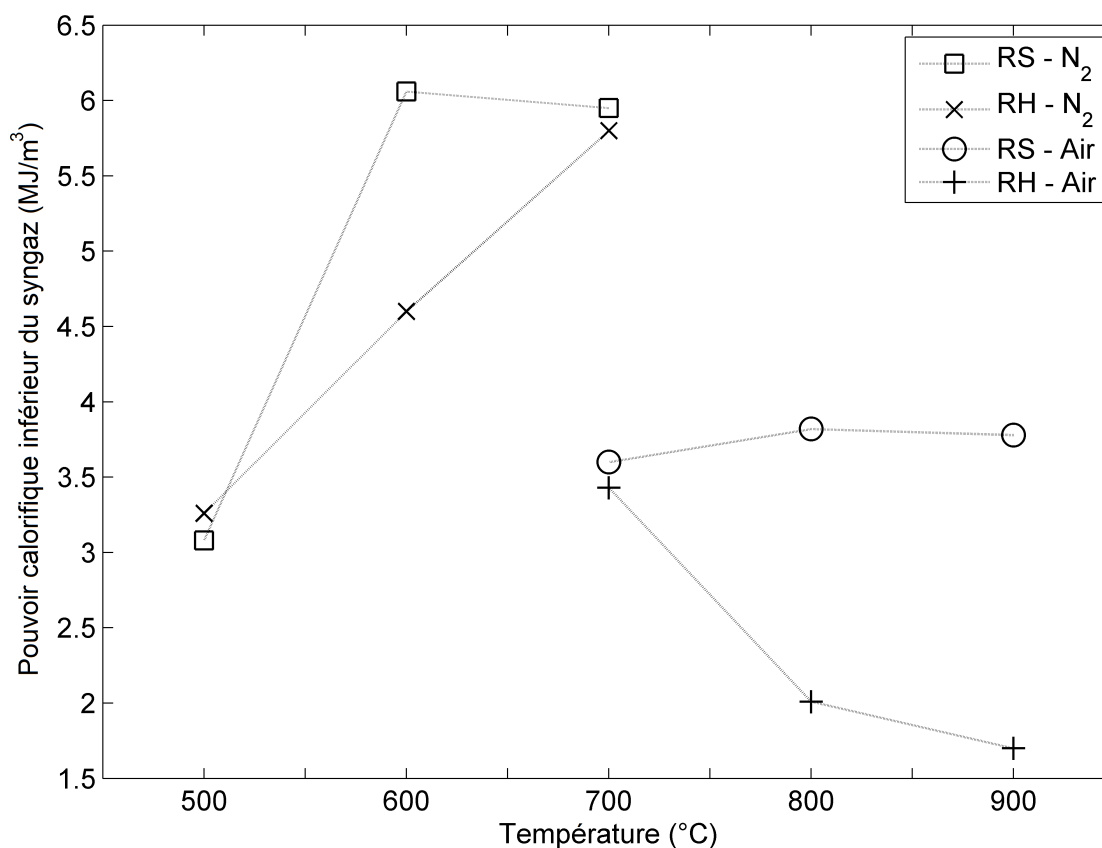


FIGURE 3.5 – Influence de la température et de l'atmosphère sur le pouvoir calorifique du gaz

### 3.3.3 Composition du goudron

La condensation du goudron produit par pyro-gazéification est faite dans une solution d'isopropanol. Ma et al. [103] ont défini deux types de goudron qui peuvent être récupérés et condensés durant la pyro-gazéification : du goudron léger hydrosoluble transparent de couleur marron, et du goudron lourd hydrophobique de couleur noire. Dans le cas du RH et

RS, et suivant la configuration du réacteur utilisé, seul du goudron léger a été obtenu. Les résultats des analyses GC-MS sont donnés dans le tableau 3.3 :

TABLEAU 3.3 – Groupes fonctionnels et composition du goudron

Groupes fonctionnels	Composés chimiques	RH				RS			
		N <sub>2</sub>		Air		N <sub>2</sub>		Air	
		600	700	700	900	600	700	700	900
Acides	Acetic acid	x	x	x	x	x	x	x	x
	Trifluoroacetic acid, n-tridecyl ester					x			
Aliphatiques	Propane, 2,2'-[ethylidenebis(oxy)]bis-					x			
	(Z)-5-Decene							x	
	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-							x	x
	5-Tetradecene, (E)-	x	x	x			x		x
	5-Octadecene, (E)-	x	x	x	x	x	x	x	
	7-Hexadecene, (Z)-				x			x	x
	5-Eicosene, (E)-				x				x
	Cyclopentane, 1-pentyl-2-propyl-	x	x	x			x		
	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-	x	x		x	x	x		
	Isopropyl acetate						x		
	Dibutyl phthalate	x							
	3-Methoxy-2,2-dimethyloxirane			x	x	x		x	x
Phénols	2-Propanol, 2-methyl-		x	x		x	x		x
	Phenol			x	x		x	x	x
	Phenol, 3-methyl-							x	x
	Mequinol							x	
	Phenol, 2-methoxy-							x	x
	Cyclobutanol								x
	Phenol, 2,6-dimethoxy-							x	x
	Phenol, 4-ethyl-								x
	n-Pentadecanol	x							
Cétones	2-Propanone, 1-hydroxy-			x	x		x		x
	4-Hydroxy-2-methylacetophenone							x	
Furanes	Furfural			x	x		x		x
	2-Furanmethanol			x	x		x	x	x

Groupes fonctionnels	Composés chimiques	RH				RS			
		$N_2$		Air		$N_2$		Air	
		600	700	700	900	600	700	700	900
	2(3H)-Furanone, dihydro-4-hydroxy-							x	
	Benzofuran, 2,3-dihydro-							x	
	Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-					x			

D'après les résultats des analyses GC-MS donnés dans le tableau 3.3, cinq grandes familles de composés organiques ont été principalement identifiées : acides, aliphatiques, phénols, cétones et furanes. Les résultats montrent que les aliphatiques et les phénoliques sont les familles les plus présentes avec différents types de composés.

### 3.3.4 Composition du char

Le tableau 3.4 récapitule la composition du char en éléments organiques  $C$ ,  $H$ ,  $N$  et  $S$  en fonction de la température de traitement et de l'atmosphère utilisé.

TABLEAU 3.4 – Composition en éléments organiques ( $CHNS$ ) du char en fonction de la température et de l'atmosphère

Pourcentage massique ( $wt\%$ )	RH					RS				
	Brut	$N_2$		Air		Brut	$N_2$		Air	
		500	700	700	900		500	700	700	900
$C$	33.86	57.71	57.79	19.14	3.47	38.58	43.48	43.96	14.94	0.39
$H$	4.89	1.79	1.12	0.79	0.15	5.52	2.14	0.97	0.30	0.01
$N$	0.94	0.63	0.64	0.38	0.30	0.57	1.04	0.73	0.44	0
$S$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

D'après les résultats obtenus (tableau 3.4), une augmentation du taux de  $C$  en fonction de la température est observée sous  $N_2$ , et inversement sous air, due à la combustion du char. Pour le taux de  $H$ , une diminution est également observée pour les deux atmosphères, diminuant ainsi le ratio  $H/C$  avec l'augmentation du taux de  $C$ . La diminution de ce ratio  $H/C$  indique une plus grande stabilité structurale du biochar généré, due notamment à l'augmentation des structures aromatiques pendant la carbonisation par rapport à la structure initiale des biomasses brutes [104]. La variation minime du ratio  $H/C$  du char à différentes températures de carbonisation indique des caractéristiques d'aromaticité homogènes. D'après Schimmelpfenning et Glaser [105], des ratios  $H/C$  et  $O/C$  respectivement inférieurs à 0.6 et 0.4 sont recommandés pour l'amendement des sols et la séquestration du carbone.

La figure 3.6 illustre l'influence de la température et de l'atmosphère sur la composition des éléments inorganiques dans le char.

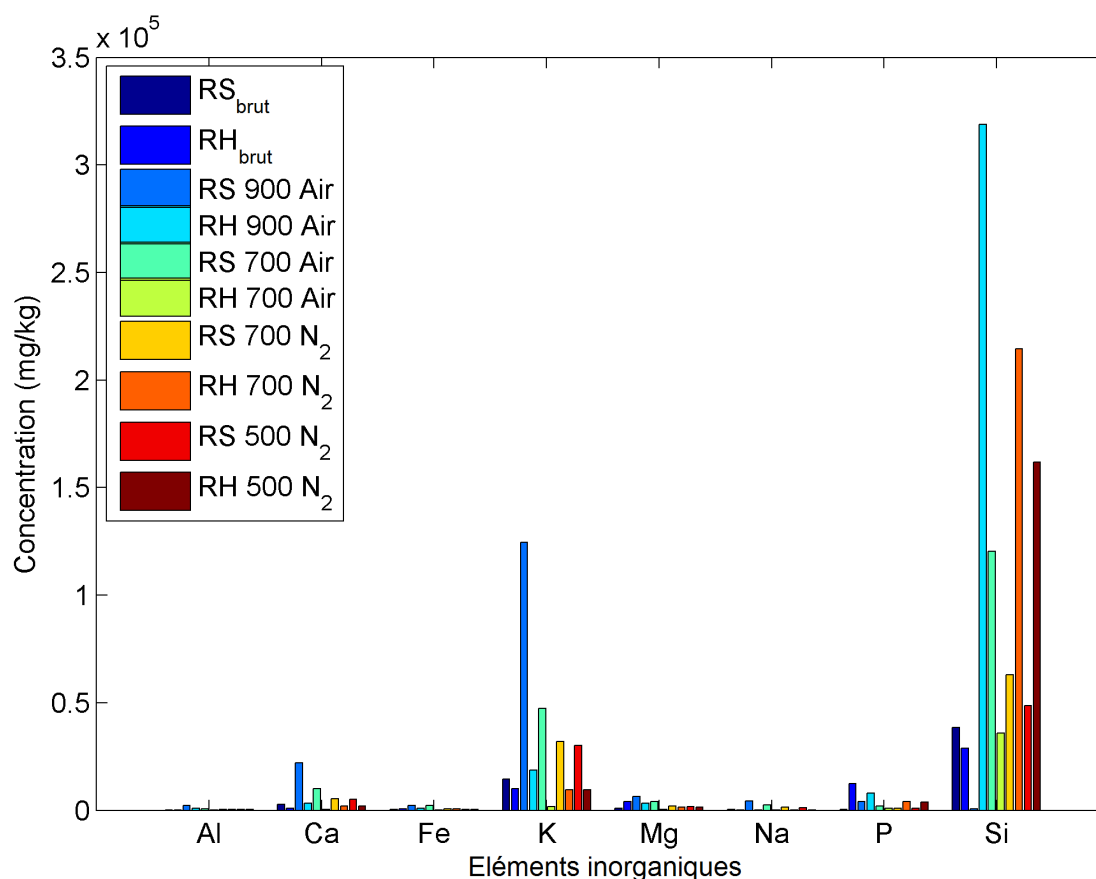


FIGURE 3.6 – Influence de la température et de l’atmosphère sur la composition en éléments inorganiques dans le char

TABLEAU 3.5 – Composition en éléments inorganiques du char en fonction de la température et de l’atmosphère

Pourcentage massique (wt%)	RH					RS				
	Brut	N <sub>2</sub>		Air		Brut	N <sub>2</sub>		Air	
		500	700	700	900		500	700	700	900
<i>Al</i>	0.01	0.04	0.05	0.01	0.08	0.02	0.04	0.04	0.07	0.21
<i>Ca</i>	0.08	0.19	0.21	0.04	0.33	0.27	0.50	0.55	1.01	2.21
<i>Fe</i>	0.07	0.05	0.05	0.01	0.10	0.03	0.05	0.06	0.22	0.22
<i>K</i>	1.00	0.94	0.94	0.17	1.85	1.46	3.01	3.20	4.74	12.45
<i>Mg</i>	0.40	0.15	0.15	0.03	0.33	0.10	0.16	0.21	0.40	0.20
<i>Na</i>	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.04	0.13	0.14	0.23	0.44
<i>P</i>	1.25	0.38	0.41	0.08	0.80	0.05	0.09	0.10	0.20	0.42
<i>Si</i>	2.88	16.19	21.44	3.60	31.88	3.84	4.87	6.31	12.03	0.07

D’après les résultats présentés dans le tableau 3.5 et illustrés par la figure 3.6, les éléments inorganiques majeurs (> 1 %) présents après traitement thermique sont principalement le

silicium (*Si*) et le potassium (*K*). Suivent ensuite le phosphore (*P*), le calcium (*Ca*) et le magnésium (*Mg*) qui se présentent comme étant plus des éléments mineurs (0.1-1 %). L'aluminium (*Al*), le fer (*Fe*) et le sodium (*Na*) sont plus présents à l'état de trace (< 0.1 %) après conversion.

En s'intéressant à l'influence de la température et de l'atmosphère sur la composition en élément inorganiques, une augmentation significative de la concentration de composés à base de *Si* dans le char du RH est observée en fonction de la température, passant de 162 à 214  $g.kg^{-1}$  sous  $N_2$ , et de 36 à 319  $g.kg^{-1}$  sous air, comme illustrée par la figure 3.7.a. Cette forte concentration de *Si* retrouvée dans le char et son augmentation en fonction de la température sont le résultat des liaisons du *Si* avec d'autres éléments chimiques pour former des composés à base de silicium. Pour le biochar du RS, la concentration en *Si* augmente également en fonction de la température, mais avec des concentrations moins importantes par rapport au RH (concentration maximale inférieure à 120  $g.kg^{-1}$ ) comme illustrée par la figure 3.7.b. En outre, la concentration de *K* est importante dans le biochar de RS, ce qui implique également la possibilité de liaison du *K* avec d'autres éléments chimiques, pour former des composés à base de potassium.

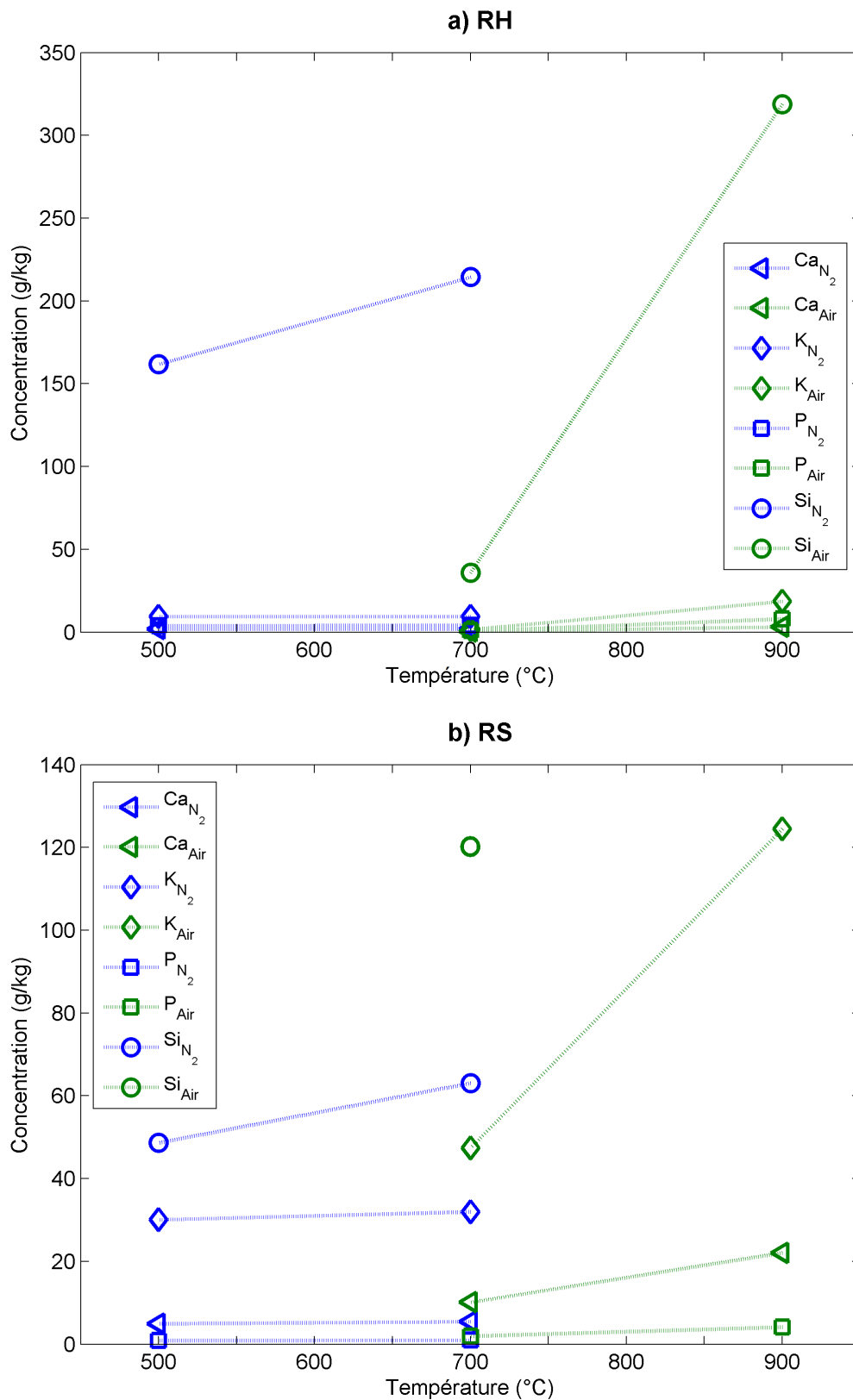


FIGURE 3.7 – Influence de la température et de l’atmosphère sur la composition en éléments inorganiques *Si*, *K*, *P* et *Ca* dans le char

### 3.4 Conclusion

Ce chapitre traite les différents tests de pyro-gazéification des résidus RH et RS, effectués à échelle laboratoire. Afin d'analyser le rendement et la composition de gaz, de goudron et de char après pyro-gazéification, les tests ont été réalisés sur un réacteur tubulaire horizontal Aubry. Les influences de la température, l'atmosphère et le type de biomasse sur le rendement et la composition de gaz, goudron et char sont principalement discutées et analysées. Les analyses ont été réalisées sur des appareillages spécifiques :  $\mu$ -GS pour le gaz, GC-MS pour le goudron, CHNS et ICP-AES pour le char.

Les résultats obtenus montrent que, entre 35 et 39 % de l'énergie contenue dans les résidus RH et RS peut être récupérée sous forme de gaz. Le rendement en gaz est influencé par la température, mais également par le type d'atmosphère utilisé. Ainsi, l'atmosphère réactive avec de l'air entraîne la combustion du char. Les familles de composés organiques présents dans le goudron sont constituées essentiellement d'acides, de composés aliphatiques et phénoliques, de cétones et de furanes. L'analyse des éléments inorganiques dans le char a montré la présence de forte concentration de silicium après traitement thermique, notamment dans le char de RH, avec des concentrations maximales de  $214 \text{ g.kg}^{-1}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  sous  $N_2$ , et de  $319 \text{ g.kg}^{-1}$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air. Ces résultats montrent la présence de fortes concentrations d'éléments inorganiques, notamment de composés à base de silicium, dans le char après pyro-gazéification. Des analyses prospectives de valorisation des minéraux sont ainsi discutées au chapitre 4.

# Chapitre 4. Analyses prospectives de valorisation des biochars

---

## Sommaire

---

<b>4.1 Introduction</b>	<b>58</b>
<b>4.2 Matériels et méthodes</b>	<b>59</b>
4.2.1 Objectifs et matériaux	59
4.2.2 Méthodes d'analyse	59
<b>4.3 Résultats et discussion</b>	<b>60</b>
4.3.1 Structure des biochars	60
4.3.2 Surface spécifique et porosité	63
4.3.3 Perspectives de valorisation	64
<b>4.4 Conclusion</b>	<b>67</b>

---



## 4.1 Introduction

Les minéraux restent généralement dans le char et/ou les cendres produits après traitement thermique de la biomasse et représentent moins de 1 % en pourcentage massique. Dans le cas du RH et RS, les espèces minérales, qui y sont présentes, sont constitués principalement du silicium (*Si*), potassium (*K*), calcium (*Ca*) et phosphore (*P*) [36]. Néanmoins, le principal minéral, présent dans les cendres de ces types de résidus, reste le Si [106] qui est lié à la caractéristique phylogénétique de la plante de riz à accumuler du Si [97] et tient une place prépondérante dans la résistance de la plante face aux différentes contraintes liées aux facteurs biotiques et abiotiques [27].

Le *Si* peut se présenter sous trois structures chimiques différentes en fonction des conditions de traitement thermique des biomasses : amorphe, semi-cristalline et cristalline [27, 107]. La silice amorphe peut être obtenue à une température inférieure à 700 °C, et présentant une surface spécifique élevée alors que la silice cristalline peut être produit à partir de 800 °C [71]. Différentes applications sont possibles avec ces deux types de structure de la silice. Néanmoins, la silice cristalline est potentiellement cancérigène en cas d'exposition prolongée pouvant entraîner la silicose [27]. A cause de son affinité avec l'oxygène, le silicium se présente généralement sous forme oxydée (dioxyde de silicium,  $SiO_2$ ) ou de silicate en se combinant avec d'autres métaux [98]. D'après la littérature, la présence de  $SiO_2$  est très caractéristique des cendres de RH. Vassilev et al. [9] ont montré que de hautes teneurs en  $SiO_2$ , pure et amorphe, du point de vue de la structure chimique, sont principalement présentes dans les cendres de RH et RS, avec des taux respectifs de 94 % et de 57 %. Sidheswaran et Bhat [108] ont d'ailleurs étudié le traitement thermo-chimique du RH par chauffage avec de l'air et prétraitement avec de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), et ont obtenu de la silice pure et amorphe. Par ailleurs, Umamaheswaran et Batra [109] ont fait des analyses de cendres de RH, par fluorescence des rayons X (XRF) et diffraction des rayons X (XRD), et ont montré la présence de cette teneur élevée en Si mais également d'une phase cristalline présente sous forme de quartz et de cristobalite variant en fonction de la température.

Plusieurs applications sont possibles pour la valorisation des minéraux dans les cendres. Cette teneur élevée en Si peut être utilisée notamment dans la production de céramiques, tandis que la présence de forte concentration en K et P est recommandée pour l'amendement des sols. D'après Pode [27], du biochar peut être obtenu par pyrolyse des résidus du riz entre 500 et 700 °C, et peut être utilisé comme fertilisant avec la présence de teneur élevée en acide silicique amorphe ( $H_4SiO_4$ ), pouvant améliorer le pH et maintenir les nutriments dans le sol. Wu et al. [110] ont étudié l'effet de la température et du temps de résidence sur les propriétés du biochar de RS obtenu par pyrolyse entre 300 et 700 °C, ainsi que l'extraction de cations ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) et du phosphore qui y sont présents. Ils ont ainsi utilisé plusieurs méthodes de caractérisation des biochars : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie à résonance magnétique (NMR) et XRD, et ont observé un *pH* et une alcalinité élevée des biochars, avec de grandes teneurs en nutriments, combinés à une capacité d'échange cationique élevée. Ces caractéristiques de biochar peuvent ainsi neutraliser l'acidité du sol, améliorer son pH en retenant les nutriments les plus importants.

D'autres voies de valorisation des minéraux dans des matériaux, notamment à base de  $Si$ , sont largement discutées dans la littérature. Sun et Gong [106] ont montré des possibles applications comme matériau semi-conducteur pour les cellules photovoltaïques, notamment avec du carbure de silicium ( $SiC$ ), mais requiert des températures de conversion élevées de l'ordre de 1550-1600 °C et des techniques d'extraction spécifiques afin d'atteindre le degré de pureté souhaité. Une autre application du  $SiC$  est également avancée comme matériau abrasif, avec un degré de pureté moindre par rapport aux cellules photovoltaïques.

Ainsi, des analyses sur les biochars de pyro-gazéification de RH et RS ont été réalisées dans l'optique de déterminer leurs propriétés et les principales voies de valorisation et applications possibles.

## 4.2 Matériels et méthodes

### 4.2.1 Objectifs et matériaux

Les analyses réalisées ont pour principal objectif d'analyser et de comparer la structure physique et chimique des biomasses brutes et du biochar de pyro-gazéification. Par conséquent, les matériaux utilisés sont les résidus bruts de RH et RS, et leurs biochars obtenus après traitement sous  $N_2$  à 500, 600 et 700 °C, et sous air à 700, 800 et 900 °C.

### 4.2.2 Méthodes d'analyse

Des analyses par diffractométrie de rayons X (XRD) sont réalisées pour déterminer la structure chimique des échantillons. L'appareillage utilisé est un diffractomètre Phillips de PANalytical, modèle X'pert Pro MPD. Les pics de diffraction sont enregistrés sur une gamme de 10 à 70 ° en  $2\theta$  ( $2\theta$  étant l'angle de déviation du faisceau). Les bases de données sources, disponibles en ligne, JCPDS et COD, sont utilisées pour l'identification des phases.

Des analyses sur l'évolution de la surface spécifique et de la porosité des biochars sont également réalisées. L'appareil volumétrique de type Micromeritics 3Flex est utilisé pour mesurer le volume de gaz ( $N_2$ ) adsorbé à la surface des échantillons, dont les conditions de dégazage sont données dans le tableau 1. Une courbe d'isotherme complète d'adsorption et de désorption est ensuite tracée. La surface spécifique ( $A_{BET}$ ), exprimée en  $m^2.g^{-1}$ , est déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) [107], dérivée de l'équation 4.1 et calculée par l'équation 4.2 :

$$\frac{P_i/P_0}{\alpha_i(P_i/P_0)} = \frac{1}{\alpha_m c} \left( \frac{P_i(c-1)}{P_0} + 1 \right) \quad (4.1)$$

$$A_{BET} = \alpha_m N_A \omega \quad (4.2)$$

Avec  $P_i/P_0$  étant la pression relative de l'échantillon, avec  $P_i$ , la pression de l'échantillon et  $P_0$ , la pression de saturation;  $\alpha_m$  et  $c$  représentent respectivement la capacité de monocouche et la constante BET relative à l'enthalpie d'adsorption de l'azote;  $N_A$  et  $\omega$  désignant respectivement le nombre d'Avogadro et l'aire de la section transversale d'une molécule d'azote adsorbé ( $0.1627 \text{ nm}^2$ ).

Les volumes ( $V_p$ ) et les diamètres ( $d_p$ ) des pores sont calculés par le modèle Density Functional Theory (DFT), en prenant en compte un modèle de pores sous forme de fente. Les volumes ( $V_{\mu,p}$ ) et les surfaces ( $A_{\mu,p}$ ) des micropores sont déterminés par la méthode t-plot. Les conditions de dégazage sont données dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Conditions de dégazage des échantillons avec de l'azote

Phase	Température ( $^{\circ}C$ )	Vitesse de chauffe ( $^{\circ}C.min^{-1}$ )	Durée ( $h$ )
1	90	-	1
2	150	5	10

## 4.3 Résultats et discussion

### 4.3.1 Structure des biochars

Les figures 4.1.a et 4.1.b représentent les profils XRD, respectivement sous  $N_2$  et sous air, du RH brut et du biochar généré après conversion à différents niveaux de température. La figure 4.1.a montre la présence d'une structure amorphe à base de silicium ( $SiO_2$ ) avec un large pic centré à  $2\theta = 21.7821^{\circ}$  pour le RH brut. Genieva et al. [107] ont également retrouvée cette phase amorphe avant et après décomposition thermique sous  $N_2$  et sous air, avec un large pic centré à environ  $2\theta = 22.5^{\circ}$ . Aucun pic, décrivant la présence de phase cristalline, n'est détecté sur ce large pic après pyrolyse sous  $N_2$ . La phase amorphe décroît ensuite en fonction de la température et d'autres composés à base de potassium tels que du bicarbonate de potassium ( $KHCO_3$ ) et de la tridymite sous forme cristalline, mais en faible proportion.

D'après les résultats illustrés par la figure 4.1.b, la combustion sous air montre, par ailleurs, la présence de pics décrivant des phases cristallines du  $SiO_2$ , sous forme de cristobalite principalement à  $900^{\circ}C$  avec un pic maximal repéré à  $2\theta = 21.7321^{\circ}$ , ainsi que d'autres pics secondaires attribués à des graphites à  $2\theta = 27.8821^{\circ}$  et  $28.5321^{\circ}$ . Les phases cristallines du  $SiO_2$  sont également retrouvées sous forme de quartz, à  $2\theta = 34.2321^{\circ}$  et  $35.8821^{\circ}$ , principalement à  $800$  et  $900^{\circ}C$ . Des composés à base de potassium sont également présents dans le char sous forme de pyrophosphate de potassium ( $K_2CaP_2O_7$ ) à  $2\theta = 29.6821^{\circ}$  et  $31.4821^{\circ}$ . Les figures 4.2.a et 4.2.b représentent les profils XRD, respectivement sous  $N_2$  et sous air, du RS brut et du char produit à différents niveaux de température.

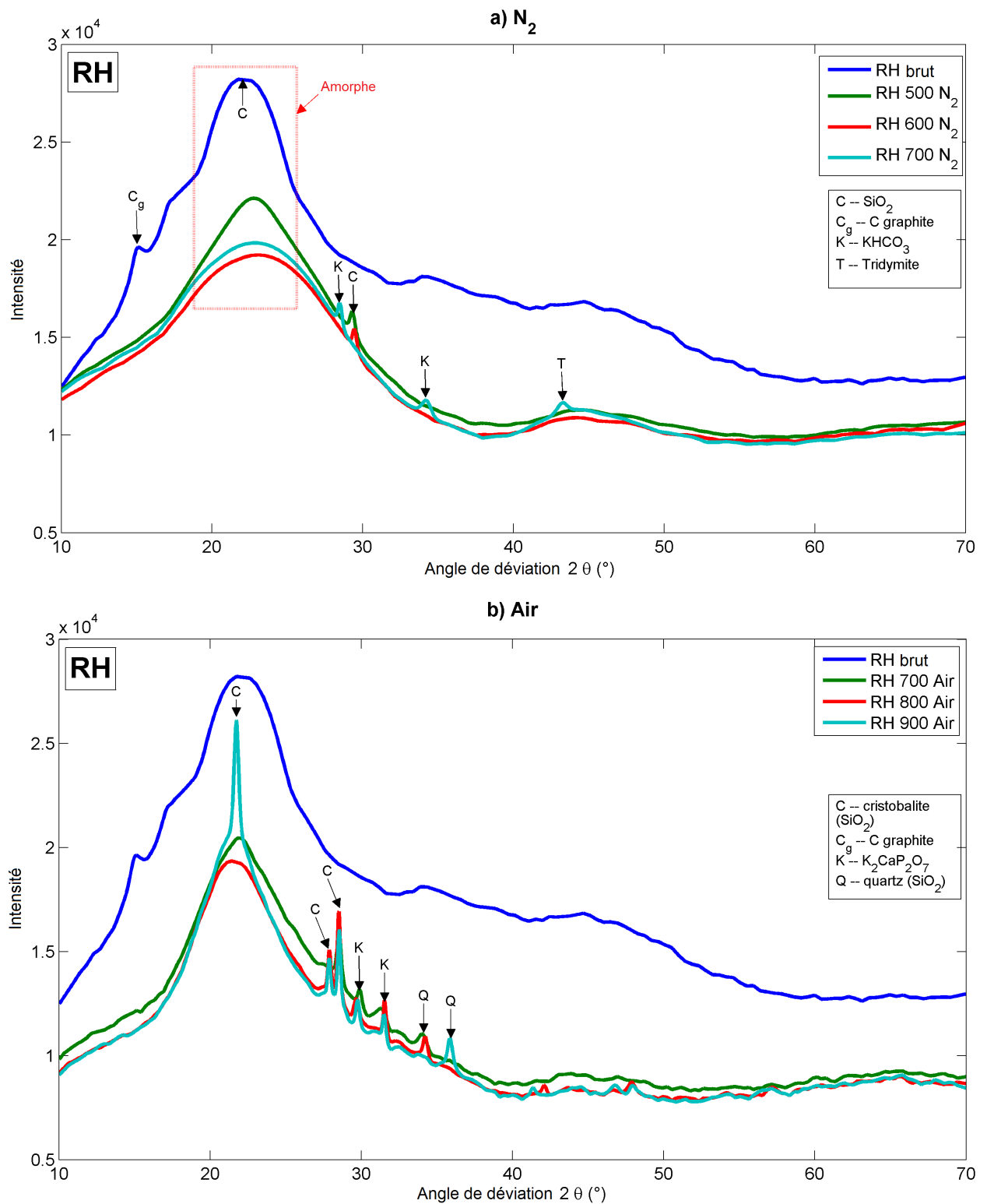


FIGURE 4.1 – Profils par diffraction de rayon X (XRD) du RH brut et du char obtenu après traitement thermique sous  $N_2$  à 500, 600 et 700 °C et sous air à 700, 800 et 900 °C

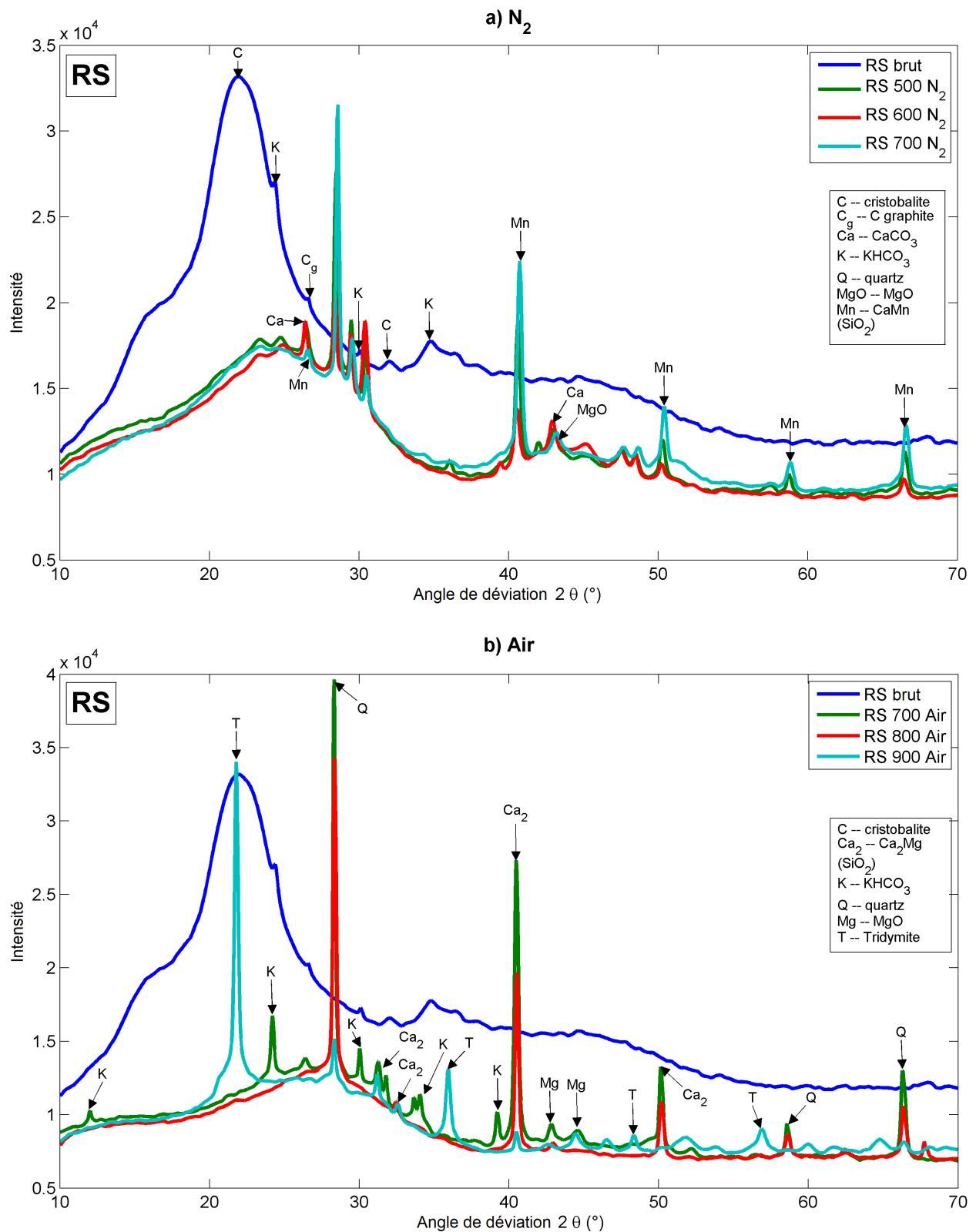


FIGURE 4.2 – Profils par diffraction de rayon X (XRD) du RS brut et du char obtenu après traitement thermique sous  $N_2$  à 500, 600 et 700 °C et sous air à 700, 800 et 900 °C

Du  $SiO_2$  amorphe est retrouvé dans le RS brut avec un large pic centré à  $2\theta = 21.9821^\circ$  comme illustré par la figure 4.2.a. Néanmoins, la largeur du pic est moins importante par rapport au RH. Comme pour le RH brut, des composés à base de  $Si$  et  $K$  sont

également présents dans le RS brut. Après pyrolyse, des composés à base de calcium sont présents dans le char de RS, tels que du carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ), mais également des silicates cristallins, notamment de l'inosilicate additionné de manganèse et de calcium ( $CaMn(SiO_2)$ ) recensés à  $2\theta = 40.6321^\circ$ ,  $50.2821^\circ$ ,  $58.8321^\circ$  et  $66.5321^\circ$ . La présence d'oxyde de magnésium ( $MgO$ ) est également détectée dans le char à  $2\theta = 43.1821^\circ$ . Sous air, le char de RS présente des phases cristallines avec la présence de pics correspondant à des composés de silicates additionnés de magnésium ( $Ca_2Mg(SiO_2)$  à  $2\theta = 40.4821^\circ$ ), de quartz (à  $2\theta = 28.3321^\circ$ ) et de tridymite (à  $2\theta = 21.7821^\circ$ ).

Ces analyses XRD montrent ainsi le degré de cristallinité des minéraux présents dans les biochars de RH et RS, avec notamment la présence de composés à base de  $SiO_2$  amorphe, principalement dans le char de RH après pyrolyse sous  $N_2$ ; tandis que des silicates sont principalement observés dans le biochar du RS, combinés au calcium, manganèse et/ou magnésium.

### 4.3.2 Surface spécifique et porosité

Par rapport aux résultats obtenus, les analyses BET, t-plot et DFT faites sur les échantillons de RH ont été considérées tandis que seules les analyses BET ont été prises en compte pour le RS. Le tableau 4.2 récapitule les résultats obtenus par les analyses BET, t-plot et DFT sur le résidu brut de RH et les biochars obtenus à différentes températures de conversion, sous  $N_2$  et sous air.

TABLEAU 4.2 – Analyses BET, t-plot et DFT du résidu brut et des biochars de RH

Méthode	Variable	RH						
		Brut	$N_2$			Air		
			500	600	700	700	800	900
<b>BET</b>	$A_{BET}(m^2.g^{-1})$	6.1	126.2	-	98.7	123.4	50.4	-
<b>t-plot</b>	$V_{\mu,p}(cm^3.g^{-1})$	-	-	-	0.0079	0.0064	-	-
	$A_{\mu,p}(m^2.g^{-1})$	-	-	-	17.4	14.4	-	-
<b>DFT</b>	$d_p(nm)$ [ $V_p(cm^3.g^{-1})$ ]		$\leq 400$ [0.1526]	-	$\leq 8.6$ [0.047]	$\leq 37$ [0.0836]	$\leq 100.5$ [0.114]	-
	$d_p(nm)$ [ $A_p(m^2.g^{-1})$ ]	-	$\leq 400$ [53.2]	-	$\leq 8.6$ [37.8]	$\geq 1.85$ [53.3]	$\geq 1.4$ [25.6]	-
	$d_{p,max}(nm)$	-	4.3	-	4.5	5.8	5.8	-

D'après les résultats d'analyses BET(tableau 4.2), le RH traité sous  $N_2$  tend à diminuer de surface spécifique avec la température, de 126.2 à 98.7  $m^2.g^{-1}$  (respectivement à 500 et 700 °C). La même observation est faite sous air, la surface spécifique du biochar de RH traité à 700 °C est de 123.4  $m^2.g^{-1}$  et diminue de moitié moins à 50.4  $m^2.g^{-1}$  à 800 °C. Les analyses DFT montrent par ailleurs que sous  $N_2$  la température tend à diminuer la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux. Alors que sous air, un élargissement de la taille des pores est observé mais toujours avec une diminution de la surface spécifique.

En comparant l'effet de l'atmosphère à 700 °C, le traitement sous air permet d'avoir plus de surface spécifique que sous  $N_2$  (respectivement 98.7 et 123.4  $m^2.g^{-1}$ ), avec des volumes poreux deux fois plus grands (0.084  $cm^3.g^{-1}$  sous air contre 0.047  $cm^3.g^{-1}$  sous  $N_2$ ). Ces résultats montrent que des phénomènes de gonflement de la structure des biochars de RH se produisent entraînant l'élargissement et/ou la diminution de la taille des pores.

Pour le RS, les résultats des analyses BET sur le résidu brut et les biochars sont donnés dans le tableau 4.3 :

TABLEAU 4.3 – Analyses BET du résidu brut et des biochars de RS

Méthode	Variable	RH						
		Brut	$N_2$			Air		
			500	600	700	700	800	900
BET	$A_{BET}(m^2.g^{-1})$	0.4	12.8	9.3	8.7	-	-	-

D'après ces analyses BET sur les échantillons de RS (tableau 4.3), les surfaces spécifiques tendent également à diminuer avec la température de 12.8 à 8.7  $m^2.g^{-1}$  (à 500 et 700 °C). En comparant les résultats des analyses BET des deux types de résidus (tableaux 4.2 et 4.3), le RH développe plus de surface spécifique par rapport au RS. D'après ces résultats sur la porosité, des structures mésoporeuses voire macroporeuses peuvent être obtenues notamment pour le biochar de RH mais nécessitent d'autres analyses complémentaires, telles que la microscopie électronique à balayage (SEM) pour confirmer les résultats BET et DFT.

### 4.3.3 Perspectives de valorisation

Comme la concentration en  $Si$  ( $SiO_2$ ) est la plus élevée parmi les minéraux présents dans le biochar de résidus RH et RS, les analyses XRD effectuées ont confirmé la présence de  $SiO_2$  sous forme amorphe, principalement dans le char du RH. Le  $SiO_2$  amorphe présente des propriétés utiles pour des valorisations ou applications directes recommandées dans le cas de Madagascar. Le tableau 4.4 détaille les différentes applications possibles, les propriétés du  $SiO_2$ , les effets escomptés ainsi que les techniques de caractérisation associées.

TABLEAU 4.4 – Propriétés et applications du  $SiO_2$ 

Applications	Propriétés	Effets	Caractérisation	Conditions	Références
Amendement des sols	Séquestration de cations	Amélioration de l'activité des protéines	Capacité d'échange cationique (CEC)	3 < CEC < 25 $cmol.kg^{-1}$ (sol)	Guntzer et al.[97], Nanda et al. [52]
	Mécanisme de défense	Permet l'accumulation de lignine, de composés phénoliques			

Applications	Propriétés	Effets	Caractérisation	Conditions	Références
		Limite les dommages causés par les facteurs externes Augmente les antioxydants pour maintenir le processus de photosynthèse des plantes			
	Absorption de nutriments et de métaux	Régule l'absorption de <i>P</i> , <i>K</i> , <i>N</i> et <i>Ca</i> ainsi que <i>Fe</i> pour les sols acides			
	Amélioration du <i>pH</i>	Augmente le <i>pH</i> du sol	Mesure du <i>pH</i>	<i>pH</i> > 9	Pode [27], Wu et al [110]
Adsorbants	Adsorption du <i>Pb</i> et <i>Cd</i>	Retient les métaux <i>Pb</i> , <i>Hg</i> , <i>Cd</i> à la surface  Retient les molécules organiques (surface spécifique élevée) Purification de l'eau	BET	1000-1600 $m^2.g^{-1}$ (carbone actif)	Chen et al [111]
	Séquestration du $CO_2$	Diminution de l'emprunte carbone	BET	$\geq 100 m^2.g^{-1}$	Pode [27, 105]
Cellules photovoltaïques	Semi-conducteur	Réaction avec le chlore et/ou de l'aluminium pour produire du $SiCl_4$ et/ou du <i>Si</i> de pureté élevée	Chloration Distillation	Pureté élevée (>98 %), réactivité élevée du $SiO_2$	Okutani [112]



D'après le tableau 4.4, le biochar peut être utilisé pour des applications directes dans l'amendement des sols jouant le rôle de régulateur et de fertilisant avec la présence de potassium et de phosphore (nutriments *NPK*), comme matériau adsorbant de métaux lourds pour la purification de l'eau, notamment pour le biochar de RH ayant plus de 20 % de *Si* [113], ou comme matériau semi-conducteur pour les cellules photovoltaïques.

Comme les composés à base de *Si*, ceux à base de potassium (*K*) comme le pyrophosphate de potassium ( $K_2CaP_2O_7$ ) présents dans le char ont des applications dans la préparation de catalyseurs [114], notamment utilisés pour l'élimination de molécules d'eau à la surface des échantillons et ainsi accélérer l'effet catalytique. D'autres composés comme les silicates peuvent être utilisés comme support de catalyse. L'utilisation des silicates comme catalyseur ou support de catalyse devra satisfaire des critères de taille des particules pour permettre le maximum de réactivité.

Dans le cas d'applications directes de ces biochars issus de la pyro-gazéification du RH et RS, des techniques de caractérisation complémentaires au XRD, BET, t-plot et DFT sont nécessaires pour justifier et valider leurs propriétés intrinsèques pour de telles applications. En se focalisant sur les résultats BET obtenus, l'augmentation de la surface spécifique après traitement thermique suppose une capacité de rétention des molécules organiques à la surface du biochar, malgré une diminution de la taille des pores avec la température. Pour l'amendement des sols, des analyses de capacité d'échange cationique (CEC) sont essentielles afin de déterminer les propriétés de séquestration des cations et d'absorption des nutriments que le silicium peut apporter à la plante. En outre, la mesure du *pH* du biochar peut également permettre de déterminer sa force ionique de sorption des particules organiques à sa surface [52]. Ces analyses peuvent conforter les effets bénéfiques pouvant être apportés par la conversion par pyro-gazéification des résidus sur le cycle du carbone.

En plus des applications liées à la production d'énergie des produits de pyro-gazéification, d'autres effets positifs peuvent également être obtenus sur le plan environnemental, notamment sur le cycle du carbone comme illustrés par la figure 4.3. L'utilisation du biochar dans l'amendement des sols et comme support de catalyse ou catalyseur dans les réacteurs de gazéification peut permettre de réduire significativement les émissions de carbone dans l'atmosphère. L'application du biochar dans l'amendement des sols permet à la fois de retenir le carbone dans le sol, mais aussi d'améliorer les propriétés du sol pour permettre des conditions de croissance améliorée de la plante de riz. D'autre part, la plante de riz qui génère les résidus RH et RS, peut également contribuer à l'absorption du  $CO_2$  émis après combustion du syngaz obtenu, et ainsi permettre un cycle de carbone neutre [52, 115].

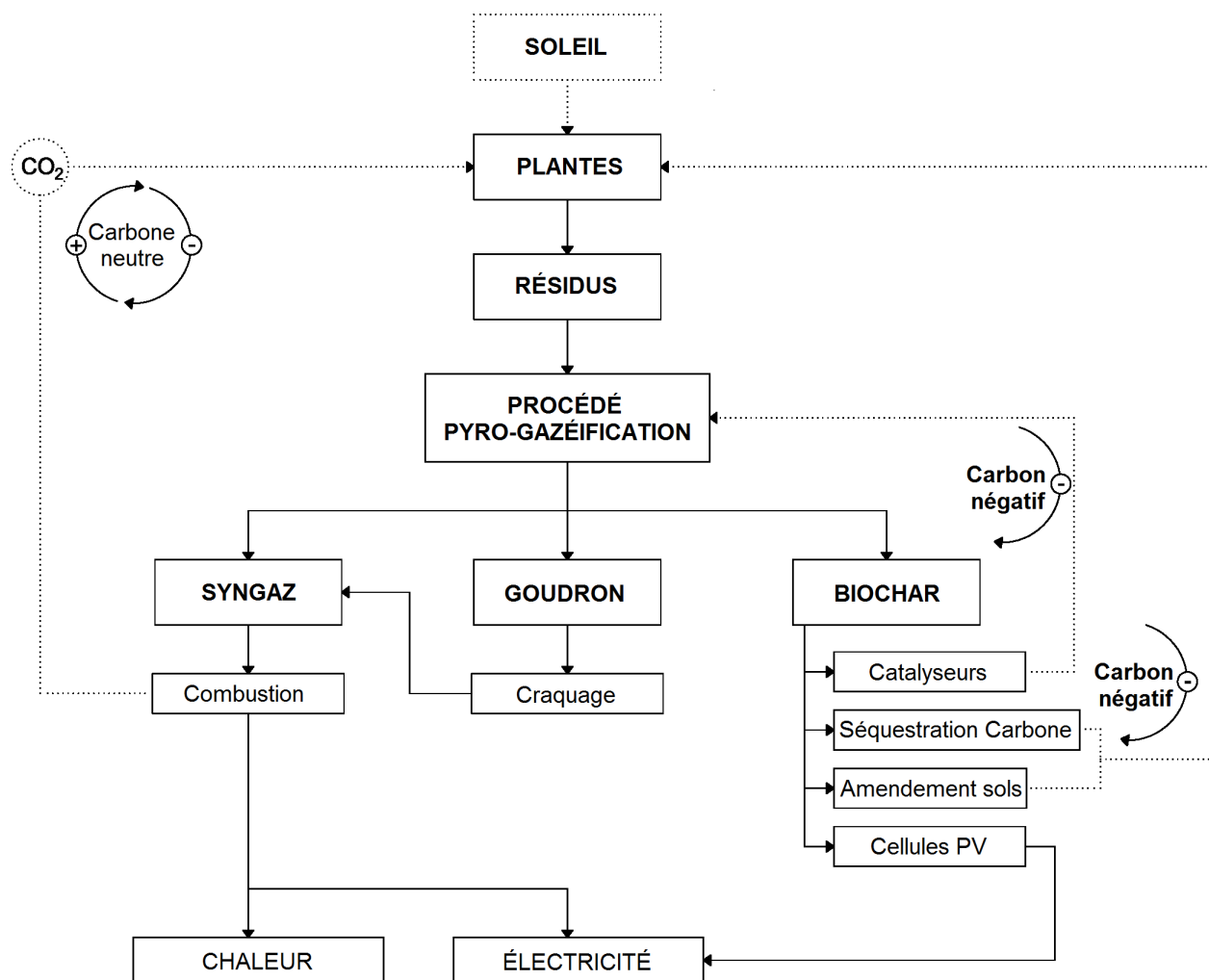


FIGURE 4.3 – Cycle du carbone des produits de pyro-gazéification

## 4.4 Conclusion

Le présent chapitre traite des analyses physico-chimiques (XRD, BET, t-plot et DFT) effectuées sur les résidus bruts et les biochars de RH et RS après traitement thermique. La structure chimique des biochars générés et l'évolution de leurs surfaces spécifiques et des porosités ont été étudiées et analysées.

Les résultats des analyses XRD ont montré que des structures amorphes à base de  $SiO_2$  sont retrouvées dans les biochars, principalement pour le RH. Tandis que d'autres composés silicatés cristallins sont présents dans les biochars de RS. D'après les analyses BET, une plus grande surface spécifique est notamment observée dans les biochars par rapport aux résidus bruts. Cependant, une diminution de cette surface spécifique se produit avec l'augmentation de la température, supposant des phénomènes de gonflement des biochars et une diminution de la taille des pores. Les analyses de la porosité ont par ailleurs montré que les biochars générés ont des structures mésoporeuses avec des élargissements de la taille des pores avec la température.

Dans le cas de Madagascar, les propriétés associées au silicium dans le biochar supposent des voies de valorisation directe pour l'amendement des sols, comme adsorbant ou bien comme matériau semi-conducteur pour les cellules photovoltaïques. Toutefois, des techniques d'analyses spécifiques complémentaires telles que la mesure du pH et le CEC doivent être effectuées pour satisfaire les conditions d'utilisation de ces biochars.

# Chapitre 5. Modélisation et optimisation exergetique de la pyro-gazéification

---

## Sommaire

---

<b>5.1 Introduction</b>	<b>70</b>
<b>5.2 Matériels et méthodes</b>	<b>70</b>
5.2.1 Hypothèses de base	70
5.2.2 Formulation mathématique	71
5.2.3 Résolution numérique	77
5.2.4 Méthode d'analyse de sensibilité	78
<b>5.3 Résultats et discussion</b>	<b>79</b>
5.3.1 Composition du syngaz	79
5.3.2 Analyse exergetique	80
5.3.3 GSA sur les deux zones de réaction	82
5.3.4 Optimisation exergetique	83
<b>5.4 Conclusion</b>	<b>86</b>

---

## 5.1 Introduction

La pyro-gazéification est un des procédés de conversion thermo-chimique les plus prometteurs pour la conversion de la biomasse. L'objectif de la modélisation numérique est de simuler le comportement d'un réacteur pour en déduire les paramètres clés, servant d'indicateur de performance et pouvant améliorer significativement le rendement de conversion.

Plusieurs travaux sur la pyro-gazéification, notamment les réacteurs à lit fixe co-courant, ont largement été fait l'objet de recherche et de développement. Giltrap et al [19, 60] ont développé un modèle numérique en régime permanent pour prédire la composition des gaz produits. Babu et Sheth [61] ont ensuite repris et détaillé la zone de gazéification et analysé l'influence du ratio air-biomasse sur la composition de gaz à la sortie. Plus récemment, des analyses exergetiques sur le syngaz ont été réalisées pour améliorer l'efficacité de la conversion par gazéification. Zhang et al. [70, 116] ont analysé le rendement énergétique et exergetique d'un système de gazéification à la vapeur d'eau et étudié l'influence de la température et du ratio d'équivalence sur le rendement en gaz pour différents types de biomasse. Sreejith et al. [69, 117] ont développé un modèle d'équilibre thermo-chimique de gazéification à la vapeur d'eau et fait une étude comparative basée sur l'exergie pour identifier les biomasses les plus adaptées à la production d'hydrogène. Perez et al [118, 119] ont étudié la performance d'un réacteur à lit fixe co-courant en utilisant une méthode thermodynamique avec l'analyse de sensibilité. Ils ont montré les effets de l'humidité et du ratio air-biomasse sur le processus de gazéification de la biomasse.

Aux vues des avancées dans la filière gazéification, aucune méthode ne permet réellement d'identifier les propriétés intrinsèques des résidus adaptées à la pyro-gazéification et les paramètres d'optimisation d'un réacteur utilisant différents types de résidus afin d'améliorer et maintenir un rendement constant du système. Ce chapitre vise ainsi à modéliser un réacteur à lit fixe co-courant adapté à la pyro-gazéification des résidus agricoles et effectuer une optimisation paramétrique basée sur la minimisation des pertes exergetiques pour en déduire les possibilités de co-gazéification de mélange de résidus.

## 5.2 Matériels et méthodes

### 5.2.1 Hypothèses de base

La distribution des zones de réaction dans un réacteur dépend de sa configuration [117, 120]. Un processus de pyro-gazéification comporte généralement quatre phases : déshydratation, pyrolyse, oxydation et gazéification. Pour le présent modèle, un modèle à deux zones de réaction est considéré [62, 120–122]. Les trois premières étapes sont regroupées dans une même zone, appelée « *zone de pyro-oxydation* ». La quatrième phase est modélisée séparément, et correspond à la « *zone de réduction* » ou « *zone de gazéification du char* » [69] comme représentée par la figure 5.1.

La formule chimique de la biomasse en entrée du modèle est de la forme  $CH_mO_n$ , contenant un atome de carbone ( $C$ ) pour  $m$  atomes d'hydrogène ( $H$ ) et  $n$  atomes d'oxygène

(O). Les gaz incondensables produits par gazéification contiennent essentiellement du dihydrogène ( $H_2$ ), du monoxyde de carbone ( $CO$ ), du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ), du méthane ( $CH_4$ ) et de l'azote ( $N_2$ ). Ces espèces gazeuses obéissent à la loi des gaz parfaits. Le char produit dans la zone de pyro-oxydation est supposé être gazéifié totalement dans la zone de gazéification. La quantité de goudron produit est supposée inférieure à 1 % et est considérée négligeable [58].

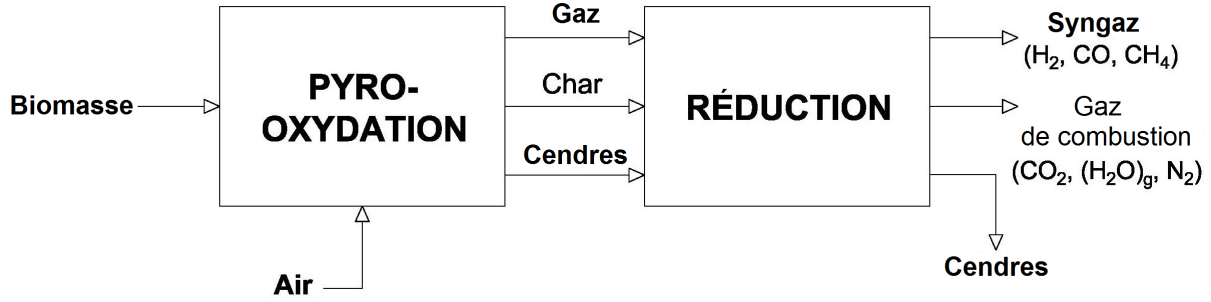


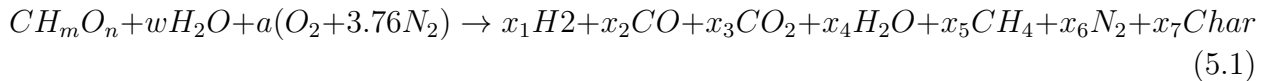
FIGURE 5.1 – Représentation schématique du modèle de pyro-gazéification

## 5.2.2 Formulation mathématique

### 5.2.2.1 Modèle de pyro-gazéification

#### o Zone de pyro-oxydation

Cette première zone est décrite suivant un modèle d'équilibre chimique, également adoptés dans les travaux de Melgar et al. [58] ainsi que ceux effectués par Roy et al. [62]. La réaction globale décrivant cette zone est donnée par l'équation 5.1 :



Avec les variables  $x_i$  ( $i$  variant de 1 à 7) représentant les nombres de moles de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  et du Char. Les termes  $m$ ,  $n$ ,  $w$  et  $a$  sont déterminés par les équations 5.2 à 5.5 :

$$m = \frac{(\%H)M_C}{(\%C)M_H} \quad (5.2)$$

$$n = \frac{(\%O)M_C}{(\%C)M_O} \quad (5.3)$$

$$w = \frac{M}{(100 - M)(100 - ash)} \frac{M_f}{M_{H_2O}} \quad (5.4)$$

$$a = \frac{1}{\phi} \left( 1 + \frac{m}{4} - \frac{n}{2} \right) \quad (5.5)$$

Où  $(\%H)$ ,  $(\%O)$  et  $(\%C)$  sont respectivement les pourcentages d'hydrogène, d'oxygène et de carbone obtenus par analyse élémentaire des biomasses brutes ;  $M_H$ ,  $M_O$  et  $M_C$  sont leurs masses moléculaires respectives, et  $M_f$  et  $M_{H_2O}$  sont celles de la biomasse et de l'eau. Les

termes  $M$  et  $ash$  désignent respectivement les taux d'humidité et de cendres obtenus par analyse immédiate de la biomasse ; les termes  $a$  et  $\phi$  représentent les quantités molaires d'air ajouté et le ratio d'équivalence air-biomasse. Les termes inconnus  $x_i$  à droite dans l'équation 5.1 sont déterminés en établissant un système composé de sept équations. Quatre de ces équations sont établies à partir des bilans élémentaires de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, exprimées par les équations 5.6 à 5.9 :

$$1 = x_2 + x_3 + x_5 + x_7 \quad (5.6)$$

$$m + 2w = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \quad (5.7)$$

$$n + w + 2a = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad (5.8)$$

$$3.76a = x_6 \quad (5.9)$$

La réaction inverse de gaz à l'eau (eq. 5.10) et celle de méthanisation (eq. 5.11) sont considérées ayant une grande influence sur la composition de gaz [123].



Les constantes d'équilibre de ces deux réactions ( $k_1$  et  $k_2$ ) sont exprimées par les équations 5.12 et 5.13 :

$$k_1 = \frac{x_1 x_3}{x_2 x_4} \quad (5.12)$$

$$k_2 = \frac{(x_1)^2}{x_5} \quad (5.13)$$

Ces constantes d'équilibre peuvent être calculées par la fonction de Gibbs [123], formulées par l'équation 5.14 :

$$k_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_{T,i}^0}{RT}\right) \quad (5.14)$$

Avec  $\Delta G^0(T, i)$  étant l'énergie libre de Gibbs de la réaction  $i$  et dépendant de la température  $T$  ;  $R$  désigne la constante universelle des gaz parfaits ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ ). En considérant que le rendement en char de la biomasse, représenté par le taux de carbone fixe obtenu par analyse immédiate, se compose de solide carboné et de méthane rattaché à la surface de ce char [62], l'équation 5.15 est établie :

$$x_5 + x_7 = \frac{FC}{(\%C)} \quad (5.15)$$

Avec  $FC$  représente le taux de carbone fixe (%).

La température dans la zone de pyro-oxydation est déterminée par le bilan enthalpique de cette zone, dans le flux de chaleur est supposé uniforme [120, 123].

$$H_{in} = H_{out} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} \bar{h}_{f,biomass}^0 + w\bar{h}_{f,H_2O}^0 + a \int_{T_0}^{T_a} \bar{c}_{p,O_2} dT + 3.76a \int_{T_0}^{T_a} \bar{c}_{p,N_2} dT = \sum_{i=1}^6 x_i \left( \bar{h}_{f,i}^0 + a \int_{T_0}^{T_a} \bar{c}_{p,i} dT \right) \dots \\ \dots + x_7 \bar{c}_{p,C} (T - T_0) + m_{ash} \bar{c}_{p,ash} (T - T_0) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Avec  $H_{in}$  et  $H_{out}$  désignent respectivement les enthalpies entrantes et sortantes de la zone;  $\bar{h}_f^0$  et  $\bar{c}_p$  représentent l'enthalpie de formation ( $kJ.kmol^{-1}$ ) et la chaleur spécifique ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) des espèces chimiques considérées;  $T_0$  et  $T_a$  sont les températures respectives de la zone de gazéification du char et de l'air comme agent de gazéification. Le terme  $m_{ash}$  représente la masse de cendres, exprimée par l'équation 5.18 :

$$m_{ash} = M_f \frac{ash}{100} \quad (5.18)$$

Les indices  $i$ ,  $H_2O$ ;  $O_2$ ,  $ash$  et  $C$  correspondent à l'espèce chimique  $i$ , l'humidité, l'oxygène contenu dans l'air, le taux de cendres et de carbone dans le char. Les enthalpies de formation des espèces chimiques sont données dans le tableau 5.1. L'enthalpie de formation de la biomasse est donnée par l'équation 5.19 :

$$\bar{h}_{f,biomass}^0 = M_f HHV + \bar{h}_{f,CO_2}^0 + \frac{m}{2} \bar{h}_{f,H_2O}^0 \quad (5.19)$$

Avec  $HHV$  étant le pouvoir calorifique supérieur de la biomasse ( $J.mol^{-1}$ ).

TABLEAU 5.1 – Enthalpies de formation des espèces chimiques

Espèce $i$	Enthalpies de formation $\bar{h}_{f,i}^0$ ( $kJ.kmol^{-1}$ )
$H_2$	0
$CO$	-110,527
$CO_2$	-393,522
$H_2O$	-241,826
$CH_4$	-74,831
$N_2$	0

Les équations 5.6 à 5.8, 5.12, 5.13, 5.15 et 5.17 constitue un système de huit équations non linéaires qui permet de déterminer la température et les fractions molaires des espèces gazeuses produits par la zone de pyro-oxydation et entrant dans la zone de gazéification.

#### o Zone de réduction (ou de gazéification du char)

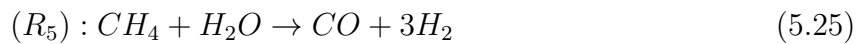
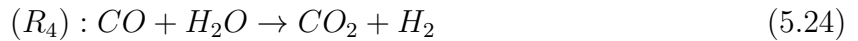
Cette zone de gazéification du char est modélisée en se basant sur les travaux de Giltrap [124] et les ajustements apportés par Centeno et al. [125] sur la variation exponentielle de réactivité du char, exprimée par l'équation 5.20 :

$$CRF = c \exp(b \times z) \quad (5.20)$$



Avec  $z$  étant la hauteur de la zone de gazéification ( $m$ ) ;  $c$  et  $b$  sont des paramètres constants.

Comme les gaz produits par pyro-oxydation entrent dans la partie supérieure de la zone de réduction, cinq principales réactions chimiques sont supposées se produire dans cette zone [121] : Boudouard ( $R_1$ ), gaz à l'eau ( $R_2$ ), méthanisation ( $R_3$ ), gaz à l'eau inverse ( $R_4$ ) et vaporeformage ( $R_5$ ) définies par les équations 5.21 à 5.25 :



L'azote ( $N_2$ ), généré au niveau de cette zone de pyro-oxydation, ne participe à aucune des réactions mises en jeu dans le processus. Toutefois, la présence de  $N_2$  entraîne la dilution des gaz produits [121].

En se basant sur les travaux de Giltrap [60, 124] et repris par d'autres auteurs [61, 62, 121, 125, 126], la zone de réduction peut être représentée par un cylindre de section uniforme monodimensionnelle, et sans variation radiale des propriétés du lit ou celles des espèces chimiques.

Les équations de bilan massique et d'énergie prennent en compte la pression et la vitesse superficielle du gaz dans la zone de gazéification [60], et représentées par les équations 5.26 à 5.29 :

Bilan de masse :

$$\frac{dn_x}{dz} = \frac{1}{v} \left( R_x - n_x \frac{dv}{dz} \right) \quad (5.26)$$

Bilan d'énergie :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{v \sum_x n_x \bar{c}_{p,x}} \left( - \sum_i r_i \Delta H_i - v \frac{dP}{dz} - p \frac{dv}{dz} - \sum_x R_x \bar{c}_{p,x} T \right) \quad (5.27)$$

$$\frac{dv}{dz} = \frac{1}{(\sum_x) n_x \bar{c}_{p,x} + \sum_x n_x R} \left[ \frac{\sum_x) n_x \bar{c}_{p,x} \sum_x R_x}{\sum_x n_x} - \frac{\sum_i r_i \Delta H_i}{T} \dots \dots - \frac{dp}{dz} \left( \frac{v}{T} + \frac{v \sum_x n_x \bar{c}_{p,x}}{p} \right) - \sum_x R_x \bar{c}_{p,x} \right] \quad (5.28)$$

$$\frac{dp}{dz} = 1.183 \frac{\rho_{gas}}{\rho_{air}} v^2 + 388.19v - 79.896 \quad (5.29)$$

Avec  $n_x$  représente la densité molaire de l'espèce  $x$  ( $mol.m^{-3}$ ),  $v$  étant la vitesse superficielle du gaz ( $m.s^{-1}$ ),  $R_x$  correspond à la vitesse de formation des espèces ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ) produits des réactions définies par les équations 5.21 à 5.25;  $\rho_{gas}$  et  $\rho_{air}$  sont les densités du gaz et de l'air;  $p$ , la pression totale dans la zone de réduction;  $\Delta H_i$  et  $r_i$  sont respectivement les enthalpies ( $kJ.mol^{-1}$ ) et la vitesse ( $mol.m^{-3}.mol^{-1}$ ) de la réaction  $i$ , définie par l'équation 5.30 :

$$r_i = A_i \sum_x n_x CRF exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \Delta p_{n_x,i} \quad (5.30)$$

Avec  $A_i$ ,  $E_i$  et  $\Delta p_{n_x,i}$  sont respectivement le facteur de fréquence ( $s^{-1}$ ), l'énergie d'activation ( $kJ.mol^{-1}$ ) et la différence de pression partielle des espèces gazeuses ( $Pa$ ) correspondant à la réaction  $i$ , et détaillés dans le tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 – Facteur de fréquence, énergie d'activation, enthalpie et différence de pression partielle des cinq réactions considérées dans la zone de gazéification du char

Réaction $i$	Facteur de fréquence $A_i$ ( $s^{-1}$ ) [121]	Energie d'activation $E_i$ ( $kJ.mol^{-1}$ ) [121]	Enthalpie de réaction $\Delta H_i$ ( $kJ.kmol^{-1}$ )	Différence de pression partielle $\Delta p_{n_x,i}$ ( $Pa$ )
$R_1$	$3.616 \times 10^1$	77.39	172.5	$p_{CO_2} - \frac{(p_{CO})^2}{k_1}$
$R_2$	$1.517 \times 10^4$	121.62	131.3	$p_{H_2O} - \frac{p_{CO}p_{H_2}}{k_2}$
$R_3$	$4.189 \times 10^{-3}$	19.21	-74.9	$(p_{H_2})^2 - \frac{p_{CH_4}}{k_3}$
$R_4$	$2.824 \times 10^{-2}$	32.84	-41.2	$p_{CO}p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{k_4}$
$R_5$	$7.301 \times 10^{-2}$	36.15	206.2	$p_{CH_4}p_{H_2O} - \frac{p_{CO}(H_2)^3}{k_5}$

Les vitesses de formation des espèces chimiques sont exprimées en fonction des vitesses de réaction  $r_i$  correspondant à l'occurrence des espèces chimiques dans les cinq réactions de gazéification (eqs. 5.21 à 5.25), et détaillées dans le tableau 5.3.

TABLEAU 5.3 – Vitesses de formation des espèces chimiques dans la zone de réduction

Espèce $x$	Vitesse de formation, $R_x$ ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ )
$H_2$	$r_2 - 2r_3 + r_4 + 3r_5$
$CO$	$2r_1 + r_2 - r_4 + r_5$
$CO_2$	$-r_1 + r_4$
$H_2O$	$-r_2 - r_4 - r_5$
$CH_4$	$r_3 - r_5$
$N_2$	0

### 5.2.2.2 Modèle d'exergie

L'exergie n'obéit pas aux lois de conservation en raison des pertes exergetiques irréversibles dans les réactions [70]. Le bilan d'exergie du processus de gazéification [69, 126] est établie

comme suit :

$$\left(\sum Ex\right)_{in} = \left(\sum Ex\right)_{out} + \left(\sum Ex\right)_{dest} \quad (5.31)$$

$$Ex_{bio} + Ex_{air} = Ex_{gas} + I \quad (5.32)$$

Avec les termes  $Ex_{bio}$  et  $Ex_{air}$  désignant les exergies respectives ( $kJ.kg^{-1}$ ) de la biomasse en entrée et de l'air injecté dans le processus ;  $Ex_{gas}$  représente l'exergie totale des gaz produits et  $I$ , l'irréversibilité ( $kJ.kg^{-1}$ ) due aux destructions de l'exergie dans le réacteur.

L'exergie de la biomasse ( $Ex_{bio}$ ) est calculée par l'équation 5.33 :

$$Ex_{bio} = \beta LHV_{bio} \quad (5.33)$$

$$\beta = \frac{1.0414 + 0.0177(H/C) - 0.3328(O/C)(1 + 0.0537(H/C))}{1 - 0.4021(O/C)} \quad (5.34)$$

$$LHV_{bio} = 0.0041868(1 + 0.15O)(7837.667C + 33888.889H - O/8) \quad (5.35)$$

Avec  $\beta$  étant le ratio entre l'exergie chimique et le pouvoir calorifique inférieur de la fraction organique de la biomasse et  $LHV_{bio}$ , le pouvoir calorifique de la biomasse.

En se basant sur les travaux de Pérez et al. [119], l'exergie de l'air injecté peut être déterminée suivant l'équation 5.36 :

$$Ex_{air} = n_{air}(Ex_{O_2}^0 + 3.76Ex_{N_2}^0) \quad (5.36)$$

Avec  $Ex_i^0$  et  $n_{air}$  représentent respectivement l'exergie standard ( $kJ.kmol^{-1}$ ) des espèces gazeuses ( $i$  étant air,  $O_2$  ou  $N_2$ ) et nombre de mole de l'air.

L'exergie des gaz produits ( $Ex_{gas}$ ) est définie par la somme des exergies physiques ( $Ex_{ph,gas}$ ) et chimiques ( $Ex_{ch,gas}$ ) [69, 126] :

$$Ex_{gas} = Ex_{ch,gas} + Ex_{ph,gas} \quad (5.37)$$

$$Ex_{ph,gas} = \sum_i x_i \sum_i y_i Ex_{ph,i} \quad (5.38)$$

$$Ex_{ch,gas} = \sum_i x_i \sum_i Ex_{ch,i} \quad (5.39)$$

Avec  $x_i$  et  $y_i$  sont respectivement le nombre de moles et la fraction molaire l'espèce  $i$ . L'exergie physique spécifique de l'espèce  $i$  ( $Ex_{ph,i}$ ) est décrite comme le résultat de la différence de température et de pression des flux dans les conditions standards de température et de pression ( $T_0 = 298 K$ ,  $P_0 = 1 atm$ ) [68, 69, 127] et donnée par l'équation 5.40 :

$$Ex_{ph,i} = (h - h_0)_i - T_0(s - s_0)_i \quad (5.40)$$

Avec les termes  $h$ ,  $h_0$ ,  $s$  et  $s_0$  désignent les enthalpies ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et les entropies ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ ) des espèces  $i$  dans les conditions spécifiques et standards.

L'exergie chimique spécifique de l'espèce  $i$  ( $Ex_{ch,i}$ ) peut être déterminée par la relation définie par l'équation 5.41 :

$$Ex_{ch,i} = y_i Ex_i^0 + RT_0 y_i \ln(y_i) \quad (5.41)$$

Avec  $y_i$  ayant la même nomenclature que dans l'équation 5.38.

Le rendement exergetique de la gazéification de la biomasse ( $\eta_{Ex}$ ) et la destruction de l'exergie ( $\eta_I$ ) sont respectivement déterminée par les équation 5.42 et 5.43 :

$$\eta_{Ex} = \frac{Ex_{gas}}{(Ex_{bio} + Ex_{air})} \quad (5.42)$$

$$\eta_I = 1 - \eta_{Ex} \quad (5.43)$$

Le taux de destruction exergetique est ensuite comparée avec l'efficacité du gaz froid ( $\eta_{cg}$ ) [128], définie par l'équation 5.44 :

$$\eta_{cg} = \frac{LHV_{gas}}{LHV_{bio}} \quad (5.44)$$

Avec  $LHV_{gas}$  étant le pouvoir calorifique du gaz.

### 5.2.3 Résolution numérique

Le modèle de réacteur à deux zones a été implémenté et résolu avec Matlab [129]. Le sous-modèle de zone de pyro-oxydation présente un système d'équations non linéaires formées par les équations 5.6-5.8, 5.13, 5.14, 5.15 et 5.17, et est résolu en utilisant la méthode de Newton-Raphson avec un critère de convergence à  $10^{-6}$  près. La zone de gazéification du char est simulée par le solveur *ode45* de Matlab.

La simulation du modèle numérique requiert des paramètres initiaux en entrée tels que les caractéristiques de la biomasse en entrée et les conditions opératoires. Les propriétés de la biomasse sont obtenues par analyse immédiate et élémentaire. L'analyse immédiate de la biomasse permet de mesurer son taux d'humidité ( $M$ ), de cendres (*ash*), de volatiles ( $VM$ ) et de carbone fixe ( $FC$ ); tandis que l'analyse élémentaire permet de déterminer le taux de carbone ( $C$ ), d'hydrogène ( $H$ ), d'azote ( $N$ ), de soufre ( $S$ ) et d'oxygène ( $O$ ) contenu dans la biomasse. Dans le présent travail, quatre types de résidus disponibles à Madagascar sont étudiés : épis de maïs ( $CC$ ), balle de riz ( $RH$ ), paille de riz ( $RS$ ) et bagasse ( $SB$ ). Ces résidus sont supposés avoir des taux d'azote et de soufre relativement faibles [11]. Le tableau 5.4 détaille les paramètres de simulation du modèle.

TABLEAU 5.4 – Propriétés de la biomasse et paramètres de simulation du modèle de réacteur

Paramètres	CC [130]	RH [128]	RS [92]	SB [128]
Biomasse :				
Analyse élémentaire (sur base sèche, %)				
. Carbone, $C$	47.6	35.6	35.68	48.1
. Hydrogène, $H$	6.1	4.5	4.62	5.9
. Azote, $N$	0.52	0.19	0.28	0.15
. Soufre, $S$	0	0	0	0
. Oxygène, $O$	43.66	33.51	39.04	42.55
Analyse immédiate (sur base brute, %)				
. Humidité, $M$	10.1	8.8	8.1	9

Paramètres	CC [130]	RH [128]	RS [92]	SB [128]
. Cendres, <i>ash</i>	2.12	26.2	20.38	3.3
. Matières volatiles, <i>VM</i>	80.06	59.2	57.61	80.5
. Carbone fixe, <i>FC</i>	7.72	5.8	13.91	7.2
. Pouvoir calorifique supérieur, <i>HHV</i> ( $MJ.kg^{-1}$ )	15.19	13.24	14.85	17.33
Réacteur :				
Température d'air injecté, $T_a$ (K)	308			
Hauteur de la zone de gazéification, $z$ (m)	0.20			
Température initiale à la partie supérieure de la zone de gazéification, $T_0$ (K)	1073			
Pression initiale, $p_0$ (atm)	1			
Vitesse superficielle initiale du gaz, $v_0$ ( $m.s^{-1}$ )	1			
Ratio d'équivalence air-biomasse, $\phi$	2.2			

### 5.2.4 Méthode d'analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité globale (GSA) est basée sur la méthode FAST (Fourier Amplitude Sensitivity Testing) permettant de déterminer, par décomposition de la variance, les relations entre les incertitudes des variables d'entrée et de sortie d'un modèle [131]. En se basant sur cette méthode, les paramètres les plus influents du modèle sont ainsi déterminés. Le Tableau 5.5 détaille les intervalles de variation des paramètres du modèle pour la GSA.

TABLEAU 5.5 – Intervalles de variation des paramètres du modèle

Paramètres	CC	RH	RS	SB
Biomasse :				
Analyse élémentaire (sur base sèche, %)				
. Carbone, <i>C</i>	[47.1;48.1]	[35.1;36.1]	[35.18;36.18]	[47.6;48.6]
. Hydrogène, <i>H</i>	[5.6;6.6]	[4;5]	[4.12;5.12]	[5.4;6.4]
. Oxygène, <i>O</i>	[43.16;44.16]	[33.01;34.01]	[38.54;39.54]	[42.05;43.05]
Analyse immédiate (sur base brute, %)				
. Humidité, <i>M</i>	[9.6;10.6]	[8.3;9.3]	[7.6;8.6]	[8.5;9.5]
. Cendres, <i>ash</i>	[1.62;2.62]	[25.7;26.7]	[19.88;20.88]	[2.8;3.8]
. Carbone fixe, <i>FC</i>	[7.22;8.22]	[5.3;6.3]	[13.41;14.41]	[6.7;7.7]
. Pouvoir calorifique supérieur, <i>HHV</i> ( $MJ.kg^{-1}$ )	[14.19;16.19]	[12.24;14.24]	[13.85;15.85]	[16.33;18.33]
Réacteur :				
Température d'air injecté, $T_a$ (K)	[298;318]			

Paramètres	CC	RH	RS	SB
Hauteur de la zone de gazéification, $z$ (m)		[0.1;0.3]		
Température initiale à la partie supérieure de la zone de gazéification, $T_0$ (K)		[973;1173]		
Pression initiale, $p_0$ (atm)		[0.9;1.1]		
Vitesse superficielle initiale du gaz, $v_0$ (m.s <sup>-1</sup> )		[0.5;1.5]		
Ratio d'équivalence air-biomasse, $\phi$		[1.7;2.7]		

## 5.3 Résultats et discussion

### 5.3.1 Composition du syngaz

En considérant les hypothèses du modèle, la composition du gaz produit par pyro-gazéification des quatre types de résidus est déterminée et représentée par la figure 5.2.

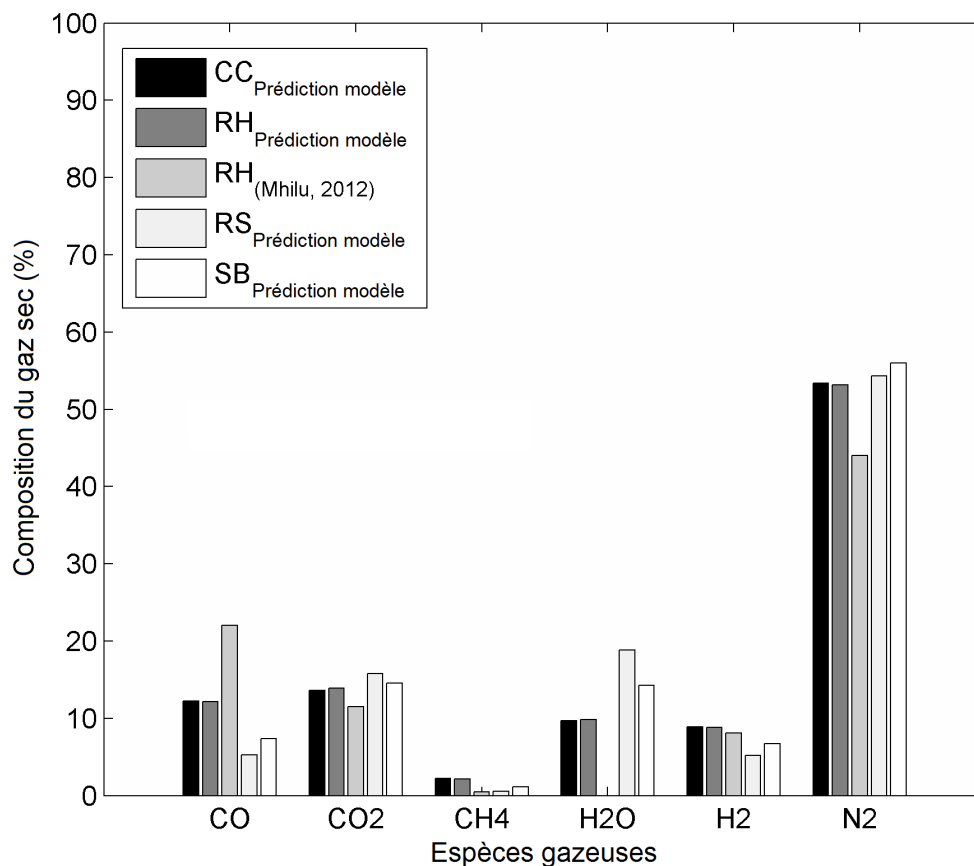


FIGURE 5.2 – Composition de gaz produit par pyro-gazéification des quatre types de résidus

D'après les résultats de simulation, la gazéification des quatre résidus a produit des gaz formés de 5.29 à 12.2 % de  $CO$ , 13.64 à 15.78 % de  $CO_2$ , 0.58 à 2.21 % de  $CH_4$ , 9.67 à 18.84 % de  $H_2O$  (sous forme vapeur), 5.18 à 8.92 % de  $H_2$  et 53.16 à 55.95 % de  $N_2$ . Comme l'air est choisi comme agent réactif, la proportion de  $N_2$  est supérieure à 50 % pour les biomasses utilisées. Cette composition de gaz prédite par le modèle est comparée avec les résultats obtenus par les travaux de Mhilu [128], pour le cas de la balle de riz (RH) dans des conditions de traitement similaires. La prédiction du modèle est en accord avec ceux de Mhilu, principalement pour l'estimation de  $H_2$  et  $CO_2$ , avec 8.83 % et 13.91 % respectivement contre 8.1 % et 11.5 % dans la littérature. Néanmoins, le modèle sous-estime la production de  $CO$  avec seulement 12.15 % (contre 22 % pour la référence), et surestime la production de  $CH_4$  et de  $N_2$  avec 2.14 % et 53.16 % respectivement (contre 0.5 % et 44 % pour la référence). Le total de syngaz, formé de  $H_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$ , obtenu après gazéification du RH est de 23.12 %, inférieur au 30.6 % obtenu par Mhilu. Ainsi, les résultats du modèle sont pris en compte pour l'analyse des pertes exergetiques.

### 5.3.2 Analyse exergetique

La figure 5.3.a illustre les résultats des destructions exergetiques dans les deux zones du modèle de réacteur pour les types de résidus gazéifiés. Ces résultats montrent que la destruction de l'exergie dans la zone de pyro-oxydation varie entre 21.7 et 43.8 % pour tous les résidus, mais varie très largement pour la zone de gazéification du char entre 9.4 % pour l'épis de maïs (CC) et 54.8 % pour la paille de riz (RS). La gazéification à l'air a produit du syngaz avec un faible pouvoir calorifique, particulièrement pour le RS et SB, avec respectivement 1203 et 1909  $kJ$  par  $kg$  de résidus, contrairement à la gazéification à la vapeur d'eau qui peut produire un gaz ayant 10000  $kJ.kg^{-1}$  de pouvoir calorifique. En comparant les résultats de la destruction exergetique (figure 5.3.a) et ceux du pouvoir calorifique (figure 5.3.b), il est évident qu'une diminution de la destruction de l'exergie entraîne la production d'un gaz de pouvoir calorifique plus élevé, et inversement. En effet, la gazéification de 1 kg de résidu de CC et de RH, par exemple, produit respectivement 3005 et 2936  $kJ$  de pouvoir calorifique avec une destruction exergetique inférieure à 30 %, et est environ 2.4 et 1.5 fois plus élevé comparé au RS et SB (1203 et 1909  $kJ.kg^{-1}$ ) dont la destruction de l'exergie est supérieure à 40 % dans chaque zone. Les irréversibilités dans les réactions de gazéification des résidus sont ainsi trop grandes, notamment dans le cas du RS, engendrant un rendement exergetique très bas.

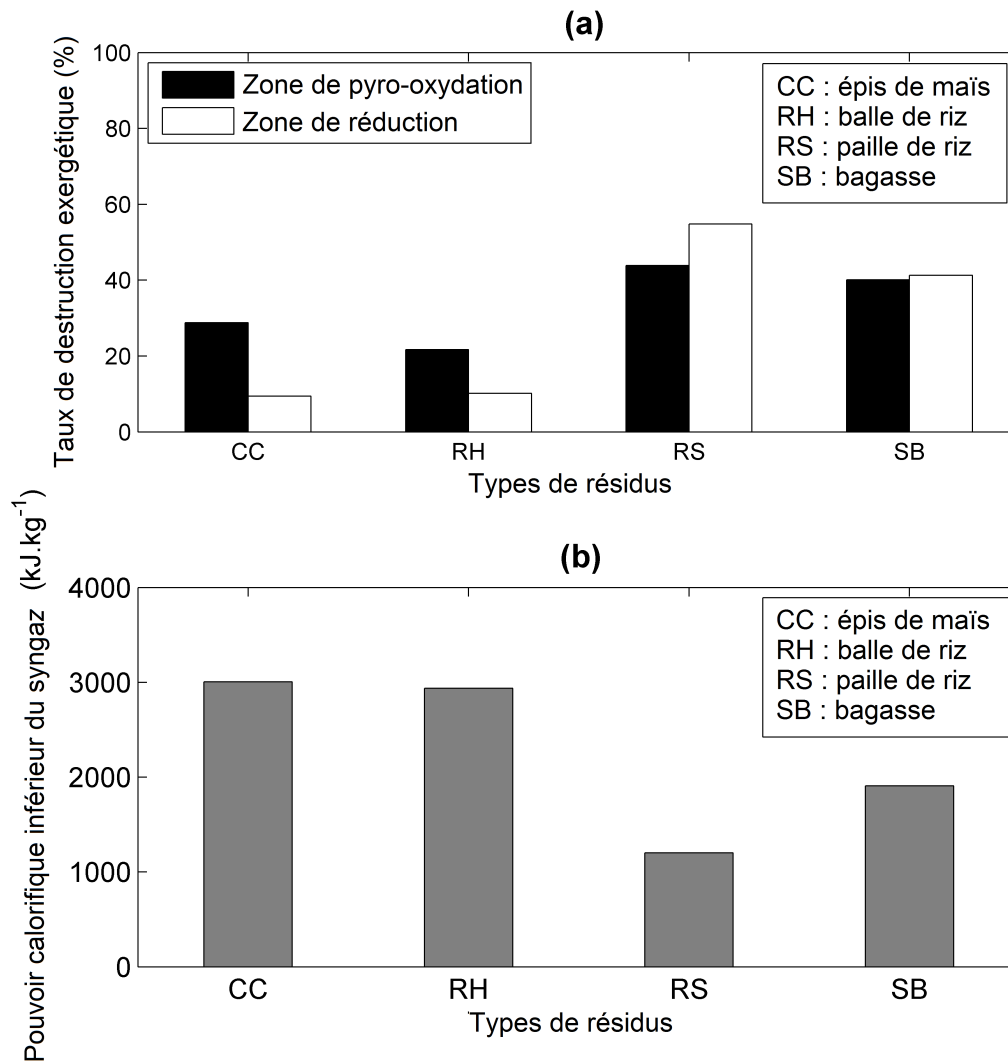


FIGURE 5.3 – Destructions exergetiques dans chaque zone du modèle de réacteur de pyro-gazéification (a) et le pouvoir calorifique du gaz produit (b) pour les quatre types de résidus étudiés

Ces résultats d'analyse exergetique de la gazéification de résidus montrent que les irréversibilités dans les zones de réaction du modèle peuvent être prises comme indicateur pour comparer différents types de combustibles potentiellement utilisables pour la pyro-gazéification et en améliorer la performance.

Plusieurs travaux de recherche ont étudié la gazéification de plusieurs types de biomasses pour définir des critères de sélection du combustible adapté à un type de réacteur donné. Néanmoins, les limites thermodynamiques d'une analyse énergétique ne permettent pas une optimisation d'un procédé de gazéification en minimisant l'irréversibilité [69]. Or, pour avoir un rendement de gazéification élevé, ces pertes exergetiques doivent être minimisées autant que possible. Ainsi, une étude d'analyse de sensibilité globale a été effectuée ayant un double objectif : minimisation des pertes exergetiques et détermination des paramètres clés les plus influents du processus de gazéification. L'irréversibilité ( $\eta_I$ ) et le rendement en gaz froid ( $\eta_{cg}$ ), respectivement exprimés par les équations 5.43 et 5.44, sont pris comme



paramètres de sortie pour la GSA.

### 5.3.3 GSA sur les deux zones de réaction

La méthode FAST utilisée pour la GSA a permis d'identifier les paramètres ayant le plus d'influence sur les irréversibilités dans le modèle de réacteur de pyro-gazéification à deux zones. Les figures 5.4.a et 5.4.b illustrent par ordre décroissant les paramètres les plus influents sur l'irréversibilité dans chaque zone de réaction du modèle.

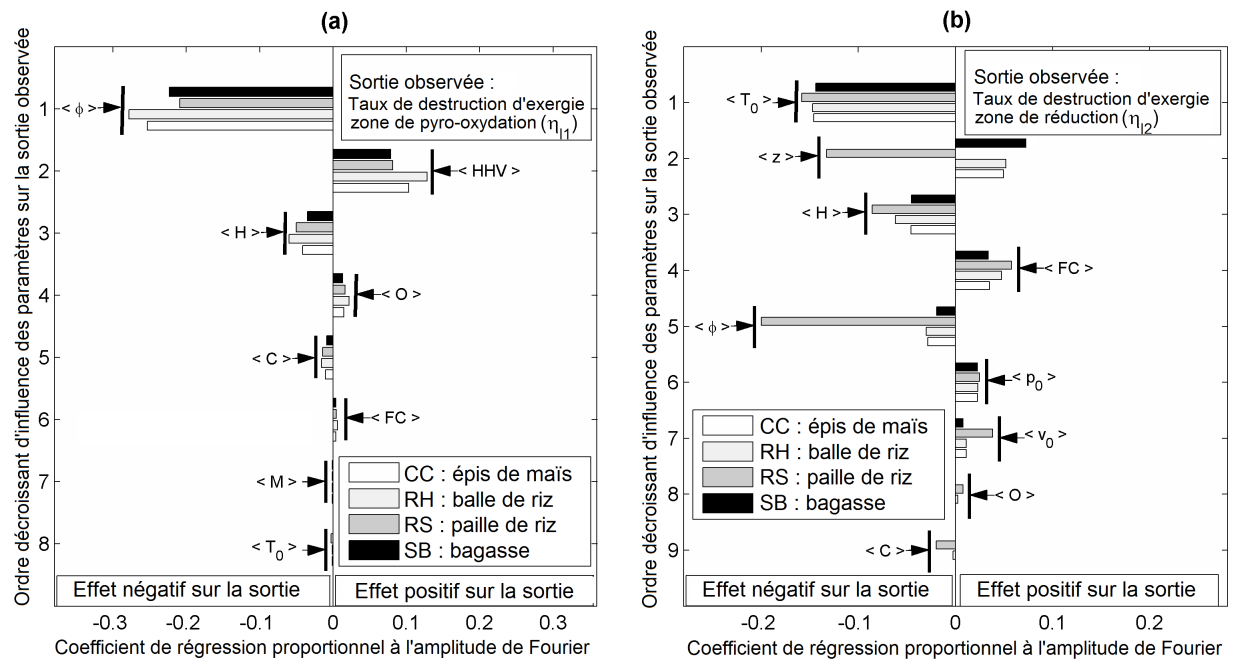


FIGURE 5.4 – Résultats de l'analyse de sensibilité globale sur les deux zones de réaction du modèle : pyro-oxydation (a) et réduction (b)

Comme illustré par la figure 5.4.a, huit paramètres du modèle ont le plus d'influence sur la destruction de l'exergie dans la zone de pyro-oxydation, dont six sont relatifs aux propriétés des biomasses à savoir les taux de carbone ( $C$ ), d'hydrogène ( $O$ ), d'humidité ( $M$ ), de carbone fixe ( $FC$ ) et le pouvoir calorifique de la biomasse ( $HHV$ ). Le ratio d'équivalence air-biomasse ( $\phi$ ) et la température dans la partie basse de la zone ( $T_0$ ) sont les deux autres paramètres relatifs aux conditions opératoires du réacteur.

L'effet négatif ou positif d'un paramètre influent signifie qu'une augmentation de la valeur de ce paramètre implique respectivement une diminution ou une augmentation de la valeur du paramètre de sortie étudié. Il est évident que pour diminuer la destruction de l'exergie, l'effet négatif est alors considéré. Ainsi, d'après les résultats de la GSA présentés dans la figure 5.4.a, cinq paramètres ( $\phi$ ,  $H$ ,  $C$ ,  $M$  et  $T_0$ ) ont un effet négatif sur l'irréversibilité dans la zone de pyro-oxydation. Une augmentation de la valeur de ces paramètres entraîne une diminution de la destruction de l'exergie dans la zone. A l'inverse, l'effet positif de  $O$ ,  $HHV$  et  $FC$  suppose que les pertes exergétiques augmentent en fonction de l'augmentation de leurs valeurs. Pour la zone de réduction, neuf paramètres ( $T_0$ ,  $z$ ,  $H$ ,  $FC$ ,  $\phi$ ,  $p_0$ ,  $v_0$ ,  $O$  et  $C$ ) ont les principaux effets sur l'irréversibilité, comme illustré par la

figure 5.4.b. Dans les deux zones de réaction,  $\phi$  et  $T_0$  sont les principaux paramètres les plus influents pouvant diminuer les pertes exergetiques respectivement dans la première et la seconde zone du réacteur.

Afin de déterminer les principaux paramètres à prendre en compte pour la minimisation de l'irréversibilité pour tout le processus de gazéification, les effets sur la destruction exergetique totale ( $\eta_I$ ) et le rendement en gaz froid ( $\eta_{cg}$ ) sont analysés par GSA, dont les résultats sont donnés par la figure 5.5.

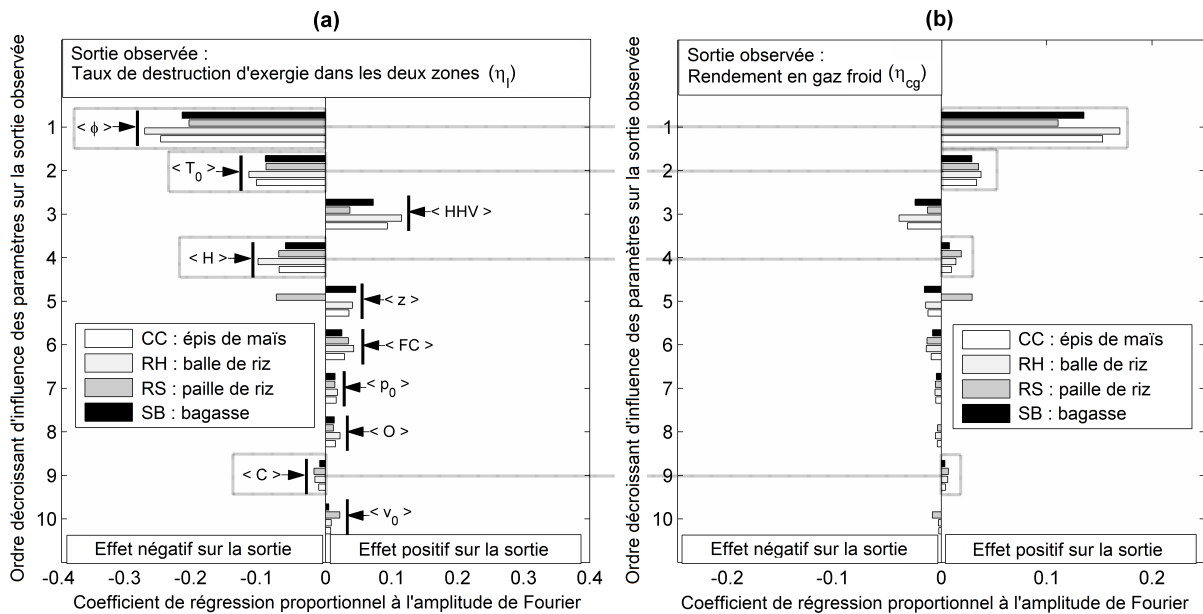


FIGURE 5.5 – Sélection des paramètres clés basée sur la minimisation de la destruction exergetique (a) et correspondant à un effet positif sur le rendement en gaz froid (b)

D'après les résultats présentés par les figures 5.5.a et 5.5.b, quatre principaux paramètres ( $C$ ,  $H$ ,  $\phi$  et  $T_0$ ) peuvent potentiellement augmenter le rendement en gaz froid ( $\eta_{cg}$ ), et inversement diminuer l'irréversibilité totale ( $\eta_I$ ) dans les deux zones de réaction. Le ratio d'équivalence ( $\phi$ ) a le principal effet positif sur le rendement en gaz, suivi de la température ( $T_0$ ), tandis que les taux de carbone ( $C$ ) et d'hydrogène ( $H$ ) sont les propriétés des combustibles ayant un effet positif sur  $\eta_{cg}$ . Ainsi, d'après ces résultats, ces quatre paramètres constituent les paramètres clés pour une optimisation exergetique d'un processus de gazéification.

### 5.3.4 Optimisation exergetique

L'objectif de l'optimisation exergetique est d'améliorer le rendement par le maintien de la performance de gazéification pour différents types de résidus, en considérant les quatre paramètres clés précédemment déterminés par analyse de sensibilité ( $C$ ,  $H$ ,  $\phi$  et  $T_0$ ). Le tableau 5.6 détaille les valeurs des paramètres clés utilisées pour la pyro-gazéification des résidus dans le modèle de réacteur à lit fixe co-courant.

TABLEAU 5.6 – Optimisation des paramètres clés pour maintenir la même performance de gazéification pour les quatre types de résidus agricoles

Paramètres clés	CC		RH		RS		SB	
	Initial	Optimisé	Initial	Optimisé	Initial	Optimisé	Initial	Optimisé
Biomasse :								
Carbone, $C$ (%)	47.6	-	35.6	-	35.68	-	48.1	-
Hydrogène, $H$ (%)	6.1	-	4.5	-	4.62	-	5.9	-
Réacteur :								
Température initiale à la partie supérieure de la zone de réduction, $T_0$ ( $K$ )	1073	-	1073	-	1073	1173	1073	1173
Ratio d'équivalence air-biomasse, $\phi$	2.2	2.5	2.2	2.5	2.2	4.0	2.2	3.0

D'après les résultats des pertes exergetiques illustrés par la figure 5.3.a, dans la section 5.3.2 relative à l'analyse exergetique, les résidus la paille de riz (RS) et la bagasse (SB) présentent les taux d'irréversibilité les plus élevés dans les deux zones de réaction parmi les quatre résidus étudiés. L'analyse de sensibilité suggère ainsi, qu'une augmentation de la valeur de  $\phi$  et de  $T_0$  diminue ces pertes exergetiques respectivement dans la zone de pyro-oxydation et celle de réduction. A cet effet, les valeurs de ces deux paramètres sont alors augmentées et représentées dans le tableau 5.6. Les valeurs respectives de  $\phi$  pour les résidus CC, RH, RS et SB, sont augmentées et fixées à 2.5, 2.5, 4 et 3. La température  $T_0$  est augmentée de 1073  $K$  à 1173  $K$  seulement pour RS et SB, étant donné que ce sont ces deux résidus qui présentent des taux de destruction d'exergie dans la zone de réduction. La figure 5.6 compare les résultats de la gazéification des résidus dans les conditions initiales (figure 5.3) et ceux obtenus après l'optimisation paramétrique par la minimisation des pertes exergetiques dans les zones de réaction.

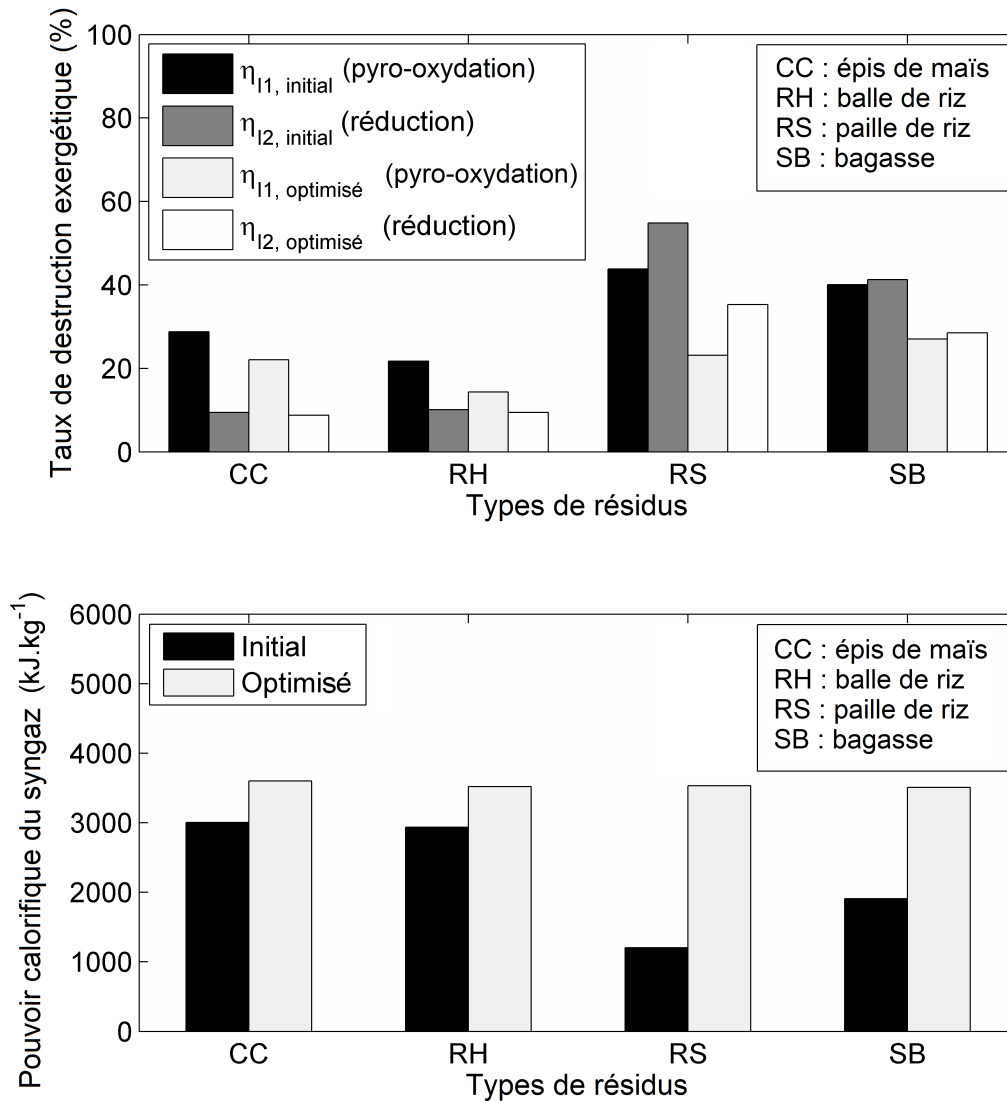


FIGURE 5.6 – Comparaison de la performance initiale et optimisée de la gazéification des résidus (b) basée sur la minimisation de la destruction de l'exergie (a)

La figure 5.6.b illustre bien une uniformisation du pouvoir calorifique des gaz produit après optimisation. En effet, le pouvoir calorifique du syngaz obtenu pour 1 *kg* de résidus gazéifiés a augmenté de 3005 à 3600 *kJ* pour l'épis de maïs (CC), de 2936 à 3518 *kJ* pour la balle de riz (RH), de 1203 à 3532 *kJ* pour la paille de riz (RS) et de 1909 à 3510 *kJ* pour la bagasse (SB), avec des rendements en gaz froid de 26.2 %, 29 %, 25.7 % et 22 % dans le même réacteur, mais avec des conditions opératoires différentes. Ainsi, cette optimisation paramétrique est très utile pour une application du syngaz dans un moteur à combustion interne qui nécessite un rendement en gaz constant. En effet, l'utilisation du syngaz produit dans un moteur à combustion peut produire entre 0.94 et 1 *kWh* d'énergie par *kg* de résidus gazéifiés après optimisation. En se focalisant sur la composition du gaz produit, il est à remarquer que la quantité de syngaz a clairement augmenté pour les quatre résidus, dont les résultats sont présentés dans le tableau 5.7.

TABLEAU 5.7 – Comparaison de la composition de gaz produit avant et après optimisation

Espèces	CC		RH		RS		SB	
	Initial	Optimisé	Initial	Optimisé	Initial	Optimisé	Initial	Optimisé
$CO$ (%)	12.2	14.34	12.15	14.27	5.29	13.19	7.4	13.19
$CO_2$ (%)	13.64	13.10	13.91	13.40	15.79	15.06	14.58	13.23
$CH_4$ (%)	2.21	2.85	2.14	2.78	0.58	3.10	1.10	2.47
$H_2O$ (%)	9.67	8.76	9.81	8.92	18.84	14.74	14.26	11.16
$H_2$ (%)	8.92	10.33	8.82	10.22	5.18	13.29	6.70	11.35
$N_2$ (%)	53.37	50.62	53.16	50.41	54.32	40.62	55.95	48.60

Le tableau 5.7 montre que les gaz produits, après optimisation du rendement de gazéification, sont formés de 13.19 à 14.34 % de  $CO$ , de 13.10 à 15.06 % de  $CO_2$ , de 2.47 à 3.10 % de  $CH_4$ , de 8.76 à 14.74 % de  $H_2O$ , de 10.22 à 13.29 % de  $H_2$  et de 40.62 à 50.62 % de  $N_2$ . D'après ces résultats, la quantité totale de syngaz produit par la gazéification de RS notamment a augmenté passant de 11.05 % à 29.58 %. De plus, une diminution de la proportion de  $CO_2$  est observée pour tous les résidus, en opérant cette optimisation, de même pour la quantité de  $N_2$ . Ces résultats confirment ainsi les effets positifs de la minimisation de l'irréversibilité par la diminution des émissions de  $CO_2$  et  $NO_x$  dans le processus de gazéification.

L'amélioration du rendement de gazéification et de la quantité de syngaz par l'optimisation de la température et du ratio d'équivalence est en accord avec des travaux présentés dans la littérature [69, 70]. Par conséquent, le présent travail montre que les taux de  $C$  et  $H$  sont des paramètres clés pour la gazéification et pourraient également avoir des effets positifs sur le rendement de gazéification en fonction du type de résidus utilisés, même si ce ne sont pas des paramètres contrôlables dans un réacteur réel. D'autre part, le rendement de la pyro-gazéification peut être ajusté par la température et le ratio air-biomasse, des paramètres clés tout à fait contrôlables dans un réacteur, permettant de minimiser l'irréversibilité en appliquant une optimisation paramétrique sur ces paramètres.

## 5.4 Conclusion

L'électrification rurale, dans un pays en voie de développement comme Madagascar, requiert des solutions abordables économiquement et durables. La décentralisation de la production d'électricité par l'utilisation des systèmes fonctionnant aux énergies renouvelables semble être une alternative faisable pour suppléer à moyen terme et/ou substituer à long terme le réseau électrique actuel. La gazéification de la biomasse est le choix le plus viable et une alternative attrayante pour la valorisation des résidus agricoles dans les zones rurales.

Ce chapitre a pour objectif d'effectuer une optimisation exergetique d'un processus de gazéification dans un modèle de réacteur à lit fixe co-courant, afin d'en améliorer le rendement pour quatre types de résidus agricoles communément rencontrés dans les zones rurales : épis de maïs (CC), balle de riz (RH), paille de riz (RS) et bagasse (SB). Ainsi,

un modèle mathématique du processus de gazéification basé sur l'équilibre chimique et la cinétique chimique est d'abord formulé avec un modèle d'exergie. L'exergie du modèle de réacteur est ensuite analysée pour les quatre types de résidus disponibles localement à Madagascar. Une analyse de sensibilité globale (GSA) est utilisée pour déterminer les paramètres les plus influents du système permettant de diminuer les pertes exergetiques afin d'optimiser le rendement du processus.

Les résultats de la GSA ont montré que les résidus, ayant des taux de carbone ( $C$ ) et d'hydrogène ( $H$ ), sont plus adaptés à la gazéification avec de l'air, malgré un rendement en gaz assez faible par rapport à l'utilisation d'autres agents réactifs tels que l'oxygène ou la vapeur d'eau. D'autre part, la température de gazéification et le ratio air-biomasse peut augmenter significativement le rendement en gaz froid et inversement diminuer les pertes d'exergie. L'optimisation paramétrique effectuée a permis d'améliorer la production de syngaz passant de 11.05 % à 29.58 % dans le cas de la paille du riz, qui a présenté un taux d'irréversibilité le plus élevé parmi les résidus étudiés. Cette optimisation peut ainsi servir à maintenir le rendement de conversion d'un réacteur pour des applications directes comme l'utilisation du syngaz dans un moteur à combustion qui peut produire entre 0.94 et 1  $kWh$  d'énergie par  $kg$  de résidus gazéifiés. De plus, les résidus agricoles peuvent être utilisés comme biocombustibles pour des systèmes de co-gazéification. Toutefois, cela qui requiert des optimisations paramétriques, voire des études expérimentales de validation plus poussées, pour atteindre les rendements escomptés dans le cas d'une co-gazéification et permettre une synergie des mélanges de résidus agricoles.

# Conclusion et perspectives

---

## Conclusion

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse s'articulent autour de la valorisation des résidus agricoles par le procédé de pyro-gazéification. Les caractéristiques physico-chimiques des résidus du riz, balle de riz (RH) et paille de riz (RS) ont d'abord été étudiées. Des mesures expérimentales à l'échelle du réacteur ont ensuite été réalisées afin de comprendre le comportement de dégradation de ces résidus. Des analyses sur les fractions solides (biochars), obtenues après traitement thermique, ont également été faites. Enfin, un modèle numérique décrivant le processus de pyro-gazéification a été développé pour analyser le rendement en gaz et déterminer les paramètres clés qui peuvent l'influencer.

Les résultats des analyses de caractérisations physico-chimiques ont montré que les résidus étudiés RH et RS ont des pouvoirs calorifiques relativement faibles, respectivement 13.9 et 12.8  $MJ.kg^{-1}$ , par rapport à d'autres types de résidu comme la paille de blé (19.4  $MJ.kg^{-1}$ ). Les analyses élémentaires et immédiates ont montré que ces biomasses contiennent des taux élevés de cendres, supérieures à 10 %, dus notamment à la présence d'éléments inorganiques. De par les caractéristiques phylogénétiques de la plante de riz à accumuler le silicium ( $Si$ ), l'analyse des éléments inorganiques par ICP des résidus bruts a mis en évidence cette forte concentration en  $Si$ , respectivement 28.75 et 38.39  $g.kg^{-1}$  de résidu de RH et RS. Du potassium ( $K$ ), du phosphore ( $P$ ), du calcium ( $Ca$ ) et du magnésium ( $Mg$ ) sont également les éléments inorganiques majeurs ( $> 1$  %) présents dans les résidus bruts, mais avec de faibles concentrations par rapport au  $Si$ . Les analyses thermogravimétriques ont par ailleurs montré le comportement de dégradation de ces deux types de résidus sous deux types d'atmosphère, inerte ( $N_2$ ) et oxydante (air). Des pertes de masse plus importantes ont été observées sous air que sous  $N_2$  (respectivement 80-85 % et 65-77 %), dues essentiellement à la combustion du biochar.

Des tests de pyro-gazéification ont ensuite été réalisés sur un réacteur tubulaire horizontal de type Aubry. Ces tests sur réacteur ont eu pour principal objectif d'analyser l'influence de la température, de l'atmosphère et du type de résidu sur le rendement et la composition de gaz, de char et de goudron. L'analyse du syngaz produit a montré que 35 à 39 % de l'énergie contenue dans les résidus peut être récupérée sous forme de gaz après pyro-gazéification. Toutefois, l'utilisation de l'air comme gaz vecteur entraîne la combustion du char et diminue le pouvoir calorifique du syngaz. L'analyse du goudron a révélé la présence de différentes familles de composés organiques telles que des acides, des composés aliphatiques et phénoliques, des cétones et des furanes. L'analyse du biochar de RS et RH a montré la

---

présence et l'augmentation de la concentration en  $Si$  après conversion, notamment pour le RH, avec des concentrations maximales de  $214 \text{ g.kg}^{-1}$  sous  $N_2$  et  $319 \text{ g.kg}^{-1}$  sous air.

Des analyses prospectives des biochars de RH et RS ont été également avancées dans le cadre de ce travail. Les analyses par diffraction de rayon X (XRD) effectuées sur les biochars ont confirmé la présence des composés à base de  $Si$  amorphe ( $SiO_2$ ) principalement retrouvé dans le biochar du RH. Les analyses de surface spécifiques et de porosité (BET, t-plot et DFT) ont permis d'observer une augmentation de la surface spécifique des biochars par rapport aux résidus bruts. Toutefois, une diminution de cette surface spécifique et de la taille des pores est observée avec l'augmentation de la température supposant des structures mésoporeuses des biochars, mais qui restent à justifier par des analyses par microscopie électronique à balayage (SEM). Dans le contexte de Madagascar, les applications directes de ces biochars à base de  $Si$  dans l'amendement des sols sont tout à fait envisageables et peuvent avoir des effets positifs sur le cycle naturel du carbone par sa séquestration dans le sol, l'amélioration des propriétés du sol en tant que fertilisants ou l'absorption par la plante du  $CO_2$  émis après combustion du syngaz généré par pyro-gazéification. Toutefois, des techniques d'analyses complémentaires devront être réalisées pour justifier clairement ces applications, comme la méthode de capacité d'échange cationique (CEC) et la mesure du  $pH$ . L'utilisation des biochars à base de  $SiO_2$  amorphe, en tant qu'adsorbant des métaux lourds tels que le plomb ( $Pb$ ) ou le mercure ( $Hg$ ), est également très intéressante puis qu'il pourrait permettre le traitement et la purification des eaux usées. D'autres applications dans les cellules photovoltaïques comme matériau semi-conducteur sont également des voies de valorisation du  $SiO_2$  amorphe présent dans les biochars mais requièrent des techniques de purification du  $Si$  par chloration et/ou distillation pour satisfaire le degré de pureté élevée requis.

L'étude de modélisation de la pyro-gazéification des résidus agricoles a permis de déterminer des indicateurs de performance du processus en se basant sur l'analyse de sensibilité globale (GSA) et la minimisation des pertes exergetiques. Quatre types de résidus ont principalement été étudiés : épi de maïs (CC), balle de riz (RH), paille de riz (RS) et bagasse de canne à sucre (SB). Les résultats ont montré que quatre paramètres peuvent influencer significativement le rendement en gaz froid et inversement diminuer les pertes exergetiques dans le réacteur de pyro-gazéification : taux de carbone ( $C$ ) et d'hydrogène ( $H$ ), température de gazéification ( $T_0$ ) et ratio d'équivalence air-biomasse ( $\phi$ ).

## Perspectives

De nouvelles perspectives de recherche peuvent être tirées à partir des résultats obtenus dans ces travaux :

- o Des analyses de caractérisations physico-chimiques et thermiques faites sur d'autres types de résidus disponibles localement peuvent être poursuivies afin de déterminer leurs propriétés et leur potentiel bioénergétique. La conversion des déchets ménagers par pyro-gazéification constitue, entre autres, un axe de recherche intéressant pour apporter des solutions à long terme, notamment pour les sites de décharges comme celui d'Andralanitra.



- 
- o D'autres analyses physico-chimiques sur les biochars des résidus agricoles sont également à réaliser afin de justifier clairement leurs applications directes dans l'amendement des sols, en tant qu'adsorbants des métaux lourds ou comme support de catalyse ou catalyseur .
  - o La synergie de co-conversion et de co-gazéification reste un champ de recherche encore à développer [22, 24, 73]. Les différentes contraintes associées à la présence de taux élevés de cendres et de métaux lourds ainsi que d'autres polluants présents dans les déchets constituent des défis à relever pour permettre la conversion simultanée de plusieurs types de biomasses dans un même réacteur.
  - o Le modèle de réacteur de pyro-gazéification étudié dans cette thèse peut être étendu en incluant un sous-modèle prenant en compte l'effet des éléments inorganiques sur la cinétique des réactions de pyro-gazéification. Une approche très intéressante pour permettre d'apporter de nouvelles explications sur la synergie de co-conversion.

# Production scientifique

---

## Publications

1. **M.H. Radanielina**, A. Ephraim, D. Pham Minh, A. Nzihou, J.P. Praene, D. Morau, M.S. Rakotomalala, H.T. Rakotondramiarana. *"Exergy optimization of agricultural-residue gasification"*. Under review in Energy, 2018.
2. J.P. Praene, **M.H. Radanielina**, V.R. Rakotoson, A.L. Andriamamonjy, F. Sinama, D. Morau, H.T. Rakotondramiarana. *"Electricity generation from renewables in Madagascar : Opportunities and projections"*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 76 (2017) 1066–1079. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.125>.
3. J.P. Praene, **M.H. Radanielina**, H.T. Rakotondramiarana. *"Dish Stirling system potential assessment for eight main sites in Madagascar"*. JP Journal of Heat and Mass Transfer, 13 (2016) 119–141. DOI : <http://dx.doi.org/10.17654/HM013010119>.
4. H.T. Rakotondramiarana, **M.H. Radanielina**, A.Y. Ramananjatovo. *Techno-Economic Investigation of a Thermal Cure Center Excess Heat Recovery System for Producing Hot Water for a Hotel in Antsirabe Madagascar"*. Journal of Technology Innovations for Renewable Energy, 4 (2015) 10–20. DOI : <http://dx.doi.org/10.6000/1929-6002.2015.04.01.2>.

## Conférences

1. **M.H. Radanielina**, A. Ephraim, D. Pham Minh, A. Nzihou, J.P. Praene, D. Morau, M.S. Rakotomalala, H.T. Rakotondramiarana. *"Co-gasification of agricultural residues"*. Accepted paper – Oral flash & Poster presentation. 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization, WasteEng2018. July 2-5, 2018. Prague – Czech Republic.
2. **M.H. Radanielina**, A. Ephraim, D.P. Minh, A. Nzihou, J.P. Praene, D. Morau, M.S. Rakotomalala, H.T. Rakotondramiarana. *"Modelling and sensitivity analysis of air-blown gasification system using agricultural residues as feedstock"*. Accepted paper – Oral standard presentation. 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization, WasteEng2018. July 2-5, 2018. Prague – Czech Republic.
3. D. Fakra, D. Morau, K. Bayante, **M.H. Radanielina**, H.T. Rakotondramiarana. *"Generalized protocol by systemic analysis for sizing a small scale gasifier engine system dedicated to power generation from biomass"*. Accepted paper. 11th

---

International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection, SEEP 2018, May 08-11, 2018, UWS, Paisley, United Kingdom.

4. **M.H. Radanielina**, A. Nzihou, J.P. Praene, D. Morau, M.S. Rakotomalala, P.T. Ranaivomanana, H.T. Rakotondramiarana. *"Residue gasification modelling"*. 9th High-Energy Physics International Conference, HEPMAD 17, September 21-26, Antananarivo, Madagascar.
5. **M.H. Radanielina**, J.P. Praene, D. Morau, M.S. Rakotomalala, T. Ranarison, H.T. Rakotondramiarana. *"Modélisation hydrodynamique du processus de gazéification de la biomasse par une approche Euler-Lagrange"*. 3<sup>e</sup> Congrès International Plasma Energie, CIPE2016, 12 – 16 décembre 2016, Antsiranana, Madagascar.
6. D. Morau, **M.H. Radanielina**, M.S. Rakotomalala, H.T. Rakotondramiarana. *"Numerical Investigation of Green Roof Energy Performance"*. 7th High-Energy Physics International Conference, Madagascar – Antananarivo, 2015. URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01208481>.
7. M.R. Rajaonahy, D. Morau, **M.H. Radanielina**, H.T. Rakotondramiarana. *"Modélisation et analyse de sensibilité globale d'un toit vert en zone tropicale humide"*. Acte du 2<sup>e</sup> Congrès International Plasma-Energie (CIPE II) du 15 au 19 Décembre 2014, Antananarivo – Madagascar.

## Brevet

1. H.T. Rakotondramiarana, A.L. Andriamamonjy, M.R. Rajaonahy, L.L. Rakotoarisoa, **M.H. Radanielina** (BioD Team). *"Dispositif de type bio-digesteur pour la production de biogaz (bio-méthane) à partir de la digestion anaérobie des déchets organiques (ménagers, animaliers et/ou agricoles)"*. Brevet d'invention, n°677, délivré par l'Office MAlgache de la Propriété Industrielle (OMAPI).

## Exergy optimization of agricultural-residue gasification

Mamy Harimisa Radanielina<sup>a,\*</sup>, Augustina Ephraim<sup>b</sup>, Doan Pham Minh<sup>b</sup>, Ange Nzihou<sup>b</sup>, Jean  
Philippe Praene<sup>c</sup>, Dominique Morau<sup>c</sup>, Minoson Sendrahasina Rakotomalala<sup>a</sup>, Hery Tiana  
Rakotondramiarana<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute for the Management of Energy (IME), University of Antananarivo, Po Box 566, Antananarivo 101,  
Madagascar

<sup>b</sup> Centre RAPSODEE, CNRS UMR 5302, IMT Mines Albi, Campus Jarlard, F-81013 Albi Cedex 09, France

<sup>c</sup> PIMENT Laboratory, University of Reunion Island, 117 rue du General Ailleret, 97430, Le Tampon -  
Reunion, France

---

### Abstract

Biomass a renewable energy source, which can be exploited all over the world and converted into fuel gas. Gasification is a thermochemical conversion process with proven performance. The present work aims at performing an exergy-based optimization by minimizing exergy losses in order to improve the gasification efficiency using different types of biomass as feedstock in a downdraft gasifier model. The exergy efficiency evaluation was performed for four agricultural residues available in Madagascar namely: corn cobs, rice husks, rice straws and sugarcane bagasse. For this purpose, a downdraft gasifier model was developed and the exergy analysis was carried out by using Matlab software. A global sensitivity analysis was performed to identify the most influential parameters of the process. The results show that high contents of carbon and hydrogen in the feedstock are more suitable for air gasification. The amount of produced syngas strongly depends on the operating temperature and the air-biomass equivalence ratio used according to the type of residues to gasify. The minimization of exergy losses in the gasifier enhances the amount of produced gas, while a direct use of syngas in a combustion engine could produce between 0.94 and 1 kWh of energy per 1 kg of gasified residues.

*Keywords:* gasification, biomass residues, downdraft gasifier, exergy, sensitivity analysis

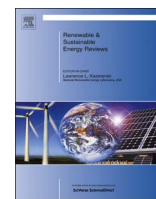
---

### Statement of Novelty

Existing literature has a knowledge gap of key parameters for optimizing the exergy of mixed agricultural-residue gasification. Hence, in our work, a global sensitivity analysis is performed on a gasification model with mixed agricultural-residue as feedstock, in order to provide this new knowledge.

---

\* Corresponding author, Tel. +261 331 744 399  
Email address: radanielin@yahoo.fr



## Electricity generation from renewables in Madagascar: Opportunities and projections



Jean Philippe Praene<sup>a,\*</sup>, Mamy Harimisa Radanielina<sup>b</sup>, Vanessa Rolande Rakotoson<sup>a</sup>, Ando Ludovic Andriamamonjy<sup>c</sup>, Frantz Sinama<sup>a</sup>, Dominique Morau<sup>a</sup>, Hery Tiana Rakotondramiarana<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Physics and Mathematical Engineering for the Study of Energy, Environment and Building, 117 rue du General Ailleret, P.O. Box 97430 Le Tampon, Reunion, France

<sup>b</sup> Institute for the Management of Energy (IME), University of Antananarivo, P.O. Box 566, Antananarivo 101, Madagascar

<sup>c</sup> Department of Civil Engineering, Building Physics Section, KU Leuven, Kasteelpark Arenberg 40, P.O. Box 02447, BE-3001 Heverlee, Belgium

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Renewable energy  
Life cycle analysis  
Madagascar  
Island

### ABSTRACT

Climate change is the greatest challenge of our time for development. Adaptation to this change combined with the reduction of greenhouse gas emissions can help to boost the economic transformation which stimulates growth, fills the energy gap and reduces poverty. This paper focuses on the potential of renewable energy sources (RES) for electricity generation in Madagascar which is a lower-income country. A large accessibility to electricity could be a driving force for the economic development of this fourth worldwide Island. The Electricity mix is currently heavily dependent to fossil fuel imports. Indeed, most of the electric demands are fulfilled by diesel power plants. An overview of the power situation and renewable energy potential of Madagascar is first presented, then different scenarios for the evolution its electricity mix are proposed.

### 1. Introduction

In the last two decades, the climate change mitigation has been more and more considered by national energy policy. Many papers discuss the form of energy production and its evolution, [1–3]. Most of papers highlighted the deployment of renewable energy systems for electricity in order to limit the dependence to fossil fuels, [4–8]. While the world energy needs grew by around 45% during the last decade [9], the availability of electricity, qualified as a noble energy, is critical for economic development especially for developing countries in sub-Saharan Africa countries such as Madagascar. However, energy consumption per inhabitant remains one of the lowest in the world, around 0.315 toe/year in this area [10], as the world average is around 1.6 toe/year. During the last two years Madagascar is ranked as the 188-th over 189 economies in terms of getting electricity, [11].

In 1999, the Malagasy government introduced a reform of the energy sector, including power, adopting Act No. 98-032 of January 20, 1999 [12], supported by the Decrees No. 2001-803 of September 19,

2001 and No. 2001-849 of September 26, 2001, which respectively establish the organization of the operation of the ORE<sup>1</sup> agency and the conditions power pricing in Madagascar.

Later, Act No. 2002-001 of October 7, 2002 [13], established the creation of the FNE,<sup>2</sup> followed by the ADER<sup>3</sup> by Decree No. 2002-1550 of December 3, 2002. These reforms aim at restructuring the energy sector by developing new operational ways and by turning to other alternative energies, namely renewable energy sources (RES).

According to the energy inventory drawn up by the MEM<sup>4</sup> [14] and the study report of the CREAM<sup>5</sup> [15], wood energy has the highest share (92%) in the total energy supply in Madagascar, followed by fossil fuel (7%). Only less than 1% of this demand is supplied by other renewable energy sources. This high share of wood energy is explained by its accessibility and its low cost for the population. Madagascar has a low rate electricity access due to its high price and the insufficient quantity production. The national rate of electrification is only 4.7% only. In urban zones, such as Antananarivo, this value could reach up. In view of the geographic and climatic conditions in Madagascar, the

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [praene@univ-reunion.fr](mailto:praene@univ-reunion.fr) (J.P. Praene).

<sup>1</sup> << Office de Régulation de l'Électricité >> or Office of Power Regulation.

<sup>2</sup> << Fonds National pour l'Électricité >> or National Fund for the Electricity.

<sup>3</sup> << Agence de Développement de l'Électrification Rurale >> or Agency for the Development of Rural Electrification.

<sup>4</sup> << Ministère de l'Énergie et des Mines >> or Ministry of Energy of Madagascar.

<sup>5</sup> << Center de Recherche, d'Études et d'Appui à l'Analyse Économique à Madagascar >> or Research Center for study, support and economic analysis in Madagascar.

# Techno-Economic Investigation of a Thermal Cure Center Excess Heat Recovery System for Producing Hot Water for a Hotel in Antsirabe Madagascar

Hery Tiana Rakotondramiarana\*, Mamy Harimisa Radanielina and Andriamaholisoa Yvan Ramananjatovo

*Institute for the Management of Energy (IME), University of Antananarivo, Po Box 566, Antananarivo 101, Madagascar*

**Abstract:** Energy saving is a significant feature to take in account in the choice of renewable energy technologies to use. This paper techno-economically investigates an excess heat recovery system that is proposed to be installed in a thermal cure center geothermal source for producing domestic hot water to be conveyed through piping to a nearby three star hotel located in Antsirabe Madagascar. For that purpose, the hotel hot water needs were determined by using an available online free code, called Solo, and the effectiveness-NTU method was used to size the plate heat exchanger to be used to recover the geothermal heat. The proposed hybrid geothermal solution performance was compared with that of hybrid solar energy water-heaters in terms of electricity consumption related to water temperature adjustment. It follows from comparison results that the proposed hybrid geothermal solution is more profitable and allows about 73.2 (%) of electric energy saving while it is 54.9 (%) for hybrid solar option. Besides, economic evaluation confirmed that the geothermal installation allows a shorter return on investment more favorably.

**Keywords:** Heat recovery system, geothermal energy, heat exchanger, energy savings, domestic hot water production.

## 1. INTRODUCTION

Developing countries energy sector is essential to development process when energy demand grew by around 45 (%) from 2000 to 2012 especially in sub-Saharan Africa countries [1] despite the fact that these countries have untapped renewable and green energy resources.

Though recent oil exploration in Madagascar has showed encouraging results, imported oil price has presently a significant negative impact on the stability of the local currency value, and resultantly on the country's economic development. In addition, more than half amount of its electricity is produced by conventional diesel thermal power plants [2], and many regions of the country are still suffering from power shortage during a couple of hours a day, due to insufficiency of power generation devoted oil whose amount is bounded by the electricity cost that is applied by the only subsidized public-managed power and water provider company (JIRAMA standing for Jiro sy Rano Malagasy) and that the average of population are able to afford presumably.

Generally, power availability is one of the main criteria to attract foreign investors in every sector of

production. In particular, tourism is among the prominent sources of foreign currencies of this biodiversity rich and globally fourth largest island. As local hotels must meet international hostelry standards to improve their own performance, availability of domestic hot water is imperative for any hotel situated in temperate sub-climate areas like Antsirabe.

While enhancing the use of renewable energy technologies (RETs) obviously presenting good opportunities for the country's economic perspective; in addition to the implementation of the Malagasy government program on RETs development, every individual power user should use every effort to save energy, on the first hand, and to favor RETs on the other hand. An appropriate choice should though be done on the type of RETs to use for that purpose.

Geothermal energy is one of the green alternative resources to fossil fuels to reduce the depletion of available natural energy resources. To carry out the conversion of geothermal energy, it is necessary to previously extract geothermal water from a certain depth which may vary between shallow depth and very deep one. Typically, heat exchangers are used to utilize the heat from the pumped hot water. Lund *et al.* [3] have synthesized the geothermal energy applications for direct output using comparing data from several countries in the world.

Recent investigations tended to assess domestic hot water and energy production by using geothermal

\*Address correspondence to this author at the Institute for the Management of Energy (IME), University of Antananarivo, Po Box 566, Antananarivo 101, Madagascar; Tel: 0261 32 04 987 12; Fax: 0261 20 22 279 26; E-mail: rktmiarana@yahoo.fr

# GENERALIZED PROTOCOL BY SYSTEMIC ANALYSIS FOR SIZING A SMALL SCALE GASIFIER ENGINE SYSTEM DEDICATED TO POWER GENERATION FROM BIOMASS

D. Fakra<sup>1</sup>, D. Morau<sup>1</sup>, K. Bayante<sup>1</sup>, M.H. Radanielina<sup>2</sup> and T. Rakotondramiarana<sup>2</sup>

1. University of La Reunion, Physics and Mathematical Engineering Laboratory for Energy, Environment and Building (PIMENT) - 117 rue du Général Ailleret 97 430 Le Tampon, Reunion; email: [fakra@univ-reunion.fr](mailto:fakra@univ-reunion.fr), [dominique.morau@univ-reunion.fr](mailto:dominique.morau@univ-reunion.fr), [karim.bayante@hotmail.com](mailto:karim.bayante@hotmail.com)
2. Institute for the Management of Energy (IME), University of Antananarivo, Po Box 566, Antananarivo 101, Madagascar; email: [radanielin@yahoo.fr](mailto:radanielin@yahoo.fr), [rktmiarana@yahoo.fr](mailto:rktmiarana@yahoo.fr)

## ABSTRACT

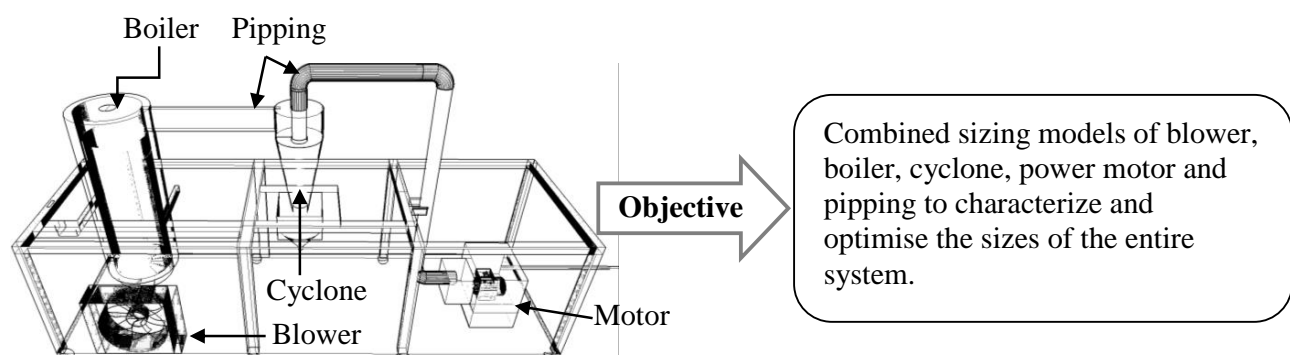
Production of syngas, or synthesis gas, from biomass wastes is an advantageous option for fuelling power generator. The most common components of a small-scale power generator system running with syngas are the boiler which gasifies the biomass, the cyclone which cools the output syngas and filters the solid particles, and the electricity generator. Although there are several sizing models for each of these three components, no model takes into account the coupling of these three subsystems. Moreover, no general procedure for characterizing the exact dimensions of these subsystems is available while the size of this kind of gasifier-power-generator system is a relevant parameter that significantly influences its performance. The aim of this work is to propose a generalized protocol by using systemic analysis approach for sizing a small-scale gasifier generally used for power production. This analysis is based on the block coupling of existing models. The EES software is used to aid for the numerical resolution. Comparison tests is conducted to assess the reliability degree of the protocol.

*Keywords:* Gasifier size, Biomass, Systemic analysis, Modelling, Electricity, Small-scale system

## 1 OBJECTIVE OF THE STUDY

A syngas production system can be dimensioned by the amount of electrical power or biomass flow. Several models exist to characterize each subsystem [1 - 5], but none takes into account the entire device. The main purpose of this paper is to considered the sizing the whole gasifier system. This sizing is investigated by coupling each element using energy balance and components size. In our study, we will see how to size the whole system by coupling models and using one of this information: knowledge of the electrical production or the existing quantity of biomass available. The aim of this study is to present combined sizing models of the boiler with cyclone and power motor to propose the size of the gasifier system in function of the power needed or the available quantity biomass (flow rate). Figure 1 gives a synoptic view of the gasifier and summarizes the objectives of this work.

Figure 1. Small-scale gasifier engine system



## HEPMAD 17

9th High-Energy Physics International Conference  
Madagascar-Antananarivo (21-26 september 2017)



# Residue gasification modelling

Mamy Harimisa Radanielina<sup>1</sup>, Ange Nzihou<sup>2</sup>, Jean Philippe Praene<sup>3</sup>, Dominique Morau<sup>3</sup>,  
Minoson Sendrahasina Rakotomalala<sup>1</sup>, Princy Tahina Ranaivomanana<sup>1</sup>, Hery Tiana Rakotondramiarana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for the Management of Energy (IME) - University of Antananarivo

<sup>2</sup>Centre RAPSODEE, Mines Albi, CNRS - University of Toulouse

<sup>3</sup>Laboratory of Physics and Mathematical Engineering for the study of Energy and the Environment (PIMENT) - University of La Reunion

September 26th, 2017 at 10:40 a.m



### **Abstract:**

Residues from crop production are abundant biomass resources which can be tapped and thermochemically converted as combustible gas by gasification. The present work aims at modelling air-gasification of different types of residues. For that purpose, gasification of agricultural residues commonly available in Madagascar, were studied. The gasification model is based on a two-zone fixed bed downdraft gasifier which is suitable for gasification of residues. A sensitivity analysis approach was performed in order to identify the most influential parameters of the process was carried out. As results, the operating parameters, mainly the temperature of gasification, significantly influence the gasification efficiency and syngas production which also depends on the type and chemical composition of residues to gasify.

**Keywords:** gasification, residues, fixed bed, modelling, sensitivity analysis



# Modélisation hydrodynamique du processus de gazéification de la biomasse par une approche Euler-Lagrange

Mamy Harimisa Radanielina<sup>1\*</sup>, Jean-Philippe Praene<sup>2</sup>, Dominique Morau<sup>2</sup>,  
Minoson Sendrahasina Rakotomalala<sup>1</sup>, Tsiriry Ranarison<sup>1</sup>, Hery Tiana Rakotondramiarana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut pour la Maîtrise de l'Energie (IME), Université d'Antananarivo, BP 566, Antananarivo 101, Madagascar

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique et Ingénierie Mathématique pour l'Energie, l'environnement et le bâtiment (PIMENT), 117 rue du General Ailleret - 97430 Le Tampon - Réunion, France

\* auteur correspondant : [radanielin@yahoo.fr](mailto:radanielin@yahoo.fr)

---

## Résumé

La gazéification de la biomasse est un procédé de conversion très prometteur pour la production de gaz de synthèse ou syngas, composé essentiellement de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone, d'hydrogène et de méthane, et se présente comme étant une technologie alternative à l'utilisation des énergies fossiles conventionnelles. Le présent travail porte sur la modélisation de la conversion thermochimique de la biomasse par gazéification et du comportement des mécanismes réactionnels dans un réacteur à lit fluidisé à deux phases, solide et gazeuse. Pour ce faire, un modèle mathématique basé sur une approche hydrodynamique de type Euler-Lagrange est développé. Les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, de l'énergie et de transport des espèces ainsi que les réactions chimiques décrivant le processus de gazéification y sont notamment incluses. Le modèle est résolu numériquement par la méthode des volumes finis conservative sur la plateforme OpenFOAM. Une analyse du profil de température, de l'évolution des flux de gaz et de la température dans le réacteur de gazéification est notamment effectuée et discutée.

**Mots clés :** gazéification, biomasse, hydrodynamique, Euler-Lagrange, OpenFOAM.

---

## I. INTRODUCTION

La gazéification est un processus physico-chimique complexe incluant des flux combinés de gaz et de particules solides (interaction entre les phases), des réactions chimiques, des transferts thermiques et de masse.

Plusieurs travaux ont déjà été menés sur l'étude du procédé de gazéification. Oevermann et al. [1] ont travaillé sur la gazéification du bois dans un réacteur à lit fluidisé dense en utilisant un modèle Euler-Lagrange/Eléments Discrets (EL DEM). Ils ont étudié la fluidisation du lit avec différentes vitesses d'injection de la biomasse. Leurs résultats

montrent la bonne adéquation entre leur modèle et les données expérimentales.

A part les modèles Euler-Lagrange, il y a également les modèles de flux à deux phases et Euler-Euler (EE) qui sont détaillés par Loha et al.[2]. Ils ont mis en évidence les différences de précision de calcul entre ces différents modèles où celui d'EL est largement plus coûteux en temps de calcul lors la simulation numérique. Plusieurs chercheurs ont eu recours à l'approche par la dynamique des fluides numérique pour la simulation du processus de gazéification tels que Singh et al.[3], Xiong et al.[4], [5].

Plus tard, Kwiatkowska [6], [7] ont développé un nouveau solveur sur la plateforme OpenFOAM



OBJECTIVES

Comprehensive analysis of the impacts of green roofs on the thermal performance of building using numerical method and global sensitivity analysis.

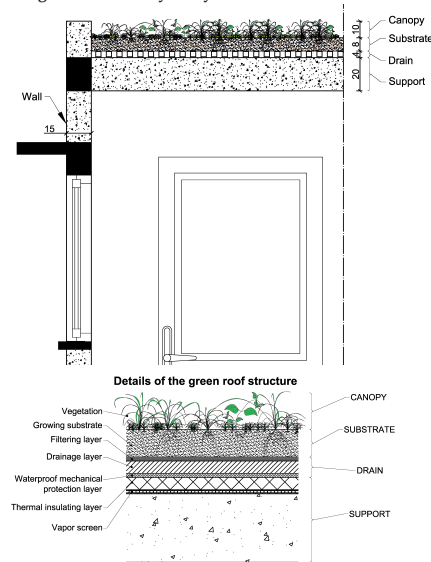


Fig. 1: Sketch of the surveyed green roof

METHOD

MATHEMATICAL MODELLING

The equations governing the thermal and mass transfers per ground area unit in the green roof are based on the works of Del Barrio [1,2], Alexandri [3] and Djejjig [4].

NUMERICAL METHOD

A MATLAB computing code [5], applying the finite-difference method using the implicit scheme, was developed to solve the proposed model equations.

NOMENCLATURE

- $C_{pmc2}$ : heat capacity of the insulating layer ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )
- height: height of the room (m)
- $L_{can}$ : canopy thickness (m)
- $L_{floorc2}$ : floor insulating layer thickness (m)
- $L_g$ : growth substrate thickness (m)
- LAI: leaf area index
- $R_{diff}$ ,  $R_{dir}$ : respectively diffuse and beam solar radiation received per unit area of horizontal surface ( $W.m^{-2}$ )
- $Sc$ : shading coefficient of glazing (-)
- side: side of the square room (m)
- $T_{ext}$ : ambient air temperature (K)
- $T_{sky}$ : sky vault temperature (K)
- $u$ : wind speed ( $m.s^{-1}$ )
- $\lambda_{mc2}$ : thermal conductivity of the insulating layer ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
- $\rho_{mc2}$ : density of the insulating layer material ( $kg.m^{-3}$ )
- $\sigma_f$ : vegetation coverage ratio (-)

REFERENCES

1. Del Barrio, E.P. Analysis of the green roofs cooling potential in buildings. Energy Build. 1998, 27, 179 – 193.
2. Del Barrio, E.P. Roof components models simplification via statistical linearization and model reduction techniques. Energy Build. 1999, 29, 259 – 281.
3. Alexandri, E.; Jones, P. Developing a one-dimensional heat and mass transfer algorithm for describing the effect of green roof on the built environment: Comparison with experimental results. Build. Environ. 2007, 42, 2835 – 2849.
4. Djejjig, R.; Ouldoukhitine, S.; BAlarbi, R.; Bozonnet, E. Development and validation of a coupled heat and mass transfer model for green roofs. Int. Commun. Heat Mass Transf. 2012, 39, 752 – 761.

RESULTS

GLOBAL SENSITIVITY ANALYSIS

Global sensitivity analysis tool called GoSAT [6] was used for simulation of two cases: insulated green roofed building (45 model parameters), and non-insulated green roofed building (39 model parameters). No specific weather data was considered when we carried out the global sensitivity analysis of the proposed green roofed building model. Such sensitivity analysis allowed us to identify the most influential model parameters on the energy demand in the room underneath. The results of GoSAT simulation for global sensitivity analysis are given as follows:

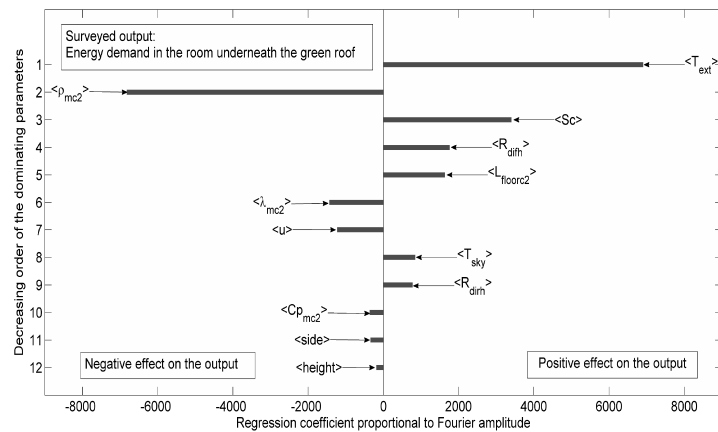


Fig. 2: Most influential model parameters of insulated green roofed building

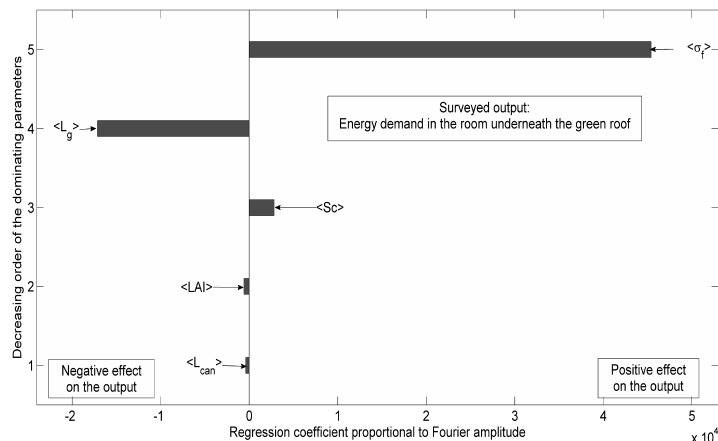


Fig. 3: Most influential model parameters of non-insulated green roofed building

For insulated green roofed buildings, it is worth pointing out that no green roof factors are among the dominant parameters (Fig. 2). The impact of green roof is only indicated by the fact that the influence of diffuse radiation  $R_{diff}$  is higher than that of the beam radiation  $R_{dir}$ , as it forms a shading rooftop layer. Otherwise, for non-insulated green roofed buildings (Fig. 3), 4 green roof parameters prevail over weather or building envelope characteristics, mainly the vegetation coverage ratio  $\sigma_f$ , the growth substrate thickness  $L_g$ , the leaf area index LAI and the canopy thickness  $L_{can}$ . These results suggest that the impacts of rooftop greening depend on whether the building is insulated, and are in good agreement with those obtained by Jaffal et al. [7] and Kotsiris et al. [8]

CONCLUSION

Green roof has almost a negligible thermal impact in insulated buildings, whereas in the case of non-insulated ones their impacts are significant.

FUTURE RESEARCH

- Future studies should include:
  - o Coupling the green roof with green wall.
  - o Carrying out a multi-objective optimization study to determine the optimal values of the humanly controllable influential parameters.
  - o Building experimental validation of the proposed model and application of rooftop greening to larger and taller buildings.

CONTACT INFORMATION

\*Address Institute for the Management of Energy (IME), University of Antananarivo, Po Box 566, Antananarivo 101, Madagascar  
 Email rktmiarana@yahoo.fr  
 Phone 0261 32 04 987 12 / Fax 0261 20 22 279 26

# Références

---

- [1] International Energy Agency (IEA). Energy Technology perspectives 2014, 2014.
- [2] International Energy Agency (IEA). Accès à l'électricité (% de la population), 2012. URL <http://donnees.banquemondiale.org/indicateur/EG.ELC.ACCS.ZS?end=2012{&}start=2012{&}view=map>).
- [3] WWF and Ministère de l'Énergie. Diagnostic du secteur énergie à Madagascar. Technical report, 2012.
- [4] Jean Philippe Praene, Mamy Harimisa Radanielina, Vanessa Rolande Rakotoson, Ando Ludovic Andriamamonjy, Frantz Sinama, Dominique Morau, and Hery Tiana Rakotondramiarana. Electricity generation from renewables in Madagascar : Opportunities and projections. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(October 2016) :1066–1079, 2017. ISSN 18790690. doi : 10.1016/j.rser.2017.03.125. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.125>.
- [5] Mohammad Asadullah. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29 :201–215, 2014. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2013.08.074.
- [6] Andrea Colantoni, Leonardo Longo, and Francesco Gallucci. Pyro-Gasification of Hazelnut Pruning Using a Downdraft Gasifier for Concurrent Production of Syngas and Biochar. 9(27) :1339–1348, 2016.
- [7] Prabir Basu. *Biomass Gasification and Pyrolysis : Practical Design and Theory*, volume 53. 2013. ISBN 9788578110796. doi : 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [8] Prabir Basu. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Number 1960. 2nd editio edition, 2013. ISBN 9781627053280. doi : 10.1088/978-1-627-053-280ch1.
- [9] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K. Andersen, and Christina G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5) :913–933, 2010. ISSN 00162361. doi : 10.1016/j.fuel.2009.10.022. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- [10] Dilip V Dhanak. Biomass Gasification : A Modern Approach for Renewable Energy Utilization. 1(6) :58–65, 2016.
- [11] Ajay Kumar, David D. Jones, and Milford A. Hanna. Thermochemical biomass gasification : A review of the current status of the technology. *Energies*, 2(3) :556–581, 2009. ISSN 19961073. doi : 10.3390/en20300556.

- 
- [12] H Boerrigter and Reinhard Rauch. Review of applications of gases from biomass gasification. *ECN Biomass, Coal and Environmental . . .*, (June) :33, 2006.
- [13] B.M Jenkins, L.L Baxter, T.R Miles, and T.R Miles. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3) :17–46, 1998. ISSN 03783820. doi : 10.1016/S0378-3820(97)00059-3.
- [14] Jim Bidlack, Mike Malone, and Russell Benson. Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science*, 72 :51–56, 1992. ISSN 0078-4303.
- [15] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, and Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13) :1781–1788, 2007. ISSN 00162361. doi : 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [16] Augustina Ephraim. *Valorization of wood and plastic waste by pyro-gasification and syngas cleaning*. PhD thesis, 2016.
- [17] A. Molino, F. Nanna, and A. Villone. Characterization of biomasses in the southern Italy regions for their use in thermal processes. *Applied Energy*, 131 :180–188, 2014. ISSN 03062619. doi : 10.1016/j.apenergy.2014.06.013. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.013>.
- [18] Yengkhom Disco Singh, Pinakeswar Mahanta, and Utpal Bora. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renewable Energy*, 103 :490–500, 2017. ISSN 18790682. doi : 10.1016/j.renene.2016.11.039.
- [19] Dipal Baruah and D. C. Baruah. Modeling of biomass gasification : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39 :806–815, 2014. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2014.07.129.
- [20] Jiangjiang Wang, Tianzhi Mao, Jun Sui, and Hongguang Jin. Modeling and performance analysis of CCHP (combined cooling, heating and power) system based on co-firing of natural gas and biomass gasification gas. *Energy*, 93 :801–815, 2015. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2015.09.091. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.09.091>.
- [21] Elita R. Widjaya, Guangnan Chen, Les Bowtell, and Catherine Hills. Gasification of non-woody biomass : A literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89(February) :184–193, 2018. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2018.03.023. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118301138>.
- [22] Ana Ramos, Eliseu Monteiro, Valter Silva, and Abel Rouboa. Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(July 2017) :380–398, 2018. ISSN 18790690. doi : 10.1016/j.rser.2017.07.025.
- [23] Alliance for a Green Revolution in Africa (AGRA). Africa Agriculture Status Report : The Business of Smallholder Agriculture in Sub-Saharan Africa. Technical report, Alliance for a Green Revolution in Africa (AGRA), Nairobi, Kenya, 2017.
-

- 
- [24] Filomena Pinto, Rui André, Miguel Miranda, Diogo Neves, Francisco Varela, and João Santos. Effect of gasification agent on co-gasification of rice production wastes mixtures. *Fuel*, 180 :407–416, 2016. ISSN 00162361. doi : 10.1016/j.fuel.2016.04.048. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.048>.
- [25] Pratap Bhattacharyya and Dhananjay Barman. *Crop Residue Management and Greenhouse Gases Emissions in Tropical Rice Lands*. Elsevier Inc., 2018. ISBN 9780128121283. doi : 10.1016/B978-0-12-812128-3.00021-5. URL <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812128-3.00021-5>.
- [26] Nicolae Scarlat, Milan Martinov, and Jean-françois Dallemand. Assessment of the availability of agricultural crop residues in the European Union : Potential and limitations for bioenergy use. *Waste Management*, 30(10) :1889–1897, 2010. ISSN 0956-053X. doi : 10.1016/j.wasman.2010.04.016. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.04.016>.
- [27] Ramchandra Pode. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53 :1468–1485, 2016. ISSN 18790690. doi : 10.1016/j.rser.2015.09.051. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.051>.
- [28] Ralph E.H. Sims. *Countries, Bioenergy options for a cleaner environment in developed and developing*. 2004. ISBN 0080443516.
- [29] Pierre Montagne, Mamisoa Rakotoarimanana, François Pinta, and Serge Razafimahatratra. *HAZAVANA project : Biomass combustion-based decentralized rural electrification*. ONG Homme & Environnement, 2016. ISBN 9782955522103.
- [30] Maxon L Chitawo and Annie F A Chimphango. A synergetic integration of bioenergy and rice production in rice farms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (February) :0–1, 2016. ISSN 1364-0321. doi : 10.1016/j.rser.2016.10.051. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.051>.
- [31] S. Dasappa. Potential of biomass energy for electricity generation in sub-Saharan Africa. *Energy for Sustainable Development*, 15(3) :203–213, 2011. ISSN 09730826. doi : 10.1016/j.esd.2011.07.006. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2011.07.006>.
- [32] Miguel Angel Gonzalez-salazar, Mirko Morini, Michele Pinelli, Pier Ruggero, Mauro Venturini, Matthias Finkenrath, and Witold-roger Poganietz. Methodology for estimating biomass energy potential and its application to Colombia. *APPLIED ENERGY*, 2014. ISSN 0306-2619. doi : 10.1016/j.apenergy.2014.07.004. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.004>.
- [33] Ministère de l’Agriculture (MinAgri). Estimation de la production rizicole de 2005 à 2012. Technical report, 2012.
- [34] Institut National de la Statistique (INSTAT). Les 22 Régions de Madagascar en chiffres. Technical report, Ministère de l’Economie, des Finances et du Budget (MEFB), 2004.
-

- 
- [35] J I Gao, Aiping Zhang, S H U K E E Lam, Xuesong Zhang, M Allison, Erda Lin, Kejun Jiang, Leon E Clarke, and James A Edmonds. An integrated assessment of the potential of agricultural and forestry residues for energy production in China. *Global Change Biology Bioenergy*, pages 1–14, 2015. doi : 10.1111/gcbb.12305.
- [36] Marwa Said. Comportements et rôles des métaux lourds au cours de la pyro-gazéification de la biomasse : études expérimentales et thermodynamiques. 2017.
- [37] Andre Faaij. *Modern biomass conversion technologies*. 2006. ISBN 1102700590047. doi : 10.1007/s11027-005-9004-7.
- [38] Tapas Kumar Patra and Pratik N. Sheth. Biomass gasification models for downdraft gasifier : A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015. ISSN 18790690. doi : 10.1016/j.rser.2015.05.012.
- [39] Steffen Heidenreich and Pier Ugo Foscolo. *Advanced Biomass Gasification and Product Flexibility*. 2016. ISBN 9780128042960.
- [40] Krzysztof J. Ptasinski. *Efficiency of biomass energy : An Exergy Approach to Biofuels, Power, and Biorefinerie*. John Wiley & Sons, 2016. ISBN 9781118702109. doi : 10.1002/9781119118169.
- [41] Maria Puig-Arnabat, Joan Carles Bruno, and Alberto Coronas. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9) : 2841–2851, 2010. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2010.07.030. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030>.
- [42] Antonio Molino, Simeone Chianese, and Dino Musmarra. Biomass gasification technology : The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 25(1) : 10–25, 2016. ISSN 20954956. doi : 10.1016/j.jechem.2015.11.005. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>.
- [43] Jun Dong. *MSWs gasification with emphasis on energy , environment and life cycle assessment*. PhD thesis, 2017.
- [44] Nakorn Worasuwannarak, Taro Sonobe, and Wiwut Tanthapanichakoon. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2) :265–271, 2007. ISSN 01652370. doi : 10.1016/j.jaap.2006.08.002.
- [45] James G. Speight. *Gasification of Unconventional Feedstocks*. 2014. ISBN 9780127999111. doi : 10.1016/B978-0-12-799911-1.00006-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780127999111000066>.
- [46] T.B. Reed and A. Das. Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems. *SERI . U.S. Department of Energy*, (March) :148, 1988.
- [47] Andrés Z. Mendiburu, Joao A. Carvalho, Rolando Zanzi, Christian R. Coronado, and José L. Silveira. Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier : Constrained and unconstrained non-stoichiometric models. *Energy*, 71 :624–637, 2014. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2014.05.010.
-

- 
- [48] J. A. Ruiz, M. C. Juárez, M. P. Morales, P. Muñoz, and M. A. Mendivil. Biomass gasification for electricity generation : Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18 :174–183, 2013. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2012.10.021.
- [49] Jamison Watson, Yuanhui Zhang, Buchun Si, Wan-ting Chen, and Raquel De Souza. Gasification of biowaste : A critical review and outlooks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 83 :1–17, 2018. doi : 10.1016/j.rser.2017.10.003.
- [50] A. Gómez-Barea and B. Leckner. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(4) :444–509, 2010. ISSN 03601285. doi : 10.1016/j.pecs.2009.12.002.
- [51] Maxime Hervy. *Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas : lien entre propriétés physico-chimiques , procédé de fonctionnalisation et efficacité du traitement*. PhD thesis, 2016.
- [52] Sonil Nanda, Ajay K. Dalai, Franco Berruti, and Janusz A. Kozinski. Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials. *Waste and Biomass Valorization*, 7(2) :201–235, 2016. ISSN 1877265X. doi : 10.1007/s12649-015-9459-z. URL "<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-015-9459-z>."
- [53] Marion Ducouso. *Gasification biochar reactivity toward methane cracking*. PhD thesis, 2015.
- [54] Nikhil Ashok and Sanjay Shridhar. Design and development of downdraft gasifier to generate producer gas. *Energy Procedia*, 90(December 2015) :423–431, 2016. ISSN 1876-6102. doi : 10.1016/j.egypro.2016.11.209. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.11.209>.
- [55] Ming Zhao and Paul S Fennell. An overview of advances in biomass gasification Vineet. *Energy & Environmental Science*, 9(10) :2939–2977, 2016. ISSN 1754-5692. doi : 10.1039/C6EE00935B. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE00935B>.
- [56] Elias Daouk. *Études Expérimentale et Numérique de la Pyrolyse Oxydante de la Biomasse en Lit Fixe*. PhD thesis, 2015.
- [57] Obemah D Nartey and Baowei Zhao. Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants : An Overview. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014 :12, 2014.
- [58] Andrés Melgar, Juan F. Pérez, Hannes Laget, and Alfonso Horillo. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. *Energy Conversion and Management*, 48 (1) :59–67, 2007. ISSN 01968904. doi : 10.1016/j.enconman.2006.05.004.
- [59] Emanuele Azzone, Mirko Morini, and Michele Pinelli. Development of an equilibrium model for the simulation of thermochemical gasification and application to agricultural residues. *Renewable Energy*, 46 :248–254, 2012. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2012.03.017. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.03.017>.
-

- 
- [60] L. D. Giltrap, R. McKibbin, and G. R G Barnes. A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier. *Solar Energy*, 74(1) :85–91, 2003. ISSN 0038092X. doi : 10.1016/S0038-092X(03)00091-4.
- [61] B. V. Babu and Pratik N. Sheth. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier : Effect of char reactivity factor. *Energy Conversion and Management*, 47(15-16) :2602–2611, 2006. ISSN 01968904. doi : 10.1016/j.enconman.2005.10.032.
- [62] Prokash C. Roy, Amitava Datta, and Niladri Chakraborty. Modelling of a downdraft biomass gasifier with finite rate kinetics in the reduction zone. *International Journal of Energy Research*, 33 :833–851, 2009. ISSN 12310956. doi : 10.1002/er.1517.
- [63] Ravi Inder Singh, Anders Brink, and Mikko Hupa. CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification. *Applied Thermal Engineering*, 52(2) :585–614, apr 2013. ISSN 13594311. doi : 10.1016/j.applthermaleng.2012.12.017. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135943111200823X>.
- [64] Elisa Pieratti. *Biomass gasification in small scale plants : experimental and modelling analysis*. PhD thesis, University of Trento, 2011.
- [65] Attilio Pigneri. Gasification Technologies Review -Technology, Resources and Implementation Scenarios. Technical report, Talent with Energy Pty Ltd, 2013.
- [66] Ibrahim Dincer and Marc A.Rosen. *Exergy : Energy, Environment and Sustainable Development*. 2007. ISBN 9780080445298. doi : doi.org/10.1016/B978-0-12-375025-9.00023-3.
- [67] Krzysztof J. Ptasinski, Mark J. Prins, and Anke Pierik. Exergetic evaluation of biomass gasification. *Energy*, 32(4) :568–574, 2007. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2006.06.024.
- [68] S. Rupesh, C. Muraleedharan, and P. Arun. Energy and exergy analysis of syngas production from different biomasses through air-steam gasification. *Frontiers in Energy*, pages 1–13, 2016. ISSN 2095-1701. doi : 10.1007/s11708-016-0439-1. URL <http://link.springer.com/10.1007/s11708-016-0439-1>.
- [69] C. C. Sreejith, C. Muraleedharan, and P. Arun. Performance prediction of steam gasification of wood using an ASPEN PLUS thermodynamic equilibrium model. *International Journal of Sustainable Energy*, 33(2) :416–434, 2013. ISSN 1478-6451. doi : 10.1080/14786451.2012.755977. URL <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84892480471&partnerID=tZ0tx3y1>.
- [70] Yaning Zhang, Bingxi Li, Hongtao Li, and Bo Zhang. Exergy analysis of biomass utilization via steam gasification and partial oxidation. *Thermochimica Acta*, 538 : 21–28, 2012. ISSN 00406031. doi : 10.1016/j.tca.2012.03.013. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.013>.
- [71] Jittima Prasara-A and Shabbir H. Gheewala. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants : A review. *Journal of Cleaner Production*, 167 :1020–1028,
-



- 
2017. ISSN 09596526. doi : 10.1016/j.jclepro.2016.11.042. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652616318819>.
- [72] Qixiang Xu, Shusheng Pang, and Tana Levi. Reaction kinetics and producer gas compositions of steam gasification of coal and biomass blend chars, part 2 : Mathematical modelling and model validation. *Chemical Engineering Science*, 66 (10) :2232–2240, 2011. ISSN 00092509. doi : 10.1016/j.ces.2011.02.054. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.02.054>.
- [73] Guangwei Wang, Jianliang Zhang, Guohua Zhang, Xiaojun Ning, Xinyu Li, Zhengjian Liu, and Jian Guo. Experimental and kinetic studies on co-gasification of petroleum coke and biomass char blends. *Energy*, 131 :27–40, 2017. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2017.05.023. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.023>.
- [74] Ange Nzihou, Brian Stanmore, and Patrick Sharrock. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. *Energy*, 58 :305–317, 2013. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2013.05.057.
- [75] Naomi Klinghoffer, Marco J Castaldi, and Ange Nzihou. Beneficial use of ash and char from biomass gasification. In *19th Annual North American Waste-to-Energy Conference, NAWTEC19*, page 5, Lancaster, Pennsylvania, USA, 2011.
- [76] Naomi B. Klinghoffer, Marco J. Castaldi, and Ange Nzihou. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*, 157(April) :37–47, 2015. ISSN 00162361. doi : 10.1016/j.fuel.2015.04.036. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.036>.
- [77] Capucine Dupont, Timothée Nocquet, José Augusto Da Costa, and Christèle Verne-Tournon. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars : Influence of inorganic elements. *Bioresource Technology*, 102(20) :9743–9748, 2011. ISSN 09608524. doi : 10.1016/j.biortech.2011.07.016. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.016>.
- [78] NF EN ISO 14780. Solid biofuels - Sample preparation. 2017.
- [79] ISO 3310-1. Test sieves - Technical requirements and testing - Part 1 : tests sieves of metal wire cloth. 2016.
- [80] Anil K. Rajvanshi. Biomass gasification. *Alternative Energy in Agriculture*, II(4) : 1–21, 2014.
- [81] NF EN ISO 18134-3. Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 3 : moisture in general analysis sample, 2015.
- [82] NF EN ISO 18122. Solid biofuels - Determination of ash content. 2015.
- [83] NF EN ISO 18123. Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter. 2015.
- [84] NF EN ISO 16967. Solid biofuels - Determination of major elements - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti. 2015.
-

- 
- [85] NF EN ISO 16948. Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. 2015.
- [86] NF EN ISO 18125. Solid biofuels - Determination of calorific value. 2017.
- [87] J A Comesaña, M Nieströj, E Granada, and A Szlek. TG-DSC analysis of biomass heat capacity during pyrolysis process. *Journal of the Energy Institute*, 86(3) :153–159, 2013. ISSN 17439671. doi : 10.1179/1743967112Z.00000000055. URL <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743967112Z.00000000055>.
- [88] Ryu Sang-Eun and Kim Taik-Nam. Pulverization of rice husks and the changes of husk densities. *Journal of Materials Science*, 32 :6639–6643, 1997. ISSN 00222461.
- [89] Shinya Yokoyama. Thermochemical conversion of biomass. In *Asian Biomass Handbook*, pages 94–119. 2008. ISBN 9781118693643. doi : 10.1016/S0038-092X(98)00109-1.
- [90] Bijoy Biswas, Nidhi Pandey, Yashasvi Bisht, Rawel Singh, Jitendra Kumar, and Thallada Bhaskar. Pyrolysis of agricultural biomass residues : Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource Technology*, 237 : 57–63, 2017. ISSN 18732976. doi : 10.1016/j.biortech.2017.02.046. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.046>.
- [91] Sang Jun Yoon, Yung Il Son, Yong Ku Kim, and Jae Goo Lee. Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier. *Renewable Energy*, 42 :163–167, 2012. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2011.08.028. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.028>.
- [92] Prokash C. Roy, A Datta, and N Chakraborty. Kinetic Model of the Reduction Zone of a Downdraft Biomass Gasifier. *Ijetae.Com*, 3(3) : 591–597, 2013. URL [http://www.ijetae.com/files/ConferenceICERTSD-2013/IJETAE\\_{ }ICERTSD\\_{ }0213\\_{ }90.pdf](http://www.ijetae.com/files/ConferenceICERTSD-2013/IJETAE_{ }ICERTSD_{ }0213_{ }90.pdf).
- [93] Armin Silaen and Ting Wang. Effect of turbulence and devolatilization models on coal gasification simulation in an entrained-flow gasifier. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(9-10) :2074–2091, 2010. ISSN 00179310. doi : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.12.047. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.12.047>.
- [94] Sevgi Polat, Apaydin Varolb Esin, and Ayse Eren Pütün. Thermal decomposition behavior of tobacco stem Part II : Kinetic analysis. *Energy Sources, Part A : Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 38(20) :3073–3080, 2016. ISSN 15567230. doi : 10.1080/15567036.2015.1129374. URL <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2015.1129373>.
- [95] D. Pottmaier, M. Costa, A. A M Oliveira, and C. Snape. The Profiles of Mass and Heat Transfer during Pinewood Conversion. *Physics Procedia*, 66 :285–288, 2015. ISSN 18753892. doi : 10.1016/j.egypro.2015.02.058. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.02.058>.
-

- 
- [96] L. M. Zhang, X. Zhao, J. J. Ji, and Y. J. Dai. TG-DTG AS an effective method for the characterization of rutin extracted from the buds of *Sophora Japonica* L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(3) :917–922, 2009. ISSN 13886150. doi : 10.1007/s10973-008-9174-0.
- [97] Flore Guntzer, Catherine Keller, and Jean Dominique Meunier. Benefits of plant silicon for crops : A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 32(1) :201–213, 2012. ISSN 17740746. doi : 10.1007/s13593-011-0039-8.
- [98] Jian Feng Ma and Eiichi Takahashi. *Soil, fertilizer and plant silicon research in Japan*. 2002.
- [99] K. Raveendran, A. Ganesh, and K. C. Khilar. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74(12) :1812–1822, 1995. ISSN 00162361. doi : 10.1016/0016-2361(95)80013-8.
- [100] K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M. A. Sanchez-Monedero, and T. Sonoki. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11(23) :6613–6621, 2014. ISSN 17264189. doi : 10.5194/bg-11-6613-2014.
- [101] Qing-lan Hao, Bo-lun Li, Lei Liu, Zheng-biao Zhang, Bao-juan Dou, and Chang Wang. Effect of potassium on pyrolysis of rice husk and its components. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43(1) :34–41, 2015. ISSN 18725813. doi : 10.1016/S1872-5813(15)60006-8. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872581315600068>.
- [102] Tao Xie, Krishna R. Reddy, Chengwen Wang, Erin Yargicoglu, and Kurt Spokas. Characteristics and applications of biochar for environmental remediation : A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(9) :939–969, 2015. ISSN 15476537. doi : 10.1080/10643389.2014.924180.
- [103] Zhongqing Ma, Jiewang Ye, Chao Zhao, and Qisheng Zhang. Gasification of Rice Husk in a Downdraft Gasifier : The Effect of Equivalence Ratio on the Gasification Performance, Properties, and Utilization Analysis of Byproducts of Char and Tar. *BioResources*, 10(2) :2888–2902, 2015.
- [104] Chang Yoon Jeong, Syam K. Dodla, and Jim J. Wang. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. *Chemosphere*, 142 :4–13, 2016. ISSN 18791298. doi : 10.1016/j.chemosphere.2015.05.084. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.084>.
- [105] Sonja Schimmelpfennig and Bruno Glaser. One Step Forward toward Characterization : Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. *Journal of Environment Quality*, 41(4) :1001, 2012. ISSN 0047-2425. doi : 10.2134/jeq2011.0146. URL <https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/41/4/1001>.
- [106] Luyi Sun and Kecheng Gong. Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 :5861–5877, 2001. ISSN
-

- 
- 0888-5885. doi : 10.1021/ie010284b. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010284b>.
- [107] S. D. Genieva, S. Ch Turmanova, A. S. Dimitrova, and L. T. Vlaev. Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(2) :387–396, 2008. ISSN 13886150. doi : 10.1007/s10973-007-8429-5.
- [108] P. Sidheswaran and A. N. Bhat. Recovery of amorphous silica in pure form from rice husk. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 55(4) :93–96, 1996. ISSN 21655456. doi : 10.1080/0371750X.1996.10804761.
- [109] K. Umamaheswaran and Vidya S. Batra. Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. *Fuel*, 87(6) :628–638, 2008. ISSN 00162361. doi : 10.1016/j.fuel.2007.05.045.
- [110] Weixiang Wu, Min Yang, Qibo Feng, Kim McGrouther, Hailong Wang, Haohao Lu, and Yingxu Chen. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, 47 :268–276, 2012. ISSN 09619534. doi : 10.1016/j.biombioe.2012.09.034. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.034>.
- [111] Guanyi Chen, Xiang Guo, Zhanjun Cheng, Beibei Yan, Zeng Dan, and Wenchao Ma. Air gasification of biogas-derived digestate in a downdraft fixed bed gasifier. *Waste Management*, 69 :162–169, 2017. ISSN 18792456. doi : 10.1016/j.wasman.2017.08.001. URL <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.001>.
- [112] Takeshi Okutani. Utilization of silica in rice hulls as raw materials for silicon semiconductors . *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 19(2) :51–59, 2009.
- [113] M. Ahmaruzzaman and Vinod K. Gupta. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(24) :13589–13613, 2011. ISSN 0888-5885. doi : 10.1021/ie201477c. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie201477c>.
- [114] Younes Abrouki, Abdelkader Anouzla, Hayat Loukili, Ahmed Abrouki, El Hassan Loukili, Jamal Bennazha, Ahmed Rayadh, Saïd Sebti, and Mohamed Zahouily. The potassium pyro-phosphate  $K_2CaP_2O_7$  , a new and efficient catalyst for the conjugate addition of thiols onto chalcones. *Global Research Journal of Molecular Catalysis*, 1 (2) :17–22, 2013.
- [115] N. H. Ravindranath, P. Balachandra, S. Dasappa, and K. Usha Rao. Bioenergy technologies for carbon abatement. *Biomass and Bioenergy*, 30(10) :826–837, 2006. ISSN 09619534. doi : 10.1016/j.biombioe.2006.02.003.
- [116] Yaning Zhang, Bingxi Li, Hongtao Li, and Hui Liu. Thermodynamic evaluation of biomass gasification with air in autothermal gasifiers. *Thermochimica Acta*, 519(1-2) : 65–71, 2011. ISSN 00406031. doi : 10.1016/j.tca.2011.03.005. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.005>.
-

- 
- [117] C.C. Sreejith, C. Muraleedharan, and P. Arun. Energy and exergy analysis of steam gasification of biomass materials : a comparative study. *International Journal of Ambient Energy*, 34(1) :35–52, 2013. ISSN 0143-0750. doi : 10.1080/01430750.2012.711085. URL <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84878244491&partnerID=tZ0tx3y1>.
- [118] Juan F. Pérez, Pedro Nel Benjumea, and Andrés Melgar. Sensitivity analysis of a biomass gasification model in fixed bed downdraft reactors : Effect of model and process parameters on reaction front. *Biomass and Bioenergy*, 83 :403–421, 2015. ISSN 18732909. doi : 10.1016/j.biombioe.2015.10.014.
- [119] Juan F. Pérez, Andrés Melgar, and Alfonso Horrillo. Thermodynamic methodology to support the selection of feedstocks for decentralised downdraft gasification power plants. *International Journal of Sustainable Energy*, 6451(April) :1–19, 2016. ISSN 1478-6451. doi : 10.1080/14786451.2016.1162792. URL <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786451.2016.1162792>.
- [120] Avdhesh Kr Sharma. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier. *Energy Conversion and Management*, 49(4) :832–842, 2008. ISSN 01968904. doi : 10.1016/j.enconman.2007.06.025.
- [121] Ningbo Gao and Aimin Li. Modeling and simulation of combined pyrolysis and reduction zone for a downdraft biomass gasifier. *Energy Conversion and Management*, 49(12) :3483–3490, 2008. ISSN 01968904. doi : 10.1016/j.enconman.2008.08.002. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.002>.
- [122] Mohamed Ali Masmoudi, Melik Sahraoui, Najla Grioui, and Kamel Halouani. 2-D Modeling of thermo-kinetics coupled with heat and mass transfer in the reduction zone of a fixed bed downdraft biomass gasifier. *Renewable Energy*, 66 :288–298, 2014. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2013.12.016. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.016>.
- [123] Chanchal Loha, Sai Gu, Juray De Wilde, Pinakeswar Mahanta, and Pradip K. Chatterjee. Advances in mathematical modeling of fluidized bed gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 :688–715, dec 2014. ISSN 13640321. doi : 10.1016/j.rser.2014.07.199. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114006595>.
- [124] Louise Donna Giltrap. *Investigating Downdraft Gasification of Biomass*. PhD thesis, Massey University, Palmerston North, New Zealand, 2002.
- [125] Felipe Centeno, Khamid Mahkamov, Electo E. Silva Lora, and Rubenildo V. Andrade. Theoretical and experimental investigations of a downdraft biomass gasifier-spark ignition engine power system. *Renewable Energy*, 37(1) :97–108, 2012. ISSN 09601481. doi : 10.1016/j.renene.2011.06.008. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.008>.
- [126] Ashish Chaurasia. Modeling, simulation and optimization of downdraft gasifier : Studies on chemical kinetics and operating conditions on the performance of the
-

- biomass gasification process. *Energy*, 116 :1065–1076, 2016. ISSN 03605442. doi : 10.1016/j.energy.2016.10.037. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.10.037>.
- [127] M. K. Cohce, I. Dincer, and M. A. Rosen. Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system. *Bioresour. Technol.*, 102(18) :8466–8474, 2011. ISSN 09608524. doi : 10.1016/j.biortech.2011.06.020. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.020>.
- [128] C F Mhilu. Modeling Performance of High-Temperature Biomass Gasification Process. *International Scholarly Research Network ISRN Chemical Engineering*, 2012, 2012. ISSN 2090-861X. doi : 10.5402/2012/437186.
- [129] Matlab R2010a. High-performance Numerical Computation and Visualization Software, 2010.
- [130] Enrico Biagini, Federica Barontini, and Leonardo Tognotti. Gasification of agricultural residues in a demonstrative plant : Corn cobs. *Bioresour. Technol.*, 173 :110–116, 2015. ISSN 18732976. doi : 10.1016/j.biortech.2014.09.086. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.086>.
- [131] HT Rakotondramiarana and AL Andriamamonjy. Matlab automation algorithm for performing global sensitivity analysis of complex system models with a derived FAST method. *J. Comput. Model.*, 3(3) :17–56, 2013. URL <http://www.scienpress.com/Upload/JCM/Vol13{ }3{ }2.pdf>.

---

## Co-valorisation énergie et matière des résidus agricoles par pyro-gazéification

**Résumé :** Les résidus agricoles constituent un potentiel bioénergétique important à l'échelle d'un territoire comme Madagascar. L'utilisation de ces ressources locales comme vecteurs d'énergie est primordiale afin de diversifier et trouver des solutions alternatives à la précarité énergétique notamment en milieu rural. La pyro-gazéification est un procédé thermo-chimique très prometteur pouvant convertir des matrices carbonées solides, comme les résidus de biomasse, en gaz de synthèse (*syngaz*). Deux types de résidus agricoles, balle de riz (RH) et paille de riz (RS), ont ainsi été étudiés. Les analyses physico-chimiques et thermiques des résidus bruts de RH et RS ont révélé de faibles pouvoirs calorifiques par rapport à d'autres types de biomasse, mais avec une forte teneur en cendres, typique de la présence d'éléments inorganiques. Les expérimentations sur réacteur à échelle laboratoire ont montré que les produits issus de la conversion thermo-chimique se présentent sous forme gazeux (*syngaz*), solide (*biochar*) et liquide (*goudron*). Des analyses de caractérisations physico-chimiques de ces produits ont alors été réalisées et des analyses prospectives de leur valorisation sont suggérées. Un modèle de réacteur de pyro-gazéification des résidus agricoles a été développé en se basant sur l'équilibre chimique et la cinétique des réactions. Les résultats de simulation sont en accord avec ceux dans la littérature. Une analyse de sensibilité globale (GSA) sur le modèle a été réalisée afin de déterminer les paramètres clés influençant le rendement exergetique du processus de pyro-gazéification.

**Mots-clés :** résidus agricoles, bioénergie, pyro-gazéification, syngaz, biochar, modélisation, sensibilité, rendement exergetique

---

## Energy and material valorization of agricultural-residue by pyro-gasification

**Abstract :** Agricultural-residues are interesting bioenergy resources at the territory scale of Madagascar. Their use as feedstock is essential in order to solve energy precariousness especially in rural areas. Pyro-gasification is a promising thermochemical process which converts carbonaceous materials like biomass residues into syngas. Two types of agricultural-residue from rice production were studied : rice husk (RH) and rice straw (RS). Physico-chemical and thermal analysis revealed the low heating values of these residues but with high ash concentration due to inorganic elements. Experiments performed on reactor at laboratory scale showed that thermochemical conversion produces syngas, biochar and tar. Physico-chemical characterization analysis of these products were conducted while prospective analyses of their applications were suggested. A pyro-gasification model was developed based on equilibrium and kinetic reaction methods. The simulation results are in good agreement with data from literature. Global sensitivity analysis (GSA) was carried out in order to determine key parameters for exergy efficiency optimization of pyro-gasification process.

**Keywords :** agricultural-residue, bioenergy, pyro-gasification, syngas, biochar, modelling, sensitivity analysis, exergy efficiency

---

### Directeurs de thèse :

RAKOTOMALALA Minoson  
Professeur Titulaire, Université d'Antananarivo

RAKOTONDRAMIANANA Hery Tiana  
MCF HDR, Université d'Antananarivo

### Impétrant :

RADANIELINA Mamy Harimisa  
Adresse : Logt 349 Analamahitsy Cité, Antananarivo 101  
Contact : +261 34 86 595 05 / +261 33 17 443 99  
Email : radanielin@yahoo.fr