



HAL
open science

Approche multi échelle de l'emballement des réactions exothermiques de torréfaction de la biomasse lignocellulosique : de la cinétique chimique au lit de particules

Sofien Cavagnol

► **To cite this version:**

Sofien Cavagnol. Approche multi échelle de l'emballement des réactions exothermiques de torréfaction de la biomasse lignocellulosique : de la cinétique chimique au lit de particules. Autre. Ecole Centrale Paris, 2013. Français. NNT : 2013ECAP0063 . tel-00978525

HAL Id: tel-00978525

<https://theses.hal.science/tel-00978525v1>

Submitted on 14 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES «ÉCOLE
CENTRALE PARIS »**

**THÈSE
présentée par**

SOFIEN CAVAGNOL

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux.

**SUJET : Approche multi échelle de l'emballement des réactions exothermiques
de torréfaction de la biomasse lignocellulosique : de la cinétique chimique au lit de
particules.**

Directeur de thèse : M. Perré Patrick

**Co-encadrement de la thèse : Mme Sanz Elena, M. Roesler John, M. Nastoll Willi, M.
Zymla Victor**

soutenue le : 14 novembre 2013

devant un jury composé de :

**M. Marias Frédéric
M. Salvador Sylvain
M. Broust François
M. Paul Sébastien
Mme. Sanz Elena
M. Perré Patrick
M. Roesler John
M. Nastoll Willi**

**Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Invité
Invité**

Résumé en français :

La torréfaction est une étape nécessaire pour la production de gazoles à partir de biomasse lignocellulosique par voie thermo-chimique (chaîne Biomass To Liquid). Il s'agit d'un traitement thermique dans le domaine de température compris entre 200 et 300°C en milieu non oxydant ; le but de cette étape est de modifier la structure de la biomasse afin d'en faciliter le transport pneumatique après broyage. Cependant, des réactions exothermiques ont été observées et peuvent mener à un mauvais contrôle de la température au sein du réacteur. Durant nos travaux, des mesures de perte de masse et de flux de chaleur ont été réalisées à l'échelle de la poudre (microparticule) sur trois types d'essence de bois (robinier, épicéa et eucalyptus) ainsi que sur les principaux constituants de la matière lignocellulosique (cellulose, xylane, glucomannane et lignine).

Un modèle cinétique capable de reproduire la perte de masse ainsi que le flux de chaleur généré par les réactions exothermiques, a été développé. Il utilise le concept de distribution d'énergie d'activation. Tous les paramètres du modèle ont été identifiés par méthode inverse sur un ensemble de tests isothermes d'une durée de 10 heures. Cela permet de proposer des paramètres cinétiques robustes et des valeurs fiables d'énergie d'activation.

Par la suite, des mesures de température pendant des essais de torréfaction sur des planches de bois (méso-échelle) et sur un lit fixe de particules (échelle macroscopique) ont permis de mesurer la propagation d'une onde thermique générée par les réactions exothermiques. Une modélisation macroscopique qui intègre le modèle cinétique développé permet de propager l'effet des réactions exothermiques à l'échelle de la macro particule. L'analyse de l'ensemble des résultats permet de mettre en exergue l'importance de l'échelle lit sur l'emballement thermique observé expérimentalement.

L'ensemble du travail, mené à différentes échelles spatiales et complété par une analyse permettant de relier ces échelles entre-elles, constitue une avancée significative vers la prédiction de l'exothermicité de la torréfaction afin d'assurer la sécurité et la faisabilité à l'échelle industrielle.

Résumé en Anglais :

Lignocellulosic biomass torrefaction is an important step for gas-oil production through BTL (Biomass To Liquid) Process. This is a non oxidative thermal treatment in the temperature range from 200 to 300°C. The aim of this step is to modify the biomass structure to make easier the pneumatical transportation after grinding. However some exothermic reactions are triggered which can lead to a lack of temperature control inside the reactor. In this work, anhydrous weight loss measurements have been done at powder scale with three type of woody biomass (Locust, Spruce and an eucalyptus) and those main components which are the cellulose, the xylan, the glucomannan and the lignin. A kinetic model able to reproduce the observed mass loss and the heat flux due to exothermic has been developed by using the Distributed Activation Energy Method. Kinetic parameters have been identified by inverse method in taking into account all data obtained over several isothermal conditions with residence time of ten hours.

Temperature measurements under torrefaction conditions at macro-particle scale and with a packed bed of wood pellets allowed to observe the propagation of a heat wave generated by

exothermic reactions. A macroscopic heat and mass transfer model coupled with the kinetic model developed in this work allow to simulate the propagation of reaction heat at the macro-particle scale.

Experimental observations and simulation work done in this work are important improvements for the prediction of the heat released by torrefaction reactions to make this thermal pre-treatment safer and economically valuable.

Mots clés : Traitement thermique, torréfaction, cinétique chimique, transfert de masse et de chaleur.

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée en collaboration entre le Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de l'École Centrale Paris et l'IFP Énergies nouvelles (IFPEN), avec le soutien des fonds Enerbio de la fondation TUCK.

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de principe de la chaîne BTL.	27
Figure 2 : Structure du glucomannane (Harding et al, 2011).....	31
Figure 3 : Structure du glucuronoxylane (Shen et al, 2010)	32
Figure 4 : Monomères qui composent la lignine (Rousset et al, 2006).....	33
Figure 5 : Monomères qui composent la lignine (Ranzi et al, 2008).....	33
Figure 6 : a) Cellule de la biomasse lignocellulosique b) Assemblage de plusieurs macrofibrilles c) Assemblage de plusieurs microfibrilles d) Assemblage cristallin de plusieurs molécules de cellulose e) Schéma de plusieurs molécules de cellulose (Bergman et al, 2005).	34
Figure 7 : Teneur en lignine, cellulose et hémicellulose pour les trois couches S1, S2 et S3 qui composent la paroi secondaire. Sur la figure de droite, l'intervalle situé juste avant S1 correspond à la teneur pour la phase transitoire riche en lignine qui permet la liaison entre les cellules (Bergman et al, 2005).....	35
Figure 8 (à gauche) : Évolution (simulation) de la quantité d'eau liée (à gauche) et de l'eau non liée (à droite) en fonction de l'humidité relative pour l'essence de pin (simulation) ; (Tapas et al, 2011).	38
Figure 9 : Isothermes d'adsorption (30°C) de l'eau pour les différents échantillons (Tapas et al, 2011).....	38
Figure 10 : Effet de la torréfaction sur le Pin, (température de traitement, durée de traitement). Ex : 230,1 = 1 heure à 230°C. 0,0 = bois non traité (Données extrait de l'étude de Ferro et al, 2004).....	40
Figure 11 : Effet de la torréfaction sur le bouleau, (température de traitement, durée de traitement), (Données extrait de l'étude de Ferro et al, 2004).	40
Figure 12 : Effet de la torréfaction sur le hêtre, température de torréfaction entre 220°C et 280°C (Prins et al, 2007).	41
Figure 13 : Évolution du pouvoir calorifique inférieur en fonction des ratios atomiques O/C et H/C (Prins et al, 2006).....	42
Figure 14 : Évolution du Pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg de l'eucalyptus en fonction de la durée du traitement (en heures) et de la température (en °C) (Arias et al, 2008).....	42
Figure 15 : Évolution du Pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg du E. Saligna en fonction de la durée du traitement (en heures) et de la température (en °C) (Almeida et al, 2010).	43
Figure 16 : Évolution du Pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg du E. Grandis en fonction de la durée du traitement (en heures) et de la température (en °C) (Almeida et al, 2010).	43
Figure 17 : Photographie transversale d'un échantillon d' <i>E.saligna</i> avant (gauche) et après (droite) torréfaction (280°C pendant 5h) (Almeida et al, 2010).	44

Figure 18 : Principe des effets de la torréfaction sur la biomasse lignocellulosique (Bergman et al, 2005).....	45
Figure 19 : Distribution en taille de particules pour le miscanthus ayant subi différentes températures de torréfaction, en comparaison avec du charbon avec différents ‘indices de broyage’ (utilisation d’un broyeur à boules) (Bridgeman et al, 2010).....	46
Figure 20 : Énergie consommée pour le broyage du hêtre avec des températures et des temps de résidence différents (utilisation d’un broyeur rotatif) (Reppelin et al, 2010).....	46
Figure 21 : Schéma du système d’alimentation du gazéifieur à flux entraîné (Bergman et al, 2005).....	47
Figure 22 : Énergie consommée en fonction de la vitesse de rotation de l’hélice d’un rhéomètre FT4® pour de l’épicéa torréfié à deux températures différentes et broyé avec deux tailles de grille différentes (Almendros et al, 2011).....	48
Figure 23 : Présentation d’un mécanisme globale de dégradation thermique de la cellulose (Piszork et al, 1988).	49
Figure 24 : Diffractogramme des rayons x de la cellulose micro-cristalline (Mihriyan et al, 2004).....	51
Figure 25 : Proposition d’un mécanisme de dégradation thermique du xylane (Shen et al, 2010).....	53
Figure 26 : Évolution du pourcentage des composés volatils en fonction du nombre de groupements hydroxyles et méthoxyles. Températures de traitement [200-900°C] (Jakab et al, 1995).....	55
Figure 27 : Formation de radicaux (Faravelli et al, 2008).....	55
Figure 28 : Addition radicalaire (Faravelli et al, 2008).....	56
Figure 29 : Réactions de condensation de l’unité G (Rousset et al, 2006).	56
Figure 30 : Perte de masse et vitesse de perte de masse de la cellulose, l’hémicellulose et de la lignine en fonction de la température, vitesse de chauffage = 10°C/min (Yang et al, 2007)...	60
Figure 31 : Vitesse de perte de masse du bambou en fonction de la température, vitesse de chauffage = 20°C/min (Chen et al, 2010).	60
Figure 32 : Réaction globale de dégradation thermique du bois (modèle simple).....	61
Figure 33 : Schéma du mécanisme à trois étapes pour la pyrolyse du bois (Branca et al, 2003).	63
Figure 34 : Schéma de dégradation du bois en deux étapes Prins et al, 2006.....	64
Figure 35 : Modélisation de la perte de masse du xylane (a), de la lignine (b), de la cellulose (c) et de l’allure des fonctions de distribution pour chaque composant de la biomasse lignocellulosique (d) (Sarvanami et al, 2013).	68

Figure 36 : Détermination de E en kJ/mol pour le bouleau et le pin en fonction de la perte en masse. Différentes vitesses de chauffe ont été testées (Shen et al., 2010).	70
Figure 37 : Courbe Ln(k) en fonction de 1/T en K ⁻¹ , d'après quelques valeurs des constantes cinétiques du Tableau 17.....	72
Figure 38 : Ln(k) en fonction de 1/T (°K ⁻¹) pour la dégradation thermique du xylane entre 200 et 400°C, d'après les constantes cinétiques calculées par les auteurs du Tableau 18.....	74
Figure 39 : Mesures DTG du xylane (Shen et al, 2010).....	75
Figure 40 : Schéma de dégradation thermique du glucomannane en une étape.....	75
Figure 41 : Schéma de dégradation thermique du glucomannane en deux étapes.....	75
Figure 42 : comparaison entre la mesure de perte de masse anhydre et simulée par les schémas cinétiques en une et deux étapes (Branca et al, 2013).....	76
Figure 43 : Modèle de dégradation de la cellulose selon Broidi et Weinstein (1971)	76
Figure 44 : Modèle de dégradation de la cellulose selon Broidi et Weinstein modifié par Shafizadeh (1979)	77
Figure 45 : Modèle de dégradation de la cellulose selon Broidi et Weinstein modifié par Shafizadeh (1979) puis par Varhegyi (1994).	77
Figure 46 : Modèle cinétique de pyrolyse de la cellulose selon Ranzi et al, 2008. Cella = Cellulose active, HAA = Hydroxyacétaldéhyde, HMFU = 5-Hydroxyméthyle-furfurale, LVG = Levoglucosane.	77
Figure 47 : Ln(k) en fonction de 1/T pour la dégradation thermique de la cellulose entre 200 et 400°C.....	78
Figure 48 : Perte de masse de la cellulose et du carboxyméthyle cellulose (Jakab et al, 2010).	79
Figure 49 : Mécanisme de pyrolyse de la lignine Ranzi et al, 2008.	80
Figure 50 : Ln(k) en fonction de 1/T pour la dégradation thermique de la lignine entre 200 et 450°C.....	80
Figure 51 : Perte de masse expérimentale de deux types de biomasse (rond gris) en fonction de la température (°C). Perte de masse en hémicellulose, cellulose et lignine (calcul d'après les modèles de la Figure 49 pour la lignine, la Figure 46 pour la cellulose et le Tableau 17 pour le xylane). Perte de masse des deux types de biomasse calculés en additionnant la perte de masse de chaque constituant du bois (en tenant compte des pourcentages, traits noirs pleins) (Frassoldati et al, 2006).	82
Figure 52 : Mesure du flux de chaleur de la torréfaction du xylane pendant une heure suivi d'une pyrolyse. 230°C (marron), 260°C (vert) 290°C (bleu) (Chen et al, 2011).....	83

Figure 53: Mesure du flux de chaleur de la torréfaction de la cellulose pendant une heure suivi d'une pyrolyse. 230°C (marron), 260°C (vert) 290°C (bleu) (Chen et al, 2011).....	83
Figure 54 : Mesure du flux de chaleur de la torréfaction de la lignine pendant une heure suivi d'une pyrolyse. 230°C (marron), 260°C (vert) 290°C (bleu) (Chen et al, 2011).....	84
Figure 55 : Simulation du transfert de chaleur dans une particule de bois de 5 mm d'épaisseur soumise à une température de 900 K. A (au bout de 31s), B (63s), C (93s) et D (125s),, (Di Blasi 2008) .	85
Figure 56 : Profil de température en fonction du temps d'un lit fixe de bagasse de sucre de cane Mesa-Mesa-Perez et al, 2005.....	86
Figure 57 : Évolution de la température sur trois points dans une planche de hêtre. Évolution de la pression partielle au point 1 (Rémond et al, 2010).....	87
Figure 58 : Prédiction de l'évolution de la température au sein d'une planche de hêtre pour trois valeurs de l'enthalpie de réaction de l'hémicellulose (Turner et al, 2010) .	87
Figure 59 : Prédiction de l'évolution de la pression dans le bois en de l'évolution de l'enthalpie de réaction de l'hémicellulose (Turner et al, 2010).	88
Figure 60 : Enthalpie de réaction de torréfaction du hêtre (J/g) en fonction de la perte de masse (%m) Oligher et al, 2013.	89
Figure 61 : Schéma de principe d'une ATG-DSC Sensys Evo 3D (documentation technique Setaram).....	93
Figure 62 : Phénomènes transitoires au début et à la fin de la montée en température avec une vitesse de chauffage de 20 K/min.	94
Figure 63 : Programme de température pour la mesure de perte de masse en fonction du temps.	95
Figure 64 : Exemple de résultat pour le xylane.....	96
Figure 65 : Mesure de la perte de masse anhydre (%m) en fonction du temps (h) de la cellulose, de la lignine, du xylane, et du glucomannane pour les trois niveaux de température (210, 250 et 290°C).	97
Figure 66 : mesures de vitesse de perte de masse (%pds/min) en fonction du temps (min) pendant la torréfaction du xylane (a), de la cellulose (b), de la lignine (c) et du glucomannane (d).	99
Figure 67 : Perte de masse (%pds) pendant la torréfaction des essences de bois en fonction du temps (h) pour les trois niveaux de température.	101
Figure 68 : Vitesse de perte de masse (%pds/min) en fonction du temps (min) et de la température (°C) pendant la torréfaction de l'eucalyptus (a), du robinier (b) et de l'épicéa (c).	102

Figure 69 : vérification de l'hypothèse d'additivité avec un mélange de cellulose, de xylane et de lignine avec une vitesse de chauffage de 20°C/min à 250°C (a) et 290°C (b).....	104
Figure 70 : vérification de l'hypothèse d'additivité avec un mélange de cellulose, de xylane et de lignine avec une vitesse de chauffage de 20°C/min à 250°C (a) et 290°C (b) avec la vitesse de perte de masse.....	105
Figure 71 : Hypothèse d'additivité de la perte de masse anhydre (%pds) en fonction du temps (h) pour les trois niveaux de température (a : 210°C, b : 250°C et c : 290°C) pour les essences de robinier, d'épicéa et d'eucalyptus.....	107
Figure 72 : Comparaison entre la vitesse de perte de masse mesurée pour les essences de bois et la vitesse de perte de masse prédit par l'hypothèse d'additivité. (a : robinier, a' : zoom robinier, b : épicéa, b' : zoom épicéa, c : eucalyptus, c' : zoom eucalyptus).	108
Figure 73 : Profil de température appliqué pour la mesure de la capacité thermique d'un échantillon.	109
Figure 74 : Mesure du flux de chaleur pour le calcul de la capacité thermique massique du robinier.	109
Figure 75 : Mesure de flux de chaleur par unité de masse (W/g) en fonction du temps (min) et de la température pour le xylane (a), le glucomannane (b), la cellulose (c) et la lignine (d).	111
Figure 76 : Mesure du flux de chaleur (W/g) en fonction du temps (min) et de la température pour le robinier (a), l'épicéa (b) et l'eucalyptus (c).....	112
Figure 77 : Principe de l'identification des paramètres cinétiques par méthode inverse.....	117
Figure 78 : Évolution des valeurs des résidus à chaque température et du résidu global en fonction de Z, pour le robinier et avec un modèle cinétique de type B.	118
Figure 79 : valeurs des résidus des modèles A, B et C pour tous les échantillons selon l'Équation 35.....	119
Figure 80 : comparaison modèles-mesures pour la perte de masse anhydre (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicéa, f : eucalyptus, g : robinier).....	121
Figure 81 : Comparaison modèle-mesure pour la vitesse de perte de masse anhydre (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicéa, f : eucalyptus, g : robinier)..	122
Figure 82 : Comparaison entre la perte de masse mesurée avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée avec les constantes cinétiques extraites du Tableau 29 (modèle B) pour le xylane.	124
Figure 83 : Comparaison entre la perte de masse mesurée avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée avec les constantes extraites du Tableau 30 (modèle C) pour la lignine.....	124
Figure 84 : Comparaison entre la perte de masse mesurée avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée avec les constantes cinétiques extraits du Tableau 29 (modèle B) pour le robinier.	125

Figure 85 : Comparaison entre modèle B et perte de masse mesurée pour un profil de température à 3 paliers (robinier).	126
Figure 86 : Discrétisation de la fonction normale en $n \times m$ éléments.	128
Figure 87 : Comparaison entre la perte de masse simulée par la MEAD avec une distribution gaussienne et la perte de masse expérimentale observée pour le xylane en fonction du temps et de la température.	129
Figure 88 : Résidus pour une courbe de distribution composée d'une, de deux ou de trois gaussiennes pour tous les échantillons.	131
Figure 89 : Proposition de schéma réactionnel pour la torréfaction de la cellulose en tenant compte du changement de phase.	132
Figure 90 : Comparaison entre la perte de masse anhydre mesurée et simulée par la méthode des énergies d'activation distribuées avec une fonction de distribution de la perte de masse composée de deux gaussiennes, en fonction du temps et de la température (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicéa, f : eucalyptus et g : robinier).....	133
Figure 91 : Comparaison entre la vitesse de perte de masse anhydre mesurée et simulée par la méthode des énergies d'activation distribuées avec une fonction de distribution de la perte de masse composée de deux gaussiennes, en fonction du temps et de la température (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicéa, f : eucalyptus et g : robinier).....	134
Figure 92 : Comparaison entre la perte de masse anhydre mesurée, simulée selon le modèle cinétique B et selon la méthode des énergies distribuées avec deux gaussiennes en fonction du temps pour le robinier.	136
Figure 93 : Comparaison entre la perte de masse du xylane avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée selon la méthode des énergies d'activation distribuées avec deux gaussiennes.	136
Figure 94 : Valeurs d'enthalpies de réactions pour le xylane (a) et pour le glucomannane (b) dans le cas d'une valeur constante d'enthalpie.....	139
Figure 95 : Représentation graphique des distributions d'enthalpie de réaction et de perte de masse en fonction des énergies d'activation (a : xylane, b : glucomannane).	141
Figure 96 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et simulé avec une fonction de distribution de perte de masse composé de deux gaussiennes pour le glucomannane. (a) : Flux de chaleur prédit par une distribution d'enthalpies composée de trois gaussiennes. (b) : Flux de chaleur prédit par une valeur d'enthalpie constante pour chaque gaussienne d'énergie d'activation.	142
Figure 97 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et simulé avec une fonction de distribution de perte de masse composée de deux gaussiennes pour le xylane. (a) : Flux de chaleur prédit par une distribution d'enthalpies composée de deux gaussiennes. (b) : Flux de chaleur prédit par une valeur d'enthalpie constante pour chaque gaussienne d'énergie d'activation.	143

Figure 98 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et prédit par une distribution d'enthalpie de réaction (a) et par des enthalpies constantes pour chaque gaussienne d'énergie d'activation pour le robinier.....	144
Figure 99 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et prédit par une distribution d'enthalpie de réaction (a) et par des enthalpies constantes pour chaque gaussienne d'énergie d'activation pour l'épicéa.	144
Figure 100 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et prédit par une distribution d'enthalpie de réaction (a) et par des enthalpies constantes pour chaque gaussienne d'énergie d'activation pour l'eucalyptus.	144
Figure 101 : Schéma de principe du positionnement des thermocouples dans la planche de hêtre ou d'épicéa.	150
Figure 102 : Planche d'épicéa avec trois thermocouples.....	151
Figure 103 : Schéma de principe de l'unité de torréfaction.....	152
Figure 104 : (a) Profils thermiques en fonction du temps (min) (b) zoom entre 100 et 200 minutes pour l'épicéa (planche 3), (c), zoom entre 100 et 200 minutes pour le hêtre (planche 3). $T_{\text{isotherme}}$ d'environ 280°C.	153
Figure 105 : (a) Courbe de température en fonction du temps (min), (b) zoom entre 100 et 200 minutes pour l'épicéa (planche 2), (c) zoom entre 100 et 200 minutes pour le hêtre (planche 1). $T_{\text{isotherme}}$ d'environ 260°C.	154
Figure 106 : Découpe de la planche de hêtre (planche 3) au milieu.	155
Figure 107 : Les deux directions matérielles du bois dans le plan transverse.	157
Figure 108 : Calcul <i>TransPore</i> avec une particule de 5mm d'épaisseur, avec les paramètres cinétiques de l'épicéa (MEAD, deux gaussiennes).....	158
Figure 109 : Comparaison entre la perte de masse et le flux de chaleur à l'échelle de la micro et macro-particule.....	159
Figure 110 : Résultats des simulations de <i>TransPore</i> avec les constantes cinétiques du robinier (a : planche 3, b : planche 1) et de l'épicéa (c : planche 3, d : planche 2).	160
Figure 111 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul <i>TransPore</i> pour la planche 2 d'épicéa aux différentes positions.	161
Figure 112 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul <i>TransPore</i> pour la planche 3 d'épicéa aux différentes positions.	161
Figure 113 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul <i>TransPore</i> pour la planche 3 de hêtre aux différentes positions.	162
Figure 114 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul <i>TransPore</i> pour la planche 1 de hêtre aux différentes positions.	162

Figure 115 : A gauche, schéma de l'unité de torréfaction. A droite, positionnement des thermocouples dans le lit.....	165
Figure 116 : Plaquettes de hêtre , diamètre compris entre 20 et 40 mm.	166
Figure 117 : Vue transversale du lit avec les points de mesure de vitesse.....	166
Figure 118 : Mesures de vitesse d'entrée du lit à différentes positions avec un lit de plaquettes de hêtre et une hauteur de lit de 40 cm.....	167
Figure 119 : Mesure de vitesse avec un lit de hêtre de 22 cm et de 44 cm à différentes positions.	167
Figure 120 : Mesure de vitesse d'entrée du lit à différentes position avec un lit de plaquette d'épicéa d'une hauteur de 40 cm.....	168
Figure 121 : Programme de température en entrée en fonction du temps.....	169
Figure 122 : Schéma de principe pour la prise en compte du temps caractéristique des transferts thermiques dans le lit.....	170
Figure 123 : Mesure de la température à différentes positions du lit de hêtre à environ 260°C en fonction du temps (minutes) et avec une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz (a) et 40 Hz (b).....	171
Figure 124 : Prédiction de la perte de masse en fonction du temps à différents niveaux du lit pour les essais avec l'essence de hêtre à 260°C et avec une fréquence de rotation de 20 Hz (a) et de 40 Hz (b).	172
Figure 125 : Analyse élémentaire des échantillons de hêtre natif, torréfié (thermobalance) à 210, 250 et 290°C, puis à différentes hauteurs du lit (haut=thermocouple 7, milieu=thermocouple 6, bas=thermocouple 1).....	173
Figure 126 : Corrélation entre la perte de masse anhydre du hêtre et le ratio atomique H/C (figure du haut) et le ratio atomique O/C (figure du bas).....	174
Figure 127 : Mesure de la température à différentes positions du lit à environ 280°C en fonction du temps (minutes) et avec une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz (a) et 40 Hz (b).....	176
Figure 128 : Prédiction de la perte de masse en fonction du temps à différents niveaux du lit pour les essais avec l'essence de hêtre à 280°C avec une fréquence de rotation de 20 Hz (a) et de 40 Hz (b).	177
Figure 129 : Analyse élémentaire de l'essence de hêtre native, torréfié à 210, 250 et 290°C (thermobalance), puis à différentes hauteur du lit (haut=thermocouple 7, milieu=thermocouple 6, bas=thermocouple 1).	178
Figure 130 : Représentation des fuites existantes dans l'unité (flèches vertes).....	179

Figure 131 : Mesure de la température en fonction du temps pour l'essence d'épicéa, avec une température d'entrée de gaz initial de 290°C et une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz.	179
Figure 132 : Analyses élémentaires de l'épicéa natif, torréfié à 210°C, 250°C et 290°C (thermobalance), puis des prélèvements à différentes hauteurs dans le lit (haut =thermocouple 7, milieu=thermocouple 6, bas=thermocouple 1).....	180
Figure 133 : Corrélation entre la perte de masse anhydre de l'épicéa et le ratio atomique H/C (figure du haut) et le ratio atomique O/C (figure du bas).....	181
Figure 134 : Prédiction de la perte de masse en fonction du temps à différentes hauteurs dans le lit pendant la torréfaction de l'épicéa avec une température initiale d'entrée de 290°C et une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz.	182
Figure 135 : Comparaison entre la mesure de perte de masse mesurée et prédit par la MEAD avec deux gaussiennes.....	193
Figure 136 : Épicéa avec une rotation e la turbine de 40 Hz et une température d'entrée supérieure à 290°C.	195
Figure 137 : Épicéa avec une rotation e la turbine de 80 Hz et une température d'entrée de 290°C.....	195
Figure 138 : Épicéa avec une rotation de la turbine de 20 Hz et une température d'entrée initiale de 240°C.....	196
Figure 139 : Entrées et sorties des flux surfacique massique dans le volume élémentaire dV.	197
Figure 140 : Schéma de transfert de A dans B et de B dans A.	199
Figure 141	200

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition de l'hémicellulose pour les bois des résineux et des feuillus (Bergman et al, 2005).....	31
Tableau 2 : Exemples de teneur en lignine, cellulose et hémicellulose pour certaines essences de bois (Bergman et al, 2005).	35
Tableau 3 : Pourcentage massique en cellulose, hémicellulose et lignine pour les feuillus et les résineux (Bergman et al, 2005).	35
Tableau 4 : Teneur massique en minéraux pour différents types d'essences.	36
Tableau 5 : Analyse élémentaire C, H, N, S, O pour différentes essences de bois et degrés de torréfaction.	39
Tableau 6 : Identification des conditions de torréfaction A, B, C et D mentionnées dans la Figure 19 (Bridgeman et al, 2010).	45
Tableau 7 : Fluidisation du charbon, du saule non traité et du saule torréfié. S,260,30 indique que le saule a été torréfié à 260°C pendant 30 minutes (Bergman et al, 2005).	47
Tableau 8 : Composés des différentes phases générées pendant la pyrolyse de la cellulose... ..	50
Tableau 9 : Identification des composés pendant la pyrolyse du xylane.	52
Tableau 10: Identification des composés émis pendant la pyrolyse du glucomannane.	54
Tableau 11 : Quantité de groupements hydroxyle et méthoxyle (Jakab et al, 1995).	54
Tableau 12 : Identification des composés émis pendant la pyrolyse de la lignine du <i>Paulownia fortunei</i> . Température de pyrolyse de 40°C à 300°C (Rencoret et al., 2009)	56
Tableau 13 : Comparatif entre les composés émis par le hêtre et les composés émis par les constituants du bois pendant la torréfaction à 300°C avec un temps de résidence de trois heures. (Nocquet et al, 2012).....	58
Tableau 14 : Valeurs de E et A pour différents domaines de température et vitesse de chauffage (Shen et al, 2010).....	63
Tableau 15 : Valeurs de E et A calculées par le modèle à trois étapes pour le hêtre (Branca et al, 2003).....	64
Tableau 16 : Valeurs de E et A pour le saule en utilisant la méthode décrite par Prins et al, 2006.....	65
Tableau 17 : Valeurs de E et de A pour la décomposition du xylane suivant un schéma mono réactionnel (Rousset et al, 2006).	71
Tableau 18 : Différents mécanismes multi réactionnels pour la dégradation du xylane, avec les valeurs des paramètres cinétiques.	73
Tableau 19 : Paramètres cinétique pour le schéma à une étape.	75
Tableau 20 : Paramètres cinétiques pour le schéma à deux étapes.	76

Tableau 21 : Différents schémas réactionnels pour la dégradation thermique de la cellulose avec les valeurs des paramètres cinétiques.....	77
Tableau 22 : Valeurs des paramètres cinétiques pour la torréfaction de la lignine.....	79
Tableau 23 : Teneur en hémicellulose, cellulose et lignine (Frassoldati et al, 2006)	81
Tableau 24 : Pourcentage de masse perdue pendant la phase de montée en température.....	98
Tableau 25 : Teneur en cellulose, hémicellulose et lignine des essences de robinier, d'épicéa et d'eucalyptus.	105
Tableau 26 : Valeurs des capacités thermiques massiques pour les différents échantillons..	110
Tableau 27 : Résumé et classification en trois familles des principaux modèles en cascade existant dans la littérature.....	115
Tableau 28 : Paramètres cinétiques du modèle A pour tous les échantillons.....	123
Tableau 29 : Paramètres cinétiques du modèle B pour tous les échantillons.....	123
Tableau 30 : Paramètres cinétiques du modèle C pour tous les échantillons.....	123
Tableau 31 : Valeurs de n et m minimales pour tous les échantillons en fonction du nombre de gaussienne.	130
Tableau 32 : Valeurs des paramètres cinétiques identifiés pour tous les échantillons avec une gaussienne.	135
Tableau 33 : Valeurs des paramètres cinétiques identifiés pour tous les échantillons avec deux gaussiennes.....	135
Tableau 34 : Valeurs des paramètres cinétiques identifiés pour tous les échantillons avec trois gaussiennes.....	135
Tableau 35 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée d'une seule gaussienne et avec des enthalpies de réaction qui varient en fonction des énergies d'activation.	145
Tableau 36 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée d'une seule gaussienne et avec des enthalpies de réaction constantes.....	145
Tableau 37 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de deux gaussiennes et avec des enthalpies de réaction qui varient en fonction des énergies d'activation.	145
Tableau 38 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de deux gaussiennes et avec des enthalpies de réaction constantes.....	146
Tableau 39 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de trois gaussiennes et avec des enthalpies de réaction qui varient en fonction des énergies d'activation.	146

Tableau 40 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de trois gaussiennes et avec des enthalpies de réaction constantes.....	146
Tableau 41 : Dimension des planches de bois utilisées.	150
Tableau 42 : Perte de masse anhydre des planches de bois après torréfaction et teneur en eau moyenne avant l'essai.	155
Tableau 43 : Variation des dimensions des planches de bois.	156
Tableau 44 : Valeurs des retraits radiaux et tangentiels.....	157
Tableau 45 : Perte de masse anhydre des prélèvements à différentes hauteurs du lit à environ 260°C et aux deux fréquences de rotation de la turbine (prédictions des corrélations).	175
Tableau 46 : Écart de température maximale pour les essais en lit fixe sur du hêtre.....	176
Tableau 47 : Perte de masse mesurée pour les essais avec le hêtre avec une température d'entrée d'environ 280°C, pour les deux fréquences de rotation de la turbine avec un temps de résidence d'environ 100 minutes.	177
Tableau 48 : Calcul de la perte de masse anhydre aux différentes positions du lit selon les corrélations de la Figure 126.	178
Tableau 49 : Écart maximal de température pour l'essai avec l'essence d'épicéa avec une température d'entrée d'environ 290°C et une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz. .	179
Tableau 50 : calcul des pertes de masse anhydre selon les corrélation de la Figure 133.....	181
Tableau 51 : Valeurs des paramètres.....	193

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	2
LISTE DES FIGURES	3
LISTE DES TABLEAUX	3
1. INTRODUCTION	3
2. ÉTAT DE L'ART	3
2.1 Introduction.....	3
2.2 Structure de la biomasse lignocellulosique	3
2.2.1 La cellulose	3
2.2.1.1 Structure du polymère.....	3
2.2.1.2 Extraction de la cellulose.....	3
2.2.2 L'hémicellulose	3
2.2.2.1 Description	3
2.2.2.2 Polymères majoritaires des hémicelluloses	3
2.2.2.3 Extraction du xylane	3
2.2.3 Les lignines	3
2.2.3.1 Structure de la lignine.....	3
2.2.3.2 Extraction de la lignine.....	3
2.2.4 Structure de la paroi cellulaire.....	3
2.3 Traitements thermiques du bois	3
2.3.1 La pyrolyse	3
2.3.2 La torréfaction	3
2.4 Influence de la torréfaction dans les propriétés physico-chimiques du bois	3
2.4.1 Évolution du caractère hydrophile.....	3
2.4.2 Ratio O/C et H/C	3
2.4.3 Pouvoir calorifique	3
2.4.4 Résilience	3
2.4.5 Comportement à la fluidisation	3
2.4.6 Conclusion.....	3
2.5 Transformations chimiques.....	3
2.5.1 La cellulose	3
2.5.1.1 Dégradation thermique de la cellulose.....	3
2.5.1.2 Cristallinité de la Cellulose.....	3
2.5.1 Les hémicelluloses	3
2.5.1.1 Dégradation thermique du 4-O méthyle glucuronoxylane (ou xylane).....	3
2.5.1 Dégradation thermique du glucomannane.....	3
2.5.2 Dégradation thermique de la lignine	3
2.5.3 Comparaison des produits de torréfaction de la biomasse lignocellulosique avec les produits de pyrolyse des constituants	3
2.5.4 Résumé	3
2.6 Cinétique chimique de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique et de ses principaux constituants.....	3
2.6.1 Généralités sur la réactivité des essences de bois et de ses constituants pendant la pyrolyse.	3
2.6.2 Modèles cinétiques de dégradation thermique du bois	3
2.6.2.1 Modèle simple	3

2.6.2.2 Modèles multi étapes.....	3
2.6.2.3 Modèle des Énergies d'Activation Distribuées (MEAD).....	3
2.6.3 Modèles cinétiques de dégradation thermique de l'hémicellulose (xylane).....	3
2.6.3.1 Schéma mono réactionnel (pour le xylane).....	3
2.6.3.2 Schémas multi réactionnels (pour le xylane).....	3
2.6.3.3 Schéma multi réactionnels (pour le glucomannane).....	3
2.6.4 Cinétique de dégradation thermique de la cellulose.....	3
2.6.5 Cinétique de dégradation des lignines.....	3
2.6.6 Additivité de la perte de masse.....	3
2.6.7 Enthalpies de réaction.....	3
2.6.8 Résumé.....	3
2.7 Transferts au sein de la biomasse lignocellulosique.....	3
2.7.1 Transfert de masse et de chaleur dû aux réactions exothermiques.....	3
2.8 Traitement thermique à l'échelle du pilote. Mise en évidence des réactions exothermiques.....	3
2.9 CONCLUSION.....	3
3. MODÉLISATION CINÉTIQUE GLOBALE DE LA TORRÉFACTION DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE ET DE SES COMPOSANTES À L'ÉCHELLE DE LA MICROPARTICULE.....	3
3.1 Introduction.....	3
3.2 Dispositif expérimental et méthode.....	3
3.3 Résultats expérimentaux.....	3
3.3.1 Mesures de la perte de masse.....	3
3.3.1.1 Constituants de la biomasse lignocellulosique.....	3
3.3.1.2 Mesure de perte de masse des essences de bois.....	3
3.3.1.3 Hypothèse d'additivité.....	3
3.3.2 Mesure du flux de chaleur.....	3
3.3.2.1 Détermination des capacités thermique massiques.....	3
3.3.2.2 Mesures des flux de chaleur des constituants du bois.....	3
3.3.2.3 Mesures des flux de chaleur des essences de bois.....	3
3.3.3 Conclusion.....	3
3.4 Modélisation de la perte de masse et du flux de chaleur.....	3
3.4.1 Introduction.....	3
3.4.2 Modélisation de la perte de masse.....	3
3.4.2.1 Évaluation des schémas cinétiques globaux.....	3
3.4.2.1.1 Classification des modèles de la littérature.....	3
3.4.2.1.2 Méthode de détermination des paramètres cinétiques.....	3
3.4.2.1.3 Résultats.....	3
3.4.2.2 Robustesse des modèles cinétiques en cascade.....	3
3.4.2.3 Méthode des énergies d'activation distribuées.....	3
3.4.2.4 Conclusion.....	3
3.4.3 Modélisation du flux de chaleur.....	3
3.4.3.1 Présentation des équations.....	3
3.4.3.2 Application à la MEAD.....	3
3.4.3.3 Résultats.....	3
3.5 Conclusion.....	3
4. TORRÉFACTION DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE À L'ÉCHELLE DE LA MACRO-PARTICULE.....	3

4.1 Introduction.....	3
4.1.1 Dispositif et méthode expérimentale	3
4.1.1.1 Échantillons	3
4.1.1.2 Unité de torréfaction.....	3
4.2 Résultats.....	3
4.2.1 Profils thermiques.....	3
4.2.2 Modifications structurelles	3
4.3 Simulation avec le code <i>TransPore</i>.....	3
4.3.1 Validation du code <i>TransPore</i>	3
4.3.2 Simulation à l'échelle de la planche.....	3
4.4 Conclusion.....	3
5. ÉCHELLE DU LIT DE PARTICULES	3
5.1 Introduction.....	3
5.2 Dispositif et méthode expérimental.....	3
5.2.1 Présentation	3
5.2.2 Hydrodynamique en entrée du lit	3
5.2.1 Protocole expérimental.....	3
5.3 Résultats et discussions	3
5.3.1 Essais avec l'essence de hêtre à 260°C	3
5.3.1 Essais avec l'essence de hêtre à 280°C	3
5.3.1 Essai avec l'essence d'épicéa à 290°C	3
5.4 Conclusions	3
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	3
6.1 Conclusions	3
6.2 Perspectives.....	3
7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	3
ANNEXE 1 : PARAMÈTRES CINÉTIQUES POUR L'ESSENCE DE HÊTRE.....	3
ANNEXE 2 : RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES À L'ÉCHELLE DU LIT DE PARTICULE.....	3
ANNEXE 3 : PRÉSENTATIONS DES ÉQUATIONS DE CONSERVATIONS DE MASSE ET DE CHALEUR.....	3
1. ÉQUATIONS DE CONSERVATION DE LA MASE	3
1.1 Bilan massique.....	3
1.2 Phénomène de diffusion massique	3

2. ÉQUATIONS DE CONSERVATION DE LA CHALEUR3

Nomenclature

$\%_i$: Teneur en masse des principaux composants de la biomasse lignocellulosique, $i =$ cellulose, hémicellulose, lignine.

$M_{\text{biomasse}}(t)$: Évolution de la masse des essences de bois en fonction du temps par l'hypothèse d'additivité.

M_{biomasse}^0 : Masse initiale d'essence de bois.

$M_i(t)$: Évolution de la masse des principaux constituants de la biomasse lignocellulosique en fonction du temps.

M_i^0 : Masse initiale du composant i .

α^T : Facteur de pondération à la température T .

F^T : Valeur du résidu à la température T .

N^T : Nombre de points pour l'essai à la température T .

m_0^T : Masse initiale de l'échantillon pour l'essai à la température T .

F : Valeur globale du résidu.

V_i : Masse de volatile libérée par la réaction i .

V_i^∞ : Masse totale que peut générer émettre la réaction i .

V : Masse de volatile libérée en fonction du temps.

V^∞ : Masse totale de volatile que peut générer l'échantillon.

$f(E)$: Fonction de distribution des énergies d'activation.

E_0 : Espérance d'une gaussienne qui compose la fonction de distribution.

σ : Écart type d'une gaussienne qui compose la fonction de distribution.

n : Limite d'intégration des gaussiennes.

m : Discrétisation des gaussiennes.

α_i : Pondération des gaussiennes qui composent la fonction de distribution.

1. Introduction

De nombreux procédés et technologies sont étudiés à l'heure actuelle afin de palier à la demande croissante en carburants liquides issus du pétrole, principalement pour les secteurs du transport terrestre et aérien. Les biocarburants et les carburants de synthèse sont les seules alternatives compatibles aujourd'hui avec le maintien du parc automobile et d'aviation, ainsi que du réseau de distribution de carburant. En effet, la mise en place d'autres vecteurs énergétiques, comme l'électricité ou l'hydrogène, nécessiterait la transformation de toute l'infrastructure du transport actuelle. Les biocarburants peuvent donc contribuer, à court terme, à une diminution de la consommation des ressources fossiles.

Les biocarburants de première génération, comme l'éthanol (pour les véhicules essence) et les huiles (incorporées par la suite dans les gazoles) sont obtenus à partir de denrées alimentaires. L'éthanol est obtenu par fermentation des hexoses (et plus difficilement des pentoses) naturellement présents dans la betterave sucrière ou la canne à sucre. Il est aussi possible de produire de l'éthanol à partir de denrées riches en cellulose comme le blé par exemple ; une réaction enzymatique rompt les liaisons entre les oses et, ensuite, ces derniers sont fermentés pour obtenir l'éthanol. Pour la production des biohuiles on utilise des triglycérides provenant de plantes oléagineuses comme le colza, par exemple ; ces triglycérides subissent ensuite une réaction de transestérification avec de l'éthanol ou du méthanol pour obtenir des EMVH (Esters Méthyliques d'Huiles Végétales, dans le cas où on utilise du méthanol) et des EEVH (Esters Ethyliques d'Huiles Végétales, dans le cas où on utilise de l'éthanol).

Bien que les biocarburants de première génération permettent de réduire la dépendance aux énergies fossiles, l'utilisation de ces matières premières pose le problème d'une compétition entre les usages à des fins alimentaires et énergétiques. La conséquence est une hausse des prix de ces matières premières qui peut impacter les populations les plus démunies. Les biocarburants de deuxième génération se présentent comme une possible solution à ce problème. Ils utilisent comme matière première non plus les denrées alimentaires mais les résidus agricoles ou forestiers pour ne citer que ceux-ci. Ainsi, le bioéthanol de deuxième génération peut être produit à partir de résidus lignocellulosiques, comme la paille ou le bois, avec un procédé équivalent à celui décrit précédemment, auquel s'ajoute une étape de prétraitement. En effet, la cellulose, qui est 'encapsulée' par la lignine dans la matrice lignocellulosique, doit être rendue accessible aux enzymes de l'étape d'hydrolyse enzymatique (Balat et al, 2008, Colonna, 2006).

L'autre voie considérée pour la production des biocarburants de deuxième génération est la conversion indirecte de la biomasse lignocellulosique par voie thermochimique : c'est le procédé BTL (Biomass To Liquid), pour la production de biogazole. Le procédé (ou chaîne) BTL est un enchaînement de plusieurs étapes complexes (Figure 1) : la biomasse est tout d'abord prétraitée jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, puis elle est gazéifiée afin d'obtenir un syngas qui, une fois purifié, subit les étapes de synthèse Fischer-Tropsch et d'hydro-isomérisation qui permettent l'obtention finale de gazoles de très bonne qualité.

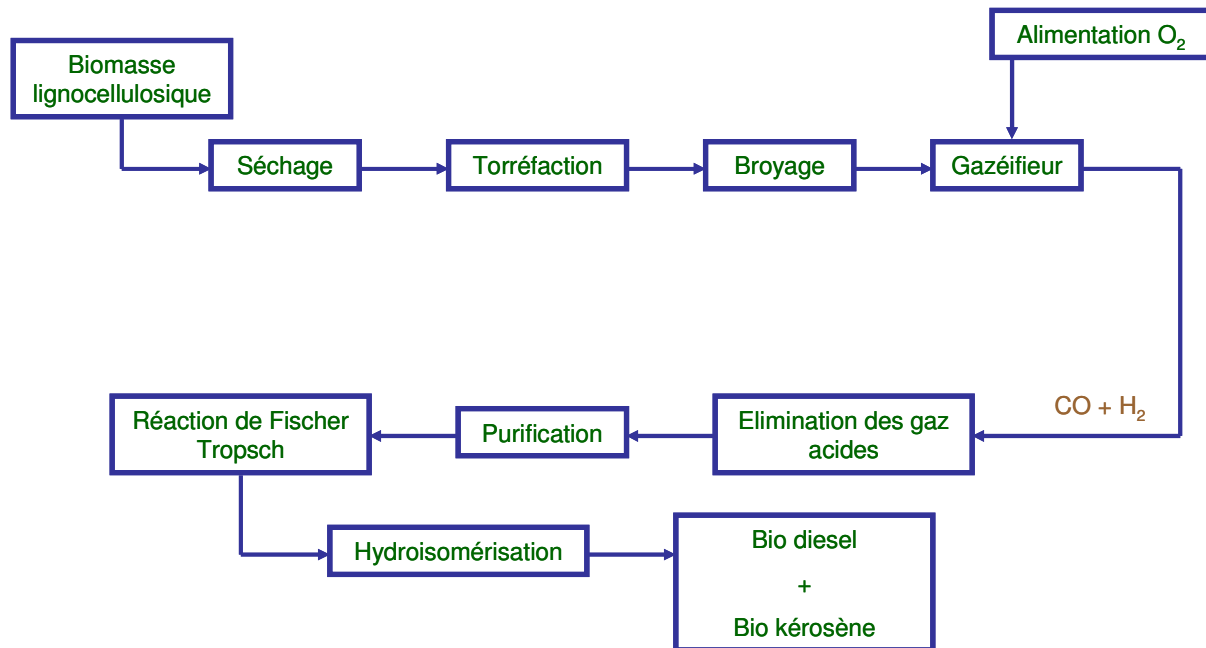


Figure 1 : Schéma de principe de la chaîne BTL.

La gazéification de la biomasse est l'une des étapes clés de la chaîne BTL. Il s'agit, dans la plupart des cas, d'une gazéification à flux entraîné (Entrained Flow Reactor, EFR ou RFE en français), sous pression (environ 40 bar) et à haute température (environ 1400°C). Le solide pulvérisé doit être injecté jusqu'au brûleur par voie sèche. Il est donc nécessaire de le transporter par des moyens pneumatiques, ce qui impose certaines caractéristiques à la poudre, en termes de distribution granulométrique (de l'ordre de 100 μm) et propriétés de fluidisation. Le prétraitement de la biomasse est donc une phase essentielle afin d'assurer un débit homogène de solide au gazéifieur. Il se compose généralement d'une étape de déchiquetage (pour l'obtention de plaquettes forestières, dans le cas du bois), suivi d'un séchage, d'un traitement thermique doux (torréfaction), puis d'une phase de broyage fin. La torréfaction permet une fragilisation des fibres, avec la dégradation partielle des hémicelluloses, celluloses, et, en moindre mesure, de la lignine. Le résultat est une très forte diminution de l'énergie nécessaire au broyage qui peut aller jusqu'à environ 80% (Bergman et al, 2005, Repellin et al, 2010), et qui est d'autant plus importante que la température de traitement et le temps de résidence sont élevés. La torréfaction permet d'obtenir des poudres à granulométrie plus fine et avec des meilleures propriétés de fluidisation (Bergman et al, 2005).

L'étape de torréfaction est aujourd'hui l'une des phases limitante pour le développement du procédé BTL et pour la maximisation du rendement matière de la chaîne. En effet, il n'existe pas à l'heure actuelle de procédé commercial à grande échelle de torréfaction de biomasse lignocellulosique. De plus, la torréfaction engendre des pertes de masse importantes (entre 15 et 30 % de la matière sèche) qui réduisent le rendement global du procédé. Par conséquent, un compromis doit être trouvé entre le degré de torréfaction, nécessaire pour la fragilisation des fibres, et la perte de masse, qui doit rester limitée (Almeida et al, 2010). Or au-delà d'une certaine température et/ou d'un certain temps de résidence, des fortes pertes de masse surviennent, liées à l'apparition de réactions exothermiques. Un emballement thermique des réactions exothermiques peut alors être amorcé, ce qui peut entraîner des risques liés à

l'exploitation à l'échelle industrielle ainsi qu'une diminution très importante du rendement du procédé BTL.

Le but de cette thèse est de mettre en place un modèle capable de prédire l'apparition de cet emballement thermique, et donc de l'éviter pour le bon fonctionnement du procédé BTL. Pour cela une approche multi échelle a été adoptée. La thèse se divise en trois grandes parties. Premièrement, l'étude à l'échelle de la microparticule (travail avec des poudres), afin de mesurer précisément les flux de chaleur générés par les réactions exothermiques et de mettre en place un schéma réactionnel capable de prédire la perte de masse ainsi que le flux de chaleur pendant la torréfaction de la biomasse lignocellulosique. Une fois le modèle cinétique validé, une étude à l'échelle de la macroparticule sera réalisée afin de visualiser la propagation des réactions exothermiques au sein de la matrice poreuse qu'est la biomasse lignocellulosique. Enfin l'interaction entre le gaz et la particule solide sera étudiée afin de mettre en évidence l'effet des réactions exothermiques de torréfaction de la biomasse lignocellulosique à l'échelle du lit fixe de particules.

2. État de l'art

2.1 Introduction

Ce chapitre est une synthèse bibliographique des travaux existants sur la torréfaction de la biomasse lignocellulosique ainsi que sur la modélisation cinétique de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Dans un premier temps les modifications physiques qu'entraîne le traitement thermique sur la biomasse lignocellulosique seront abordées, ensuite nous nous intéresserons aux différents produits gazeux et liquides en essayant d'identifier les possibles mécanismes réactionnels, puis les différents modèles cinétiques existants dans la littérature seront présentés. En dernière partie les transferts de chaleur et de matière à l'échelle macroscopique dans le milieu poreux qu'est le bois seront abordés.

2.2 Structure de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est composée principalement des éléments suivants :

- Cellulose
- Hémicellulose
- Lignine
- Composés extractibles
- Minéraux

2.2.1 La cellulose

2.2.1.1 Structure du polymère

La cellulose est un homopolymère constitué d'une chaîne linéaire de D-glucose relié par une liaison β 1-4. Au sein d'une même chaîne linéaire, plusieurs liaisons hydrogène existent, ce qui confère à la cellulose une meilleure stabilité thermique (par rapport à l'hémicellulose). Des liaisons hydrogène existent aussi entre polymères de cellulose ce qui permet la formation de micelles à certains endroits lors de la formation des microfibrilles (Xu et al, 2009, Davies et al, 2002).

2.2.1.2 Extraction de la cellulose

Afin de récupérer la cellulose contenue dans la biomasse lignocellulosique, on solubilise tous ce qui compose cette dernière à l'exception de la cellulose ; à la fin du traitement, le résidu solide restant correspond à la cellulose. Un premier traitement est réalisé afin d'enlever les impuretés que contient la biomasse. Pour cela une solution d'éthanol à 70%(m) et/ou une solution de sulfite de sodium (Na_2SO_3) à 0,25%(m) peuvent être utilisées. Ensuite, la lignine et l'hémicellulose sont solubilisées par une solution de soude à 4%(m). Enfin, des purifications avec de la soude à 1%(m) et de l'eau sont réalisées avant de récupérer la cellulose par filtration (Weijie Xu et al, 2009). Le procédé Organosolv permet la solubilisation de la lignine présente dans la biomasse lignocellulosique à l'aide d'un solvant organique (comme l'éthanol (Sannigrahi et al, 2010)) en présence d'acide et à haute température.

2.2.2 L'hémicellulose

2.2.2.1 Description

L'hémicellulose est un polymère polysaccharidique ramifié dont la teneur dans les bois est de 15 à 35% en masse (Girio et al, 2010). L'hémicellulose est composée de pentoses (d-xylose, l-arabinose), d'hexoses (d-mannose, d-glucose, d-galactose), d'acide uronique (l'acide d-glucuronique, l'acide d-4-O-méthylgalacturonique, l'acide galacturonique). Pour certaines espèces il peut y avoir des traces de rhamnose. Le Tableau 1 résume les quantités des différents polymères que contient l'hémicellulose pour les bois des feuillus et des résineux, les valeurs sont données en pourcentage massique. Pour les feuillus, le polymère majoritaire est le 4-O méthyle glucuronoxylane, dans le cas des résineux, c'est le glucomannane.

Tableau 1 : Composition de l'hémicellulose pour les bois des résineux et des feuillus (Bergman et al, 2005).

Polysaccharides	Composition hémicellulose	
	Feuillus	Résineux
4-O méthyle glucuronoxylane (% pds)	80-90	5-15
4-O méthyle glucuroarabinoxylane (% pds)	<1	15-30
Glucomannane (% pds)	1-5	60-70
Galactoglucomannane (% pds)	<1	1-5
Arabino galactane (% pds)	<1	15-30
Autres galactose et polysaccharides (% pds)	<1	<1
Pectine (% pds)	1-5	1-5

2.2.2.2 Polymères majoritaires des hémicelluloses

La Figure 2 représente la structure du glucomannane, polymère majoritaire des hémicelluloses des résineux. La chaîne linéaire est formée de mannoses et de glucoses liés par des liaisons (1-4) (Harding et al, 2011).

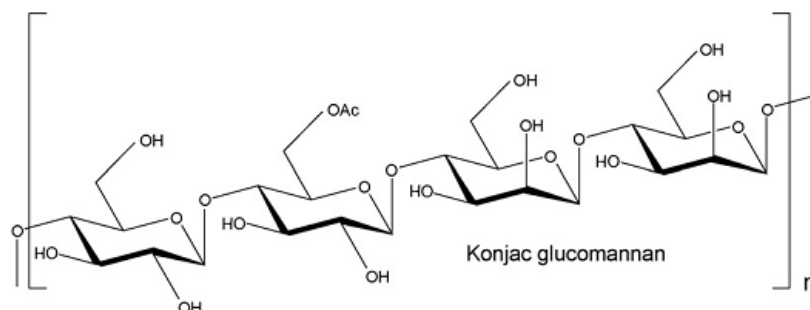


Figure 2 : Structure du glucomannane (Harding et al, 2011).

La Figure 3 représente la structure du 4-O méthyle glucuronoxylane, polymère majoritaire des hémicelluloses des feuillus. La chaîne linéaire est formée de xyloses liées par des liaisons β (1-4).

En générale, les auteurs utilisent uniquement ces 2 composés majoritaires dans leurs études de dégradation de l'hémicellulose, ce qui constitue une simplification dans la composition de l'hémicellulose. Le 4-O méthyl glucuronoxylane, souvent nommé "xylane" par abus de langage, est facile à trouver dans le commerce, ce qui n'est pas le cas du glucomannane. Les études réalisées sur le glucomannane sont peu nombreuses, et les auteurs utilisent du glucomannane extrait de racine de konjac qui est du glucomannane partiellement acétylé (Kalys).

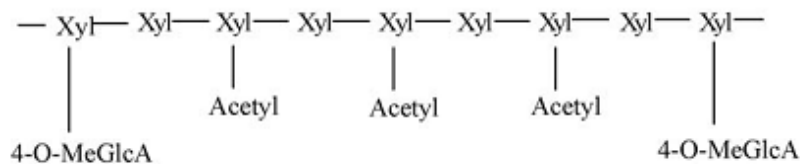


Figure 3 : Structure du glucuronoxylane (Shen et al, 2010)

2.2.2.3 Extraction du xylane

L'extraction du xylane est réalisée à partir d'une espèce naturellement riche en xylane (par exemple la société Sigma Aldrich propose du xylane extrait du hêtre ou du bouleau). Une première étape est l'élimination des protéines et des impuretés en utilisant l'acide hypochlorhydrique (HClO qui permet aussi de délignifier la biomasse) (Rowsley et al, 2010) ou du CDTA (acide 1,2-diaminocyclohexane tétraacétique) qui permet d'enlever les métaux contenus dans la biomasse. Cette étape est suivie d'un traitement avec une solution d'hydrogène carbonate de sodium (NaHCO₃) (Davies et al, 2002) ou d'hypochlorite de sodium (NaClO) (Olivieira et al, 2010). Si la biomasse a subi un premier traitement avec HClO, le xylane contenu dans le résidu solide est extrait avec une solution de DMSO (Diméthylsulfoxyde), puis cristallisé avec une solution d'éthanol (Rowsley et al, 2010). Au cas contraire, le xylane contenu dans le résidu solide est extrait avec une solution de soude ou de potasse, puis le milieu aqueux est neutralisé avec de l'acide acétique et le xylane est précipité avec du méthanol (Olivieira et al, 2010). On obtient ainsi la fraction de xylane dite insoluble.

2.2.3 Les lignines

2.2.3.1 Structure de la lignine

La lignine est composée de plusieurs polymères phénoliques relativement complexes dont les compositions et les structures sont moins bien connues que celles de la cellulose et de l'hémicellulose. La formation de la lignine dépend fortement de la nature du végétal et de l'environnement dans lequel le végétal croît (Rousset et al, 2006). Il y a (au minimum) trois types de monomères qui constituent la lignine (Figure 4).

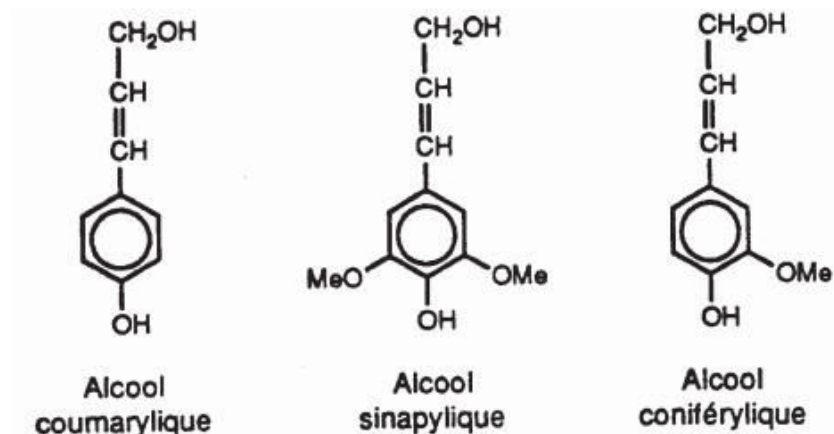


Figure 4 : Monomères qui composent la lignine (Rousset et al, 2006).

Certains auteurs utilisent d'autres nomenclatures pour les monomères de la lignine :

- L'alcool coumarylique = unité H, Hydroxyphényle (pas de groupement méthoxyle).
- L'alcool coniférylique = unité G, Guaïacyle (un groupement méthoxyle).
- L'alcool sinapylique = unité S, Syringile (deux groupements hydroxyles).

Ranzi et al., 2008, utilisent d'autres monomères de référence, dont les formules sont présentées dans la Figure 5. Le monomère **LIG-C** est essentiellement présent dans la lignine des résineux et est plus riche en carbone. Les monomères **LIG-O** et **LIG-H** sont essentiellement présents dans la lignine des feuillus et sont respectivement plus riches en oxygène et en hydrogène. Le monomère **LIG-C** ne contient pas de groupements méthoxyles sur les noyaux benzéniques contrairement aux deux autres.

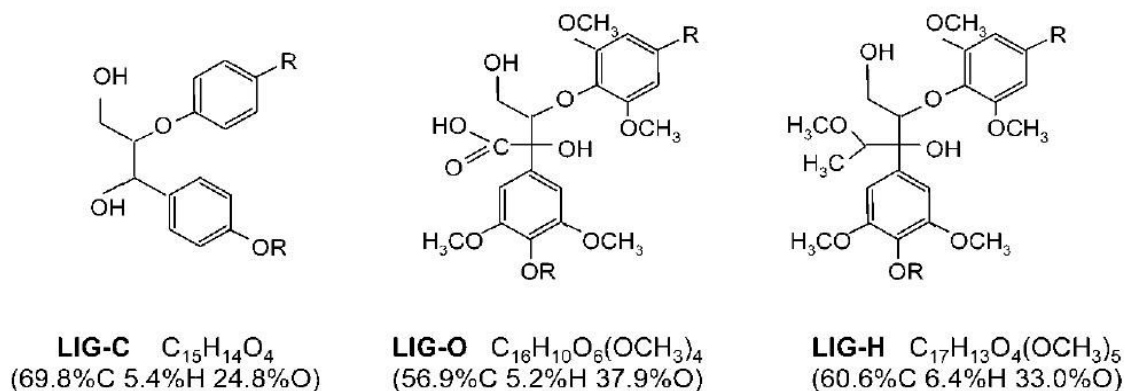


Figure 5 : Monomères qui composent la lignine (Ranzi et al, 2008).

2.2.3.2 Extraction de la lignine

Dans la biomasse lignocellulosique, la lignine est 'liée' aux carbohydrates (cellulose et hémicellulose). Il existe plusieurs moyens d'extraire la lignine de la matrice lignocellulosique, mais avec le risque de dénaturer la structure de la lignine dans sa forme initiale. Par exemple, la lignine *organosolv* (extraction de la lignine par des solvants organiques), ou la lignine *alkali* (solubilisation de la lignine par des solutions alcalines), sont des méthodes pour lesquelles la structure de la lignine est modifiée. Il y a d'autres moyens d'extraction de la

lignine moins dénaturants comme la "*milled wood lignine*", lignine extraite avec des solvants organiques et de l'eau puis recristallisée à plusieurs reprises. Cette méthode d'extraction a été mise au point par Björkman et al, 1957 qui utilisaient le dioxane comme solvant organique.

2.2.4 Structure de la paroi cellulaire

La biomasse lignocellulosique est composée de plusieurs cellules qui sont réunies par la lamelle mitoyenne, phase intermédiaire riche en lignine (middle lamella). Chaque cellule est composée d'une paroi primaire, essentiellement constituée de lignine, et d'une paroi secondaire qui possède trois couches. La paroi secondaire est plus épaisse que la paroi primaire, et est composée de macrofibrilles orientées. La macrofibrille est un assemblage de plusieurs microfibrilles, la microfibrille étant un assemblage de plusieurs molécules de cellulose (Figure 6). Il peut y avoir présence de micelles dans la microfibrille, cela est le résultat de l'agencement structuré (ou organisé) de plusieurs molécules de cellulose ; ces micelles sont des structures cristallines de la cellulose. Les formations de ces micelles sont dues aux interactions de Van de Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules de celluloses (Bergman et al, 2005).

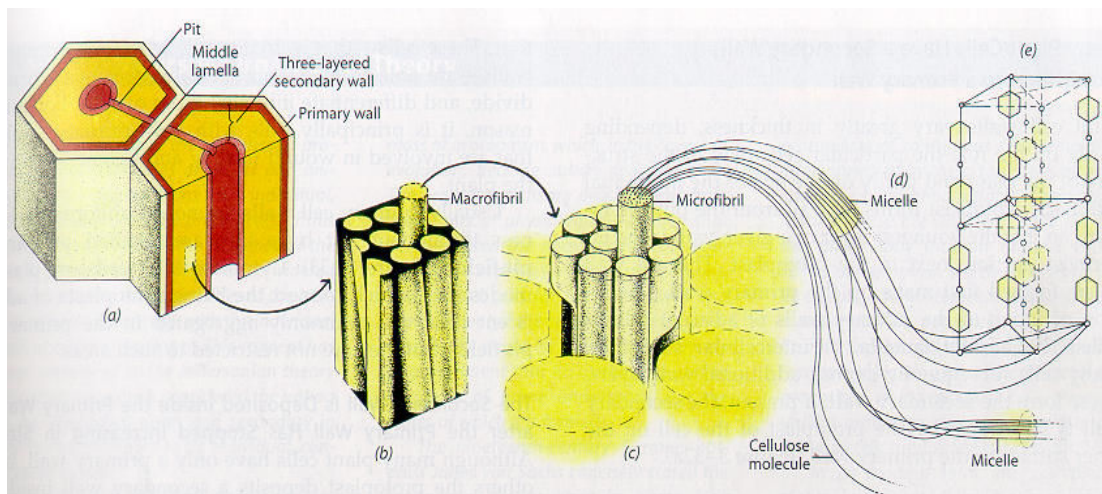


Figure 6 : a) Cellule de la biomasse lignocellulosique b) Assemblage de plusieurs macrofibrilles c) Assemblage de plusieurs microfibrilles d) Assemblage cristallin de plusieurs molécules de cellulose e) Schéma de plusieurs molécules de cellulose (Bergman et al, 2005).

La Figure 7 représente la structure de la paroi cellulaire ainsi que la distribution de la teneur en hémicellulose, cellulose et lignine pour chaque couche, de la seconde paroi, qui en compte trois (Bergman et al, 2005).

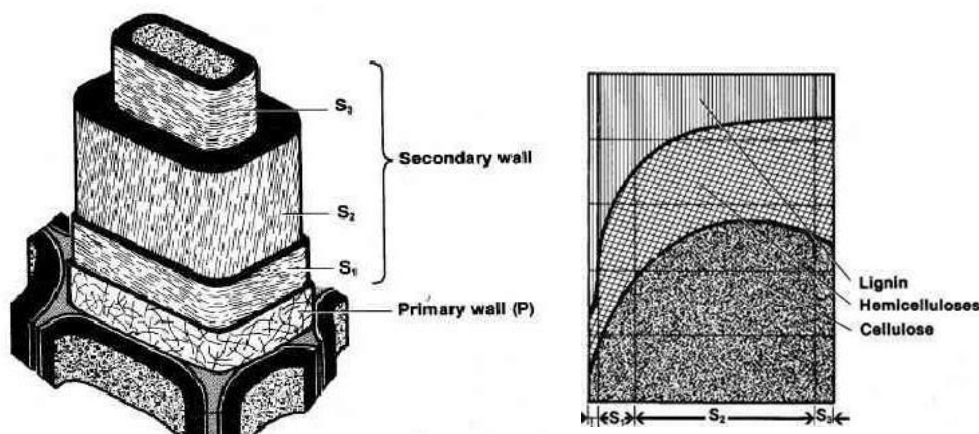


Figure 7 : Teneur en lignine, cellulose et hémicellulose pour les trois couches S1, S2 et S3 qui composent la paroi secondaire. Sur la figure de droite, l'intervalle situé juste avant S1 correspond à la teneur pour la phase transitoire riche en lignine qui permet la liaison entre les cellules (Bergman et al, 2005).

La couche S2 est la plus importante des trois couches, c'est également dans cette couche que la teneur en cellulose est la plus importante. Les microfibrilles des couches S1 et S3 sont orientées perpendiculairement par rapport à celles de la couche S2, ce qui confère à la biomasse lignocellulosique une résistante mécanique suffisante pour survivre, ainsi que son caractère fibreux. Les teneurs en lignine, cellulose et hémicellulose varient selon l'espèce et le type d'essence (Tableau 2 et Tableau 3).

Tableau 2 : Exemples de teneur en lignine, cellulose et hémicellulose pour certaines essences de bois (Bergman et al, 2005).

Biomass	Lignine	Cellulose	Hémicellulose
Saule (% pds)	25%	50%	19%
Larch (% pds)	35%	26%	27%
Paille (% pds)	14.2%	34%	27.2%
Hêtre (% pds)	11,6-22,7%	33,7-46,4%	17,8-25,5%

Tableau 3 : Pourcentage massique en cellulose, hémicellulose et lignine pour les feuillus et les résineux (Bergman et al, 2005).

Polymère	Feuillus	Résineux
Lignine (% pds)	15-25	25-35
Cellulose (% pds)	40-44	40-44
Hémicellulose (% pds)	15-35	20-32

D'autre part, les composés extractibles sont des molécules organiques présentes aussi dans la structure poreuse du bois, et qui peuvent être extraits avec différents solvants (d'où proviennent leurs noms). Parmi ces composés extractibles on peut retrouver des terpènes (présents dans l'huile de térébenthine) des terpénoïdes (menthol, camphre), des composés phénoliques, des tannins (composés polycycliques) (Tadjana, 2007). La teneur en composés extractibles dans la biomasse lignocellulosique est généralement inférieure à 10% massique (Milne et al, 1992).

Finalement, les cendres ou minéraux sont les composés qui ne se dégradent pas pendant le traitement thermique de la biomasse (pyrolyse et torréfaction). La teneur en minéraux est variable et dépend du type de biomasse. Le Tableau 4 donne quelques valeurs de teneurs en cendres pour différentes essences.

Tableau 4 : Teneur massique en minéraux pour différents types d'essences.

Essence	% (pds) cendres	Références
Bambou	6,75	Chen et al, 2010
Saûle	2,77	Chen et al, 2010
Ficus Benjamina L.	11,35	Chen et al, 2010
Hêtre	1,2	Prins et al, 2006
Pinus sylvestris	0,4	Alen et al, 1996

2.3 Traitements thermiques du bois

2.3.1 La pyrolyse

La pyrolyse est un traitement thermique en milieu non oxydant, dans des domaines de température qui peuvent atteindre jusqu'à 1000°C. Le but de traitement thermique est d'obtenir un solide énergétiquement plus dense, un mélange de gaz (CO, CO₂, H₂, CH₄, etc...) et une huile qui peut par la suite être valorisée à des fins énergétiques.

2.3.2 La torréfaction

Comme décrit dans l'introduction, la torréfaction est un traitement thermique qui a lieu en milieu non oxydant et dans un domaine de température compris entre 200 et 320°C, on parle aussi de pyrolyse douce. Un des buts but de la torréfaction est de modifier la structure de la biomasse lignocellulosique afin d'obtenir un solide énergétiquement plus dense. Dans le cadre de la chaîne BTL (Biomass To Liquid), l'intérêt de la torréfaction est de transformer la biomasse lignocellulosique afin d'obtenir après broyage une poudre, et de diminuer l'énergie de broyage, qui pourra être injectée facilement par voie pneumatique dans le gazeifieur à flux entraîné.

Dans certaines études, il est possible de rencontrer le terme de torréfaction humide. La torréfaction humide est un traitement hydrothermal où la biomasse est en contact avec de l'eau sous phase vapeur dans une gamme de température comprise entre 200 et 260°C, et une pression d'environ 47 bars (Yan et al, 2009).

2.4 Influence de la torréfaction dans les propriétés physico-chimiques du bois

2.4.1 Évolution du caractère hydrophile

La présence d'eau dans le bois est à la source de nombreuses difficultés dans l'utilisation énergétique de la biomasse. Premièrement, elle diminue la masse volumique du bois (Nimlos et al, 2003), ce qui rend son transport plus coûteux. Au moment du stockage, l'eau que contient le bois favorise la croissance de champignons, ce qui peut modifier les propriétés du bois (au moins en surface) (Tapas et al, 2001). La teneur en humidité peut aussi être problématique pour la conversion thermo-chimique, car elle diminue fortement le pouvoir calorifique du combustible.

La biomasse lignocellulosique contient deux types d'eau (Di Blasi, 2008, Tapas, et al, 2001) : l'eau liée et l'eau libre. L'eau liée est l'eau qui établit des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles dits accessibles du bois (Almeida et al, 2009). Étant donné que le nombre de groupements hydroxyles accessibles au sein de la biomasse lignocellulosique est limité, la quantité d'eau qui peut établir des liaisons hydrogène avec ces groupements hydroxyles libres (l'eau liée) est limitée. C'est pourquoi les auteurs assimilent ces groupements hydroxyles comme étant des sites d'adsorption (Almeida et al, 2009). D'après Bjork et al., (1995) l'hémicellulose est le composé qui a la plus grande capacité d'adsorption de l'eau, suivi de la cellulose. La lignine a le plus petit pouvoir adsorbant de l'eau.

L'eau libre est l'eau présente dans les pores de la biomasse lignocellulosique, qui est absorbée par capillarité et dont les interactions avec la biomasse sont beaucoup plus faibles que celles de l'eau liée.

La Figure 9 représente l'évolution de l'adsorption de l'eau en fonction de l'humidité relative pour le pin d'Arkansas ayant subi différents traitements thermiques à différentes températures. Une diminution de l'adsorption de l'eau est observée en même temps que la température augmente, ce qui montre que la torréfaction diminue le caractère hydrophile du pin. La Figure 8 représente l'évolution en pourcentage de l'eau liée et de l'eau non liée (calculés par le modèle présenté par Tapas et al., 2011) en fonction de l'humidité relative ambiante, pour le pin d'Arkansas ayant subi deux types de traitement thermique (dont les mesures expérimentales sont présentées dans la Figure 9). Sur la Figure 9 la biomasse a subi deux traitements thermiques différents : la torréfaction dite 'humide' et la torréfaction dite 'sèche' (c'est la torréfaction 'sèche' qui sera traitée dans la suite de ce rapport). Dans le cas de la torréfaction 'sèche', la température est de 300°C et le temps de séjour est de 80 minutes, le débit d'azote n'est pas précisé. Sur la Figure 8, la teneur en eau liée du bois torréfié à 300°C pendant 80 minutes est plus faible que dans le cas de la biomasse brute.

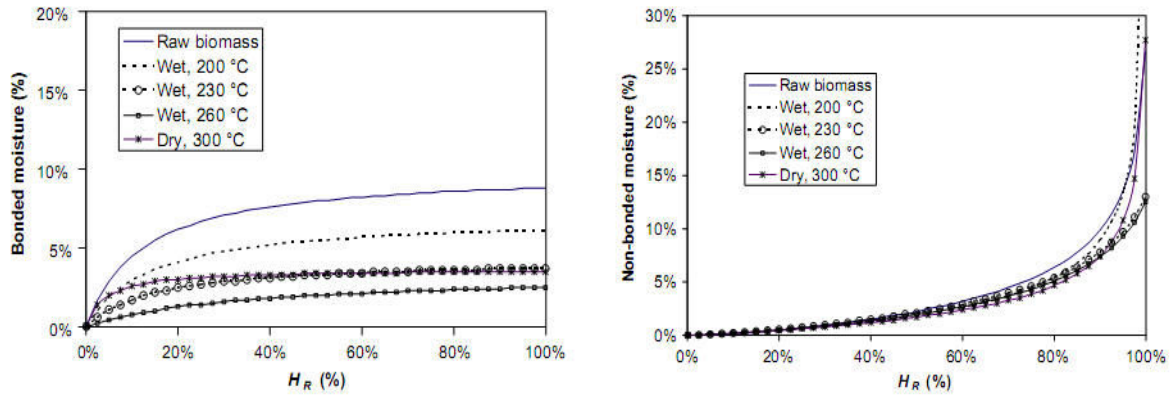


Figure 8 (à gauche) : Évolution (simulation) de la quantité d'eau liée (à gauche) et de l'eau non liée (à droite) en fonction de l'humidité relative pour l'essence de pin (simulation) ; (Tapas et al, 2011).

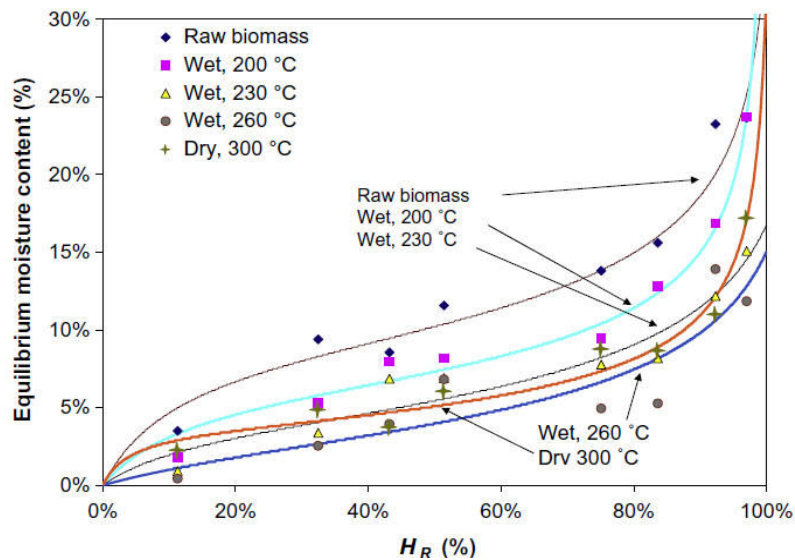


Figure 9 : Isothermes d'adsorption (30°C) de l'eau pour les différents échantillons (Tapas et al, 2011).

D'autre part, la Figure 9 représente l'évolution de l'eau libre que contient la biomasse en fonction de l'humidité relative. On remarque que la différence entre le bois torréfié et le bois brut n'est pas aussi importante que dans le cas de l'eau liée. En effet, l'eau libre a moins d'interactions avec la biomasse que l'eau liée, c'est pourquoi les modifications chimiques subies par le bois ont moins d'impact dans le cas de l'eau non liée.

2.4.2 Ratio O/C et H/C

Pendant la torréfaction de la biomasse lignocellulosique plusieurs composés (condensables et non condensables) sont émis. Par conséquent, sa composition en carbone, hydrogène et oxygène varie au cours du traitement. Le Tableau 5 résume l'évolution des teneurs en carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène pour différents type de bois avant et après torréfaction.

Tableau 5 : Analyse élémentaire C, H, N, S, O pour différentes essences de bois et degrés de torréfaction.

Essence / Référence	Température (°C)	Temps de résidence (min)	% C (pds)	% H (pds)	% N (pds)	% S (pds)	% O (pds)
Saulé (Bridgeman et al., 2010)	0	0	49,3	6,3	0,58	0	43,8
	290	10	56,5	6,2	0,83	0	36,5
	240	60	54,3	6	0,76	0	38,9
	240	10	51,9	6,3	0,36	0	41,4
	290	60	60,3	5,8	0,52	0	33,4
Miscanthus (Bridgeman et al, 2010)	0	0	48,5	5,9	0	0	45,6
	290	10	55,8	5,8	0	0	38,4
	240	60	53,7	6	0	0	40,3
	240	10	50,6	6	0	0	43,4
	290	60	63,4	5,7	0	0	30,9
Pin (Phanphanic et al, 2011)	0	0	47,21	6,64	0,17	X	45,76
	225	30	49,47	6,07	0,15	X	44,03
	250	30	51,46	5,86	0,14	X	42,02
	275	30	54,91	6,2	0,2	X	38,17
	300	30	63,67	5,58	0,2	X	29,99

L'évolution du rapport atomique H/C d'un combustible en fonction de son rapport atomique O/C est typiquement représentée dans le diagramme de Van Krevelen. La Figure 10 et la Figure 11 montrent l'effet de la torréfaction sur le diagramme de Van Krevelen pour deux types de bois (pin et bouleau) à différents niveaux de température. Une diminution des ratios atomiques O/C et H/C avec la température de traitement est observée. De manière générale, le bois torréfié se situe entre le bois non traité et le charbon sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 12).

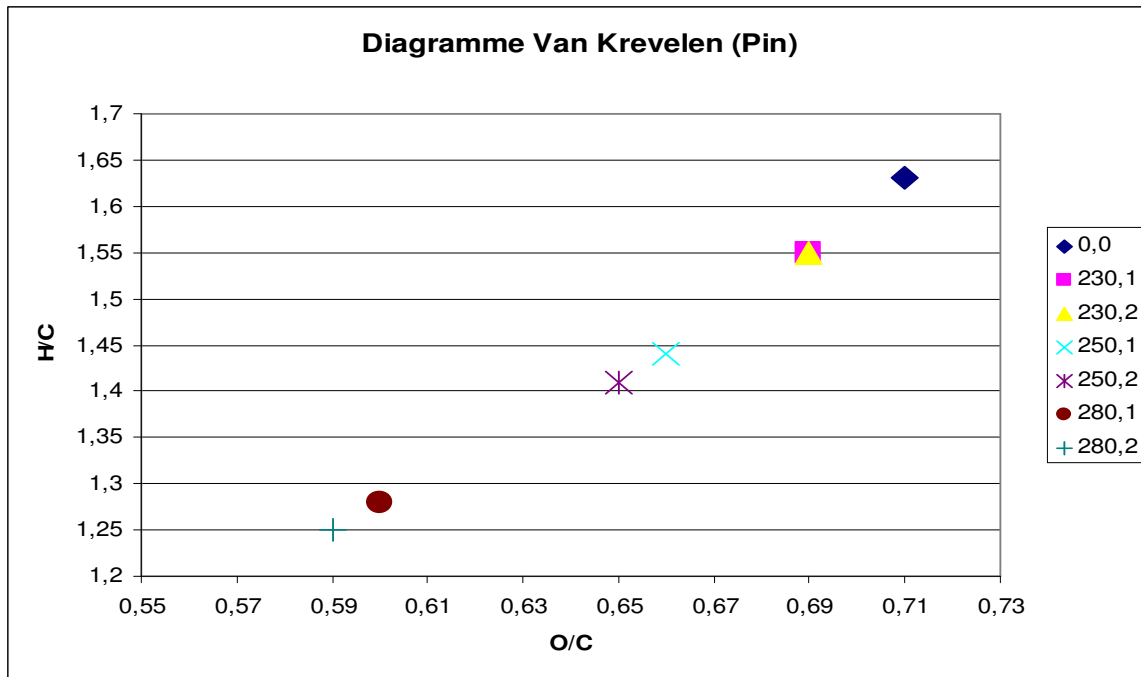


Figure 10 : Effet de la torréfaction sur le Pin, (température de traitement, durée de traitement). Ex : 230,1 = 1 heure à 230°C. 0,0 = bois non traité (Données extraites de l'étude de Ferro et al, 2004).

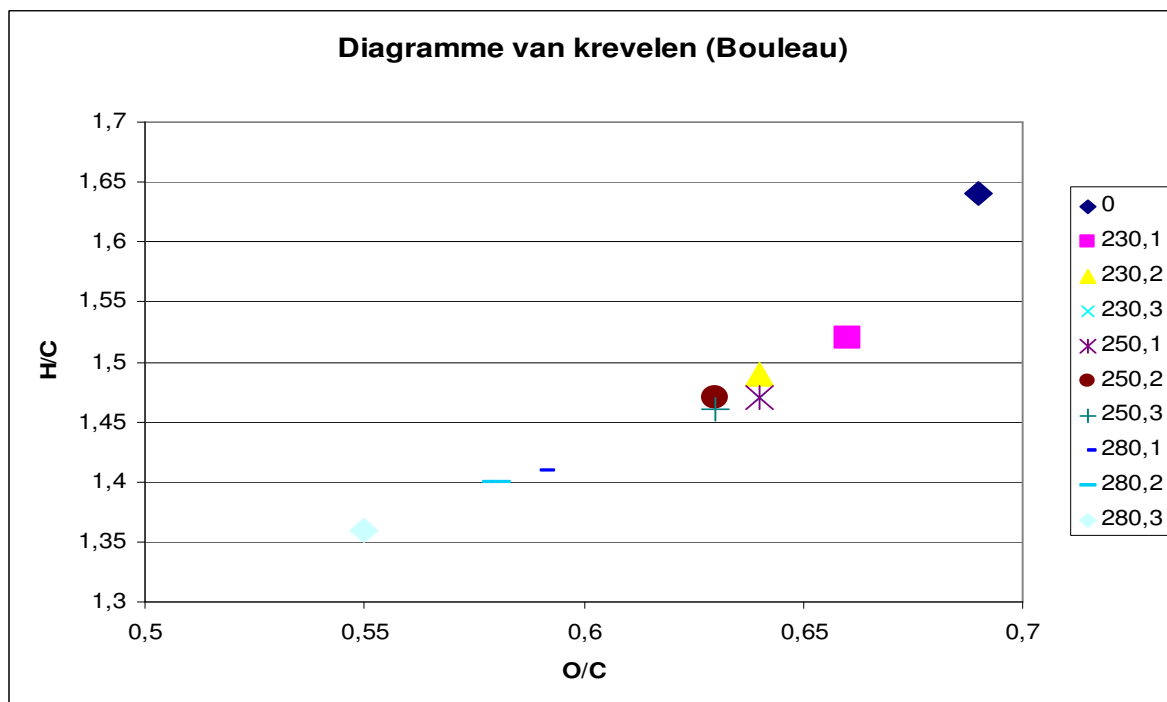


Figure 11 : Effet de la torréfaction sur le bouleau, (température de traitement, durée de traitement), (Données extraites de l'étude de Ferro et al, 2004).

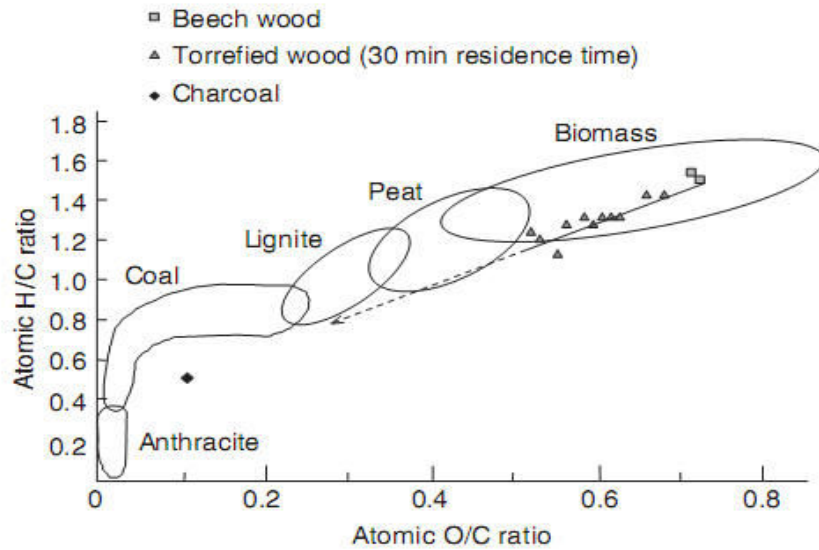


Figure 12 : Effet de la torréfaction sur le hêtre, température de torréfaction entre 220°C et 280°C (Prins et al, 2007).

2.4.3 Pouvoir calorifique

La Figure 13 représente l'évolution du pouvoir calorifique inférieur d'un combustible en fonction des rapports O/C et H/C. Le PCI d'un combustible est d'autant plus élevé que le ratio O/C diminue et que le ratio H/C augmente, cependant le PCI dépend bien plus de l'évolution du ratio O/C que du ratio H/C. Comme il vient d'être montré, la torréfaction entraîne une diminution du ratio O/C (Figure 10 et Figure 11), et doit donc augmenter le PCI de la biomasse traitée, ce qui est confirmé par les résultats montrés aux Figure 14, Figure 15 et Figure 16, qui représentent l'évolution du pouvoir calorifique supérieur de plusieurs types d'eucalyptus en fonction du temps de résidence pour différentes températures de torréfaction. De manière générale, le PCS de l'eucalyptus augmente avec le temps de résidence et avec la température de torréfaction, mais il est remarqué qu'à basse température (en dessous de 260°C) le PCS augmente de manière importante dans les premiers temps du traitement (première demi-heure), puis il se stabilise. Au contraire, à 280°C le PCS continue à augmenter même pour des temps de résidence longs. Le niveau de température a donc un effet très important dans l'évolution du pouvoir calorifique du bois torréfié.

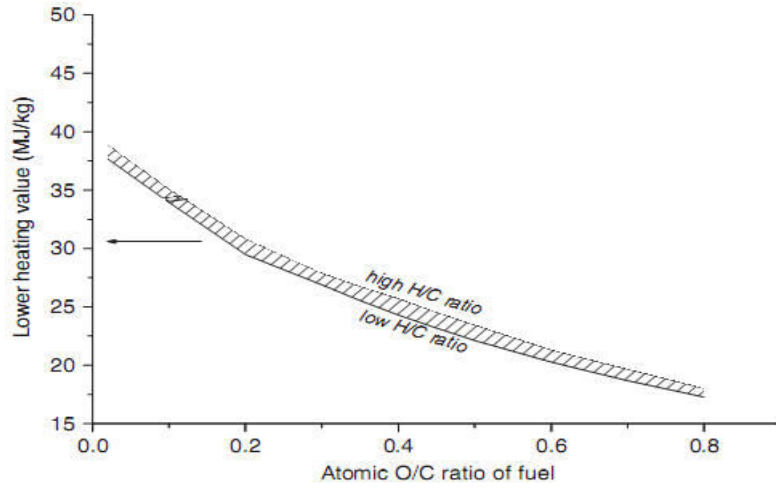


Figure 13 : Évolution du pouvoir calorifique inférieur en fonction des ratios atomiques O/C et H/C (Prins et al, 2006).

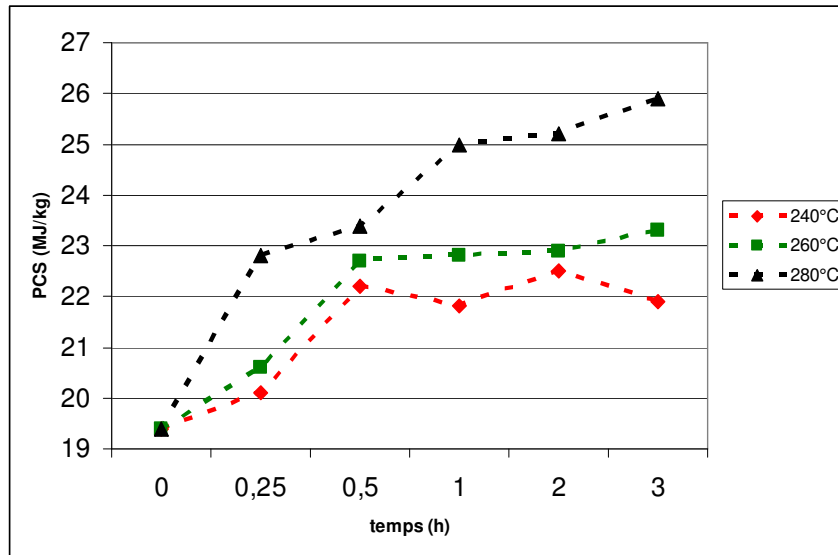


Figure 14 : Évolution du Pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg de l'eucalyptus en fonction de la durée du traitement (en heures) et de la température (en °C) (Arias et al, 2008).

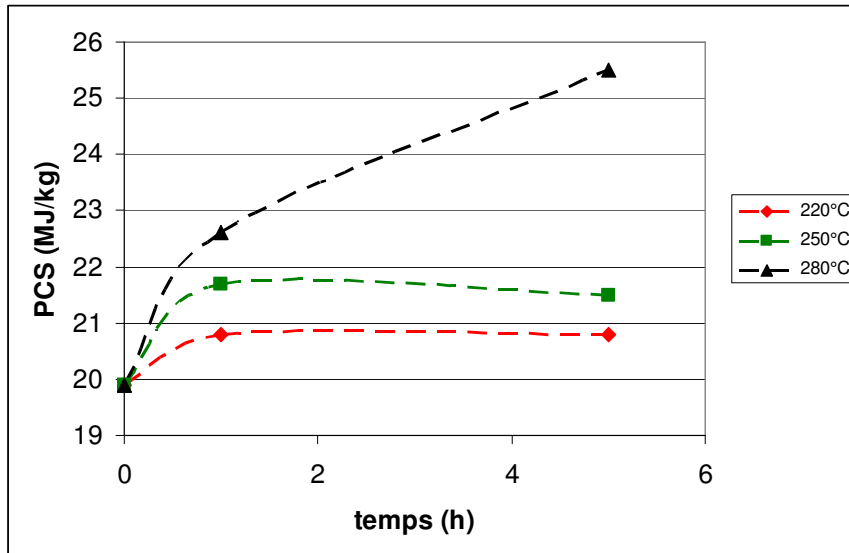


Figure 15 : Évolution du Pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg du E. Saligna en fonction de la durée du traitement (en heures) et de la température (en °C) (Almeida et al, 2010).

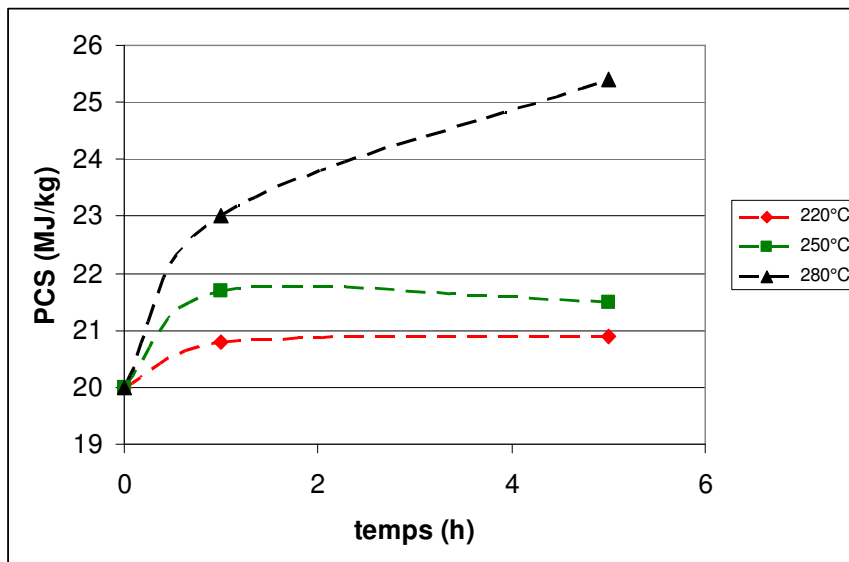


Figure 16 : Évolution du Pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg du E. Grandis en fonction de la durée du traitement (en heures) et de la température (en °C) (Almeida et al, 2010).

Ferro et al, 2004 ainsi que Bridgeman et al, 2010 ont proposé des formules empiriques qui permettent le calcul du pouvoir calorifique supérieur en MJ/kg en fonction des fractions massiques des différents éléments :

Ferro et al, 2004 :

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 0.34 \cdot (\%C) + 1.40 \cdot (\%H) - 0.16 \cdot (\%O)$$

Bridgeman et al, 2010 :

$$\text{PCS (MJ/kg)}: 3.55 \cdot (\%C)^2 - 232 \cdot (\%C) - 2230 \cdot (\%H) + 51.2 \cdot (\%C) \cdot (\%H) + 131 \cdot (\%N) + 20.600$$

2.4.4 Résilience

Pendant la torréfaction, la matière lignocellulosique subit certains changements structuraux illustrés dans la Figure 17. On peut observer une augmentation de la porosité, une diminution de la taille de l'échantillon (retrait, illustré par le carré blanc) et un craquellement des zones les plus fragiles.

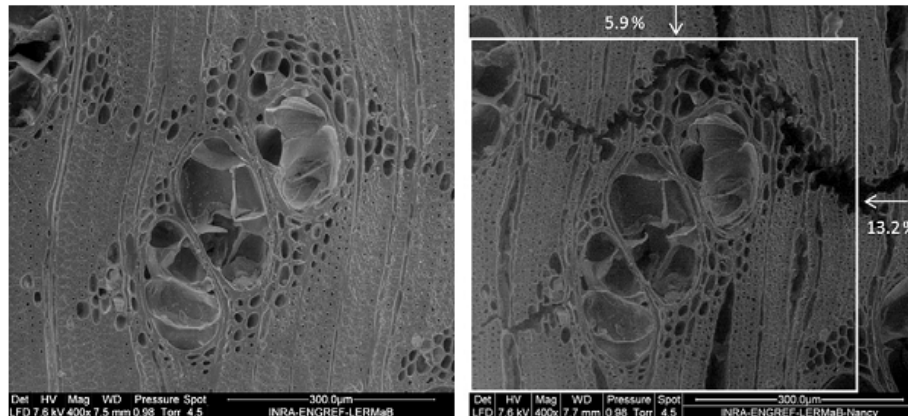


Figure 17 : Photographie transversale d'un échantillon d'*E.saligna* avant (gauche) et après (droite) torréfaction (280°C pendant 5h) (Almeida et al, 2010).

La diminution de la résilience du bois est un avantage pour son utilisation comme combustible en gazéification. En effet, afin d'être injecté dans un gazéifieur à flux entraîné, le bois doit préalablement être réduit en très fines particules (de l'ordre de 100 μm). Le broyage de la biomasse est une étape très coûteuse en énergie, car le bois est un matériau de nature viscoplastique. La torréfaction entraîne une fragilisation des fibres qui se traduit par une diminution de l'énergie nécessaire au broyage (Repellin et al, 2010a). La granulométrie du produit broyé change aussi, avec une diminution de la taille de particules lorsque la température du traitement augmente (Bridgeman et al, 2010). La Figure 18 schématise les effets de la torréfaction sur la biomasse lignocellulosique ainsi que la raison pour laquelle la torréfaction en facilite la broyabilité. Le schéma au centre de la ligne du haut représente la biomasse lignocellulosique non torréfiée. L'hémicellulose, en jaune, relie les microfibrilles de cellulose, agissant comme une "colle". Lorsque cette biomasse est broyée telle quelle, les particules obtenues gardent leur structure fibreuse. Dans le domaine de températures de la torréfaction, l'hémicellulose est le composé qui se dégrade le plus. Par conséquent plus la température de torréfaction sera élevée et moins il y aura d'hémicellulose pour relier les microfibrilles de cellulose entre elles. Le broyage de la biomasse lignocellulosique torréfiée permet ainsi l'obtention d'une poudre plus fine (Bergman et al, 2005).

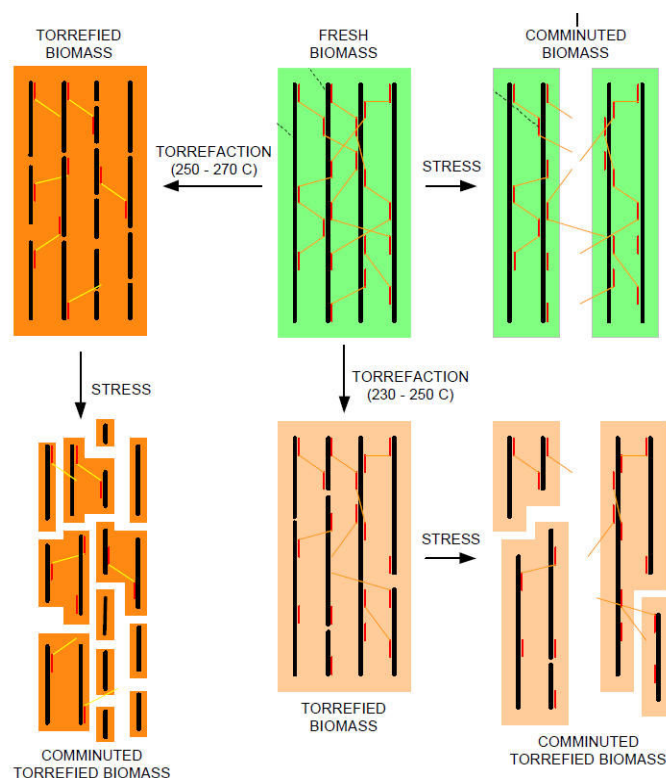


Figure 18 : Principe des effets de la torréfaction sur la biomasse lignocellulosique (Bergman et al, 2005).

Plusieurs études ont été réalisées sur les effets de la torréfaction dans le broyage fin de la biomasse. La Figure 19 montre la distribution en taille des particules de plusieurs échantillons de miscanthus ayant subi différentes torréfactions, puis un broyage (Bridgeman et al, 2010). Le Tableau 6 résume les différences entre les échantillons.

Tableau 6 : Identification des conditions de torréfaction A, B, C et D mentionnées dans la Figure 19 (Bridgeman et al, 2010).

	A	B	C	D
Température (°C)	290	230-250	230-250	290
Temps de résidence (min)	10	60	10	60

Dans ce travail, Bridgeman et al, 2010 ont comparé les distributions de taille de particules du charbon avec différentes duretés ou HGI¹ et du miscanthus à des différents niveaux de traitement (température et temps de séjour). Premièrement, la quantité de petites particules augmente avec la température et le temps de résidence. Également, la forme de la distribution change ; ainsi, pour le miscanthus torréfié on obtient des distributions similaires à celles du charbon (et très différentes de celle du miscanthus non traité).

¹ HGI sont les initiales pour Hardgrove Grindability Index, c'est une méthode empirique qui permet de quantifier la difficulté de broyage d'un charbon. La valeur de HGI d'un charbon est déterminée à l'aide d'une courbe de calibration après avoir déterminé la proportion de charbon ayant une taille de particules inférieure à 75 µm après avoir subi 50 rotations dans un broyeur à boules. Plus le HGI d'un charbon est petit plus le charbon est difficile à broyer et inversement.

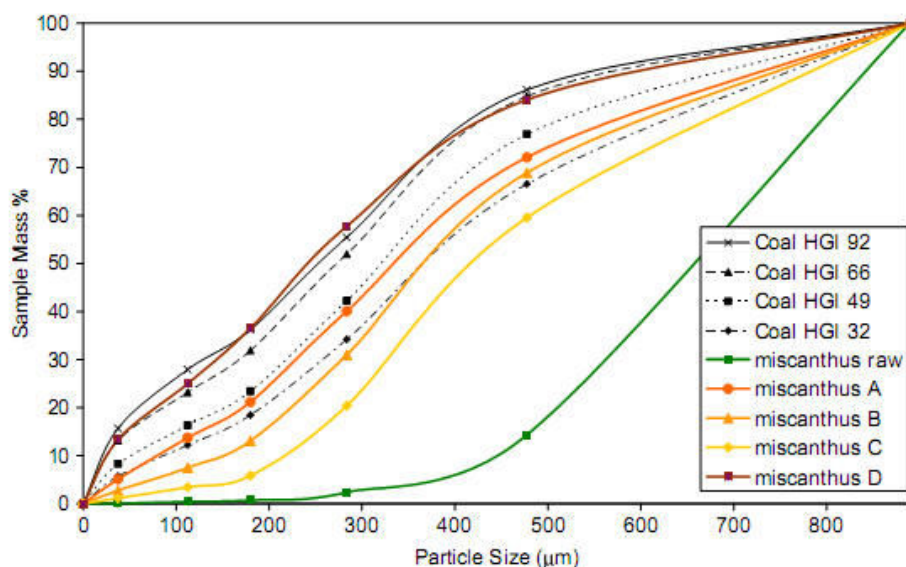


Figure 19 : Distribution en taille de particules pour le miscanthus ayant subi différentes températures de torréfaction, en comparaison avec du charbon avec différents 'indices de broyage' (utilisation d'un broyeur à boules) (Bridgeman et al, 2010).

Repellin et al, 2010 ont mesuré l'énergie nécessaire pour le broyage des essences de hêtre et d'épicéa en fonction de la température de traitement ainsi que du temps de résidence. La Figure 20 montre l'énergie à fournir pour broyer du hêtre torréfié. Cette énergie diminue très fortement par rapport au bois non traité, et continue à diminuer lorsque la température et le temps de résidence augmentent. Toutefois, l'effet de la température est nettement supérieur à celui du temps de séjour.

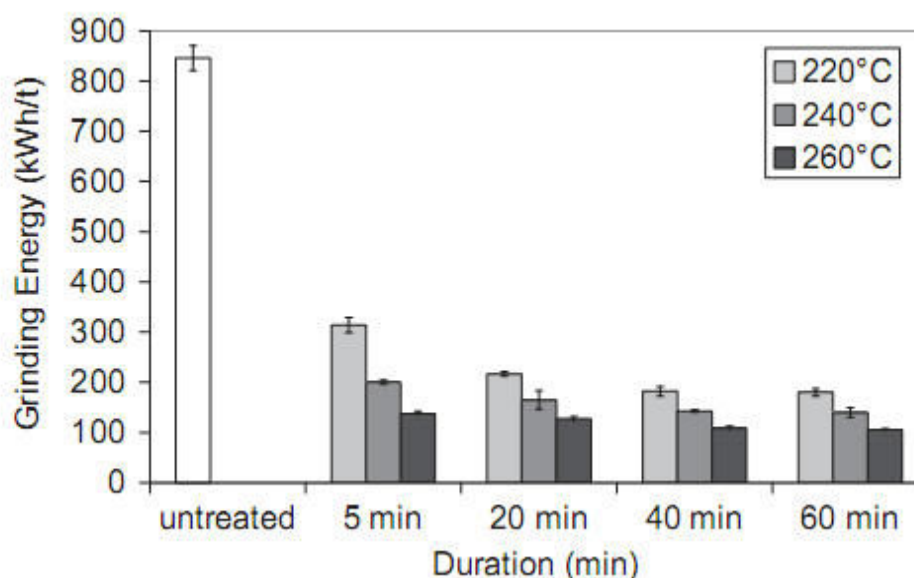


Figure 20 : Énergie consommée pour le broyage du hêtre avec des températures et des temps de résidence différents (utilisation d'un broyeur rotatif) (Reppelin et al, 2010).

2.4.5 Comportement à la fluidisation

ECN a comparé le comportement à la fluidisation de différentes poudres pour l'injection dans un gazéifieur à flux entrainé (Bergman et al, 2005). Le système d'alimentation du gazéifieur

est un lit fluidisé en régime laminaire (smooth regime) avec N₂ comme gaz vecteur ; une différence de pression (DP) d'environ 20 bars est appliquée sur le solide pour le transporter vers le gazéifieur (cf. Figure 21).

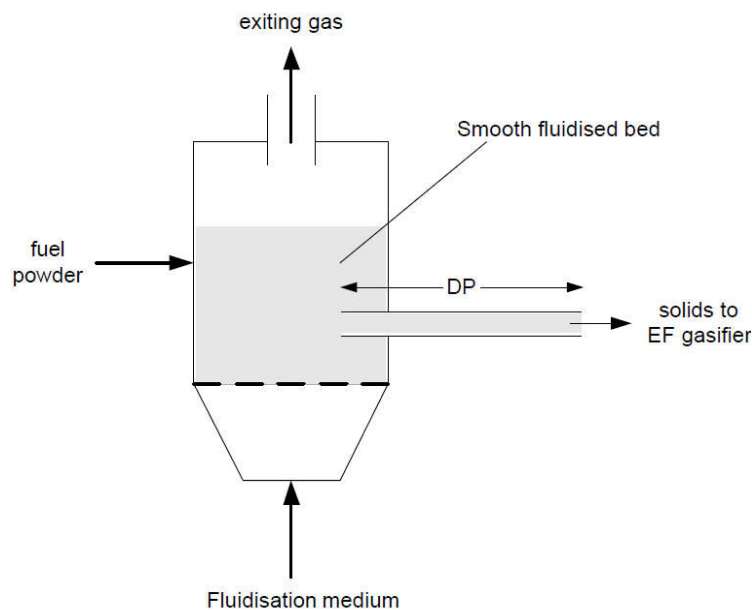


Figure 21 : Schéma du système d'alimentation du gazéifieur à flux entraîné (Bergman et al, 2005).

Une fluidisation en régime homogène permet l'alimentation du gazéifieur suivant un flux uniforme et constant de solide. Cependant, il est possible qu'il y ait apparition de bulles. La formation de bulles au sein du lit fluidisé ne permet pas d'alimenter correctement le gazéifieur et diminue donc son efficacité. La qualité de la fluidisation de plusieurs poudres a été évaluée, les résultats sont résumés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Fluidisation du charbon, du saule non traité et du saule torréfié. S,260,30 indique que le saule a été torréfié à 260°C pendant 30 minutes (Bergman et al, 2005).

Type de poudre	Diamètre moyen (µm)	Qualité de fluidisation
Charbon	75-120	++
saule non traité	200	---
S,260,30	170	--
S,270,30	160	-
S,270,30	± 100	+

Une fluidisation satisfaisante est observée pour la poudre de saule torréfié à 270°C pendant 30 minutes, avec un diamètre moyen de 0.1 mm. Pour les trois autres échantillons de saule, il y a formation de bulles pendant la fluidisation ; cela peut s'expliquer par le fait que les particules ne sont pas assez sphériques (ratio longueur/diamètre trop élevé), ou par les forces de cohésion entre particules, qui sont conséquence de leur forme et état de surface. Cette étude montre que la torréfaction de la biomasse lignocellulosique avant l'étape de broyage permet

d'obtenir une poudre fluidisable, alors que la fluidisation du saule broyé non traité est très difficile (Bergman et al, 2005).

IFPEN a aussi travaillé sur l'étude de la rhéologie des poudres de bois torréfié. La Figure 22 représente l'évolution de l'énergie consommée, en fonction de la vitesse de rotation, par une hélice qui traverse un lit de poudre d'épicéa, avec différentes intensités de prétraitement (résultats obtenus avec un rhéomètre FT4®). Deux températures de torréfaction et deux granulométries (taille de la grille : 0.12 mm et 0.5 mm) sont représentées sur la Figure 22. L'épicéa torréfié à 240°C et broyé à 0.12 mm a à peu près le même comportement que l'épicéa torréfié à 300°C et broyé à 0.5 mm ; l'épicéa torréfié à 240°C et broyé à 0.5 mm montre une plus forte résistance aux déplacements de l'hélice.

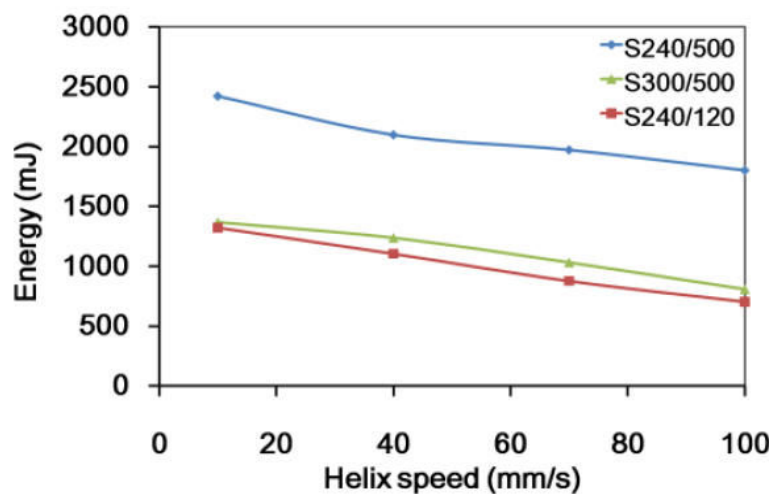


Figure 22 : Énergie consommée en fonction de la vitesse de rotation de l'hélice d'un rhéomètre FT4® pour de l'épicéa torréfié à deux températures différentes et broyé avec deux tailles de grille différentes (Almendros et al, 2011).

Pour une taille de grille de 0.5 mm, l'élévation de température de torréfaction de l'essence entraîne une amélioration dans la rhéologie de la poudre torréfiée (diminution de l'énergie consommée observée sur la Figure 22). Une explication à cette tendance est que la température de torréfaction diminue la granulométrie finale de la poudre soumise aux mêmes conditions de broyage. Les changements de l'état de surface et la forme des particules peuvent aussi être à l'origine de cette amélioration.

2.4.6 Conclusion

Dans cette première partie nous avons vu les principales modifications physiques que subit le bois pendant la torréfaction. On observe une augmentation du caractère hydrophobe du bois due à une diminution du nombre de groupements hydroxyles et une évolution des ratios atomiques O/C et H/C qui entraîne une augmentation du PCI/PCS du combustible. Finalement, la torréfaction a aussi un effet important sur la modification de la structure lignocellulosique de la biomasse, avec une fragilisation des fibres qui a été mise en évidence par la diminution de l'énergie nécessaire au broyage ainsi que par la diminution de la taille des particules après broyage. Les poudres ainsi obtenues présentent un meilleur comportement à la fluidisation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons nous intéresser aux transformations chimiques subies par le bois pendant le traitement thermique.

2.5 Transformations chimiques

Dans la section précédente, il a été montré que la biomasse lignocellulosique est composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Les mécanismes de dégradation identifiés dans la littérature pour chacun de ces composants seront reportés ici.

2.5.1 La cellulose

2.5.1.1 Dégradation thermique de la cellulose

De manière générale le traitement thermique de la cellulose génère trois phases, une phase gazeuse non condensable, une phase gazeuse condensable et une phase solide qui correspond à la cellulose dégradée (Hosoya et al, 2008, Fushimi et al, 2009). Le Tableau 8 résume les composés émis pendant la pyrolyse de la cellulose. Quelques mécanismes sur la pyrolyse ont été mis au point celui de Piskorz et al, 1988 dans la Figure 23 en est un exemple. Cependant, ces mécanismes ne permettent pas d'expliquer la formation de certains composés listés dans le Tableau 8.

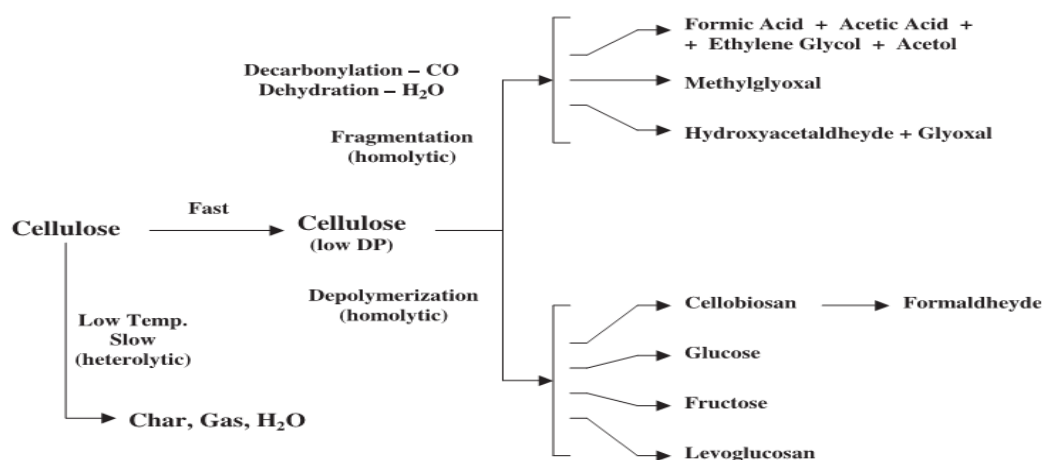


Figure 23 : Présentation d'un mécanisme globale de dégradation thermique de la cellulose (Piskorz et al, 1988).

Tableau 8 : Composés des différentes phases générées pendant la pyrolyse de la cellulose.

	Composé	Formule	Références
Gaz non condensables	monoxyde de carbone	CO	Alen et al, 1966
	dioxyde de carbone	CO ₂	
	Dihydrogène (trace)	H ₂	
Gaz condensables	eau	H ₂ O	Wu et al, 2009
	methanol	CH ₄ O	
	acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	
	hydroxyacétaldéhyde	C ₂ H ₄ O ₂	
	acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	
	2-butanone	C ₄ H ₈ O	
	1-hydroxy-2-propanone	C ₃ H ₆ O ₂	
	acetone	C ₃ H ₆ O	
	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	
	2-furanone	C ₄ H ₄ O ₂	Wu et al, 2009
	cyclopentanedione	C ₅ H ₆ O ₂	
	2,4-diméthyle-pentanal	C ₇ H ₁₄ O	
	3-méthyle-2-cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂	
	levoglucosenone	C ₆ H ₆ O ₃	
	heptanal	C ₇ H ₁₄ O	
	1,4:3,6-dianhydro-d-glucopyranose	C ₆ H ₈ O ₄	
	3,4-anhydro-d-galactosane	C ₆ H ₈ O ₄	
	2,3-anhydro-d-mannosane	C ₆ H ₈ O ₄	
5-hydroxyméthyle-furfural	C ₆ H ₆ O ₃		
2,3-anhydro-d-mannosane	C ₆ H ₈ O ₄		
Levoglucosane	C ₆ H ₁₀ O ₅		

D'après Cuoci et al, 2001, dans les premières phases de la pyrolyse, la cellulose se dépolymérise pour former la cellulose active ; la cellulose active génère ensuite une phase solide et une phase liquide. Aux alentours de 260°C, la phase liquide atteint le point d'ébullition et interagit avec la phase solide. Dans la même étude, à des températures supérieures à 230°C les composés majoritaires diffusés par la cellulose sont :

- L'hydroxyacétaldéhyde
- Le glyoxal
- Le méthanol
- L'eau
- Le 5-hydroxyméthyle-furfural
- Le monoxyde de carbone
- Le dioxyde de carbone

2.5.1.2 Cristallinité de la Cellulose

Comme il a été vu dans la Figure 6, l'association de plusieurs chaînes de cellulose forme des microfibrilles. A certains endroits les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène entre les chaînes de celluloses sont telles que les celluloses des différentes chaînes adoptent une structure cristalline. Les zones cristallines sont reliées par des zones amorphes où les interactions entre deux chaînes de celluloses ne sont pas suffisantes pour la formation de

structures cristallines. Il est possible de quantifier l'indice de cristallinité d'une cellulose en utilisant un diffractomètre à rayons X, d'après l'Équation 1. La Figure 24 représente le signal capté par le détecteur en fonction de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur (2 θ) pour une cellulose micro-cristalline.

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}}$$

Équation 1 : Calcul de l'indice de cristallinité d'une cellulose.

- I_{002} est l'intensité de diffraction de la structure cristalline 0,0,2 à $2\theta = 22^\circ$ (Seagal et al, 1959).
- I_{AM} est la ligne de base ou l'intensité de la zone amorphe à $2\theta = 18^\circ$ (Seagal et al, 1959).

Dans l'exemple de la Figure 24, à 18° $I_{AM} = 40$ et à 22° $I_{002} = 240$. D'après l'Équation 1 le degré de polymérisation est donc d'environ 82%.

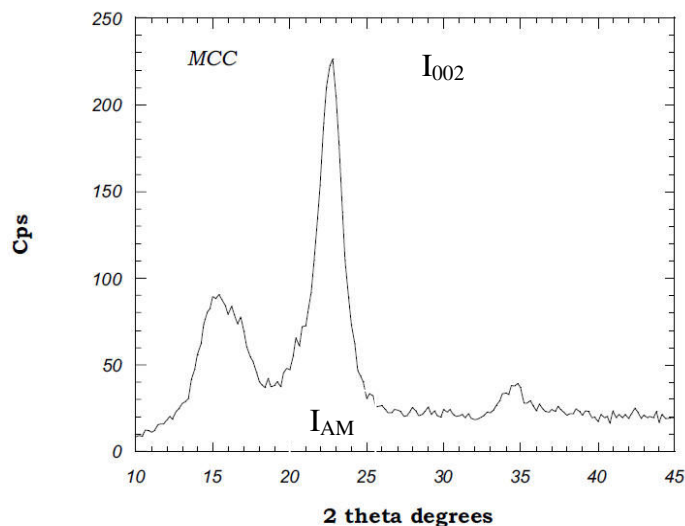


Figure 24 : Diffractogramme des rayons x de la cellulose micro-cristalline (Mihiranyan et al, 2004).

Sannigrahi et al, 2010 ont montré que la méthode d'extraction Organosolv entraînait une diminution de 10% du degré de cristallinité de la cellulose présent dans le pin de taeda (loblolly pine). Dans cette étude la diminution du caractère cristallin permet d'augmenter le rendement de l'hydrolyse enzymatique.

2.5.1 Les hémicelluloses

2.5.1.1 Dégradation thermique du 4-O méthyle glucuronoxylane (ou xylane).

Comme dans le cas de la cellulose, trois phases sont produites lors du traitement thermique du xylane : des gaz condensables, des gaz incondensables et un résidu solide (xylane pyrolysé). Bien qu'il y ait très peu de mécanismes détaillés dans la littérature pour décrire la dégradation thermique du xylane, plusieurs études existent sur la composition des gaz condensables et non

condensables. Le Tableau 9 liste les composés condensables et non condensables émis pendant la pyrolyse du xylane jusqu'à des températures comprises entre 700°C et 1000°C, mesurés par chromatographie (gazeuse et liquide) et par mesure infrarouge (Alen et al, 1996, Yang et al, 2007, Shen et al, 2010).

Tableau 9 : Identification des composés pendant la pyrolyse du xylane.

	Composé	Formule	Références
Gaz condensables	Formaldéhyde	CH ₂ O	Cuoci et al, 2001
	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	
	Eau	H ₂ O	
	2-butanone	C ₄ H ₈ O	Wu et al, 2009
	acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	
	1-hydroxy-propanone	C ₃ H ₆ O ₂	
	1-hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	
	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	
	4-hydroxy-3-hexanone	C ₆ H ₁₂ O ₂	
	cyclopentanedione	C ₅ H ₆ O ₂	
	2,4-diméthyl-pentanal	C ₇ H ₁₄ O	
	3-méthyl-2-cyclopentanedione	C ₆ H ₈ O ₂	
	pentanal	C ₅ H ₁₀ O	
	4,5-diméthyl-4-hexenal	C ₈ H ₁₄ O	Alen et al, 1996
	2,4,6-triméthyl-phenol	C ₉ H ₁₂ O	
	1-tert-butoxy-2-methylpropane	C ₈ H ₁₈ O	
	1,4-cyclohexadiene-1-carboxylic acid	C ₈ H ₁₀ O ₂	
2,2-diméthyl-3-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	Wu et al, 2009	
acide formique	CH ₂ O ₂		
méthanol	CH ₄ O		
acétone	C ₃ H ₆ O		
Gaz incondensables	monoxyde de carbone	CO	Yang et al, 2007
	dioxyde de carbone	CO ₂	
	méthane	CH ₄	
	dihydrogène	H ₂	

Un mécanisme réactionnel de la pyrolyse du xylane (jusqu'à 700°C) a été proposé par Shen et al, 2010, présenté à la Figure 25. Le mécanisme se divise en trois parties. La première concerne la dégradation du xylose seul, qui correspond aux xyloses reliés uniquement par des liaisons (1-4) (pas de chaînes latérales). La deuxième partie du mécanisme correspond à la dégradation des xyloses qui sont reliés à un groupement acétyle par un atome d'oxygène. Enfin la dernière partie correspond à la dégradation du xylose lié par une liaison (1-2) à l'acide 4-O-methylglucuronique.

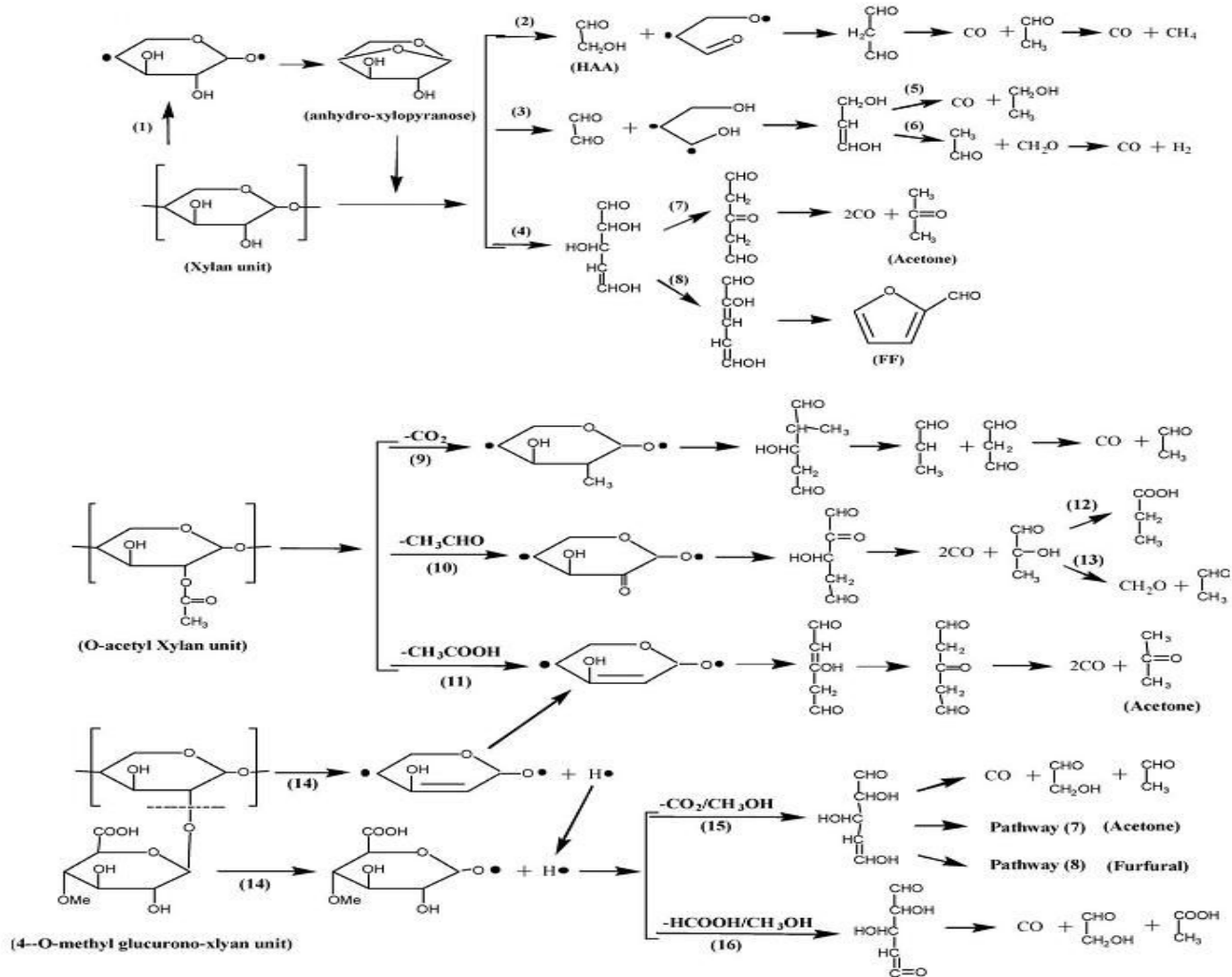


Figure 25 : Proposition d'un mécanisme de dégradation thermique du xylane (Shen et al, 2010).

Ce mécanisme permet d'expliquer la formation du monoxyde de carbone, du dihydrogène, du dioxyde de carbone, du méthane, de l'acide formique, de l'acide acétique, du formaldéhyde, du méthanol, de l'acétone et du furfural. Cependant, certains produits du mécanisme, comme l'éthanal, le 2, hydroxyéthanal et l'acide propanoïque, n'ont pas été détectés dans les produits de pyrolyse du xylane.

2.5.1 Dégradation thermique du glucomannane

La dégradation thermique du glucomannane a fait l'objet de moins d'études que celle du xylane. Le Tableau 10 résume quelques composés émis pendant la pyrolyse du glucomannane (Alen et al, 1996).

Tableau 10: Identification des composés émis pendant la pyrolyse du glucomannane.

	Composé	référence
Gaz non condensables	Monoxide de carbone dioxide de carbone	
Gaz condensables	anhydroglucopyranose acide formique acide acétique 1-hydroxy-2-propanone hydroxyacetaldehyde 1,6--anhydro-d-glucofuranose 1,6-anhydro-d-mannopyranose 1,6-anhydro-d-galactopyranose 1,6-anhydro-3,4-dideoxy-d-glycero-hex-1-enopyranos-2-ulose 2-furaldéhyde l'acide 2-furoique méthyl ester 5-méthyl-2-furaldéhyde	

Récemment Branca et al., 2013 ont réalisés une analyse poussée de la composition de la phase liquide de pyrolyse de glucomannane par GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse). Il apparait que la phase liquide est constituée de 73 composants dont 5 n'ont pu être identifiés ; cela traduit le degré de complexité des réactions qui interviennent pendant le traitement thermique du glucomannane.

2.5.2 Dégradation thermique de la lignine

Plusieurs auteurs ont mis en évidence que la présence des groupements hydroxyles et méthoxyles favorise la volatilisation de la lignine. La Figure 26 représente l'évolution du pourcentage de composés volatils en fonction du nombre de groupements hydroxyles et méthoxyles (Jakab et al, 1995). Le nombre des groupements dépend de la nature de la biomasse lignocellulosique dont la lignine est extraite. Le Tableau 11 résume les quantités des groupements hydroxyles et méthoxyles pour les différents échantillons utilisés par Jakab et al, 1995. Le nombre de groupements OH et OCH₃ est calculé sur la base de cent composés possédant neuf carbones, car l'auteur a considéré l'alcool coumarylique comme composé de base de la lignine.

Tableau 11 : Quantité de groupements hydroxyle et méthoxyle (Jakab et al, 1995).

N° échantillon	Origine de la lignine	OH phénolique	OH aliphatique	OMe
1	Bagasse	44	41	56
2	Kraft lignine (résineux)	55	63	81
3	Explosion à vapeur d'eau (Aspen (tremble))	43	80	114
4	Organosolv (feuillus)	71	50	106
5	Explosion à vapeur d'eau (Peuplier)	55	61	123
6	Ball-milled enzyme (cotton)	17	141	143

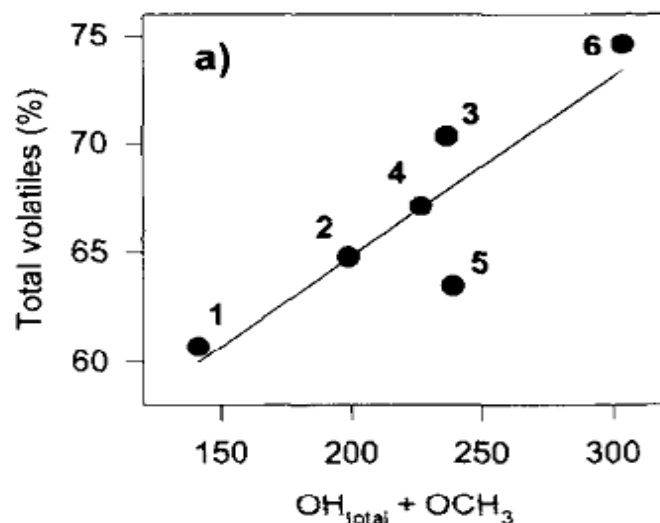


Figure 26 : Évolution du pourcentage des composés volatils en fonction du nombre de groupements hydroxyles et méthoxyles. Températures de traitement [200-900°C] (Jakab et al, 1995).

Dans la Figure 26 les chiffres allant de 1 à 6 représentent les différents types de lignine utilisées et décrites dans le Tableau 11. Chaque échantillon a subi un traitement thermique pour des températures variant entre 200°C et 900°C avec une vitesse de chauffe de 20 K/min. Une augmentation du pourcentage en volatils quand le nombre de groupements hydroxyles et méthoxyles augmente est observée, ce qui confirme que la présence de ces composés favorise la volatilisation de la lignine. Jakab et al, 1977, ont montré que les groupements méthoxyles favorisent la formation de méthanol et de méthane, alors que les groupements hydroxyles favorisent la formation d'eau et d'acide formique.

A l'heure actuelle les mécanismes de dégradation de la lignine restent encore indéterminés. Cependant quelques réactions ont été identifiées pendant la pyrolyse de la lignine. D'après Frassoldati et al, 2006 la pyrolyse de la lignine se décompose en trois grande parties :

- Formation de radicaux stables (initiation).
- Addition radicalaire (propagation).
- Réaction de condensation (réactions de fin).

- **Initiation**

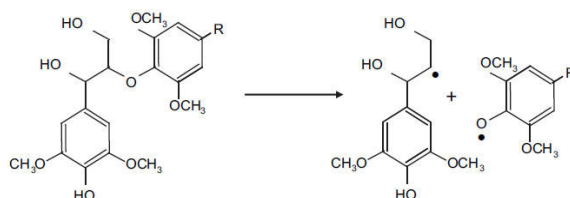


Figure 27 : Formation de radicaux (Faravelli et al, 2008).

La formation de radicaux provient de la rupture de la liaison C-O ; les radicaux formés par cette réaction sont relativement stables.

• **Propagation**

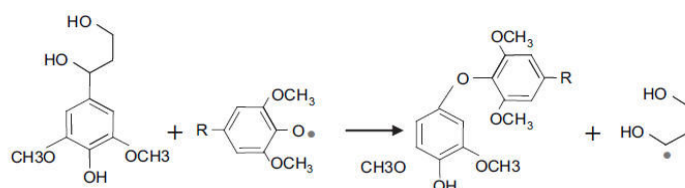


Figure 28 : Addition radicalaire (Faravelli et al, 2008).

L'addition d'un radical sur un groupement de la lignine génère la libération d'un radical méthoxy. La liaison entre les deux molécules se fait par une liaison C-O-C.

• **Réaction de fin**

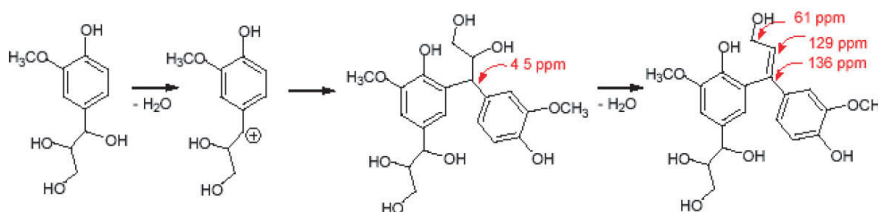


Figure 29 : Réactions de condensation de l'unité G (Rousset et al, 2006).

La réaction de condensation décrite dans la Figure 29 confère à la lignine un gain de stabilité, qui est l'une des raisons pour laquelle la lignine est plus stable thermiquement que l'hémicellulose et la cellulose (Rousset et al, 2009).

Le Tableau 12 résume les principaux constituants émis par la lignine pendant sa pyrolyse ainsi que leur pourcentage molaire par rapport aux composés gazeux et leurs origines parmi les trois monomères (Figure 4). Ces composés volatiles ont été analysés par GC/MS directement relié à une thermobalance (Rencoret et al, 2009).

Tableau 12 : Identification des composés émis pendant la pyrolyse de la lignine du *Paulownia fortunei*.
Température de pyrolyse de 40°C à 300°C (Rencoret et al., 2009)

Composés	Abondance molaire (%)	Origine
4-Hydroxybenzaldéhyde	0,2	H
Phénol	0,3	H
Guaiacol	9	G
Méthylphénol	0,2	H
4-Méthylguaiacol	6,8	G
Diméthylphénol	0,3	H
4-Ethylguaiacol	1,5	G
4-Vinylguaiacol	8,3	G

Eugénol	1,5	G
Syringol	7,5	S
<i>cis</i> -Isoeugénol	1,3	G
<i>trans</i> -Isoeugénol	4,8	G
4-Méthylsyringol	4,1	S
Vaniline	4,8	G
Propine-guaiacol	1,35	G
Homovaniline	1,7	G
4-Ethylsyringol	0,9	S
Acide vanilique méthyl ester	0,5	G
Acetoguaiacone	2,6	S
4-Vinylsyringol	4,2	G
Guaiacyl-acétone	0,9	G
4-Allylsyringol	1,1	S
Propiovanillone	0,5	G
Guaiacyl vinyl ketone	2,2	G
<i>cis</i> -Propenylsyringol	0,8	S
Propine-syringol	0,65	S
<i>trans</i> -Propenylsyringol	3	S
Alcool dihydroconiféryle	0,2	G
Syringaldéhyde	5,3	S
Alcool <i>cis</i> -coniféryle	0,8	G
Homosyringaldéhyde	1	S
Acide syringique méthyl ester	0,3	S
Acetosyringone	2	S
Alcool <i>trans</i> -coniféryle	4,3	G
<i>trans</i> -Coniféraldéhyde	4,7	G
Syringylacetone	0,5	S
Propiosyringone	0,4	S
Syringyl vinyl cétone	1	S
Alcool dihydrosinapyle	0,2	S
Alcool <i>cis</i> -sinapyle	0,6	S
Alcool <i>trans</i> -sinapyle	1,5	S
<i>trans</i> -Sinapaldehyde	4	S

Les composés identifiés comme les plus abondants sont le guaiacol, le 4-méthylguaiacol, le 4-vinylguaiacol, le syringol, le *trans*-isoeugénol, le 4-méthylsyringol, la vanilline, le 4-vinylsyringol, le syringaldéhyde, le *trans*-4-propensyringol, l'alcool *trans*-coniféryle, le *trans*-

coniféraldéhyde et le *trans*-sinapaldéhyde. D'autre part, Faravelli et al., (2008) ont montré que la pyrolyse de la lignine anhydre génère de l'eau.

2.5.3 Comparaison des produits de torréfaction de la biomasse lignocellulosique avec les produits de pyrolyse des constituants

Le Tableau 13 (Nocquet et al, 2012) compare les émissions de gaz généré par l'essence de hêtre ainsi que par les trois principaux constituants de la biomasse lignocellulosique à 300°C avec un temps de résidence de trois heures. Il est observé que l'acide acétique généré par le hêtre n'est émis par aucun des constituants de la biomasse lignocellulosique ; cela peut s'expliquer par le fait que pendant l'extraction du xylane, les groupements acétyle ont été éliminés. Aussi il est intéressant d'observer que dans la gamme de température de la torréfaction, la lignine est le seul composé qui produit du furfural, il pourrait donc être envisagé de déterminer la cinétique de perte de masse de la lignine au sein de l'essence de bois par suivi de l'analyse du furfural pendant la dégradation thermique du hêtre.

Tableau 13 : Comparatif entre les composés émis par le hêtre et les composés émis par les constituants du bois pendant la torréfaction à 300°C avec un temps de résidence de trois heures. (Nocquet et al, 2012).

	Hêtre	Cellulose	Lignine	Xylane
Dioxyde de carbone	X	X	X	X
Monoxyde de carbone	X	X	X	X
Méthanol	X		X	X
Furfural	X		X	
Formaldéhyde	X	X	X	X
Eau	X	X	X	X
Acide acétique	X			
Acide formique	X		X	X

2.5.4 Résumé

Il n'existe pas dans la littérature de proposition de mécanisme réactionnel pour la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique ou de ses principaux constituants dans la gamme de température de la torréfaction. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux études réalisées dans la gamme de température de la pyrolyse (jusqu'à 900°C). Cependant, il a été vu qu'il existe des propositions de mécanismes réactionnels seulement pour la cellulose et le xylane. Aucun mécanisme réactionnel détaillé capable de décrire la dégradation de la lignine, à la structure complexe, ou bien même du glucomannane n'a été trouvés dans la littérature. De plus, les mécanismes de pyrolyse proposés pour la cellulose et le xylane ont été développés indépendamment des interactions susceptibles d'exister entre la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Étant donné la complexité de la tâche à développer de tels mécanismes réactionnels, et afin de prédire la perte de masse de la biomasse lignocellulosique pendant le traitement thermique (que ce soit pour la pyrolyse ou la torréfaction), plusieurs modèles cinétiques globaux ont été développés.

2.6 Cinétique chimique de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique et de ses principaux constituants

Étant donné que les mécanismes réactionnels de torréfaction de la biomasse lignocellulosique sont mal connus, des modèles cinétiques simplifiés, basés pour la plupart sur des analyses thermogravimétriques, ont été proposés afin de modéliser au mieux la perte de masse observée pendant les expériences. Dans un premier temps les modèles cinétiques existants pour le bois seront décrits, puis ceux proposés pour la cellulose, le xylane et la lignine.

2.6.1 Généralités sur la réactivité des essences de bois et de ses constituants pendant la pyrolyse

La Figure 30 représente la perte de masse (échantillon non séché) ainsi que la vitesse de dégradation thermique des principaux composés qui constituent la biomasse lignocellulosique, en fonction de la température (Yang et al, 2007). Cette perte de masse est utilisée pour caractériser l'intensité de la dégradation thermique subie par la biomasse. En général, on se réfère à la perte de masse anhydre (anhydrous weight loss, AWL), c'est-à-dire, sans tenir compte de l'eau qui est libérée pendant la phase de séchage :

$$AWL = (\text{Masse initiale sèche} - \text{Masse après torréfaction}) / \text{Masse initiale sèche}$$

D'après ces résultats, il apparaît de manière évidente que l'hémicellulose (xylane commercial) a une réactivité plus importante que la lignine et la cellulose entre 200°C et 300°C. Selon Bergman, la dégradation de l'hémicellulose se décompose en deux grandes parties (Bergman et al, 2005). En dessous de 250°C, il y a une étape de dépolymérisation ; la structure polysaccharidique est réarrangée et altérée. Ensuite, entre 250°C et 300°C, c'est la décomposition des oligosaccharides et des monosaccharides qui a lieu.

En ce qui concerne la cellulose, jusqu'à 250°C elle est à peine dégradée, mais elle se dépolymérise (Bergman et al, 2005). La décomposition de la cellulose pourrait commencer aux alentours de 250°C - 300°C. La cellulose est plus stable que l'hémicellulose, car sa structure est plus cristalline (Alen et al, 1996). De manière générale on peut dire que l'hémicellulose (que ce soit à base de xylane ou de glucomannane) se dégrade entre 225°C et 325°C, la cellulose se dégrade entre 300°C et 375°C (dans le cas où la mesure de perte de masse a été réalisée dans des conditions dynamiques, c'est à dire avec une rampe de montée en température) et la lignine se dégrade entre 200°C et 500°C (Di Blasi, 2008).

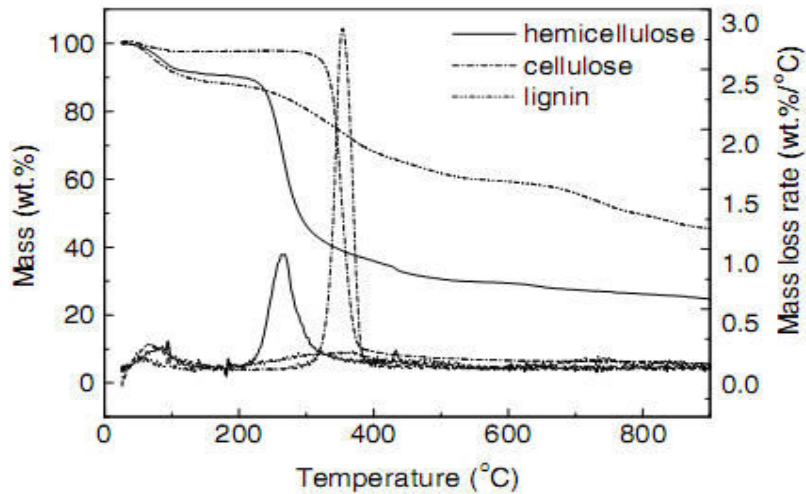


Figure 30 : Perte de masse et vitesse de perte de masse de la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine en fonction de la température, vitesse de chauffage = 10°C/min (Yang et al, 2007).

Sur la Figure 30 les trois composés ont été dégradés séparément. Lors de la dégradation thermique de la matrice lignocellulosique, les résultats se présentent sous la forme de la Figure 31, qui représente la vitesse de perte de masse du bambou en fonction de la température. On peut distinguer trois 'zones' sur la Figure 31, qui représentent les vitesses de perte de masses de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine dans les domaines de température décrits.

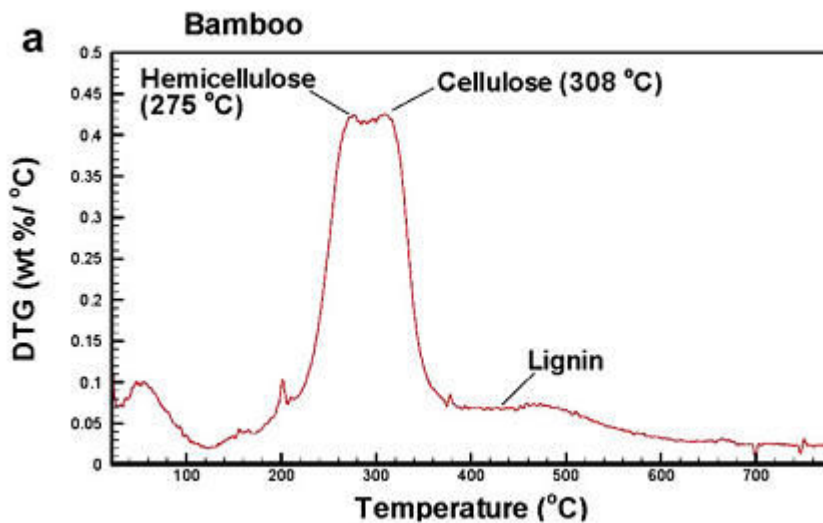


Figure 31 : Vitesse de perte de masse du bambou en fonction de la température, vitesse de chauffage = 20°C/min (Chen et al, 2010).

2.6.2 Modèles cinétiques de dégradation thermique du bois

Dans cette section, les différents modèles cinétiques globaux proposés pour permettre la prédiction de la perte de masse du bois seront exposés. Dans un premier temps, l'hypothèse d'une seule réaction irréversible d'ordre 1 sera considérée, puis les modèles multi étapes seront décrits, pour finir avec l'hypothèse que la torréfaction du bois se fait selon un nombre N de réactions irréversibles de premier ordre.

2.6.2.1 Modèle simple

Dans un premier temps, nous pouvons considérer le schéma suivant, selon lequel le bois est le seul réactif, donnant comme produits du bois torréfié (solide) et un composé gazeux.

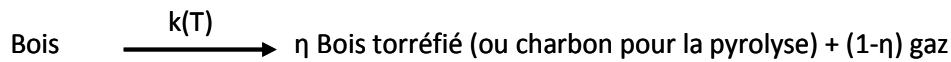


Figure 32 : Réaction globale de dégradation thermique du bois (modèle simple).

La fraction de perte de masse est définie selon l'Équation 2 (Wendlandt, 1986) :

$$\alpha = \frac{X_{i0} - X_i}{X_{i0} - X_{inf}}$$

Équation 2 : Fraction de perte de masse

Où X_{i0} représente la masse initiale de bois, X_i est la masse du bois à l'instant i et X_{inf} est la masse de bois restante à la fin de l'expérience (bois torréfié). L'avantage d'utiliser cette définition est qu'elle permet d'avoir des valeurs d'alpha comprises entre 0 et 1 ; cependant, la représentation graphique du degré de conversion (d'après la définition de l'Équation 2) en fonction du temps à des températures différentes ne permet pas une visualisation évidente de l'effet de la température. Il est aussi possible de calculer le degré de conversion comme étant le rapport de la perte de masse à la masse initiale (définition de l'AWL), ce qui rend plus simple la visualisation graphique du degré de conversion pour chaque condition ; il faudra alors veiller à intégrer les équations cinétiques pour des valeurs d'alpha comprises entre zéro et alpha (temps, température) et non entre 0 et 1. La vitesse de perte de masse du bois pendant la réaction est la suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha)$$

Équation 3 : Vitesse de perte de masse.

Usuellement $f(\alpha)$ est définie par $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ (Wendlandt, 1986) ; $k(T)$ est la constante cinétique de la réaction décrite dans la Figure 32, qui obéit à la loi d'Arrhenius. Par conséquent l'Équation 3 devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) (1-\alpha)^n$$

Équation 4 : Vitesse de perte de masse en fonction de l'avancement chimique et de la température.

En partant de l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1 et en modifiant l'Équation 4, on a :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt(1-\alpha)}\right) = \ln A - E/RT$$

Équation 5

Grâce aux mesures thermogravimétriques, on peut avoir accès à l'avancement chimique ainsi qu'à $d\alpha/dt$; il suffit de tracer le terme de gauche de l'Équation 5 en fonction de $1/T$ pour avoir les valeurs du facteur pré-exponentiel en s^{-1} et de l'énergie d'activation en J/mol. D'autre part, il est également possible d'intégrer l'Équation 4 avec l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1, et dans le cas de mesures dynamiques (en fonction du temps). En effet, pendant les essais thermogravimétriques, une vitesse de chauffage β en K/s est imposée :

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

Équation 6 : Vitesse de chauffage

En insérant l'Équation 6 dans l'Équation 4 et avec $n = 1$, on obtient :

$$\frac{d\alpha}{1-\alpha} = \frac{A \exp(-E/RT) dT}{\beta}$$

Équation 7

D'après Miura et al, 1998 ont peut également écrire :

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \approx \frac{RT^2}{E} [1 - 2RT/E] \exp(-E/RT)$$

Équation 8

En intégrant le terme de gauche de l'Équation 8, on obtient :

$$\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{\beta} [1 - 2RT/E] \exp(-E/RT)$$

Équation 9

Les valeurs des énergies d'activation retrouvées dans la littérature sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol ; le terme $2RT/E$ est donc négligeable devant 1. Ainsi, pour avoir les valeurs de A et E, il suffit de tracer le logarithme du terme de gauche de l'Équation 10 en fonction de $1/T$.

$$\ln\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta}\right) - \frac{E}{RT}$$

Équation 10

Le Tableau 14 résume quelques valeurs d'énergies d'activation et de facteur pré-exponentiel déterminées par la méthode de la cinétique globale, pour la dégradation thermique du hêtre et du pin (Shen et al, 2010). Pour chaque expérience, les coefficients de corrélation sont compris entre 0.97 et 0.99, ce qui montre que l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 est justifiée. Il peut être remarqué que pour le hêtre, plus la vitesse de chauffe augmente et plus les valeurs de E et de A augmentent. Dans le cas du pin la tendance inverse est observée.

Tableau 14 : Valeurs de E et A pour différents domaines de température et vitesse de chauffage (Shen et al, 2010).

Essence	Vitesse de chauffe (K/min)	Température (°C)	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
Hêtre	10	261-382	118,25	3,32*10 ⁹
	15	260-402	117,15	2,98*10 ⁹
	20	270-394	120,43	6,68*10 ⁹
	30	280-406	122,76	1,14*10 ¹⁰
	40	284-408	124,03	1,9*10 ¹⁰
Pin	10	270-408	120,3	3,56*10 ⁹
	15	272-425	114,81	1,26*10 ⁹
	20	270-450	101,5	9,02*10 ⁷
	30	278-458	103,34	1,51*10 ⁸
	40	278-456	103,99	2,32*10 ⁸

Ces observations ont déjà été réalisées dans des études sur la pyrolyse du charbon, dans les cas où la pyrolyse a été considérée comme étant une réaction irréversible d'ordre 1 (Anthony et al, 1975) ; lorsque cette hypothèse est formulée il est nécessaire de calculer les valeurs de A et E pour chaque domaine de température et chaque vitesse de chauffage β . La pyrolyse du charbon faisant intervenir un très grand nombre de réactions (tout comme la biomasse lignocellulosique), chacune ayant des valeurs de constantes cinétiques différentes. Si ces réactions chimiques sont suffisamment nombreuses, une distribution des énergies d'activation peut être supposée (cf. paragraphe 2.6.2.3).

2.6.2.2 Modèles multi étapes.

Afin de décrire au mieux la cinétique de dégradation thermique du bois, un schéma multi étapes a été mis au point par Branca et al. en 2003 (Figure 33). Ce mécanisme compte trois étapes : A correspond au bois, D correspond au bois pyrolysé, B et C sont des intermédiaires réactionnels. V₁, V₂ et V₃ correspondent aux composés volatils produits.

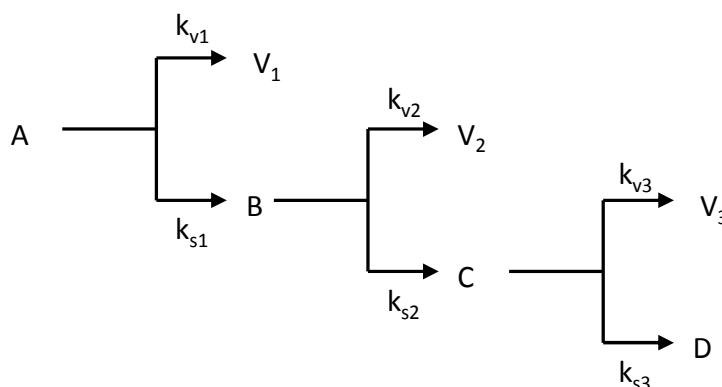


Figure 33 : Schéma du mécanisme à trois étapes pour la pyrolyse du bois (Branca et al, 2003).

Les différentes réactions sont supposées irréversibles et de premier ordre, avec $k_1 = k_{s1} + k_{v1}$, $k_2 = k_{s2} + k_{v2}$ et $k_3 = k_{s3} + k_{v3}$. Le Tableau 15 résume les valeurs de E et de A calculées avec le

modèle à trois étapes pour le bois de hêtre. Dans cette étude les courbes de perte de masse du hêtre ont été scindées en trois parties. La première partie correspond à la perte de masse de A (le hêtre), la deuxième partie de la courbe correspond à la perte de masse de l'intermédiaire B et la troisième partie correspond à la perte de masse de l'intermédiaire C. Seules les valeurs de k_1 , k_2 et k_3 ont été calculées.

Tableau 15 : Valeurs de E et A calculées par le modèle à trois étapes pour le hêtre (Branca et al, 2003).

	E (kJ/mol)	Ln A (s ⁻¹)
k₁	76,2 +/- 21,1	10,2 +/- 4,5
k₂	142,8 +/- 10	22,5 +/- 2
k₃	43,8 +/- 5,7	2,3 +/- 1

Dans le même esprit, un mécanisme en deux étapes décrit à la Figure 34 a été proposé par Prins et al, 2006. Ce modèle a été mis en place pour la description de la cinétique du saule dans les conditions de température de la torréfaction, et sans la connaissance des teneurs en cellulose, en hémicellulose et en lignine. Chaque réaction est supposée irréversible et du premier ordre. Après écriture des équations cinétiques et résolution des équations différentielles (dans le cas de mesures isothermes), l'Équation 11 est obtenue.

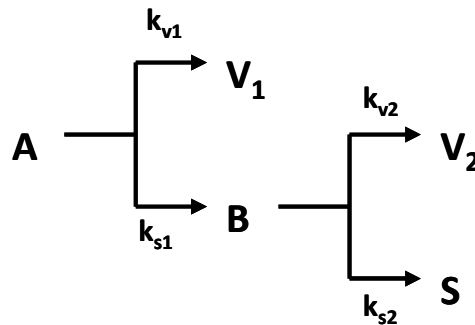


Figure 34 : Schéma de dégradation du bois en deux étapes Prins et al, 2006

$$\frac{M_t}{M_0} = \left(1 + \left[\frac{k_{s1} k_1 - k_{s1} k_{s2}}{k_2 (k_2 - k_1)} \right] \right) \exp(-k_1 t) + \left[\frac{k_{s1} k_{s2} - k_{s2} k_2}{k_2 (k_2 - k_1)} \right] \exp(-k_2 t) + \frac{k_{s1} k_{s2}}{k_1 k_2}$$

Équation 11

où M_t est la masse de solide à l'instant t et M_0 est la masse de solide initiale ; $K_i = k_{si} + k_{vi}$ ($i=1,2$).

$$M = [A] + [B] + [C]$$

Équation 12

La méthode des moindres carrés permet de déterminer numériquement les valeurs des constantes cinétiques ; les valeurs de E et de A sont répertoriées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Valeurs de E et A pour le saule en utilisant la méthode décrite par Prins et al, 2006.

	E (J/mol)	A (s⁻¹)
k₁	75976	2,48 10 ⁴
k_{v1}	114214	3,23 10 ⁷
k₂	151711	1,10 10 ¹⁰
k_{v2} = 1,45 k₂	151711	1.16 10 ¹⁰

2.6.2.3 Modèle des Énergies d'Activation Distribuées (MEAD)

L'hypothèse d'une dégradation thermique suivant une réaction irréversible d'ordre 1 n'est applicable que dans des systèmes homogènes ; on appelle milieu homogène un milieu pour lequel la dégradation thermique se fait selon une seule et même réaction possédant des valeurs d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel unique (Solomon et al, 1991). Cette approche ne peut être appliquée pour la dégradation thermique d'un milieu inhomogène comme le charbon ou la biomasse. En effet, la perte de masse observée pendant le traitement thermique du charbon se fait suivant un certain nombre de réactions de natures différentes (Vand, 1943). Cela s'explique par le fait que chaque groupement fonctionnel peut être 'entouré' de différents molécules/groupements dont les liaisons inter atomiques peuvent varier. Ces groupements peuvent être engagés dans différentes réactions, dont chacune possède une valeur d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel propre (Solomon et al, 1991, Wanzl et al, 1988, Anthony et al, 1975). Vand, qui a développé la Méthode des Énergies d'Activation Distribuées pour le charbon en 1943, fait l'hypothèse que le charbon se dégrade thermiquement suivant un nombre N de réactions indépendantes et irréversibles de premier ordre, avec une certaine valeur d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel pour chaque réaction. L'Équation 13 décrit la perte de masse assimilée à la i-ème réaction.

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i (V_i^\infty - V_i)$$

Équation 13 : Cinétique du premier ordre pour l'ième réaction (MEAD).

Avec :

- V_i qui représente la quantité de volatile pendant la réaction i.
- V_i^∞ qui représente la quantité totale de volatile que peut émettre la réaction i.
- k_i qui représente la constante cinétique de la réaction i, qui a pour valeur d'énergie d'activation E_i et qui suit la loi d'Arrhenius.

Après intégration de l'Équation 13 par rapport au temps, on obtient l'Équation 14 :

$$V_i^\infty - V_i = V_i^\infty \exp\left(-\int_{t_0}^t k_i dt\right)$$

Équation 14 : Intégration de l'Équation 13 par rapport au temps.

Chaque réaction a une valeur d'énergie d'activation (E_i), de facteur pré-exponentiel (A_i) et de quantité totale de volatile émise (V_i^∞) ; la tâche est d'autant plus compliquée que ces

paramètres sont à calculer pour les N réactions et que la quantité totale de volatile émise par la i-ème réaction n'est pas accessible expérimentalement. Une nouvelle fonction $F(E)$ est donc introduite, c'est la fraction de quantité de volatile qui peut être émis (fraction of the potential volatil loss). Elle correspond au rapport entre la quantité totale de volatile que peut émettre les réactions ayant une valeur d'énergie inférieure à E_i et la quantité totale de volatile que peut émettre l'échantillon.

$$F = \frac{\sum_{j=1}^i V_j^\infty}{V^\infty}, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Équation 15 : Définition de F.

Ainsi la différenciation de F par l'énergie d'activation est égale à une fonction continue $f(E)$ (distribution d'énergie d'activation), dont la norme doit être égale à l'unité (l'intégrale sur l'ensemble des énergies d'activation doit permettre d'obtenir la quantité totale de volatile émise par le produit).

$$\frac{dF}{dE} = f(E) = \frac{dV^\infty}{V^\infty dE}$$

Équation 16 : Différenciation de F par rapport à l'énergie d'activation.

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1$$

Équation 17

D'après l'Équation 16, il est possible d'écrire

$$dV^\infty = V^\infty f(E) dE$$

Équation 18

Par conséquent, la quantité de volatile qui n'a pas été émise par l'échantillon est obtenue en intégrant l'Équation 14 pour chaque valeur d'énergie d'activation en utilisant l'Équation 18.

$$1 - \frac{V}{V^\infty} = \int_0^\infty \Phi(E, T) f(E) dE$$

Équation 19

$$\Phi(E, T) = \exp\left(-A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) dt\right)$$

Équation 20

Où :

- V est la quantité de volatile émis par l'échantillon à l'instant t.

- V_{∞} est la quantité de volatile total que peut émettre l'échantillon.
- T est la température en K.

La distribution $f(E)$ est généralement supposée gaussienne (Solomon et al, 1991, Wanzl et al, 1988, Anthony et al, 1975).

$$f(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Équation 21 : Loi normale gaussienne

Où :

- E_0 est la valeur moyenne (ou espérance),
- σ est l'écart type.

La Figure 35 présente la comparaison entre la perte de masse mesurée et simulée par la MEAD pour le xylane, la lignine et la cellulose en fonction du temps et pour différentes températures (Sarvanami et al, 2013). Les fonctions de distribution pour chaque composant, $f(E)$, sont aussi représentées.

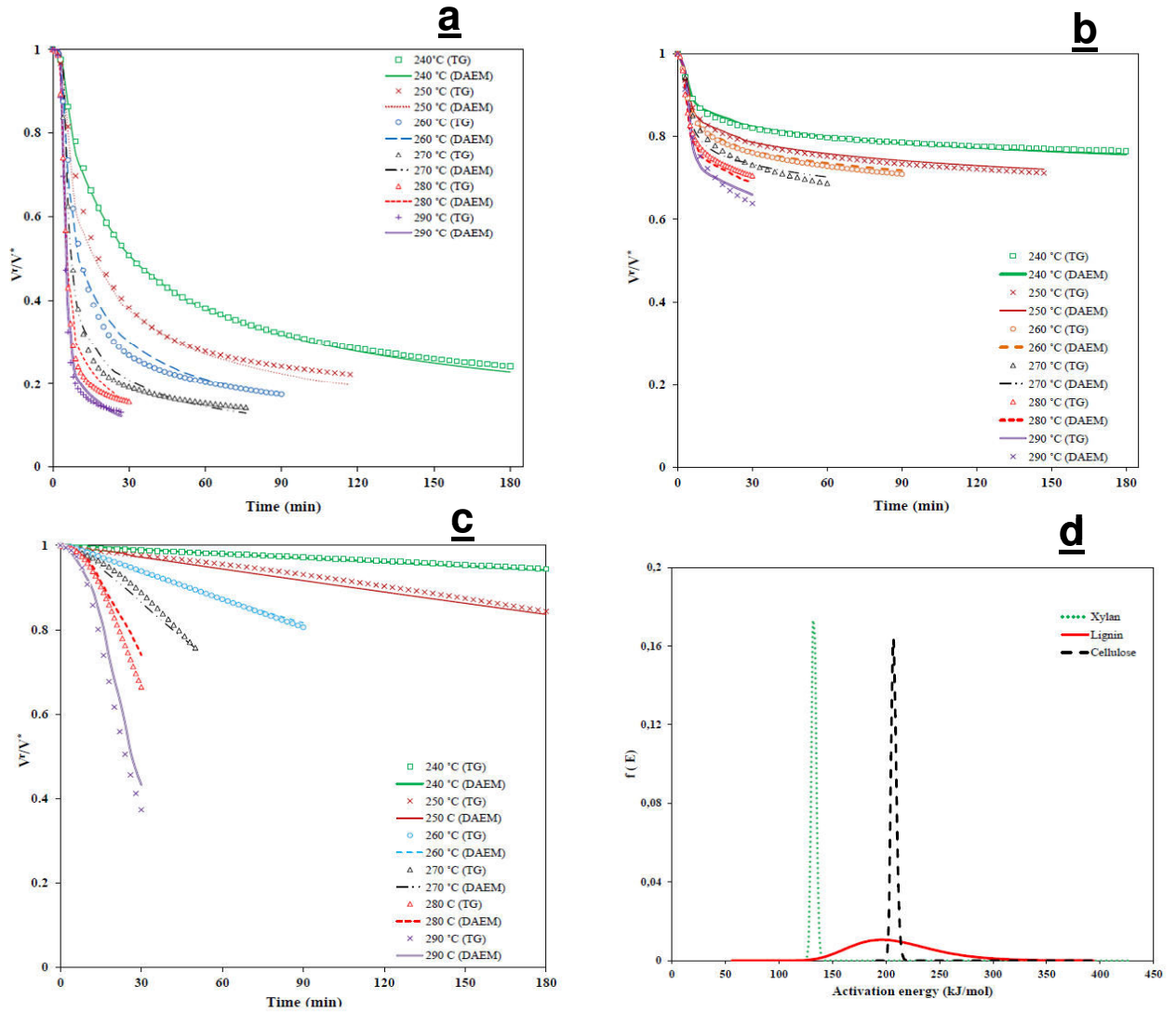


Figure 35 : Modélisation de la perte de masse du xylane (a), de la lignine (b), de la cellulose (c) et de l'allure des fonctions de distribution pour chaque composant de la biomasse lignocellulosique (d) (Sarvanami et al, 2013).

Dans le cas de mesures dynamiques, Miura et al, 1995, ont développé une méthode qui permet de déterminer la distribution des énergies d'activation sans faire l'hypothèse qu'elle suive une loi normale. Cette méthode est décrite à continuation.

D'après Miura et al, 1998 on peut faire l'approximation suivante

$$\Phi(E, T) \approx \exp\left(-\frac{ART^2}{\beta E} \exp(-E/RT)\right)$$

Équation 22

L'Équation 22 est introduite dans l'Équation 14, ce qui permet d'obtenir l'Équation 23.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_i}\right) - \ln\left[-\ln\left(1 - V_i/V_i^\infty\right)\right] - \frac{E_i R}{T}$$

Équation 23

Dans l'Équation 23 la valeur de V_i/V_i^∞ n'est pas accessible expérimentalement. Pour cela, Miura et al, 1995 ont utilisé les valeurs expérimentales de Niksa et al, 1993 sur le charbon Pittsburgh n°8. Il a été montré par Miura et al, 1995, qu'avec une valeur de $(1 - V_i/V_i^\infty)$ de 0.58 il est possible de retrouver la courbe de perte de masse expérimentale de Niksa et al. (1993). Ceci permet d'obtenir l'Équation 24 et donc de calculer les valeurs d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel pour la réaction i.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_i}\right) + 0.6075 - \frac{E_i R}{T}$$

Équation 24

Il suffit donc de tracer le terme de gauche de l'Équation 24 en fonction de $1/T$ à iso-valeur de V/V_∞ pour différentes valeurs de vitesse de chauffage (au moins trois), pour avoir les valeurs de A et E correspondant à un certain taux de conversion. L'Équation 13 peut être réécrite différemment (Équation 25). En effet la perte de masse de la réaction est égale à la perte de masse de l'échantillon au moment où la réaction i à lieu.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_i}{dt} = k_i(V_i^\infty - V_i)$$

Équation 25

L'Équation 26 (obtenue en réécrivant l'Équation 25) met en évidence que si on trace $\ln(d(V/V_\infty)/dt)$ en fonction de $1/T$ pour une seule valeur de V/V_∞ avec différentes vitesses de chauffage (au moins trois), cela permet d'avoir accès aux valeurs des constantes cinétiques de la réaction i.

$$\ln\left[\frac{d\left(\frac{V}{V^\infty}\right)}{dt}\right] = \ln\left[A \frac{V_i^\infty}{V^\infty} \left(1 - \frac{V_i}{V_i^\infty}\right)\right] - \frac{E}{RT}$$

Équation 26

La MEAD modifiée par Miura et al, 1995 peut être appliquée lorsque la vitesse de chauffage est non nulle.

Shen et al, 2010 ont appliqué cette méthode à la pyrolyse du bois. La Figure 36 représente l'évolution de l'énergie d'activation pour le bouleau et le pin en fonction de la perte de masse. On voit que les coefficients de corrélation sont meilleurs pour des pertes de masse comprises entre 15% et 80%. En dessous de 15% de perte de masse, la décomposition thermique des composés extractibles interfère avec la dégradation du bois diminuant ainsi la précision du

modèle. Au dessus de 80% de perte de masse, les mauvaises valeurs des coefficients de corrélation sont considérées comme étant dues aux limites du modèle (Shen et al, 2010). L'hypothèse selon laquelle la dégradation thermique du bois se fait suivant un nombre N de réactions indépendantes, irréversibles et d'ordre 1 est donc justifiée dans la gamme de dégradation thermique de la torréfaction, puisque la perte de masse généralement observée pendant la torréfaction de la biomasse lignocellulosique est comprise entre 10 et 70% (massique) (Prins et al, 2006).

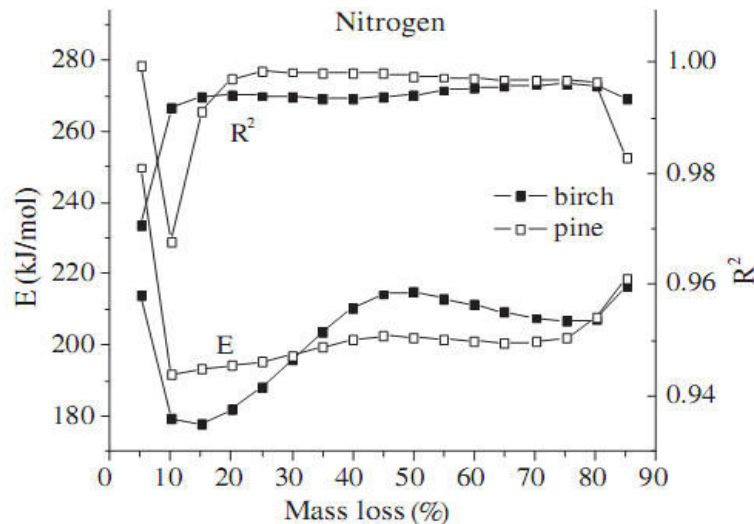


Figure 36 : Détermination de E en kJ/mol pour le bouleau et le pin en fonction de la perte en masse. Différentes vitesses de chauffe ont été testées (Shen et al., 2010).

Plus récemment, Varhegyi et al, 2011 ont également utilisé la méthode des énergies d'activation distribuées pour la pyrolyse de la biomasse appliquée aux conditions dynamiques de chauffe. Mais contrairement à Miura et al, 1995 il a été supposé que la fonction de distribution est composée de trois courbes gaussiennes, une gaussienne pour l'hémicellulose, une gaussienne pour la lignine et une dernière pour la cellulose, (intégration de l'Équation 19), ce qui permet de tenir compte de la complexité des différentes réactions qui peuvent se dérouler pendant le traitement thermique de la biomasse.

2.6.3 Modèles cinétiques de dégradation thermique de l'hémicellulose (xylane)

Les différents auteurs ayant étudié la torréfaction de la biomasse, s'accordent sur le fait que la l'hémicellulose est le composé le plus réactif de la biomasse lignocellulosique à basse température. Comme il a été dit dans la section 2.2.2.1 (p.27) les polymères majoritaires constituant l'hémicellulose du bois sont le xylane pour les feuillus et le glucomannane pour les résineux. La plus grande réactivité des feuillus par rapport aux résineux pendant la torréfaction (pertes de masse plus importantes) est justifiée par la présence du xylane qui est présent en plus grande quantité dans les hémicelluloses des feuillus que dans celles des résineux. Dans cette section, les schémas cinétiques proposés pour la dégradation thermique du xylane sont présentés. A notre connaissance, un seul article a été publié proposant un modèle cinétique pour la pyrolyse du glucomannane.

2.6.3.1 Schéma mono réactionnel (pour le xylane)

Rousset et al, 2006 ont considéré que la dégradation thermique du xylane suivait un schéma mono réactionnel, c'est à dire, une réaction irréversible du premier ordre comme présenté à la Figure 32. Le Tableau 17 regroupe plusieurs valeurs d'énergies d'activation et de facteur pré-exponentiel sous différentes conditions opératoires. Pour un échantillon donné, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel varient de manière importante avec la vitesse de chauffage, ce qui rejoint ce qui a déjà été dit dans le paragraphe 2.6.2.1. D'autre part, des tests réalisés dans des domaines de température voisins, avec une même vitesse de chauffage (20 K/min) montrent des valeurs des constantes cinétiques calculées très éloignées. Cette différence peut être expliquée par la nature du xylane utilisé (essence de provenance différentes, méthode d'extraction...) ou bien par les différences entre les nombreux protocoles d'expérimentation.

Tableau 17 : Valeurs de E et de A pour la décomposition du xylane suivant un schéma mono réactionnel (Rousset et al, 2006).

Vitesse de chauffe (°C/min)	Température (°C)	Provenance de l'hémicellulose	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
Isotherme	110-220	A partir de Douglas	111,8	1,3 10 ¹⁴
1,5			42,7	3,54 10 ⁴
20	200-400	Xylane commercial 1	72	7,2 10 ⁷
80			86,2	2,8 10 ⁹
5			258,7	6,7 10 ²⁵
20	<450	Xylane commercial 2	257,1	9,6 10 ²⁵
40			193,8	1,06 10 ¹⁹
10		Xylane commercial 3	123,9	7 10 ¹²
10	100-500	A partir du pin	72,9	5,88 10 ⁶
10		A partir du peuplier	80,8	3,7 10 ⁷

La Figure 37 représente la courbe Ln(k) en fonction de 1/T, d'après certaines valeurs de constantes cinétiques extraites du Tableau 17. Elle met en évidence les différences observées entre deux types de xylane différents. Dans le cas du xylane commerciale 1, les essais à 20 K/min et à 80 K/min sont relativement proches et semblent indiquer que la vitesse de dégradation thermique du xylane augmente avec la vitesse de chauffage. Cependant dans le cas du xylane commercial 2, l'essai à 40 K/min est bien en dessous des deux autres essais, ce qui n'est pas cohérent avec les autres résultats.

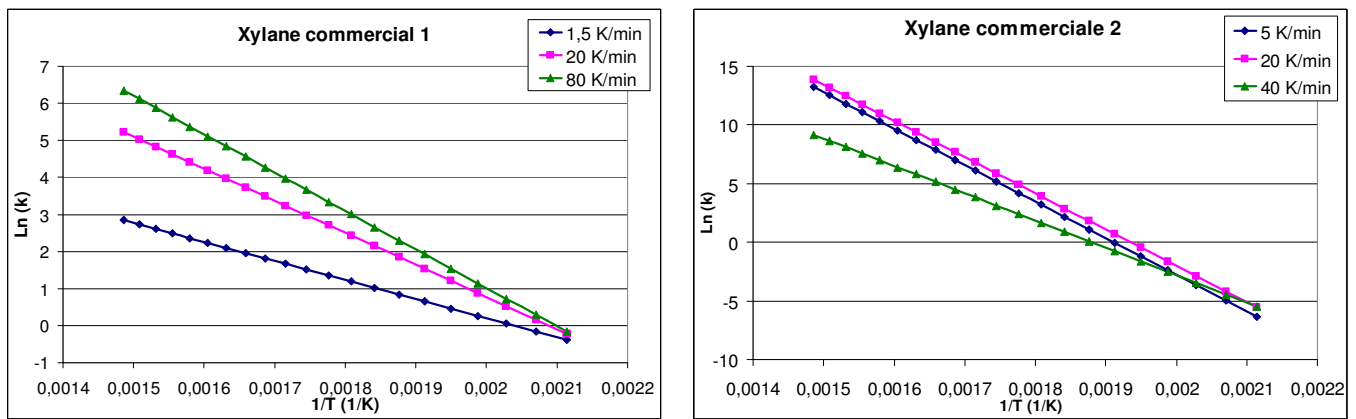


Figure 37 : Courbe Ln(k) en fonction de 1/T en K⁻¹, d'après quelques valeurs des constantes cinétiques du Tableau 17.

2.6.3.2 Schémas multi réactionnels (pour le xylane)

L'hypothèse de la dégradation du xylane suivant un schéma mono réactionnel est une méthode simple pour déterminer la vitesse de perte de masse avec la connaissance du profil thermique subi par la biomasse. Cependant elle ne permet pas de connaître la teneur en gaz condensables et non condensables (Di Blasi et al, 1997). C'est pourquoi des modèles cinétiques globaux comprenant plusieurs étapes ont été présentés. Le Tableau 18 résume quelques schémas proposés dans la littérature, ainsi que les valeurs des paramètres cinétiques associées.

Tableau 18 : Différents mécanismes multi réactionnels pour la dégradation du xylane, avec les valeurs des paramètres cinétiques.

Vitesse de chauffage (K/min)	T (°C)	Schéma de dégradation	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Références
5 20 80	300	$A \xrightarrow{k_1} B \begin{cases} \xrightarrow{k_{2a}} G \\ \xrightarrow{k_{2b}} C \end{cases}$	72,4 (k ₁) 174,1 (k _{2a}) 172 (k _{2b})	3,3 10 ⁶ (k ₁) 1,1 10 ¹⁴ (k _{2a}) 2,5 10 ¹³ (k _{2b})	Koufopoulos et al, 1989
1,7 5,1 9,4	400	$A \xrightarrow{k_1} 0.43 G_1 + 0.56 S_1 \begin{cases} \downarrow k_2 \\ 0.56 G_2 + 0.44 S_2 \\ \downarrow k_3 \\ 0.31 V_3 + 0.05 \text{char} \end{cases}$	106,7 (k ₁) 123,4 (k ₂) 143,3 (k ₃)	2,1 10 ¹¹ (k ₁) 2,16 10 ²⁰ (k ₂) 2 10 ¹⁷ (k ₃)	Ward et al, 1985
10 80	350	$A \xrightarrow{k_1} 0.43 G_1 + 0.56 S_1 \begin{cases} \downarrow k_2 \\ 0.56 G_2 + 0.44 S_2 \end{cases}$	193 (k ₁) 95 (k ₂)	7,94 10 ¹⁶ (k ₁) 5,01 10 ⁶ (k ₂)	Varhegyi et al, 1997
40 70	200-340	$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} G_1 \\ \xrightarrow{k_2} B \begin{cases} \xrightarrow{k_3} G_2 \\ \xrightarrow{k_4} C \end{cases} \end{cases}$	66,2 (k ₂) 91,2 (k ₁) 56,4 (k ₄) 52,8 (k ₃)	1,74 10 ⁴ (k ₂) 3,31 10 ⁶ (k ₁) 3,43 10 ² (k ₄) 58,7 (k ₃)	Di Blasi et al, 1997
20	200-700	$A \xrightarrow{k_1} S + V \xrightarrow{k_2} C$	168 (k ₁) 104 (k ₂)	2,53 10 ¹⁵ (k ₁) 2,01 10 ⁷ (k ₂)	Fisher et al, 2002
~1000	700	$\begin{aligned} \text{HCE} &\xrightarrow{k_1} 0.4 \text{HCE1} + 0.6 \text{HCE2} \\ \text{HCE1} &\xrightarrow{k_2} 2.5 \text{H}_2 + 0.125 \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 0.5 \text{CH}_2\text{O} + 0.25 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{Char} \\ \text{HCE1} &\xrightarrow{k_3} \text{Xylose} \\ \text{HCE2} &\xrightarrow{k_4} 1.5 \text{H}_2 + 0.125 \text{H}_2\text{O} + 0.2 \text{CO}_2 + 0.7 \text{CH}_2\text{O} + 0.25 \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.8 \text{G}\{\text{CO}_2\} + 0.8 \text{G}\{\text{COH}_2\} + 2 \text{Char} \end{aligned}$	31 (k ₁) 27 (k ₂) 11 (k ₃) 33 (k ₄)	1 10 ¹⁰ (k ₁) 3*10 ⁹ (k ₂) 3T (k ₃) 1 10 ¹⁰ (k ₄)	Ranzi et al, 2008

Le modèle de pyrolyse proposé par Ranzi et al, 2008 (Tableau 18), tient compte de la nature des volatiles diffusés par le xylane. Les auteurs ont montré que les composés gazeux émis par le xylane pendant la pyrolyse sont le dihydrogène, l'eau, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le formaldéhyde, le méthanol et l'éthanol. HCE1 et HCE2 sont des intermédiaires réactionnels, HCE1 génère du xylose (solide) qui est le sucre majoritaire du xylane, et HCE2

génère des composés gazeux ainsi qu'un résidu solide. $G\{CO_2\}$ et $G\{COH_2\}$ sont des composés gazeux qui ont été générés par les réactions de torréfaction, mais qui sont 'emprisonnés' dans la matrice poreuse, leurs émissions se faisant selon une certaine cinétique. D'après la Figure 38, qui représente la loi d'Arrhenius calculée avec les constantes cinétiques de quelques modèles de dégradation du xylane présentés dans le Tableau 18, la première étape, qui correspond à la formation des intermédiaires, est la plus rapide.

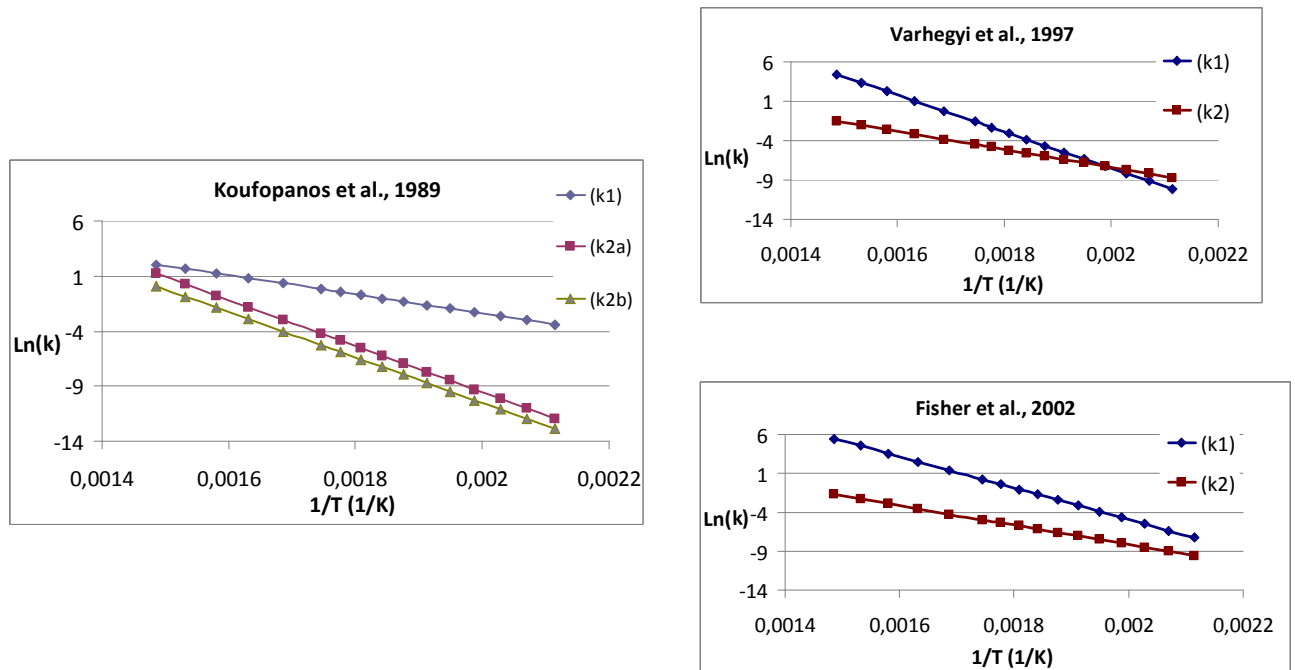


Figure 38 : $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ ($^{\circ}K^{-1}$) pour la dégradation thermique du xylane entre 200 et 400°C, d'après les constantes cinétiques calculées par les auteurs du Tableau 18.

Les schémas avec plusieurs réactions successives permettent de mieux représenter les observations expérimentales que le schéma avec des réactions parallèles (Varhegyi et al, 1997), car ce sont les seuls schémas capables de simuler les deux pics observés en ATG pendant la dégradation thermique du xylane (Figure 39, qui représente la vitesse de perte de masse en fonction de la température).

Le modèle de Koufopoulos et al, 1989, suggère une première étape sans émission de volatiles (donc pas de perte de masse), qui correspondrait à une réorganisation du xylane sous l'effet de la chaleur. Afin de rester fidèle au profil de vitesse de perte de masse du xylane (Figure 39) le modèle de Koufopoulos et al, 1989 ne semble pas être le plus adapté car une seule réaction génère une perte de masse, et la courbe DTG de ce modèle ne permettrait pas la formation des deux pics de la Figure 39. Le modèle de Fisher et al, 2002, a été établi pour une gamme de température plus vaste, entre 200°C et 700°C ; il serait préférable de choisir des modèles cinétiques dont les constantes cinétiques ont été calculées dans le domaine de température de la torréfaction (200-300°C). Concernant les autres modèles seule la comparaison avec les courbes expérimentales permettra d'analyser leur pertinence.

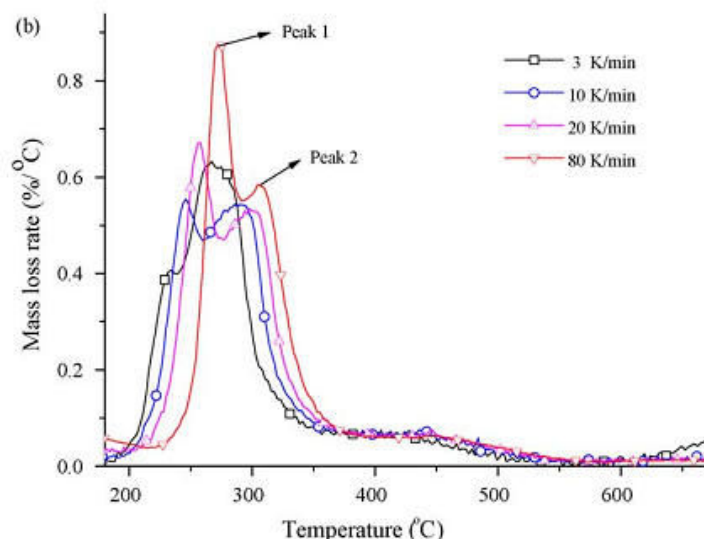


Figure 39 : Mesures DTG du xylane (Shen et al, 2010).

2.6.3.3 Schéma multi réactionnels (pour le glucomannane).

Comme il a été dit dans l'introduction de cette section, un seul article a été publié sur la modélisation de la cinétique de perte de masse du glucomannane dans la gamme de température comprise entre 270 et 420°C. Deux modèles ont été appliqués et sont présentés aux figures 40 et 41.

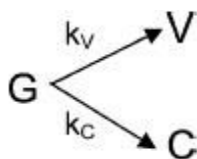


Figure 40 : Schéma de dégradation thermique du glucomannane en une étape.

Pour ce schéma cinétique les paramètres cinétiques sont présentés dans le Tableau 19 :

Tableau 19 : Paramètres cinétique pour le schéma à une étape.

	A (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
k_v	4.42x10 ⁶	96.2
k_c	328	52.5

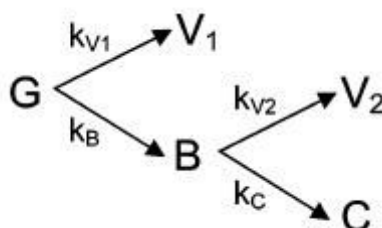


Figure 41 : Schéma de dégradation thermique du glucomannane en deux étapes.

Les paramètres cinétiques sont présentés dans le Tableau 20:

Tableau 20 : Paramètres cinétiques pour le schéma à deux étapes.

	A (s ⁻¹)	E (kJ/mol)
k_{V1}	1.57x10 ⁷	98.5
k_B	2.64x10 ³	54.5
k_{V2}	2.10x10 ⁴	70.1
k_C	52.1	48.2

La Figure 42 représente la comparaison entre la perte de masse anhydre de glucomannane mesurée et simulée par les schémas cinétique en une et deux étapes. On observe que le modèle cinétique en deux étapes permet de mieux représenter la mesure que le schéma en une étape. Chaque réaction est supposée irréversible et du premier ordre.

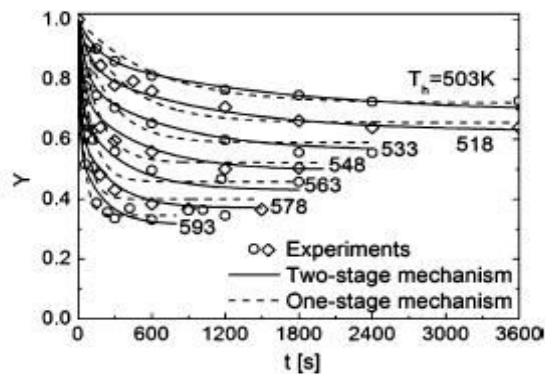


Figure 42 : comparaison entre la mesure de perte de masse anhydre et simulée par les schémas cinétiques en une et deux étapes (Branca et al, 2013).

2.6.4 Cinétique de dégradation thermique de la cellulose

Le premier schéma de dégradation de la cellulose a été mis au point par Broido et Weinstein 1971 (Figure 43). Dans la première étape de ce schéma, la cellulose génère du goudron et de l'anhydrocellulose qui génère ensuite une phase solide et une phase gazeuse. Par la suite, Shafizadeh fit l'hypothèse que la cellulose se dégradait d'abord en un composant intermédiaire (la cellulose active), ce qui peut se traduire par une dépolymérisation de la cellulose. Le Tableau 21 résume les principaux schémas réactionnels envisagés dans la littérature, ainsi que les paramètres cinétiques associés.

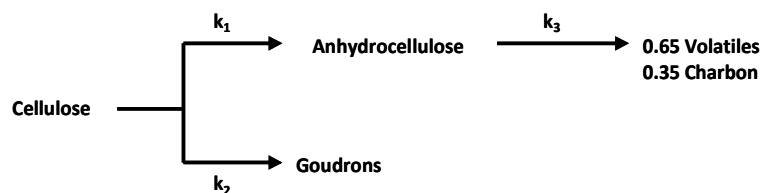


Figure 43 : Modèle de dégradation de la cellulose selon Broido et Weinstein (1971)

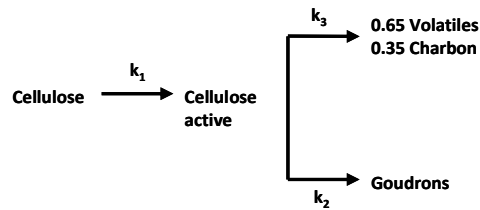


Figure 44 : Modèle de dégradation de la cellulose selon Broidi et Weinstein modifié par Shafizadeh (1979)

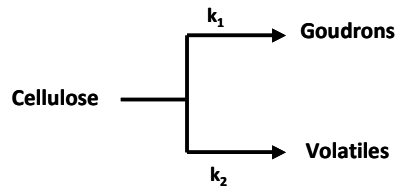


Figure 45 : Modèle de dégradation de la cellulose selon Broidi et Weinstein modifié par Shafizadeh (1979) puis par Varhegyi (1994).

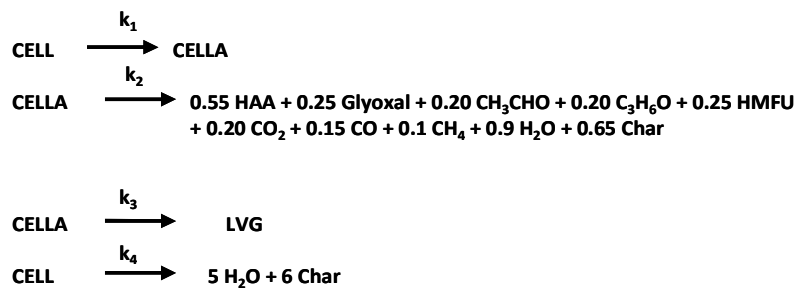


Figure 46 : Modèle cinétique de pyrolyse de la cellulose selon Ranzi et al, 2008. Cella = Cellulose active, HAA = Hydroxyacétaldéhyde, HMFU = 5-Hydroxyméthyle-furfurale, LVG = Levoglucosane.

Tableau 21 : Différents schémas réactionnels pour la dégradation thermique de la cellulose avec les valeurs des paramètres cinétiques.

Vitesse de chauffage (K/min)	Température (°C)	Schéma de dégradation	E (kJ/mol)	A	Référence
?	>280°C	Figure 43	169,5 (k ₁) 221,5 (k ₂) 210,4 (k ₃)	9,6 10 ¹¹ (min ⁻¹) (k ₁) 1 10 ¹⁷ (min ⁻¹) (k ₂) 2,16 10 ¹⁷ (min ⁻¹) (k ₃)	Broido et Weinstein 1971
?	>280°C	Figure 44	242,8 (k ₁) 197,9 (k ₂) 153,1 (k ₃)	1,7 10 ²¹ (min ⁻¹) (k ₁) 1,9 10 ¹⁶ (min ⁻¹) (k ₂) 7,9 10 ¹⁶ (min ⁻¹) (k ₃)	Shafizadeh et al, 1979
40	430	Figure 45	147 (k ₁) 238 (k ₂)	2,51 10 ⁹ (s ⁻¹) (k ₁) 1,25 10 ¹⁸ (s ⁻¹) (k ₂)	Varhegyi et al, 1994
~1000	700°C	Figure 46	46 (k ₁) 30 (k ₂) 10 (k ₃) 32 (k ₄)	8 10 ¹³ (s ⁻¹) (k ₁) 1 10 ⁹ (s ⁻¹) (k ₂) 4 T (s ⁻¹) (k ₃) 8 10 ⁷ (s ⁻¹) (k ₄)	Ranzi et al, 2008

La Figure 47 représente l'évolution de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$, d'après les valeurs de constantes cinétiques données dans le Tableau 21. Il est observé que d'après Broido et Weinstein, (1971) et Shafizadeh et al, 1979, la troisième constante cinétique est la plus rapide. Le mécanisme modifié de Broido et Weinstein (1971) proposé par Varhegyi et al, 1994, est actuellement considéré comme étant le plus adapté pour décrire la torréfaction de la cellulose (Rousset et al., 2006).

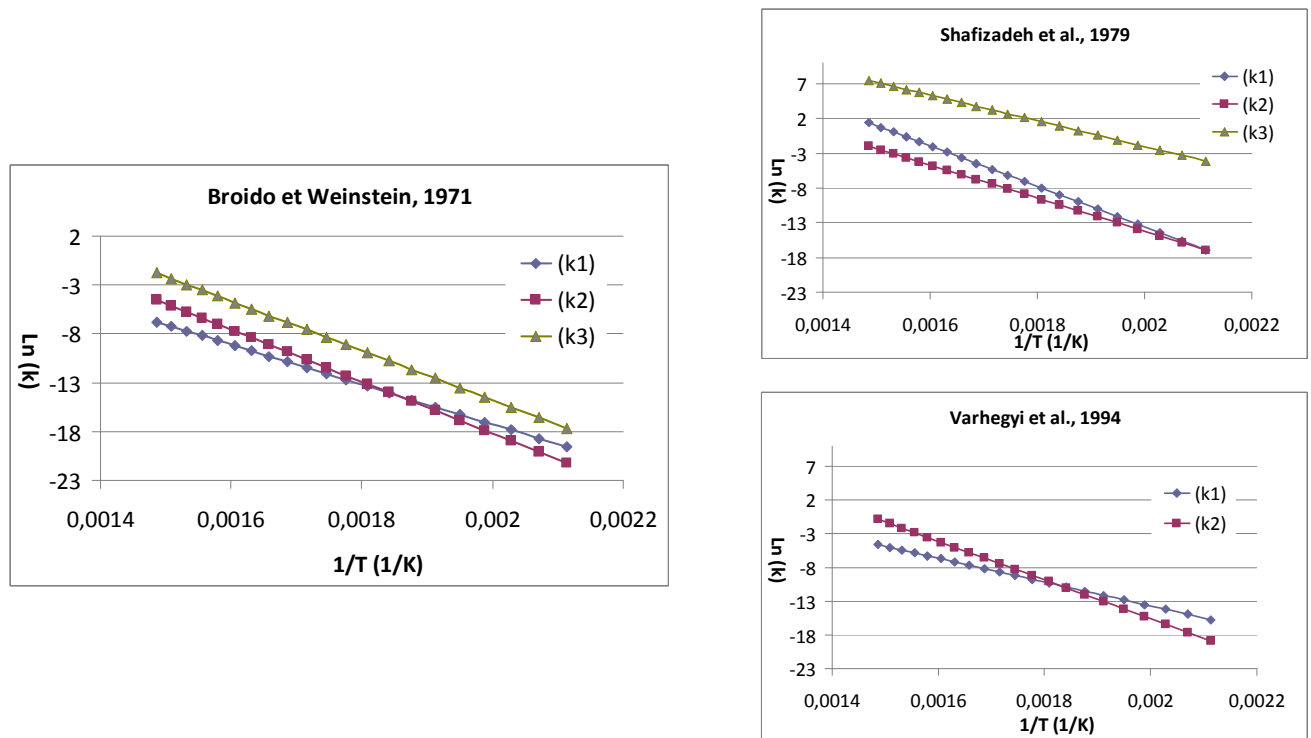


Figure 47 : $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour la dégradation thermique de la cellulose entre 200 et 400°C.

Il doit être remarqué que ces modèles cinétiques ont été formulés afin de décrire la perte de masse de la cellulose pendant la pyrolyse, c'est à dire, à des températures plus élevées que celle de la torréfaction (pour des températures pouvant aller jusqu'à 700°C). Sur la Figure 48 on peut observer qu'entre 200 et 300°C la perte de masse de la cellulose est négligeable voir nulle.

Le modèle décrit par Ranzi et al, 2008 (Figure 46) se démarque par rapport aux autres modèles cinétiques globaux, car sans être un réel mécanisme réactionnel, il tient compte de la nature des volatiles diffusés pendant la pyrolyse de la cellulose (de la cellulose active plus précisément). Pour cet auteur les volatiles diffusés par la cellulose pendant la pyrolyse sont le HAA, le glyoxal, l'acide éthanoïque, l'acétone, le HMFU, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthane et l'eau.

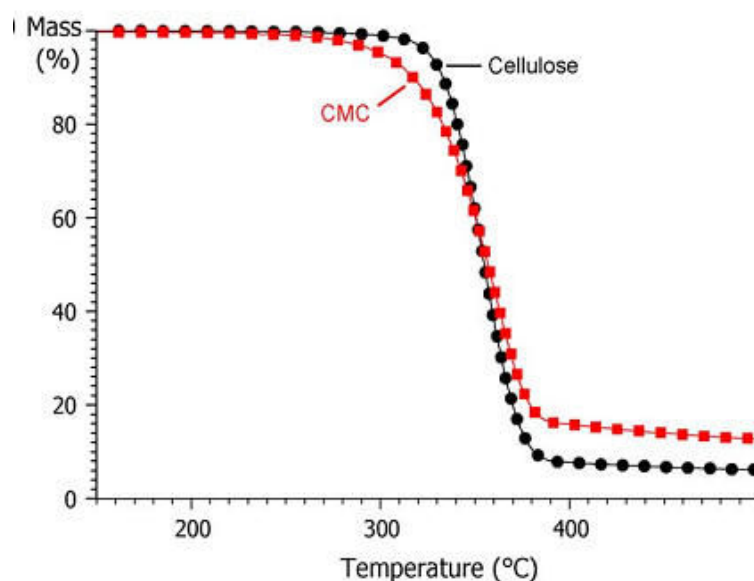


Figure 48 : Perte de masse de la cellulose et du carboxyméthyle cellulose (Jakab et al, 2010).

2.6.5 Cinétique de dégradation des lignines

Le modèle le plus répandu pour la modélisation cinétique de la pyrolyse de la lignine est une réaction irréversible du premier ordre. Le Tableau 22 résume plusieurs valeurs d'énergies d'activation et de facteurs pré-exponentiels.

Tableau 22 : Valeurs des paramètres cinétiques pour la torréfaction de la lignine.

Vitesse de chauffage (°C/min)	Température (°C)	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	Références
3	200 - 460	87,9	1,58 10 ⁵	Tang et al, 1967
4	245 - 330	80	X	Ramiah et al, 1970
X	X	82,1	3,38 10 ⁵	Nunn et al, 1985
20	200 - 540	137,1	8,6 10 ⁸	Koufopoulos et al, 1989
1,5	> 290	113	6,30 10 ⁵	Bilbao et al, 1989
5	200 - 500	124,3	2,77 10 ⁷	William et al, 1994
5	200 - 450	74,7	1,23 10 ³	Gronli et al, 1996
5	177 - 427	18,1	1,56 10 ⁻²	Orfao et al, 2001
X	X	27,5	0,71	Blazek et al, 2001
~1000	700	48.5 (k ₁) 37.5 (k ₂) 25.5 (k ₃) 31.5 (k ₄) 49.5 (k ₅) 20.5 (k ₆) 12 (k ₇)	4 10 ¹⁵ (k ₁) 2 10 ¹³ (k ₂) 1 10 ⁹ (k ₃) 5 10 ⁶ (k ₄) 1 10 ¹³ (k ₅) 1 10 ⁵ (k ₆) 80 T (k ₇)	Ranzi et al, 2008 (cf. Figure 49)

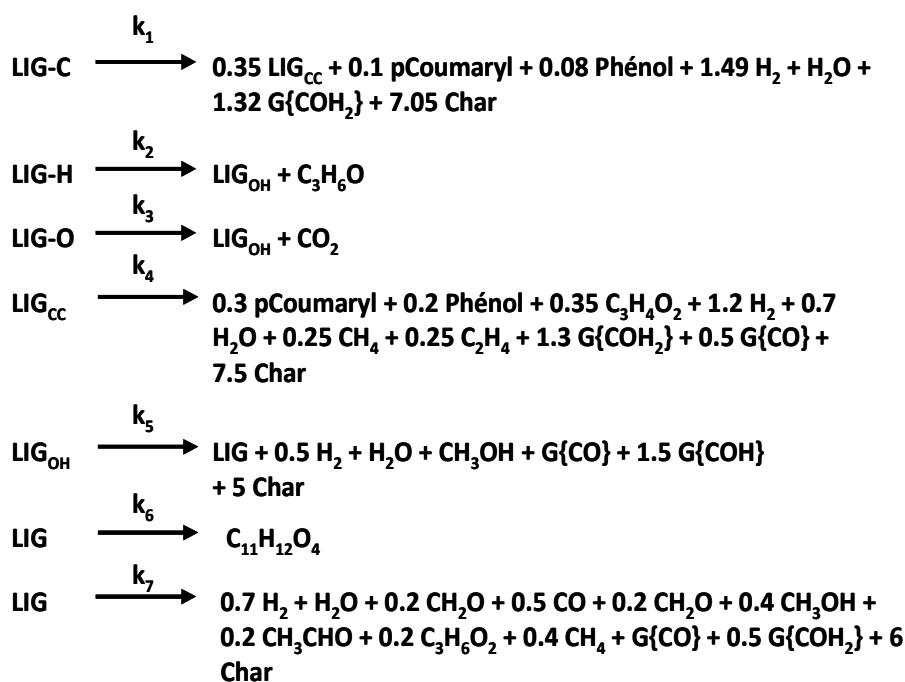


Figure 49 : Mécanisme de pyrolyse de la lignine Ranzi et al, 2008.

Le schéma de pyrolyse de la lignine présenté dans la Figure 49, fait intervenir les différents monomères qui constituent la lignine ; LIG_{CC} et LIG_{OH} sont des intermédiaires réactionnels.

Une fois de plus, il existe une importante variabilité dans les paramètres cinétiques du Tableau 22. La Figure 50 représente la courbe Ln(k) en fonction de 1/T, d'après les constantes cinétiques calculées par les différents auteurs, pour une gamme de température comprise entre 200°C et 400°C. Avec les informations extraites de la littérature, il est observé que la détermination des paramètres cinétiques de dégradation thermique de la lignine dépend fortement de la nature de la lignine ainsi que des conditions opératoires des expériences.

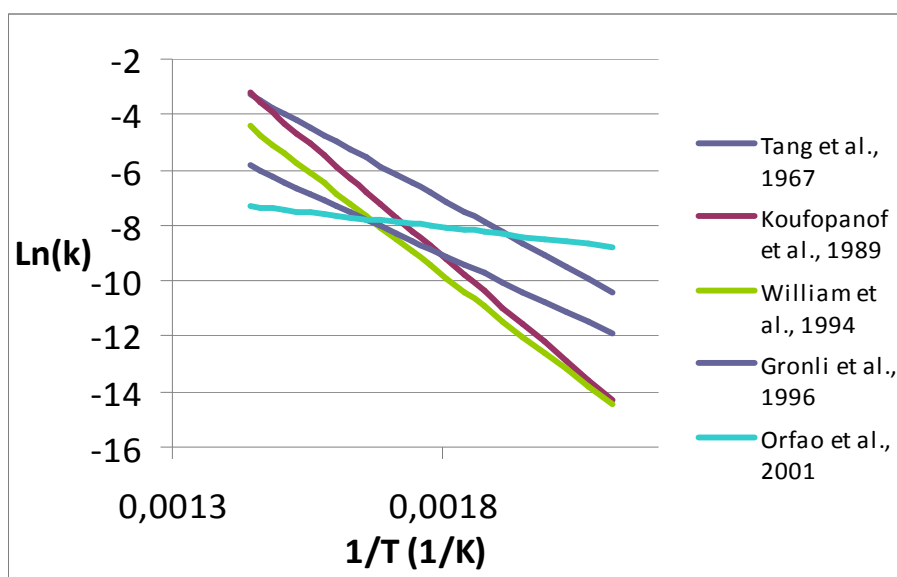


Figure 50 : Ln(k) en fonction de 1/T pour la dégradation thermique de la lignine entre 200 et 450°C.

2.6.6 Additivité de la perte de masse

Comme il a été expliqué précédemment, les éléments qui composent la biomasse lignocellulosique sont principalement la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, avec une certaine teneur en composés extractibles et minéraux. Par conséquent, la dégradation thermique du bois pourrait être considérée comme la résultante de la dégradation thermique des trois composés majeurs qui le constituent.

Frassoldati et al, 2006 ont testé la capacité à prédire la perte de masse pendant la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique à partir de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. La Figure 51 représente la perte de masse expérimentale en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de 2 K/min (figure du haut) et de 5 K/min (figure du bas). Les courbes de pertes de masse de la cellulose, de l'hémicellulose (xylane) et de la lignine sont calculées d'après les modèles présentés dans la Figure 46 pour la pyrolyse de la cellulose, la Figure 49 pour la pyrolyse de la lignine et dans le Tableau 18 pour la pyrolyse du xylane. Les pourcentages en cellulose, hémicellulose et lignine des échantillons sont présentés au Tableau 23.

Tableau 23 : Teneur en hémicellulose, cellulose et lignine (Frassoldati et al, 2006)

	Cellulose (%pds)	Hémicellulose (%pds)	LIG-C (%pds)	LIG-H (%pds)	LIG-O (%pds)
Coquille d'amande (a)	31,1	38	25,029	3,09	2,781
Pin (c)	45	28	21,06	2,97	2,97

La Figure 51 montre que, dans cette plage de température et en conditions dynamiques, la perte de masse de la biomasse lignocellulosique peut être simulée par la somme des pertes de masse de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine (en respectant les pourcentages massiques). Les interactions qui existent entre les trois constituants ne semblent pas être notables dans le cas de la pyrolyse et avec ce choix d'éléments constitutifs.

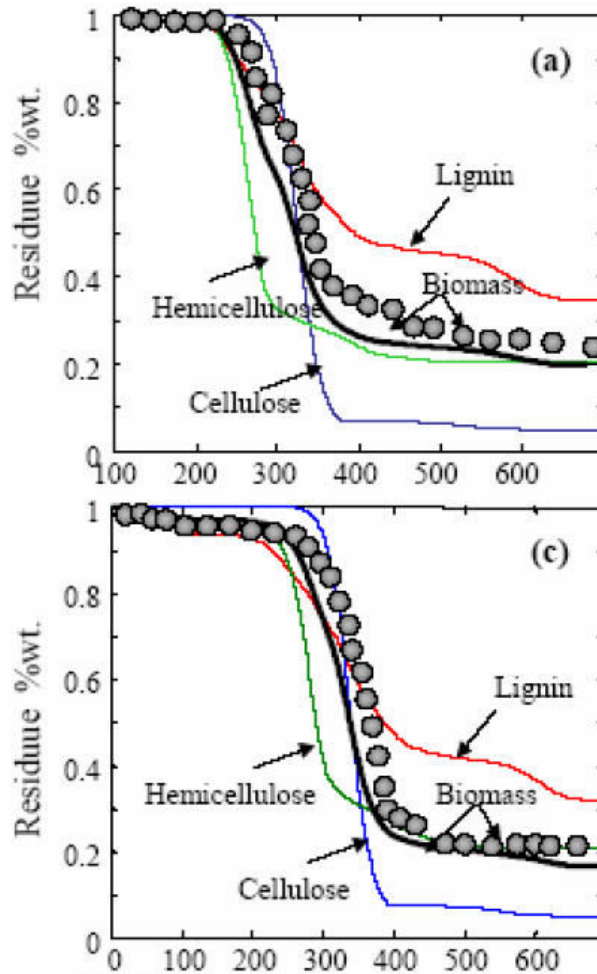


Figure 51 : Perte de masse expérimentale de deux types de biomasse (rond gris) en fonction de la température (°C). Perte de masse en hémicellulose, cellulose et lignine (calcul d'après les modèles de la Figure 49 pour la lignine, la Figure 46 pour la cellulose et le Tableau 17 pour le xylane). Perte de masse des deux types de biomasse calculés en additionnant la perte de masse de chaque constituant du bois (en tenant compte des pourcentages, traits noirs pleins) (Frassoldati et al, 2006).

2.6.7 Enthalpies de réaction

La description complète des mécanismes cinétiques passe aussi par une connaissance des enthalpies de réaction, qui est essentielle pour le contrôle thermique des réacteurs industriels. Il existe cependant très peu de données expérimentales concernant les énergies de réaction associées à la dégradation thermique de la biomasse.

D'après Yang et al, 2007 et Chen et al, 2011, la dégradation thermique de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine est endothermique en dessous de 200°C. Les 52, 53 et 54 montrent des mesures d'écart de température lors de la torréfaction du xylane, de la cellulose et de la lignine pour trois températures différentes (230, 260 et 290°C) pendant une heure, suivi d'une étape de pyrolyse jusqu'à 700°C, avec une vitesse de chauffage de 20 K/min (Chen et al, 2011). Pendant la torréfaction des trois composés, on observe qu'il y a un faible dégagement de chaleur qui témoigne de la présence de réactions exothermiques (bien que le flux global reste endothermique, un pic d'énergie est observé correspondant au plateau de torréfaction de 1 heure). L'origine de cette exothermicité n'a pas été démontrée dans la littérature mais pourrait être associée à la libération de composés gazeux partiellement

oxygénés. L'interaction entre les molécules oxygénées et la phase solide réactive pourrait partiellement expliquer l'existence des phénomènes exothermiques.

Le pic de flux de chaleur que produit ensuite la phase de pyrolyse a lieu à des températures différentes pour chaque composé. Pour le xylane le pic caractéristique de flux de chaleur dans la phase de pyrolyse est aux alentours de 300°C, pour la cellulose ce pic débute un peu avant 400°C et pour la lignine il débute un peu après 400°C. Ces pics montrent que, mise à part la lignine qui génère un flux de chaleur positif vers 400°C, la pyrolyse est globalement endothermique.

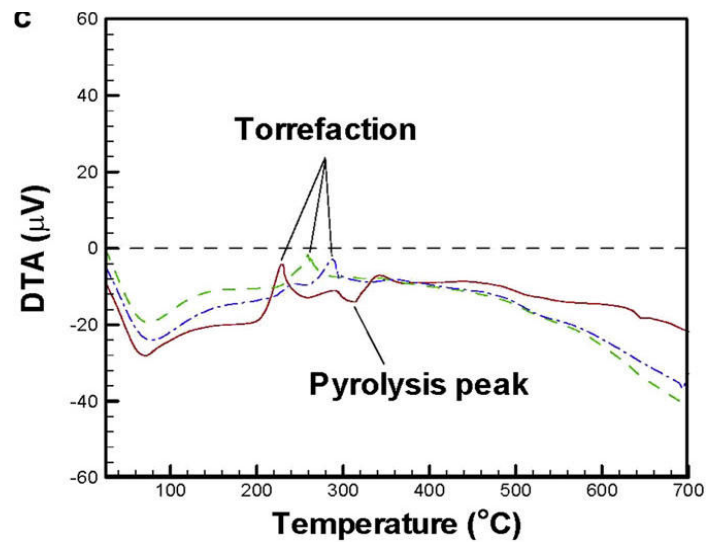


Figure 52 : Mesure du flux de chaleur de la torréfaction du xylane pendant une heure suivi d'une pyrolyse. 230°C (marron), 260°C (vert) 290°C (bleu) (Chen et al, 2011).

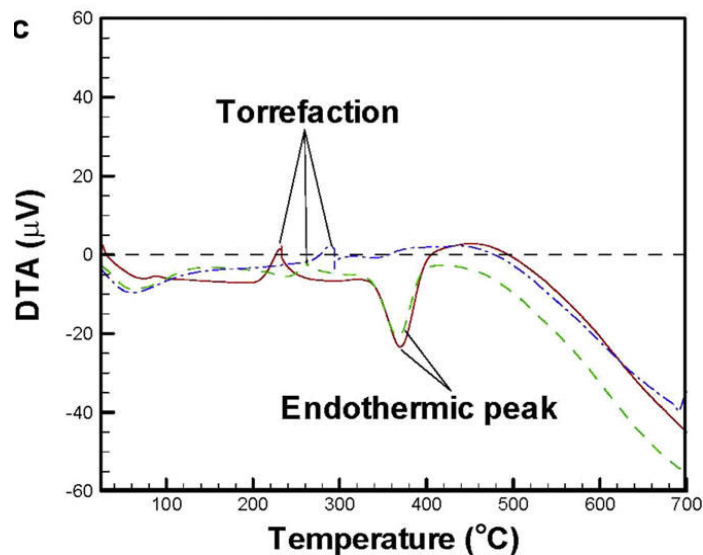


Figure 53: Mesure du flux de chaleur de la torréfaction de la cellulose pendant une heure suivi d'une pyrolyse. 230°C (marron), 260°C (vert) 290°C (bleu) (Chen et al, 2011).

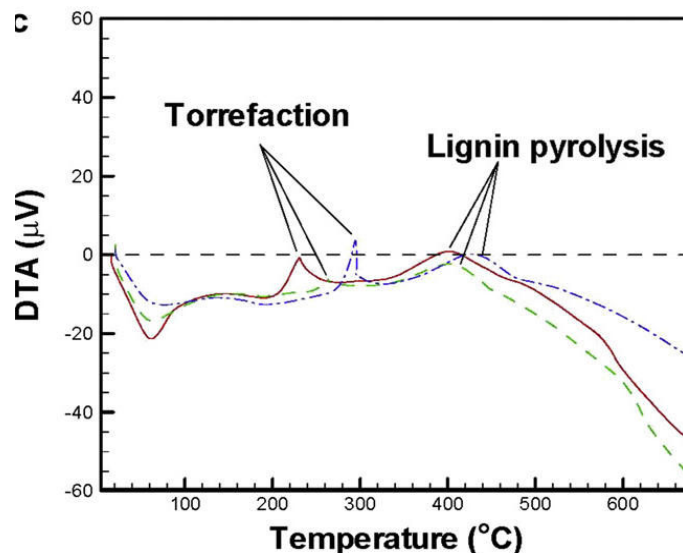


Figure 54 : Mesure du flux de chaleur de la torréfaction de la lignine pendant une heure suivi d'une pyrolyse. 230°C (marron), 260°C (vert) 290°C (bleu) (Chen et al, 2011).

2.6.8 Résumé

Afin de décrire la cinétique de dégradation du bois, les modèles cinétiques multi réactionnels semblent être les plus adaptés. La méthode MEAD apparaît aussi comme une voie intéressante ; il pourrait également être envisagé d'utiliser cette méthode dans le cas de la cellulose, du xylane et de la lignine. Certains auteurs ont montrés que la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique peut être modélisée par la somme de la perte de masse en cellulose, hémicellulose et en lignine d'après les modèles décrits par Ranzi et al, 2008. Dans le cas du xylane et du glucomannane, un schéma de type multi réactionnel semble être privilégié puisqu'ils permettent de reproduire les courbes expérimentales de vitesse de perte de masse. L'hypothèse de la dégradation de la lignine suivant une réaction irréversible d'ordre 1 est celle qui est majoritairement proposée par les auteurs.

Concernant les flux thermiques, bien que des mesures d'enthalpies de réaction ne soient pas disponibles dans la littérature, il semblerait que la torréfaction de la cellulose, du xylane et de la lignine se caractérise par un pic exothermique ; la pyrolyse de la cellulose et du xylane est endothermique alors que la pyrolyse de la lignine semble mettre en jeu des réactions exothermiques.

2.7 Transferts de chaleur et de matière au sein de la biomasse lignocellulosique

Les modèles de cinétique de dégradation présentés dans les paragraphes antérieurs sont basés sur une hypothèse de température homogène dans le solide. Les résultats expérimentaux sont ainsi obtenus sur de la matière finement broyée, avec des particules suffisamment petites pour que les effets de transfert soient négligeables (la température appliquée est bien celle qui règne au sein de l'échantillon) et de manière à ce que toutes les réactions soient contrôlées uniquement par la cinétique chimique. On parlera le long de cette thèse des résultats sur des "micro-particules".

Cependant, dans les applications réelles de pré-traitement de la biomasse, la matière n'est pas finement broyée, mais elle se présente en général en forme de plaquettes ("wood chips") de taille variable, de l'ordre de 3 x 5 x 0.5 cm (on dira "macro-particules"). Dans cette situation, les phénomènes de transfert de masse et de chaleur ne sont plus négligeables, mais il faut tenir compte de la distribution de température ainsi que de la diffusion de la vapeur d'eau à l'intérieur du solide. La Figure 55 montre une simulation de la distribution de la température au sein d'une particule de bois d'une épaisseur de 5 mm qui est soumise à une température de 627°C. Ces résultats montrent une hétérogénéité importante dans le traitement thermique de la particule. En effet, la surface est dégradée pendant 125 s à 900 K (627°C), alors que le cœur de la particule n'atteint que 617 K (344°C) (Di Blasi 2008). Le degré de torréfaction du bois dépendant de la température et du temps de résidence (Repellin et al, 2010), des différences de traitement entre la surface et le cœur de la particule peuvent exister.

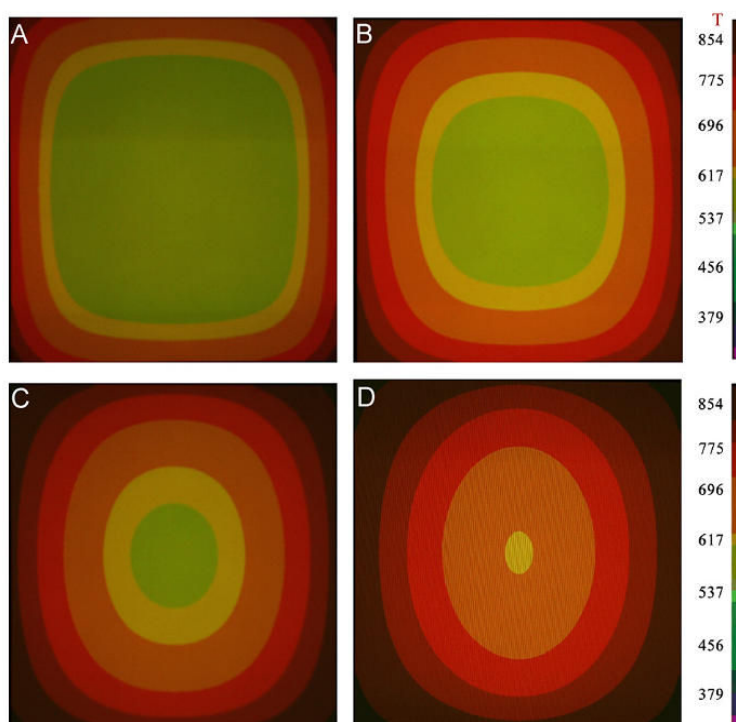


Figure 55 : Simulation du transfert de chaleur dans une particule de bois de 5 mm d'épaisseur soumise à une température de 900 K. A (au bout de 31s), B (63s), C (93s) et D (125s),, (Di Blasi 2008) .

Cet d'inhomogénéité du traitement thermique peut apparaître également à l'échelle d'un lit de particules, comme montré par Mesa-Perez et al, 2005, durant la pyrolyse de la bagasse du sucre de canne en lit fixe, avec des particules dont la granulométrie est comprise entre 0.55 et 1.25 mm de diamètre. Les résistances thermiques chauffent directement la partie inférieure du lit et la chaleur se propage par conduction au sein du lit (il n'y a pas de circulation de gaz). La Figure 56 montre l'évolution de la température en fonction de la hauteur du lit. Il apparaît que la partie inférieure est la zone du lit qui subit la température la plus importante. Cette étude démontre que des fortes hétérogénéités peuvent apparaître, puisqu'un écart de température de plus de 200°C est observée sur un lit d'une hauteur de seulement douze centimètres.

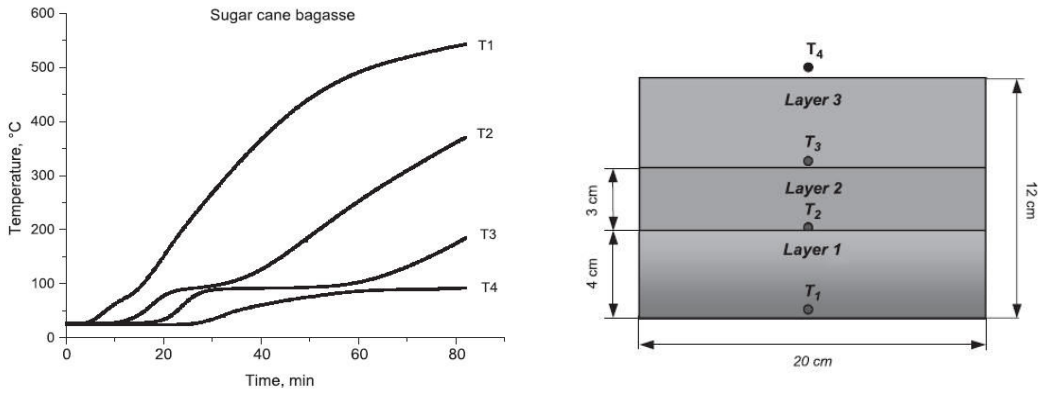


Figure 56 : Profil de température en fonction du temps d'un lit fixe de bagasse de sucre de cane Mesa-Mesa-Perez et al, 2005.

2.7.1 Transfert de masse et de chaleur dû aux réactions exothermiques

Rémond et al, 2010 ont étudié expérimentalement et numériquement les effets de transfert de chaleur et de masse au sein d'une plaque de bois pendant la torréfaction. La Figure 57 représente l'évolution de la température pour trois points de contrôle dans d'une planche de hêtre d'une longueur de 40 cm et de 4 cm d'épaisseur. Le point 2 est à la surface de la planche, alors que les points 1 et 3 sont situés respectivement au bord de la planche et 4 cm avant le bout de la planche. En cohérence avec la Figure 55, avant le plateau à 250°C, la température en 2 est supérieure aux températures en 1 et 3. Une fois le plateau à 250°C atteint, les températures en 1 et 3 deviennent supérieures à la température en 2, et même supérieures à la température de consigne de 250°C. Cette élévation de température s'accompagne d'une élévation de la pression à l'intérieur de la plaque (P1), résultante de l'accumulation des produits volatils à l'intérieur de la matrice poreuse. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Chen et al, 2011 (section 2.6.7) qui montre qu'entre 200°C et 300°C la dégradation thermique de l'hémicellulose et de la lignine peuvent être exothermiques.

Cette étude a été poursuivie par Turner et al, 2010, qui ont imposé dans un modèle de transfert en milieux poreux une cinétique de dégradation avec des valeurs d'enthalpie de réaction trouvées dans la littérature pour la cellulose et les lignines, puis fait varier l'enthalpie de réaction de l'hémicellulose, afin d'observer l'effet de cette variation sur l'évolution de la température dans une macro particule. Les Figure 58 et 59 représentent l'évolution de la température et de la pression dans le bois en fonction du temps pour différentes valeurs d'enthalpie de réaction de l'hémicellulose (prédictions du modèle).

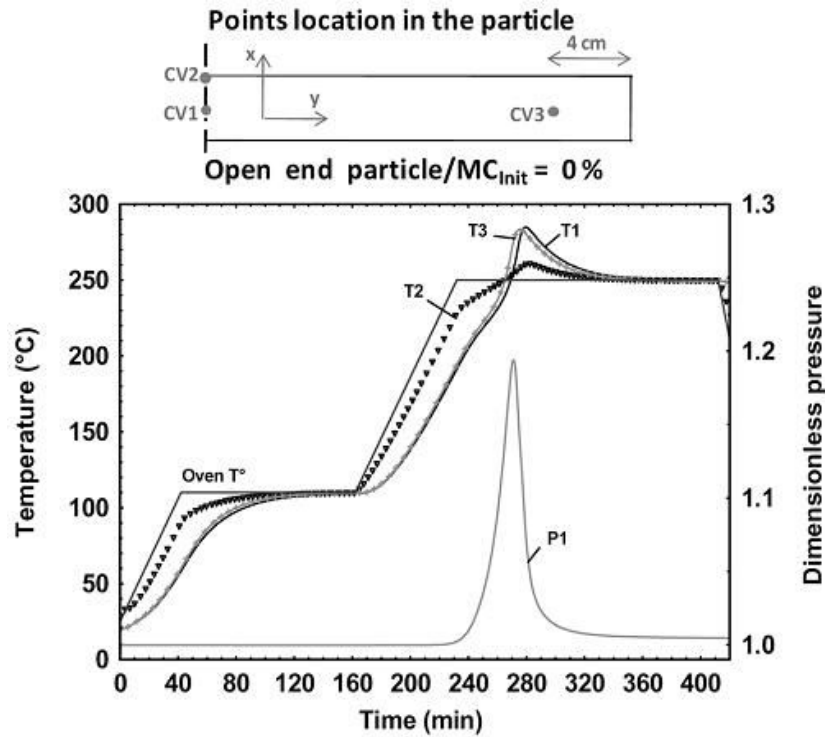


Figure 57 : Évolution de la température sur trois points dans une planche de hêtre. Évolution de la pression partielle au point 1 (Rémond et al, 2010).

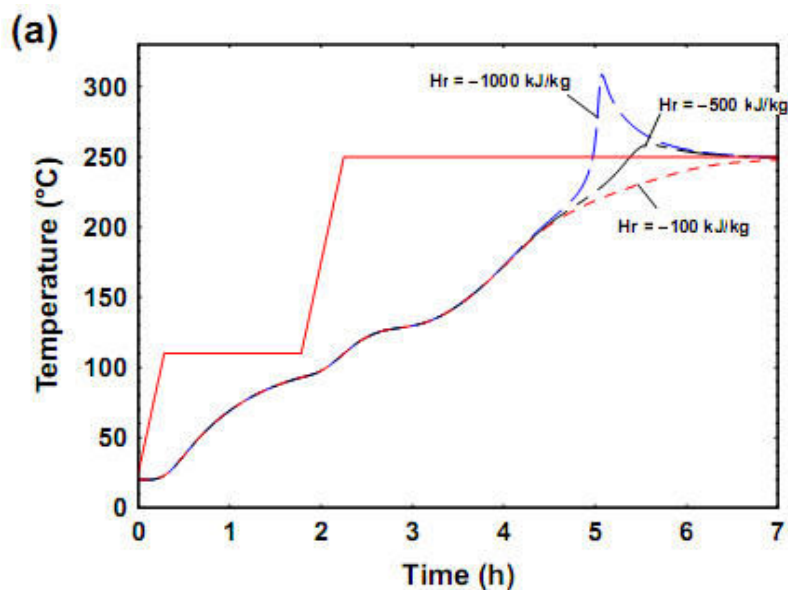


Figure 58 : Prédiction de l'évolution de la température au sein d'une planche de hêtre pour trois valeurs de l'enthalpie de réaction de l'hémicellulose (Turner et al, 2010).

L'évolution de la pression à l'intérieur du bois sur la Figure 59 montre la présence de 2 pics. Le premier pic est dû à l'évaporation de l'eau (15% d'humidité initiale), ce pic n'apparaît pas sur la Figure 57 car le bois utilisé était sec. Le deuxième pic correspond à la libération des produits de torréfaction, qui migrent dans la matrice poreuse (la vitesse à laquelle ces produits vont quitter le solide dépendra entre autres de la taille et de la perméabilité de la "macro-

particule"). Les pics de température et de pression sont d'autant plus importants que l'enthalpie de réaction de l'hémicellulose est exothermique.

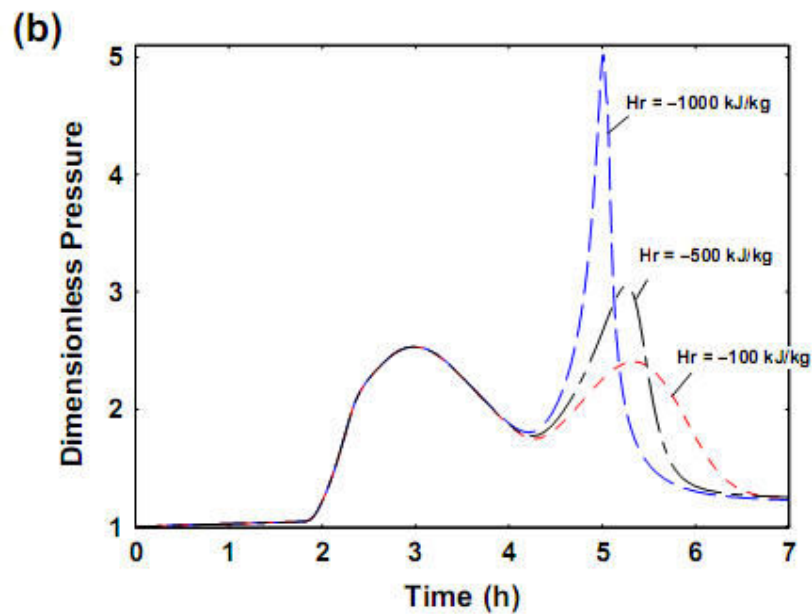


Figure 59 : Prédiction de l'évolution de la pression dans le bois en de l'évolution de l'enthalpie de réaction de l'hémicellulose (Turner et al, 2010).

2.8 Traitement thermique à l'échelle du pilote. Mise en évidence des réactions exothermiques

Oligher et al. (2013) ont déterminé les enthalpies de réaction en réalisant un bilan thermique sur un réacteur à vis pendant la torréfaction du hêtre.

$$\dot{Q}_{\text{réacteur}} = \dot{Q}_{\text{entrée}} - \dot{Q}_{\text{sortie}} - \dot{Q}_{\text{perte}}$$

Équation 27

avec

$$\dot{Q}_{\text{Réacteur}} = \Delta H_R + \%_{\text{Humidité}} m_{\text{initial}} (C_{p,\text{eau}} \Delta T + \Delta H_V) + (100 - \%_{\text{Humidité}}) C_{p,\text{hêtre}} m_{\text{initial}} \Delta T$$

Équation 28

Où ΔH_R est l'enthalpie de réaction de torréfaction du hêtre en Joule, ΔH_V est la chaleur latente de vaporisation de l'eau contenue dans la biomasse. La Figure 60 représente les valeurs d'enthalpies calculées par cette approche sur ce type de réacteur, il apparaît que plus le traitement thermique est sévère (ce qui se traduit par une augmentation de la perte de masse) plus les réactions de torréfaction sont exothermiques. Même si cette approche est globale, elle permet de démontrer l'existence des réactions exothermiques durant le traitement thermique de la biomasse à l'échelle du réacteur.

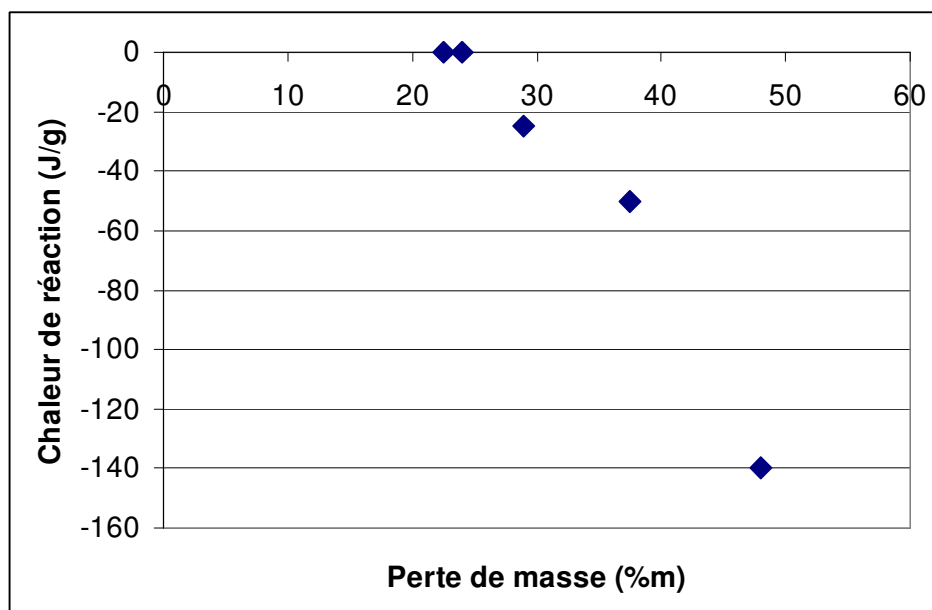


Figure 60 : Enthalpie de réaction de torréfaction du hêtre (J/g) en fonction de la perte de masse (%m) Oligher et al, 2013.

Suite à cette revue bibliographique, il apparaît qu'il existe très peu de données concernant l'exothermicité des réactions de torréfaction, et que des efforts sont encore nécessaires pour comprendre les causes et les conséquences de ce dégagement de chaleur.

2.9 CONCLUSION

La torréfaction permet de dégrader partiellement la structure fibreuse du bois, permettant ainsi une fragilisation qui a pour conséquence de diminuer le coût de broyage ainsi que l'obtention d'une poudre plus facilement fluidisable. En effet, entre 200°C et 300°C, l'hémicellulose, qui relie les microfibrilles, est le composé qui se dégrade le plus, facilitant ainsi l'opération de broyage. D'autre part, l'augmentation du caractère hydrophobe et le gain de stabilité après torréfaction de la biomasse lignocellulosique permet d'améliorer les conditions de stockage. Finalement, la densification énergétique (augmentation du PCI), fait diminuer les coûts de transport à grande échelle.

La biomasse lignocellulosique ainsi que ses constituants (cellulose, hémicellulose et lignine) génèrent trois phases lors de la torréfaction : une phase solide, une phase condensable et une phase non condensable. Les méthodes analytiques ont permis d'identifier les composés émis pendant la pyrolyse de la cellulose, du xylane, du glucommanane et de la lignine. Dans le domaine de température de la torréfaction, la lignine est le composé qui a la plus faible perte de masse ; l'hémicellulose est le constituant de la biomasse lignocellulosique le plus réactif entre 200 et 300°C. La réactivité de la cellulose entre 200 et 300°C dépend fortement de la cristallinité de l'échantillon, généralement il est observé qu'aux alentours de 270°C le changement de la phase cristalline vers la phase amorphe augmente fortement la réactivité de la cellulose.

Certains modèles cinétiques globaux ont été proposés pour la dégradation thermique du bois et de ses constituants, en particulier pour la pyrolyse du xylane et de la cellulose. Le mécanisme de dégradation thermique de la lignine reste encore mal connu, et le glucommane a fait l'objet de très peu d'études détaillées. Dans le cas du bois et du xylane, les modèles en cascades sont préférés, alors que pour la cellulose et la lignine un modèle à une étape semble donner des résultats satisfaisants.

Cependant, la plupart de ces modèles cinétiques ont été établis pour des études de pyrolyse, dans des gammes de température beaucoup plus larges (environ 300 – 700°C). Il existe en plus une très large disparité des données, avec une variabilité assez importante dans le choix des constantes cinétiques (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel d'après la loi d'Arrhenius). Par conséquent, des efforts de recherche sont nécessaires afin de trouver un mécanisme cinétique qui décrive correctement la perte de masse de la biomasse lignocellulosique lors qu'elle est soumise à des températures modérées, entre 200 et 300°C.

Bien que globalement endothermique, la torréfaction du xylane et de la lignine présente certains pics d'exothermicité. Des réactions exothermiques peuvent thermo activer d'autres réactions exothermiques, ce qui peut entraîner un dépassement local de la température de consigne et générer une hétérogénéité du traitement, voir un emballement thermique des réactions. Ce phénomène d'emballement observé pour des températures de torréfaction élevées (à partir de 280°C) a été très peu étudié. Une connaissance plus approfondie des enthalpies de réaction pourrait permettre de comprendre ce phénomène, qui est lui très lié aux effets des transferts de chaleur et de masse dans la matrice poreuse des "macro-particules".

3. Modélisation cinétique globale de la torréfaction de la biomasse lignocellulosique et de ses composantes à l'échelle de la microparticule

3.1 Introduction

Comme précisé dans le chapitre 1, le but de cette thèse est de montrer l'importance de pouvoir prédire l'élévation de température que génèrent les réactions exothermiques de torréfaction de la biomasse lignocellulosique pour son application à l'échelle industrielle. Mais pour cela encore faut il démontrer l'existence de telles réactions à l'échelle du laboratoire et de quantifier l'énergie émise par de telles réactions.

La première étape est la constitution d'une base de données expérimentale dans les conditions de torréfaction sur laquelle tester les modèles. Le dispositif et le protocole expérimental sont décrits et les résultats de mesure de perte masse et de flux de chaleur sont présentés pour les constituants lignocellulosique du bois et pour divers essences de bois

Dans le chapitre de l'état de l'art, nous avons vu qu'il n'existe aucun mécanisme réactionnel détaillé pour décrire les modifications que génère la torréfaction de la biomasse lignocellulosique ou bien de ses composants. C'est pourquoi de nombreuses études sont consacrées à l'utilisation de modèles cinétiques globaux ou à la mise en place de corrélations afin de représenter les mesures (perte de masse, porosité, PCI/PCS, analyse élémentaire,...).

Les différents types de modèles cinétiques globaux identifiés sont testés afin de déterminer lequel est le plus adapté pour rendre compte de nos essais. Une première approche est l'hypothèse d'additivité, la perte de masse de la biomasse lignocellulosique est supposée être la résultante de la perte de masse de ses principaux constituants. La prédiction de la perte de masse par cette approche n'étant pas satisfaisante, les modèles en cascade classiques ont été testés ainsi que la Méthode des Énergies d'Activation Distribuées (MEAD) qui s'est révélée plus extrapolable et à été retenue pour la suite des travaux.

Enfin, les enthalpies de réaction ont été évaluées sur la base du modèle de perte de masse pour simuler les flux de chaleur associés aux pertes de masses .

3.2 Dispositif expérimental et méthode

Le dispositif expérimental utilisé est une thermobalance de la marque SETARAM (Sensys Evo 3D) qui permet de mesurer simultanément la perte de masse ainsi que le flux de chaleur émis/absorbé par l'échantillon (Figure 61).

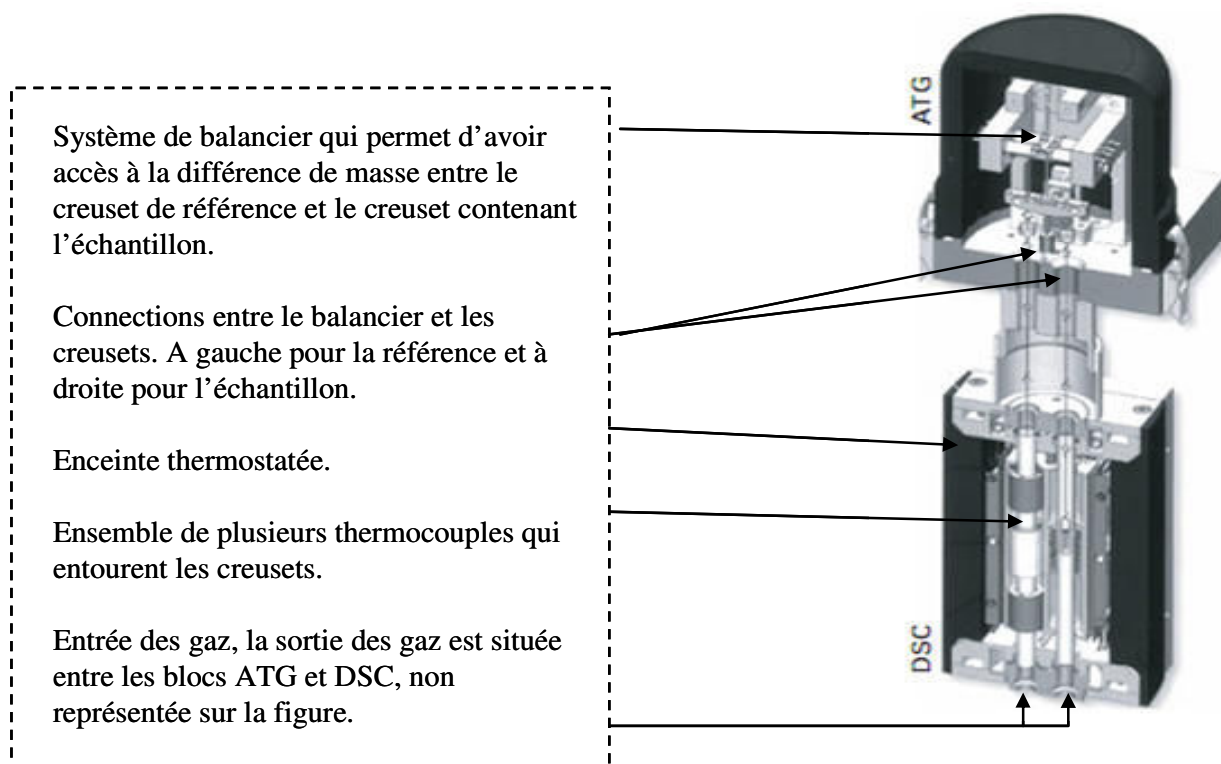


Figure 61 : Schéma de principe d'une ATG-DSC Sensys Evo 3D (documentation technique Setaram).

La thermobalance est composée de deux chambres, une pour le creuset de référence et l'autre pour le creuset qui contient l'échantillon. Les deux creusets sont entourés de plusieurs thermocouples dans un montage différentiel. Avec ce système, la précision sur la mesure de la perte de masse est de $10 \mu\text{g}$ pour des essais avec des temps de résidence de dix heures, et la résolution sur la mesure du flux de chaleur est de $0.1 \mu\text{W}$. La masse de nos échantillons étant d'une dizaine de mg, l'erreur sur la mesure de la masse est d'environ 0,%. Concernant la mesure du flux de chaleur, il a été constaté que dans certains essais, après un temps de résidence long où aucune perte de masse n'était visible, la ligne de base n'était pas alignée au zéro (écart de l'ordre de 0, mW). Ce phénomène peut être dû au léger déplacement de la nacelle pendant la perte de masse de l'échantillon. Cet écart de 0, mW sur la mesure du flux de chaleur entraîne une erreur relative comprise entre 1 et 2% pour les valeurs maximales. La résolution peut être considérée satisfaisante.

En règle générale, un creuset d'ATG est soumis à un débit de gaz qui génère une poussée d'Archimède ainsi que des forces de frottement. Pour cette raison, des essais, à blanc, sans charge, sont généralement réalisés afin de soustraire ces forces à la mesure réalisée. Dans l'ATG-DSC utilisée pour ce travail, comme la vitesse du gaz est la même dans les deux chambres, les forces imposées par la circulation du gaz peuvent être considérées identiques dans les deux creusets. Il n'est donc pas nécessaire, a priori, de réaliser des blancs. Toutefois pour la mesure du flux de chaleur, des phénomènes transitoires apparaissent au début et à la fin des périodes de chauffage ; cela se traduit par un pic exothermique au début du chauffage et un pic endothermique à la fin du chauffage comme montré à la Figure 62. Pour une bonne mesure du flux de chaleur, la réalisation d'un blanc est donc nécessaire. Les blancs sont par la suite soustraits aux signaux enregistrés avec les échantillons. La figure du dessous montre la superposition de deux blancs qui prouve la répétabilité des phénomènes transitoires.

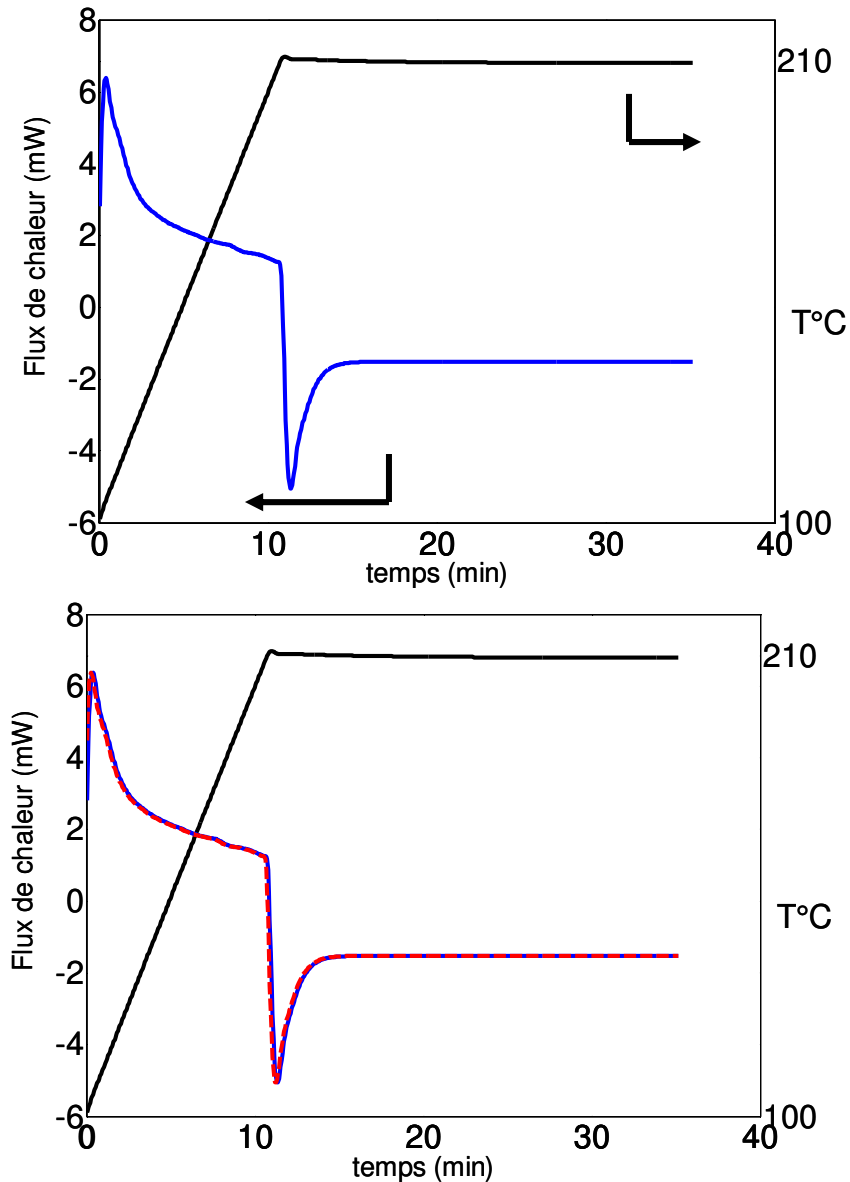


Figure 62 : Phénomènes transitoires au début et à la fin de la montée en température avec une vitesse de chauffage de 20 K/min.

Des essais en conditions quasi isothermes ont été choisis car, d'une part ils permettent de découpler les effets de la température et du temps de séjour, et d'autre part, l'étape de torréfaction à l'échelle industrielle est généralement réalisée à température constante (van der Stelt et al, 2011). Le débit d'azote appliqué est de 15 mL/min, sauf pour la phase de purge où le débit est plus élevé (il est nécessaire, en début d'essai, de purger l'enceinte pour chasser tout l'oxygène initialement présent).

Dans un premier temps des essais ont été réalisés sur les quatre composants de la biomasse lignocellulosique (la cellulose, le xylane, le glucomannane et la lignine). Trois essais quasi isothermes à trois températures différentes ont été réalisés pour chaque échantillon. La Figure 63 représente l'historique de la température de consigne pour les trois types d'essais. Tout d'abord il y a une phase de purge à 20°C (température ambiante), avec un débit de diazote de 200 mL/min pendant 20 minutes, puis l'échantillon est séché à 100°C pendant deux heures (jusqu'à l'observation d'un plateau du signal de la perte de masse qui indique que la totalité

de l'eau est éliminée). La température est ensuite augmentée à partir de 100°C jusqu'à la température de consigne avec une vitesse de chauffage de 20 K/min puis maintenue sur un palier de dix heures (parfois vingt heures).

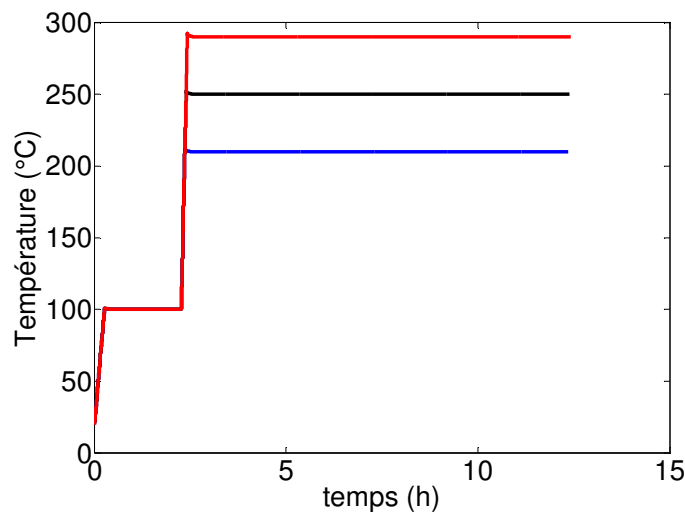


Figure 63 : Programme de température pour la mesure de perte de masse en fonction du temps.

Les échantillons utilisés sont les suivants :

- Cellulose cristalline, Sigma-Aldrich.
- Xylane de bois de bouleau, Sigma-Aldrich.
- Glucomannane extrait de la farine de konjac, Kalys.
- Lignine de feuillu, Green-Value.
- Essence de robinier, *Robinia pseudoacacia L.* (feuillu).
- Essence d'épicéa, *Picea abies* (résineux).
- Essence d'eucalyptus, *E. grandis* (arbre exotique).

Les essences de robinier, d'eucalyptus et d'épicéa ont été choisies car elles sont représentatives des trois grands types de bois : respectivement, les feuillus tempérés, les feuillus tropicaux et les résineux. La Figure 64 montre un exemple de résultat de perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température et du temps pour le xylane. La phase de séchage est présentée, on considère l'échantillon sec une fois que la masse est stabilisée. Pour le flux de chaleur, le signal endothermique au début correspond à la capacité thermique massique de l'échantillon et de l'eau que contient l'échantillon et aussi de la chaleur latente de vaporisation de l'eau. Pendant la période de séchage on constate que le flux de chaleur est stable en même temps que le signal de la balance est stabilisé, l'augmentation de la masse après le séchage correspond à la tare. Dans la suite du rapport la phase de séchage ne sera plus présentée.

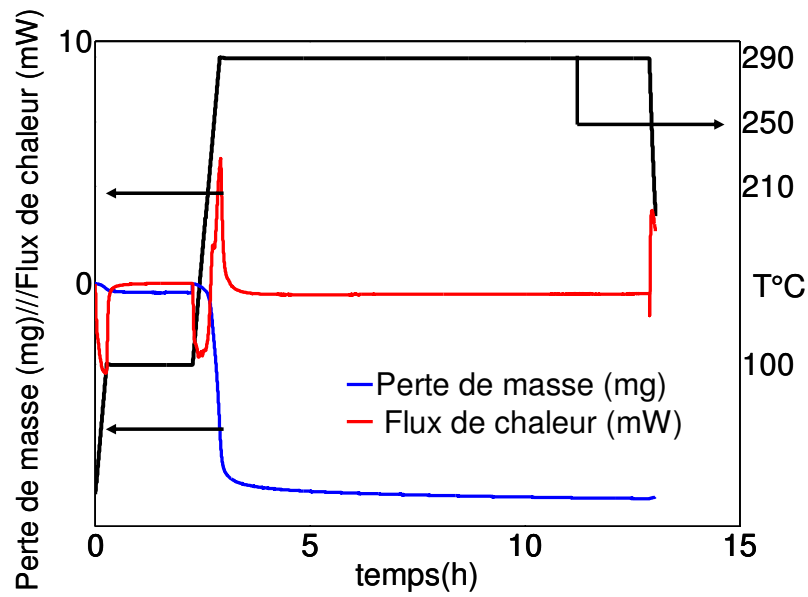


Figure 64 : Exemple de résultat pour le xylane.

3.3 Résultats expérimentaux

3.3.1 Mesures de la perte de masse

3.3.1.1 Constituants de la biomasse lignocellulosique

La Figure 65 représente la perte de masse anhydre en fonction du temps de la cellulose, du xylane, du glucomannane et de la lignine pendant la phase de montée en température de 20 K/min et le palier isotherme à trois températures différentes (210°C, 250°C et 290°C).

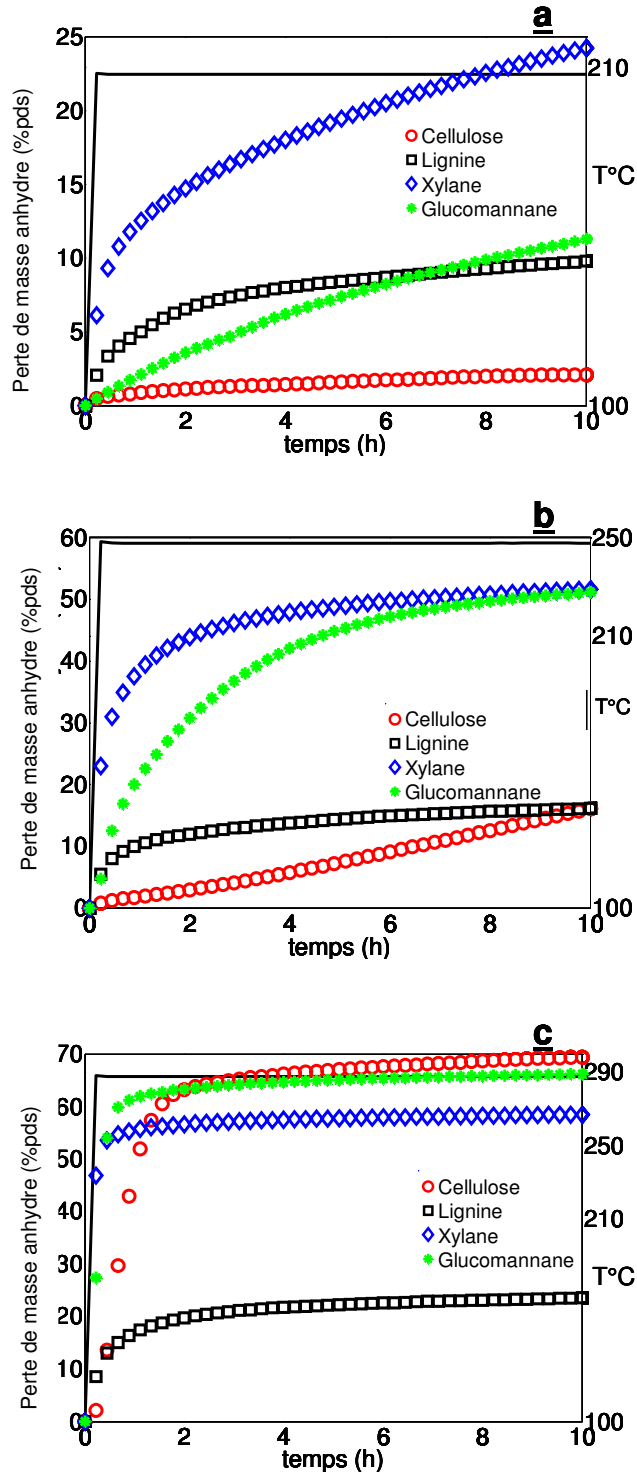


Figure 65 : Mesure de la perte de masse anhydre (%m) en fonction du temps (h) de la cellulose, de la lignine, du xylane, et du glucomannane pour les trois niveaux de température (210, 250 et 290°C).

A 210°C, le xylane est le composé qui a la plus grande perte de masse anhydre atteignant 24% (pds) après dix heures de traitement. A cette température, il existe une grande différence de réactivité entre le xylane et le glucomannane dont la perte de masse anhydre après dix heures de traitement n'est que de 10% (pds). A 250°C, cette différence de réactivité, qui existe toujours pour des temps courts (< 4 heures), se réduit avec le temps, et au bout de dix heures les pertes de masse sont identiques. Finalement, à 290°C, le glucomannane a un degré de

conversion bien supérieur à celui du xylane (~65% et ~55% respectivement). Ainsi la différence de réactivité observée dans la littérature entre les essences de résineux et de feuillus (Prins et al, 2006) peut être en grand partie expliquée par la différence de composition des hémicellulose entre les deux types d'essences (riche en xylane pour les feuillus et riche en glucomannane pour les résineux).

En accord avec la littérature, la lignine est le composé qui a la plus faible perte de masse, n'atteignant que 23% (pds) après dix heures de traitement à 290°C. A 210°C, pendant les six premières heures, la lignine a une perte de masse anhydre supérieure à celle du glucomannane ; à 250°C la lignine et la cellulose ont une perte de masse similaire après dix heures de temps de résidence. Les faibles pertes de masses observées pour la lignine même à haute température, peuvent être expliquées par le fait que la structure de la lignine est plus complexe que celle des autres échantillons. En effet on sait que la lignine est un composé tridimensionnel constitué de monomères ayant une structure aromatique (2.2.3.1) alors que le glucomannane et le xylane sont des polymères dont la chaîne linéaire principale possède plusieurs ramifications (2.2.2.2).

Concernant la cellulose, il s'agit du composé le plus stable à 210°C et à 250°C avec un degré de conversion de seulement 2% et 15% respectivement après un temps de résidence de dix heures. En revanche à 290°C, c'est le composé qui a la plus grande perte de masse (~70%). Cette différence de réactivité observée pour la cellulose peut s'expliquer par la transition de la cellulose cristalline en cellulose amorphe (ou moins cristalline) qui a lieu entre 250°C et 270°C, la cellulose amorphe étant plus réactive que la cristalline.

On note que malgré des temps de résidence relativement longs, les réactions qui génèrent une perte de masse ne sont toujours pas terminées. Même à 290°C, où un palier semble être atteint pour tous les essais, une légère perte de masse est toujours observée. Ce qui justifie pourquoi il est nécessaire de déterminer les paramètres cinétiques de perte de masse sur des temps longs.

Le Tableau 24 résume les pertes de masse observées pendant la phase de montée en température lors des essais dont les résultats sont présentés dans la Figure 65 et la Figure 67 (en pourcentage par rapport à la perte de masse totale pendant tout le traitement). La perte de masse totale à la fin du traitement est indiquée entre parenthèses.

Tableau 24 : Pourcentage de masse perdue pendant la phase de montée en température.

Température (°C)	100 AWL(t=fin de la période de chauffe)/AWL(t=10h) (%) (AWL(t=10 h) (%pds))						
	Xylane	Glucomannane	Cellulose	Lignine	Épicéa	Robinier	Eucalyptus
210°C	5,4 (26,1)	0,8 (11,2)	≈0 (≈0)	4 (10,5)	1 (8)	0,8 (13,9)	1 (9,3)
250°C	11,6 (51)	1 (51)	2,5 (15,5)	11,8 (17,2)	2,7 (33)	2,7 (33,3)	3,3 (33,8)
290°C	34,7 (58,5)	3,6 (66,2)	0,7 (71,7)	13,6 (24,8)	3,9 (67,5)	6,1 (60,8)	6,5 (58,9)

La Figure 66 présente la vitesse de perte de masse des quatre échantillons constitutifs en fonction de la température et du temps pour environ la première heure de traitement. Quelle que soit la température de palier à atteindre, on remarque qu'après un temps de résidence d'environ une heure, la vitesse de perte de masse anhydre devient relativement faible ; en revanche pour la cellulose, la vitesse de perte de masse anhydre devient faible après un temps

de résidence de 150 min pour l'essai à 290°C. A haute température, la cellulose réagit plus longtemps que les autres composés, cette observation sera analysée dans le paragraphe suivant.

A 290°C, le xylane et la lignine ont la particularité de donner deux maxima de vitesse de perte de masse anhydre alors qu'à 210°C et 250°C un seul pic est observé. L'observation de deux valeurs maximales de vitesse de perte de masse anhydre a déjà été faite pour la pyrolyse du xylane (2.6.3.2). Les schémas cinétiques ont d'ailleurs été élaborés afin de pouvoir représenter cette caractéristique. En revanche, l'observation d'un double pic pour la vitesse de perte de masse de la lignine à 290°C était inattendue. Nous pensons que le second pic de vitesse de perte de masse est un artefact pendant l'essai. Ce qui est plus cohérent avec ce qui existe dans la littérature où les auteurs assimilent le mécanisme de dégradation thermique de la lignine à une réaction irréversible d'ordre 1 (2.6.5). Pour le glucomannane, la vitesse de perte de masse n'a qu'une valeur maximale tant que la température est inférieure à 300°C, au-delà, deux valeurs maximales de vitesse de perte de masse peut être observées. Dans nos conditions de températures, les résultats obtenus pour le glucomannane sont cohérents avec ce qui existe dans la littérature. En ce qui concerne la cellulose, une seule valeur maximale de vitesse de dégradation est observée, ce qui confirme la pertinence du modèle de Varhegyi à une seule étape. A 290°C, le pic de dégradation de la cellulose est plus étalé que ceux des autres échantillons, le fait que la cellulose ait une structure cristalline permet d'expliquer l'allure de la courbe de vitesse de perte de masse en fonction du temps. On sait qu'à haute température, entre 260 et 270°C, la cellulose devient amorphe sous l'effet de la chaleur et devient donc moins stable thermiquement. Ainsi la cinétique de perte de masse de la cellulose est gouvernée par la cinétique de transition entre la phase cristalline et la phase amorphe.

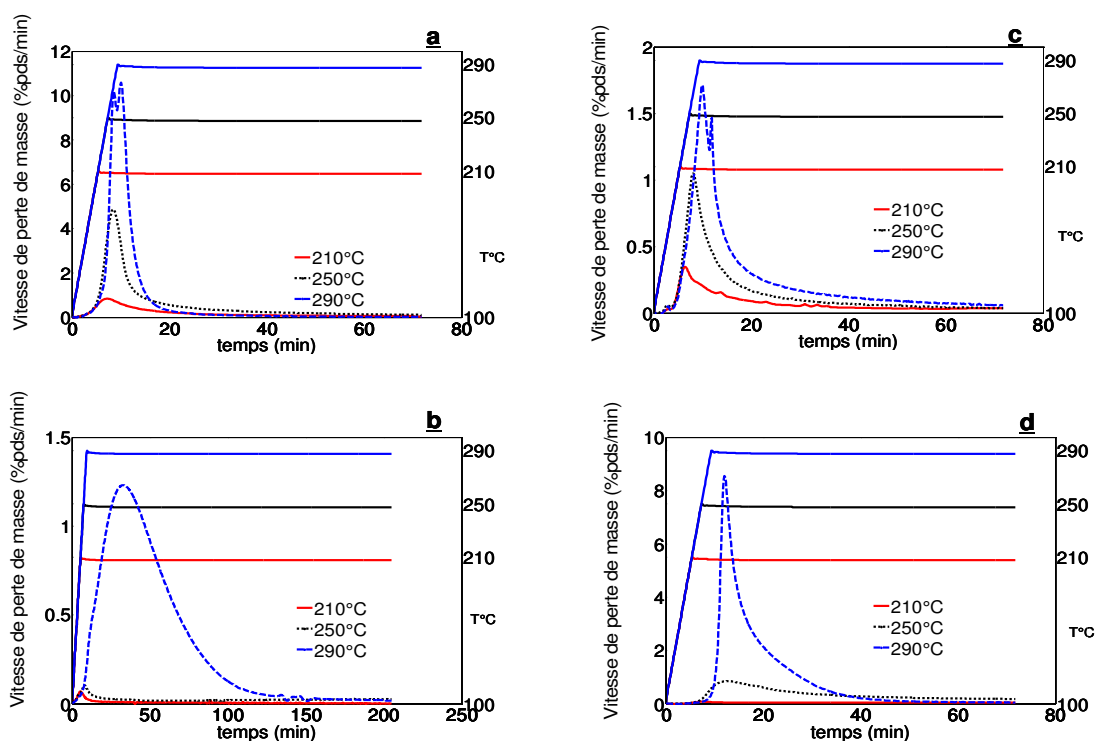


Figure 66 : mesures de vitesse de perte de masse (%pds/min) en fonction du temps (min) pendant la torréfaction du xylane (a), de la cellulose (b), de la lignine (c) et du glucomannane (d).

3.3.1.2 Mesure de perte de masse des essences de bois

La Figure 67 représente la perte de masse anhydre des essences de robinier, d'épicéa et d'eucalyptus en fonction du temps et de la température. A 210°C et à 250°C il est observé que le robinier a une perte de masse supérieure à l'essence d'épicéa, en accord avec les données de la littérature (2.6.1), où les feuillus sont plus réactifs que les résineux. En revanche à 290°C, après un temps de résidence d'environ cinq heures, l'épicéa a une perte de masse bien supérieure à celle du robinier. Dans la littérature, la différence de réactivité entre les essences de feuillus et de résineux est souvent justifiée par la différence de composition de l'hémicellulose, qui est plus riche en xylane pour les feuillus et plus riche en glucomannane pour les résineux. Ceci est tout à fait cohérent avec nos résultats. A 210°C le xylane est plus réactif que le glucomannane tout comme le robinier est plus réactif que l'épicéa. A 250°C le xylane montre initialement une perte de masse supérieure à celle du glucomannane puis après un certains temps de résidence les deux échantillons ont un degré de conversion identique tout comme le robinier a d'abord une perte de masse supérieure à celle de l'épicéa, puis après un certain temps de résidence les deux essences ont des pertes de masses similaires. A 290°C, le glucomannane a un degré de conversion finale supérieur à celui du xylane, tout comme l'épicéa a une perte de masse supérieure à celle du robinier. Bien entendu d'autres paramètres devraient être considérés pour expliquer de manière exhaustive la différence de réactivité entre les deux essences, mais il semble que la différence de composition de l'hémicellulose ait une influence notable.

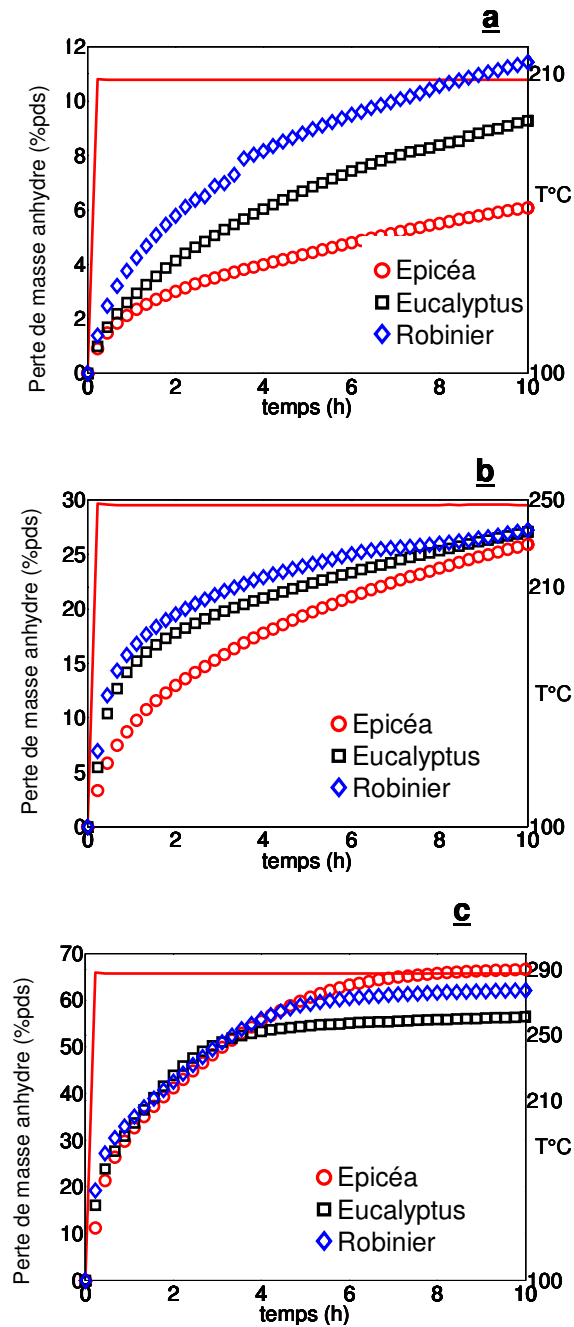


Figure 67 : Perte de masse (% pds) pendant la torréfaction des essences de bois en fonction du temps (h) pour les trois niveaux de température.

La Figure 68 représente la vitesse de perte de masse (%pds/min) en fonction du temps (dans les premiers moments du traitement) et pour les trois températures. Il est constaté que les vitesses de perte de masse des essences de bois ne présentent pas le double pic observé pour le le xylane à 290°C. Il y a deux raisons possibles pour expliquer cette absence :

- soit le double pic du xylane est 'masqué' par la vitesse de perte de masse de la cellulose qui, elle, présente un profil très étalé dans le temps.
- soit ce sont les interactions entre les polymères dans la biomasse qui modifient sa réactivité en comparaison au cas isolé.

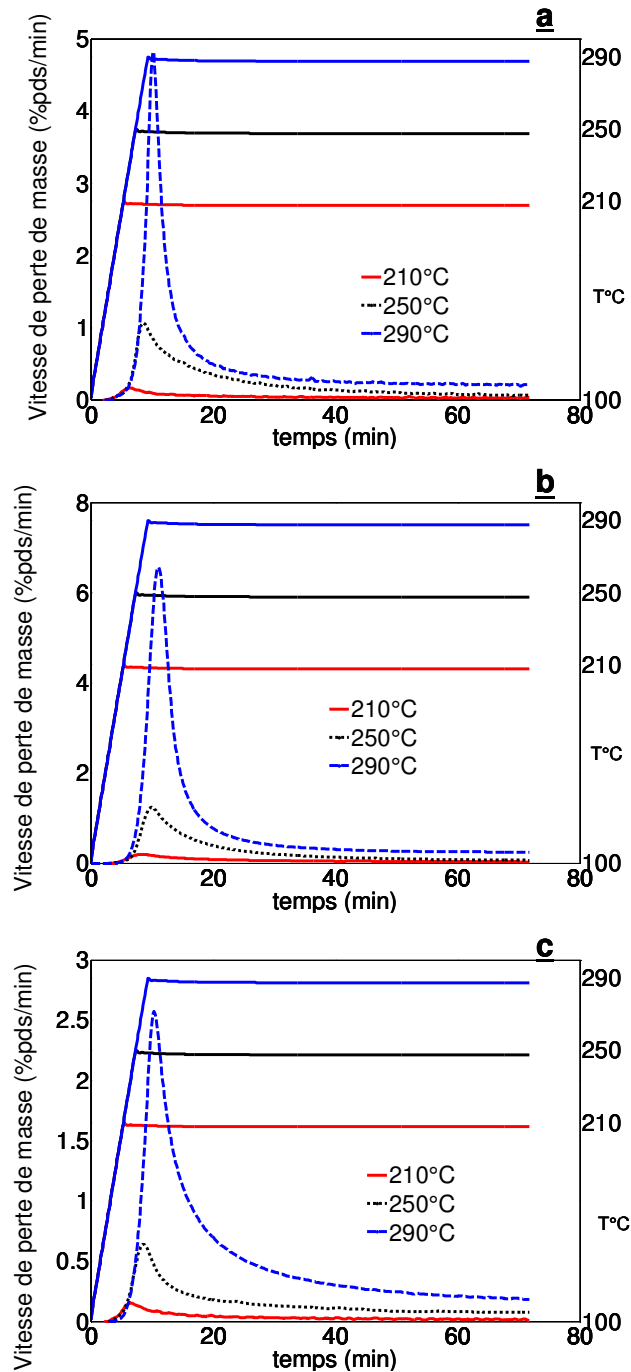


Figure 68 : Vitesse de perte de masse (%pds/min) en fonction du temps (min) et de la température (°C) pendant la torréfaction de l'eucalyptus (a), du robinier (b) et de l'épicéa (c).

3.3.1.3 Hypothèse d'additivité

L'hypothèse d'additivité consiste à supposer que la perte de masse de la biomasse lignocellulosique puisse être assimilée à la somme des pertes de masse de chacun de ces constituants indépendamment les uns des autres (cellulose, xylane, glucomannane et lignine), au prorata de leurs teneurs relatives dans la biomasse. Si elle est vérifiée, cette hypothèse permet une prédiction rapide de la perte de masse anhydre de n'importe quel type de biomasse lignocellulosique pendant la torréfaction en utilisant, comme seule information, l'analyse de la

teneur en cellulose, hémicellulose et lignine. Les données précédentes permettent de vérifier la validité de l'hypothèse d'additivité. L'hypothèse d'additivité revient à écrire l'équation de perte de masse de la biomasse lignocellulosique selon l'Équation 29.

$$M_{\text{biomasse}}(t) = M_{\text{biomasse}}^0 \sum_{i=1}^3 \%i \frac{M_i(t)}{M_i^0}$$

Équation 29 : Prédiction de la perte de masse de la biomasse par l'hypothèse d'additivité.

Avec :

i : cellulose, lignine ou hémicellulose.

$M_{\text{biomasse}}(t)$: la perte de masse de la biomasse en fonction du temps.

$M_i(t)$: La perte de masse du composé i en fonction du temps.

M_{biomasse}^0 : Masse initiale anhydre de la biomasse.

M_i^0 : Masse initiale anhydre du composé i .

$\%i$: Pourcentage du composé i dans la biomasse lignocellulosique.

Les pertes de masse des 3 constituants sont mesurées expérimentalement à partir de molécules modèle ou des composés extraits des différentes plantes. Par conséquent, le calcul de la perte de masse de la biomasse par additivité revient à faire les hypothèses suivantes :

- Les interactions entre la cellulose, l'hémicellulose et la lignine dans la matrice lignocellulosique sont négligeables.
- La structure des polymères utilisés pour les mesures est strictement la même que la structure des polymères présents dans la biomasse.

Dans ce travail, deux autres hypothèses ont été formulées :

- Dans le cas des essences de feuillus, il est supposé que l'hémicellulose est uniquement composée de xylane (cf Figure 3).
- Dans le cas des essences de résineux, il est supposé que l'hémicellulose est uniquement composée de glucomannane (cf Figure 2).

Dans la plupart des études, le xylane est souvent considéré comme le principal composant de l'hémicellulose, ce qui est compréhensible pour les essences de feuillus, mais pas pour les essences de résineux où le glucomannane est prédominant.

Dans un premier temps, des essais avec des mélanges de poudres de cellulose, de xylane et de lignine ont été réalisés à 250 et 290°C. Pour l'essai à 250°C la composition massique est de 27,72% pour la cellulose et de 36,14% pour le xylane et la lignine. Pour l'essai à 290°C, la composition est de 20,81% pour la cellulose, 59,57% pour le xylane et de 19,62% pour la lignine. La Figure 69 représente la perte de masse du mélange mesurée expérimentalement (en rouge) et celle calculée selon l'Équation 29. L'accord entre les deux courbes montre que des interactions par simple contact physique entre les poudres existent mais n'ont pas d'effet notable sur la perte de masse anhydre totale. L'origine de ces interactions peut être expliquées lorsque la courbe de vitesse de perte de masse est tracée.

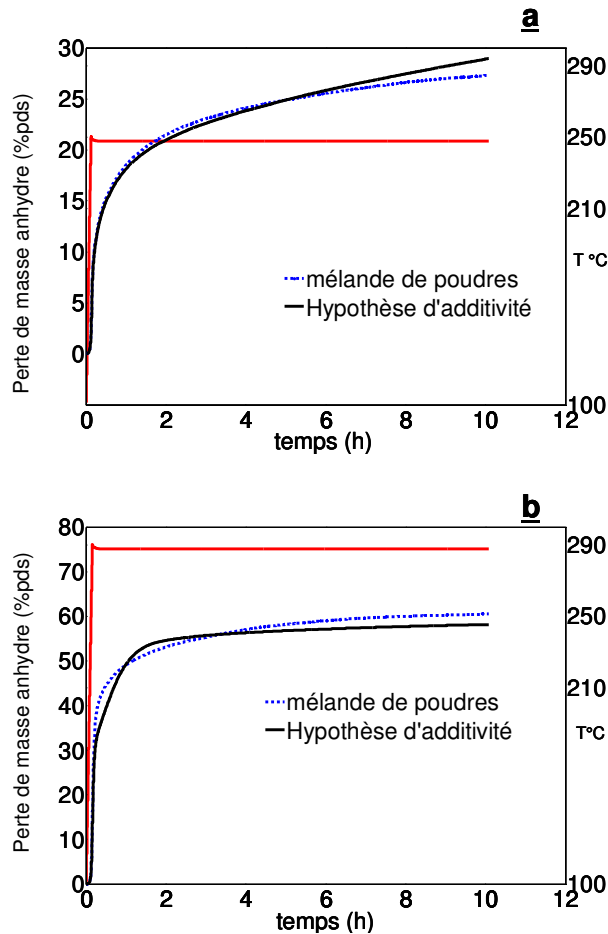


Figure 69 : vérification de l'hypothèse d'additivité avec un mélange de cellulose, de xylane et de lignine avec une vitesse de chauffage de 20°C/min à 250°C (a) et 290°C (b).

La Figure 70 représente la vitesse de perte de masse mesurée et calculée par l'hypothèse d'additivité des essais dont les pertes de masse sont présentées sur la Figure 69. A 250°C, les vitesses de perte de masse simulée et mesurée sont pratiquement identiques. En revanche pour l'essai à 290°C, on voit que dans les 20 premières minutes, le mélange de poudres a une vitesse de perte de masse plus élevée qu'avec l'hypothèse d'additivité. Entre la vingtième et la quatre-vingtième minute, la mesure sous-estime la vitesse de perte de masse prédite par l'hypothèse d'additivité qui correspond principalement, comme on peut le voir sur la Figure 70, à la dégradation thermique de la cellulose. De plus il a été remarqué que l'aire entre les deux courbes entre le début de l'essai et la vingtième minute est égale à l'aire entre les deux courbes entre la vingtième et la quatre-vingtième minute. Cela veut donc dire que le simple contact physique suffit pour accélérer la vitesse de dégradation thermique de la cellulose. Nous savons que le xylane est le composé qui génère le plus de chaleur pendant la torréfaction (les mesures de flux de chaleur seront montrées à la section 3.3.2.2), nous supposons donc que cette chaleur a été absorbée par la cellulose, accélérant ainsi sa dégradation ce qui explique l'augmentation de vitesse de perte de masse de la cellulose. Toutefois, les erreurs générées sur la perte de masse par ces interactions sont jugées acceptables.

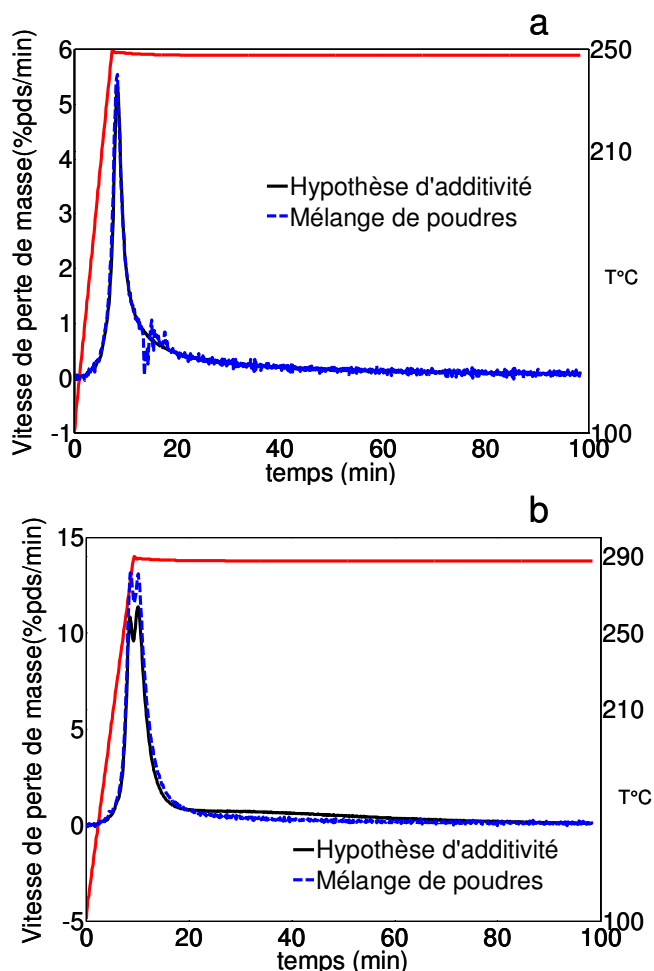


Figure 70 : vérification de l'hypothèse d'additivité avec un mélange de cellulose, de xylane et de lignine avec une vitesse de chauffage de 20°C/min à 250°C (a) et 290°C (b) avec la vitesse de perte de masse.

Le Tableau 25 résume les teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine des essences de robinier, d'épicéa et d'eucalyptus. La quantification des polymères de la biomasse lignocellulosique est déterminée grâce à une hydrolyse acide en deux étapes selon le protocole opératoire décrit par le NREL². L'échantillon de bois est tout d'abord hydrolysé afin de rompre les liaisons saccharidiques. Les sucres ainsi obtenus (glucose, xylose, galactose et arabinose) sont ensuite quantifiés par mesure HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ce qui permet de calculer les pourcentages en cellulose (à partir de la quantité de glucose mesurée) et d'hémicellulose (à partir de la quantité de xylose mesurée). Le résidu solide restant est la somme de la lignine et des inorganiques. Une pyrolyse à haute température permet finalement de déterminer le taux de cendres.

Tableau 25 : Teneur en cellulose, hémicellulose et lignine des essences de robinier, d'épicéa et d'eucalyptus.

	Robinier	Épicéa	Eucalyptus
Cellulose	42,7	48,3	42,3
Hémicellulose	12,5	11,6	21,4
Lignine	44,8	40,1	36,2

² National Renewable Energy Laboratory (USA)

Les mesures expérimentales ont été comparées avec la perte de masse prédite par l'hypothèse d'additivité à la Figure 70. On rappelle que l'hémicellulose est supposée constituée uniquement de xylane pour les essences de feuillus (robinier et eucalyptus) et uniquement de glucomannane pour l'essence de résineux (épicéa). Pour toutes les essences et les trois niveaux de température, l'Équation 29 reproduit qualitativement l'évolution observée expérimentalement. Cependant, avec les molécules modèles utilisées dans cette étude, cette approche ne permet pas une prédiction suffisamment précise de la perte de masse des essences de bois.

La Figure 72 représente la comparaison entre la vitesse de perte de masse mesurée et prédite par l'hypothèse d'additivité pour le robinier (a, zoom en a') l'épicéa (b, zoom en b') et l'eucalyptus (c, zoom en c'). Pour toutes les essences, la vitesse de perte de masse ne présente pas la vitesse caractéristique de la dégradation de la cellulose (un peu avant la cinquantième minute), qui est visible avec l'hypothèse d'additivité. Cette observation rejoint ce qui a été montré à la Figure 70, c'est à dire que le contact entre les composants catalyse la dégradation thermique de la cellulose, en particulier à haute température. Si l'hypothèse de thermo activation des réactions de torréfaction de la cellulose par la chaleur émise par les réactions de torréfaction du xylane est correcte et que cela est visible par simple contact physique (Figure 70), il est donc logique que cet effet soit plus marqué pour les essences de bois où les constituants sont intimement liés.

Cependant, cela ne permet pas de justifier la différence de perte de masse totale entre les essences de bois et l'hypothèse d'additivité. En effet, si le contact entre les constituants de la biomasse lignocellulosique ne faisait que catalyser les réactions de dégradation thermique on devrait retrouver le même degré de conversion à la fin des essais. Or la Figure 71 montre clairement que les essences de bois ont un degré de conversion finale bien supérieur à celui prédit par l'hypothèse d'additivité (sauf à 210°C). Une explication possible à ces écarts de masse peut être la dégradation thermique de la lignine (composé le moins réactif en torréfaction, cf. Figure 30 et Figure 31), car si le contact entre polymères catalyse les réactions de dégradation de la cellulose cela peut aussi avoir un effet sur la dégradation de la lignine, et ainsi des pertes de masse habituellement visibles à des hautes températures (> 300°C) seraient visibles dans la gamme de température de nos essais.

Nous pensons aussi que les minéraux (cendres) peuvent avoir un effet catalytique sur la perte de masse des essences de bois. Des études plus approfondies sur le rôle des minéraux dans la décomposition thermique du bois seraient nécessaires pour quantifier ces effets.

D'après ces résultats, il peut être conclu que les interactions et les possibles effets catalytiques rendent l'hypothèse d'additivité formulée telle quelle inutilisable.

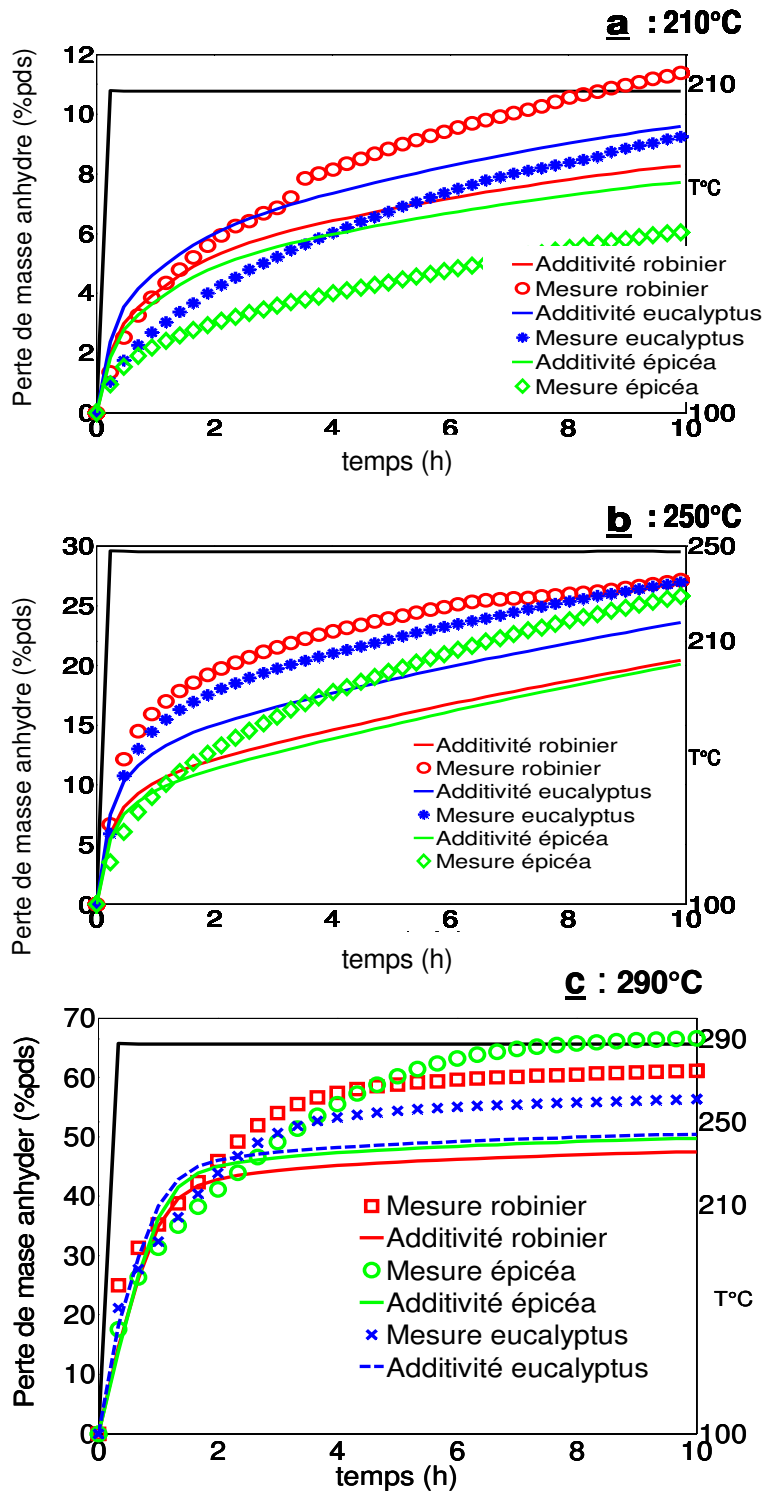


Figure 71 : Hypothèse d'additivité de la perte de masse anhydre (%pds) en fonction du temps (h) pour les trois niveaux de température (a : 210°C, b : 250°C et c : 290°C) pour les essences de robinier, d'épicéa et d'eucalyptus.

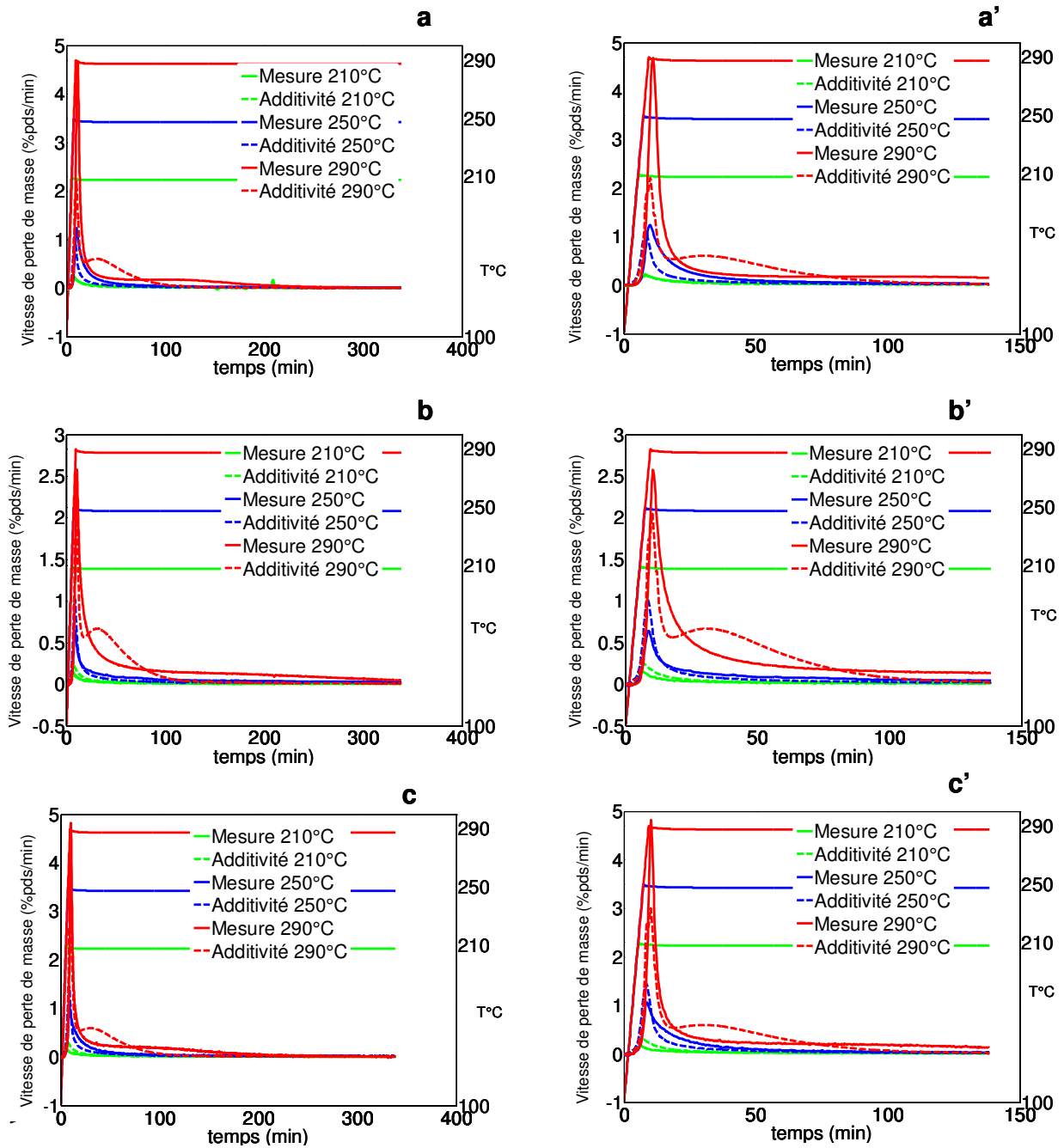


Figure 72 : Comparaison entre la vitesse de perte de masse mesurée pour les essences de bois et la vitesse de perte de masse prédit par l'hypothèse d'additivité. (a : robinier, a' : zoom robinier, b : épicea, b' : zoom épicea, c : eucalyptus, c' : zoom eucalyptus).

3.3.2 Mesure du flux de chaleur

3.3.2.1 Détermination des capacités thermique massiques

Afin de simuler les flux de chaleur mesurés pendant la torréfaction des échantillons il est important de connaître les valeurs de leurs capacités thermiques. Pour cela il suffit de soumettre chaque échantillon à un profil de température déterminé, mais à des niveaux suffisamment bas pour éviter toute réaction de dégradation, comme présenté dans la Figure 73. La température maximale pour ces mesures est de 150°C et la température minimale est

de 100°C afin de mesurer la capacité thermique de l'échantillon sec. Après la phase de séchage il y a une phase de montée en température suivie d'un palier isotherme, et enfin le refroidissement.

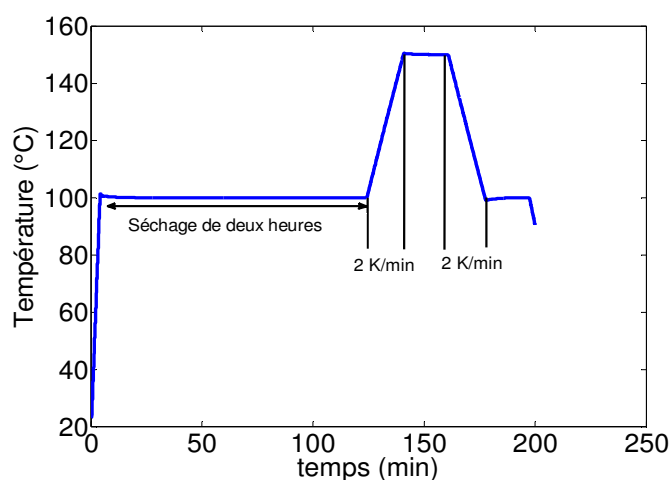


Figure 73 : Profil de température appliqué pour la mesure de la capacité thermique d'un échantillon.

La Figure 74 représente la mesure du flux de chaleur obtenue pour le robinier (la phase de séchage n'y est pas représentée). La capacité thermique massique de l'échantillon est déterminée pendant les phases de montée en température et de refroidissement. Le flux de chaleur recalculé d'après la capacité thermique massique déterminée expérimentalement et la mesure sont présentés sur la Figure 74. On remarque qu'il y a un temps de réponse non négligeable entre la mesure et le calcul (traits rouges), qui est expliqué par la conduction thermique au sein de l'échantillon. Pour ne pas fausser le calcul des enthalpies de réaction, il est nécessaire de prendre en compte ce temps de réponse. D'autre part, entre la 140^{ème} et la 155^{ème} minute, un écart d'environ 0.01 mW est observé entre la mesure et le calcul, cet écart n'a pas de sens physique mais est dû à la précision de la mesure de l'appareil.

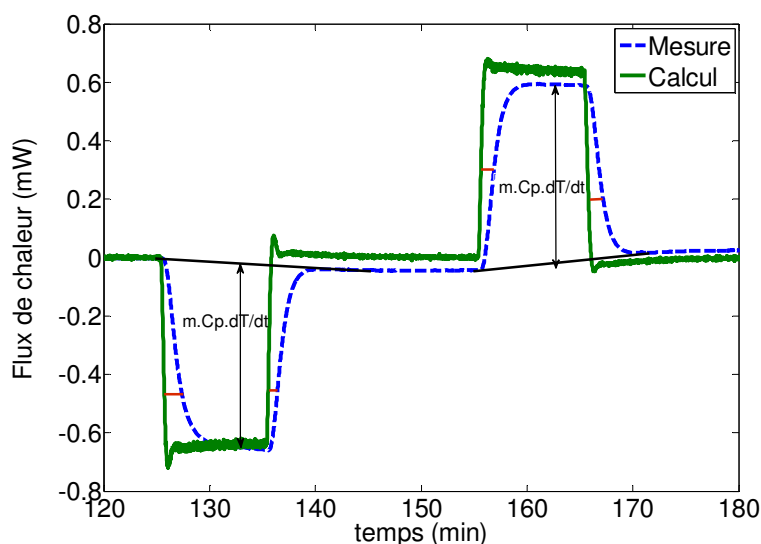


Figure 74 : Mesure du flux de chaleur pour le calcul de la capacité thermique massique du robinier.

Le Tableau 26 résume les valeurs des capacités thermiques pour tous les échantillons utilisés. Dans la littérature les ordres de grandeurs des capacités thermiques massiques sont compris

entre 1200 et 2700 J.kg⁻¹.K⁻¹ (Technique de l'ingénieur, "Bois énergie", 10 juillet 2004, réf. : BE8535). Notons que lors de la dégradation thermique des échantillons, les valeurs de c_p peuvent évoluer. Dans ce travail, nous avons négligé de telles évolutions et supposé que les valeurs des capacités thermiques massiques étaient constantes. Pendant la phase de montée en température seul la lignine et le xylane ont une perte de masse, mais on suppose qu'elle n'est pas suffisante pour entraîner une modification moléculaire telle qu'une variation de la capacité thermique massique puisse être observée. Pour tous les autres échantillons, la perte de masse est pratiquement négligeable pendant la phase de montée en température, il n'y a donc pas de raisons pour que la valeur de la capacité thermique massique change.

Tableau 26 : Valeurs des capacités thermiques massiques pour les différents échantillons.

Échantillon	c_p (J.kg⁻¹.K⁻¹)
Cellulose	1841±18
Xylane	1700±17
Lignine	1897±19
Robinier	1951±19
Épicéa	1746±17
Eucalyptus	1547±15

3.3.2.2 Mesures des flux de chaleur des constituants du bois

La Figure 75 présente le flux de chaleur mesuré avec les différents échantillons en fonction du temps aux trois paliers de température. Ces mesures ont été réalisées simultanément avec les mesures de perte de masse de la Figure 65. Un signal négatif correspond à un flux de chaleur endothermique, un signal positif, à un flux exothermique. Dans tous les cas, un creux endothermique est observé, correspondant à la phase de chauffe de l'échantillon, puis on observe un pic exothermique immédiatement après. Les composés les plus exothermiques sont le xylane et le glucomannane (hémicelluloses) ; en revanche, les pics exothermiques de la lignine et de la cellulose sont faibles voire inexistantes. Dans le cas de la cellulose, on observe même, à 290°C, un signal endothermique relativement important et très étalé dans le temps, qui peut être attribué à l'énergie de transition de phase de la cellulose entre la phase cristalline et la phase amorphe.

D'autre part, on notera que les phénomènes exothermiques (quand ils existent) se déroulent sur un délai relativement court, de l'ordre de 10 minutes, par rapport aux dix heures de temps de traitement. Par la suite le flux de chaleur devient nul alors qu'expérimentalement une perte de masse est toujours mesurée. Plusieurs explications sont possibles à cette observation : la première est que les réactions qui génèrent une perte de masse au temps longs sont toutes athermiques ; la deuxième est que le flux de chaleur est trop faible pour être mesurable, soit à cause d'une faible enthalpie de réaction soit à cause de la faible vitesse de réaction au temps longs, soit par une combinaison des deux. Une autre explication possible se trouve dans les modèles cinétiques développés par Faravelli et al, 2001, où les volatiles, qui sont générés par les réactions dont les flux de chaleur sont mesurés, ne sont pas évacués instantanément de la

matrice poreuse. D'après les constantes cinétiques identifiées pour la lignine, l'évacuation des volatiles de la matrice poreuse peut prendre plusieurs dizaines d'heures à 300°C, ce qui correspond au temps de résidence de nos essais. Ainsi l'évacuation des volatiles se ferait avec une certaine cinétique, ce qui expliquerait la raison pour laquelle une perte de masse est mesurée avec un flux de chaleur nul.

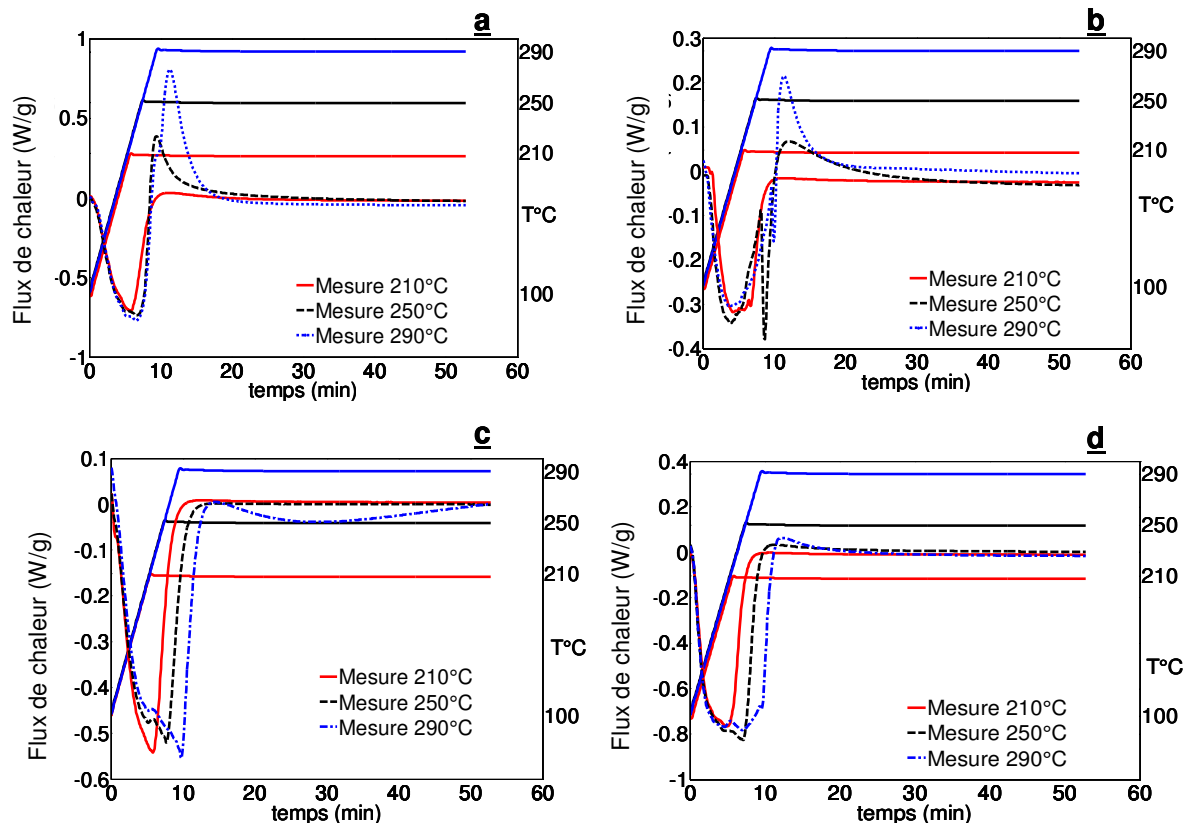


Figure 75 : Mesure de flux de chaleur par unité de masse (W/g) en fonction du temps (min) et de la température pour le xylane (a), le glucomannane (b), la cellulose (c) et la lignine (d).

3.3.2.3 Mesures des flux de chaleur des essences de bois

La Figure 76 représente la mesure du flux de chaleur en fonction du temps et de la température pour les essences de bois. Comme pour les polymères, on observe que les phénomènes exothermiques, quand ils sont suffisamment notables, se déroulent sur une courte période. Pour toutes les essences de bois un flux de chaleur exothermique est observé uniquement à 290°C. Le flux de chaleur exothermique généré par la torréfaction du robinier à 290°C est supérieur à celui émis par l'épicéa, ce qui peut s'expliquer par la composition en hémicellulose qui est riche en xylane pour le robinier et en glucomannane pour l'épicéa. En effet les réactions du traitement thermique du xylane génèrent un flux de chaleur exothermique environ quatre fois plus important que celles du glucomannane.

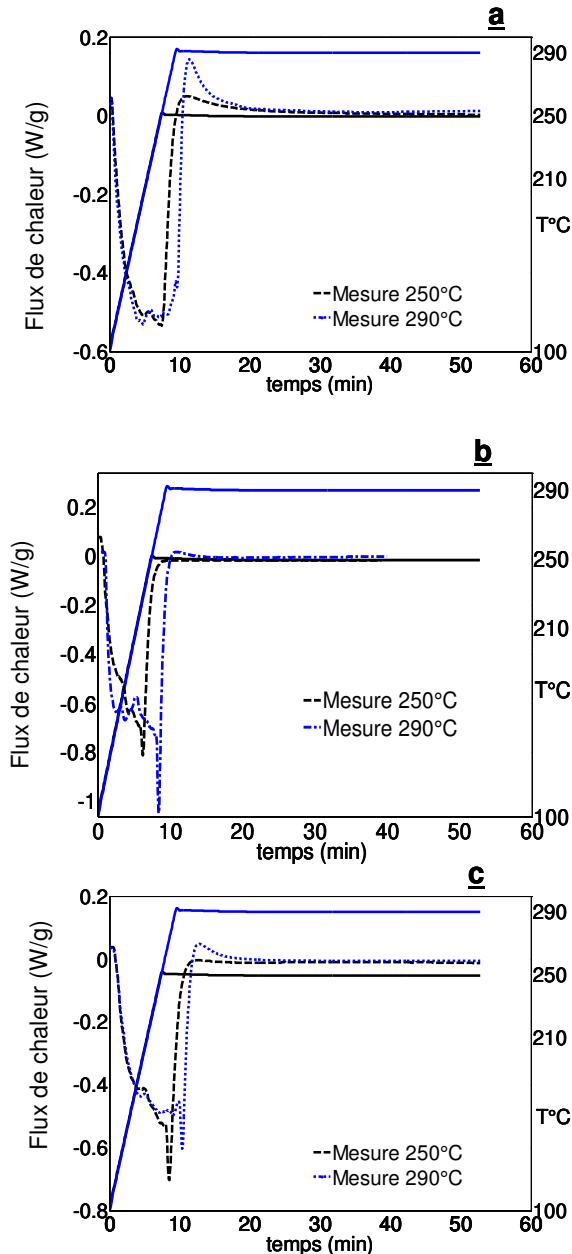


Figure 76 : Mesure du flux de chaleur (W/g) en fonction du temps (min) et de la température pour le robinier (a), l'épicéa (b) et l'eucalyptus (c).

3.3.3 Conclusion

Les mesures réalisées avec des essences de bois et leurs constituants principaux forment une base de données nouvelle et cohérente pour mieux comprendre et modéliser les processus de transformation de la biomasse dans les conditions de torréfaction. La nouveauté tient en partie au profil de chauffe retenu qui impose des températures finales constantes sur une période atteignant 10 heures. Cette particularité a permis de montrer, par exemple, qu'à une température de 290°C l'épicéa (résineux) a une perte de masse anhydre supérieure à celle du robinier (feuillus) et de l'eucalyptus (feuillus tropical), ce qui jusqu'à là n'avait pas été reporté dans la littérature.

Deuxièmement, il apparaît que l'hypothèse d'additivité de la perte de masse ne peut être appliquée telle quelle pour pouvoir prédire la perte de masse des essences de bois pendant la torréfaction. Initialement nous pensions que les interactions susceptibles d'exister entraîneraient plutôt un gain de stabilité thermique (vitesse de réaction plus lente), mais les mesures ont montrées une accélération de la vitesse de perte de masse, ainsi qu'une catalyse des réactions de dégradation thermique de la lignine. Une étude approfondie serait nécessaire pour identifier les phénomènes à l'origine de ces observations contre-intuitives. Il faudrait mesurer la perte de masse et le flux de chaleur de mélanges composés de xylane et de cellulose, de xylane et de lignine et de lignine et de cellulose ; le même travail devrait être réalisé avec le glucomannane. Nous pensons que la chaleur émit par le xylane augmente la vitesse de dégradation de la cellulose, donc dans le mélange glucomannane-cellulose, la vitesse de dégradation de la cellulose devrait être moins importante puisqu'on sait que le xylane génère plus de chaleur que le glucomannane. L'effet catalytique des cendres pourrait être étudié en soumettant un mélange de poudres en présence de métaux à un profil de température.

Les mesures de flux de chaleur associées aux pertes de masse mesurées montrent que les phénomènes exothermiques, quand ils sont visibles, ont lieu sur une très courte plage de temps (environ 10 minutes). Le xylane et le glucomannane sont les composés de la biomasse lignocellulosique qui libèrent le plus de chaleur ; pour la cellulose un flux de chaleur endothermique a été mesuré, qui est certainement dû à la transition de phase entre la phase cristalline et la phase amorphe. Pour les essences de bois, les mesures montrent que le robinier génère le plus de chaleur, en comparaison avec l'épicéa qui est très peu exothermique. Cette différence de comportement entre les deux essences peut être due à la différence de composition de l'hémicellulose qui est riche en xylane pour les essences de feuillus (robinier) et riche en glucomannane pour les essences de résineux (épicéa).

3.4 Modélisation de la perte de masse et du flux de chaleur

3.4.1 Introduction

Dans la partie 3.3.1.3, il a été vu que l'hypothèse d'additivité ne pouvait être appliquée dans le cadre de notre étude. La simulation de la perte de masse anhydre pendant la torréfaction du bois doit faire appel à l'utilisation de schémas cinétiques spécifiques à chaque essence. Des modèles cinétiques pour les essences de bois étudiés ici ainsi que pour leurs constituants seront développés dans ce chapitre. Les différentes formulations de schémas cinétiques généralement utilisées pour décrire la perte de masse pendant la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique ou des ses composants seront évalués. Ces schémas sont classiquement constitués d'une succession d'une à trois réactions irréversibles de premier ordre, chaque réaction produisant une phase vapeur et une phase solide. Plus récemment la Méthode des Énergies d'Activations Distribuées (MEAD) a été appliquée à la pyrolyse de biomasse et sera également évaluée ici. Cette méthode s'avère plus complexe mais plus robuste car elle permet une meilleure prédiction de la perte de masse lorsque les profils de température de pyrolyse sont fortement modifiés. Les modèles développés avec la MEAD seront ensuite exploités pour déterminer les enthalpies de réaction permettant de reproduire les flux de chaleurs mesurés.

3.4.2 Modélisation de la perte de masse

3.4.2.1 Évaluation des schémas cinétiques globaux.

3.4.2.1.1 Classification des modèles de la littérature

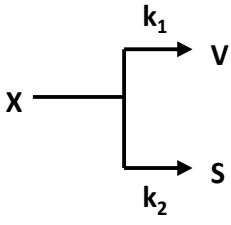
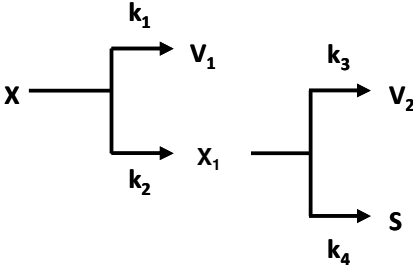
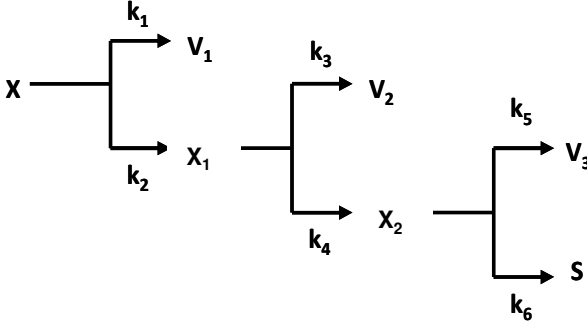
Dans le chapitre 2 les différents modèles et schémas cinétiques existant dans la littérature pour décrire la perte de masse des composés majoritaires ainsi que de la biomasse lignocellulosique ont été présentés. La plupart des paramètres cinétiques publiés ont été identifiés dans des gammes de température supérieures à 300°C (pyrolyse), ou bien dans des conditions dynamiques (rampe de température avec une vitesse constante de 2 à 100 K/min). Puisque le procédé de torréfaction se déroule en pratique dans des conditions isothermes, la pertinence de ces schémas dans de telles conditions est à vérifier. De plus, comme la nature des échantillons, et donc la stabilité thermique, peut varier d'une étude à l'autre, on doit donc évaluer des paramètres cinétiques propres à nos échantillons.

Le but est ainsi d'évaluer les différents modèles existant dans la littérature en les utilisant pour décrire nos données expérimentales après détermination (par optimisation par méthode inverse) des paramètres cinétiques. On détermine ainsi le modèle cinétique le plus à même de reproduire nos mesures expérimentales.

Les différents modèles en cascade peuvent être regroupés en trois grandes familles qui sont résumées dans le Tableau 27. X représente l'échantillon à son état initial, S représente l'échantillon torréfié selon les conditions de temps de résidence et de température, X' et X'' représentent des intermédiaires réactionnels. Les produits V₁, V₂ et V₃ représentent les volatiles (mélange de gaz) émis pendant la torréfaction, sans distinction entre gaz condensables et incondensables. Les indices 1, 2 et 3 ont pour unique but d'identifier la réaction par laquelle les volatiles sont générés, ne dénotant pas la nature du volatile. Notons aussi que toutes les réactions sont supposées irréversibles et de premier ordre.

Comme montré dans la section 2.6.4 le modèle A est souvent utilisé pour simuler la perte de masse pendant la pyrolyse de la lignine et aussi celle de la cellulose. Le modèle B est utilisé pour le traitement thermique du xylane (Lanzetta et al, 1997) ou plus récemment pour la torréfaction d'essence de bouleau (Prins et al, 2006) ; le modèle B est souvent utilisé lorsque deux pics de vitesse de perte de masse maximale sont observés. Le modèle C est souvent appliqué pour représenter la perte de masse pendant la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique.

Tableau 27 : Résumé et classification en trois familles des principaux modèles en cascade existant dans la littérature.

Modèle cinétique	Références	Schéma
A	Varhegyi et al. 1994 Koufopoulos et al. 1989 Tang et al. 1967 William et al. 1994 Gronli et al. 1996 Orfao et al. 2001	
B	Prins et al. 2006 Broido and Weinstein 1971 Shafizadeh et al. 1979 Varhegyi et al. 1997 Lanzetta et al. 1997 Fisher et al. 2002	
C	Branca et al. 2003 Ward et al. 1985	

Pour l'écriture des équations de perte de masse, considérons le modèle A. Dans ce cas, la vitesse de perte de masse de l'échantillon initial s'écrit :

$$\frac{d[X]}{dt} = -(k_1 + k_2)[X]$$

Équation 30

$$\frac{d[V]}{dt} = k_1 [X]$$

Équation 31

$$\frac{d[S]}{dt} = k_2 [X]$$

Équation 32

$$m = [X] + [S]$$

Équation 33 : Masse du résidu dans le creuset

3.4.2.1.2 Méthode de détermination des paramètres cinétiques

Si la perte de masse des échantillons était nulle et ou très faible pendant la phase de montée en température, les équations différentielles pourraient être résolues analytiquement et les valeurs des paramètres cinétiques (énergie d'activation E_a et facteur pre-exponentiel A selon la loi d'Arrhenius) pourraient être déterminés en traçant le logarithme de la constante cinétique en fonction de la réciproque de la température. Les valeurs du Tableau 24 montrent que les pertes de masse pendant la phase de chauffage pour le xylane et la lignine sont trop élevées pour être négligées, ce qui rend la résolution analytique des équations de vitesse impossible. Les valeurs des paramètres cinétiques ont donc été déterminées par méthode numérique inverse. Les équations Équation 30 à Équation 32 peuvent être réécrites de la manière suivante en faisant une approximation de deuxième ordre (hypothèse de Cranck-Nicholson).

$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{X^{n+1} - X^n}{dt} \approx -0.5 \left(k_1^{n+1} + k_2^{n+1} \right) X^{n+1} - 0.5 \left(k_1^n + k_2^n \right) X^n$$

Équation 34

$$\frac{dV_1}{dt} \approx \frac{V_1^{n+1} - V_1^n}{dt} \approx 0.5 k_1^{n+1} X^{n+1} + 0.5 k_1^n X^n$$

Équation 35

$$\frac{dS}{dt} \approx \frac{S^{n+1} - S^n}{dt} \approx 0.5 k_2^{n+1} X^{n+1} + 0.5 k_2^n X^n$$

Équation 36

Où X^{n+1} , V^{n+1} et S^{n+1} représentent les quantités de X , V et S au temps $t+dt$ et X^n , V^n et S^n représentent les quantités de X , V et S au temps t . De même, les indices $n+1$ et n des constantes cinétiques k_i , qui suivent la loi d'Arrhenius, indiquent leurs valeurs respectivement au temps $t+dt$ et t . Des équations équivalentes sont écrites pour les modèles cinétiques B et C. Les valeurs des paramètres cinétiques sont identifiées par méthode inverse, dont le diagramme logique est présenté à la Figure 77. Tout d'abord un jeu de paramètres est estimé et utilisé pour calculer la perte de masse selon le modèle A, B ou C pour les trois niveaux de température. L'historique de la température en fonction du temps est utilisé. La fonction objectif F , décrite ci-dessous, définit l'erreur entre les mesures et les pertes de masse simulées en tenant compte des trois niveaux de température. Ensuite, l'algorithme de minimisation fait varier les valeurs des paramètres cinétiques afin de minimiser la valeur de la fonction objectif.

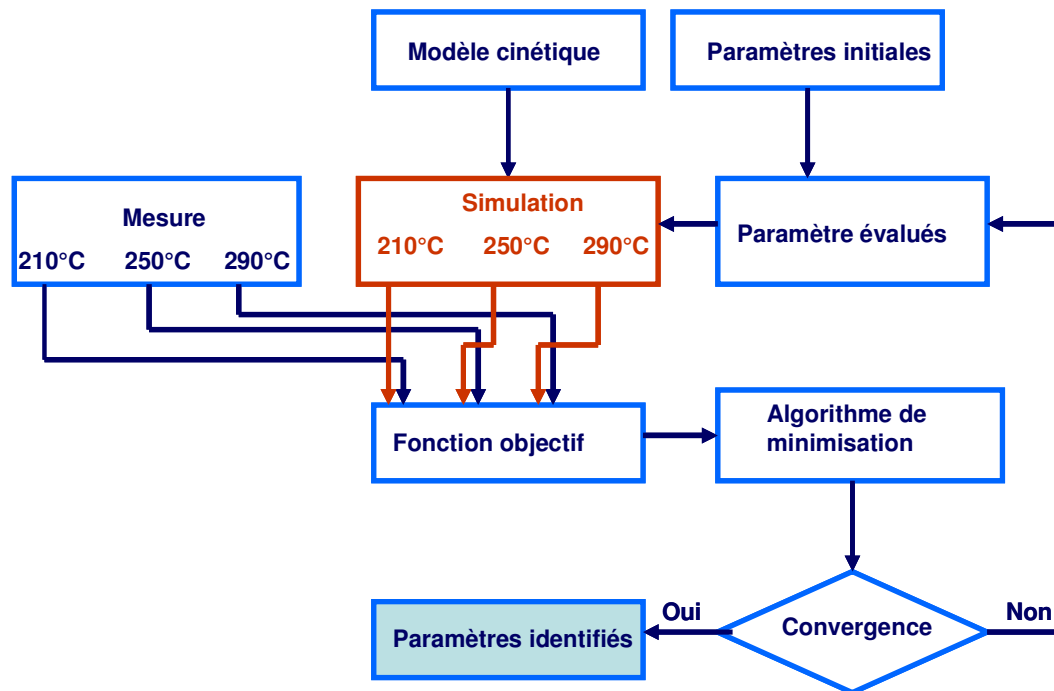
$$F = \left(\alpha^{210} \cdot F^{210} + \alpha^{250} \cdot F^{250} + \alpha^{290} \cdot F^{290} \right) / \left(\alpha^{210} + \alpha^{250} + \alpha^{290} \right)$$

Équation 37

$$\text{Avec } F^T = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N^T} \left(\text{AWL}_{i,\text{mesure}}^T - \text{AWL}_{i,\text{calcul}}^T \right)^2}{N^T \left(m_0^T \right)^2}}$$

Équation 38

La définition de la fonction objectif est importante car le but est de proposer un modèle cinétique avec un jeu de paramètres unique pour chaque échantillon, qui permette de représenter le plus précisément possible la perte de masse en fonction du temps pour la gamme complète de température entre 210 et 290°C. La fonction objectif est ainsi construite à partir des trois essais qui ont été réalisés sur les trois niveaux de température différents, avec un coefficient α_i qui donne le poids relatif de chaque niveau i de température. Le terme N^T représente le nombre de points de la mesure, m_0^T représente la masse initial anhydre de l'échantillon, $\text{AWL}_{i,\text{mesure}}^T$ est la perte de masse mesurée et $\text{AWL}_{i,\text{calcul}}^T$ est la perte de masse calculée.



2

Figure 77 : Principe de l'identification des paramètres cinétiques par méthode inverse

Logiquement, la solution unique obtenue qui tient compte des trois niveaux de température a une prédiction de la perte de masse moins précise que si les paramètres cinétiques étaient identifiés pour chaque niveau de température. Les valeurs des coefficients α^T permettent d'ajuster les écarts entre les courbes expérimentales et numériques aux différents niveaux de température. En effet, un écart de 5-6 % (pds) en valeur absolue à 290°C, dont la perte de masse après dix heures de temps de résidence est relativement élevée, n'induit pas la même erreur relative qu'un écart identique à 210°C. Ainsi, les paramètres cinétiques ont été identifiés avec $\alpha_{210} = 0,5$ et $\alpha_{250} = \alpha_{290} = 0,25$.

En effet, l'identification des paramètres cinétiques pour une valeur de $\alpha^{210} = 1$ et $\alpha^{250} = \alpha^{290} = 0$, permet une bonne représentation de la perte de masse en fonction du temps à 210°C, mais sous estime fortement les pertes de masses mesurées à 250°C et 290°C. Au contraire, des valeurs de $\alpha^{250} = 1$ ou de $\alpha^{290} = 1$ (avec la condition $\alpha^{250} + \alpha^{290} = 1$) et $\alpha^{210} = 0$ permettent l'identification de paramètres cinétiques qui vont donner une bonne prédiction de la perte de masse à haute température (250 et 290°C), mais pour lesquels la perte de masse à 210°C sera trop fortement surestimée. L'incidence du choix des valeurs de α_i a donc été étudiée. Pour cela nous introduisons une nouvelle variable Z qui correspond au ratio de α_{210} sur α_{250} ou α_{290} .

$$Z = \frac{\alpha^{210}}{\alpha^{250}} = \frac{\alpha^{210}}{\alpha^{290}}$$

Équation 39

La Figure 78 représente l'évolution des résidus F^T pour chaque température ainsi que la variation du résidu global F en fonction de Z , pour le robinier avec un schéma de type B. Sur la figure on voit que la valeur minimale de F est obtenue pour $Z=0$, mais à cette valeur de Z la valeur de F^{210} est beaucoup trop importante pour que cette solution soit retenue. Ainsi nous avons imposé une condition qui doit être remplie pour l'identification des paramètres cinétiques, qui est de ne pas accepter une valeur de F^T supérieure à 5%. Sur la Figure 78 on voit que la valeur de F minimale qui remplit cette condition, correspond à $Z=2$. On observe d'autre part qu'à partir de $Z=6$, les valeurs de F^T sont constantes, ce qui veut dire que l'algorithme de minimisation ne prend plus en compte les essais à 250°C et à 290°C ; la valeur de F continue de diminuer jusqu'à la valeur de F pour $Z \rightarrow \infty$ ou $\alpha_{250} = \alpha_{290} = 0$. Une seule figure est montrée, mais la même observation est faite pour tous les échantillons et pour l'ensemble des schémas cinétiques (A, B et C).

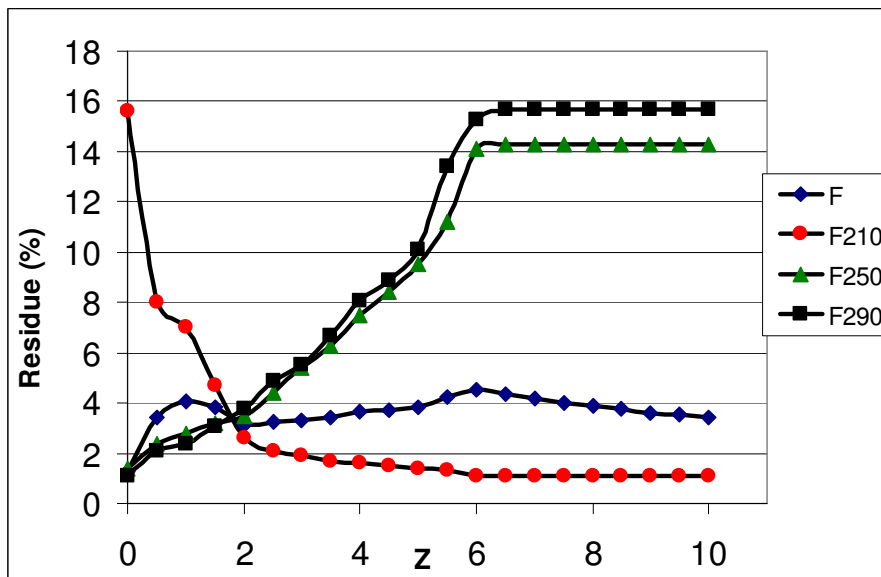


Figure 78 : Évolution des valeurs des résidus à chaque température et du résidu global en fonction de Z , pour le robinier et avec un modèle cinétique de type B.

3.4.2.1.3 Résultats

La méthodologie de détermination des paramètres cinétiques par méthode inverse décrite précédemment a été appliquée à l'ensemble des données. La Figure 79 représente les valeurs des résidus (F) pour chaque échantillon (cellulose, xylane, glucomannane, lignine, robinier, épicéa et eucalyptus) avec les trois modèles cinétiques présentés dans le Tableau 24 et avec une valeur de $Z=2$.

Comme la perte de masse de la cellulose à 210°C est très faible (inférieur à 2%), cet essai n'a pas été pris en compte pour l'identification. En revanche, un essai supplémentaire à 270°C a été réalisé afin d'identifier les paramètres sur trois essais, permettant ainsi l'obtention de valeurs plus représentatives de la réactivité de la cellulose dans la gamme de température des essais.

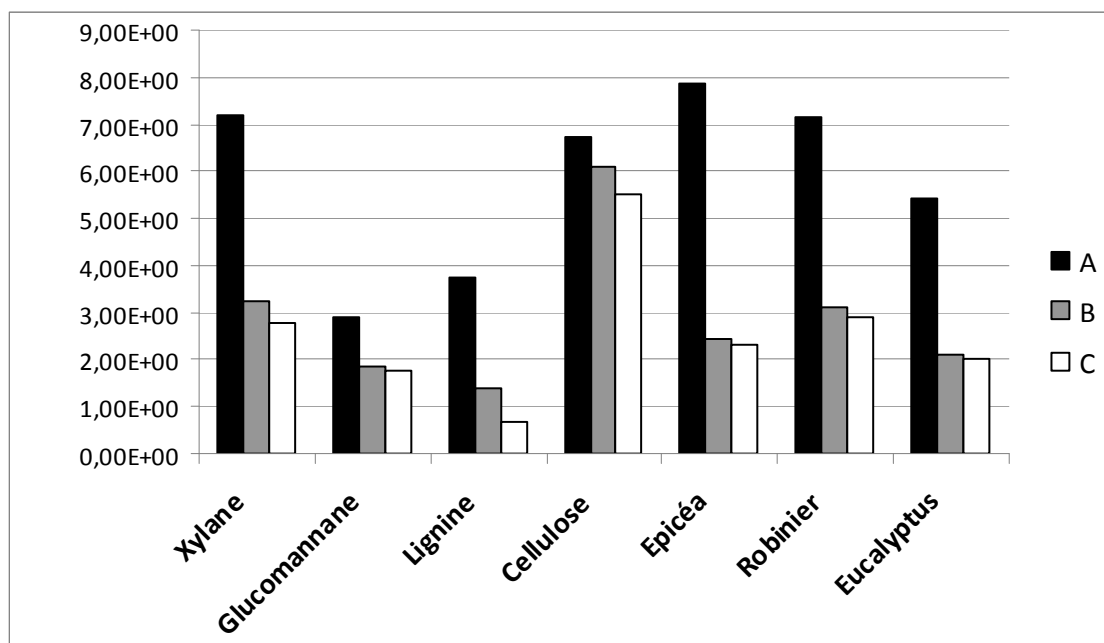


Figure 79 : valeurs des résidus des modèles A, B et C pour tous les échantillons selon l'Équation 35.

Il apparaît d'après ces résultats que, excepté pour la cellulose, le modèle cinétique B permet d'améliorer grandement la précision de la prédiction de la perte de masse par rapport au modèle A. En revanche, le modèle C n'apporte pas de amélioration significative par rapport au modèle B, sauf pour la lignine.

La Figure 80 représente la comparaison entre les courbes de perte de masse mesurées et simulées par les modèles cinétiques B (pour le xylane, le glucomannane, la cellulose, les trois essences de bois) et C (pour la lignine) en fonction du temps et de la température. Il est observé qu'avec les modèles en cascade, une prédiction acceptable de la perte de masse peut être obtenue.

La Figure 81 représente la comparaison entre les courbes de vitesse de perte de masse mesurées et simulées par les modèles cinétiques B (pour le xylane, le glucomannane, la cellulose et les trois essences de bois) et C pour la lignine. A l'exception de la cellulose, le gradient de perte de masse est bien représenté également dans les premières minutes, ce qui sera important ultérieurement pour réussir à bien prédire les pics de production de chaleur observés dans les mesures de flux thermique.

Dans la section 3.3.1.3 il avait été montré que l'hypothèse d'additivité de la perte de masse n'est pas applicable aux échantillons disponibles. Ici, nous proposons le modèle cinétique de type B comme une bonne alternative pour la prédiction de la perte de masse de la biomasse lignocellulosique. Cependant, cette approche présente l'inconvénient de devoir identifier les paramètres cinétiques pour chaque type d'essence à étudier, ce qui implique aussi la nécessité de réaliser, pour chaque biomasse, les mesures de perte de masse.

Les Tableau 28, Tableau 29 et Tableau 30 résument les valeurs des paramètres cinétiques des modèles A, B et C pour tous les échantillons.

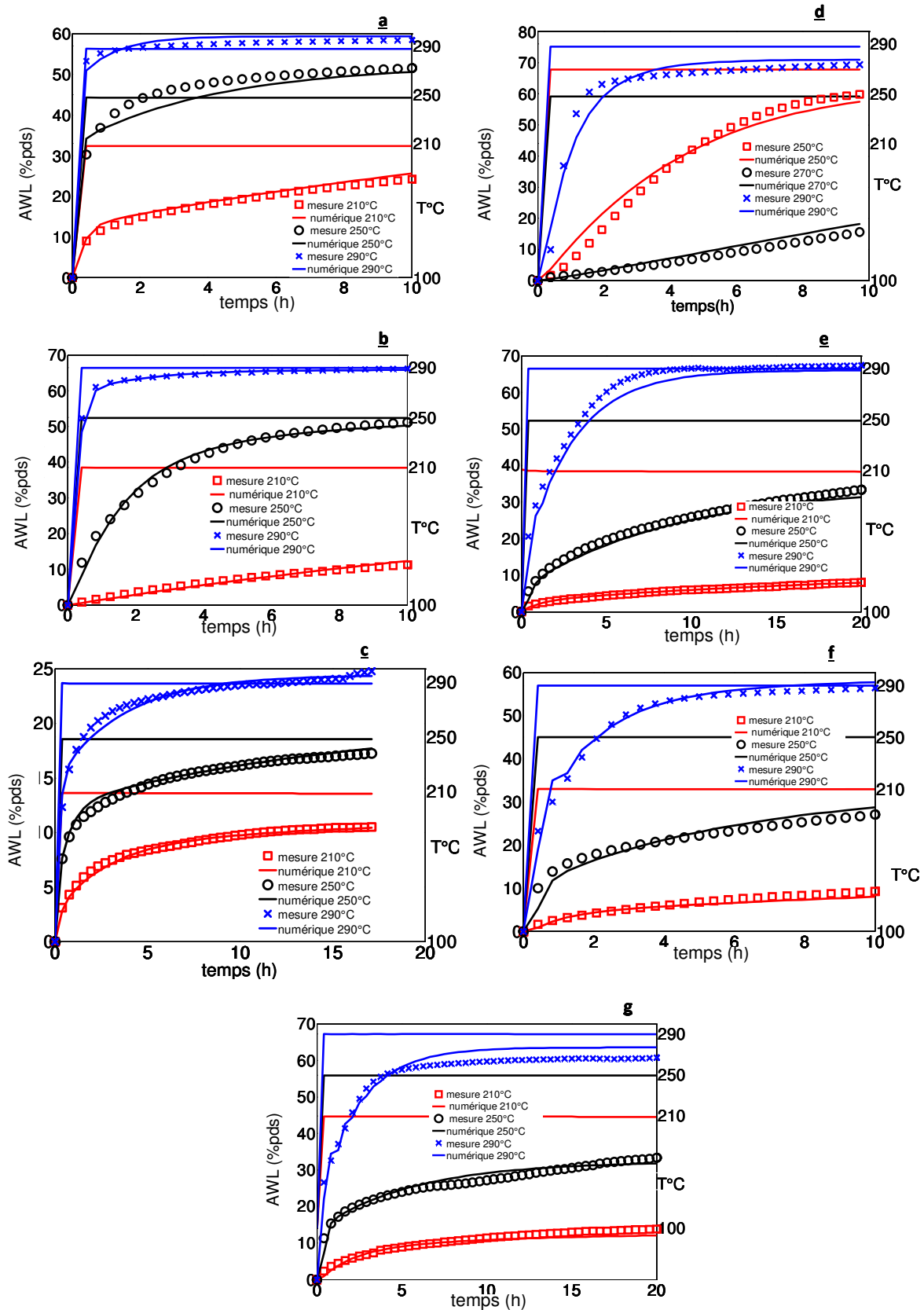


Figure 80 : comparaison modèles-mesures pour la perte de masse anhydre (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicea, f : eucalyptus, g : robinier).

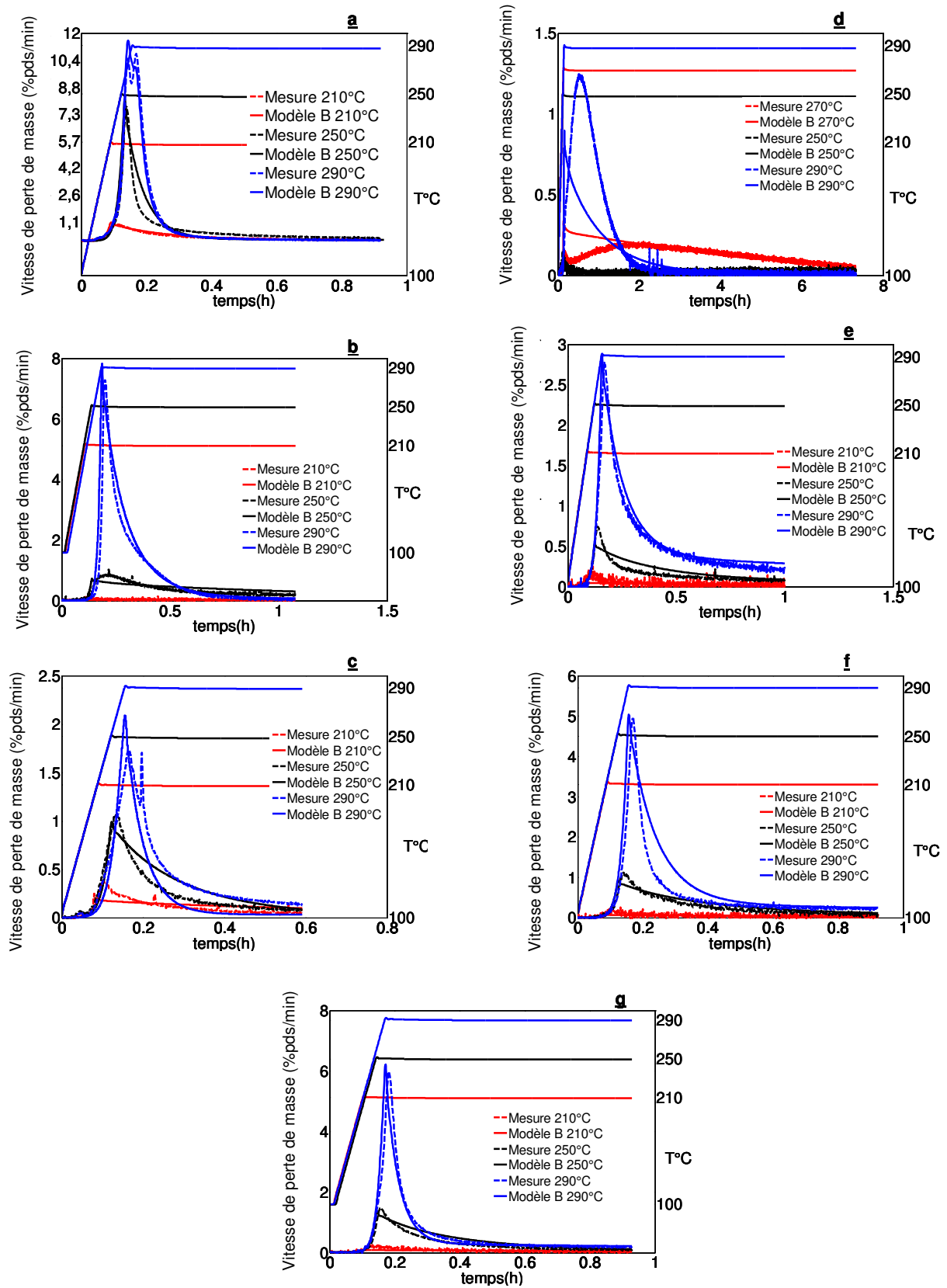


Figure 81 : Comparaison modèle-mesure pour la vitesse de perte de masse anhydre (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicéa, f : eucalyptus, g : robinier).

Tableau 28 : Paramètres cinétiques du modèle A pour tous les échantillons.

	Xylane	Cellulose	Glucomannane	Lignine	Robinier	Eucalyptus	Épicéa
A_1 (s ⁻¹)	2,9x10 ⁹	6,3x10 ¹⁷	3,9x10 ¹⁰	2,4x10 ⁷	4,3x10 ⁵	2,8x10 ⁵	4,4x10 ⁸
E_1 (kJ/mol)	129,9	230,1	147,8	114,8	102,2	100,6	136,9
A_2 (s ⁻¹)	2,9x10 ⁵	4,2x10 ¹¹	4,1x10 ⁷	3,1x10 ⁵	0,15	3,5	1,78x10 ⁸
E_2 (kJ/mol)	89,2	168,1	118,5	88,7	34,9	48,9	135,9

Tableau 29 : Paramètres cinétiques du modèle B pour tous les échantillons.

	Xylane	Cellulose	Glucomannane	Lignine	Robinier	Eucalyptus	Épicéa
A_1 (s ⁻¹)	2,2x10 ⁹	1,2x10 ⁸	1,7x10 ¹¹	3,45x10 ⁶	4,1x10 ⁹	9,3x10 ⁷	1,4x10 ⁷
E_1 (kJ/mol)	121,7	233,8	153,4	102,9	133,9	119,2	113,2
A_2 (s ⁻¹)	2,7x10 ²	6,5x10 ⁹	3x10 ⁷	1,8x10 ⁵	1,35x10 ⁷	2,4x10 ³	1,5x10 ³
E_2 (kJ/mol)	50,6	157,3	114,9	81,4	101,7	64,9	62,9
A_3 (s ⁻¹)	91,7	28,3	2,7x10 ³	1,24x10 ⁴	9,9x10 ⁵	4,3x10 ⁵	1,6x10 ⁶
E_3 (kJ/mol)	66,6	61,3	87	96,9	110	106,4	112,6
A_4 (s ⁻¹)	4,1x10 ⁴	3,9x10 ³	1,9x10 ⁵	9,81x10 ³	5,3x10 ⁻³	5,2	7,7x10 ⁻³
E_4 (kJ/mol)	89,5	80,3	99	85,9	21,3	52,3	35,5

Tableau 30 : Paramètres cinétiques du modèle C pour tous les échantillons.

	Xylane	Cellulose	Glucomannane	Lignine	Robinier	Eucalyptus	Épicéa
A_1 (s ⁻¹)	2,06x10 ⁹	1,29x10 ¹⁹	3,58x10 ¹²	2,6x10 ⁷	3,9x10 ⁹	1,7x10 ⁷	1,2x10 ⁷
E_1 (kJ/mol)	120,4	244,4	166,3	108,9	131,9	112	111,4
A_2 (s ⁻¹)	53	6,93x10 ⁹	1,19x10 ⁷	2,2x10 ⁴	1,2x10 ⁷	628,2	1,6x10 ³
E_2 (kJ/mol)	43	145,1	108,5	76,3	100,2	58,7	62,5
A_3 (s ⁻¹)	2,36x10 ²	34,02	488,34	1,3x10 ⁴	9,7x10 ⁵	1,1x10 ⁶	1,5x10 ⁶
E_3 (kJ/mol)	70,3	75,8	74	86,2	108	110,1	113,1
A_4 (s ⁻¹)	4,09x10 ⁴	8,44x10 ³	2,95x10 ⁵	1,2x10 ⁴	6,3x10 ⁻³	15,9	7,8x10 ⁻³
E_4 (kJ/mol)	88,3	78,7	97,9	75,1	20,3	56,4	37,9
A_5 (s ⁻¹)	1,42x10 ⁴	7,9x10 ⁴	1,75x10 ⁴	9,6x10 ³	1,3x10 ⁴	1x10 ⁵	5,1x10 ⁵
E_5 (kJ/mol)	269,9	93,7	198,1	97,7	101	106,6	100
A_6 (s ⁻¹)	7,28x10 ²	5,79x10 ⁵	2,07x10 ⁴	4,9x10 ³	1,5x10 ⁴	4,2x10 ⁴	6,3x10 ⁴
E_6 (kJ/mol)	48,4	101,2	205,3	84,5	90,1	513,4	78

3.4.2.2 Robustesse des modèles cinétiques en cascade

Dans la pyrolyse du charbon à haute température (>527°C) il est bien connu que le rendement en matières volatiles est fonction de l'historique de température pendant la période de chauffe (Wendlandt 1986). Il en résulte que les cinétiques globales générées pour une valeur de vitesse de chauffage ne sont pas adaptées pour une valeur différente. En torréfaction, la plage de température étudiée est restreinte entre 200 et 300°C. Ainsi les problèmes des modèles rencontrés pour la pyrolyse charbons dans des plages beaucoup plus larges ne s'appliquent pas nécessairement. Cependant, et afin de vérifier ce point, des essais de perte de masse ont été réalisés avec des profils de température différents, puis les modèles précédents ont été confrontés à ses données.

La Figure 82 et la Figure 83 représentent la comparaison entre les pertes de masse anhydres mesurées pour le xylane et la lignine avec une vitesse de 5 K/min pour la phase de chauffe, et la perte de masse simulée avec les constantes cinétiques identifiées avec une vitesse de chauffage de 20 K/min. Dans ces conditions la capacité de prédiction du modèle est fortement

dégradée et ce d'autant plus que la température finale est élevée. Ce résultat s'explique par le fait qu'une partie non négligeable des réactions de torréfaction a lieu pendant la montée en température avec une vitesse de chauffage de 5 K/min, surtout pour le cas à 290°C.

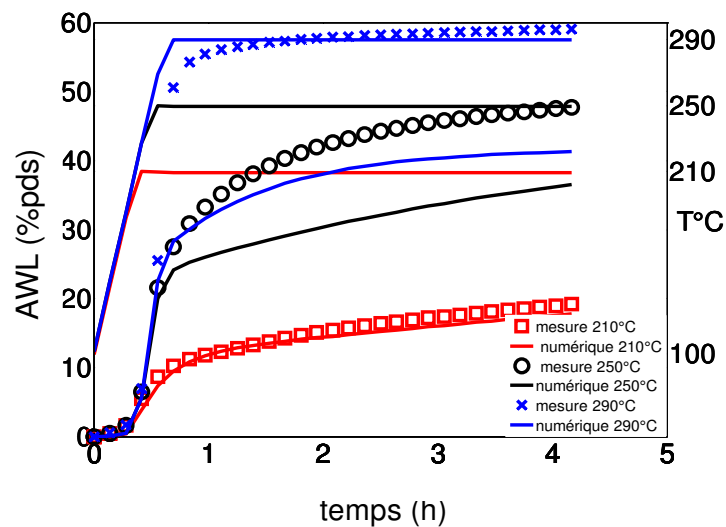


Figure 82 : Comparaison entre la perte de masse mesurée avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée avec les constantes cinétiques extraites du Tableau 29 (modèle B) pour le xylane.

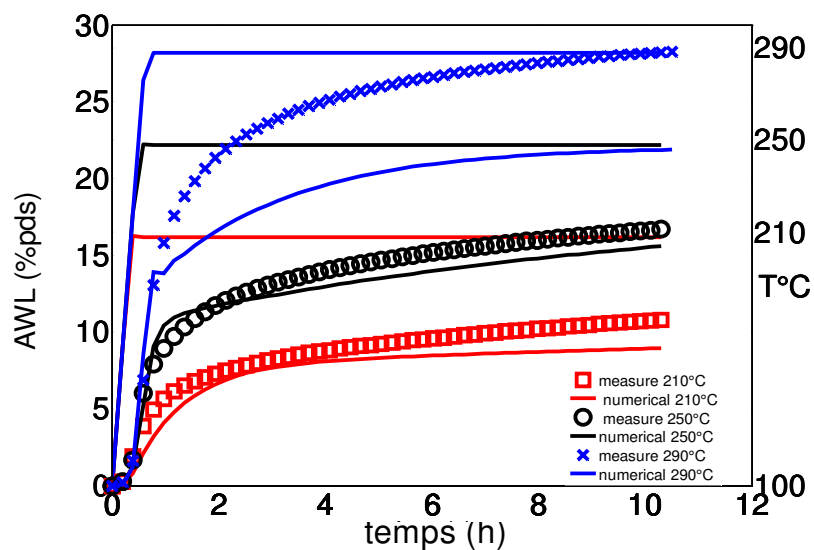


Figure 83 : Comparaison entre la perte de masse mesurée avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée avec les constantes extraites du Tableau 30 (modèle C) pour la lignine.

La Figure 84 représente la perte de masse anhydre de l'essence de robinier mesurée avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse anhydre prédite par le modèle cinétique B à 290°C. Dans ce cas, la vitesse de chauffage n'a pas d'influence sur la précision de la prédiction, contrairement à ce qui avait été observé pour le xylane et la lignine. Ce résultat s'explique par la faible perte de masse de cette essence pendant la période de chauffage.

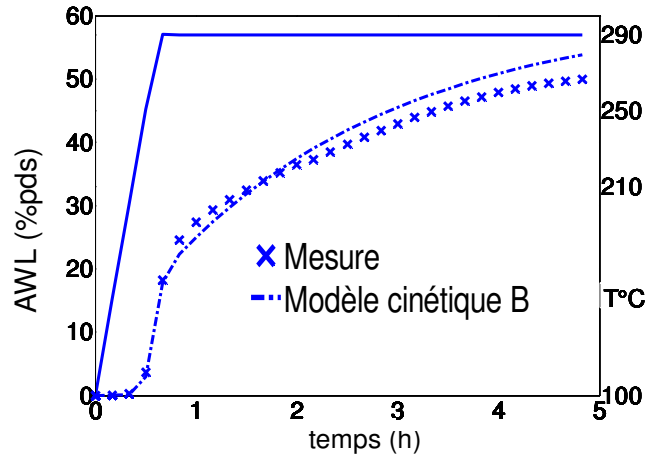


Figure 84 : Comparaison entre la perte de masse mesurée avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée avec les constantes cinétiques extraits du Tableau 29 (modèle B) pour le robinier.

La capacité des modèles cinétiques A, B et C à représenter les pertes de masses anhydres du xylane, du glucomannane, de la cellulose et de la lignine aurait été critique si l'hypothèse d'additivité était applicable, or ce n'est pas le cas. De ce fait, la Figure 84, nous montre que la simple variation de vitesse n'empêche pas la bonne prédiction de la perte de masse pour les essences de bois avec le modèle cinétique de type B.

Un test plus sévère de la robustesse des modèles globaux, pour la prédiction de la perte de masse anhydre des essences de bois, par rapport à l'historique de température, est présenté dans la Figure 85 pour le robinier, avec trois paliers de température. Ici, la phase de séchage n'est pas présentée mais elle a bien été effectuée. La vitesse de chauffage entre 2 paliers est de 20 K/min. Le palier à 210°C peut être assimilé à une phase de montée en température très lente durant laquelle une perte de masse anhydre supérieure à 10% est observée.

Au delà du premier palier à 210°C, la perte de masse selon le modèle B sous-estime fortement la mesure expérimentale. Les observations sont les mêmes lorsqu'on le schéma C est utilisé. Ce manque de robustesse, lorsque le profil thermique est modifié montre la limite des modèles globaux en cascade.

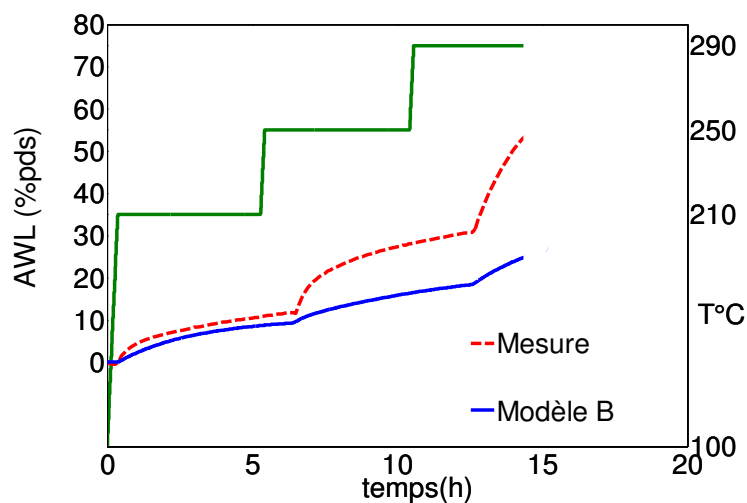


Figure 85 : Comparaison entre modèle B et perte de masse mesurée pour un profil de température à 3 paliers (robinier).

3.4.2.3 Méthode des énergies d'activation distribuées

Il vient d'être montré que l'utilisation de modèles cinétiques en cascade ne permet pas de représenter la complexité des réactions mises en jeu durant le traitement thermique de la biomasse. En effet, la méthode d'identification des paramètres cinétiques des modèles A, B et C ne permet pas d'être insensible à la vitesse de chauffage dans le cas où la perte de masse pendant la période de chauffage est supérieure à 10%. En outre, ces modèles ne prédissent pas correctement la perte de masse lorsque le programme de température est composé de plusieurs paliers isothermes successifs. Ces observations montrent qu'un modèle avec deux ou trois réactions successives n'est pas suffisamment robuste pour être complètement indépendant de l'historique de la température en fonction du temps. Par conséquent, il est nécessaire de s'orienter vers d'autres types de mécanismes, mettant en jeu des réactions compétitives.

Une approche possible est une modélisation basée sur une fonction de probabilité pour représenter un ensemble de réactions parallèles méconnues où chaque réaction est supposée irréversible et du premier ordre. Le principe de cette Méthode des Énergies d'Activation Distribuées (MEAD), qui avait été exposée dans la section 2.6.2, est rappelé ici.

En analyse thermogravimétrique l'Équation 4 est généralement utilisée pour décrire la vitesse de perte de masse de l'échantillon.

$$\frac{d \frac{V_i}{V_i^\infty}}{dt} = A \exp(-E_i/RT) \left(1 - \frac{V_i}{V_i^\infty}\right)^n$$

Équation 4

Où V_i est la quantité de volatile libérée pendant le traitement thermique de l'échantillon et V_i^∞ est la quantité de volatile que peut émettre la réaction i . La plupart des auteurs qui ont utilisé cette approche ont considéré un ordre de réaction égale à 1 (Varhegyi et al, 2011, Antony et al, 1975). Dans ce cas l'intégration de l'Équation 4 permet d'obtenir l'Équation 13.

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i (V_i^\infty - V_i)$$

Équation 13

Dans le cas où l'ordre des réactions est supposé différent de 1, l'Équation 4 peut être réécrite :

$$\frac{d \left(1 - \frac{V_i}{V_i^\infty}\right)}{\left(1 - \frac{V_i}{V_i^\infty}\right)^n} = -k_i dt$$

Équation 40

En effet, récemment Sarvaramini et al, 2013 ont déterminé un ordre de réaction de 3 pour la torréfaction du xylane, de deux pour la torréfaction de la lignine et de 1 pour la torréfaction de la cellulose. Ainsi, l'intégration de l'Équation 40 permet d'écrire l'équation de production de volatile de la réaction i réaction en fonction du temps :

$$V_i = V_i^\infty (1 - \Omega(E_i))$$

Équation 41

Avec

$$\Omega(E_i) = \left[1 - (1-n) \int_{t_0}^t A_i \exp(-E_i/RT) dt \right]^{\frac{1}{1-n}}$$

Équation 42

La quantité de volatile libérée en fonction du temps est obtenue en sommant la quantité de volatile généré par chaque réaction qui compose la distribution.

$$\sum_{i=1}^N V_i = V = \sum_{i=1}^N V_i^\infty f(E_i) \Omega(E_i) dE$$

Équation 43

Dans nos travaux, nous avons préférés dans un premier temps étudier l'effet de la fonction de distributions sur la perte de masse. En effet nous pensons que le potentiel de cette approche à simuler la perte de masse réside essentiellement sur la capacité à représenter une 'population' de réactions dont le 'poids' peut être quantifié grâce à la fonction de distribution, ainsi afin de faciliter la formulation des équations nous nous sommes limités à un ordre de réaction égale à 1. Si l'ordre de la réaction est donc supposé égale à 1, on retrouve l'Équation 19 (intégration dans le temps de l'Équation 13 pour toute la distribution d'énergies d'activation).

$$V = \int_{E_{i=1}}^{E_N} V_i^\infty f(E) \left[1 - \int_{t_0}^t A \exp(-E/RT) dt \right] dE$$

Équation 19

Cependant deux interrogations subsistent pour l'application de la Méthode des Énergies d'Activation Distribuées à la torréfaction des échantillons. La première est de savoir quelle valeur de V^∞ doit être retenue et la seconde porte sur le choix de la fonction de distribution des énergies d'activation.

Dans la littérature la MEAD est très souvent utilisée en rampe dynamique jusqu'à des températures de 700 à 900°C (Anthony et al, 1979, Miura et al, 1994, Varhegyi et al, 2011), et la valeur de V^∞ est déterminée grâce à la masse restante à la fin des essais. Dans notre étude la perte de masse maximale pour tous les échantillons est celle observée à 290°C après un temps de résidence de dix heures où la variation de la masse dans le temps est essentiellement nulle.

C'est donc cette condition qui définit notre valeur de V^∞ . Le Tableau 24 résume les quantités de volatiles que peuvent émettre les échantillons dans le domaine de température exploré.

La forme de la distribution des énergies d'activation choisie est une fonction normale, majoritairement utilisée par les auteurs ayant appliqué cette méthode (Anthony et al, 1979, Varhegyi et al, 2011). Le rôle de la distribution gaussienne est de définir une 'population' de réactions parallèles dont la contribution relative à la perte de masse est déterminée par la valeur de la fonction de distribution, comme décrit dans l'Équation 44. Le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius reste le même pour toutes les réactions parallèles.

$$f(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Équation 44 : Équation de la fonction normale.

Avec cette méthode, seulement trois paramètres doivent être identifiés : le facteur pré exponentiel (A), l'espérance de la fonction de distribution (E_0) et l'écart type de la fonction (σ). Deux termes supplémentaires apparaissent pour la discrétisation de la fonction normale : ce sont les termes n et m décrits dans la Figure 86. Ainsi, la courbe de distribution est discrétisée en $2 \times n \times m$ éléments. Le terme n est utilisé pour limiter les bornes d'intégration de la fonction gaussienne dans l'intervalle $[-n\sigma, +n\sigma]$ et chaque intervalle σ est divisé en m éléments de longueur dE .

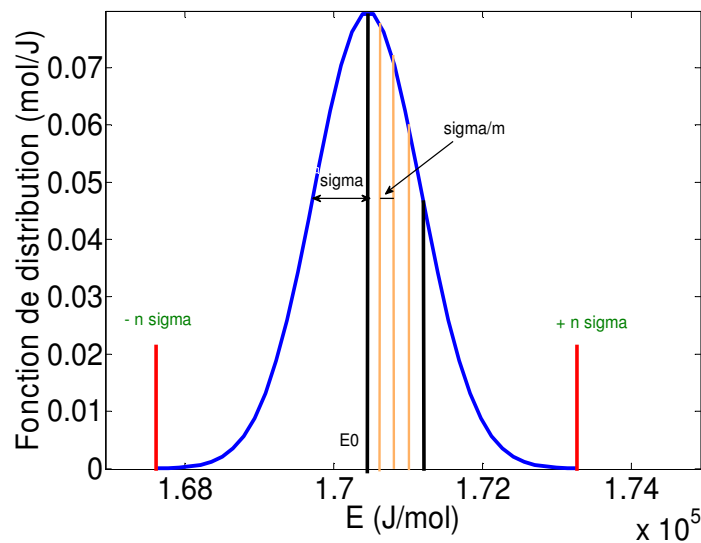


Figure 86 : Discretisation de la fonction normale en $n \times m$ éléments.

Ainsi, la gamme d'énergies d'activation à laquelle appartient la fonction est comprise entre $E_0 - n\sigma$ et $E_0 + n\sigma$, et le calcul des valeurs des énergies d'activation s'écrit selon l'Équation 45 et l'Équation 46.

$$E_i = (E_0 - n\sigma) + (i - 0.5)dE$$

Équation 45

avec

$$dE = \frac{2n\sigma}{2nm} = \frac{\sigma}{m}$$

Équation 46

Les valeurs de n et m ne sont pas des paramètres libres mais fixés, permettant de moduler le temps de calcul tout en préservant la précision de l'identification numérique. Ainsi, les paramètres cinétiques ont premièrement été identifiés avec une valeur de m égale à 100, m_{inf} , et une valeur de n égale à 10, n_{inf} . Ensuite, les valeurs de n et m sont diminuées jusqu'à ce qu'une erreur de 1% par rapport au calcul initial soit observée. L'estimation de l'erreur se fait selon l'Équation 47.

$$W = \log\left(100 \left| \frac{AWL(m,n) - AWL(m_{inf},n_{inf})}{AWL(m,n)} \right| \right)$$

Équation 47

Une erreur inférieure à 1% correspond donc à une valeur de W négative. Le Tableau 31 résume les valeurs minimales de n et m qui assurent une valeur négative de W . Un exemple de résultat est donné à la Figure 87 qui représente la comparaison entre la perte de masse anhydre observée et simulée par la méthode des énergies d'activation distribuées en fonction du temps de résidence et de la température pour le xylane. La prédiction de la perte de masse aux temps courts n'est pas satisfaisante.

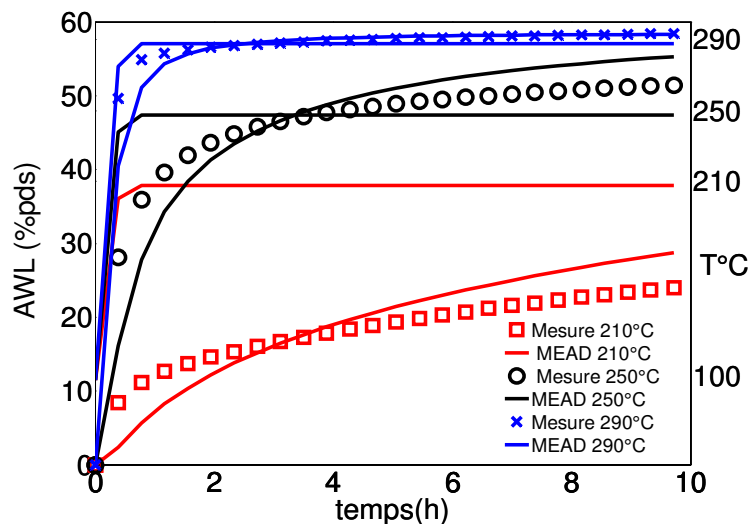


Figure 87 : Comparaison entre la perte de masse simulée par la MEAD avec une distribution gaussienne et la perte de masse expérimentale observée pour le xylane en fonction du temps et de la température.

Afin d'améliorer la précision du modèle, une deuxième puis une troisième gaussienne ont été ajoutées (Varhegyi et al, 2011) pour simuler la perte de masse. Physiquement, chaque gaussienne correspondrait à une famille de réactions qui pourraient s'activer à des niveaux de température différents. L'équation de la perte de masse s'écrit alors comme suit :

$$1 - \frac{V}{V^*} = \sum_{i=1}^{j=2,3} \alpha_i \int_{E_{0i}-\eta_i\sigma_i}^{E_{0i}+\eta_i\sigma_i} \exp\left(-A_i \int_0^t \exp(-E_i/RT) dt\right) f(E_i) dE$$

Équation 48 : Équation de prédiction de la perte de masse avec deux et trois gaussiennes.

Afin de simplifier l'approche, les valeurs de n et m sont supposées identiques pour toutes les gaussiennes. Le Tableau 31 résume les valeurs de n et m minimales qui permettent d'avoir une erreur inférieure à 1% par rapport au cas surdimensionné de $m = 100$ et $n = 10$ (notre référence).

Tableau 31 : Valeurs de n et m minimales pour tous les échantillons en fonction du nombre de gaussienne.

	1 gaussienne		2 gaussiennes		3 gaussiennes	
	n	m	n	m	n	m
Xylane	4	1	3	2	3	2
Glucmannane	3	1	3	2	3	2
Lignine	4	2	4	2	3	2
Cellulose	4	2	4	2	3	2
Epicéa	4	1	4	2	3	2
Robinier	3	1	3	2	3	2
Eucalyptus	3	1	3	2	3	2

Les paramètres cinétiques ont été identifiés avec des distributions composées d'une, de deux et de trois gaussiennes comme précédemment avec les modèles cinétiques en cascade (3.4.2.1.2). La Figure 88, représente la valeur du résidu de la fonction objectif dans les trois cas pour tous les échantillons. Il apparaît clairement que, pour les essences de bois, l'ajout d'une deuxième gaussienne améliore grandement la qualité de la simulation par rapport au cas avec une seule gaussienne. En revanche l'ajout d'une troisième gaussienne n'entraîne pas une très grande diminution de la valeur du résidu. En comparaison aux résidus des modèles cinétiques en cascade de la Figure 79, on voit que la MEAD permet d'améliorer de manière significative la précision de la prédiction. Par exemple, les résidus du xylane et du robinier passent de 3% avec un modèle de type C à 1% avec la MEAD avec une distribution de perte de masse composée de trois gaussiennes.

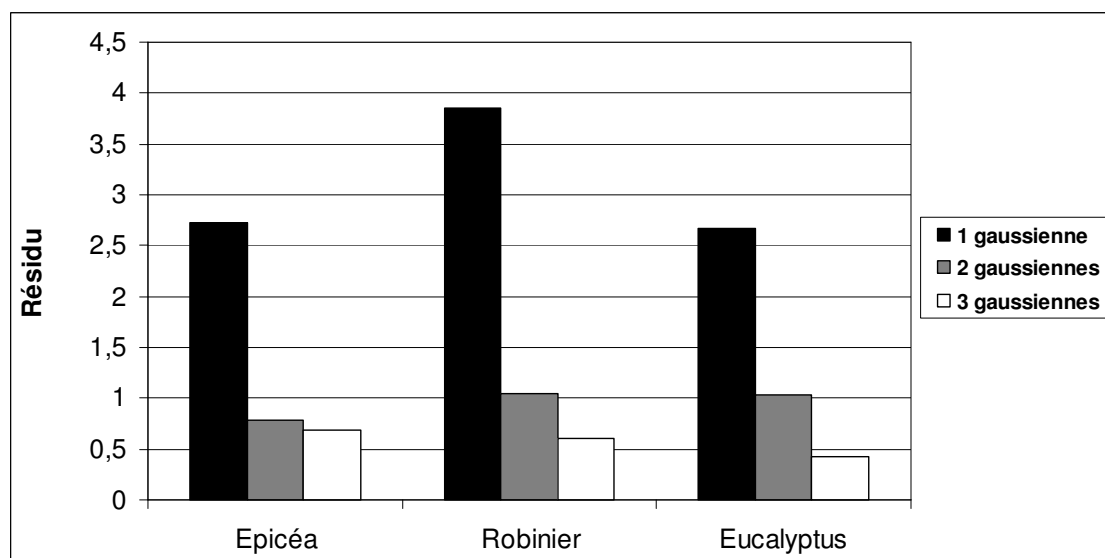
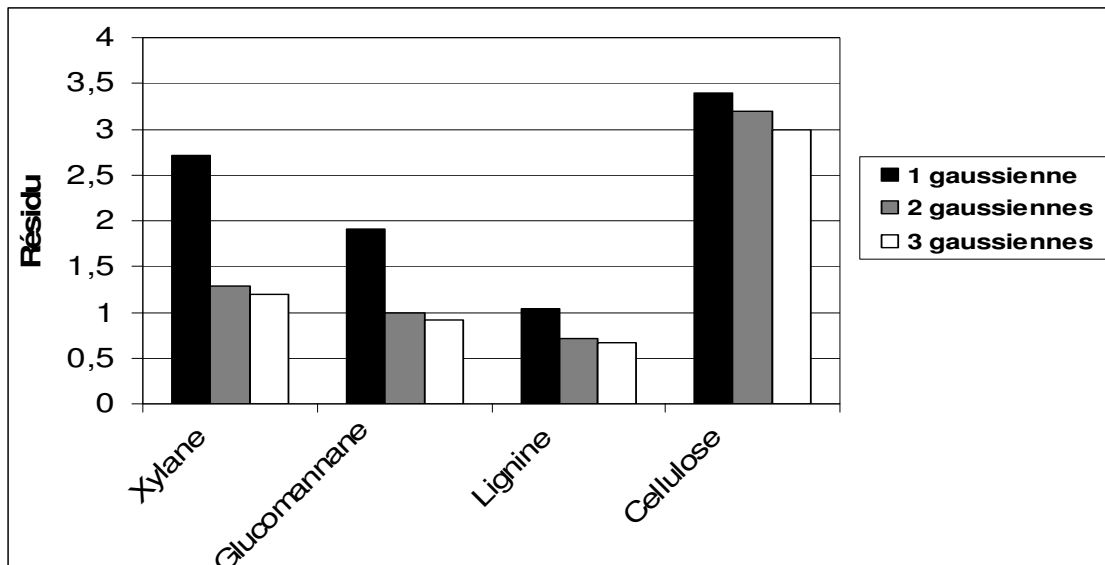


Figure 88 : Résidus pour une courbe de distribution composée d'une, de deux ou de trois gaussiennes pour tous les échantillons.

Dans le cas de la cellulose, l'ajout de gaussiennes supplémentaires n'entraîne pas une grande diminution du résidu (par rapport aux autres échantillons), par ailleurs, le résidu reste élevé. Toutefois en comparaison avec le modèle en cascade à trois étapes, la MEAD permet de diminuer de moitié la valeur du résidu. La MEAD, tout comme les modèles en cascade, ne permet donc pas de tenir compte de la différence de réactivité entre la cellulose cristalline et la cellulose amorphe qui est à l'origine du résidu élevé.

En conclusion, et à l'exception de la cellulose, il semble donc qu'une fonction de distribution de perte de masse composée de deux gaussiennes soit nécessaire et suffisante pour représenter de manière acceptable la perte de masse pendant la torréfaction de tous les échantillons et sur toute la gamme de température des essais.

La Figure 90 représente la comparaison entre les mesures de perte de masse anhydre et les pertes de masse simulées avec la MEAD (deux gaussiennes) en fonction du temps de

résidence et de la température pour tous les échantillons. Hormis pour la cellulose à 290°C, les modèles reproduisent correctement les données. La MEAD avec une fonction de distribution composée de deux gaussiennes permet également de représenter de manière acceptable la vitesse de perte de masse mesurée pour tous les échantillons en fonction du temps de résidence et de la température de traitement comme montré à la Figure 91.

Concernant la cellulose, il serait nécessaire, pour augmenter la précision du modèle, de mener une étude afin de déterminer la cinétique de changement de phase. La Figure 89 est un exemple de schéma qui pourrait être appliqué, le schéma est composé d'une première étape, dont l'ordre de réaction n'est pas forcément d'ordre 1, sans perte de masse qui correspond à la formation de la cellulose amorphe. Ensuite la cellulose amorphe est dégradée thermiquement selon une certaine distribution d'énergie d'activation.

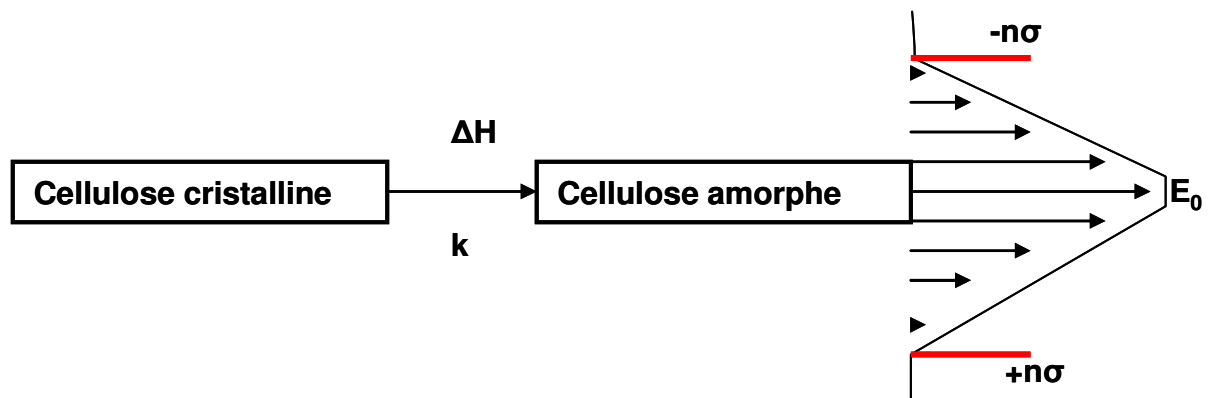


Figure 89 : Proposition de schéma réactionnel pour la torréfaction de la cellulose en tenant compte du changement de phase.

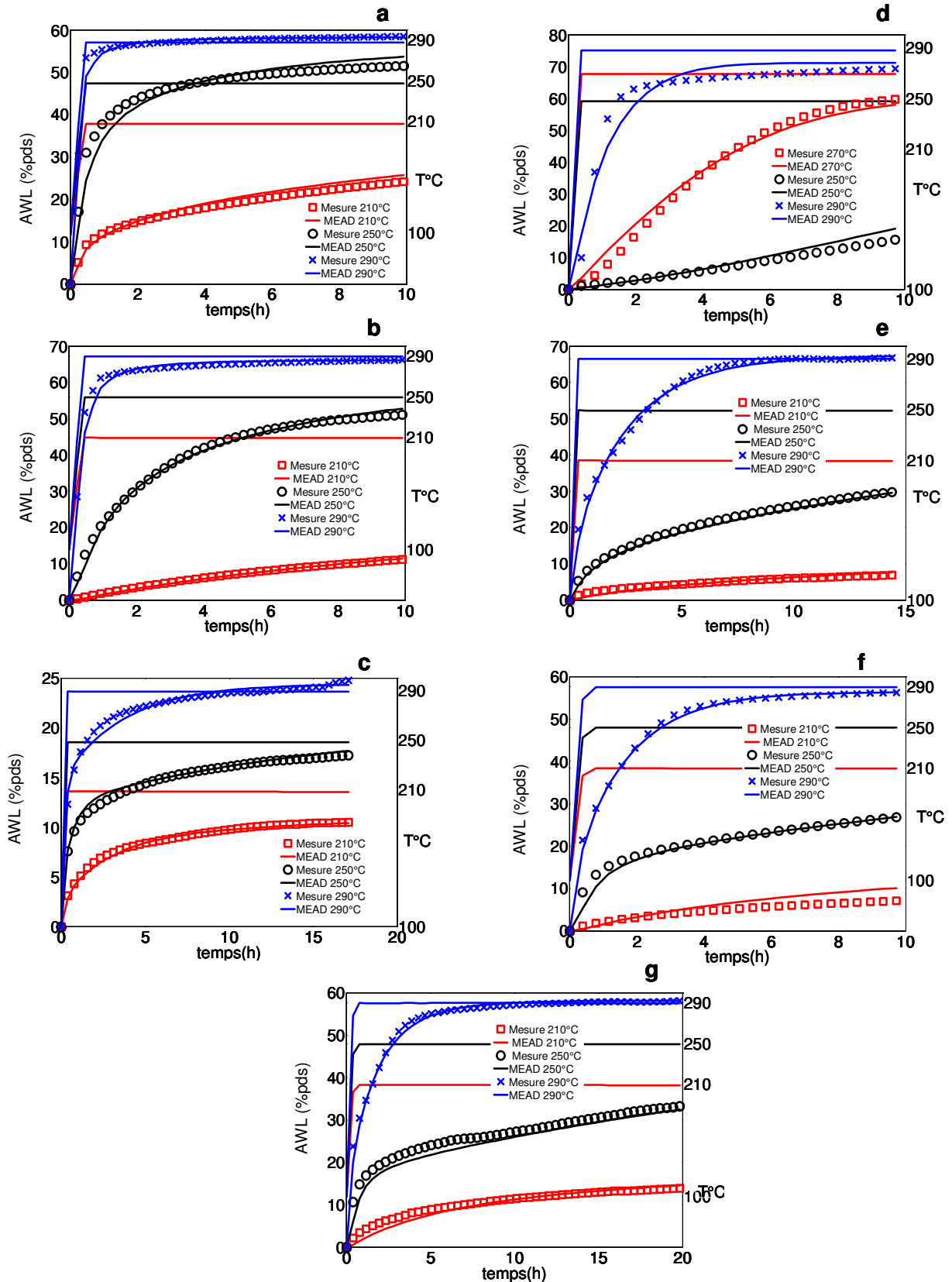


Figure 90 : Comparaison entre la perte de masse anhydre mesurée et simulée par la méthode des énergies d'activation distribuées avec une fonction de distribution de la perte de masse composée de deux gaussiennes, en fonction du temps et de la température (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicea, f : eucalyptus et g : robinier).

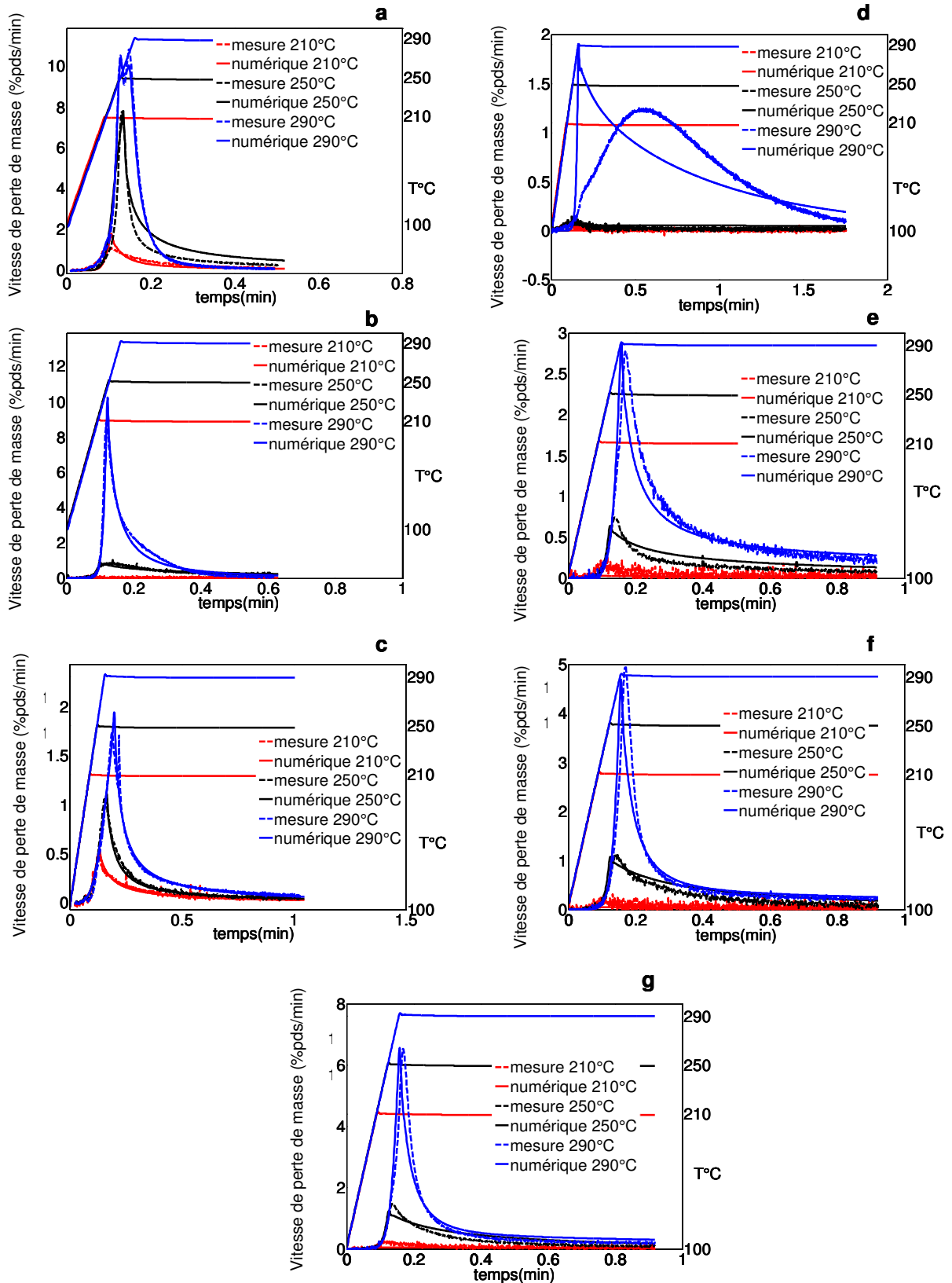


Figure 91 : Comparaison entre la vitesse de perte de masse anhydre mesurée et simulée par la méthode des énergies d'activation distribuées avec une fonction de distribution de la perte de masse composée de deux gaussiennes, en fonction du temps et de la température (a : xylane, b : glucomannane, c : lignine, d : cellulose, e : épicea, f : eucalyptus et g : robinier).

Le Tableau 32, Tableau 33 et Tableau 34 résument les valeurs des paramètres identifiés pour la simulation de la perte de masse anhydre avec une fonction de distribution des énergies d'activation composée d'une, deux et trois gaussiennes, pour chaque échantillon. L'identification a été réalisée avec les essais dont la vitesse de chauffage est de 20 K/min.

Tableau 32 : Valeurs des paramètres cinétiques identifiés pour tous les échantillons avec une gaussienne.

	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)
Xylane	1,02x10 ¹¹	145,6	7059,5
Glucomannane	4,88x10 ¹⁴	187,9	6493,3
Cellulose	8,03x10 ¹⁴	198,7	210,7
Lignine	5,71x10 ¹⁰	146,8	12590
Robinier	2,98x10 ¹³	181,5	9166,6
Épicéa	3,74x10 ¹¹	165,1	4798,7
Eucalyptus	7,83x10 ¹¹	165	6509,3

Tableau 33 : Valeurs des paramètres cinétiques identifiés pour tous les échantillons avec deux gaussiennes.

	<u>Première Gaussienne</u>				<u>Seconde Gaussienne</u>			
	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)	α ₁	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)	1-α ₁
Xylane	2,73x10 ¹¹	127,1	3363,2	0,11	1,45x10 ¹⁵	187,3	8802,5	0,89
Glucomannane	7x10 ¹¹	152,7	3788,3	0,16	1,83x10 ¹⁵	195,1	5768,9	0,84
Cellulose	5,73x10 ²⁰	257,1	3363,2	0,12	8,01x10 ¹⁴	197,4	211	0,88
Lignine	3x10 ⁶	91259	8003,1	0,37	7,49x10 ¹¹	165,4	7109,7	0,67
Robinier	3,97x10 ¹¹	149,1	3475,6	0,31	1,37x10 ¹⁴	193,4	1676,6	0,69
Épicéa	4,04x10 ¹¹	154,8	6389	0,26	7,03x10 ¹¹	170,5	724,2	0,74
Eucalyptus	3,69x10 ¹¹	149,6	3591,6	0,305	2,18x10 ¹³	184,3	34,9	0,695

Tableau 34 : Valeurs des paramètres cinétiques identifiés pour tous les échantillons avec trois gaussiennes.

	<u>Première Gaussienne</u>				<u>Deuxième Gaussienne</u>				<u>Troisième Gaussienne</u>			
	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)	α ₁	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)	α ₂	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)	α ₃
Xylane	2,83x10 ¹⁴	66,2	1793,7	0,085	9,26x10 ¹¹	134,9	11390	0,08	5,07x10 ¹⁵	193,2	8038,5	0,835
Glucomannane	5,08x10 ⁵	86,9	1259,8	0,02	2,54x10 ¹¹	150,5	1547,3	0,23	2,91x10 ¹⁵	197,8	5634	0,75
Cellulose	8,01x10 ¹⁴	197430	211	0,031	4,43x10 ²⁰	260,1	3363,2	0,31	1,51x10 ⁹	301047	1795	0,66
Lignine	2,93x10 ⁵	95496	1562,2	0,27	2,25x10 ¹¹	138,6	3047,2	0,33	6,79x10 ¹⁴	199,5	5294,5	0,39
Robinier	5,62x10 ⁵	83,9	1651,7	0,074	8,55x10 ¹²	164,8	2556,4	0,246	1,67x10 ¹⁵	205,9	0,2	0,68
Épicéa	3,52x10 ⁴	80167	3609,1	0,09	6,29x10 ¹⁰	159,7	1023	0,48	1,69x10 ¹⁵	201260	6183,5	0,42
Eucalyptus	3,07x10 ⁹	133,6	7675,9	0,11	5,38x10 ²⁰	239,1	457,5	0,27	1,18x10 ¹⁵	203,1	213,1	0,61

Comme dans le cas des modèles en cascade, la robustesse du modèle MEAD est testée pour un historique de température complexe, qui consiste en un enchaînement de trois paliers isothermes. La Figure 92 présente la comparaison entre la perte de masse mesurée du robinier, la perte de masse simulée par le modèle B et celle obtenue par la méthode des énergies

d'activation distribuées avec une fonction de distribution composée de deux gaussiennes (valeurs du Tableau 33). Il apparaît clairement que les paramètres cinétiques identifiés grâce aux essais isothermes permettent de représenter fidèlement la perte de masse du robinier, dans le cas d'un profil de température complexe.

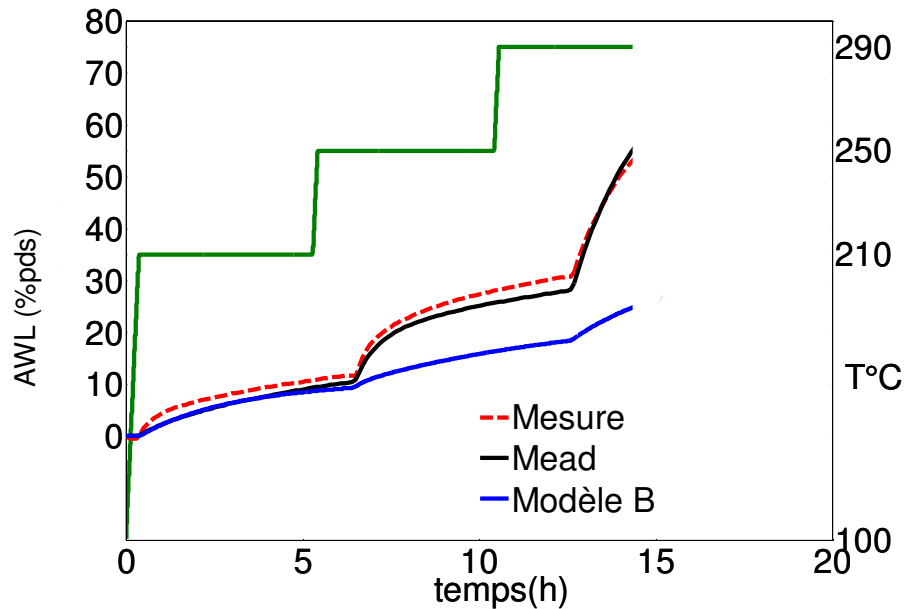


Figure 92 : Comparaison entre la perte de masse anhydre mesurée, simulée selon le modèle cinétique B et selon la méthode des énergies distribuées avec deux gaussiennes en fonction du temps pour le robinier.

La qualité de la MEAD est illustrée également dans la Figure 93 où le modèle à deux gaussiennes reproduit correctement la perte de masse anhydre mesurée du xylane avec une vitesse de chauffage de 5 K/min. Rappelons que les paramètres cinétiques ont été identifiés grâce aux essais isothermes avec une vitesse de chauffage de 20 K/min. Cette qualité de résultat n'était pas obtenue avec les modèles en cascade (Figure 85).

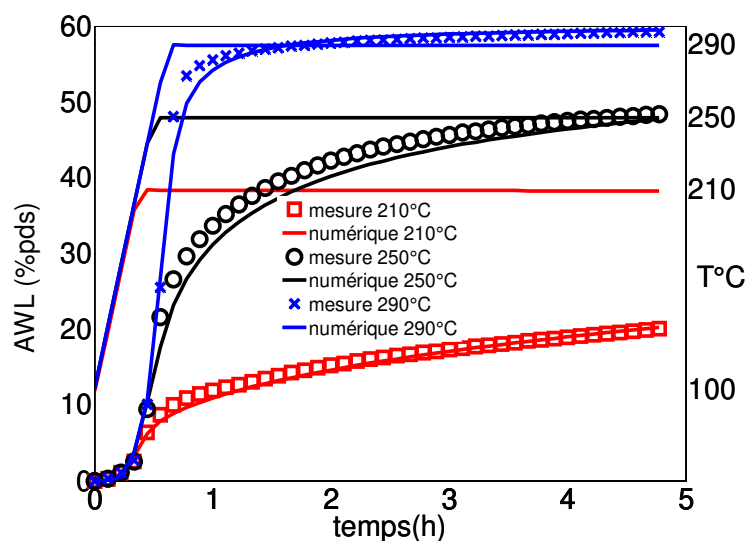


Figure 93 : Comparaison entre la perte de masse du xylane avec une vitesse de chauffage de 5 K/min et la perte de masse simulée selon la méthode des énergies d'activation distribuées avec deux gaussiennes.

3.4.2.4 Conclusion

Nous avons montré que la modélisation globale de la perte de masse par la Méthode des Énergies d'Activation Distribuées (MEAD), a l'avantage d'être plus précise et plus robuste que par les schémas cinétique en cascade. L'utilisation d'une fonction de distribution de perte de masse composée de deux gaussiennes est nécessaire et suffisante pour une bonne prédiction de la perte de masse. Pour le cas particulier de la cellulose, il est nécessaire d'élaborer un schéma qui tienne compte du changement de phase cristalline en phase amorphe, les modèles cinétiques en cascade ou la MEAD ne permettant pas de combler cette lacune.

3.4.3 Modélisation du flux de chaleur

Afin de pouvoir prédire les phénomènes exothermiques mis en jeu dans le procédé de torréfaction, il est nécessaire de compléter la modélisation cinétique par les valeurs d'enthalpies associées aux réactions. L'objectif de cette partie est ainsi de quantifier l'évolution de la chaleur de réaction mesurée durant nos essais pour chaque échantillon. Étant donné que la MEAD est un modèle cinétique global, les enthalpies de réaction associées à ce modèle seront déterminées de sorte à reproduire les flux de chaleur mesurés. Notons que, ces énergies, sont difficiles à mesurer expérimentalement et que peu de données ont été reportées dans la littérature (Rousset et al, 2006, Ohliger et al, 2012). De ce point de vue, ce travail présente des résultats innovants et précieux pour la modélisation de la torréfaction de la biomasse.

3.4.3.1 Présentation des équations

La variation d'enthalpie dH suite à une ou plusieurs réactions chimiques s'écrit selon l'Équation 49, où n_i représente la quantité de matière des différents réactifs et produits, j est le nombre de constituants (réactifs et produits de réactions) et H est l'enthalpie totale. Dans l'état de l'art, il a été vu qu'il n'existe pas de mécanisme réactionnel détaillé qui décrivent les réactions mises en jeu, nous ne connaissons donc pas les valeurs dn_i mais seulement la masse de volatiles émise ainsi que le résidu solide.

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^j \frac{\partial H}{\partial n_i} dn_i$$

Équation 49

La pression étant constante pendant les essais, l'Équation 49 devient :

$$dH = m c_p dT + dH_{\text{torréfaction}}$$

Équation 50

Où m est la masse de l'échantillon.

Comme l'appareil DSC mesure un flux de chaleur en Watt (W) et non une énergie en Joule (J), la grandeur correspondante est obtenue en divisant l'Équation 50 par le différentiel de temps dt.

$$\frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} + \frac{dH_{\text{torréfaction}}}{dt}$$

Équation 51

Le flux de chaleur mesuré est donc composé de deux termes, dont un qui représente la chaleur nécessaire à l'échauffement de la biomasse et l'autre la chaleur libérée ou consommée par les réactions de torréfaction.

3.4.3.2 Application à la MEAD

Deux hypothèses doivent être formulées afin de simuler les flux de chaleurs avec la MEAD. La première est de considérer que seules les réactions de production de volatiles sont endothermiques ou exothermiques, car avec la Méthode des Energies d'Activation Distribuées, on ne connaît que la quantité de volatile en fonction du temps. La seconde hypothèse, développée ci-après, concerne la variation des valeurs d'enthalpies de réaction en fonction des énergies d'activation.

Avec la MEAD, on a vu que la perte de masse des échantillons se fait selon un nombre N de réactions compétitives. Dans le cas où la fonction de distribution de la perte de masse est composée d'une seule gaussienne, N est compris entre 6 et 12. Cette valeur est entre 18 et 24 avec deux gaussiennes et de 27 avec trois gaussiennes. La détermination de chaque valeur d'enthalpie de réaction par méthode inverse pour de telles valeurs de N serait très compliquée, car le risque d'être dans un minimum local serait élevé. La solution proposée est de supposer que les valeurs d'enthalpies de réaction suivent une loi en fonction des valeurs des énergies d'activation. De cette manière le nombre de paramètres à identifier par méthode inverse est diminué, ce qui limite le risque, lié à l'optimisation numérique, de trouver une solution située dans un minimum local.

Deux manières de représenter les enthalpies de réaction en fonction des énergies d'activation ont été évaluées, qui dépendent de l'interprétation physique que l'on donne au modèle MEAD:

- Si l'on considère que les gaussiennes du modèle MEAD permettent de représenter le poids des différentes réactions, on peut faire varier les enthalpies de réaction en fonction des énergies d'activation. Cela équivaut à introduire une distribution pour les enthalpies de réaction.
- Un autre point de vue est de considérer que chaque gaussienne est allouée à une seule réaction, l'écart type de la gaussienne permettant de tenir compte des liaisons hydrogènes, des interactions de Van Der Waals ou bien de l'encombrement stérique qui rendent plus ou moins difficile la réaction à avoir lieu. Dans ce cas, nous supposons une enthalpie de réaction constante pour chaque gaussienne.

Dans les deux cas les équations du flux de chaleur pendant les réactions de torréfaction s'écrivent :

$$\frac{dH_{\text{torréfaction}}}{dt} = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=N=n,m} H(E_{i,j}) \frac{dV_{i,j}}{dt} = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=N=n,m} H(E_{i,j}) k(E_{i,j}, t, T) (V_{i,j}^{\infty}(E_{i,j}) - V_{i,j}(E_{i,j}, t, T))$$

Équation 52

Où j indique la gaussienne de perte de masse concernée et i indique la réaction irréversible du premier ordre qui a pour valeur d'énergie d'activation E_i .

Dans le cas où les enthalpies de réaction sont supposées constantes pour chaque gaussienne, l'Équation 52 s'écrit :

$$\frac{dH_{\text{torréfaction}}}{dt} = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=N=2,n,m} H(E_{i,j}) \frac{dV_{i,j}}{dt} = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=2,n,m} H_j k(E_{i,j}, t, T) (V_{i,j}^{\infty}(E_{i,j}) - V_{i,j}(E_{i,j}, t, T))$$

Équation 53

Il suffit donc d'identifier une valeur de H_j pour chaque gaussienne de perte de masse. La Figure 94 est la représentation graphique de l'Équation 53 pour le xylane et le glucomannane.

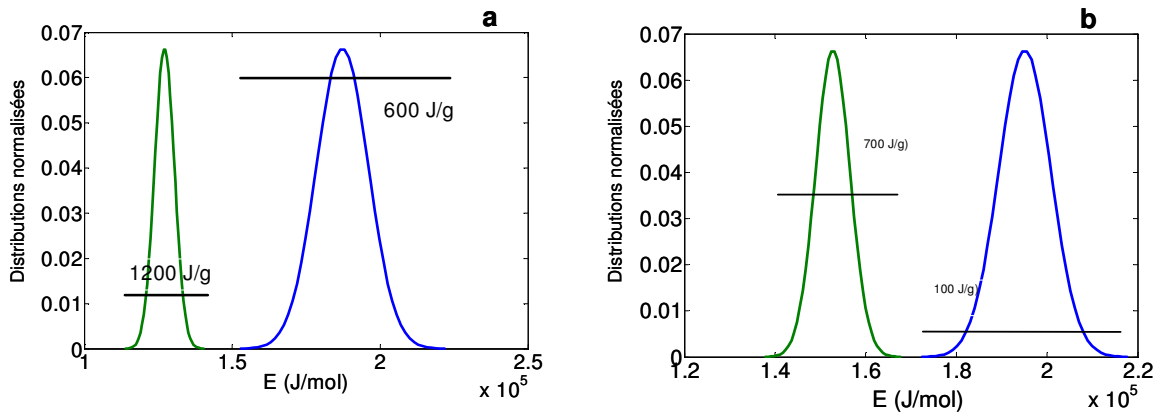


Figure 94 : Valeurs d'enthalpies de réactions pour le xylane (a) et pour le glucomannane (b) dans le cas d'une valeur constante d'enthalpie.

Dans le cas où il est supposé que les enthalpies de réaction varient avec les énergies d'activation, les valeurs sont calculées selon l'Équation 54. On suppose donc une distribution d'enthalpie de réaction qui peut être composée d'une, deux ou trois gaussiennes. L'indice j permet d'indiquer la gaussienne de perte de masse concernée, l'indice i permet de savoir où on se situe dans la gaussienne.

$$H(E_{i,j}) = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=N=n,m} H_{0,j} f_H(E_{i,j}) = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=N=n,m} H_{0,j} \exp\left(-\frac{(E_{i,j} - E_{0,j})^2}{2\sigma_j^2}\right)$$

Équation 54

Il doit être noté que les valeurs $E_{0,j}$ et σ_j ne sont pas forcément égales à celles identifiées pour les gaussiennes qui composent la distribution de perte de masse.

$$\frac{dH_{\text{torréfaction}}}{dt} = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=N=n,m} H(E_{i,j}) \frac{dV_{i,j}}{dt} = \sum_{j=1}^{j=1,2,3} \sum_{i=1}^{i=n,m} H_{0,j} f_H(E_{i,j}) (V_{i,j}^{\infty}(E_{i,j}) - V_{i,j}(E_{i,j}, t, T))$$

Équation 55

Avec cette voie de modélisation il y a donc deux types de distribution qui apparaissent : la distribution de perte de masse qui peut être composée d'une, deux ou trois gaussiennes (section 3.4.2.3), et la distribution d'enthalpies de réaction qui peut elle aussi être composée de une, deux ou trois gaussiennes. La Figure 97 est une représentation graphique de l'Équation 55. Elle présente, à gauche, les distributions d'enthalpies et de perte de masse pour le xylane et, à droite, celles du glucomannane. On peut voir que pour le xylane les deux distributions coïncident. En revanche pour le glucomannane il est nécessaire d'ajouter une troisième gaussienne d'enthalpie à la première gaussienne de perte de masse afin de tenir compte des réactions exothermiques aux faibles valeurs d'énergies d'activation.

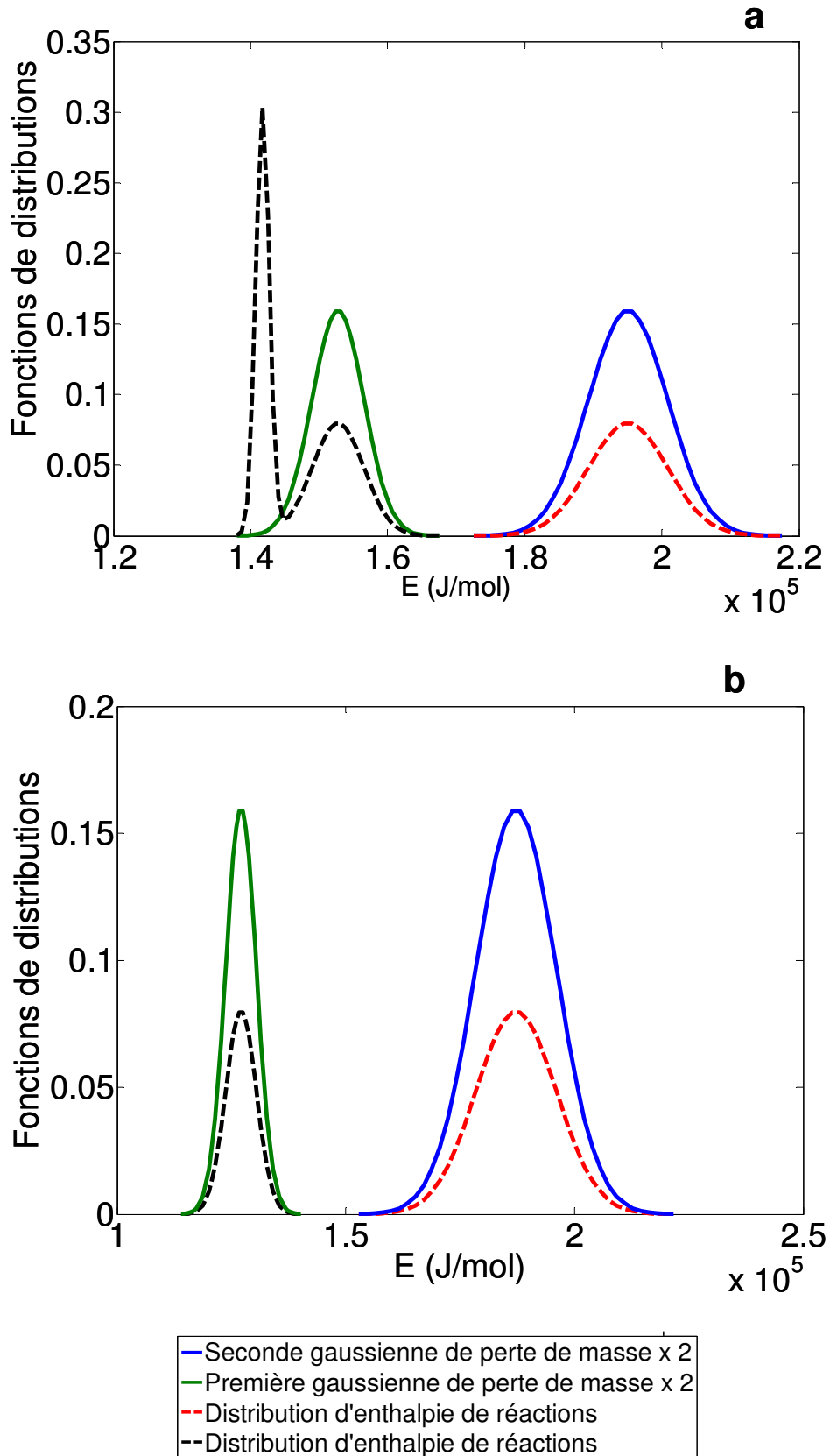


Figure 95 : Représentation graphique des distributions d'enthalpie de réaction et de perte de masse en fonction des énergies d'activation (a : xylane, b : glucomannane).

La fonction $f_H(E_{i,j})$ permet de donner l'allure de la fonction $H(E_{i,j})$. Les valeurs $V_{i,j}(E_{i,j},t,T)$ et $V_{i,j}^\infty(E_{i,j})$ sont connues puisque les constantes cinétiques ont déjà été identifiées. Dans le cas où les enthalpies de réactions varient avec les énergies d'activation, les paramètres à identifier sont la valeur de $H_{0,j}$ ainsi que les espérances et les écarts types des fonctions qui composent la fonction $f_H(E_{i,j})$.

Les gaussiennes de la fonction de distribution des enthalpies de réaction ont toutes été discrétisées. La procédure pour identifier les valeurs de n et m minimale est la même que celle déjà décrite en 3.4.2.3. Il s'avère que les valeurs de n et m présentées dans le Tableau 31 sont également les valeurs minimales à partir desquelles la simulation du flux de chaleur n'est plus affectée.

3.4.3.3 Résultats

La Figure 96 (a) présente la comparaison entre le flux de chaleur mesuré et simulé, pour le glucomannane, avec une fonction de distribution de perte de masse composée de deux gaussiennes, et avec une fonction de distribution d'enthalpies de réaction composée de trois gaussiennes (Figure 95 (b)). Pour la première gaussienne d'énergies d'activation, il y a deux gaussiennes d'enthalpies de réaction dont une qui est situé aux faibles valeurs d'énergies d'activation. Cela s'explique par le fait que les phénomènes exothermiques se déclenchent au début des essais et sur une plage de temps relativement courte.

Toujours pour le glucomannane, la Figure 96 (b) représente la comparaison entre le flux de chaleur mesuré et simulé avec une fonction de distribution d'énergies d'activation composée de deux gaussiennes, mais avec des enthalpies de réactions constantes pour chaque gaussienne comme présenté dans la Figure 94(b). Les deux approches permettent de représenter de manière acceptable les flux de chaleur exothermiques à 250°C et à 290°C, et respectent la non émission/détection de chaleur à 210°C.

Comme à 210°C il n'y a aucun phénomène exothermique ou endothermique observable, et pour des raisons de lisibilité, les résultats à cette température ne seront plus présentés sur les graphiques par la suite. Ces données restent néanmoins utilisées pour l'identification des différents paramètres.

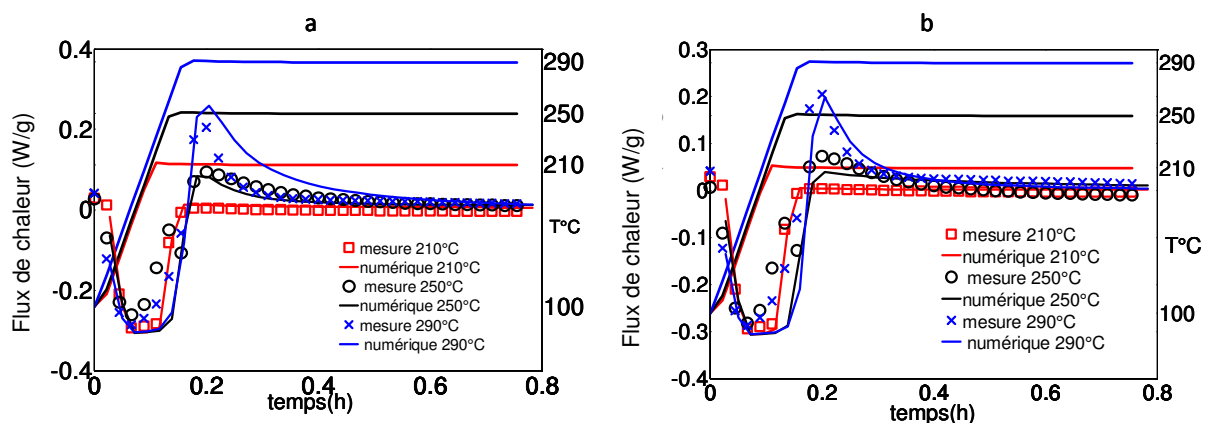


Figure 96 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et simulé avec une fonction de distribution de perte de masse composé de deux gaussiennes pour le glucomannane. (a) : Flux de chaleur prédit par une distribution d'enthalpies composée de trois gaussiennes. (b) : Flux de chaleur prédit par une valeur d'enthalpie constante pour chaque gaussienne d'énergie d'activation.

La Figure 97 présente les résultats pour le xylane, qui est le composé pour lequel les phénomènes exothermiques sont les plus importants. Avec les 2 types de simulation les réactions exothermiques apparaissent plus tôt que dans les mesures. Cela s'explique par le fait que le xylane a une perte de masse non négligeable pendant la phase de chauffage, et dans nos travaux nous avons identifiés des enthalpies de réactions exothermiques capables de représenter la forte génération de chaleur (comparé aux autres échantillons) sur une période relativement courte. Le déclenchement précoce des réactions exothermiques pourrait se corriger en choisissant des fonctions de distribution (pour les énergies d'activation et pour les enthalpies de réactions) différentes, qui seraient plus représentative du mécanisme réel de dégradation thermique du xylane. Toutefois les approches développées dans ces travaux, permettent d'obtenir une approximation acceptable du flux de chaleur émis pendant la torréfaction du xylane.

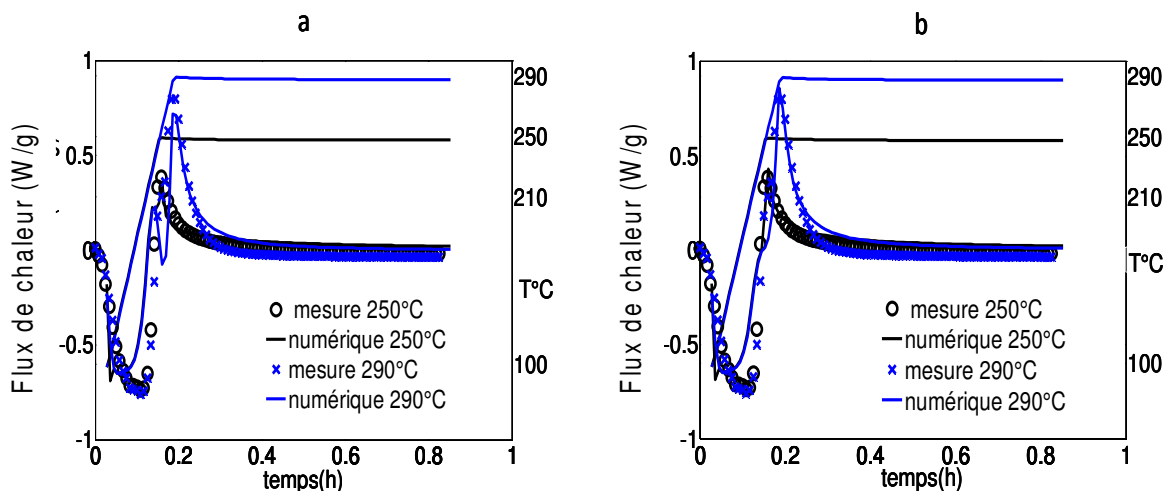


Figure 97 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et simulé avec une fonction de distribution de perte de masse composée de deux gaussiennes pour le xylane. (a) : Flux de chaleur prédit par une distribution d'enthalpies composée de deux gaussiennes. (b) : Flux de chaleur prédit par une valeur d'enthalpie constante pour chaque gaussienne d'énergie d'activation.

Les résultats des simulations pour les constituants de la biomasse lignocellulosique sont présentés uniquement pour le xylane et le glucomannane car ce sont les composés qui génèrent le plus de réactions exothermiques, et ce sont donc les meilleurs cas pour tester la capacité de la MEAD à prédire le flux de chaleur.

Les figures suivantes représentent la comparaison entre le flux de chaleur mesuré et simulé pour les trois essences de bois (robinier, épicéa et eucalyptus) avec une distribution d'énergie d'activation composée de deux gaussiennes. Pour l'épicéa et l'eucalyptus, la distribution d'enthalpies de réaction est composée de deux gaussiennes, et pour le robinier elle est composée de trois gaussiennes. Il doit être noté que pour les trois essences de bois une prédiction correcte du flux de chaleur est obtenue avec les deux approches développées précédemment.

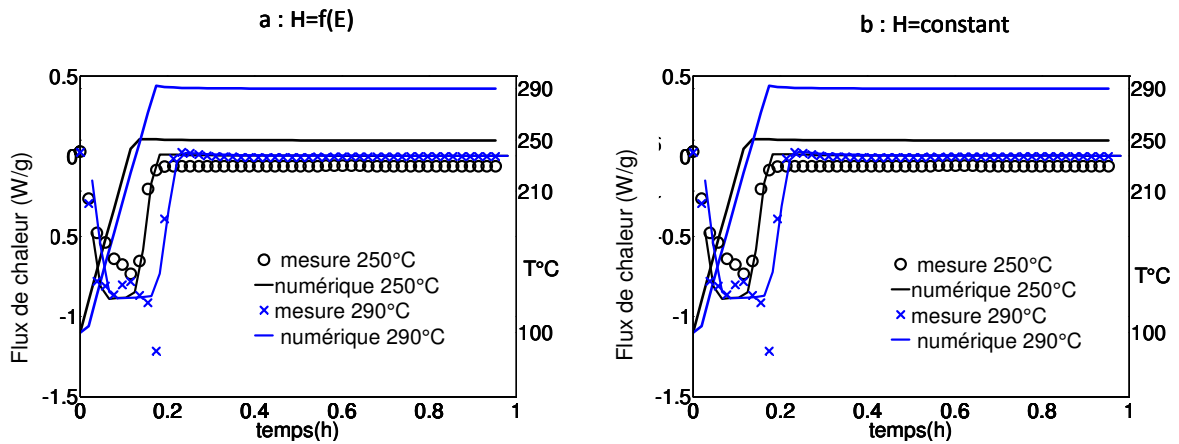


Figure 98 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et prédit par une distribution d'enthalpie de réaction (a) et par des enthalpies constantes pour chaque gaussienne d'énergie d'activation pour le robinier.

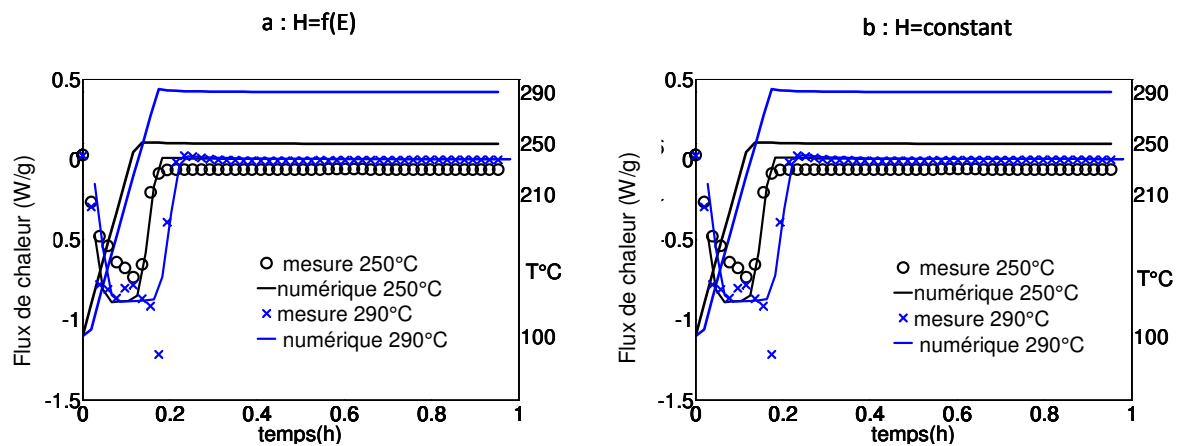


Figure 99 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et prédit par une distribution d'enthalpie de réaction (a) et par des enthalpies constantes pour chaque gaussienne d'énergie d'activation pour l'épicéa.

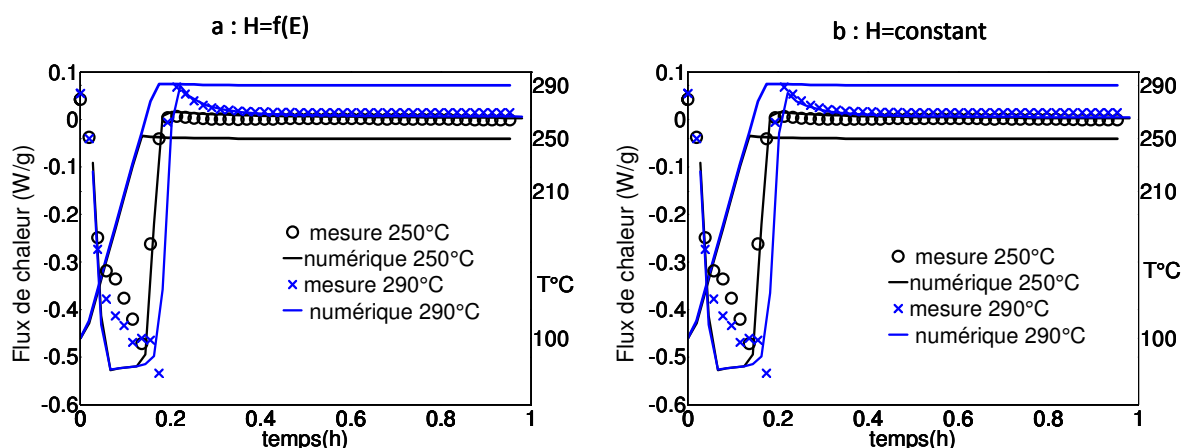


Figure 100 : Comparaison entre le flux de chaleur mesuré et prédit par une distribution d'enthalpie de réaction (a) et par des enthalpies constantes pour chaque gaussienne d'énergie d'activation pour l'eucalyptus.

Les tableaux suivants résumant toutes les valeurs des paramètres pour le calcul du flux de chaleur avec la MEAD.

Tableau 35 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée d'une seule gaussienne et avec des enthalpies de réaction qui varient en fonction des énergies d'activation.

	H_0 (J/g)	E_0 (kJ/mol)	σ (mol/J)
Xylane	998	145,6	7059,5
Glucomannane	754/248	170,9/187,9	2014,2/6493,3
Cellulose	-833	198,7	210,7
Lignine	416	146,8	12590
Robinier	2083/50	155,4/181,5	1980/9166,6
Épicéa	83	165,1	4798,7
Eucalyptus	254	165	6509,3

Tableau 36 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée d'une seule gaussienne et avec des enthalpies de réaction constantes.

	H_0 (J/g)
Xylane	647
Glucomannane	254
Cellulose	-504
Lignine	314
Robinier	301
Épicéa	47
Eucalyptus	145

Tableau 37 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de deux gaussiennes et avec des enthalpies de réaction qui varient en fonction des énergies d'activation.

	<u>Première gaussienne d'énergie d'activation</u>			<u>Seconde gaussienne d'énergie d'activation</u>		
	H_0 (J/g)	E_0 (kJ/mol)	σ (mol/J)	H_0 (J/g)	E_0 (kJ/mol)	σ (mol/J)
Xylane	3333	127,1	3363,2	833	187,3	8802,5
Glucomannane	4166/41	141,7/152,7	897/3788,3	2083	195,1	5768,9
Cellulose	-257	257,1	3363,2	-420	197,4	211
Lignine	422	91259	8003,1	666	165,4	7109,7
Robinier	1676/750	139,1/149,1	1125/3475,6	-166	193,4	1676,6
Epicéa	17	154,8	6389	87	170,5	724,2
Eucalyptus	265	149,6	3591,6	261	184,3	34,9

Tableau 38 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de deux gaussiennes et avec des enthalpies de réaction constantes.

	<u>Première Gaussienne</u> d'énergie d'activation	<u>Seconde Gaussienne</u> d'énergie d'activation
	H_0 (J/g)	H_0 (J/g)
Xylane	614	1208
Glucomannane	101	697
Cellulose	-698	-501
Lignine	98	687
Robinier	498	500
Épicéa	11	80
Eucalyptus	114	119

Tableau 39 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de trois gaussiennes et avec des enthalpies de réaction qui varient en fonction des énergies d'activation.

	<u>Première Gaussienne</u> d'énergie d'activation			<u>Deuxième Gaussienne</u> d'énergie d'activation			<u>Troisième Gaussienne</u> d'énergie d'activation		
	H_0 (J/g)	E_0 (kJ/mol)	σ (mol/J)	H_0 (J/g)	E_0 (kJ/mol)	σ (mol/J)	H_0 (J/g)	E_0 (kJ/mol)	σ (mol/J)
Xylane	4160	66,2	1793,7	-833	134,9	11390	502	193,2	8038,5
Glucomannane	841	86,9	1259,8	98	150,5	1547,3	92	197,8	5634
Cellulose	-891	197430	211	-175	260,1	3363,2	-750	301047	1795
Lignine	423	95496	1562,2	-25	138,6	3047,2	312	199,5	5294,5
Robinier	1248	83,9	1651,7	334	164,8	2556,4	418	205,9	0,2
Épicéa	123	80167	3609,1	92	159,7	1023	87	201260	6183,5
Eucalyptus	95	133,6	7675,9	169	239,1	457,5	748	203,1	213,1

Tableau 40 : Valeurs des paramètres pour une distribution d'énergie d'activation composée de trois gaussiennes et avec des enthalpies de réaction constantes.

	<u>Première Gaussienne</u> d'énergie d'activation	<u>Deuxième Gaussienne</u> d'énergie d'activation	<u>Troisième Gaussienne</u> d'énergie d'activation
	H_0 (J/g)	H_0 (J/g)	H_0 (J/g)
Xylane	612	398	203
Glucomannane	50	49810	101
Cellulose	-891	-175	-750
Lignine	423	-25	312
Robinier	1248	334	418
Épicéa	123	92	87
Eucalyptus	95	169	748

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mesuré la perte de masse ainsi que le flux de chaleur associés aux pertes de masse de trois essences de bois qui sont le robinier, l'épicéa et l'eucalyptus ainsi que leurs principaux constituants qui sont la cellulose, le xylane, le glucomannane et la lignine. Les mesures, réalisées dans la gamme de température comprise entre 210 et 290°C, montrent que même jusqu'à dix heures de temps de résidence une perte de masse est toujours identifiable. Globalement, les pertes de masse mesurées sont cohérentes avec ce qui existe déjà dans la littérature, dans le sens où le xylane est le composé qui est le plus réactif à basse température et la lignine est celui qui à la moins grande perte de masse anhydre. Cependant à 290°C et après un temps de résidence suffisamment long nos résultats sur l'épicéa montrent une perte de masse supérieure à celle du robinier. La littérature suggère généralement l'inverse. Cette observation a été possible grâce au fait que nos mesures étaient réalisées avec de longs temps de résidence et justifie notre approche de travailler avec des longs temps de résidence pour capter toute la cinétique.

Les mesures de flux de chaleur ont montré que le xylane est le composé qui génère le plus de chaleur suivi du glucomannane. La lignine ne présente que très peu de réactions exothermique, et l'énergie nécessaire à la transition de la phase cristalline de la cellulose en phase amorphe rend la torréfaction de ce composant complètement endothermique. Pour les essences de bois, le robinier est le composé qui libère le plus de chaleur, suivi de l'eucalyptus et enfin de l'épicéa. Une contribution à cette différence de comportement entre le robinier et l'épicéa peut être due à la différence de composition de l'hémicellulose, qui est riche en xylane pour le robinier et plus riche en glucomannane pour l'épicéa.

Afin de modéliser la perte de masse des essences de bois et de leurs constituants, plusieurs approches ont été évaluées, celle qui semble être la plus adaptée selon les travaux réalisés est la Méthode des Énergies d'Activation Distribuées. Avec cette méthode, une fonction de distribution composée de deux gaussiennes semble être suffisante pour représenter les pertes de masse dans la gamme de température étudiée. Par rapport aux modèles plus classiques en cascade la MEAD s'avère plus performante car, contrairement aux premiers, elle peut être extrapolée sur des profils de chauffe variables.

Enfin, nous avons déterminé les enthalpies de réactions requises pour simuler les flux de chaleur mesurés. sous forme d'une fonction des énergies d'activation des réactions utilisés dans la MEAD. Une forme de fonction Gaussienne a été utilisée sans fondements réellement physiques à ce stade. D'autres fonctions auraient permis de simuler tout autant le flux de chaleur, voire mieux que ce que nous proposons dans cette étude. Un travail d'analyse chimique serait nécessaire pour justifier l'allure de la fonction d'enthalpie de réaction.

4. Torréfaction de la biomasse lignocellulosique à l'échelle de la macro- particule

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la propagation de la chaleur libérée par les réactions exothermiques au sein de la biomasse lignocellulosique à l'échelle d'une macro-particule (planche de bois). En effet, lorsque la particule a des dimensions finies grandes par rapport à la taille des fibres, les phénomènes de transport de chaleur et de masse à l'intérieur de la matrice poreuse gagnent en importance, et le processus de dégradation thermique ne sera plus régi par la cinétique chimique uniquement. Le couplage des différents phénomènes (chauffage de la particule, réactions chimiques, dégagement de chaleur par les réactions exothermiques, diffusion de la chaleur et des produits volatiles...) sont intimement couplés et fortement dépendants de la géométrie et des propriétés de la particule (dimensions, orientation des fibres, densité, conductivité thermique...)

A nouveau, une approche couplant expérience et modélisation a été utilisée afin de décrire l'exothermicité du processus de torréfaction de la biomasse. Ainsi, des mesures de température à différentes positions d'une macro-particule ont été réalisées, qui ont permis de visualiser l'effet de l'orientation des fibres sur le transfert de chaleur. Ensuite, le modèle cinétique des énergies d'activation distribuées et les valeurs des enthalpies de réactions ont été introduits dans le code existant *TransPore* (Perré et al, 1999, Rémond et al, 2010, Perré et al, 2013) qui permet de modéliser les phénomènes de transfert de masse et de chaleur dans un milieu poreux anisotrope comme la biomasse lignocellulosique, grâce à la résolution des équations couplées de conservation de masse et de chaleur dont les équations de base sont présentées en Annexe 3.

4.1.1 Dispositif et méthode expérimentale

L'objectif de ce chapitre est de mesurer la propagation de la chaleur des réactions exothermiques au sein d'une planche de bois et de comparer les résultats aux prédictions du modèle *TransPore*. Des essais ont été réalisés dans une unité pilote spécialement conçue pour la torréfaction de biomasse.

4.1.1.1 Échantillons

Des planches de deux essences de bois, du hêtre³ (feuillus) et de l'épicéa (résineux), ont été utilisées pour ces expériences, sur lesquelles 3 thermocouples ont été insérés (perçage des planches avec un foret de 2 mm). La Figure 101 présente le positionnement des thermocouples dans une planche de bois.

³ Pour des raisons de problèmes d'approvisionnement en essence de robinier, les essais à l'échelle de la planche et du lit ont été réalisés avec du hêtre. Les paramètres cinétiques pour le hêtre sont donnés en Annexe 1. Cependant pour des raisons techniques les mesures de flux de chaleur n'ont pas pu être réalisées.

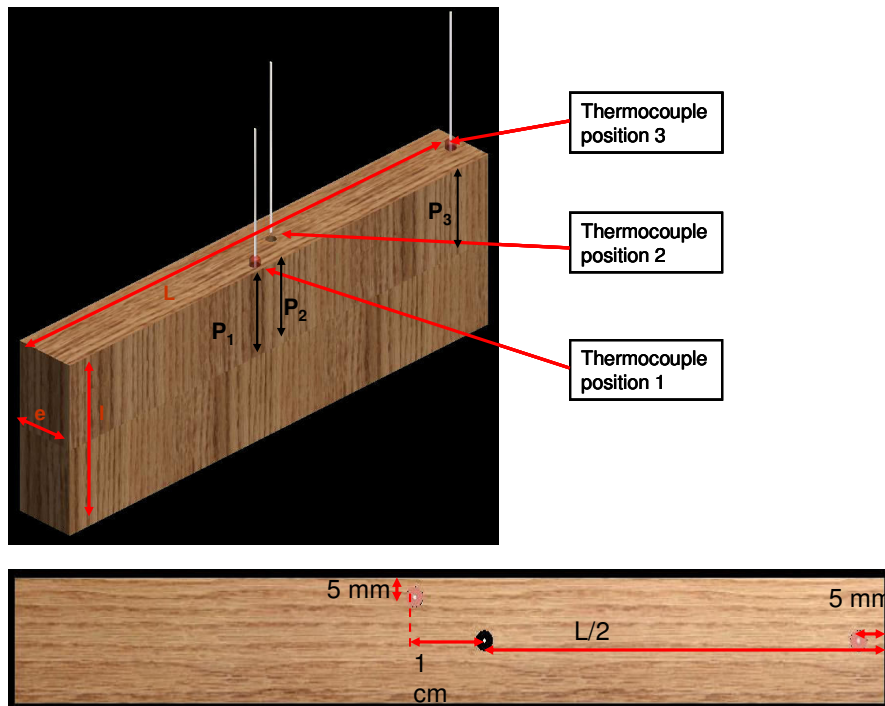


Figure 101 : Schéma de principe du positionnement des thermocouples dans la planche de hêtre ou d'Épicéa.

Le Tableau 41 résume les dimensions des planches utilisées pour la réalisation des expériences.

Tableau 41 : Dimension des planches de bois utilisées.

	L (mm)	l (mm)	e (mm)	P ₁ (mm)	P ₂ (mm)	P ₃ (mm)
Hêtre 1	270	100	30	39	38	39
Hêtre 3	290	100	29	39	39	39
Épicéa 2	249	79	25	42	42	42
Épicéa 3	250	81	24	42	42	42

La Figure 102 est une image d'une planche d'Épicéa avec les trois thermocouples. Les trous de perçage ont été bouchés par du mastic silicone réfractaire non poreux (substance noir dans l'image) afin d'éviter, ou de limiter autant que possible, la perturbation de la température à l'extrémité du thermocouple par une fuite de vapeur (évaporation) ou de volatiles (condensation).

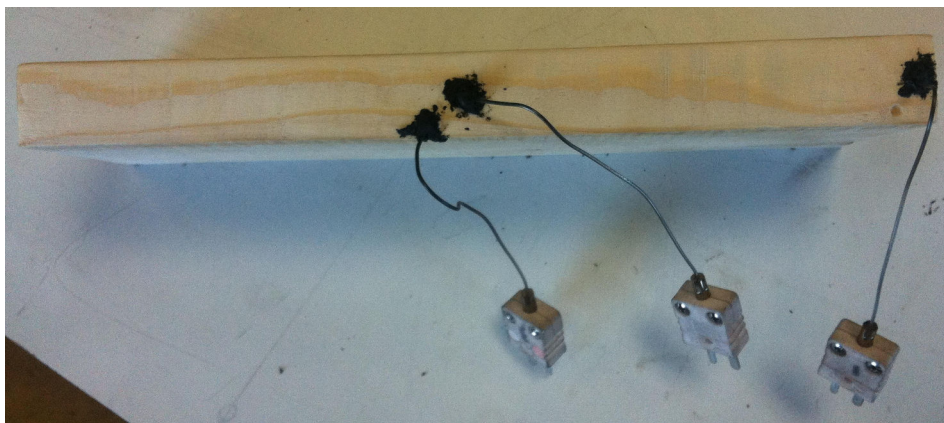


Figure 102 : Planche d'épicéa avec trois thermocouples.

4.1.1.2 Unité de torréfaction

Un schéma de l'unité de torréfaction est présenté à la Figure 103. Il s'agit d'un réacteur batch en forme de four annulaire dans lequel est inséré un panier contenant au fond une grille sur laquelle reposent les échantillons. Le panier est tenu par un axe de 4 cm de diamètre, la hauteur du panier est d'environ cinquante centimètres et son diamètre extérieur est 55 cm.

Le panier est traversé de bas en haut par un écoulement de gaz chaud. Le gaz est chauffé grâce aux résistances électriques qui sont situées le long de la paroi externe du réacteur. La recirculation du gaz dans le four est assurée par une turbine qui aspire le gaz en tête et le renvoie en bas du réacteur en passant par l'espace annulaire compris entre la paroi externe et le panier. Le débit de gaz en entrée est donc assuré par la recirculation du gaz.

Avant chaque essai, il y a premièrement une phase d'inertage qui consiste à évacuer la totalité de l'oxygène contenu initialement dans le réacteur avec un débit élevé d'azote (environ 100 NL/min). Une sonde à oxygène est située au niveau de la sortie des gaz afin de s'assurer que l'enceinte est en milieu non oxydant. Une fois l'inertage terminé, le débit d'azote en entrée est réduit à 17 NL/min. Ce débit a été fixé suite au retour d'expérience dans la conduite du pilote de manière à assurer le contrôle de la température du réacteur dans une durée de traitement d'environ 40 minutes.

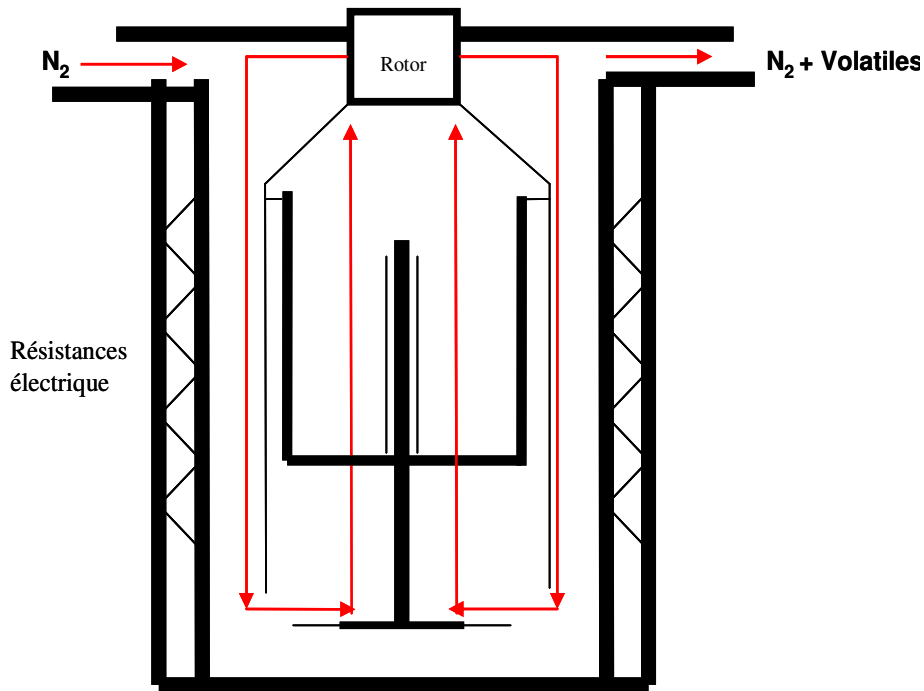


Figure 103 : Schéma de principe de l'unité de torréfaction.

Deux essais à des températures différentes ont été réalisés avec les planches de hêtre et d'épicéa. Le premier à haute température, environ 280°C, où les réactions sont le plus exothermiques et le deuxième à 'basse' température, environ 250°C.

4.2 Résultats

4.2.1 Profils thermiques

La Figure 104 (épicéa planche 3 et hêtre planche 3) et la Figure 105 (épicéa planche 2 et hêtre planche 1) représentent l'évolution de la température aux différentes positions des planches en fonction du temps. Sur les deux figures, on remarque tout d'abord pour les deux essences de bois que les températures maximales au sein des planches sont supérieures à la température du gaz dans le réacteur (courbe bleue). Les températures enregistrées pour le hêtre sont bien supérieures à celles retrouvées pour l'épicéa.

Même si les mesures en ATG-DSC (section 3.3.2.3) avaient déjà montré l'existence de réactions exothermiques, ces profils de température dans des macro-particules de bois permettent de démontrer l'effet des réactions exothermiques sur l'hétérogénéité du champ de température dans l'échantillon. On observe ainsi pour les deux essences de bois et pour les deux essais, que la température maximale dans le centre de la planche (position 2) est supérieure à la température maximale en position 1 qui est elle même supérieure à la température maximale en position 3.

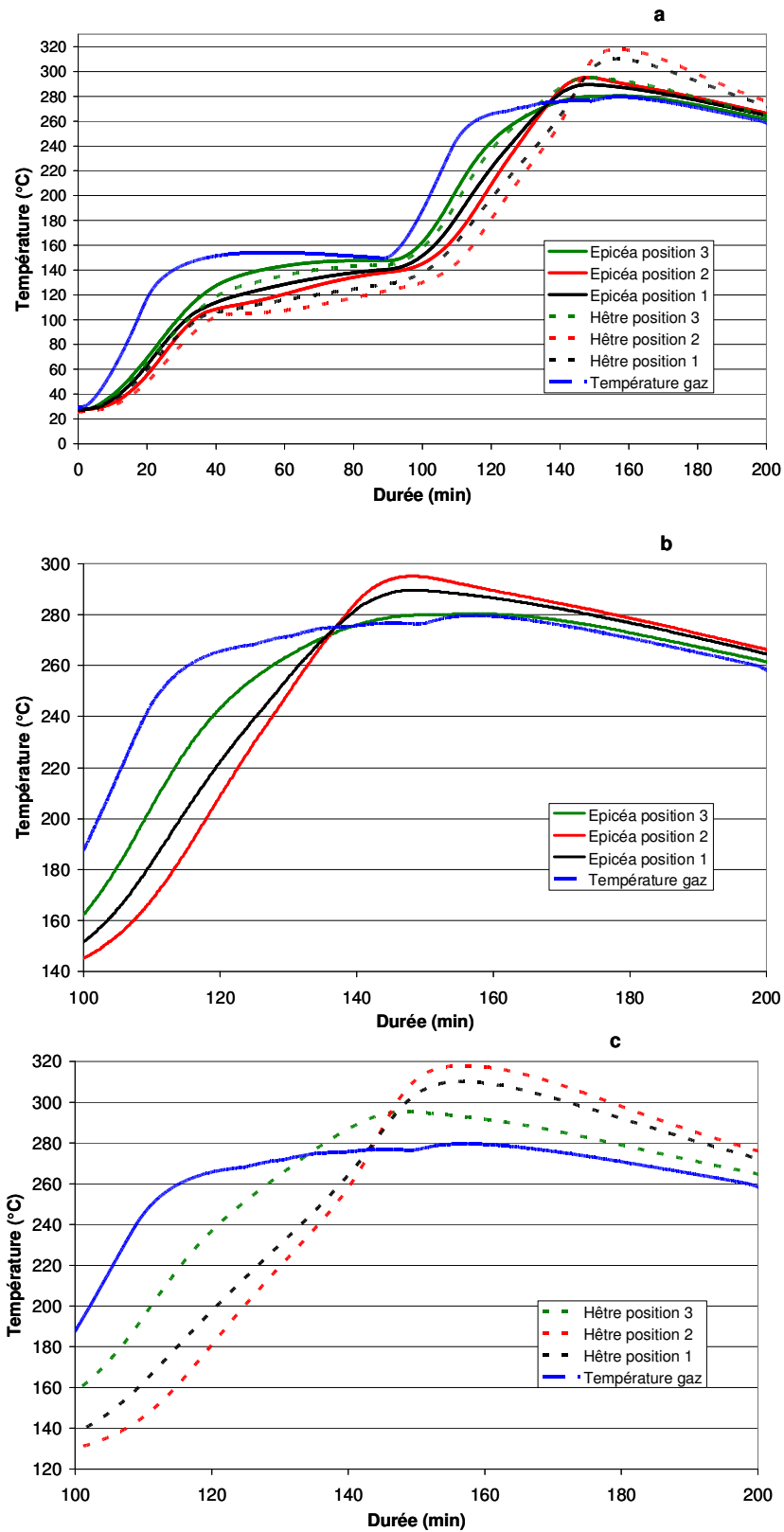


Figure 104 : (a) Profils thermiques en fonction du temps (min) (b) zoom entre 100 et 200 minutes pour l'épicéa (planche 3), (c), zoom entre 100 et 200 minutes pour le hêtre (planche 3). $T_{\text{isotherme}}$ d'environ 280°C.

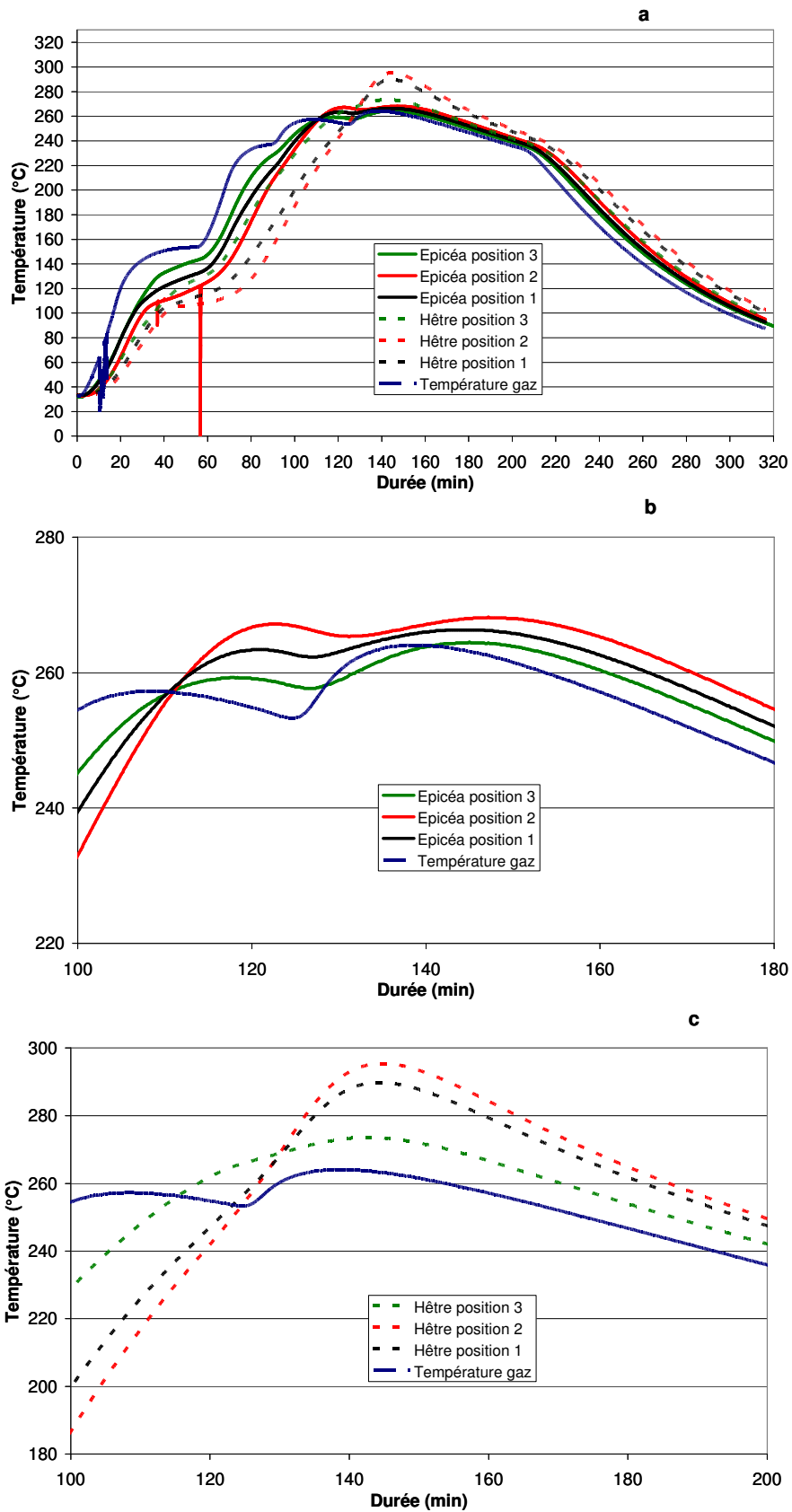


Figure 105 : (a) Courbe de température en fonction du temps (min), (b) zoom entre 100 et 200 minutes pour l'épicéa (planche 2), (c) zoom entre 100 et 200 minutes pour le hêtre (planche 1). $T_{\text{isotherme}}$ d'environ 260°C.

Les essais réalisés mettent également en évidence l'importance de l'orientation des fibres dans la matrice lignocellulosique. Après la 100ème minute, où on est certain que l'échantillon est sec, le thermocouple en position 3 atteint sa température maximale plus rapidement que le thermocouple en position 1, alors que les deux thermocouples sont tous les deux à 5 mm de la paroi. Ceci s'explique principalement par la présence de plusieurs faces d'échanges près de l'extrémité de la planche : le chauffage est donc plus rapide en phase de montée en température et, de façon cohérente, la chaleur de réaction est évacuée plus facilement près de l'extrémité de la planche. La très forte anisotropie du bois pour la perméabilité peut aussi avoir des effets non-négligeables sur la température en bout de planche, mais cela est plus marqué lors d'un séchage avec une teneur en eau élevée (Perré et Turner, 1999). Ce phénomène semble secondaire ici.

4.2.2 Modifications structurelles

La Figure 106 présente une image de la planche 3 de l'essence de hêtre (torréfié à 280°C), après découpe, où le centre est plus sombre que les bords. Bien que le changement de couleur ne permette pas une quantification précise du degré de torréfaction, il reste un indicateur visuel permettant de conclure que le milieu de la planche a subi un traitement thermique plus sévère que les bords, ce qui est cohérent avec les températures mesurées par les thermocouples.



Figure 106 : Découpe de la planche de hêtre (planche 3) au milieu.

Le Tableau 42 résume les valeurs de perte de masse anhydre des planches de bois après les essais de torréfaction. On trouve logiquement que l'essence de hêtre a une perte de masse anhydre supérieure à celle de l'essence d'épicéa, ce qui s'explique doublement. Les essais en ATG, ont montré, d'une part, qu'à températures identiques les essences de feuillus sont plus réactives que les essences de résineux aux temps courts ; puis d'autre part, les réactions exothermiques du hêtre libèrent plus de chaleur que les réactions exothermiques de l'épicéa: le traitement réel a donc lieu à une température "cumulée" plus élevée.

Tableau 42 : Perte de masse anhydre des planches de bois après torréfaction et teneur en eau moyenne avant l'essai.

	Perte de masse anhydre (% pds)	Taux d'humidité (% pds)
Hêtre 1	27,4	4,8
Hêtre 3	39,4	4,8
Épicéa 2	20,5	4
Épicéa 3	26,2	4

Le Tableau 43 résume la variation dimensionnelle des planches pendant les essais. Le retrait observé est nettement plus important pour les planches de hêtre que pour celles d'épicéa.

Tableau 43 : Variation des dimensions des planches de bois.

	ΔL (%)	Δl (%)	Δe (%)	P_1 (mm)	P_2 (mm)	P_3 (mm)	ΔV (%)
Hêtre 3	7,2	22	24,1	39	38	39	45
Hêtre 1	4,4	15	10,3	39	39	39	27
Épicéa 3	0,4	8,6	4	42	42	42	12
Épicéa 2	0,8	3,8	8	42	42	42	13

La variation du volume de la planche 3 de hêtre est supérieure à celle de la planche 1 de hêtre, ce qui peut se justifier par le fait que la planche 3 a atteint des températures plus élevées que la planche 1. En revanche concernant l'épicéa, la variation de volume est faible, et il n'y a pas de différence significative entre les deux planches. Ceci est à rapprocher de la faible valeur de retrait hydrique chez l'épicéa. Le Tableau 44 résume les valeurs de retrait radial et tangentiel mesurées sur les planches après traitement thermique (ces deux directions sont schématisées sur la Figure 107). Les traits noirs arrondis représentent les accroissements annuels. Ainsi, d'après les données du Tableau 44, le retrait radial est d'autant plus important que la perte de masse est élevée, et l'évolution du retrait radial est plus important entre les deux planches de hêtre qu'entre les deux planches d'épicéa, ce qui est cohérent puisque la différence de masse entre les deux planches de hêtre est de 12% (pds) et est de 5,7% (pds) entre les deux planches d'épicéa.

Concernant le retrait tangentiel, il augmente pour les planches de hêtre en même temps que la perte de masse augmente. Pour les planches d'épicéa l'évolution inverse est observée, mais cela peut être dû à l'erreur de mesure.

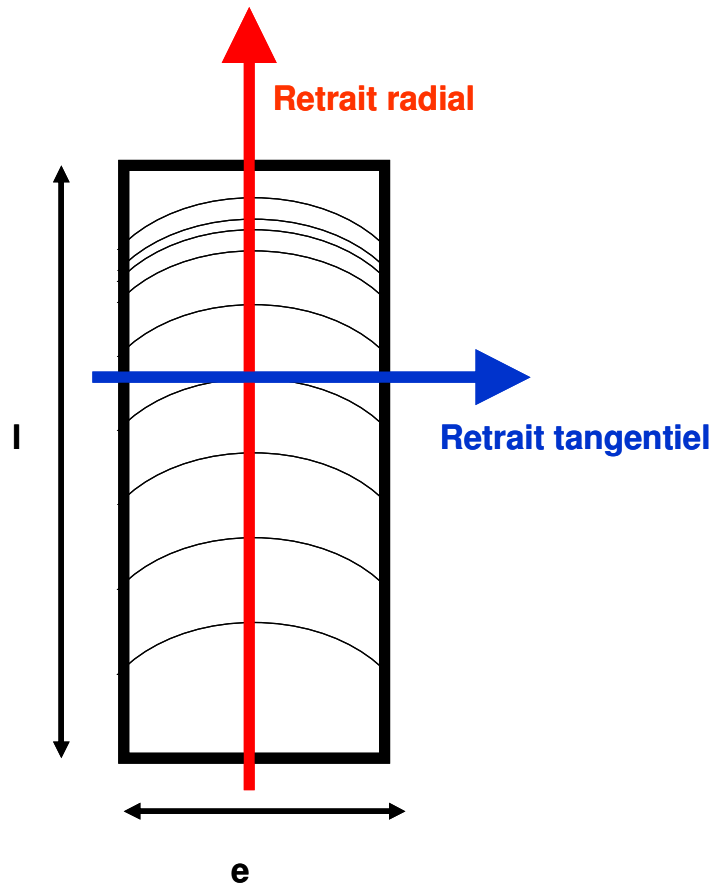


Figure 107 : Les deux directions matérielles du bois dans le plan transverse.

Tableau 44 : Valeurs des retraits radiaux et tangentiels.

	Retrait radial (%)	Retrait tangential (%)
Hêtre 1	10	9,8
Hêtre 3	24,1	13,7
Épicéa 2	9	8
Épicéa 3	11,2	4,2

4.3 Simulation avec le code *TransPore*.

4.3.1 Validation du code *TransPore*.

Le code *TransPore* a tout d'abord été validé sur une particule de faible épaisseur (5 mm) pour une condition de température donnée. La Figure 108 présente la température de gaz imposée en fonction du temps ainsi que les résultats de calcul des températures à la surface et au cœur de la particule. L'épaisseur de la particule est suffisamment faible pour que la température dans la particule soit uniforme, le décalage entre la température du gaz et de la particule est dû à la convection entre le gaz chaud et le solide.

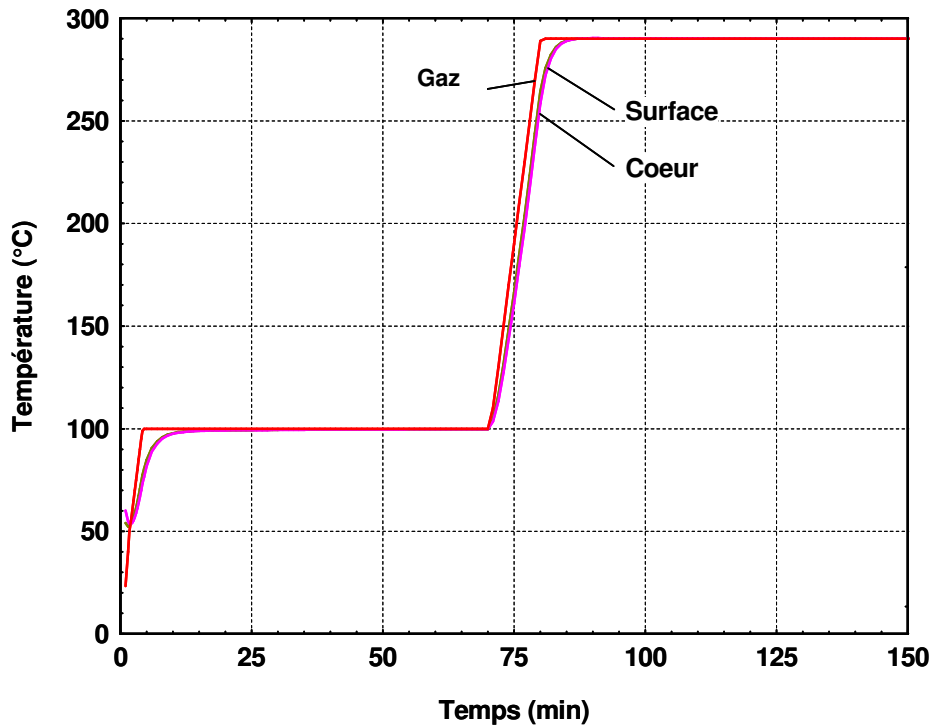


Figure 108 : Calcul *TransPore* avec une particule de 5mm d'épaisseur, avec les paramètres cinétiques de l'épicéa (MEAD, deux gaussiennes).

La Figure 109 présente les prédictions de la perte de masse et du flux de chaleur produit à l'échelle de la micro et de macro particule pour l'essence d'épicéa avec la MEAD (deux gaussiennes). La température du gaz est utilisée pour les simulations à l'échelle microscopique, et la température locale de la particule est utilisée pour les simulations à l'échelle macroscopique. La cohérence des résultats entre les deux simulations permet de valider la réponse du code *TransPore* après implémentation de la MEAD avec une fonction de distribution composée de deux gaussiennes. Le retard de la simulation à l'échelle de la macro particule est dû au transfert de chaleur par convection qui retarde légèrement la température de la particule par rapport à la température du gaz. D'ailleurs, même dans le cas de la micro-particule, utiliser la température du gaz comme température de la biomasse est une hypothèse contestable.

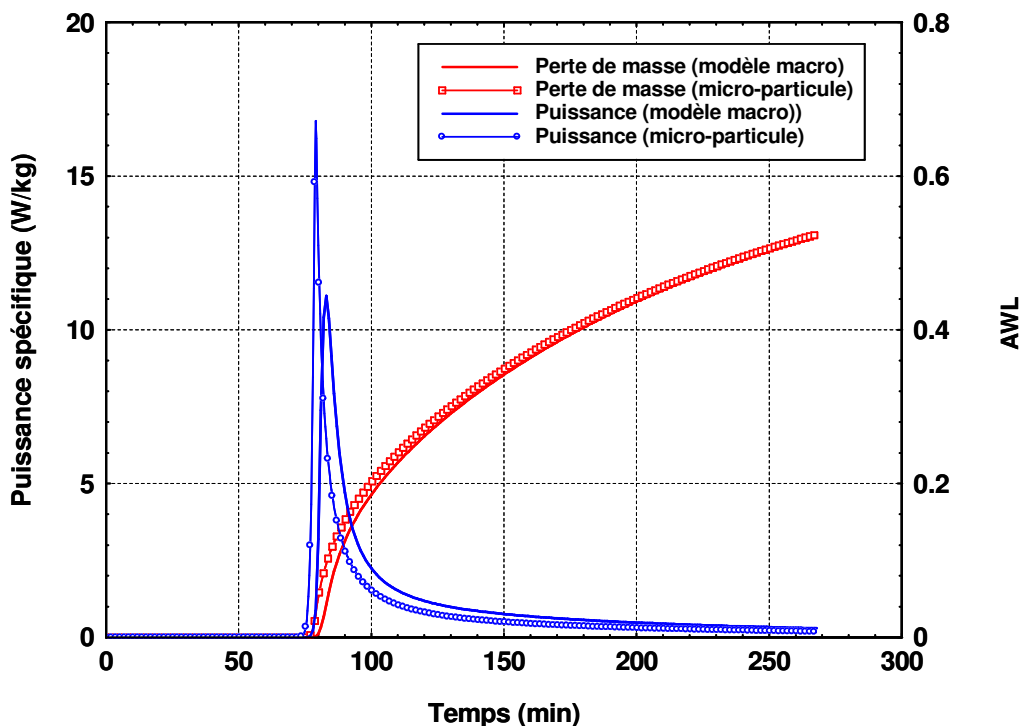


Figure 109 : Comparaison entre la perte de masse et le flux de chaleur à l'échelle de la micro et macro-particule.

4.3.2 Simulation à l'échelle de la planche.

Les paramètres cinétiques identifiés avec la MEAD pour une fonction de distribution composée de deux gaussiennes ont été intégrés dans le code de calcul *TransPore*. Pour des raisons techniques il n'a pas été possible de faire les mesures de flux de chaleur pour l'essence de hêtre, et donc il n'a pas été possible d'identifier les enthalpies de réaction pour cette essence. Ainsi nous comparerons les résultats des mesures de température réalisées sur les planches de hêtre avec les résultats du calcul *TransPore* réalisé avec les données cinétiques du robinier. Même si cette comparaison n'est pas idéale, il sera supposé que, s'agissant dans les deux cas de feuillus tempérés, les tendances entre le robinier et le hêtre peuvent être comparables. Les équations de transfert de masse et de chaleur en milieux poreux qui sont résolues dans ce code sont données dans l'Annexe 3.

La Figure 110 représente l'évolution de la température et de la pression aux positions 1, 2 et 3 qui sont prédites par le calcul *TransPore* avec les constantes cinétiques du robinier (a : planche 3, b : planche 1) et de l'épicéa (c : planche 3, d : planche 2) ; l'historique de la température du gaz mesurée est utilisé comme condition aux limites. Pour tous les calculs on trouve une première élévation de la pression qui est due à l'évaporation de l'eau liée, puis une seconde élévation de pression due à l'émission des volatiles pendant le traitement thermique de la biomasse. L'épaule observé au second pic d'élévation de la pression, pour tous les échantillons, est due à la contribution des deux gaussiennes qui composent les fonctions de distribution.

On remarque aussi que les pressions dans les positions 1 et 2 de la particule sont beaucoup plus élevées qu'au bord (position 3), ce qui montre la forte perméabilité longitudinale au sein de la macro particule, par rapport au sens radial). Concernant la température, on voit que les

enthalpies de réaction identifiées génèrent une surchauffe importante du solide pour le robinier, alors que pour l'épicéa les températures aux différentes positions sont presque identiques à la température du gaz (après la 100^{ème} minute).

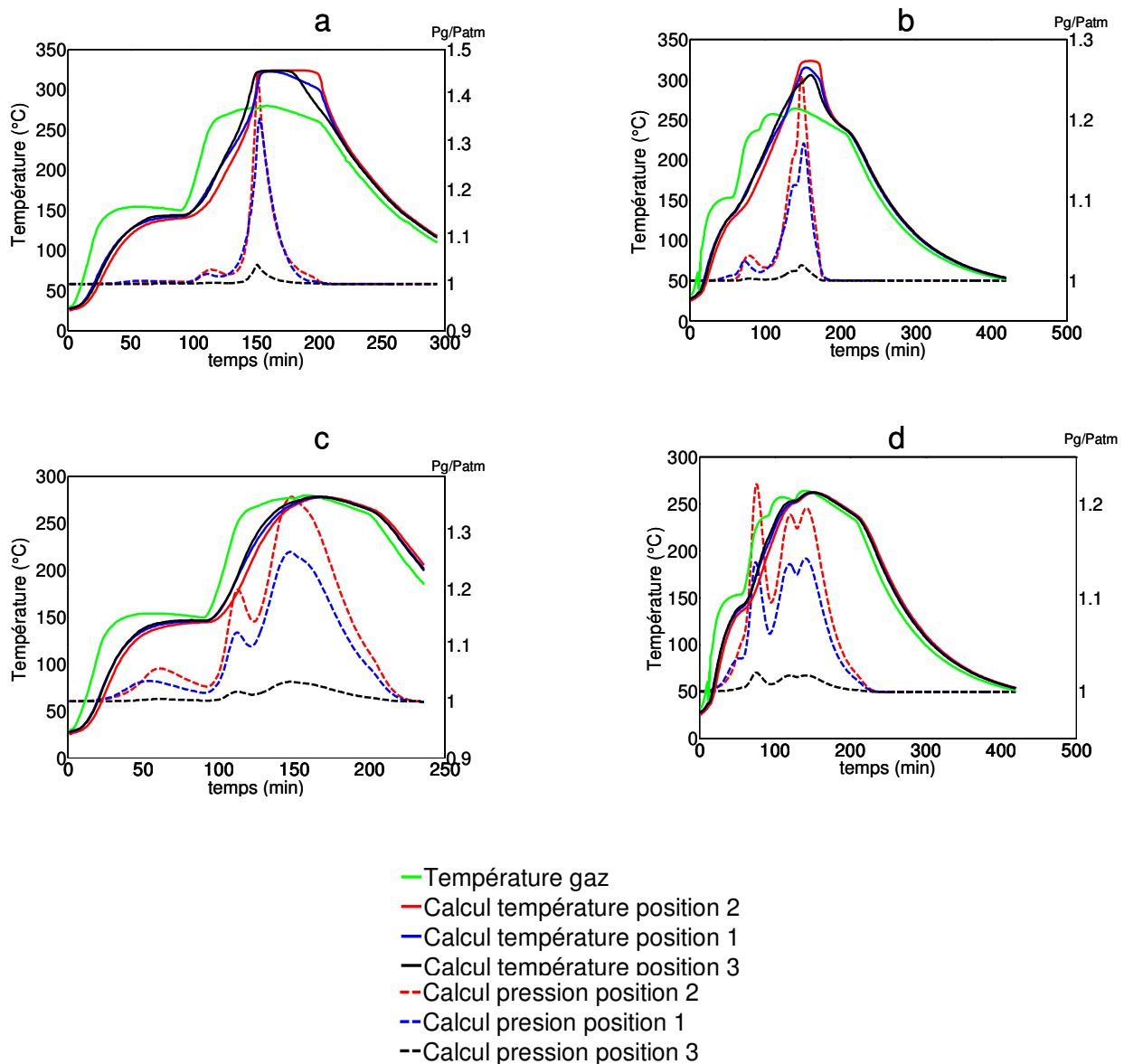


Figure 110 : Résultats des simulations de *TransPore* avec les constantes cinétiques du robinier (a : planche 3, b : planche 1) et de l'épicéa (c : planche 3, d : planche 2).

Les figures 111 à 114 représentent la comparaison entre les mesures et les simulations de température avec *TransPore* pour chaque planche et chaque position. Il est rappelé que les mesures de température du hêtre sont comparées aux résultats de simulation pour le robinier. Le calcul ne parvient pas à représenter le dépassement de température (par rapport à la température du gaz) observé expérimentalement pour les deux planches d'épicéa. Une contribution à cet écart se trouve dans la manière dont les valeurs des enthalpies de réaction ont été identifiées à l'échelle de la microparticule. En effet, pendant les essais en ATG-DSC les volatiles étaient directement évacués par la circulation d'azote. Cependant, à l'échelle de la macro particule, les volatiles émis au cœur de la planche ne sont pas immédiatement évacués, et ainsi le solide reste en contact avec des composés gazeux oxygénés. Ceci peut

entraîner des nouvelles réactions potentiellement exothermiques non mesurables dans les conditions des essais à l'échelle de la microparticule. Néanmoins, il peut être constaté que l'allure générale de la température aux différentes positions est représentée de manière appréciable. Pendant la première phase de chauffage, la prédiction est même très bonne, mise à part lorsque la température d'ébullition est atteinte. A ce moment, la valeur expérimentale est inférieure à la valeur simulée. Une explication à cette différence tient peut-être à l'évaporation dans les prises de température non complètement étanches. Afin d'améliorer la prédiction pendant le traitement thermique, une étude approfondie serait nécessaire pour la détermination des paramètres cinétiques et des enthalpies de réaction dans le cas où les échantillons seraient soumis à un gaz oxydant (essais ATG-DSC avec un gaz ayant un ratio azote/oxygène) ce qui serait plus représentatif des conditions réelles au cœur des planches.

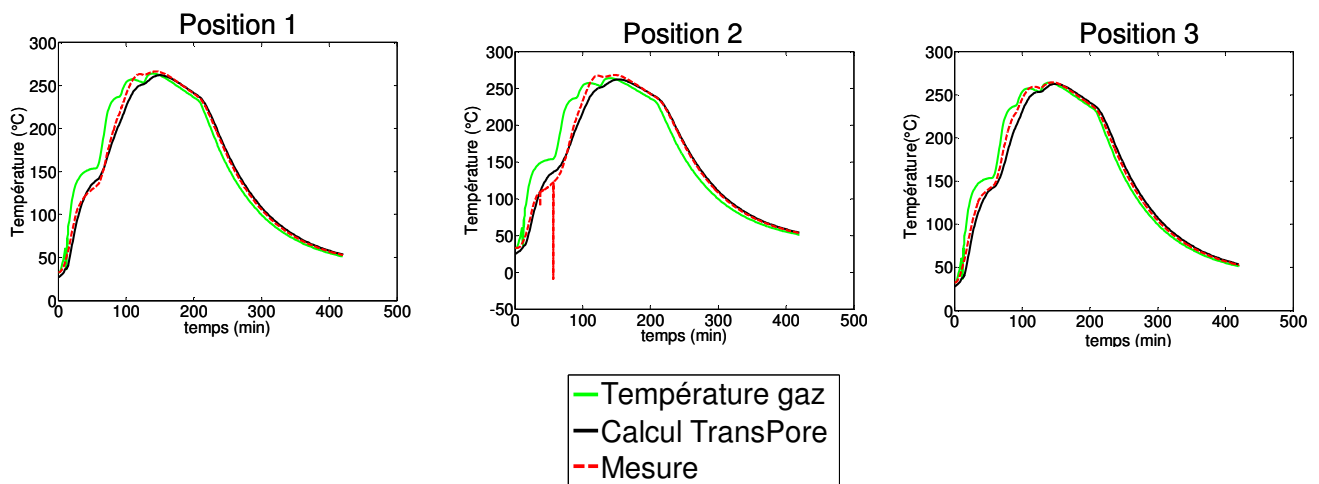


Figure 111 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul *TransPore* pour la planche 2 d'ëpicëa aux différentes positions.

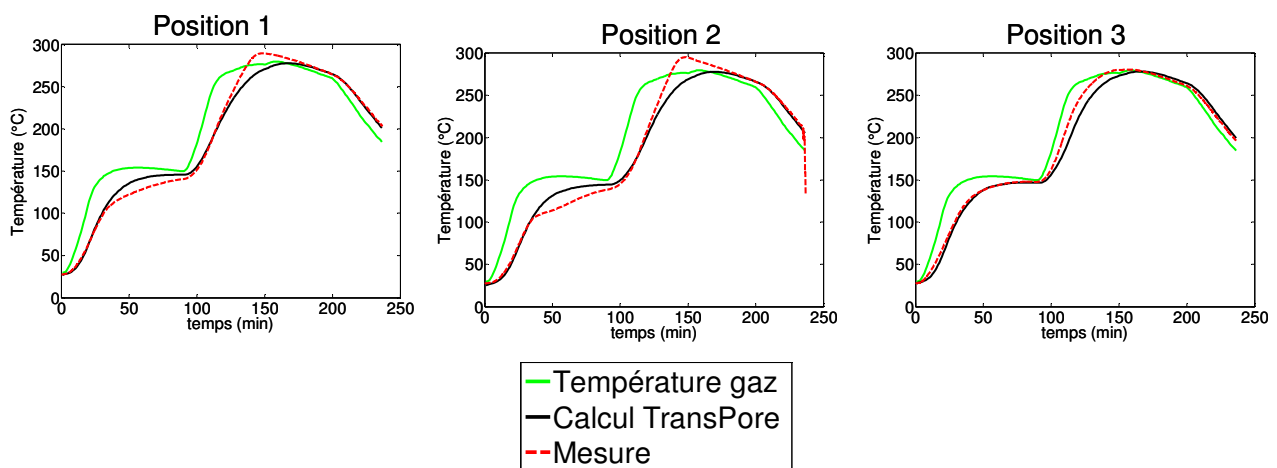


Figure 112 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul *TransPore* pour la planche 3 d'ëpicëa aux différentes positions.

Dans le cas des essais avec l'essence de hêtre, les calculs avec les paramètres du robinier donnent des pics de température bien supérieurs à ceux mesurés expérimentalement. Avec le modèle cinétique développé, l'élévation de température à la position 2 se présente sous forme d'un plateau pendant environ 40 minutes. Une possible explication est tout d'abord la limite du

modèle cinétique. En effet les paramètres cinétiques ont été identifiés, et validés, pour une température maximale de 290°C, or le calcul prédit une température supérieure à 290°C, on est donc hors de la gamme de validité du modèle cinétique. Bien entendu, il serait nécessaire de faire les mêmes essais avec les planches de robinier ou bien calculer les enthalpies de réaction pour le hêtre afin d'affiner les conclusions. Il est quand même intéressant de constater que la forme de la surchauffe initiale due aux réactions exothermiques est correctement prédite.

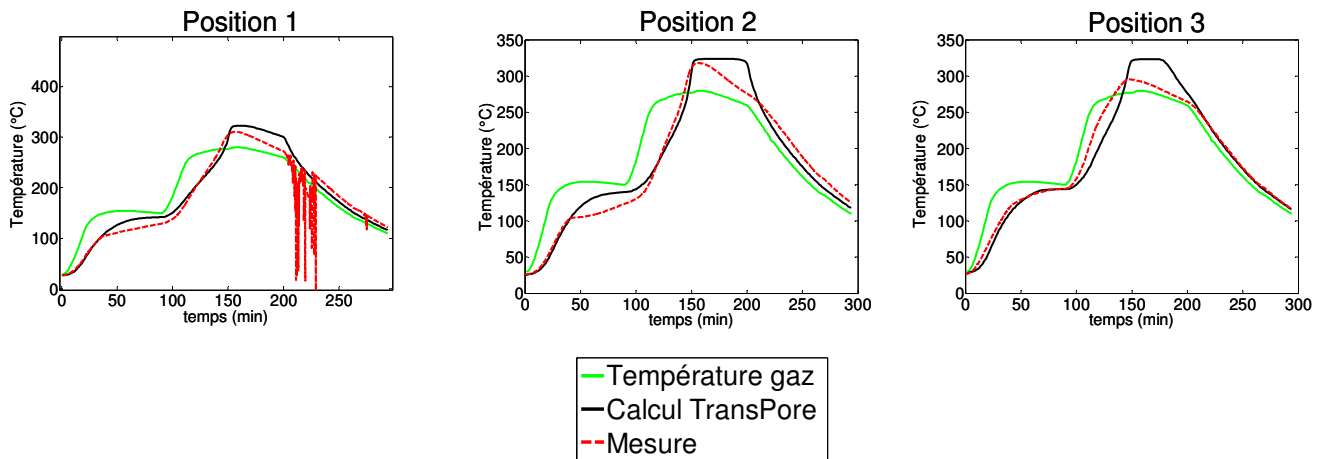


Figure 113 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul TransPore pour la planche 3 de hêtre aux différentes positions.

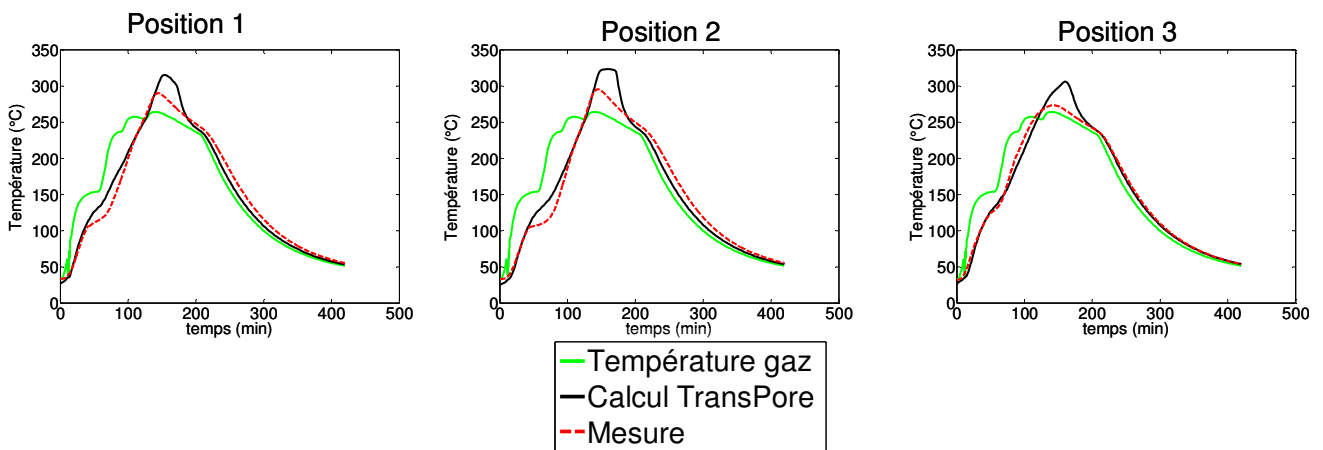


Figure 114 : Comparaison entre la mesure de température et le calcul *TransPore* pour la planche 1 de hêtre aux différentes positions.

4.4 Conclusion

Les mesures de température à différentes positions des macro-particules d'essences d'épicéa et de hêtre ont permis de visualiser la propagation de la chaleur générée par les réactions exothermiques de la biomasse lignocellulosique dans le solide. Ces mesures ont tout d'abord permis de montrer l'hétérogénéité que peut engendrer les réactions exothermiques au sein d'une planche de bois, mais aussi elles mettent en évidence l'importance de tenir compte de l'orientation des fibres pour la diffusion de la chaleur dans les particules de bois, qui se fait préférentiellement dans le sens des fibres. Les résultats des calculs *TransPore* avec les valeurs des constantes cinétiques et d'enthalpies de réaction identifiées à l'échelle de la micro particule permettent de représenter l'allure générale des courbes expérimentales, mais ne prédisent pas l'écart entre la température du gaz et celle au cœur des planches de bois. La surchauffe est sous-estimée dans le cas de l'épicéa et surestimé dans le case du hêtre. Ceci nous interroge sur la capacité des essais sur micro particules à prédire le comportement sur macro-particule. La principale piste d'amélioration est la mise en place d'un nouveau mode opératoire pour l'identification des enthalpies de réaction à l'échelle de la poudre (mesures en ATG-DSC). Nous pensons notamment à l'utilisation de creusets "assez hermétique" pour que l'environnement gazeux autour du solide soit comparable à ce qu'il est avec une macro-particule.

5. Échelle du lit de particules

5.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, l'existence des réactions exothermiques a été démontrée (et les flux de chaleur correspondants modélisés) grâce aux mesures réalisées sur des échantillons à l'échelle de la micro particule. Par la suite, les mesures des profils de température pendant le traitement thermique de planches de bois montrent la manière dont se propage la chaleur générée par les réactions exothermiques au sein de la matrice poreuse qu'est la biomasse lignocellulosique (macro-particule). Dans ce chapitre, nous réalisons un nouveau changement d'échelle, avec la présentation des essais sur un lit fixe de plaquettes de bois traversé de gaz chauds. Le but est d'observer expérimentalement l'interaction entre le dégagement thermique qui a lieu dans les plaquettes de bois et le gaz chaud qui traverse le lit afin d'identifier les risques d'emballement thermique dans un réacteur réel.

5.2 Dispositif et méthode expérimental

5.2.1 Présentation

Le dispositif expérimental est le même que celui introduit dans le chapitre 4 (section 4.1.1.2, Figure 103). Cette fois-ci le panier contenu dans le four est rempli de plaquettes d'essence de bois, avec une hauteur de lit de 40 cm. La Figure 115 montre la position des thermocouples, de type N, disposés au sein du lit pour mesurer 2 profils thermiques (axial et radial) en fonction du temps. Le thermocouple 1 mesure la température du gaz en entrée du lit. Les thermocouples 2, 3 et 4 permettent de s'assurer de l'homogénéité radiale de la température, et les thermocouples 3, 5, 6 et 7 permettent de visualiser l'évolution axiale de la température en fonction du temps.

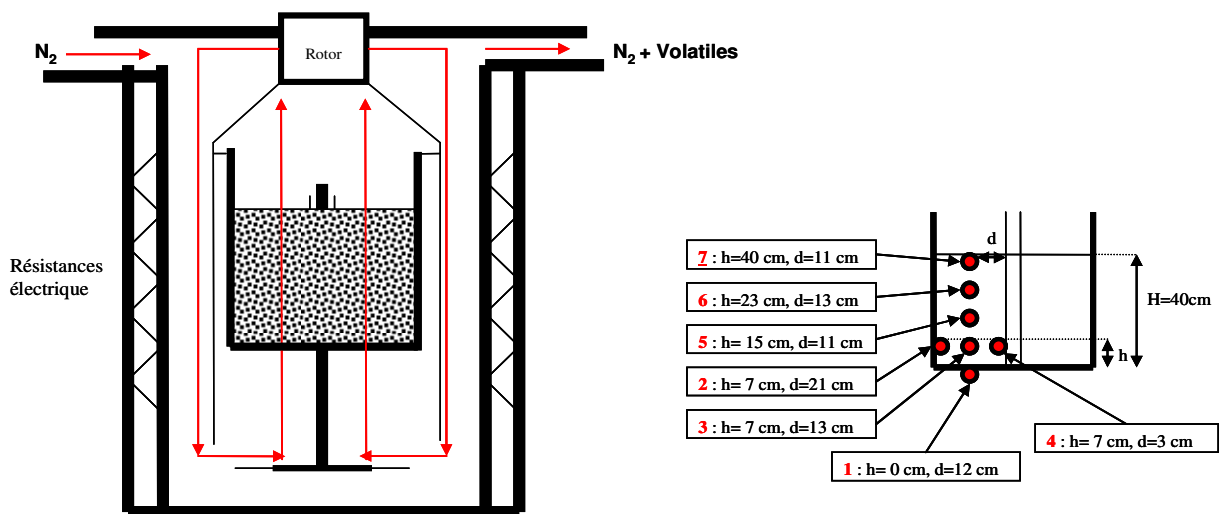


Figure 115 : A gauche, schéma de l'unité de torréfaction. A droite, positionnement des thermocouples dans le lit.

Deux types d'essences de bois ont été utilisées : un résineux (épicéa) et un feuillu (hêtre). Les plaquettes forestières ont une taille caractéristique comprise entre 20 mm et 40 mm. La Figure 116 montre un échantillon des plaquettes de hêtre.



Figure 116 : Plaquettes de hêtre , diamètre compris entre 20 et 40 mm.

5.2.2 Hydrodynamique en entrée du lit

Étant donné que le débit de recirculation est assuré par la fréquence de rotation de la turbine, il est important de connaître le profil de vitesse à l'entrée du lit en fonction de la fréquence de rotation. Des mesures de vitesse à froid en entrée du lit ont été réalisées à différentes positions avec un anémomètre à fil chaud (Kimo VT200). La Figure 117 représente une vue transversale de l'entrée du lit, et les différents points où les mesures de vitesses ont été faites.

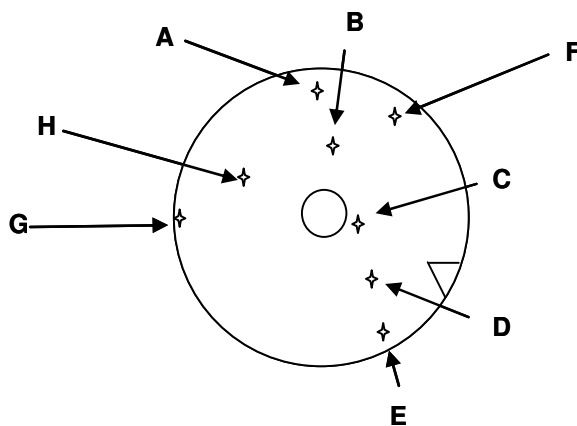


Figure 117 : Vue transversale du lit avec les points de mesure de vitesse.

La Figure 118 représente la vitesse mesurée avec l'anémomètre à fil chaud en fonction de la fréquence de rotation de la turbine aux différentes positions radiales, comme décrit à la Figure 117, pour un lit de plaquettes de hêtre sur une hauteur de 40 cm. Comme attendu, la vitesse d'entrée augmente avec la fréquence de rotation de la turbine. Aussi il est remarqué que, globalement, le profil de vitesse est assez régulier. Cependant, les écarts de vitesse augmentent avec la fréquence, ce qui peut s'expliquer par des possibles fuites ou des passages préférentiels à certains endroits du montage (points D et F).

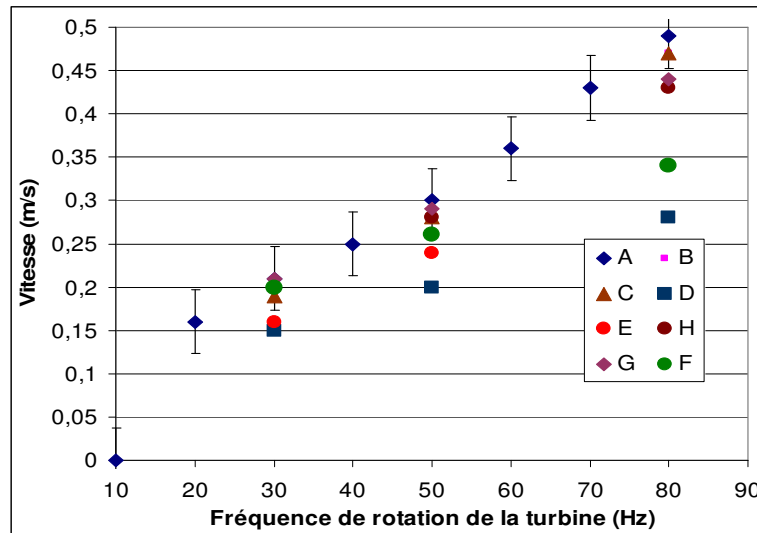


Figure 118 : Mesures de vitesse d'entrée du lit à différentes positions avec un lit de plaquettes de hêtre et une hauteur de lit de 40 cm.

Les mêmes mesures ont été réalisées avec un lit d'une hauteur de 22 cm. La Figure 119 représente les mesures de vitesse en entrée à différentes positions pour les deux hauteurs du lit. Il est observé qu'une diminution de 50% de la taille du lit n'a pas d'influence significative sur la vitesse en entrée, ce qui veut dire que la perte de charge du lit est donc négligeable.

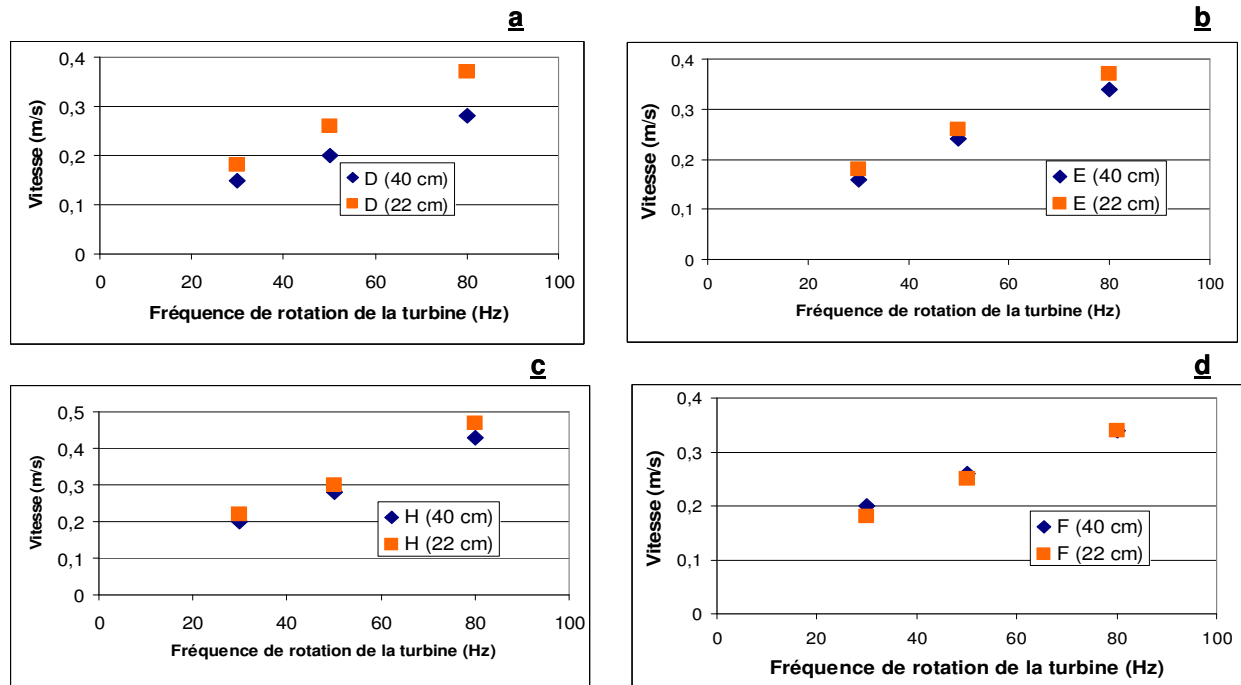


Figure 119 : Mesure de vitesse avec un lit de hêtre de 22 cm et de 44 cm à différentes positions.

Finalement, le même exercice a été réalisé sur un lit de plaquettes d'épicéa (même taille de particules, entre 20 et 40 mm), d'une hauteur de 40 cm. La Figure 120 montre l'évolution de la

vitesse d'entrée du lit en fonction de la fréquence de rotation à différentes positions. On observe que les vitesses mesurées diffèrent de manière significative par rapport à celles mesurées dans les mêmes conditions avec les plaquettes de hêtre.

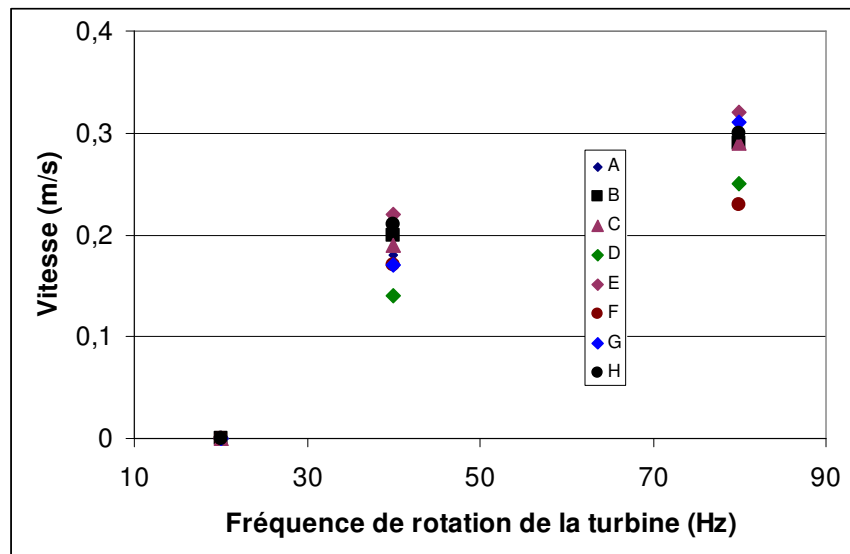


Figure 120 : Mesure de vitesse d'entrée du lit à différentes position avec un lit de plaquette d'épicéa d'une hauteur de 40 cm.

D'après la Figure 118 et la Figure 120, il est observé que la vitesse d'entrée du gaz à froid dépend fortement de l'empilement des plaquettes dans le lit. Avec une fréquence de rotation de la turbine de 40 Hz l'écart entre les deux mesures de vitesse est de 33%, et à 20 Hz l'écart entre les deux mesures est de 100%. Il est donc nécessaire de mesurer la vitesse pour chaque essai. Cependant, deux principaux verrous nous ont empêchés de suivre la vitesse du gaz en fonction du temps dans le cadre de cette thèse :

- La turbine en tête du lit assure une recirculation de gaz dans le réacteur, ce qui ne pose pas de problème dans les cas des mesures à température ambiante décrites précédemment, car le gaz n'est composé que d'azote. En revanche, durant le traitement thermique, le gaz est enrichi par les volatiles libérés pendant la torréfaction dont la composition (et donc sa densité) en fonction du temps est inconnue (l'unité de torréfaction ne disposant pas d'un banc d'analyse en ligne).
- D'autre part, l'utilisation d'un anémomètre à fil chaud pour des essais en température nécessiterait la modification de l'unité et du système d'acquisition. Aussi, durant les essais à froid il a été remarqué que les valeurs des vitesses de gaz mesurées à l'entrée du lit sont relativement faibles, ce qui rend difficile l'utilisation d'autres moyens de mesure de vitesse mieux adaptés aux gaz chauds (comme un tube de Pitot).

Malgré l'impossibilité de connaître l'hydrodynamique du réacteur de manière précise, les résultats expérimentaux présentés ici sont très représentatifs du phénomène d'emballement thermique que l'on cherche à étudier, et pourront être utilisés dans le future pour la validation des simulations.

5.2.1 Protocole expérimental

Le programme de température du gaz que l'on souhaite appliquer en entrée du lit en fonction du temps est présenté dans la Figure 121. Après une phase de séchage à 100°C, la température en entrée est augmentée jusqu'à la température de consigne, qui est maintenue pendant le temps nécessaire pour que tous les thermocouples dans le lit affichent la même valeur. Sur la Figure 121 l'échelle de temps n'est pas précisée car la durée de séchage et du traitement thermique appliquées dépendent de la fréquence de rotation de la turbine et de l'empilement des plaquettes de bois. En effet, les deux essences de bois n'ont pas le même taux d'humidité, le séchage de l'épicéa étant plus long que celui du hêtre.

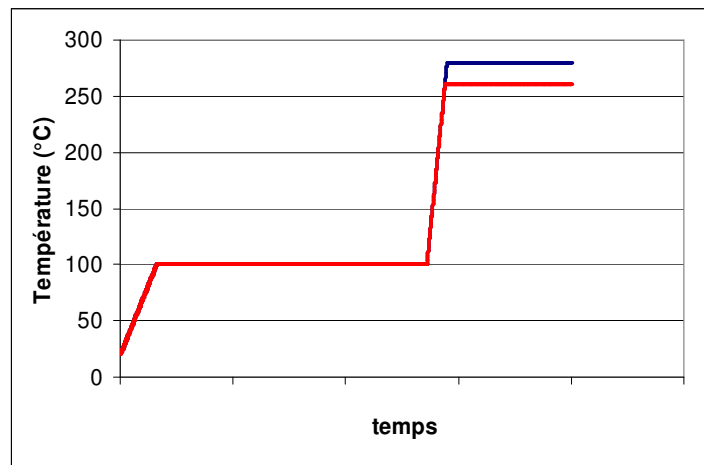


Figure 121 : Programme de température en entrée en fonction du temps.

Des essais ont été réalisés à deux températures d'entrée, à environ 260°C et 280°C, et à deux fréquences de rotation de la turbine, 20 et 40 Hz. Dans le cadre de cette thèse il est préférable de parler de fréquence de rotation de la turbine plutôt que de vitesse de gaz, car, comme il a été vu précédemment, la vitesse de gaz varie en fonction du temps et cette variation n'est pas connue. D'autre part on sait que pour une même fréquence de rotation de la turbine et des échantillons de granulométrie similaire, les vitesses d'entrée peuvent être différentes.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Essais avec l'essence de hêtre à 260°C

La Figure 123 représente les températures mesurées dans le lit en fonction du temps (en minutes) à différentes positions dans le lit pour une température du plateau isotherme en entrée d'environ 260°C, aux deux fréquences de rotation de la turbine (20 Hz et 40 Hz). La régulation de la température en entrée étant compliquée à cause de l'inertie thermique de l'unité, il est difficile de reproduire exactement la même profil thermique à chaque essai. Sur cette figure, la phase de séchage est terminée quand tous les thermocouples dans le lit ont une température uniforme d'au moins 100°C pendant une demi-heure. La vitesse de chauffage entre le séchage et le palier isotherme est de 5 K/min.

Tout d'abord il est observé que les thermocouples 2, 3 et 4, montrent un profil radial du lit assez homogène. Pour l'essai à 20 Hz le thermocouple 2 est légèrement en avance, ce qui peut être expliqué soit par un possible chemin préférentiel du gaz dans le lit soit par le rayonnement de la paroi du panier.

Il est aussi observé que quelque soit la fréquence de rotation de la turbine, les thermocouples 5 et 6, situés plus haut dans le lit, montrent un écart de température avec la température d'entrée qui est relativement important. Plus le thermocouple est situé haut dans le lit, plus cet écart est grand. Afin d'estimer les écarts de température entre les différents thermocouples dans le lit et la température d'entrée, il est nécessaire de tenir compte du temps nécessaire à la propagation de la chaleur dans le lit, comme il est schématisé dans la Figure 122. Il faut un certains temps, ζ , pour que la température en entrée au temps t soit la même qu'à la hauteur h dans le lit, ainsi l'élévation de température au thermocouple 6 doit être comparée à la température en entrée au temps $t-\zeta$.

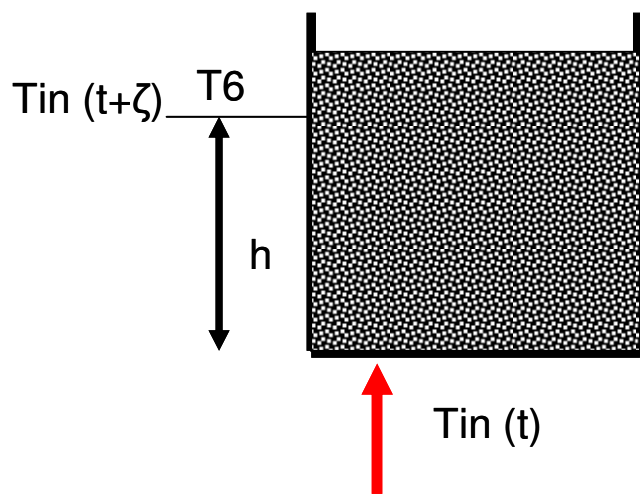


Figure 122 : Schéma de principe pour la prise en compte du temps caractéristique des transferts thermiques dans le lit.

Ce temps caractéristique résulte des phénomènes de conduction de chaleur dans la particule et entre particules, ainsi que des phénomènes de convection entre le gaz et les particules, et il est déterminé à des températures inférieures à 150°C où il est certain qu'aucune réaction chimique n'a lieu. Les différents temps sont représentés sur la Figure 123 (a) ainsi que la manière dont les différences de température maximales sont calculées.

Ainsi, à 20 Hz l'écart maximal entre les thermocouples 1 et 5 est de 34,6 °C et l'écart maximal entre les thermocouples 1 et 6 est de 45°C ; à 40 Hz l'écart maximale entre les thermocouples 1 et 5 est de 14,2°C et l'écart maximal entre les thermocouples 1 et 6 est de 32,4°C. La diminution de la vitesse de gaz en entrée du lit favorise l'élévation de la température dans le lit. En effet, plus la vitesse augmente, plus la chaleur générée par les réactions exothermiques est évacuée facilement. Sur la Figure 123a il est observé que le thermocouple 7 monte en température bien avant les thermocouples 5 et 6 ce qui n'est pas logique. Cette observation n'est pas due à un effet de la torréfaction du hêtre mais elle est attribuée à un possible manque d'étanchéité de l'unité pilote (passages préférentiels de gaz entre la double enveloppe et le panier, au niveau haut du lit, voir Figure 130).

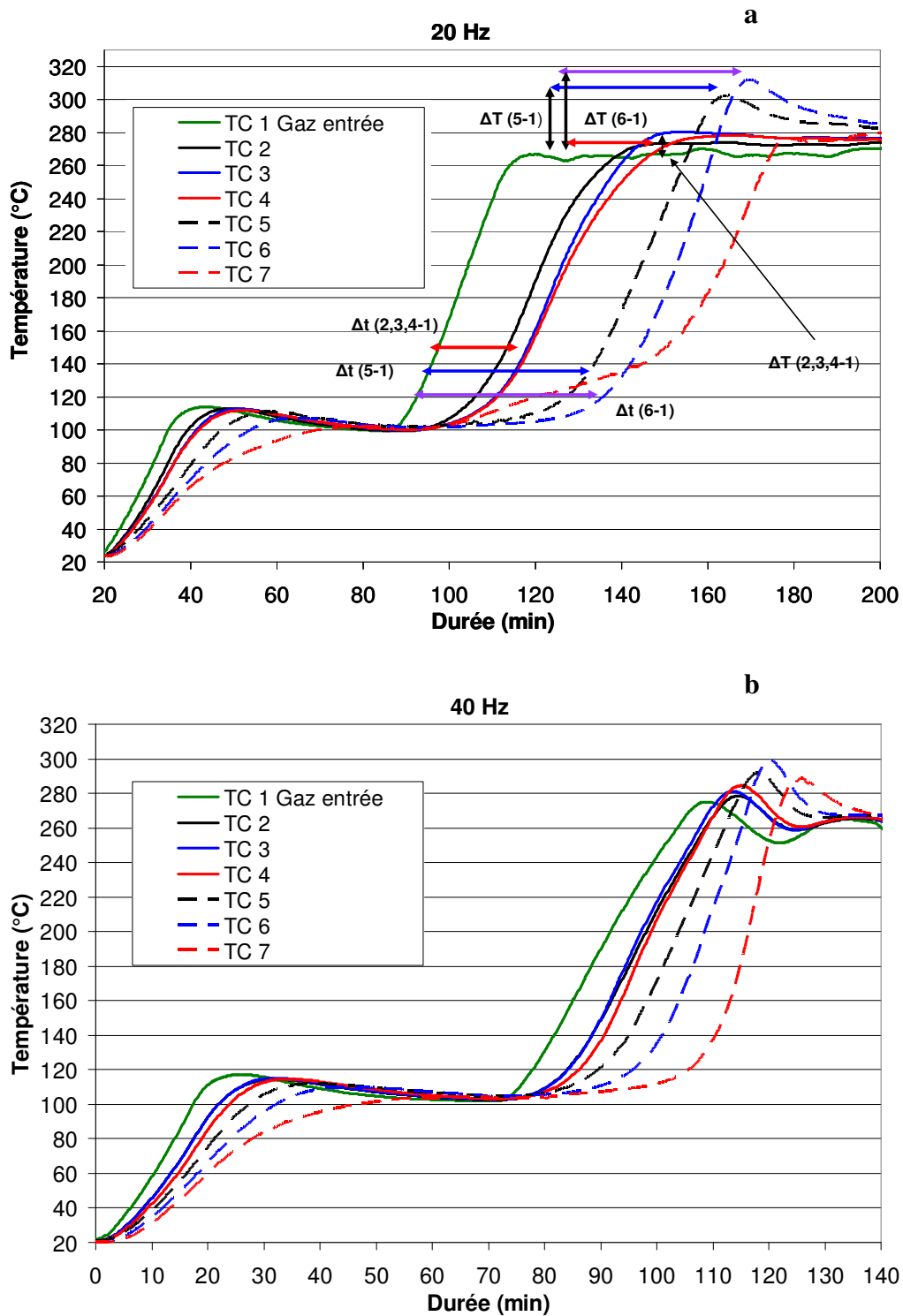


Figure 123 : Mesure de la température à différentes positions du lit de hêtre à environ 260°C en fonction du temps (minutes) et avec une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz (a) et 40 Hz (b)

La Figure 124 ((a) pour l'essai à 20 Hz et à 260°C et (b) pour l'essai à 40 Hz et 260°C) représente la perte de masse aux différents points du lit calculée par la méthode des énergies d'activation distribuées avec deux gaussiennes (constantes cinétiques identifiées pour

l'essence de hêtre⁴). Les profils de température mesurés par les thermocouples sont utilisés pour alimenter le modèle cinétique.

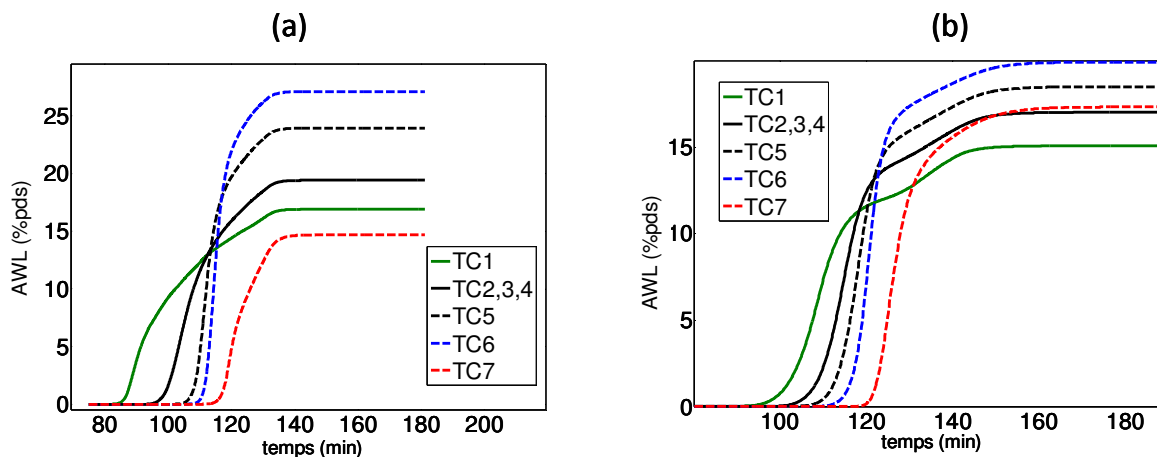


Figure 124 : Prédiction de la perte de masse en fonction du temps à différents niveaux du lit pour les essais avec l'essence de hêtre à 260°C et avec une fréquence de rotation de 20 Hz (a) et de 40 Hz (b).

Les pertes de masse globales (dans tout le lit) ont été mesurées après chaque essai. Avec la fréquence de rotation de la turbine de 40 Hz la perte de masse anhydre mesurée après une durée de 100 minutes est de 27,7% (pds), alors qu'avec une fréquence de rotation de 20 Hz elle est de 38,2% (pds). La teneur en humidité de la charge est mesurée avant et après le traitement thermique et est prise en compte dans ce calcul. Il peut être constaté d'après la Figure 124 que le modèle cinétique utilisé sous-estime la perte de masse mesurée à la fin des essais. Ceci démontre le besoin d'une modélisation multi-échelle, permettant de tenir en compte les phénomènes de transfert à l'intérieur des particules et dans le lit (transferts particule-particule et gaz-particule). D'autre part, il est important de souligner que les thermocouples insérés dans le lit mesurent la température du gaz et non celle des particules. En effet, la chaleur générée par les réactions exothermiques engendre des températures plus élevées au cœur de la particule. Une analyse plus approfondie, tenant compte des coefficients de transfert thermique dans le lit serait nécessaire pour prédire l'intensité du traitement thermique à partir des mesures de température dans le gaz.

La Figure 125 représente le ratio atomique H/C en fonction du ratio atomique O/C pour l'essence de hêtre native et traitée thermiquement à 210, 250 et 290°C (échantillons récupérés après les mesures de perte de masse en thermobalance). Ces analyses élémentaires ont également été réalisées sur des prélèvements à différentes hauteurs du lit après traitement thermique dans l'unité pilote. Il est supposé que les particules situées en bas du lit subissent la température mesurée par le thermocouple 1, les prélèvements en milieu du lit sont situés au niveau du thermocouple 6 et les prélèvements en haut du lit sont situés au niveau du thermocouple 7.

Tout d'abord il est observé que, pour les deux fréquences de rotation, les particules situées en haut du lit sont plus traitées thermiquement que celles du milieu qui sont elles mêmes plus traitées thermiquement que celles du bas. Il est surprenant de constater que les particules en haut du lit sont plus traitées thermiquement que dans le reste du lit alors que les mesures de

⁴ Pour des raisons d'un problème d'approvisionnement en essences de robinier nous avons utilisé l'essence de hêtre pour les essais à l'échelle du lit de particules. Les mesures de perte de masse ont été réalisées sur du hêtre, et les valeurs des paramètres cinétiques sont présentées en Annexe 1.

température semblent indiquer une autre hiérarchie. Cela s'explique par le retrait du lit en cours de torréfaction (d'environ 7 cm) qui fait diminuer la hauteur de lit au dessus du thermocouple 7, ce qui augmente les interactions entre le gaz chaud et le haut du réacteur, provoquant un refroidissement accéléré et faussant la mesure à la position du thermocouple 7. Sans cet effet, les thermocouples indiqueraient que la température en 7 serait supérieure à celle en 6, en cohérence avec les analyses élémentaires.

D'autre part, les analyses élémentaires mettent en évidence un traitement thermique plus sévère avec une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz, ce qui est en cohérence avec les mesures de température et les mesures de perte de masse du lit après torréfaction.

Enfin, sur la Figure 125, on voit que pour un même essai les différences de traitement thermique entre le bas, le milieu et le haut du réacteur, générées par les réactions exothermiques, sont notables.

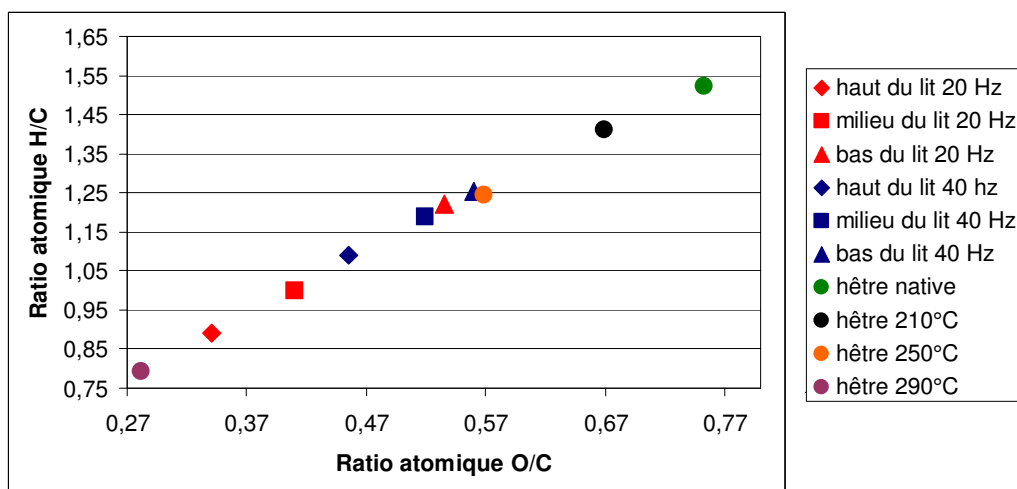


Figure 125 : Analyse élémentaire des échantillons de hêtre natif, torréfié (thermobalance) à 210, 250 et 290°C, puis à différentes hauteurs du lit (haut=thermocouple 7, milieu=thermocouple 6, bas=thermocouple 1).

La Figure 126 représente la corrélation entre la perte de masse et les ratios atomiques H/C (a) et O/C (b) pour les échantillons d'hêtre après torréfaction dans la thermobalance (3.3.1.2). Le refroidissement des échantillons à température ambiante a été réalisé sous un débit d'azote afin d'éviter toute modification à haute température en présence d'oxygène. Une bonne corrélation linéaire entre la perte de masse et ces ratios est observée.

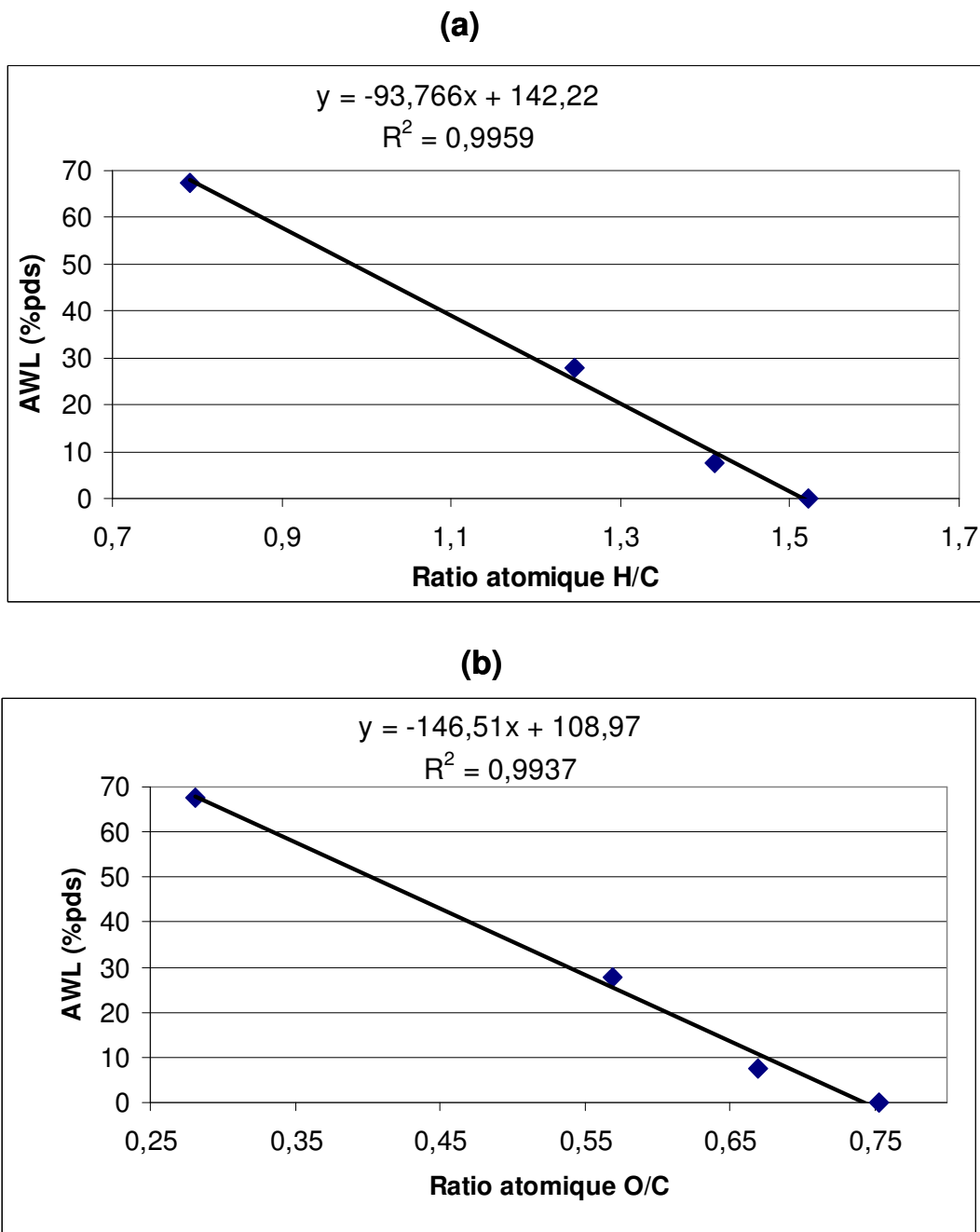


Figure 126 : Corrélation entre la perte de masse anhydre du hêtre et le ratio atomique H/C (figure du haut) et le ratio atomique O/C (figure du bas).

Ces corrélations ont été utilisées pour prédire la perte de masse des différents échantillons représentés dans le diagramme de Van Krevelen de la Figure 125. Le Tableau 45 résume les valeurs obtenues.

Il apparaît d'après le Tableau 45, que les deux corrélations donnent une perte de masse très similaire. Ensuite on observe que la perte de masse calculée par les corrélations donne des valeurs très supérieures à celles présentées dans la Figure 124. Cela s'explique une fois de plus par le fait que les différents thermocouples mesurent la température du gaz et pas celle de la particule, or on sait que durant le traitement thermique de la biomasse, le cœur de la

particule est la partie la plus chaude. C'est pourquoi les analyses élémentaires donnent une perte de masse plus élevée (et plus précise) que le modèle cinétique qui utilise la température du gaz.

Tableau 45 : Perte de masse anhydre des prélèvements à différentes hauteurs du lit à environ 260°C et aux deux fréquences de rotation de la turbine (prédictions des corrélations).

AWL=f(H/C)	Niveau dans le lit/fréquence	AWL=f(O/C)
58,76	haut/20 Hz	59,15
49,39	milieu/20 Hz	48,90
27,82	bas/20 Hz	29,85
40,01	haut/40 Hz	41,57
30,63	milieu/40 Hz	32,78
25,01	bas/40 Hz	26,92

5.3.1 Essais avec l'essence de hêtre à 280°C

La Figure 127 présente les résultats pour une température d'entrée de gaz initiale d'environ 280°C avec deux fréquences de rotation, 20 Hz et 40 Hz. Les tendances sont équivalentes à celles commentées pour le test à 260°C. A la Figure 127 (b), à 40 Hz, on observe cependant, et de manière surprenante, une élévation de la température du thermocouple 1 au bout de 100 minutes, alors qu'à ce moment il n'y a plus d'énergie fournie (les résistances électriques du four étant en mode off). Cette élévation est donc engendrée par la chaleur émise par les réactions exothermiques à différentes parties du lit, et qui est renvoyée en bas du lit par la recirculation des gaz chauds.

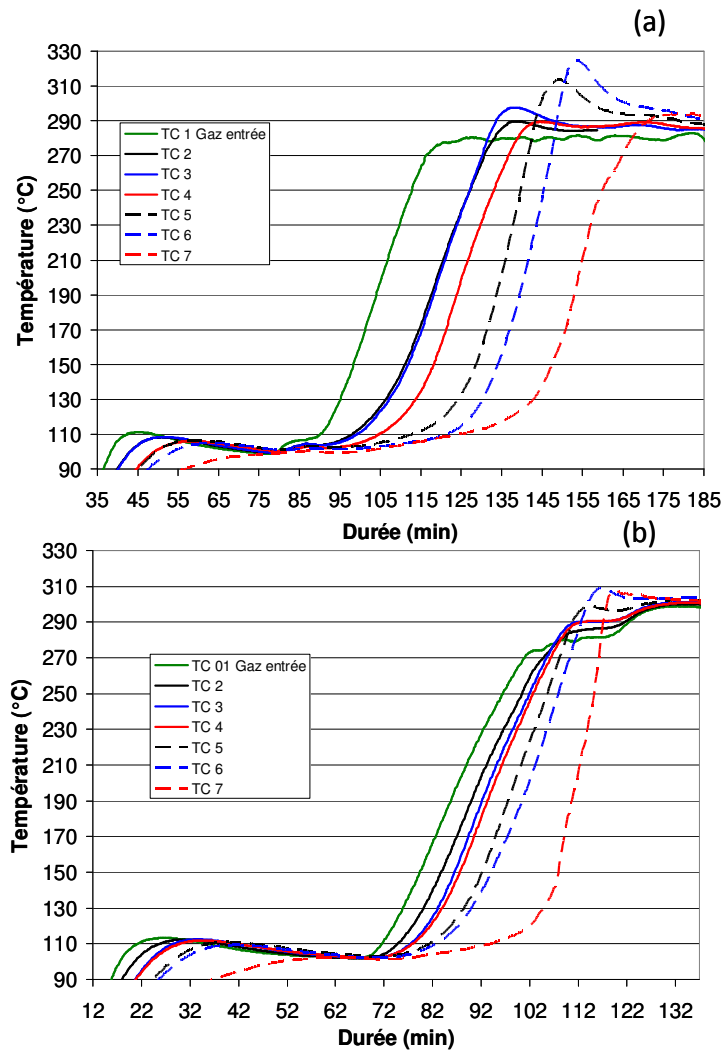


Figure 127 : Mesure de la température à différentes positions du lit à environ 280°C en fonction du temps (minutes) et avec une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz (a) et 40 Hz (b)

Le Tableau 46 résume les écarts maximaux de température par rapport à la température du gaz en entrée du lit, en fonction de la position dans le lit, pour tous les essais réalisés sur l'essence de hêtre. Il est clairement constaté que l'amplitude de la surchauffe est diminuée lorsqu'un plus fort débit de gaz est imposé.

Tableau 46 : Écart de température maximale pour les essais en lit fixe sur du hêtre.

Température d'entrée initiale du gaz	20 Hz			40 Hz		
	$\Delta T_{2,3,4-1}$ (°C)	ΔT_{5-1} (°C)	ΔT_{6-1} (°C)	$\Delta T_{2,3,4-1}$ (°C)	ΔT_{5-1} (°C)	ΔT_{6-1} (°C)
260°C	-	34,6	45	-	14,2	32,4
280°C	17,7	33,3	44,6	17	27	34,7

Le Tableau 47 résume les valeurs de perte de masse mesurées pour les essais avec le hêtre avec une température d'entrée d'environ 280°C.

Tableau 47 : Perte de masse mesurée pour les essais avec le hêtre avec une température d'entrée d'environ 280°C, pour les deux fréquences de rotation de la turbine avec un temps de résidence d'environ 100 minutes.

Fréquence de rotation de la turbine (Hz)	Perte de masse anhydre (% m)
20	46,2
40	44,4

La Figure 128 représente les courbes de perte de masse en fonction de la hauteur dans le lit, simulées par la méthode des énergies d'activation distribuées. Comme dans le cas des essais à 260°C, les pertes de masse mesurées après torréfaction sont supérieures à celles prédites par le modèle cinétique.

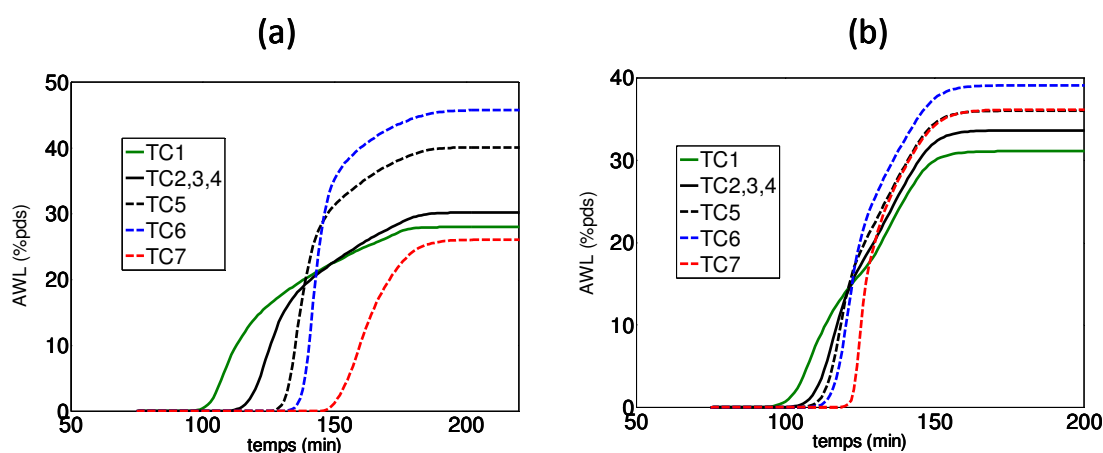


Figure 128 : Prédiction de la perte de masse en fonction du temps à différents niveaux du lit pour les essais avec l'essence de hêtre à 280°C avec une fréquence de rotation de 20 Hz (a) et de 40 Hz (b).

La Figure 129 représente le ratio atomique H/C en fonction du ratio atomique O/C de trois prélèvements à différentes hauteurs du lit pour les deux essais à 280°C, ainsi que pour les échantillons de hêtre torréfiés en thermobalance à 210, 250 et 290°C et pour le hêtre non traité. Pour l'essai avec une fréquence de rotation de la turbine de 40 Hz, on voit que la différence de traitement entre le haut, le milieu et le bas du lit est similaire à ce qui a été observé à 260°C (Figure 125).

Cependant, et contrairement à tous les autres essais, les résultats des analyses élémentaires de l'essai à 280°C et 20 Hz, indiquent que le milieu du lit semble avoir subi un traitement thermique plus sévère que le haut du lit, le bas du lit étant toujours la partie la moins traitée thermiquement. Cette observation peut être justifiée par les hauts niveaux de température mesurés ($T_{6_{max}} = 324^{\circ}\text{C}$), comparé à l'essai à 260°C et 20 Hz ($T_{6_{max}} = 310^{\circ}\text{C}$). A cette position le traitement thermique est plus sévère à 280°C qu'à 260°C, ce qui signifie que le retrait, et donc la diminution de la hauteur du lit, sera d'autant plus importante. Ainsi, à 280°C la chaleur à la position 7 sera plus facilement évacuée vers le haut du réacteur qu'à 260°C.

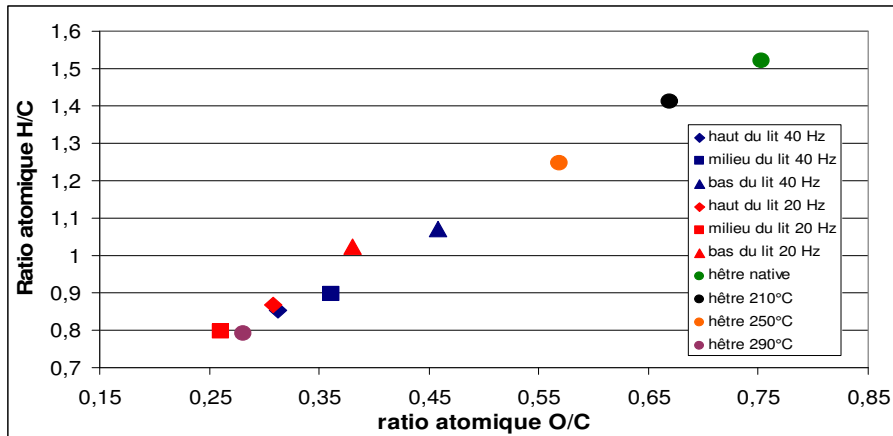


Figure 129 : Analyse élémentaire de l'essence de hêtre native, torréfié à 210, 250 et 290°C (thermobalance), puis à différentes hauteur du lit (haut=thermocouple 7, milieu=thermocouple 6, bas=thermocouple 1).

Le Tableau 48 montre le calcul de perte de masse des échantillons prélevés aux différentes positions du lit selon les corrélations de la Figure 126. Il apparaît une fois de plus que ces pertes de masse sont supérieures à celles présentées dans la Figure 128 pour les mêmes raisons qu'expliquées précédemment.

Tableau 48 : Calcul de la perte de masse anhydre aux différentes positions du lit selon les corrélations de la Figure 126.

AWL=f(H/C)	Niveau dans le lit/fréquence	AWL=f(O/C)
62,52	haut/40 Hz	63,55
58,77	milieu/40 Hz	56,23
41,89	bas/40 Hz	41,57
60,64	haut/20 Hz	63,55
67,21	milieu/20 Hz	70,88
46,58	bas/20 Hz	53,30

5.3.1 Essai avec l'essence d'épicéa à 290°C

La Figure 131 représente les profils thermiques en fonction du temps à différentes positions dans le lit pendant le torréfaction d'épicéa à une température d'entrée du gaz de 290°C et une vitesse de 20 Hz. Les phénomènes exothermiques étant beaucoup plus faibles pour les résineux, il a été choisi de se placer uniquement dans la situation la plus favorable à leur l'observation (haute température et faible vitesse). Par rapport aux essais précédents il est observé que le thermocouple 7 monte en température beaucoup plus rapidement. Cela est expliqué par les fuites que présente l'unité et qui sont schématisées dans la Figure 130. Ainsi, il est observé dans la Figure 131 que la pente du profil de température en 7 change à la fin de la période de chauffage.

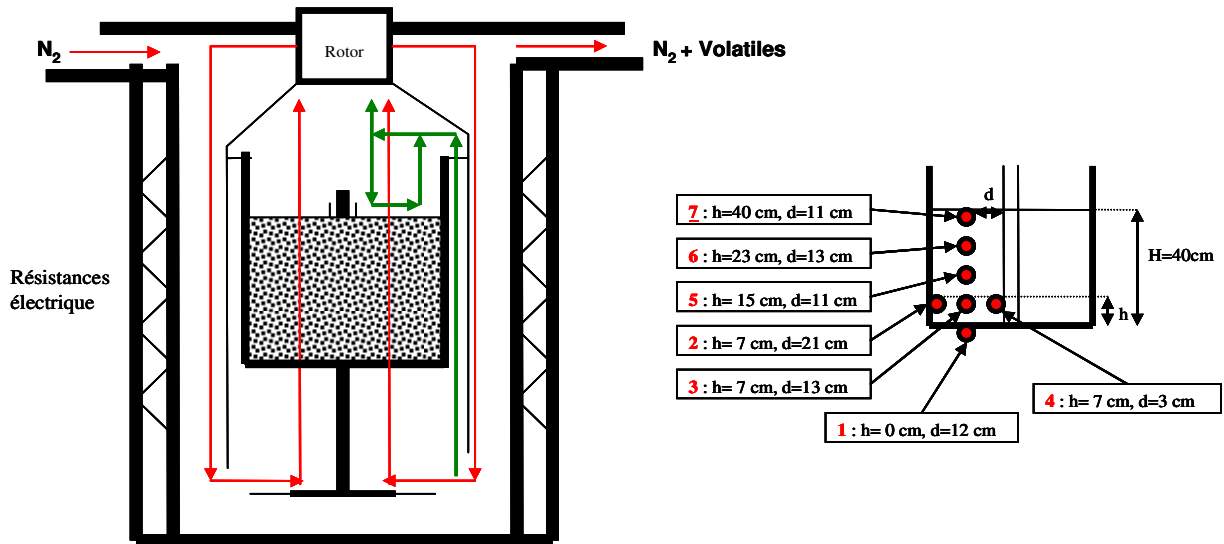


Figure 130 : Représentation des fuites existantes dans l'unité (flèches vertes).

Le Tableau 49 résume les écarts maximaux de température entre les thermocouples 5 et 1, et les thermocouples 6 et 1. Ces écarts sont inférieurs à ceux retrouvés pour le hêtre, avec la même fréquence de rotation de la turbine (20 Hz) et une température d'entrée moins élevée (280°C). Ceci confirme les observations de la section 3.3.2.3, c'est à dire que les réactions exothermiques de torréfaction des résineux génèrent moins de chaleur que les réactions exothermiques de torréfaction des feuillus.

Tableau 49 : Écart maximal de température pour l'essai avec l'essence d'épicéa avec une température d'entrée d'environ 290°C et une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz.

ΔT_{5-1} (°C)	ΔT_{6-1} (°C)
21,7	36,2

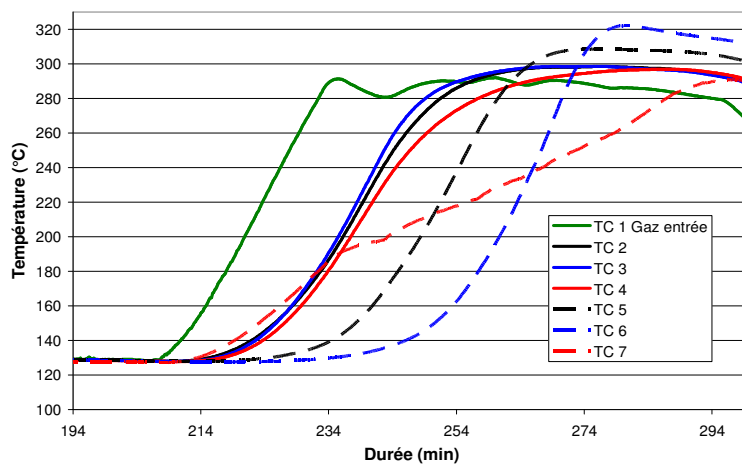


Figure 131 : Mesure de la température en fonction du temps pour l'essence d'épicéa, avec une température d'entrée de gaz initial de 290°C et une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz.

Des essais avec une vitesse de rotation de 40 Hz ont été aussi réalisés, mais comme les réactions de torréfaction de l'épicéa ne génèrent que très peu de chaleur, ce débit est suffisamment élevé pour évacuer la chaleur émise par les réactions exothermiques⁵.

La Figure 132 représente le diagramme de Van Krevelen de l'épicéa non traité et torréfié dans la thermobalance à 210°C, 250°C et 290°C, puis des prélèvements à différentes hauteurs du lit. On voit que les prélèvements en haut, au milieu et en bas du lit sont relativement proches les uns des autres. La figure de droite est un zoom sur les prélèvements qui ont été réalisés à différentes hauteur du lit. Les variations (non linéaires) qui sont observées sont attribuées à l'incertitude de la mesure.

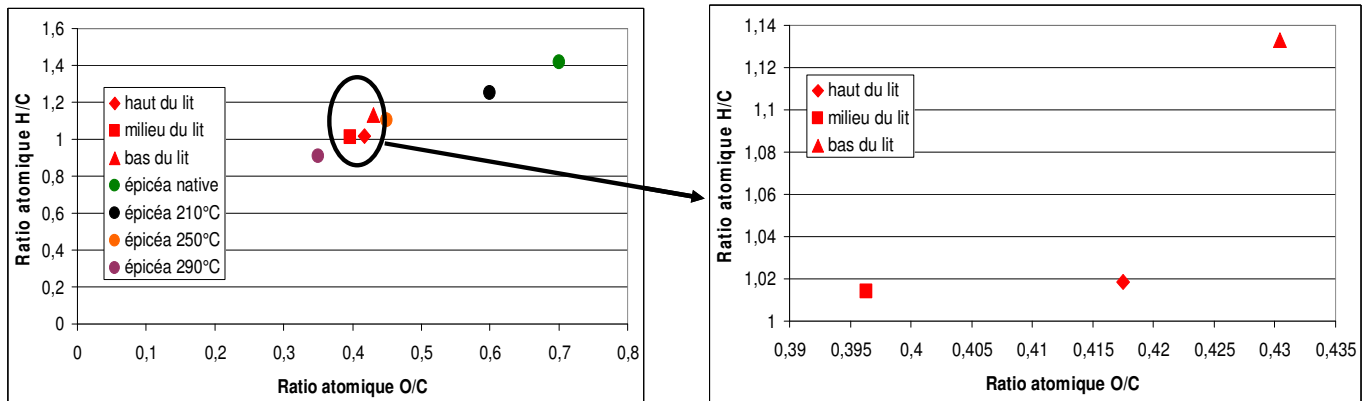
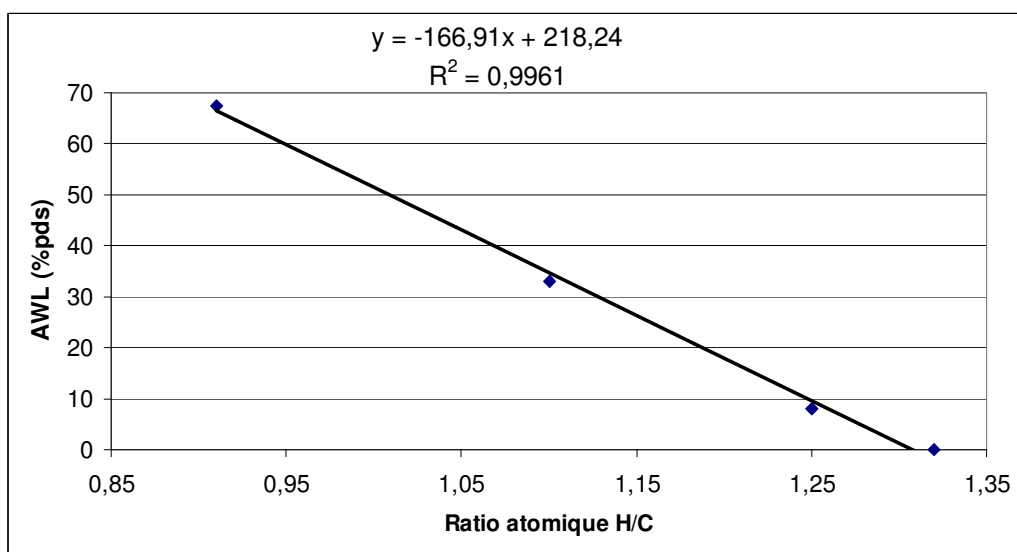


Figure 132 : Analyses élémentaires de l'épicéa natif, torréfié à 210°C, 250°C et 290°C (thermobalance), puis des prélèvements à différentes hauteurs dans le lit (haut =thermocouple 7, milieu=thermocouple 6, bas=thermocouple 1).

La Figure 133 présente les corrélations pour prédire la perte de masse anhydre en fonction des ratios atomiques H/C et O/C et le Tableau 50 résume les valeurs de perte de masse selon les corrélations déterminées pour l'épicéa.

⁵ Les courbes sont présentées en annexe 2.

(a)



(b)

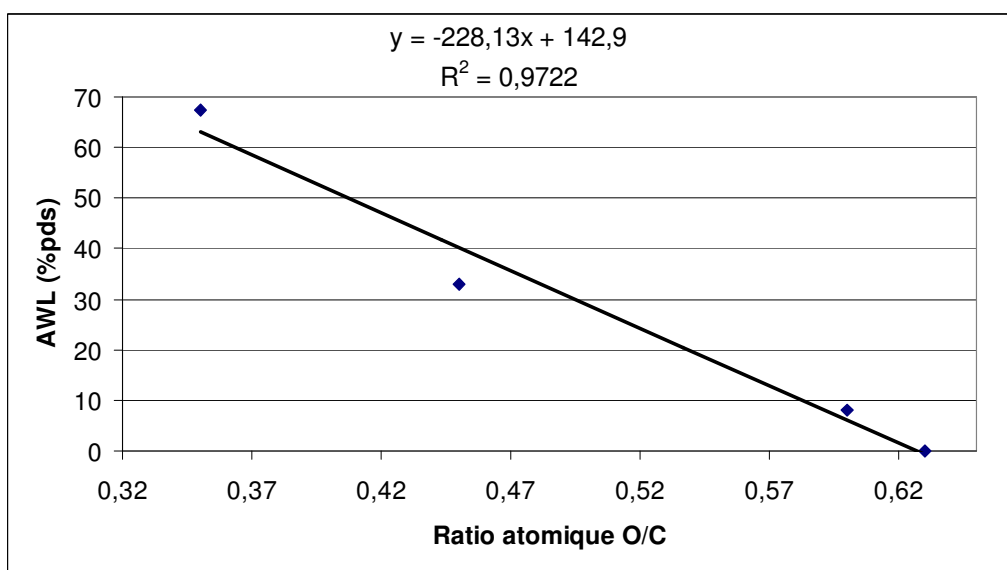


Figure 133 : Corrélation entre la perte de masse anhydre de l'épicéa et le ratio atomique H/C (figure du haut) et le ratio atomique O/C (figure du bas).

Tableau 50 : calcul des pertes de masse anhydre selon les corrélation de la Figure 133

AWL=f(H/C)	Niveau dans le lit/fréquence	AWL=f(O/C)
48,26	haut/20 Hz	47,66
48,96	milieu/20 Hz	52,49
29,11	bas/20 Hz	28,83

Contrairement à l'essence de hêtre où le modèle cinétique n'est pas en mesure de prédire correctement la perte de masse en fonction du temps à différents positions du lit, il est remarqué pour l'essence d'épicéa que la prédiction du modèle cinétique pour le bas et le

milieu du lit (Figure 134), respectivement au niveau des thermocouples 1 et 6, est cohérente avec la perte de masse prédite par la corrélation entre la perte de masse et l'analyse élémentaire. Au niveau du thermocouple 7, qui correspond au haut du lit, l'incohérence entre les deux méthodes est due aux interactions entre le gaz et le haut du réacteur ainsi qu'à la diminution de la hauteur du lit. Cela montre que la faible quantité de chaleur libérée par les réactions exothermiques de torréfaction de l'épicéa n'a pas d'effet significatif lors du changement d'échelle.

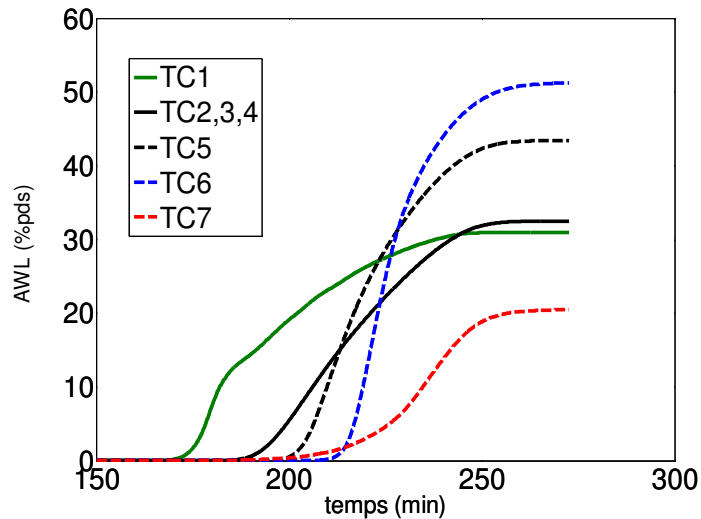


Figure 134 : Prédiction de la perte de masse en fonction du temps à différentes hauteurs dans le lit pendant la torréfaction de l'épicéa avec une température initiale d'entrée de 290°C et une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz.

5.4 Conclusions

Les essais de torréfaction à l'échelle du lit fixe sur les essences de bois ont permis de mettre en évidence l'élévation de température générée par les réactions exothermiques au sein du réacteur, avec l'observation d'une onde thermique qui se propage dans le lit dont l'intensité est fonction à la fois du niveau de température du gaz en entrée, de l'hydrodynamique de la phase gaz dans le réacteur et de la position dans le lit. Plus on se situe dans le lit, plus les températures deviennent importantes. Également, plus la vitesse de circulation de gaz est faible, et plus les écarts entre les températures dans le lit et la température d'entrée sont importants.

Les analyses élémentaires réalisées aux différentes hauteurs du lit, ont permis de démontrer de manière expérimentale l'hétérogénéité de la composition de la charge à différents points dans le lit. Cette hétérogénéité est plus importante pour l'essence de hêtre que pour l'épicéa, car, pour des temps de résidence courts, les essences de feuillus sont plus réactives et la chaleur libérée par les réactions exothermiques est plus importante que pour les essences de résineux. On remarque aussi que le modèle cinétique développé à l'échelle de la microparticule, combiné aux profils de températures mesurés, permet une bonne prédiction de la perte de masse totale de l'épicéa à l'échelle du lit, mais pas celle du hêtre. C'est pourquoi il est nécessaire de tenir compte de transfert de chaleur entre le solide et le gaz lorsque les réactions exothermiques sont importantes.

6. Conclusions et perspectives

6.1 Conclusions

L'objectif initial de cette thèse était de mettre en évidence l'existence des réactions exothermiques pendant la torréfaction de biomasse lignocellulosique (plus particulièrement du bois) et d'en étudier les impacts aux échelles macroscopiques des planches et du lit de particules. Dans ce but une approche multi échelle couplant expériences et modélisation a été adoptée.

Dans le but de développer des modèles cinétiques intégrables aux modèles des échelles supérieures, les essais à l'échelle de la microparticule ont consisté à mesurer la perte de masse, et le flux de chaleur associés, des échantillons d'essences de bois (robinier, épicéa et eucalyptus) et des principaux constituants de la biomasse lignocellulosique avec une thermobalance couplée à une DSC. L'originalité de nos essais est d'avoir travaillé avec des longs temps de résidence, ce qui a permis de montrer qu'à 290°C l'épicéa (résineux) a un degré de torréfaction supérieur à celui du robinier et de l'eucalyptus (feuillus). Les mesures précises des flux de chaleur pendant nos essais ont permis de mettre en évidence et de quantifier l'existence de réactions exothermiques. D'après les mesures obtenues, les réactions exothermiques de torréfaction des essences de bois sont principalement dues aux réactions exothermiques de torréfaction de l'hémicellulose (xylane et glucomannane), même si une contribution plus faible a été aussi mesurée pour la lignine.

Une grande partie des travaux de cette thèse a consisté à développer un modèle cinétique capable de représenter les pertes de masse, et les flux de chaleur associés, mesurés pour tous les échantillons.

Une approche intéressante, mais inapplicable aux conditions de la torréfaction à l'état actuel est l'hypothèse d'additivité. Nous avons montré que les interactions entre les constituants dans la matrice fibreuse ne diminuent pas la réactivité des essences de bois mais qu'au contraire, elles accélèrent la dégradation thermique de la cellulose et de la lignine. Il a été montré qu'à l'état actuel des connaissances, le type de modèle le plus performant est la Méthode des Énergies d'Activation Distribuées (MEAD), avec une fonction de distribution composée d'au moins deux gaussiennes permet de représenter de manière acceptable la perte de masse de tous les échantillons. La robustesse de cette méthode, face aux modèles plus classiques des réactions en cascade a été démontrée, par sa capacité de prédiction, qui reste indépendante de l'historique de température utilisée pour l'identification des paramètres cinétiques. Grâce au modèle cinétique développé, nous avons été en mesure de modéliser les flux de chaleur mis en jeu, en identifiant des enthalpies de réaction qui sont fonction des valeurs d'énergies d'activation.

Les mesures de température à l'intérieur de planches d'essences d'épicéa et de hêtre dans les conditions de torréfaction ont permis de montrer l'hétérogénéité que peut entraîner la chaleur émise par les réactions exothermiques lorsque les phénomènes de transfert de masse et de chaleur ne sont plus négligeables. Il apparaît donc de manière évidente que dans les conditions de torréfaction, le centre de la macro particule est plus chaud que la température de gaz imposée. Un travail de modélisation a été initié afin de décrire les profils thermiques mesurés expérimentalement en intégrant le modèle cinétique développé dans le code *TransPore*, les résultats des calculs permettent de représenter l'allure générale des profils de température aux différentes positions de la planche. Toutefois le code ne permet pas de reproduire l'amplitude des phénomènes exothermiques observés dans les planches d'épicéa ;

les valeurs des enthalpies de réaction identifiées sous-estiment l'élévation de température observée pour l'épicéa. La réalisation d'essais avec des planches de robinier est nécessaire pour affiner les conclusions concernant les essences de feuillus.

Les essais à l'échelle du lit de plaquettes de bois, ont permis de visualiser les interactions entre le gaz et les plaquettes qui se traduisent par un écart relativement important entre la température au sein du lit et celle en entrée du lit. Cet écart est d'autant plus important l'on se déplace verticalement dans le lit. On observe une onde thermique qui se propage en s'amplifiant. Ces résultats illustrent clairement le besoin de maîtriser les phénomènes exothermiques d'un point de vue sécuritaire et de qualité des produits.

6.2 Perspectives

Dans l'état actuel, la MEAD avec les paramètres cinétiques identifiés permet de décrire correctement la perte de masse de tous nos échantillons jusqu'à une température maximale de 290°C. Cependant, les données identifiées pour le robinier ne sont pas applicables pour la modélisation de la perte de masse et du flux de chaleur d'une autre essence de feuillus ; Il sera donc nécessaire, pour chaque type de biomasse, de réaliser des mesures en ATG-DSC (au moins trois) et ré-identifier par méthode inverse les valeurs des paramètres cinétiques. Avec l'hypothèse d'additivité ce travail pourrait être évité si une étude plus approfondie à l'échelle de la micro particule avait été menée, afin d'étudier les origines des interactions qui favorisent la dégradation thermique de la cellulose et de la lignine, ainsi que les possibles effets catalytiques des cendres.

Une autre voie d'exploration plus simple et rapide à mettre en œuvre serait d'étudier l'effet du changement d'ordre des réactions sur la précision de prédiction de la perte de masse et du flux de chaleur par la MEAD.

Aussi, il serait intéressant de comparer les mesures de flux de chaleur réalisées dans ces travaux avec des mesures où le gaz serait composé de produits de volatiles oxygénés provenant de la torréfaction.

Afin de compléter l'étude à l'échelle de la macro particule, il faudrait réaliser des essais sur d'autres géométries de particule, afin de quantifier l'effet du changement de géométrie dans la propagation de la chaleur émise par les réactions exothermiques.

Finalement, pour obtenir un outil capable de prédire la température dans un réacteur, il est nécessaire de déterminer les coefficients de transfert de chaleur dans le lit pour les intégrer dans un outil de simulation global de réacteur. Ainsi une étude approfondie devra être réalisée pour déterminer l'hydrodynamique de l'unité pilote. Un des principaux verrous est la description de la géométrie des plaquettes, qui est très variable, sur un empilement aléatoire à l'échelle du lit.

7. Références bibliographiques

- Acharjee, T. C., Coronella, C. J., Vasquez, V. R. (2011). Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 102(7), 4849-54.
- Alen, R., Kuoppala, E., Oesch, P. (1996). Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36, 137-148.
- Almeida, G., Broto, J.O., Perré, P. (2009). Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three Eucalyptus species. *Holzforschung*, 63, 80-88.
- Almeida, G., Brito, J.O., Perré, P. (2010). Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss a synthetic indicator. *Bioresource technology*.
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M.G. (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 2008, 169-175.
- Balat, M., Balat, H., Oz, C. (2008). Progress in bioethanol progressing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 551-573.
- Bergman, P.C.A., Boersna, A.R., Kiel, J.H.A, Prins, M.J., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G. (2005). Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass.
- Blasi, C. D., Branca, C., & D'Errico, G. (2000). Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochimica acta*, 364, 133-142.
- Blasi, C. D., Branca, C. (2003). Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 207-219.
- Blasi, C. D., Branca, C. & Albano, A. (2005). Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization. *Thermochimica acta*, 429, 133-141.
- Blasi, C.D., Lanzetta, M. (1997). Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 287-303.
- Blasi, C. D., Lanzetta, M. (1998). Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44, 181-192.
- Blasi, C. D. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 47-90.
- Blazek, J., Buryan, P., Grouset, D., Soudais, Y., Tekac, E.V. (2001). Study of the thermal degradation of lignin in the inert atmosphere. *Entropie*, 235/236, 6-11.
- Branca, C., Blasi, C.D., Mago, C., Hrablay, I. (2013). Products and Kinetics of Glucomannan Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52, 5030-5039.
- Broido, A., Weinstein, M. (1997). Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose. *Combustion science and technology*, 3, 285-296.
- Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Williams, A., Waldron, D. J. (2010). An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. *fuel*, 89, 3911-3918.
- Bilbao, R. (1989). Thermal degradation of wood component : a review of the literature. *FPL research paper No. 130, USDA forest products laboratory*.

- Björkman, A. (1957) Lignin and lignin-carbohydrate complexes. *Industrial and engineering chemistry*, 49, 1395-1398.
- Brito, J. O., Silva, F. G., Leao, M. M., Almeida, G. (2008). Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. *Bioresource technology*, 99, 8545-8548.
- Chen, W.H., Kuo, P.C. (2011). Torrefaction and co-torrefaction characterisation of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 1-9.
- Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Granata, S., Migliavacca, G., Ranzi, E. (n.d.). A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization Note 1 . Lumped kinetic models of cellulose , hemicellulose and lignin . *Cellulose*, 1-6.
- Davies, L.M., Harris, P.J., Newman, R.H. (2002). Molecular ordering of cellulose after extraction of polysaccharides from primary cell walls of *Aa=rabidopsis thaliana* : a solid-state CP/MAS ¹³C NMR study. *Carbohydrate research*, 337, 587-593.
- Deng, J., Wang, G., Kuang, J.H., Zhang, Y.L., Luo, Y.H. (2009). Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 331-337.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 62, 331-349.
- Faravelli, T., Frassoldati, a, Migliavacca, G., Ranzi, E. (2010). Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and Bioenergy*, 34(3), 290-301.
- Frassoldati, A., Migliavacca, G., Crippa, T., Velata, F., Faravelli, T., & Ranzi, E. (n.d.). Detailed Kinetic Modeling of Thermal Degradation of Biomasses. *Combustion*, 1-6.
- Fushimi, C., Katayama, S., Tsutsumi, A. (2009). Elucidation of interaction among cellulose, lignin and xylan during tar and gas evolution in steam gasification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 82-89.
- Giudicianni, P., Cardone, G., Ragucci, R. (2013). Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 213-222.
- Girio, F.M., Fonseca, C., Carneiro, F., Duarte, L.C., Marques, S., Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicellulose for fuel ethanol : A review. *Bioresource technology*, 101, 4775-4800.
- Gronli, M.G. (1996). A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass pyrolysis, wood, tar, char. *Univ. 1 Trondheim*, p.342.
- Gu, S., Bridgewater, A. V., Shen, D.K. (2010). Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, 199-206.
- Harding, S.E., Smith, I.H., Lawson, C.J., Gahler, R.J., Wood, S. (2011). Studies on macromolecular interactions in ternary mixtures of konjac glucomannan, xanthan gum and sodium alginate. *Carbohydrate polymers*, 83, 329-338.
- Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S. (2008). Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and char fractions from cellulose and lignin as studied with a closed ampoule reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, 71-77.

- Jakab, E., Mészáros, E., Borsa, J. (2010). Effect of slight chemical modification on the pyrolysis behavior of cellulose fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, 117-123.
- Jakab, E., Faix, O., Till, F., Szekely, T. (1995). Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35, 167-179.
- Jakab, E., Faix, O., Till, F. (1997). Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 171-186.
- Khalil, R.A., Mészáros, E., Gronli, M.G., Varhegyi, G., Mohai, I., Marosvölgyi, B., Hustad, J.E. (2008). Thermal analysis of energy crops Part1: The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81, 52-59.
- Komiyamah, H., Kato, A., Aimi, H., Ogihara, J., Shimizu, K. (2008). Chemical structure of kenaf xylan. *Carbohydrate polymers*, 72, 638-645.
- Koufopoulos, C.A., Mashio, G., Lucchesi, A. (1989). Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass component. *Can. J. Chem. Engineering*, 67, 75-94.
- Kuo, P. C., Chen, W.H. (2010). A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, 35, 2580-2586.
- Kawamoto, H., Hosoya, T., Saka, S. (2007). Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 118-125
- Li, S., Lyons-Hart, J., Banyasz, J., Shafer, K. (2001). Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. *fuel*, 80, 1809-1817.
- Mesa-Perez, J.M., Cortez, L.A.B, Rocha, J.D., Brosard-Perez, L.E., Olivares-Gomez, E. (2005). Unidimensional heat transfer analysis of elephant grass and sugar cane bagasse slow pyrolysis in a fixed bed. *Fuel Processing Technology*, 86, 565-575.
- Mihriyan, A., Llagostera, A.P., Karmhag, R., Stromme, M., Ek, R. (2004). Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. *International Journal of Pharmaceutics*, 269(2), 433-442.
- Milne, T.A., Chum, H.L., Agblevor, F., Johnson, D. K. (1992). Standardized analytical methods. *Biomass and Bio*, 2, 341-366.
- Miura, K., Maki, T. (1994). A new simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model from three set of experimental data. *Energy and fuels*, 9,302-307.
- Miura, K., Maki, T. (1998). A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model. *Energy and fuels*, 12, 864-869.
- Nimlos, M.N., Brooking, E., Looker, M.J., Evans, R.J. (2003). Biomass torrefaction studies with a molecular beam mass spectrometer. *American Chemical Society of Diversified Fuel*, 48, 590-591.
- Nocquet, T. (2012). Torréfaction du bois et de ses constituants : Expériences et modélisation des rendements en matières volatiles. *Institut Nationale Polytechnique de Toulouse*.
- Novakowski, D.J., Bridgwater, A.V., Elliott, D.C., Meier, D., de Wild, P. (2010). Lignin fast pyrolysis; Results from an international collaboration. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88, 53-72.

- Nunn, T.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A. (1985). Products compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. *Industrial and engineering chemistry, process design device*, 24, 836-844.
- Ohliger, A., Förster, M., Kneer, R. (2012). Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability. *Fuel*, 104, 607-613.
- Oliveira, E.E., Silva, A.E., Nagashima Jr.T., Salgado Gomes, M.Ch., Murotari-Aguiar, L., Rodrigues Marcelino, H., Batista-Araujo, I., Bayer, M.P., Ricardo, N.M.P.S, Gomes-Oliveira, A., Tabosa Egito, E.S. (2010). Xylan from corn cobs, a promising polymer for drug delivery : production and characterization. *Bioresource technology*, 10, 5402-5406.
- Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2001). A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica acta*, 380, 67-78.
- Perré, P., Turner, I.W. (1999). A 3-D version of TransPore: a comprehensive heat and mass transfer computational model for simulating the drying porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42, 4501-4521.
- Perré, P., Rémond, R., Turner, I.W. (2013). A comprehensive dual-scale wood torrefaction model: Application to the analysis of thermal run-away industrial heat treatment processes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 64, 838-849.
- Phanphanich, M., Mani, S. (2011). Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource technology*, 102, 1246-1253.
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G. (2006a). More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 31, 3458-3470.
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G. (2006b). Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77, 35-40.
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G. (2006c). Torrefaction of wood Part1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77, 28-34.
- Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G. (2007). From coal to biomass gasification: comparison of thermodynamic efficiency. *Energy*, 32, 1248-1259.
- Ramiah, M.V. (1970). Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicelluloses, and lignin. *J. Appl Polym. Science*, 14, 1323-1337.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., Sommariva, S. (2008). Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Energy*, 4(5), 4292-4300.
- Remond, R., Turner, I., Perré, P. (2010). Modelling the drying heat treatment of lignocellulosic biomass: 2D effects due to the product anisotropy. *Drying technology*, 28, 1013-1022.
- Repellin, V., Govin, A., Rolland, M., Guyonnet, R. (2010a). Energy requirement for fine grinding of torrefied wood. *Biomass and Bioenergy*, 34, 923-930.
- Repellin, V., Govin, A., Rolland, M., Guyonnet, R. (2010b). Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln. *Biomass and Bioenergy*, 34, 602-609.
- Rio, J. C. D., Rencoret, J., Marques, G., Gutierrez, A., Nieto, L., Jimenez-Barbero, J., & Martinez, A.T. (9AD). Isolation and structural characterization of the milled-wood lignin from paulownia fortunei wood. *Industrial Crops and Products*, 30, 137-143.

- Rousset, P., Turner, I., Donnot, A., Perré, P. (2006). Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique. *Analytical Forest Science*, 63, 213-229.
- Rousset, P., Lapierre, C., Pollet, B., Quirino, W., Perré, P. (2009). Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignin. *Annals of Forest Science*, 66, 110-119.
- Rowley, J., Black, S. (2010). Determination of an efficient extraction method of xylan from biomass. *National renewable energy laboratory*.
- Sanders, E.B. (2003). A model that distinguishes the pyrolyses of D-glucose, D-fructose and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66, 29-50.
- Sannigrahi, P., Miller, S. J., Ragauska, A. J. (2010). Effects of organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in Loblolly pine. *Carbohydrate research*, 345(7), 965-70.
- Sarvaramini, A., Assima, G.P., Larachi, F. (2013). Dry torrefaction of biomass and of its constitute components-Characterization of torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model. *Chemical Engineering Journal*. In Press.
- Scott, D.S., Majerki, P., Piskorz, J., Radlein, D. (1999). A second look at fast pyrolysis of biomass-the RTI process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 23-37.
- Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr., A.E., Conrad, C. M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Res. J.*, 786-794.
- Shafizadeh, F., Bradbury, A.G.W. (1979). Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperature. *J. Appl. Polym. Science*, 23, 1431-1441.
- Shen, D.K., Gu, S., Jin, B., Fang, M.X. (2010). Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods. *Bioresource technology*.
- Singh, R.N. (2004). Equilibrium moisture content of biomass briquettes. *Biomass and energy*, 26, 251-253.
- Stevanovic, T. (2007). Le monde merveilleux des extractibles du bois. (chaireafd.uqat.ca/.../pdf/20071002PresentationTatjanaStevanovic.pdf)
- Tang, W.K., Neil, W.K. (1967). Effect of inorganic salts on pyrolysis of wood, alpha cellulose and lignine. *FPL research paper No. 71 USDA forest product laboratory*, 1967.
- Teleman, A., Tenkanen, M, Jacobs, A., Dahlman, O. (2002). Characterization of O-acetyl-(4-O-methylglucurono)xylan isolated from birch and beech. *Carbohydrate research*, 337, 373-377.
- Turner, I.W., Rousset, P., Rémond, R., Perré, P. (2010). An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*fagus sylvatica*) in the range 200-260°C. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53, 715-725.
- Varhegyi, G., Bobaly, B., Jakab, E., Chen, H. (2011). Thermogravimetric Study of Biomass Pyrolysis Kinetics. A Distributed Activation Energy Model with Prediction Tests. *Energy & Fuels*, 25, 24-32.
- Varhegyi, G., Antal, M.J., Jakab, E., Szabo, P. (1997). Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42, 73-87.

- Varhegyi, G., Jakab, E., Antal, M.J. (1994). Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true ? *Energy fuel*, 8, 1335-1352.
- Volker, S., Rieckmann, Th. (2002). Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis-impact of initial and final mass on kinetic results. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, 165-177.
- Ward, S.M., Braslaw, J. (1986). Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum. *Combustion flame*, 61, 261-269.
- William, P.T., Besler, S. (1994). Thermogravimetric analysis of the component of biomass, in: Bridgewater A.V. (Ed.). *Advances in thermochemical biomass conversion*. Blackie Academic & Professional: London, 1994.
- Wendlandt, W.M. (1986). Thermal analysis 3rd edition. *Johnwiley and son*.
- Windeisen, E., Strobel, C., Wegener, G. (2007). Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science and Technology*, 41, 523-526.
- Wu, Y.M., Zhao, Z.L., Li, H.B., He, F. (2009). Low temperatures pyrolysis characteristics of major components of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(4), 427-432.
- Xu W., Reddy, N., Yang, Y. (2009). Extraction, characterization and potential applications of cellulose in corn kernels and distillers' dried grains with soluble (DDGS). *Carbohydrate polymers*, 78, 521-527.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *fuel*, 86, 1781-1788.

Annexe 1 : Paramètres cinétiques pour l'essence de hêtre.

Des essais avec l'essence de hêtre ont été réalisés en ATG, et des mesures de perte de masse en conditions quasi-isothermes ont été obtenues. Cependant, la cellule DSC de l'appareil ayant souffert une panne nous n'avons pas pu mesurer les flux thermiques. La perte de masse en fonction du temps et de la température a été simulée avec la MEAD avec une fonction de distribution composée de deux gaussiennes. La Figure 135 représente la comparaison entre la perte de masse simulée et mesurée pour le hêtre, les valeurs des constantes cinétiques sont données dans le Tableau 51.

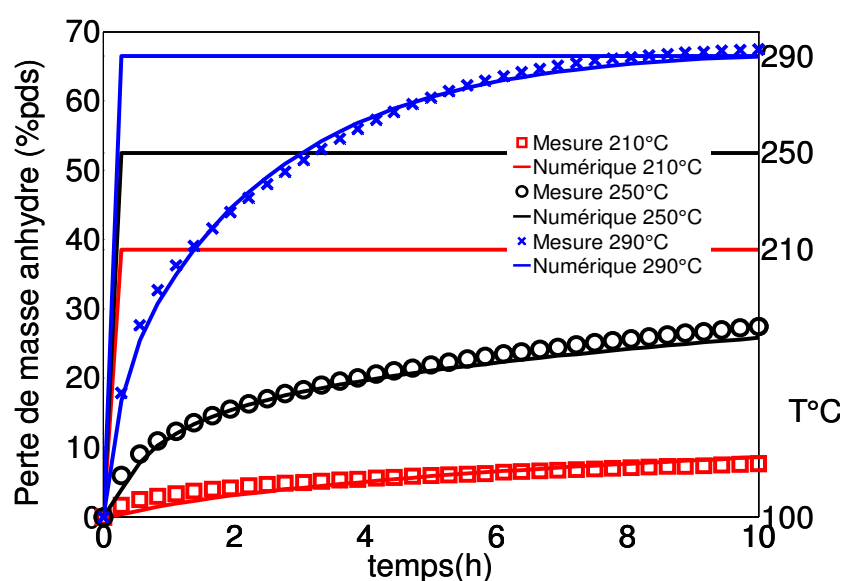


Figure 135 : Comparaison entre la mesure de perte de masse mesurée et prédit par la MEAD avec deux gaussiennes.

Tableau 51 : Valeurs des paramètres

	<u>Première Gaussienne</u>				<u>Seconde Gaussienne</u>			
	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)	α ₁	A (s ⁻¹)	E ₀ (kJ/mol)	σ (mol/J)	1-α ₁
Hêtre	6,84x10 ¹⁴	202,6	52,25	0,68	1,01x10 ₁₂	157,3	6288,9	0,32

Annexe 2 : Résultats préliminaires à l'échelle du lit de particule.

Dans cet annexe nous présentons les courbes des premiers essais qui ont servi à mettre en place le protocole expérimental. Il n'y a pas eu d'analyse élémentaire à la suite des essais préliminaires et la régulation de la température d'entrée du gaz n'est pas aussi précise que pour les courbes présentées dans le manuscrit. La Figure 136 présente la mesure de la température pendant la torréfaction de plaquettes d'épicéa à plusieurs positions dans le lit en fonction du temps avec une rotation de turbine de 40 Hz, on remarque un très faible écart entre la température d'entrée et les thermocouples 5, 6 et 7, alors que la température est supérieur à 290°C. Le même essai a été réalisé avec une fréquence de rotation de la turbine de 80 Hz (Figure 137). Un écart de température est observé pendant les 110 premières minutes, qui s'explique par le transfert de chaleur dans le lit. Ensuite les mesures indiquent une température uniforme dans le lit. Ainsi avec ces deux essais il a été montré qu'avec l'épicéa il est nécessaire de travailler avec une faible fréquence de rotation de la turbine si l'on veut observer les phénomènes exothermiques. Ceci a été initialement fait pour une température d'entrée de 240°C (Figure 138), mais d'une part la régulation du four ne permet pas de maintenir la température d'entrée à un niveau stable dans le temps, et d'autre, le niveau de température maximal atteint (245°C) est trop faible pour que la chaleur émise par les réactions exothermiques soit mesurable.

A l'issu des essais préliminaires il a donc été retenu que pour l'épicéa il était nécessaire de travailler à un niveau de température élevé et avec une fréquence de rotation de la turbine de 20 Hz en assurant une meilleure régulation de la température en entrée. Pour ces raisons nous un seul essai pour l'épicéa a été présenté dans le chapitre 5.

La chaleur émise par les réactions exothermiques du hêtre ont permis de réaliser des essais à 20 et 40 Hz avec deux niveaux de température.

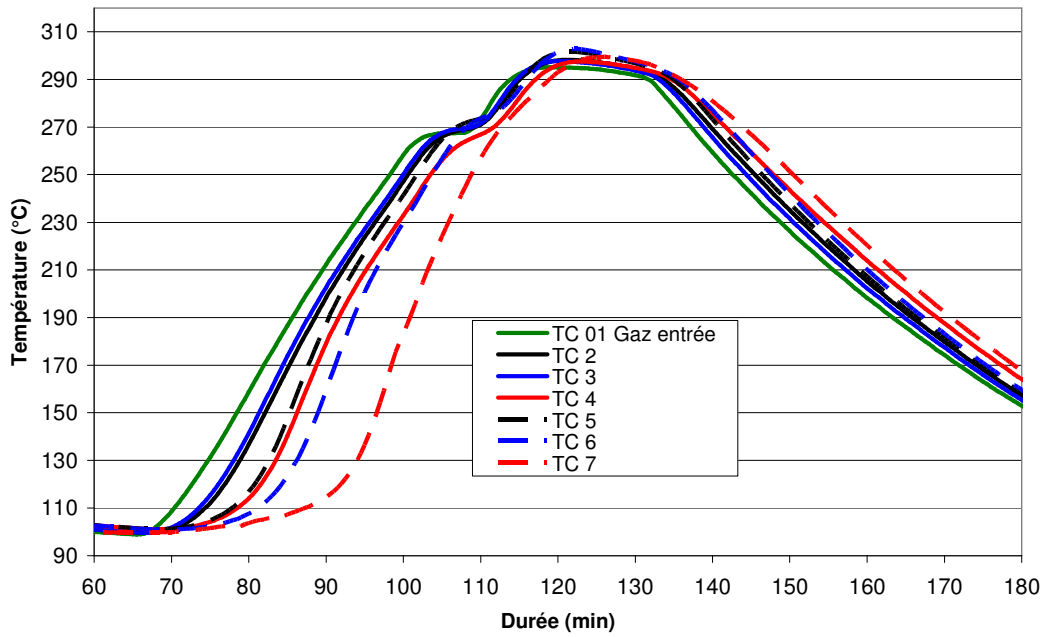


Figure 136 : Épicéa avec une rotation e la turbine de 40 Hz et une température d'entrée supérieure à 290°C.

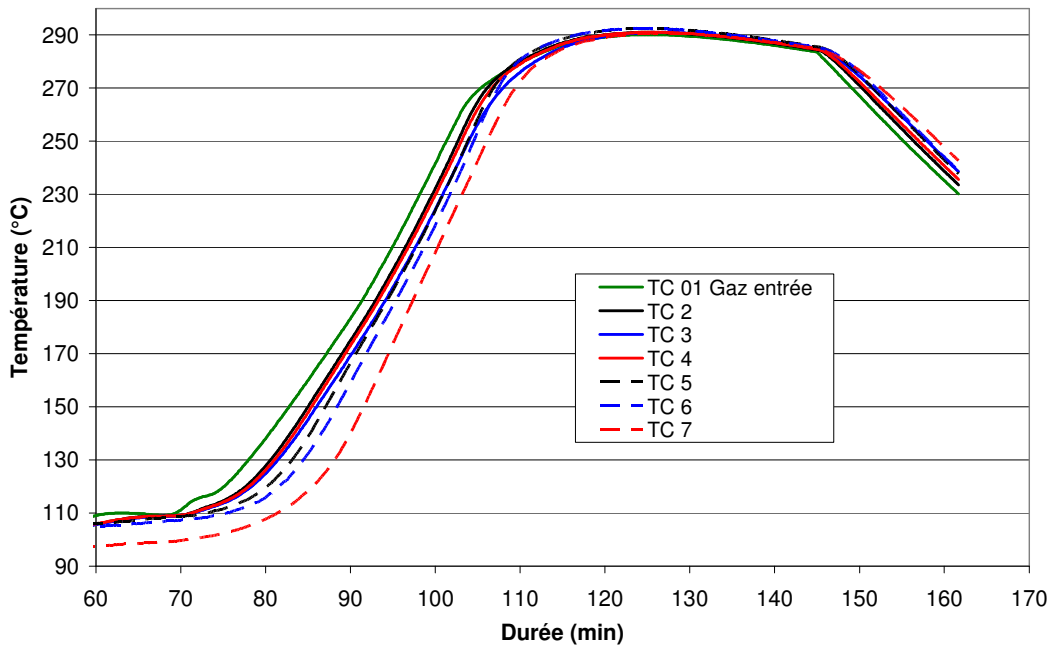


Figure 137 : Épicéa avec une rotation e la turbine de 80 Hz et une température d'entrée de 290°C.

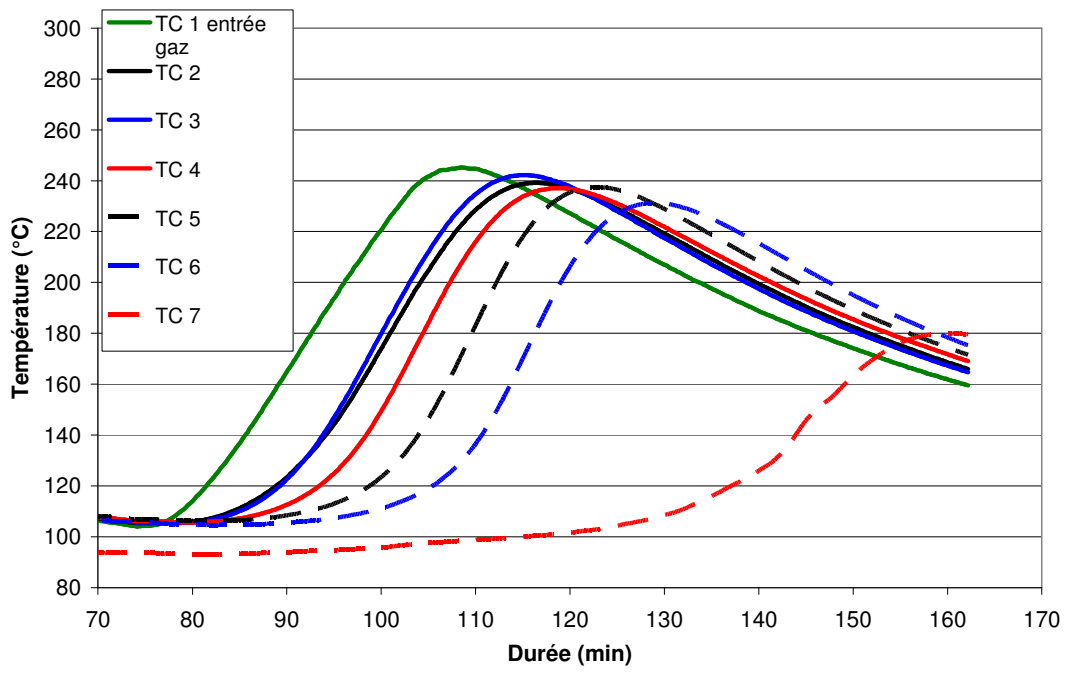


Figure 138 : Épicéa avec une rotation de la turbine de 20 Hz et une température d'entrée initiale de 240°C.

Annexe 3 : Présentations des équations de conservations de masse et de chaleur.

1. Équations de conservation de la masse

1.1 Bilan massique

La Figure 139 représente le volume élémentaire dV ($dV = dx.dy.dz$) considéré pour l'écriture des équations de conservation ; n_x est le flux massique surfacique entrant à travers la surface $dy.dz$ et n_{x+dx} est le flux surfacique sortant à travers la surface $dy.dz$.

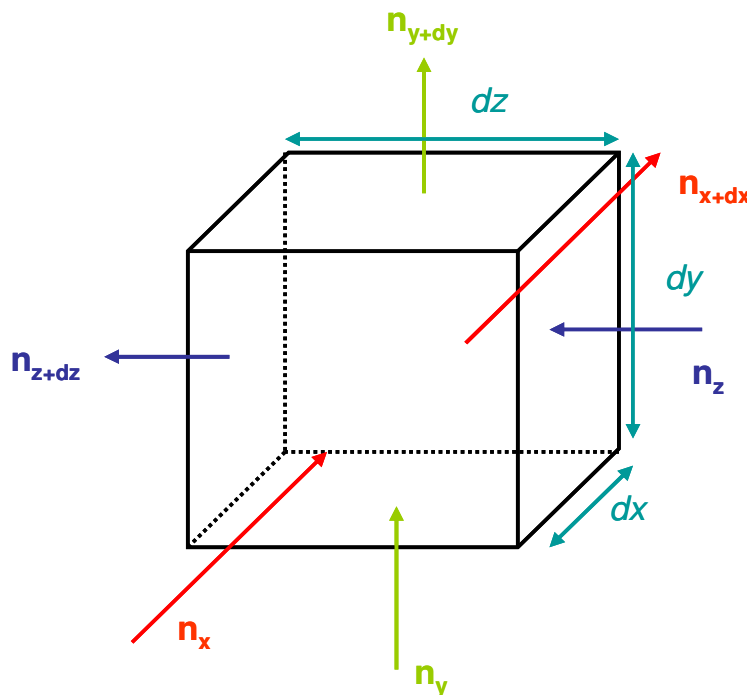


Figure 139 : Entrées et sorties des flux surfacique massique dans le volume élémentaire dV .

La conservation de la masse dans le volume dV est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Débit massique} \\ \text{entrant.} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Débit massique} \\ \text{généré.} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Débit massique} \\ \text{sortant.} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Débit massique} \\ \text{stocké.} \end{array} \right\}$$

Soit

$$n_x dydz + n_y dxdz + n_z dxdy + n^* dV - n_{x+dx} dydz - n_{y+dy} dxdz - n_{z+dz} dxdy = \frac{\partial \rho}{\partial t} dV$$

Équation 56 : Équation de conservation de la masse dans le volume dV.

où ρ est la densité du fluide en kg.m^{-3} et n^* est le débit volumique de masse généré dans le volume dV en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, qui correspond à la perte de masse pendant la torréfaction et qui est connu grâce à la méthode des énergies d'activation distribuées. L'évolution du débit massique surfacique n le long de l'axe x s'écrit :

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{n_{x+dx} - n_x}{dx}$$

Équation 57

Les mêmes équations sont écrites pour les autres axes du volume élémentaire dV .

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{n_{z+dz} - n_z}{dz}$$

Équation 58

$$\frac{\partial n}{\partial y} = \frac{n_{y+dy} - n_y}{dy}$$

Équation 59

En intégrant l'Équation 57, l'Équation 58 et l'Équation 59 dans l'Équation 56, et en divisant chaque membre de l'équation par le volume dV , on obtient :

$$n^* = \nabla n + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \rho \cdot v + \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Équation 60

Avec v la vitesse du fluide.

1.2 Phénomène de diffusion massique

Les équations précédentes ont été écrites dans le cas particulier d'un fluide pure traversant le volume élémentaire. Or pendant la torréfaction de la biomasse lignocellulosique il y a deux phases fluides, la phase liquide et la phase gazeuse. De plus ces phases ne sont pas pures, mais elles sont composées d'un mélange de molécules. Il faut donc tenir compte du phénomène de diffusion des espèces dans chaque phase. La diffusion de masse est négligée dans la phase liquide ; en revanche pour la phase gazeuse il est nécessaire de tenir compte de la diffusion des produits de torréfaction.

Pour la phase liquide :

$$n^*_L = \nabla \rho_L v_L + \frac{\partial \rho_L}{\partial t}$$

Équation 61

Pour la phase gazeuse :

$$n^*_G = \sum_i \nabla \rho_{Gi} v_{Gi} + \frac{\partial \rho_{Gi}}{\partial t}$$

Équation 62

La vitesse de chaque espèce gazeuse ne peut être déterminée, seul la vitesse du mélange gazeux v peut être connue. La Figure 140 schématise les différents flux massiques pouvant exister dans la phase gazeuse. Le terme $\rho_{(A \text{ ou } B)}v$ représente le flux de A et/ou B se déplaçant à la vitesse moyenne de la phase gazeuse (flux par advection). Les termes de diffusion de A dans B ($j_{A,B}$) et de B dans A ($j_{B,A}$) sont calculés grâce à la loi de Fick :

$$j_{A,B} = -\rho D_{AB} \nabla w_A \quad j_{B,A} = -\rho D_{BA} \nabla w_B$$

Équation 63

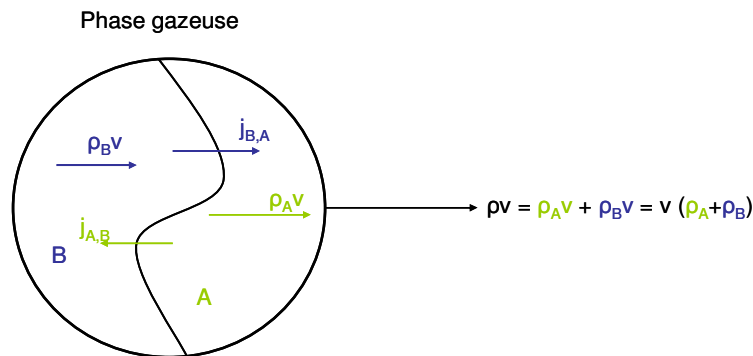


Figure 140 : Schéma de transfert de A dans B et de B dans A.

où $D_{A,B} = D_{B,A}$ est le coefficient de diffusion massique en $m^2 \cdot s^{-1}$, w_A est la concentration massique de A dans B et ρ est la masse volumique du mélange gazeux. Ainsi le flux massique net du composé A dans le volume dV s'écrit :

$$\rho_A v_A = \rho_A v + j_{A,B} = \rho_A v - \rho D_{AB} \nabla w_A$$

Équation 64

En insérant l'Équation 64 dans l'Équation 62 on obtient, et dans le cas dans mélange gazeux comprenant i espèces, l'équation de conservation de la masse est généralisée à :

$$\sum_i \nabla \rho_{Gi} v + \frac{\partial \rho_{Gi}}{\partial t} = \sum_i \nabla \rho_{Gi} D_{GiG} \nabla w_{Gi} + n^*_G$$

Équation 65

D_{GiG} est le coefficient de diffusion massique du composé gazeux i dans la phase gazeuse.

2. Équations de conservation de la chaleur

Un développement équivalent peut être réalisé cette fois pour le flux de chaleur. La Figure 141 représente les différents flux de chaleur surfaciques entrant et sortant du volume élémentaire dV ; q_x est le flux de chaleur surfacique entrant normalement à la surface $dy.dz$, et q_{x+dx} est le flux de chaleur sortant normalement à la surface $dy.dz$.

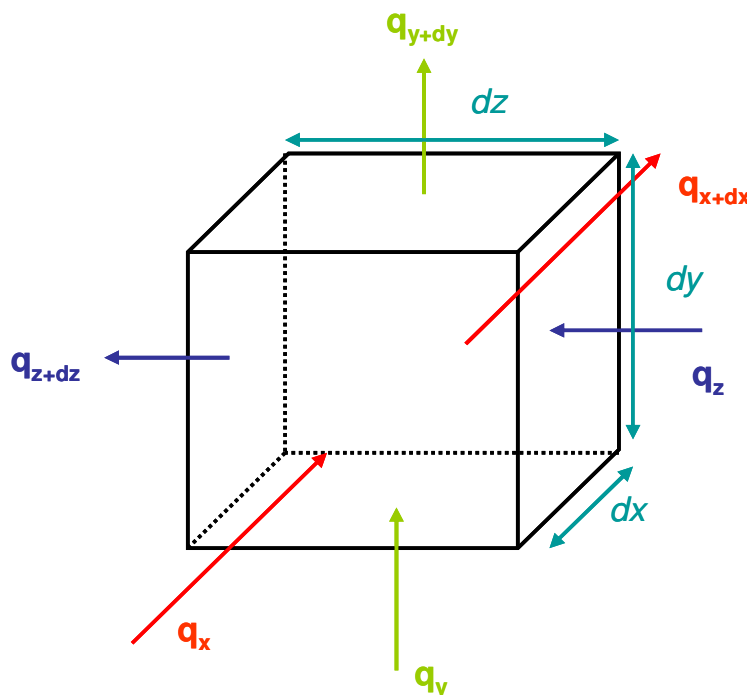


Figure 141

La conservation de la chaleur au sein du volume élémentaire dV s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de chaleur} \\ \text{entrant.} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de chaleur} \\ \text{génééré.} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de chaleur} \\ \text{sortant.} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Flux de chaleur} \\ \text{stocké.} \end{array} \right\}$$

Soit

$$q_x dydz + q_y dx dz + q_z dx dy + Q^* dV - q_{x+dx} dydz - q_{y+dy} dx dz - q_{z+dz} dx dy = \frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} dV$$

Équation 66 : Équation de conservation de la chaleur dans le volume élémentaire dV

Q^* est le flux de chaleur généré dans le volume élémentaire dV et qui correspond aux enthalpies de réaction exothermiques pendant la torréfaction de la biomasse lignocellulosique ; C_p est la capacité thermique massique du fluide en $J.kg^{-1}.K^{-1}$ et ρ est la masse volumique du fluide en $kg.m^{-3}$.

La variation du flux de chaleur surfacique q le long de l'axe x s'écrit :

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} = \frac{q_{x+dx} - q_x}{dx}$$

Équation 67

Les mêmes équations sont écrites pour les deux autres axes du volume élémentaire dV.

$$\frac{\partial q_y}{\partial y} = \frac{q_{y+dy} - q_y}{dy}$$

Équation 68

$$\frac{\partial q_z}{\partial z} = \frac{q_{z+dz} - q_z}{dz}$$

Équation 69

En intégrant l'Équation 67, l'Équation 68 et l'Équation 69 dans l'Équation 66 on obtient :

$$Q^* - \frac{\partial q_x}{\partial x} - \frac{\partial q_y}{\partial y} - \frac{\partial q_z}{\partial z} = Q^* - \nabla q = \frac{\partial \rho c_p T}{\partial t}$$

Équation 70

D'autre part, le flux de chaleur surfacique en x est composé d'un terme de conduction (qui suit la loi de Fourier) et d'un terme d'advection par la vitesse du fluide :

$$q_x = -k_x \frac{\partial T}{\partial x} + \rho c_p T v_x$$

Équation 71

Les mêmes équations sont écrites pour les deux autres axes du volume élémentaire.

$$q_y = -k_y \frac{\partial T}{\partial y} + \rho c_p T v_y$$

Équation 72

$$q_z = -k_z \frac{\partial T}{\partial z} + \rho c_p T v_z$$

Équation 73

En intégrant l'Équation 71, l'Équation 72 et l'Équation 73 dans l'Équation 70 on obtient :

$$Q^* + \nabla k \nabla T = \nabla (\rho c_p T v) + \frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t}$$

Équation 74

Pendant la torréfaction, certains des composés libérés peuvent exister sous phases liquide et gazeuse. Ainsi l'Équation 74 peut être réécrite de la manière suivante :

$$Q^* + \nabla k \nabla T = \sum_i \nabla (\rho_i c_{pi} T v_i) + \frac{\partial (\rho_i c_{pi} T)}{\partial t}$$

Équation 75

Il peut être supposé que chaque composé a la même température, et dans ce cas la valeur utilisée est la température moyenne du mélange.

Finalement, la vitesse de la phase liquide et gazeuse dans le milieu poreux est déterminée grâce à la loi de Darcy généralisée :

$$v_l = -\frac{KK_l}{\mu_l} \nabla P_l$$

Équation 76

$$v_g = -\frac{KK_g}{\mu_g} \nabla P_g$$

Équation 77

Où K est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux en m^2 , K_g et K_l sont les perméabilités relatives à la phase gazeuse et liquide en m , et P_l et P_g sont respectivement les pressions de la phase liquide et de la phase gazeuse en Pa.

Le code *TransPore* permet la simulation par volumes finis de ces équations de transfert de masse et de chaleur en milieu poreux anisotrope. Des résultats de simulation de ce modèle ont déjà été présentés dans l'état de l'art. Le but ici est d'intégrer le modèle cinétique développé dans le chapitre 3 et qui est capable de représenter la perte de masse ainsi que le flux de chaleur, dans les termes sources de l'Équation 65 et de l'Équation 75.

