



**HAL**  
open science

# Modélisation de la torréfaction de biomasse dans un four à soles multiples

Elie Lacombe

► **To cite this version:**

Elie Lacombe. Modélisation de la torréfaction de biomasse dans un four à soles multiples. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI086 . tel-04603545

**HAL Id: tel-04603545**

**<https://theses.hal.science/tel-04603545>**

Submitted on 6 Jun 2024

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

**École doctorale** : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

**Spécialité** : MEP : Mécanique des fluides, Energétique, Procédés

**Unité de recherche** : CEA Grenoble / LITEN

## **Modélisation de la torréfaction de biomasse dans un four à soles multiples**

Présentée par

**Elie LACOMBE**

Direction de thèse :

**Dr. Capucine DUPONT**, Enseignant-chercheur, HDR, IHE Delft

**Dr. Thierry MELKIOR**, Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble

**Dr. Muriel MARCHAND**, Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble

Rapporteurs :

**Pr. Patricia ARLABOSSE**, Professeur, IMT Mines Albi

**Pr. Hervé JEANMART**, Professeur, Université catholique de Louvain

Thèse soutenue publiquement le 30/11/2023, devant le jury composé de :

**Pr. Patricia ARLABOSSE**, Professeur, IMT Mines Albi, Rapporteur

**Pr. Hervé JEANMART**, Professeur, Université catholique de Louvain, Rapporteur

**Pr. Frédéric MARIAS**, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Examineur

**Dr. Jean-Michel COMMANDRE**, Docteur, CIRAD, Université de Montpellier, Examineur

**Pr. Gérard MORTHA**, Professeur, Université Grenoble Alpes, Président du jury

**Dr. Capucine DUPONT**, Enseignant-chercheur, HDR, IHE Delft, Directeur de thèse

Invités :

**Dr. Muriel MARCHAND**, Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble

**Dr. Thierry MELKIOR**, Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble





## **Modélisation de la torréfaction de biomasse dans un four à soles multiples**

---

### **Modeling of biomass torrefaction in a multiple hearth furnace**

Thèse dirigée par Dr. Capucine DUPONT (IHE Delft) et encadrée par Dr. Muriel MARCHAND (CEA Liten) et Dr. Thierry MELKIOR (CEA Liten).



# Remerciements

---

Une tour de 10 m de haut en guise de four, des biomasses reçues des 4 coins d'Europe et une réaction de torréfaction (en apparence inoffensive) qui cache de nombreux secrets... Voilà les ingrédients de ce travail de thèse. Pour commencer à les cuisiner, pas de recette (ce serait trop facile) mais seulement quelques outils à ma disposition : une équipe de recherche bien sympathique, ma matière grise, un laboratoire avec des fours de tailles diverses et quelques outils informatiques bien utiles. Après avoir laissé mijoter 3 ans, nous pouvons enfin déguster ! Ce bon plat n'aurait pas la même saveur sans l'aide des belles personnes qui m'ont entouré et que je souhaiterais remercier.

Tout d'abord, merci aux protagonistes qui ont gardé un œil quotidien sur le feu pour m'aiguiller dans cette aventure culinaire-scientifique. A l'origine de ce sujet de thèse, merci Thierry de m'avoir mis sur les rails. Merci pour ton écoute, tes bons conseils techniques et rédactionnels. Je suis fier du chemin que nous avons parcouru ensemble, semé de difficultés certes, mais rempli d'humanité et de gentillesse. C'est un chemin qui m'a fait grandir. Merci Muriel pour ton aide quotidienne. Merci d'avoir toujours laissé ta porte ouverte pour écouter mes doutes/difficultés en cherchant toujours à trouver une solution. Tu as été le socle de ce travail en apportant ton expertise scientifique multidisciplinaire. Je souhaite également te remercier Capucine. Même à plusieurs centaines de kilomètres, tu as tenu ton rôle de directrice de thèse avec envie et exigence en restant à ma disposition. Personnage central de ce travail de thèse, merci Maguelone pour ta disponibilité, ta gentillesse et ton sourire toujours présent même quand CENTORRE faisait des siennes. Nous avons formé un beau binôme durant ces 3 années.

Également, je souhaiterais remercier toute l'équipe du laboratoire :

- Hala et Victor, mes co-thésards, avec qui j'ai partagé ces 3 ans à arpenter le labo ;
- Olivier, Nicolas et Snoop pour votre aide technique patiente ;
- Gilles, merci de m'avoir transmis tes connaissances de modélisateur tout-terrain du génie des procédés ;
- Hary pour nos collaborations et ta gentillesse au quotidien ;
- Maria pour ton sourire et tes analyses physico-chimiques d'excellente qualité ;
- Seb pour ta patience, tes bons conseils et les bons moments de rigolades ;
- Marine et Laurent pour votre écoute en tant que chef(fe) de laboratoire ;
- Lucie pour nos escapades musicales et notre belle amitié.

Merci également à toutes les personnes rencontrées sur le chemin. Frédéric, merci pour notre collaboration et pour m'avoir partagé tes compétences de numéricien. Merci Denis de m'avoir accueilli en Belgique pour faire aboutir cette collaboration scientifique entre le CEA et John Cockerill. Patrick et Didier, merci à vous deux pour votre gentillesse et votre accueil durant cette belle mission Liégeoise. Merci Denilson pour m'avoir partagé ton bagage de chimiste des bioressources et Konstantin pour ta disponibilité à faire parler l'ATG-DSC.

Les 3000 plaquettes RFIDS n'auraient pas vu le jour si je n'avais pas eu l'aide de mes petites mains et grands copains (Alix, Théo, Etienne, Joseph et Pauline). Leti, Maou et le p'tit Léo, vos « vrais » pizzas ont été un véritable support. Vous êtes trop chouettes ! Merci à mes copains ponots et grenoblois pour ces bons week-ends, parenthèse indispensable pour se vider la tête. Les copains du P'tit Groupe, nos déambulations musicales ont mis en musique ces 3 années ... et ce n'est pas prêt de s'arrêter !

## Remerciements

Ces derniers remerciements vont à toi Ludivine. Tu m'as relevé de nombreux moments de doutes. Relectrice hors pair, en plus d'être mariés pour le restant de notre vie, je crois qu'on pourrait être co-docteurs tellement tu maîtrises la torréfaction.

# Résumé

---

Dans le contexte énergétique actuel, la biomasse est une ressource abondante et renouvelable qui peut être valorisée énergétiquement directement sous forme de chaleur ou indirectement sous forme de gaz ou de biocarburants. Pour cela, plusieurs procédés thermochimiques de dégradation de la biomasse sèche tels que la gazéification, la pyrolyse ou la combustion sont mis en œuvre. Cependant, la biomasse exploitable (forestière ou agricole) est caractérisée par un fort taux d'humidité, une broyabilité énergivore, une mauvaise coulabilité de sa poudre ainsi qu'une faible densité énergétique par rapport au charbon. La torréfaction est un prétraitement thermique entre 200 et 300 °C sous atmosphère inerte permettant d'améliorer la qualité de la biomasse en vue de sa valorisation énergétique. La biomasse torréfiée obtenue est hydrophobe, sèche et son pouvoir calorifique est plus élevé que la ressource brute.

La description des mécanismes de dégradation de la biomasse au cours de la torréfaction a fait l'objet de nombreux travaux scientifiques. Cependant, il y a un manque d'études sur des procédés pilotes et de démonstration qui se limitent pour la plupart à l'analyse du produit principal : le solide.

En considérant les phénomènes prépondérants influençant la dégradation thermique de la biomasse, l'objectif de ce travail est d'approcher cette problématique du passage à l'échelle, en cherchant à modéliser les rendements de torréfaction dans un four à soles multiples, qui constitue l'une des technologies de référence. Pour mener à bien ce travail, une étude cinétique réalisée à partir de mesures dans un analyseur thermogravimétrique a permis de valider sur les biomasses étudiées (le chêne et noyaux d'olives) le schéma semi-détaillé de dégradation développé par Ranzi et Anca-Couce. Ensuite, des mesures de distribution de temps de séjour dans ce four ont permis d'estimer l'influence des paramètres opératoires sur le mouvement des particules et d'identifier les principaux mécanismes en jeu. Si la vitesse de rotation de l'axe du four est le levier principal pour contrôler le temps de séjour de la ressource, le débit d'alimentation et l'espacement entre les dents d'un même bras ont une influence importante sur la distribution de temps de séjour. Le transport des particules dans le four est fortement dispersif. Sur l'ensemble des essais, le temps de séjour des particules dans le four est compris entre 50 % et 150 % du temps de séjour moyen. La dernière étape consiste à développer un modèle thermique complet du four à soles multiples intégrant la cinétique chimique et un modèle de transport de la biomasse. Les résultats sont alors confrontés à des mesures expérimentales réalisées dans un four à soles multiples traitant entre 40 et 80 kg/h de ressource de 250 à 300 °C. Le modèle développé décrit de manière satisfaisante les tendances observables expérimentalement. Le rendement solide est correctement décrit par le modèle mais le rendement en gaz permanent est sous-estimé de 34 % en moyenne. L'erreur relative sur le pouvoir calorifique supérieur de la ressource torréfiée est inférieure à 8 %. Expérimentalement, comme attendu, la température de torréfaction influence significativement les rendements et produits de torréfaction. Plus rarement rapporté dans la littérature, l'impact du taux d'humidité de la ressource traitée sur les rendements obtenus est également considérable.

Mots-clés: torréfaction, biomasse, four à soles multiples, passage à l'échelle, modélisation

# Abstract

---

In the current energy context, biomass is an abundant and renewable resource that can be energetically recovered directly into heat or indirectly into gas or biofuels. Several thermochemical processes, such as gasification, pyrolysis or combustion can be implemented. However, biomass is characterized by a high humidity rate, a high grinding energy and a low energy density compared to coal. Torrefaction is a thermal pre-treatment between 200 and 300 °C under an inert atmosphere that improves biomass quality for energy uses. The torrefied biomass obtained is hydrophobic, dry and has a higher calorific value than raw biomass.

Researchers have put a lot of effort into understanding the mechanisms of biomass degradation during torrefaction on small-scale experiments for various resources. Those works are useful for investigating chemical kinetics during torrefaction. However, there is a lack of studies on pilot and demonstration processes, which are limited for the most part to the analysis of the main product: the torrefied solid.

By considering predominant phenomena influencing the thermal degradation of biomass, this work aims to model torrefaction yields in a multiple hearth furnace, which constitutes one of the reference technologies. To carry out this work, a kinetic study based on thermogravimetric measurements aims to validate the Ranzi Anca-Couce degradation scheme on two biomasses (oak and olive stones). Then, residence time distribution measurements in this furnace are achieved to estimate the influence of operating parameters on particle transport and identify the main mechanisms involved. The shaft speed of the furnace is the main parameter to control the residence time of the resource. The feed rate and the spacing between the teeth of an arm also have an important influence on the distribution of the residence time of particles. Particle transport in the furnace is dispersive. The particles' residence time is comprised between 50 % and 150 % of the average residence time. The last step consists of developing a complete thermal model of this furnace, integrating a chemical kinetic and a biomass transport model. Results are compared with experimental measurements achieved in a semi-industrial multiple hearth furnace processing between 50 and 70 kg/h of biomass at 250 to 300 °C. The model satisfactorily describes experimentally observable trends. Solid yield is correctly described by the model but the dry gas yield is underestimated by 34 %. The relative error on the higher calorific value of the solid product is less than 8 %. Experimentally, torrefaction temperature influences torrefaction yields and products as expected. More rarely reported in the literature, the impact of the moisture content of raw biomass on yields is also significant.

Keywords: torrefaction, biomass, multiple hearth furnace, scaling up, modeling



# Table des matières

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>4</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>6</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>8</b>
<b>Table des illustrations</b> .....	<b>12</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>16</b>
<b>Nomenclature</b> .....	<b>18</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>22</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte et état de l'art</b> .....	<b>25</b>
1 Contexte de l'étude .....	26
1.1. Qu'est-ce que la biomasse ?.....	26
1.2. La filière bioénergie dans le contexte énergétique et climatique mondial.....	29
1.3. Le rôle du prétraitement de la biomasse .....	30
1.4. La torréfaction .....	30
1.5. Les technologies matures de torréfaction à l'échelle industrielle .....	32
1.6. Description et positionnement industriel du four à soles multiples.....	35
1.7. Présentation du four à soles multiples CENTORRE .....	36
2 Conclusions et objectifs.....	37
3 Etat de l'art .....	38
3.1. Démarche .....	38
3.2. Les phénomènes physiques et chimiques intervenant au cours de la torréfaction .....	38
3.3. Modélisation cinétique et thermochimique du séchage et de la torréfaction .....	42
3.4. Passage à l'échelle : La torréfaction en four pilote .....	52
3.5. Le four à soles multiples.....	56
4 Conclusion et approche méthodologique envisagée .....	62

<b>Chapitre 2 : Modélisation cinétique sur les biomasses étudiées et validation expérimentale</b>	<b>65</b>
1	Caractérisation physico-chimique des biomasses..... 66
1.1.	Analyses immédiate, élémentaire, granulométrique et calorimétrique..... 66
1.2.	Analyse macromoléculaire ..... 68
2	Dispositif expérimental et méthode..... 70
3	Le modèle cinétique de Ranzi Anca-Couce ..... 72
3.1.	Adaptation du modèle cinétique de Ranzi Anca-Couce ..... 72
3.2.	Définition de la composition en molécules modèles du chêne et des noyaux d’olives.... 72
4	Discussion sur le régime thermique/chimique en ATG - Analyse en temps caractéristiques... 74
4.1.	Discussion sur les temps caractéristiques de dégradation des composés du modèle de Ranzi Anca-Couce ..... 74
4.2.	Résultats de l’analyse en temps caractéristiques ..... 75
5	Résultats ..... 77
5.1.	Résultats expérimentaux en ATG-DSC..... 77
5.2.	Validation de la cinétique chimique de torréfaction..... 80
6	Conclusions..... 82
<b>Chapitre 3 : Transport d’un lit de biomasse dans un four à soles multiples</b>	<b>83</b>
1	Influence des paramètres opératoires sur le transport des particules dans une maquette de rablage..... 84
1.1.	Description de la maquette de rablage ..... 84
1.2.	Indicateurs utilisés permettant de caractériser le transport de la biomasse ..... 85
1.3.	Résultats expérimentaux..... 87
2	Développement d’un modèle de transport de la biomasse dans les soles du four ..... 93
2.1.	Mesure du temps de séjour des particules dans le four CENTORRE..... 93
2.2.	Adaptation du modèle d’Eskelinen ..... 94
2.3.	Le modèle 1D à dispersion axiale ..... 96
2.4.	Vers la modélisation en deux dimensions des soles d’un MHF ..... 97
3	Conclusions..... 104

<b>Chapitre 4 : Modélisation globale d'un four à soles multiples .....</b>	<b>105</b>
1 Discussion préliminaire sur les temps caractéristiques des différents phénomènes en jeu ..	106
2 Description des hypothèses du modèle .....	108
2.1. Décomposition du four à soles multiples en vue de sa modélisation .....	108
2.2. Définition des conditions initiales et aux limites du modèle .....	110
2.3. Procédure de résolution .....	111
2.4. Estimation des propriétés physico-chimiques du gaz .....	113
2.5. Estimation des propriétés physico-chimiques du solide .....	113
2.6. Chaleur des réactions de torréfaction et du séchage .....	115
2.7. Bilan énergétique sur la phase solide.....	116
3 Conclusions.....	122
<b>Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation .....</b>	<b>123</b>
1 Description du dispositif expérimental .....	124
1.1. Protocole expérimental.....	124
1.2. Contrôle du champ de température .....	125
1.3. Dispositif expérimental de mesure des produits de torréfaction .....	126
1.4. Définition des rendements de torréfaction .....	128
2 Résultats des essais expérimentaux.....	129
2.1. Remplissage du four .....	129
2.2. Evolution de la température durant les essais.....	129
2.3. Les rendements des produits de torréfaction.....	131
2.4. Les propriétés de la biomasse torréfiée.....	132
2.5. Composition des gaz permanents produits.....	134
2.6. Identification des gaz condensables produits .....	134
3 Validation expérimentale de la modélisation .....	137
3.1. Validation expérimentale du modèle.....	137
3.2. Résultats de la modélisation .....	142
4 Conclusions.....	147
<b>Chapitre 6 : Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>149</b>
1 Conclusions.....	150
2 Perspectives.....	152
<b>Références.....</b>	<b>156</b>

<b>Annexes.....</b>	<b>165</b>
Annexe 1 : Flux de chaleur absorbé/libéré au cours de la dégradation thermique de la ressource en ATG-DSC.....	166
Annexe 2 : Schéma des flux massiques entrants et sortants du four à soles multiples.....	168
Annexe 3 : Détermination du débit volumique de gaz permanents à partir des mesures réalisées sur la ligne de prélèvement des gaz.....	170
Annexe 4 : Détermination du débit volumique des entrées d'air dans le MHF.....	172
Annexe 5 : Configuration des dents de rablage dans CENTORRE.....	174
Annexe 6 : Pouvoir calorifique inférieur des composés du modèle de Ranzi Anca-Couce.....	176
Annexe 7 : Analyse en temps caractéristiques – Définition du problème et méthode.....	180

## Table des illustrations

Figure 1 : Description de la section d'un tronc d'arbre. Adapté de [16].....	26
Figure 2 : Illustration schématique de la structure du bois de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire. Tiré de [19] .....	26
Figure 3: Structure moléculaire de la cellulose (n = DP = degré de polymérisation) [21].....	27
Figure 4 : Structure moléculaire des hémicelluloses [23] .....	28
Figure 5 : Structure des trois précurseurs de la lignine. Adapté de [26].....	28
Figure 6 : Les principales voies thermochimiques de conversion de la biomasse sèche.....	30
Figure 7 : Bilan massique global sur les produits de la torréfaction (figure tirée de [39] , mesure réalisé par Prins et al. [38]) .....	31
Figure 8 : Schéma du four à soles multiples semi-industriel CENTORRE alimenté par des brûleurs au gaz naturel .....	35
Figure 9 : Four à soles multiples CENTORRE .....	36
Figure 10 : Vue intérieure d'une sole du four CENTORRE .....	36
Figure 11 : Etapes de transformation des macromolécules en fonction de la température [53].....	39
Figure 12 : Transfert de masse et de chaleur à l'échelle d'une particule et d'un lit de particules .....	40
Figure 13 : Vitesse de séchage en fonction du taux d'humidité de la ressource [67].....	42
Figure 14 : Les molécules modèles des 3 différents types de lignines.....	46
Figure 15 : Mesures expérimentales en ATG-DSC réalisées sur de l'épicéa jusqu'à 500 °C à 10 °C/min [60] comparées aux résultats de la modélisation de Anca-Couce [96] et de Corbetta et al. [81]. Les figures sont tirées de [96] .....	50
Figure 16 : Rendement massique et énergétique en fonction de la sévérité de la torréfaction dans des fours tournant [103,104], un four à soles multiples [114,115] et un réacteur à vis [110] .....	53
Figure 17 : Vue schématique et conceptuelle de la notion de « particules représentatives » dans un lit de particules. Tiré de [123] .....	55
Figure 18 : Coût énergétique de production d'une tonne de poudre sèche pour chacune des chaînes de préparation considérées. DG : Séchage + Broyage au broyeur à couteaux ; DTG : Séchage + Torréfaction + Broyage au broyeur à couteaux ; DTG+Hi : Séchage + Torréfaction + Broyage au broyeur à couteaux avec intégration énergétique ; DGV : Séchage + Broyage au broyeur à couteaux + Broyage au broyeur vibrant. Figure tirée de [126]. .....	56
Figure 19 : Fraction massique d'oxyde de magnésium MgO contenu dans les échantillons de kaolin calciné en sortie d'un réacteur à soles multiples [52].....	58
Figure 20 : Schéma de la trajectoire des particules de coke circulant dans une sole de MHF à une vitesse angulaire $\omega$ . Adapté de [129] .....	59
Figure 21 : Flux thermiques échangés sur une sole d'un four à soles multiples [11] .....	61
Figure 22 : Schéma présentant l'approche méthodologique envisagée.....	63
Figure 23 : Photos des noyaux d'olives (gauche) et des plaquettes de chêne brutes C22 (droite) .....	66
Figure 24 : Fraction massique des sucres contenus dans les hémicelluloses du chêne et des noyaux d'olives (en %m-bs de biomasse) .....	69
Figure 25 : Schéma de principe de l'ATG-DSC Setaram LABSYS evo (adapté de la documentation technique SETARAM®).....	71
Figure 26 : Contenu en hydrogène et en carbone d'échantillons divers de biomasse (points noirs) et composition élémentaire des composés modèles (CELL, HCELL, LIGH, LIGC, LIGO, TANN et TGL) [30]73	
Figure 27 : Perte de masse (a) et vitesse de dégradation du solide (b), expérimentale et modélisée par le modèle de RAC, des noyaux d'olives et du chêne soumis à un palier de température de 300 °C....	78

Figure 28 : Perte de masse (a) et vitesse de dégradation du solide (b), expérimentale et modélisée par le modèle de RAC, des noyaux d'olives soumis à un palier de température de 250 et de 300 °C.....	79
Figure 29 : Evolution de la fraction massique (a) et de la vitesse de dégradation (b) des macromolécules du chêne soumis à un palier de température de 300 °C selon le modèle de RAC.....	81
Figure 30 : Distribution granulométrique des plaquettes de peuplier (norme NF EN ISO 17827-1) ....	84
Figure 31 : Puces électroniques détectables par radiofréquence (RFID) collées à des plaquettes de peuplier .....	85
Figure 32 : Accumulation de biomasse sur un des bras de la sole ( $\dot{m}_b = 1200 \text{ kg/h}$ , $V_{\text{arbre}} = 1 \text{ tr/min}$ , $N_{\text{dents}} +$ ) .....	88
Figure 33 : Distribution $F(t)$ et $E(t)$ du temps de séjour en fonction de la configuration des dents de rablage ( $V_{\text{arbre}} = 4 \text{ tr/min}$ , $\dot{m}_b = 600 \text{ kg/h}$ ) .....	89
Figure 34 : Distribution $F(t)$ et $E(t)$ du temps de séjour en fonction de la vitesse de l'arbre ( $N_{\text{dents}} +$ , $\dot{m}_b = 1200 \text{ kg/h}$ ) .....	90
Figure 35 : Distribution $F(t)$ et $E(t)$ du temps de séjour en fonction du débit d'alimentation $\dot{m}_b$ ( $N_{\text{dents}} +$ , $V_{\text{arbre}} = 4 \text{ tr/min}$ ) .....	90
Figure 36 : Dispersion absolue et relative de la distribution de temps de séjour des plaquettes de peuplier dans la maquette de rablage en fonction du temps de séjour moyen.....	91
Figure 37 : Représentation graphique des fonctions de distribution de temps de séjour adimensionnalisées $E_{\text{ad}}(t)$ de l'ensemble des essais sur la maquette MHF de rablage et sur un four tournant pilote [66] .....	92
Figure 38 : Positionnement des dents de rablage sur la sole 1 au cours des essais avec les noyaux d'olives (a) et avec le chêne (b).....	93
Figure 39 : Vue schématique de l'action des dents de rablage sur le lit de biomasse.....	94
Figure 40 : Distribution $E(t)$ et $F(t)$ des particules dans le four CENTORRE à différentes vitesses de rotation de l'arbre. Les DTS modélisées sont tracées en pointillés sur le graphique. ....	96
Figure 41 : Distribution de temps de séjour $E(t)$ expérimentale et modélisée des particules dans le four CENTORRE à plusieurs vitesses de rotation de l'arbre (Modèle 1D = modèle à dispersion axiale) .....	97
Figure 42 : Visualisation de la trajectoire de la particule n°2 dans la sole centripète n°3 ( $V_{\text{arbre}} = 1 \text{ tr/min}$ , $\dot{m}_b = 70 \text{ kg/h}$ ) .....	98
Figure 43 : Trajectoire et vitesse de 10 particules en régime permanent sur la sole centripète n°3 du four CENTORRE ( $V_{\text{arbre}} = 1 \text{ tr/min}$ , $\dot{m}_b = 70 \text{ kg/h}$ ) .....	99
Figure 44 : Structure du maillage d'une sole centrifuge .....	101
Figure 45 : Distribution de temps de séjour $E(t)$ expérimentale et modélisée (avec le modèle 2D) des particules dans le four CENTORRE à plusieurs vitesses de rotation de l'arbre .....	102
Figure 46 : Répartition angulaire de la biomasse sur la révolution du four dans chacune des soles en régime permanent ( $V_{\text{arbre}} = 1 \text{ tr/min}$ , $\dot{m}_b = 70 \text{ kg/h}$ ).....	103
Figure 47 : Répartition de la biomasse dans les soles du four en régime permanent (Chêne, $V_{\text{arbre}} = 1 \text{ tr/min}$ , $\phi = 4$ , $\dot{m}_b = 70 \text{ kg/h}$ ) .....	103
Figure 48 : Nombre de torrification en fonction de la température et de la longueur caractéristique de la particule.....	107
Figure 49 : Vue complète du four.....	109
Figure 50 : Vue schématique axiale d'une sole du four .....	109
Figure 51 : Initialisation et définition des conditions aux limites.....	111
Figure 52 : Présentation des étapes de résolution sur un pas de temps physique ( $\Delta t$ ).....	112
Figure 53: Densité apparente des biomasses brutes et torrifiées .....	114
Figure 54 : Schéma définissant les surfaces de réacteur, de sillon et d'échange thermique sur une sole du MHF .....	118

Figure 55 : Représentation schématique des surfaces rayonnantes d'une sole contenant 4 réacteurs : cas de la sole n°1 accueillant des noyaux d'olives .....	119
Figure 56 : Schéma du champ de vitesse des gaz dans une sole du four.....	121
Figure 57 : Distribution cumulée des temps de séjour $F(t)$ des noyaux d'olives et du chêne dans le four CENTORRE à $V_{arbre} = 1$ tr/min.....	124
Figure 58 : Schéma d'une sole du four CENTORRE indiquant l'emplacement des thermocouples....	125
Figure 59 : Schéma de la ligne de prélèvement des gaz installée sur CENTORRE.....	127
Figure 60 : Evolution du débit massique de biomasse brute et torréfiée au cours de deux essais de torréfaction à 300 °C avec du chêne et des noyaux d'olives.....	129
Figure 61 : Evolution de la température ( $T_{h4}$ ) sur les cinq premières soles du four au cours de la torréfaction des noyaux d'olives (a) et du chêne 2022 (b) à 300 °C .....	130
Figure 62 : Rendements des produits de la torréfaction des noyaux d'olives et du chêne. Le rendement en gaz condensables est déduit par bouclage du bilan massique (TH = Taux d'humidité).....	132
Figure 63 : Photos des noyaux d'olives et des plaquettes de chêne bruts et torréfiés .....	133
Figure 64 : Diagramme de Van Krevelen. La classification des charbons est reprise de Orem et al. [165] .....	133
Figure 65 : Chromatogramme GC-MS d'un échantillon de gaz condensables issus de la torréfaction des noyaux d'olives à 300 °C.....	136
Figure 66 : Comparaison des rendements expérimentaux et modélisés des produits de torréfaction .....	138
Figure 67 : Rendements modélisés et expérimentaux des gaz permanents .....	139
Figure 68 : Comparaison de la composition élémentaire modélisée et expérimentale des ressources à travers un diagramme de Van Krevelen.....	140
Figure 69 : Comparaison du PCS du solide torréfié mesuré expérimentalement dans une bombe calorimétrique avec celui prédit par le modèle réacteur couplé à la corrélation de Friedl.....	141
Figure 70 : Débit massique de biomasse torréfiée et des gaz produits en régime transitoire (Essai avec le chêne à 300 °C, $T_{réel}$ ) .....	142
Figure 71 : Flux de chaleur échangé avec le lit de biomasse en régime permanent. La puissance thermique transmise à la biomasse est comptée positivement. ....	143
Figure 72 : Débit massique des composés formant la biomasse brute, la biomasse torréfiée et les gaz de torréfaction (Essai avec le chêne à 300 °C, $T_{réel}$ ) .....	144
Figure 73 : Perte de masse ( $AWL_i$ ) et profil de température dans les réacteurs du four pour les deux ressources en régime permanent (conditions aux limites $T_{cons}$ ) .....	145
Figure 74 : Evolution le long du four de la fraction massique $y_{s,x,i}$ de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et d'eau dans la matrice solide en régime permanent par rapport à l'état initial (C22 = Chêne 2022, NO = Noyaux d'olives, essai à 300°C, conditions aux limites $T_{cons}$ ) .....	145
Figure 75 : Profil de température et de perte de masse dans le four avec et sans chaleur de réaction de torréfaction (Chêne, 300 °C, $T_{réel}$ ).....	146
Figure 76 : Profil de température suivi par le chêne et les noyaux d'olives au cours leur torréfaction à 300 °C dans le MHF .....	153
Figure 77 : Evolution du flux de chaleur absorbé/libéré par unité de masse au cours de la dégradation du chêne et des noyaux d'olives à 300 °C. La vitesse de dégradation (a) et le profil de température de l'échantillon (b) sont tracés pour comparaison .....	167
Figure 78 : Schéma descriptif des flux massiques entrants et sortants du four à soles multiples.....	168
Figure 79 : Débit volumique des entrées d'air dans le MHF en fonction de la dépression dans le four (essais avec le chêne) .....	172
Figure 80 : Positionnement des dents de rablage et des réacteurs dans le four CENTORRE. La délimitation des réacteurs est indiquée en couleur .....	175

## Table des illustrations

Figure 81 : Enthalpie de réaction des composés solides modèles en fonction du taux de réaction secondaire. Les marqueurs ( $\square$ ) précisent les enthalpies de réaction des macrocomposants utilisées dans le modèle du MHF ( $x_{\text{CELL}} = 0,1$ , $x_{\text{HEM}} = 0,2$ , $x_{\text{LIG}} = 0,3$ ).....	178
Figure 82 : Flux de chaleur par unité de masse (W/g) en fonction du temps et de la température du xylane (a), du glucomannane (b), de la cellulose (c) et de la lignine (d). Tiré de [175].....	178
Figure 83 : Vue schématique du lit de particules dans l'ATG .....	181
Figure 84 : Schéma simplifié d'une sole de MHF : analyse en temps caractéristiques.....	182



## Liste des tableaux

Tableau 1 : Présentation des différents réacteurs utilisés pour la torréfaction [4,9,49,50].....	33
Tableau 2 : Les modèles cinétiques de la littérature.....	45
Tableau 3 : Nom et composition élémentaire des espèces solides et gazeuses définies dans le modèle de RAC .....	47
Tableau 4 : Schéma cinétique de la torréfaction tiré de Anca-Couce et al. [13]. Les équations R17 à R20 décrivent la cinétique de séchage et de dégradation des composés extractibles [30,65] .....	48
Tableau 5 : Analyses physico-chimiques sur les plaquettes de chêne et les noyaux d'olives.....	67
Tableau 6 : Conditions opératoires des essais réalisés en ATG-DSC.....	71
Tableau 7 : Composition en molécules modèles des biomasses de l'étude .....	73
Tableau 8 : Temps caractéristiques de dégradation des composés modèles à 300 °C et de l'évaporation de l'eau.....	75
Tableau 9 : Temps caractéristiques et nombres adimensionnels estimés à 250 et 300 °C .....	76
Tableau 10 : Temps de séjour moyen et dispersion de la DTS des particules de peuplier (en min) dans la maquette de rablage en fonction des paramètres opératoires .....	87
Tableau 11 : Estimation du paramètre $a$ de déplacement du lit et des temps de séjour moyens dans CENTORRE .....	95
Tableau 12 : Estimation de la vitesse $U_{conv}$ , du coefficient de diffusion $D_{ax}$ et du Péclet à partir de la DTS du modèle à dispersion axiale ajustée sur les essais expérimentaux .....	96
Tableau 13 : Estimation des vitesses $U_{conv}$ et des coefficients de diffusion $D_{ax}$ (modèle 1D) et $D_{ax2}$ (modèle 2D) ajustés à partir des DTS expérimentales .....	102
Tableau 14 : Temps caractéristiques et nombres adimensionnels estimés à l'échelle du four CENTORRE .....	107
Tableau 15 : Caractéristiques physiques et thermiques des ressources .....	113
Tableau 16 : Corrélations permettant d'estimer les facteurs de forme entre le lit de particules et les parois [158,159] .....	120
Tableau 17 : Liste journalière des essais de torréfaction réalisés dans le cadre de la campagne CENTORRE. ....	125
Tableau 18 : Description du GC-MS et des paramètres de fonctionnement .....	127
Tableau 19 : Température moyenne des parois et du gaz dans chacune des soles (en °C) .....	130
Tableau 20 : Propriétés physico-chimiques de la biomasse torréfiée .....	133
Tableau 21 : Rendements des gaz permanents produits au cours de la torréfaction du chêne et des noyaux d'olives.....	134
Tableau 22 : Identification des espèces condensables produites au cours de la torréfaction du chêne et des noyaux d'olives à 250, 280 et 300 °C.....	135
Tableau 23 : Liste des simulations numériques réalisées et des principales conditions opératoires associées.....	137
Tableau 24 : Paramètres utilisés pour l'analyse de sensibilité (Chêne, 300 °C, $T_{réel}$ ).....	145
Tableau 25 : Pouvoir calorifique inférieur des composés définis dans le modèle de RAC .....	176
Tableau 26 : Caractéristiques physiques et thermiques de l'argon et du lit de poudre de chêne dans l'ATG .....	180
Tableau 27 : Caractéristiques physiques et thermiques du lit de plaquettes de chêne dans CENTORRE .....	182
Tableau 28 : Estimation des coefficients cinétiques pour le chêne et les noyaux d'olives en supposant que leurs dégradations suivent un schéma à deux réactions parallèles.....	186



# Nomenclature

<b>Symboles :</b>		<b>Unités</b>
$AWL$	Perte de masse du solide	-
$C$	Concentration	$\text{kg.L}^{-1}$
$C_p$	Capacité thermique spécifique	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$d$	Diamètre	m
$D$	Coefficient de diffusivité	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$E(t)$	Fonction de distribution de temps de séjour	$\text{s}^{-1}$
$F(t)$	Fonction de Danckwerts : Fonction de distribution cumulée des temps de séjour	-
$F_b$	Puissance absorbée/libérée par les réactions chimiques	W
$F_{i \rightarrow j}$	Facteur de forme	-
$h_{conv}$	Coefficient de convection	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
$h$	Enthalpie massique	$\text{J.kg}^{-1}$
$h_s$	Epaisseur du lit de biomasse	m
$k$	Taux de réaction	$\text{s}^{-1}$
$L_c$	Longueur caractéristique	m
$\dot{m}$	Débit massique	$\text{kg.s}^{-1}$
$m$	Masse	kg
$P$	Pression	Pa
$PCI$	Pouvoir calorifique inférieur	$\text{MJ.kg}^{-1}$
$PCS$	Pouvoir calorifique supérieur	$\text{MJ.kg}^{-1}$
$\dot{Q}$	Flux de chaleur	W
$R$	Constante universelle des gaz parfaits	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$S$	Surface	$\text{m}^2$
$T$	Température	K
$t_s$	Temps de séjour	s
$TH$	Taux d'humidité	-
$u$	Vitesse	$\text{m.s}^{-1}$
$\dot{V}$	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$\dot{v}$	Débit volumique dans la ligne de prélèvement des gaz du MHF	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$V$	Volume	$\text{m}^3$
$x_n$	Fraction molaire	-
$y$	Fraction massique	-
<b><u>Lettres grecques :</u></b>		
$\alpha_k$	Fraction volumique d'une phase (solide ou gaz)	-
$\delta$	Delta de Kronecker	-
$\varepsilon$	Emissivité	-
$\varepsilon_{por}$	Porosité du lit de particules	-
$\lambda$	Conductivité thermique	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\mu$	Viscosité dynamique	Pa.s
$\rho$	Masse volumique	$\text{kg.m}^{-3}$
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$
$\tau$	Temps de séjour théorique	s

**Nombre adimensionnel et temps caractéristiques :**

<i>Bi</i>	Nombre de Biot	-
<i>Nu</i>	Nombre de Nusselt	-
<i>Pe</i>	Nombre de Péclet	-
<i>Pr</i>	Nombre de Prandtl	-
<i>Re</i>	Nombre de Reynolds	-
<i>R<sub>d</sub></i>	Indicateur traduisant le rapport entre la longueur interdentaire sur la dimension caractéristique des particules	-
<i>SF</i>	Index traduisant la sévérité d'un traitement par torréfaction	-
<i>Tr</i>	Nombre de Torréfaction	-

**Indices :**

<i>abs</i>	Absolu
<i>ad</i>	Adimensionnel
<i>arbre</i>	Axe de rotation des bras de rablage
<i>b</i>	Biomasse
<i>bh</i>	Base humide
<i>bs</i>	Base sèche
<i>cons</i>	Consigne
<i>comb</i>	Combustion
<i>cond</i>	Conduction
<i>conv</i>	Convection
<i>ech</i>	Echange
<i>eq</i>	Equilibre
<i>exp</i>	Expérimental
<i>ext</i>	Externe
<i>f</i>	Final
<i>g</i>	Phase gaz
<i>gp</i>	Gaz permanent
<i>gc</i>	Gaz condensable
<i>i</i>	Numéro du réacteur
<i>inj</i>	Injection
<i>int</i>	Interne
<i>j</i>	Numéro de la sole
<i>lit</i>	Lit de biomasse
<i>mod</i>	Modèle
<i>o</i>	Initial
<i>φ</i>	Tangentiel
<i>p</i>	Plateaux, parois
<i>part</i>	Particule de biomasse
<i>r</i>	Radial
<i>ray</i>	Rayonnement
<i>ref</i>	Référence
<i>rel</i>	Relatif
<i>s</i>	Phase solide
<i>sech</i>	Séchage
<i>torr</i>	Torréfaction
<i>w</i>	Mur
<i>x</i>	Espèce x de la phase gaz ou solide

## Nomenclature

### **Acronymes :**

ASE	Extraction Accélérée par Solvant
ATG-DSC	Analyseur Thermogravimétrique couplé à un Calorimètre Différentiel à balayage
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes
C	Chêne
CFD	Dynamique des fluides numérique
DEM	Méthode par Eléments Discrets
DTS	Distribution de Temps de Séjour
μGC	Micro Chromatographie en phase Gazeuse
GC-FID	Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Détecteur à Ionisation de Flamme
GC-MS	Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC	Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance
MHF	Four à soles multiples
NIST	Institut national des normes et de la technologie
NO	Noyaux d'Olives
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RFID	Radio-identification



# Introduction

---

Depuis le début de l'ère industrielle, les besoins énergétiques ont augmenté de façon exponentielle et reposent sur l'exploitation des combustibles fossiles. Les politiques mondiales récentes tendent à développer des sources d'énergie renouvelable à moindre empreinte carbone afin de lutter contre le changement climatique.

En France, les énergies renouvelables représentent 11,7 % de la consommation totale d'énergie primaire [1]. Parmi celles-ci, la biomasse est une ressource énergétique prometteuse qui participe à la substitution des énergies fossiles.

Par extension, la biomasse peut être considérée comme une ressource énergétique solaire. En effet, la réaction de photosynthèse des plantes consomme le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) de l'atmosphère, l'eau et les nutriments des sols. Le carbone contenu dans le  $\text{CO}_2$  est transféré à la biomasse et est ensuite recyclé dans l'atmosphère lorsque la biomasse est consommée comme combustible. Ce cycle du carbone doit être bien équilibré pour limiter les émissions de  $\text{CO}_2$ , principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Les politiques environnementales doivent donc inciter à une gestion durable des forêts ainsi que promouvoir l'emploi de biomasses non conventionnelles (agricoles, bois déchets).

La conversion de la biomasse en chaleur, en électricité, ainsi qu'en carburants liquides et gazeux peut être réalisée par plusieurs procédés, notamment thermochimiques, tels que la combustion, la gazéification ou la pyrolyse. Cependant, certaines propriétés physico-chimiques de la biomasse brute limitent le développement de ceux-ci. En effet, la biomasse a une composition variable, une faible densité énergétique et une forte humidité par rapport au charbon fossile. De plus, elle est hydrophile et son broyage est énergivore [2]. La structure fibreuse de la poudre de biomasse peut induire des problèmes de coulabilité dans les installations industrielles [3]. La torréfaction est un prétraitement permettant d'améliorer la qualité de cette ressource en vue de sa valorisation énergétique. Il s'agit d'un procédé de pyrolyse douce dans la gamme de température de 200 à 300 °C en absence d'oxygène sur des durées de 10 minutes à plusieurs heures. Le solide torréfié obtenu présente plusieurs avantages par rapport à la biomasse brute. Produit sec, hydrophobe et riche en carbone, sa densité énergétique augmente et l'énergie nécessaire à son broyage est inférieure à celle requise pour la biomasse brute [4]. La poudre de biomasse torréfiée est moins fibreuse, facilitant ainsi son écoulement [3].

Les chercheurs se sont beaucoup investis pour comprendre les mécanismes de dégradation de la biomasse au cours de la torréfaction sur une grande variété de ressources. Des expériences à petite échelle telles que des mesures thermogravimétriques permettent un contrôle précis des conditions de fonctionnement [5]. Ces études sont utiles pour décrire la cinétique chimique des réactions intervenant au cours de la torréfaction.

## Introduction

Le développement d'unités industrielles de torréfaction, qui a démarré depuis une vingtaine d'années, s'est focalisé principalement sur des réacteurs continus. A cette échelle, le contrôle des paramètres opératoires (température et temps de séjour) et la connaissance des propriétés de la ressource traitée sont indispensables pour optimiser la qualité du produit ainsi que l'intégration énergétique de ce procédé. Dans le monde académique, plusieurs auteurs soulignent le manque d'études sur des procédés pilotes et de démonstrations qui se limitent pour la plupart à l'analyse du produit principal : le solide [2,6]. Ce manque de données expérimentales sur les réacteurs continus à grande échelle empêche la mise en œuvre d'études d'évaluation technico-économiques fiables [7,8] et peut expliquer la difficulté pour les usines de torréfaction industrielles existantes de fonctionner à leur capacité nominale [9].

Ces études expérimentales sont rarement adossées à un travail de modélisation à l'échelle du réacteur intégrant les spécificités des différentes technologies envisagées industriellement. Pourtant, ce travail semble indispensable pour que le monde industriel tire profit des avancées académiques sur le sujet (description de la cinétique réactionnelle, de la thermochimie et des produits associés). En effet, la modélisation peut être utilisée pour dimensionner des réacteurs ou encore être un support à des analyses technico-économiques orientant le choix stratégique des acteurs de la filière bioénergie.

Selon l'Agence Internationale de l'Energie, cinq principales technologies de réacteurs sont adaptées à la torréfaction : le réacteur à tambour rotatif, le réacteur à vis, le four à soles multiples, le lit fluidisé et le réacteur à lit mobile [10]. Les performances de ces réacteurs sont comparées dans la littérature [4,9] et aucun ne se démarque des autres. La sélection d'une technologie doit être basée sur l'application ciblée, les propriétés de la matière première et les contraintes industrielles locales. Dans le présent travail, le four à soles multiples est étudié. Un four à soles multiples (MHF) est un réacteur cylindrique vertical formé de plusieurs étages (ou soles). La biomasse est injectée par le haut du réacteur. Sur chacun des étages, un arbre central met en rotation quatre bras pourvus de dents qui ratissent le lit de matière. Ce système dit de « rablage » permet de transférer la matière d'une sole à la suivante. Le système de chauffage est soit direct, des brûleurs sont installés sur chaque sole, soit indirect, par combustion des gaz d'échappements et de gaz naturel dans une chaudière externe chauffant un fluide caloporteur. Il s'agit d'une technologie éprouvée pour d'autres applications telles que la calcination de certains minéraux [11]. Le coût par tonne de biomasse torréfiée sur ce dispositif pourrait être économiquement intéressant par rapport à d'autres technologies moins modulables [12].

A partir des conditions opératoires et de la composition de la biomasse, l'objectif de ce travail est de développer un modèle de torréfaction permettant de prévoir les rendements et la composition des produits dans un four à soles multiples. Ce travail se décompose en 3 étapes :

- Dans un premier temps, une étude cinétique vise à valider un schéma de dégradation sur les biomasses étudiées. Ce modèle sera validé expérimentalement sur la base de mesures réalisées dans un analyseur thermogravimétrique.
- Ensuite, nous chercherons à comprendre l'influence des paramètres opératoires sur le déplacement du lit de particules de biomasse dans un réacteur MHF. Un modèle de transport du solide basé sur des mesures de distribution de temps de séjour sera développé.
- Enfin, la dernière étape consiste à développer un modèle thermique complet du MHF intégrant la cinétique chimique et le modèle de transport de la biomasse précédemment développé.



## Introduction

Le manuscrit est divisé en 6 chapitres.

Le **chapitre 1** nous permettra de positionner tout d'abord cette étude dans le contexte énergétique actuel. Ensuite, un état de l'art fera une synthèse des différentes approches mises en œuvre dans la littérature pour modéliser un réacteur continu de torréfaction. Enfin, nous nous attarderons particulièrement sur les études menées dans des fours à soles multiples pour mieux comprendre les mécanismes de transport des particules et de transfert thermique dans ce type de réacteur.

Le **chapitre 2** portera sur l'étude cinétique des deux biomasses d'étude : les noyaux d'olives et le chêne. Après une caractérisation physico-chimique complète de ces ressources, nous comparerons un modèle cinétique semi-détaillé existant, le modèle de Ranzi Anca-Couce [13], avec des mesures thermogravimétriques. Ce modèle sera adapté pour intégrer la dégradation des espèces extractibles mesurées en quantité non négligeable dans le chêne.

Dans le **chapitre 3**, nous nous intéresserons au transport des particules de biomasse dans le MHF. L'influence de plusieurs paramètres opératoires tels que la vitesse de rotation de l'arbre, le débit d'alimentation et la configuration des dents de rablage sur le temps de séjour de plaquettes de bois sera discutée à partir de mesures réalisées dans une maquette de rablage de taille industrielle. Ensuite, plusieurs modèles de transport des particules seront proposés et validés sur la base d'une deuxième campagne expérimentale avec les biomasses d'études.

Le **chapitre 4** présentera le modèle thermique du MHF en discutant des différentes hypothèses sous-jacentes. Le four sera décomposé en plusieurs sous-systèmes. Des conditions aux limites seront définies pour borner notre problème et les équations de conservation de la masse et de la chaleur sur le lit de biomasse seront explicitées. Une procédure de résolution adaptée sera alors décrite et employée.

Le **chapitre 5** s'attachera à présenter les essais de torréfaction réalisés dans un MHF semi-industriel sur le chêne et les noyaux d'olives. L'influence de certains paramètres opératoires et des propriétés de la biomasse sur les rendements de torréfaction sera discutée. La modélisation numérique développée dans le chapitre 4 sera comparée aux données expérimentales.

Enfin, le **chapitre 6** permettra de synthétiser les principaux résultats de ce travail. Plusieurs perspectives à court et plus long terme seront proposées.

Remarque : Comme les recherches ont été menées sur des dispositifs variés, la présentation du matériel et des méthodes utilisés est propre à chaque chapitre et sera donc faite au début de chacun d'entre eux.

# Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

---

## 1 Contexte de l'étude

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du développement de la **filière bioénergie**. Nous proposons donc de faire un état des lieux de cette filière. Afin de rendre accessible ce travail à un public scientifique aussi large que possible, nous proposons de définir les mots clefs du titre de cette thèse. Nous définirons donc ce que recouvre le terme « **biomasse** » dans le monde du génie des procédés. La « **torréfaction** » sera définie et positionnée dans la chaîne de conversion. Enfin, après une présentation des technologies matures de torréfaction, nous présenterons le « **four à soles multiples** » et son positionnement industriel actuel.

### 1.1 Qu'est-ce que la biomasse ?

La biomasse est dérivée d'organismes biologiques vivants. Elle comprend les matières végétales et animales, les algues, les déchets organiques agricoles et domestiques [14]. La biomasse lignocellulosique est une ressource abondante issue de la photosynthèse. Au cours de ce processus, les organismes photoautotrophes convertissent l'énergie électromagnétique de la lumière du soleil en énergie chimique sous forme de molécules organiques qui sont stockées dans la matière végétale [15].

#### 1.1.1 Structure de la biomasse

A l'échelle macroscopique, la structure de la biomasse lignocellulosique dépend grandement du type de végétaux. Pour prendre l'exemple du bois forestier, il est constitué d'une écorce externe, assurant sa protection (Figure 1). Une écorce interne, encore appelé le liber, conduit la sève élaborée. Le cambium produit les cellules du bois. En son centre, le bois d'aubier est constitué de cellules conductrices de la sève brute [16]. Le bois de cœur (ou duramen) résulte de la transformation progressive de l'aubier. Cette région centrale du tronc est entièrement morte mais reste fonctionnelle : elle renforce la résistance mécanique de l'arbre et le protège des pathogènes notamment [17].

Il faut aller à l'échelle micrométrique pour commencer à identifier des structures communes à l'ensemble des biomasses lignocellulosiques. A cette échelle, les parois cellulaires des biomasses forment des canaux creux donnant à ce matériau un caractère anisotrope et poreux (Figure 2). En descendant à l'échelle nanométrique, les parois cellulaires sont formées par un réseau de microfibrilles de cellulose entouré d'une matrice d'hémicelluloses et de lignine [18]. Des interactions s'établissent entre ces trois composants macromoléculaires de la biomasse, lui conférant une résistance mécanique importante [19].

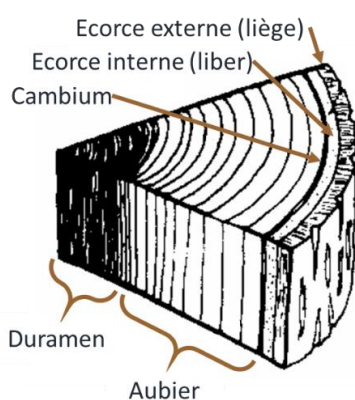


Figure 1 : Description de la section d'un tronc d'arbre. Adapté de [16]

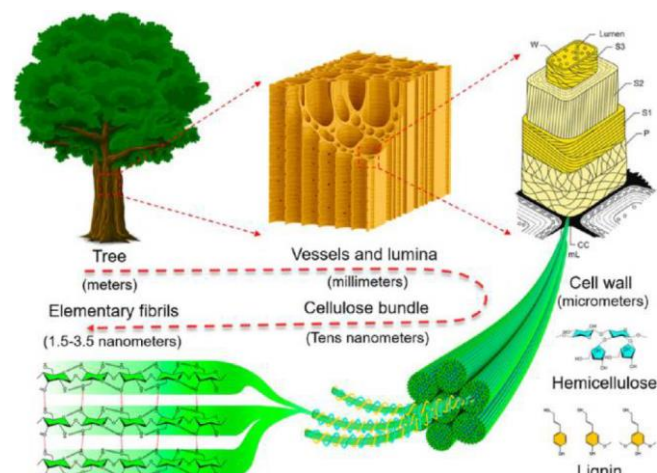


Figure 2 : Illustration schématique de la structure du bois de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire. Tiré de [19]

### 1.1.2 Composition de la biomasse

La composition élémentaire des ressources lignocellulosiques est très homogène. Mille biomasses, renseignées dans la base de données Phyllis, provenant d'espèces différentes, contiennent  $50 \pm 4$  %m-bs<sup>1</sup> de carbone,  $6 \pm 0,6$  %m-bs d'hydrogène et  $42 \pm 4$  %m-bs d'oxygène [20]. La biomasse contient également de l'azote ( $\sim 0,8$  %m-bs) et du soufre ( $\sim 0,1$  %m-bs) en très faible quantité par rapport au charbon [2].

La biomasse lignocellulosique est composée principalement de **cellulose**, **d'hémicelluloses** et de **lignine**. A cela s'ajoutent des composés mineurs organiques (les extractibles) et inorganiques que l'on trouve principalement dans les cendres :

- La cellulose : C'est le polymère organique le plus répandu dans le monde [21]. Dans son environnement naturel, la cellulose a une structure fibreuse et cristalline. C'est un homopolysaccharide linéaire composé d'unités D-glucose liées par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1,4). La formule chimique de la cellulose est  $(C_6H_{10}O_5)_n$  et sa structure moléculaire est schématisée par la Figure 3. A l'état naturel, son degré de polymérisation ( $n$ ) est environ égal à 10 000 dans le bois [22]. Les molécules de cellulose ont fortement tendance à former des liaisons hydrogène inter et intra-molécules, ce qui se traduit par une stabilité thermique plus élevée que celle des hémicelluloses [4].

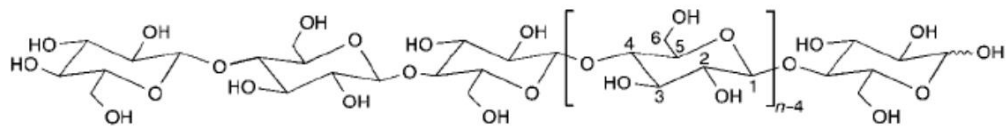


Figure 3: Structure moléculaire de la cellulose ( $n = DP =$  degré de polymérisation) [21]

- Les hémicelluloses : Elles sont présentes sous différentes formes moléculaires dans la biomasse. Leur fonction principale est de renforcer la paroi cellulaire et d'assurer la réticulation des microfibrilles de cellulose. Ce polymère, plus court que la cellulose, est caractérisé par un squelette lié en  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) avec une configuration équatoriale en C1 et C4 (Figure 4) [23]. Les saccharides contenues dans les hémicelluloses sont le glucose, le mannose, le xylose, l'arabinose, l'acide méthylglucuronique et l'acide galacturonique. La composition de ce polymère dépend fortement de la nature de la biomasse. Les hémicelluloses de feuillus contiennent principalement du xylane alors que les résineux contiennent plutôt du glucomannane. Les résidus agricoles contiennent en plus du glucuronoarabinoxylane et du  $\beta$ -glucane dans leurs hémicelluloses [24]. Cette fraction est la moins stable thermiquement [2].

<sup>1</sup> %m-bs : Pourcentage en masse sur base sèche

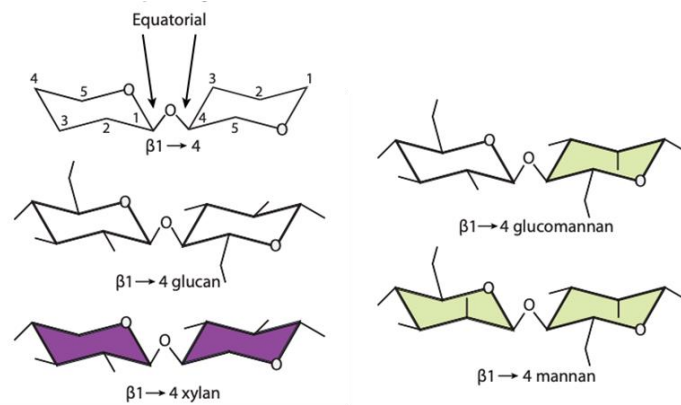


Figure 4 : Structure moléculaire des hémicelluloses [23]

- La lignine :** La lignine forme une couche protectrice sur les parois cellulaires de la biomasse et agit comme un liant entre elles, créant un matériau à haute résistance aux chocs, à la compression et à la flexion [25]. Elle appartient au groupe des phénylpropanoïdes. Il existe trois précurseurs distincts selon le nombre de groupes méthoxy sur le cycle aromatique (Figure 5) [26]. La lignine de résineux contient principalement des unités guaïacyles tandis que les feuillus contiennent des quantités variables de guaïacyle et de syringyle [27]. La lignine des résidus agricoles contient également en quantité importante des unités p-hydroxyphényles [26,28]. Ces unités monomères sont liées entre elles par des liaisons carbone-carbone.

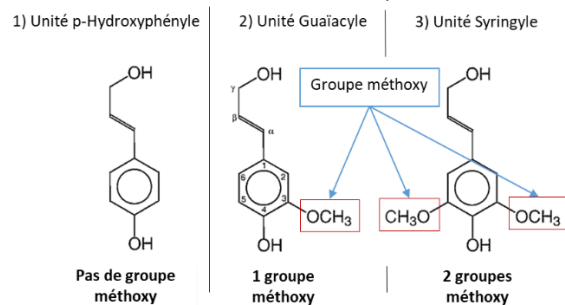


Figure 5 : Structure des trois précurseurs de la lignine. Adapté de [26]

- Les composés extractibles :** De nature très diverse, ce sont des molécules organiques présentes dans la structure poreuse de la biomasse. Leur teneur et leur composition est variable selon l'essence, le site géographique, la génétique ou encore la saison et ils confèrent certaines propriétés à la biomasse (odeur, couleur, résistance aux attaques par des agents biologiques) [29,30]. Ils tirent leur nom du fait que ces espèces sont facilement extraites de la matrice lignocellulosique. Les composés extractibles sont classés en deux grandes catégories selon leur niveau de solubilité dans l'eau [30]. Les composés extractibles hydrophobes contiennent des oléorésines (terpènes, acides gras). Les triglycérides, notamment les acides linoléiques, sont les composés les plus communs présents dans cette fraction. Les composés extractibles hydrophiles sont constitués de composés phénoliques. Principalement présente dans les organes externes de la plante (feuille, écorce), cette fraction contient en majorité des acides phénoliques et des tannins. Les résineux contiennent plutôt des composés hydrophobes tandis que les feuillus contiennent plutôt des composés hydrophiles. Les tannins se volatilisent en deux temps à 250 °C puis à 800 °C tandis que les résines et les triglycérides se dégradent entièrement entre 300 et 450 °C [30].

- Les composés inorganiques : La biomasse contient plusieurs éléments inorganiques (comme le calcium Ca, le potassium K, le magnésium Mg ou le phosphore P). Ils ne se volatilisent qu'à très haute température et ont une influence sur la formation de certaines espèces au cours de la pyrolyse/torréfaction [31]. La quantité de cendres est plus importante dans les biomasses agricoles que dans la biomasse forestière.
- L'humidité de la biomasse : Présente en proportion significative après extraction, l'eau peut être « liée » aux groupes hydroxyles de la cellulose et des hémicelluloses par des liaisons hydrogènes. L'eau « libre » est présente sous forme liquide dans les porosités de la biomasse. L'eau sous forme gazeuse est également présente à l'équilibre dans la matrice lignocellulosique.

### 1.2 La filière bioénergie dans le contexte énergétique et climatique mondial

Depuis la révolution industrielle, les énergies fossiles ont grandement contribué au développement économique de l'ensemble des nations. Leur disponibilité, leur densité énergétique élevée, leur facilité d'utilisation et leur coût raisonnable ont accentué l'exploitation de ces ressources. Aujourd'hui, elles sont à l'origine d'un déséquilibre important du cycle du carbone et provoquent une augmentation de la concentration de CO<sub>2</sub>, gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre responsable du dérèglement climatique. La régulation du climat est bouleversée provoquant un effondrement de la biodiversité, une acidification et une élévation du niveau des océans ainsi que des catastrophes météorologiques plus fréquentes et plus sévères. Dans son résumé à l'intention des décideurs politiques de 2021, le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) rappelle que l'influence humaine a réchauffé l'atmosphère, l'océan et les terres en raison de l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère [32]. Les politiques publiques s'emparent progressivement de ce sujet. En septembre 2020, l'union européenne a relevé son ambition climatique et vise une réduction de ses émissions de GES en 2030 de 55 % par rapport à 1990 [33]. Pour cela, la fraction d'énergie renouvelable dans le mix énergétique devra être doublée en 2030 par rapport à la situation en 2021 [34].

Dans ce contexte, la filière bioénergie a un rôle essentiel à jouer dans la transition qui s'opère. Le potentiel mondial de production d'énergie à partir de biomasse est estimé entre 60 et 120 EJ/an<sup>2</sup> en énergie primaire d'ici 2050 ce qui pourrait représenter environ 10 à 20 % de la consommation énergétique mondiale [35,36]. L'exploitation de nouveaux gisements (bois pollués, résidus agricoles) constitue un challenge pour cette filière. Le développement de nouveaux procédés doit répondre aux enjeux associés à ces nouvelles ressources (gestion des polluants, fusion des cendres, gestion des coproduits).

Actuellement, la combustion est le procédé de valorisation énergétique principal de la biomasse pour produire de la chaleur et de l'électricité par cogénération. Des procédés alternatifs voient le jour afin de diversifier les vecteurs énergétiques issus de cette ressource. Les procédés de conversion par voie biochimique ou biologique (digestion anaérobie, fermentation) pour produire des biocarburants deviennent progressivement matures. La biomasse peut être également valorisée par voie thermochimique (Figure 6). Ce type de conversion permet de transformer les ressources lignocellulosiques en électricité, chaleur, en carburants liquides (synthèse Fischer-Tropsch, méthanol) ou gazeux (méthane, hydrogène).

---

<sup>2</sup> EJ (Exajoule) = 10<sup>18</sup> Joules

### 1.3 Le rôle du prétraitement de la biomasse

Certaines propriétés physico-chimiques de la biomasse brute limitent le développement des procédés thermo-chimiques. En effet, comme mentionné précédemment, la biomasse brute a une faible densité énergétique par rapport au charbon et un fort taux d'humidité. Son pouvoir calorifique supérieur (PCS) est compris entre 16 et 22 MJ/kg-bs tandis que le charbon a un PCS compris entre 26 et 33 MJ/kg-bs [37]. De plus, la biomasse lignocellulosique est hydrophile et nécessite une forte consommation d'énergie pour être broyée.

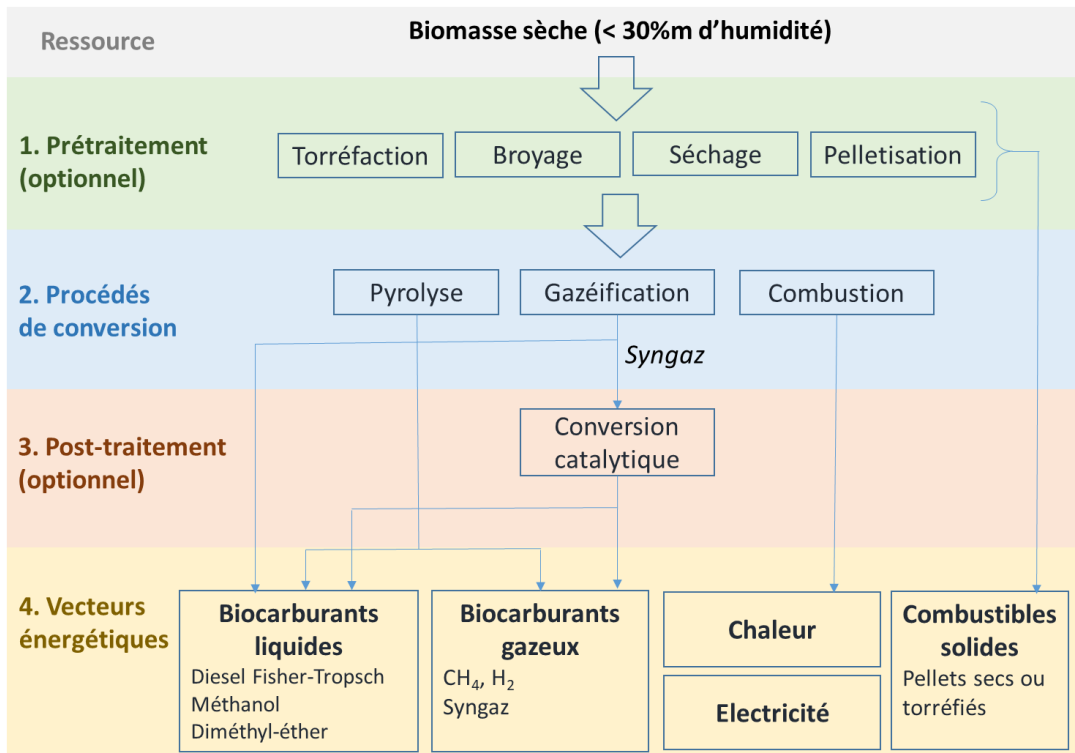


Figure 6 : Les principales voies thermo-chimiques de conversion de la biomasse sèche

Pour améliorer la qualité de cette ressource, différents types de prétraitement sont possibles (Figure 6). Le broyage associé à la pelletisation permet de calibrer, d'homogénéiser et de densifier le produit. Le séchage (naturel ou artificiel) proche du lieu d'extraction permet de réduire le coût énergétique et économique du stockage et du transport de la ressource. Dans le cadre de ces travaux, nous nous intéressons au prétraitement par **torréfaction**.

La section qui suit s'attache à présenter ses principales caractéristiques.

### 1.4 La torréfaction

La torréfaction est un prétraitement thermique réalisé à une température comprise entre 200 et 300 °C en absence d'oxygène pendant 10 minutes à plusieurs heures. Le produit principal de cette pyrolyse à basse température est le solide torréfié (encore appelé « biocoal » ou « biochar » par certains auteurs [37]). La décomposition de la ressource produit des gaz permanents et condensables. Les gaz permanents (ou incondensables) sont principalement composés de CO<sub>2</sub> et de CO mais également de H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> en quantité nettement plus faible. L'acide acétique et l'eau sont les principaux gaz condensables produits par torréfaction. Des plus petites quantités de méthanol, d'acide formique, d'acide lactique, de furfural, d'hydroxyacétone et des traces de phénols sont également identifiés [2].

La distribution massique des différents produits de la torréfaction d'un feuillu (saule), d'un résineux (mélèze) et d'un résidu agricole (paille) est donnée par la Figure 7 [38]. La perte de masse du solide est généralement comprise 5 et 25 %m-bs mais peut-être plus élevée à haute température (300 °C). Le contenu énergétique de la biomasse est principalement retenu dans le solide mais une proportion significative peut être transférée dans la phase gaz à haute température. Pour une torréfaction standard à 270 °C pendant 30 min, 90 % de l'énergie initialement contenue dans le saule brut est transférée dans le solide torréfié [38] et la perte de masse du solide est de 22 %m-bs.

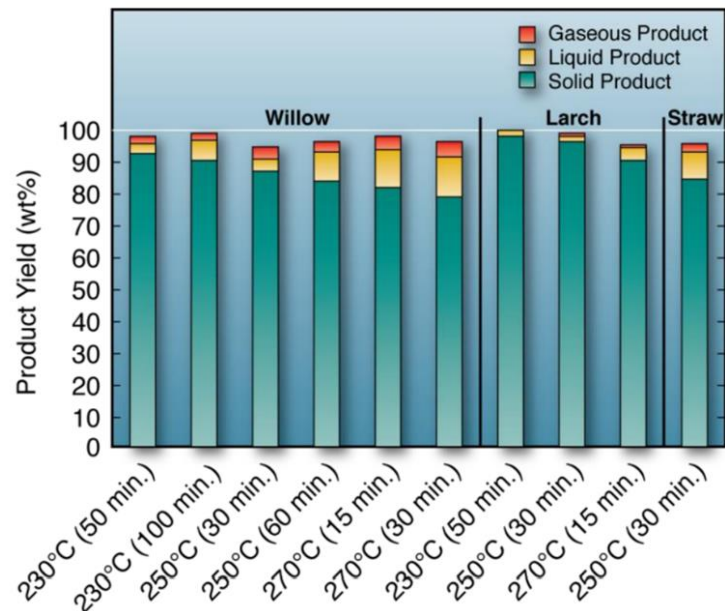


Figure 7 : Bilan massique global sur les produits de la torréfaction (figure tirée de [39], mesure réalisée par Prins et al. [38])

### 1.4.1 Les propriétés de la biomasse torréfiée

La biomasse torréfiée a des propriétés plus proches du charbon fossile, c'est-à-dire un taux de carbone et une densité énergétique plus élevés que la ressource brute [2]. Son stockage est facilité car elle a tendance à reprendre moins facilement l'humidité en raison de sa nature hydrophobique [40]. En torréifiant la biomasse, les hémicelluloses sont dégradées et les parois cellulaires sont altérées. Ces modifications structurelles dans la matrice lignocellulosique augmentent la broyabilité du matériau. La consommation énergétique pour broyer des copeaux torréfiés de pin est réduite jusqu'à 90 % par rapport au broyage de copeaux bruts [41]. La biomasse torréfiée est moins sensible aux attaques fongiques. Dans une étude récente, les propriétés énergétiques de l'eucalyptus et de la coque de café ont été mieux préservées durant leur stockage après avoir subi un traitement thermique à 290 °C [42]. La coulabilité de la poudre de biomasse torréfiée par rapport à une poudre brute est améliorée en raison de la géométrie de ses grains moins irréguliers et plus sphériques [3].

### 1.4.2 Les paramètres influençant la torréfaction

L'influence de la **température** sur la décomposition de la ressource est de premier ordre. Une température de torréfaction faible va altérer principalement les hémicelluloses. A plus haute température, proche de 300 °C, les trois macro-composants sont partiellement décomposés.

Le **temps de séjour de la ressource** est un autre facteur important influençant les rendements des produits. Le pouvoir calorifique de briquettes de bois torréfiées à 250 °C pendant 0,5 et 1,5 h passe de 20,0 MJ/kg à respectivement 21,2 et 22,7 MJ/kg [40]. Plusieurs couples différents de température et de temps de séjour peuvent conduire à un traitement thermique équivalent et une même composition du produit solide (en termes de pouvoir calorifique, de perte de masse et d'équilibre hygrométrique).



En effet, en considérant deux échantillons d'épicéa présentant la même perte de masse de 80 %m-bs, le premier torréfié à 280 °C pendant 76 min, le second à 310 °C pendant 17 min, Grigiante et al. a vérifié que dans ces deux cas les propriétés du solide sont très proches [43].

La **dégradation de deux types de biomasse** soumis à un même profil de température peut être très différente. Les hémicelluloses se dégradent plus rapidement et à plus faible température que la cellulose. La dégradation de la lignine démarre à basse température mais est relativement lente. En général, les sous-produits agricoles ont une faible teneur en lignine et une teneur en hémicelluloses relativement élevée par rapport à la biomasse forestière [20]. De plus, les polysaccharides qui composent les hémicelluloses et les précurseurs de la lignine (unité guaïacyle, syringyle, p-hydroxyphényle) sont de natures différentes selon les espèces. Leurs cinétiques de dégradation sont variables. Le xylane, polysaccharide principal des feuillus, est plus réactif que le glucmannane contenu en grande proportion dans les résineux [38].

Egalement, une ressource humide aura tendance à se dégrader plus lentement qu'une biomasse sèche [44]. En effet, **l'évaporation de l'humidité** résiduelle est fortement endothermique. A flux de chaleur incident équivalent, la montée en température d'une biomasse humide est donc plus lente.

La **taille des particules** influence la nature des transferts massiques de gaz et de chaleur dans le solide et par conséquent la cinétique de la dégradation [45]. L'effet de ce paramètre est discuté plus en détails dans le chapitre 1.3.2.3.

### 1.5 Les technologies matures de torréfaction à l'échelle industrielle

La plupart des réacteurs utilisés en torréfaction sont dérivés de technologies développées à l'origine pour d'autres applications (métallurgie, combustion du charbon). Un réacteur doit être adapté aux caractéristiques de la ressource, c'est-à-dire principalement à sa distribution granulométrique, sa densité et à son taux d'humidité. Autrement, des traitements amonts par pelletisation, séchage ou séparation des fines doivent être réalisés pour adapter la ressource à la technologie de torréfaction envisagée.

Des revues récentes décomptent entre 20 et 50 fours de torréfaction industriels en opération ou en construction dans le monde [4,46]. Les Etats-Unis et les Pays-Bas sont actuellement les leaders sur ce marché [46]. Ce développement se heurte à des difficultés techniques. Une revue de la littérature datant de 2014 dresse un constat sévère sur le développement industriel de la torréfaction: la plupart des usines déjà construites pour la production commerciale n'ont pas pu atteindre leurs capacités nominales [9]. Aujourd'hui, les retours d'expériences provenant du monde industriel sont plus positifs [47,48].

Comme mentionné en introduction, L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) a identifié cinq technologies de réacteurs matures adaptées à la torréfaction de ressources carbonées : le four tournant, le réacteur à vis, le four à soles multiples, le réacteur à lit fluidisé et le réacteur à lit mobile. Les performances de ces réacteurs sont comparées dans la littérature [4,9,49,50]. Leurs principales caractéristiques sont compilées et présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Présentation des différents réacteurs utilisés pour la torréfaction [4,9,49,50]

Nom	Description	Type de chauffage	Avantages	Limitations
<b>Réacteur à lit mobile (compact)</b>	Réacteur fermé. La biomasse est injectée par le haut et descend progressivement par gravité avant d'être refroidie et évacuée en bas du réacteur. Un gaz inerte chaud est injecté à contre-courant par le bas.	Direct	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aucune pièce mobile dans le réacteur</li> <li>• Transfert de chaleur efficace</li> <li>• Bon contrôle du temps de séjour</li> <li>• Grande compacité du réacteur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La taille des particules doit être suffisamment importante pour laisser passer le gaz et éviter une perte de charge trop importante dans le réacteur</li> <li>• Formation de chemins préférentiels du gaz causant une torréfaction inhomogène</li> <li>• Capacité de traitement limitée (quelques centaines de kg/h [10])</li> </ul>
<b>Réacteur à lit fluidisé</b>	Dans le réacteur, un gaz inerte chaud traverse un lit de particules de biomasse à des vitesses suffisamment élevées pour le mettre en suspension sans pour autant l'entraîner. La fluidisation permet d'augmenter le transfert de chaleur entre les deux phases. Dans un réacteur type TORBED, le gaz passe à travers des pales fixes avant injection dans le réacteur afin d'intensifier le transfert de chaleur [51].	Direct	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transferts de chaleur accentués par la fluidisation du lit</li> <li>• Passage à l'échelle aisé (plusieurs tonnes/h [9]<sup>3</sup>)</li> <li>• Technologie éprouvée</li> <li>• Peu de maintenance car aucune pièce mobile dans le réacteur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La taille et la densité des particules doivent être homogènes</li> <li>• Coût de construction élevé des équipements périphériques (compresseur de gaz, système de séparation du solide)</li> </ul>

<sup>3</sup> Capacité de l'usine de la société Topell Energy (Pays-Bas): 60 000 tonnes/an [10]

Nom	Description	Type de chauffage	Avantages	Limitations
<b>Four tournant</b>	Réacteur constitué d'un tambour tournant légèrement incliné permettant de déplacer le milieu granulaire tout en le mélangeant.	Direct ou indirect	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible coût de construction et de maintenance</li> <li>• Technologie éprouvée</li> <li>• Capacité importante de traitement (unités existantes : 10 000 à 70 000 tonnes/an [4])</li> <li>• Flexibilité opérationnelle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beaucoup de poussières formées due à la friction de la ressource avec les parois</li> <li>• Contrôle de la température limité</li> </ul>
<b>Four à soles multiples</b>	Un four à soles multiples est un réacteur cylindrique vertical formé de plusieurs étages (ou soles). La biomasse est injectée par le haut du réacteur. Sur chacun des étages, un arbre central met en rotation quatre bras pourvu de dents qui ratissent le lit de matière pour le faire descendre.	Direct ou indirect	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bon contrôle de la température</li> <li>• Capacité de traitement potentiel importante (plusieurs tonnes/h – pas d'installations industrielles en fonctionnement à ce stade)</li> <li>• Peut traiter des particules de tailles diverses</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible compacité du réacteur</li> <li>• Large distribution de temps de séjour des particules ([52] et chapitre 3.1.3.5)</li> </ul>
<b>Réacteur à vis</b>	Réacteur cylindrique contenant une vis sans fin permettant de déplacer la ressource sur sa longueur. Le réacteur à vis est généralement chauffé par effet joule ou à l'aide d'un fluide caloporteur circulant à l'extérieur de sa paroi cylindrique ou à l'intérieur de la vis creuse.	Indirect	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut traiter des particules de tailles diverses</li> <li>• Technologie éprouvée</li> <li>• Coût faible de construction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Passage à l'échelle limité</li> <li>• Torrification non homogène en raison du transfert conductif important des parois vers certaines particules</li> <li>• Mélange limité du lit de particules</li> </ul>

### 1.6 Description et positionnement industriel du four à soles multiples

Un four à sole multiple (MHF) est un réacteur cylindrique vertical formé de plusieurs étages (ou soles, Figure 8). La biomasse est injectée par le haut du réacteur. Sur chacun des étages, un arbre central met en rotation quatre bras pourvus de dents qui ratissent le lit de matière. L'orientation des dents amène successivement la matière vers l'extérieur de la sole (sole centrifuge) puis vers l'intérieur dans la sole suivante (sole centripète, Figure 10). La performance du système de rablage joue un rôle déterminant sur l'homogénéité et la qualité du produit final, tout particulièrement dans une application comme la torréfaction de biomasse.

Le système de chauffage est soit direct, des brûleurs sont installés sur chaque sole, soit indirect, par combustion des gaz d'échappements et de gaz naturel dans une chaudière externe chauffant un fluide caloporteur. Il s'agit d'une technologie éprouvée pour d'autres applications telles que la calcination de certains minéraux [11]. Ces fours peuvent atteindre un diamètre de 7 à 8 m et acceptent une large gamme de ressources avec des granulométries différentes. Selon Batidzirai et al., le brassage du lit et le chauffage indépendant sur les différents étages permet de contrôler la température de la charge solide [9]. Le coût par tonne de biomasse torréfiée sur ce dispositif pourrait être économiquement intéressant par rapport à d'autres technologies moins modulables [12].

Cependant, aujourd'hui, les MHF sont principalement alimentés au gaz naturel tandis que d'autres réacteurs utilisent des sources d'énergie ayant une plus faible empreinte carbone (électricité en France avec la filière nucléaire) [9]. Sa grande taille par rapport aux autres types de réacteurs peut être préjudiciable à son intégration dans une chaîne de procédés [4].

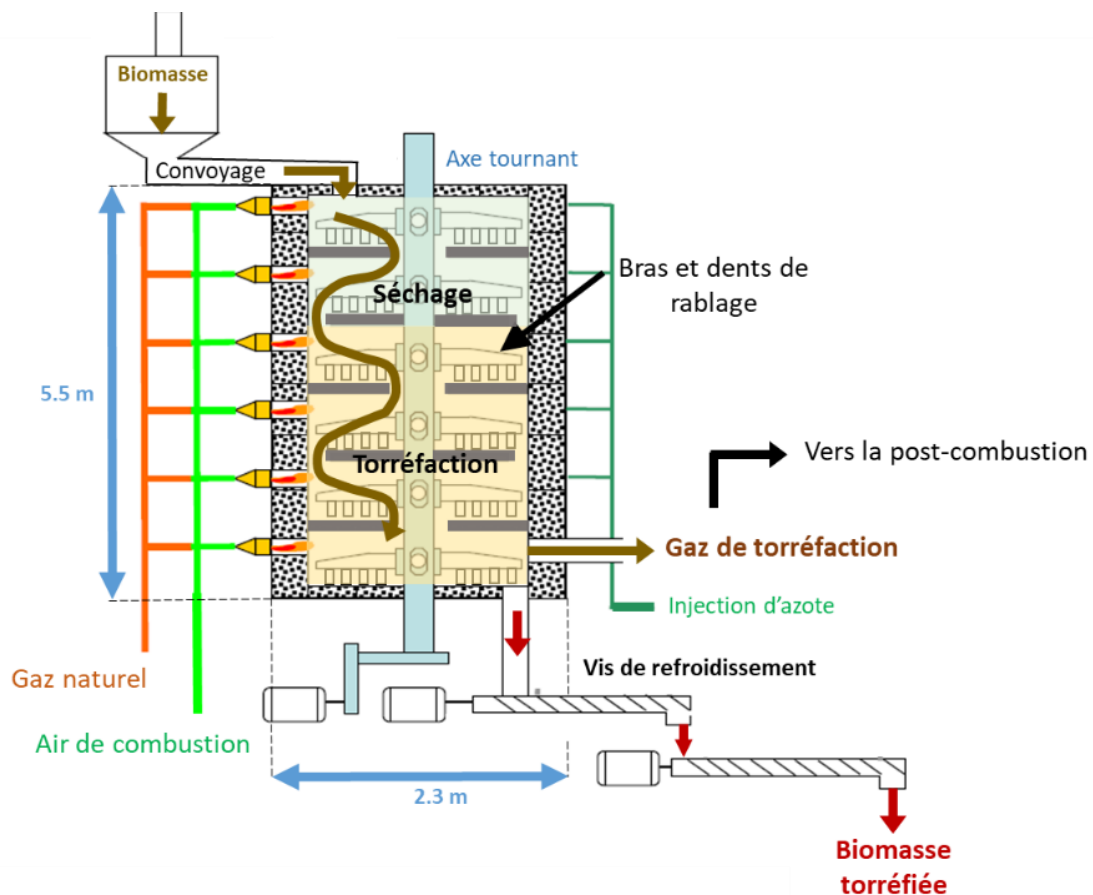


Figure 8 : Schéma du four à soles multiples semi-industriel CENTORRE alimenté par des brûleurs au gaz naturel

### 1.7 Présentation du four à soles multiples CENTORRE

Le réacteur utilisé au cours de ces travaux de recherche est un four à soles multiples semi-industriel, dénommé CENTORRE, conçu par le groupe John Cockerill (Seraing, Belgique) en partenariat avec l'équipe de recherche du CEA et du CIRAD (Figure 9). Le four est situé au CEA Grenoble. Le débit nominal est d'environ 100 kg/h de biomasse brute. Deux brûleurs fonctionnant au gaz naturel délivrent 6 kW de chaleur sur chacun des étages. Des températures comprises entre 200 et 350 °C sont atteintes.

La colonne comporte six étages et le système de rablage permet de déplacer la biomasse d'un étage à l'autre (de haut en bas). Une fois le produit torréfié, la biomasse est refroidie à 60 °C après son passage dans deux vis sans fin. Le produit est ensuite transféré dans un conteneur étanche où de l'azote est injecté pour inerte la biomasse torréfiée et éviter l'auto-échauffement.

Les gaz produits sont extraits au niveau de la sole inférieure. Ils sont entraînés par un extracteur qui maintient une faible dépression dans le four pour éviter les fuites. Les produits volatils traversent un cyclone pour être filtrés et sont brûlés dans une chambre de combustion avec du gaz naturel supplémentaire. Les gaz d'échappement sont évacués par une cheminée.



Figure 9 : Four à soles multiples CENTORRE

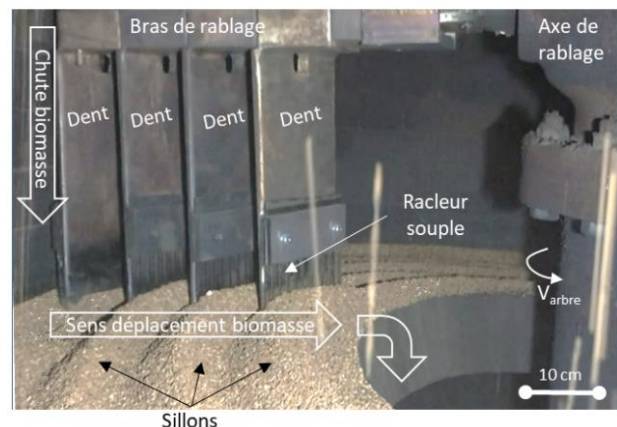


Figure 10 : Vue intérieure d'une sole du four CENTORRE

## 2 Conclusions et objectifs

A l'heure actuelle, le développement de la filière bioénergie se poursuit avec la valorisation de nouvelles ressources (résidus agricoles, bois pollués). D'autre part, pour répondre aux besoins, les vecteurs énergétiques issus de la biomasse sous forme gazeuse (méthane, hydrogène, ...) ou liquide (éthanol, biodiesel) se sont diversifiés au même rythme que les procédés de thermoconversion permettant de les produire (gazéification, pyrolyse). Le prétraitement de la biomasse par torréfaction s'impose à la fois pour des raisons d'économie d'énergie (transport, broyage) mais aussi pour faciliter le stockage de cette ressource et son utilisation par ces nouveaux procédés. Parmi l'ensemble des technologies envisagées, le four à soles multiples semble être robuste et peu coûteux. Il peut traiter des ressources très diverses en grande quantité.

Dans ce contexte, l'objectif principal de nos travaux est de développer un modèle de torréfaction permettant de prévoir les rendements et la composition des produits dans un four à soles multiples. A partir des conditions opératoires et des propriétés de la biomasse, ce travail de modélisation devra permettre de prévoir :

- Les rendements des produits de torréfaction (solide torréfié, gaz condensables, gaz permanents) ;
- La composition des gaz permanents et des gaz condensables ;
- La composition élémentaire du résidu solide.

La robustesse de ce modèle sera évaluée sur la base d'une campagne expérimentale dans un MHF semi-industriel. Ce travail s'accompagnera d'une réflexion globale sur l'identification des principaux mécanismes (chimique, thermique, transport des particules) influençant la torréfaction. Il s'inscrit dans une démarche visant à rendre accessible au monde industriel le travail académique foisonnant réalisé jusqu'à présent. Ainsi, les différents phénomènes en jeu seront donc comparés pour n'identifier que les principaux afin de garantir par la suite une modélisation la plus simple et pertinente possible.

### 3 Etat de l'art

#### 3.1 Démarche

Au préalable, il est important d'effectuer la synthèse des différentes approches mises en œuvre dans la littérature pour modéliser un réacteur de torréfaction et de réfléchir dans quelle mesure ces travaux constituent une base de départ pour notre travail.

Pour cela, ce travail bibliographique est structuré en quatre parties :

- 1) Dans un premier temps, nous passerons en revue les phénomènes physiques et chimiques intervenant au cours de la torréfaction.
- 2) Sur cette base, nous présenterons les différents modèles permettant de décrire la thermochimie et la cinétique intrinsèque des réactions de torréfaction afin d'identifier l'approche la plus adaptée à notre objectif.
- 3) Nous parcourrons les travaux étudiant la torréfaction de biomasses dans des dispositifs pilotes continus. Nous approfondirons les objectifs sous-jacents de ces études et pointerons les enjeux technologiques afin de positionner notre travail expérimental.
- 4) Enfin, nous chercherons à approfondir les travaux expérimentaux et numériques réalisés sur des fours à soles multiples. A ce jour, aucune étude ne porte sur la modélisation de la torréfaction de biomasse dans ce type de four. Toutefois, cette technologie étant déjà mature pour d'autres applications, la revue de certaines approches décrivant le transport de particules et la thermique du four pourra alimenter notre travail.

#### 3.2 Les phénomènes physiques et chimiques intervenant au cours de la torréfaction

##### 3.2.1 *Phénomènes chimiques : décomposition des macrocomposants de la biomasse lignocellulosique*

Au cours de la torréfaction, les macrocomposants du solide (cellulose, lignine et hémicelluloses) sont altérés. Melkior et al. donne une vision d'ensemble des différentes étapes de dégradation des polymères en fonction de la température en s'appuyant sur la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) (Figure 11) [53].

**Les hémicelluloses** composent la fraction la plus réactive en raison de leur faible longueur de chaîne. A partir de 230 °C, leur désacétylation mène à la formation d'acide acétique à plus basse température pour les feuillus que pour les résineux [53,54]. Du CO, du CO<sub>2</sub> et du méthanol sont également détectés dès l'amorçage de la dévolatilisation. A plus haute température, la dépolymérisation des polysaccharides va conduire également à la formation de furfural et d'acide formique [54,55].

La **lignine** se décompose très lentement à partir de 200 °C par déshydratation et déméthoxylation des unités syringyles, puis à plus haute température, des unités guaïacyles [53]. Des gaz légers (H<sub>2</sub>O formaldéhyde) et des traces de CO<sub>2</sub> et de CO sont alors formés [56]. La dégradation des liaisons β-O-4 (courante dans la structure de la lignine) intervient à des températures intermédiaires de torréfaction [53]. Des composés phénoliques proches de la structure originelle de la lignine sont alors libérés [57]. La dégradation des monomères intervient seulement à partir de 300 °C.

La **cellulose** est plus stable thermiquement en raison de sa structure partiellement cristalline avec des chaînes plus longues. A basse température ( $\approx 200$  °C), une réorganisation moléculaire de ce polymère transforme la cellulose amorphe en cellulose cristalline : c'est la phase d'« activation » de la cellulose [53]. Sa dégradation intervient à plus haute température (250 - 270 °C). Les volatiles produits sont principalement du furfural, du formaldéhyde, du CO et du CO<sub>2</sub> [58].

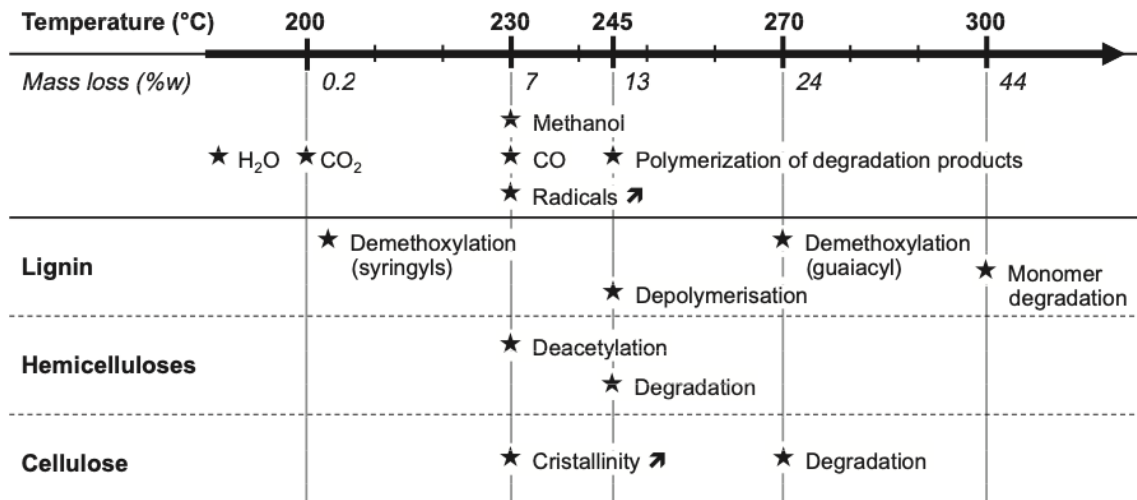


Figure 11 : Etapes de transformation des macromolécules en fonction de la température [53]

### 3.2.2 Phénomènes physiques : changement de phase, transferts de masse et de chaleur à l'échelle du lit et de la particule

Au cours de la torréfaction, des transferts de masse et de chaleur prennent place au sein d'un lit de biomasse et à l'intérieur de chaque particule.

Les **transferts thermiques** peuvent être de différents types :

- **Conductif** entre deux particules ou entre une paroi et une particule ;
- **Radiatif** entre une paroi et la surface d'un lit ou, dans une moindre mesure, entre deux particules au sein d'un lit ;
- **Convectif** au contact d'un gaz circulant au travers d'un lit. La pression dans les pores d'une particule peut être beaucoup plus élevée que la pression ambiante du réacteur en raison de la dévolatilisation du solide, induisant ainsi un transfert thermique convectif à l'intérieur de la particule.

Les **transferts massiques** des gaz sont convectifs dans une particule en raison du gradient de pression entre son centre et l'extérieur. Le transfert de masse interne dans une particule par diffusion est dû à un gradient de concentration d'espèces gazeuses. Il joue un rôle important au cours de la pyrolyse d'une biomasse soumise à un faible flux de chaleur [59]. Les gaz peuvent également être transportés par convection naturelle sous l'action d'un gradient de température suffisamment marqué dans la particule. Ces transferts de masse et de chaleur sont couplés en raison de la capacité calorifique non négligeable du gaz qui transporte de la chaleur dans le système.

La Figure 12 synthétise schématiquement ces différents phénomènes.



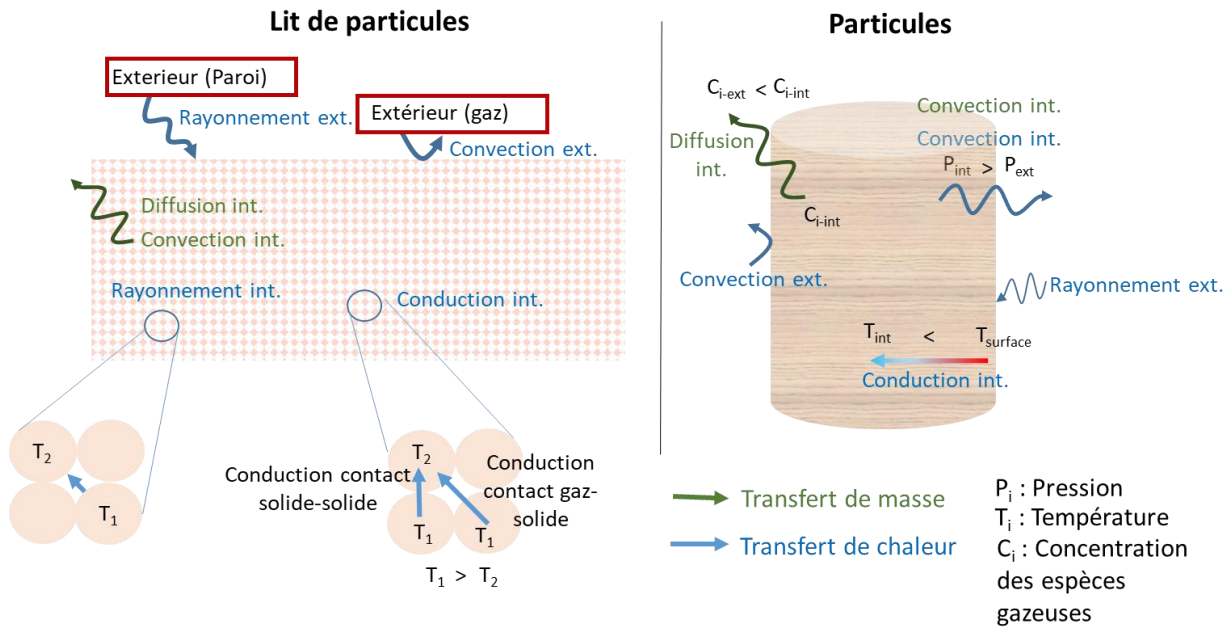


Figure 12 : Transfert de masse et de chaleur à l'échelle d'une particule et d'un lit de particules

Parmi l'ensemble des phénomènes physiques, il faut également discuter du changement de phase de certaines espèces comme l'eau au cours du chauffage de la particule. La ressource brute est composée d'eau libre située dans les pores de la biomasse et d'eau liée aux parois. En fonction de la pression de vapeur et de la température de l'air, la biomasse va atteindre, au bout d'un temps suffisamment long, un taux d'humidité à l'équilibre avec son environnement. Le séchage de l'eau liée peut provoquer des contraintes mécaniques (apparition de fissures).

Les transferts massiques de l'eau et de chaleur influencent la cinétique de séchage. A basse température (< 100 °C), la teneur en humidité est initialement suffisante pour que la surface de la particule soit intégralement alimentée en eau libre par capillarité. Durant une première phase, la vitesse de séchage est maximale et ne dépend alors que des conditions extérieures et du coefficient de transfert de chaleur externe (Figure 13). A partir d'un certain taux d'humidité de la ressource, la vitesse de séchage diminue. Durant cette seconde phase, les particules ne reçoivent plus de l'eau liquide sur toute leur surface. De la vapeur est formée dans les pores et transportée par diffusion. Les transferts massiques internes deviennent limitants. Au-delà du point d'ébullition de l'eau, la pression partielle de vapeur est plus grande que la pression extérieure. La vapeur produite dans les pores va également s'échapper de la matrice par convection.

### 3.2.3 Discussion sur la vitesse relative des phénomènes physiques et chimiques

Dans une particule, les phénomènes physiques de transfert de chaleur et de masse sont couplés aux phénomènes chimiques. En effet, au centre d'une particule, l'avancement des réactions dépend principalement de la température qui dépend elle-même des conditions de températures extérieures et de la résistance thermique de la matrice solide à faire passer la chaleur. Egalement, si le transfert des gaz dans la matrice solide par diffusion et convection est lent, le contact des gaz avec le solide va favoriser les réactions secondaires de « recharification » qui aboutissent à la formation d'une part plus importante de char [60] (plus de détails dans le chapitre 1.3.3.4). L'intensité de la diffusion et de la convection massique des gaz ainsi que la résistance thermique dépend de la taille des particules et de ses propriétés morphologiques. Autrement dit, deux particules de tailles différentes soumis à un flux thermique équivalent ne se dégraderont pas à la même vitesse.

Afin d'estimer les coefficients cinétiques intrinsèques à la dégradation chimique d'une ressource découplée de tous phénomènes physiques limitants, il faut s'assurer que les transferts de chaleur et de masse dans le système sont suffisamment rapides par rapport à la vitesse des réactions. Dans ce cas, la température du solide sera uniforme et égale à celle de son environnement. Le système est alors contrôlé chimiquement. Au contraire, si les transferts de chaleur sont plus lents, le système est contrôlé thermiquement. Un gradient thermique pourra être observé dans un lit de biomasse. Les particules ne réagiront pas à la même vitesse et de manière homogène.

Pour comparer les phénomènes entre eux, leur temps caractéristique peut être estimé. Le temps caractéristique d'un phénomène est le temps théorique nécessaire pour qu'un processus se produise entièrement lorsque qu'il n'est contrôlé que par ce phénomène [61]. Ces analyses ont déjà été développées en conversion thermo-chimique de la biomasse dans le cas de la pyrolyse [62], de la gazéification [63,64] et de la torréfaction récemment [5,58]. L'estimation des propriétés du solide, la vitesse des réactions chimiques et les hypothèses liées à la structure du lit sont entachées d'incertitudes importantes. Seul l'ordre de grandeur des temps caractéristiques estimés doit être comparé.

En ATG, González Martínez et al. comparent le temps caractéristique de transfert de chaleur interne par conduction et le temps caractéristique de transfert de chaleur externe par rayonnement et convection à celui des réactions de torréfaction [5]. A l'échelle d'un lit de particules de 2 mm de hauteur, le temps caractéristique associé aux réactions de torréfaction est nettement plus long que ceux associés au chauffage de la particule. Egalement, en réalisant le même exercice à l'échelle d'une particule de 200  $\mu\text{m}$ . Le temps caractéristique de la réaction est plus de 10000 fois supérieur au temps caractéristique des transferts de chaleur internes et externes au sein de la particule. A cette échelle, la dégradation thermique serait donc contrôlée chimiquement. Des essais en ATG réalisés sur du hêtre viennent confirmer ces constatations théoriques. L'évolution de la perte de masse d'échantillons de 50, 100 et 150 mg soumis à une rampe de chauffe de 3 °C/min jusqu'à 300 °C (correspondant respectivement à une hauteur de lit de 0,7, 1,3 et 2 mm) est identique. La taille des particules influence significativement le temps de transfert de la chaleur. Ainsi, selon González Martínez et al., à 300 °C, le temps du transfert de chaleur interne et le temps de réaction est de même ordre de grandeur dans une particule de diamètre supérieur à 1 cm. A l'échelle pilote, le régime chimique n'est donc pas du tout garanti. Toutefois, nous n'avons pas identifié dans la littérature de travaux estimant les temps caractéristiques des phénomènes à cette échelle.

### 3.3 Modélisation cinétique et thermochimique du séchage et de la torréfaction

Dans les chapitres qui suivent, nous passerons en revue les modèles décrivant le séchage et dégradation par torréfaction de la biomasse.

#### 3.3.1 Les modèles associés au séchage des particules

Dans une unité de torréfaction, la ressource traitée est initialement humide. Son séchage dans le réacteur est fortement endothermique et peut influencer considérablement le profil thermique suivi par la ressource dans un four continu. L'intégration dans un modèle réacteur des mécanismes de séchage des particules est donc indispensable. Plusieurs approches sont alors à disposition :

- La vitesse du séchage de la ressource peut être décrite par une simple équation différentielle du premier ordre avec un taux de réaction suivant une loi d'Arrhenius [65]. La limite de cette approche repose sur le fait que les phénomènes participant au transport de l'eau sont tous inclus dans les coefficients d'Arrhenius. Le domaine de validité de ce modèle est limité aux conditions expérimentales dans lesquelles ces coefficients ont été estimés.
- Une autre approche utilisée pour sa simplicité et son efficacité [66,67] est celle proposée par Van Meel [68]. Elle consiste à estimer la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau de la biomasse. La cinétique de séchage est fonction de la vitesse maximale  $\dot{y}_{H_2O-max}$  de séchage et d'une fonction caractéristique adimensionnelle  $g(y_{H_2O})$  estimée à partir de mesures expérimentales (équation 1). Les deux étapes de séchage décrites dans le chapitre 1.3.2.2 sont intégrées à ce modèle. La validité de cette approche semi-empirique reste limitée à la biomasse, aux conditions opératoires et aux caractéristiques du four utilisé. De plus, une hypothèse sous-jacente forte est que l'intégralité de la chaleur transférée à la biomasse est utilisée pour évaporer l'eau.
- A l'échelle de la particule, les modèles à éléments ou volumes finis sont utilisés pour prévoir plus finement les gradients de température et de teneur en eau dans un milieu poreux [69]. Certains d'entre eux intègrent également la prédiction des déformations des pièces de bois [70]. Enfin, la prise en compte des fentes formées de manière aléatoire dans la ressource doit se faire à l'aide de méthodes utilisant des éléments discrets [71]. Comme pour les modèles de torréfaction, ces approches de complexité croissante sont très lourdes numériquement et pas adaptées à la modélisation d'un réacteur pilote.

$$\frac{dy_{H_2O}}{dt} = \dot{y}_{H_2O-max} * g(y_{H_2O}) \text{ avec } 0 < g(y_{H_2O}) < 1 \quad (1)$$

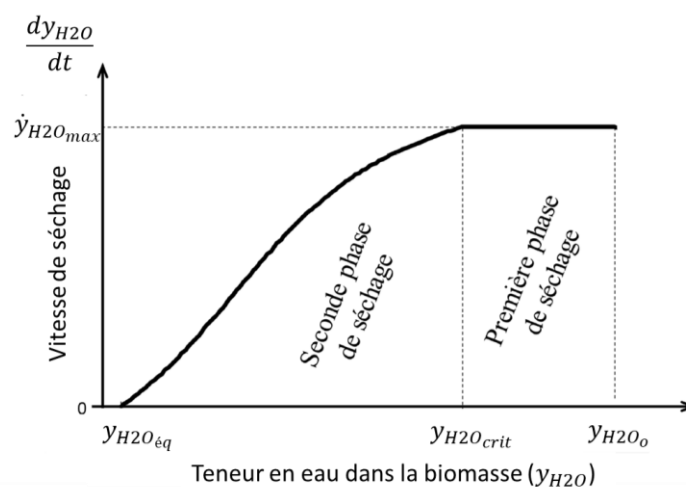


Figure 13 : Vitesse de séchage en fonction du taux d'humidité de la ressource [67]

### 3.3.2 Les modèles cinétiques de torréfaction

La cinétique chimique s'intéresse à l'étude de la vitesse des réactions chimiques. L'estimation des paramètres cinétiques est importante pour déterminer les conditions de traitement adaptées afin d'obtenir un produit ayant les propriétés visées. Les modèles cinétiques décrivant la torréfaction sont principalement adaptés de ceux développés pour décrire la pyrolyse. Plusieurs schémas cinétiques faisant intervenir des réactifs et produits différents mais aussi des chemins réactionnels variés ont été construits au fil des 40 dernières années. De plus en plus complexes, ils ont progressivement intégré les chemins réactionnels de dégradation des macrocomposants mis en évidence expérimentalement. Nous proposons de les passer en revue en s'intéressant à leur évolution ainsi qu'aux mécanismes chimiques sous-jacents.

Le Tableau 2 présente donc une liste non exhaustive de schémas cinétiques adoptés pour décrire la pyrolyse et la torréfaction. Chaque transformation (indiquée par une flèche sur le schéma) traduit la transformation d'une espèce A en un produit B. Pour une réaction d'ordre n, l'évolution du taux de conversion  $X(t)$  suit l'équation 3 :



$$\frac{dX}{dt} = kX^n \text{ avec } X = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (3)$$

En pyrolyse et en torréfaction, des réactions d'ordre 1 ( $n = 1$ ) sont généralement considérées et la constante de vitesse  $k$  suit une loi d'Arrhenius (Equation 4) traduisant ainsi une dépendance de ce paramètre avec la température. L'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur pré-exponentiel  $k_0$  sont déterminés empiriquement à partir du suivi expérimental des espèces en jeu.

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

Le modèle à une réaction (Tableau 2, modèle **a**) a été utilisé par Repellin et al. pour prévoir la perte de masse de l'épicéa et du hêtre entre 220 et 260 °C. Le ratio  $f$  de biomasse torréfiée (B1) sur la quantité de gaz produite (V1) est considéré comme constant. Ce schéma se distingue par sa simplicité de mise en œuvre mais ne permet pas une prévision très précise des rendements en raison notamment de l'hypothèse d'un ratio solide sur gaz fixé [37].

D'autres schémas (**b** et **c**) décrivent la torréfaction avec des réactions parallèles aboutissant à la formation de 2 [72] ou 3 phases [73] (solide, gaz condensables et incondensables). En ajoutant des paramètres cinétiques, ces modèles permettent donc d'estimer indépendamment les rendements des différentes phases en fonction des conditions opératoires (température et temps de séjour). L'énergie d'activation  $E_a$  associée à la dégradation d'un macro-composant, qui traduit l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu, peut varier de manière significative selon les auteurs [74] (pour l'hémicellulose :  $127 < E_a < 187$  kJ/mol, la cellulose :  $124 < E_a < 278$  kJ/mol, la lignine :  $30 < E_a < 105$  kJ/mol). Le type de dispositif expérimental, la méthode d'extraction des macro-composants utilisée, certaines conditions opératoires comme la rampe de chauffe dans un réacteur batch ou encore la méthode numérique employée sont autant de facteurs qui influencent l'estimation des coefficients cinétiques. Ces paramètres étant empiriques, ils ne sont valables que dans les conditions dans lesquelles ils ont été estimés.

Le modèle **d** de Di Blasi et Lanzetta constitué de deux réactions successives a été développé à l'origine pour décrire la dégradation du xylane [75]. Il est très couramment utilisé sur des biomasses diverses [76–78]. La première réaction, plus rapide, implique principalement la décomposition des hémicelluloses. La deuxième étape, plus lente, implique la décomposition de la cellulose et dans une moindre mesure de la lignine. Ce schéma a été repris par Bates et Ghoniem qui ont ajouté à cette approche un modèle estimant la composition des principaux gaz ainsi que la composition élémentaire du solide torréfié [79]. D'après Colin et al., le modèle **e** à trois réactions successives n'apporte pas une meilleure approximation que le modèle à deux étapes [66]. Il est important de garder à l'esprit qu'augmenter la complexité d'un modèle, c'est-à-dire le nombre de paramètres cinétiques, peut aboutir à une meilleure approximation des rendements sans toutefois avoir un sens chimique.

Comme le rappelle le chapitre 1.3.2, depuis une vingtaine d'années, les mécanismes et les produits associés à la dégradation des macro-composants au cours de la pyrolyse ont été le sujet de nombreux travaux. En 2008, Ranzi a commencé à en faire une synthèse en proposant un modèle cinétique détaillé basé sur la dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et de trois composés modèles de la lignine (modèle **f**) [80]. Ce schéma présente l'avantage de décrire la dégradation à partir de réactions stœchiométriques équilibrées en carbone, hydrogène et oxygène. Ainsi à partir de ce schéma, la composition élémentaire du solide torréfié, sa perte de masse ainsi que la composition des gaz relâchés peuvent être estimées. Corbetta et al. ont adapté et intégré cette cinétique à deux codes commerciaux décrivant le transport de masse et d'énergie pour décrire la pyrolyse de particules centimétriques [81]. Anca-Couce et al. ont complété ce travail en ajoutant la présence de réactions secondaires de « recharification » intervenant particulièrement dans les particules de grandes dimensions (cf. chapitre 1.3.3.4) [13]. Alors que la cinétique des hémicelluloses dans le modèle de Ranzi est validée uniquement sur du xylane, Anca-Couce a adapté ce schéma pour décrire la torréfaction de feuillus et de résineux en ajustant le nombre de groupes acétyles dans les molécules modèles des hémicelluloses.

Dans l'ensemble de ces travaux, toutes interactions catalytiques ou inhibitrices entre les macro-composants sont négligées. Ces modèles sont donc « additifs ». Expérimentalement, il n'y a pas de consensus sur ce sujet. Chen et Kuo n'ont pas identifié d'interactions particulières dans un mélange constitué équitablement des 3 macro-composants à des températures inférieures à 275 °C [74]. A 300 °C, des différences entre le modèle additif et les mesures expérimentales ont été identifiées par les auteurs mais restent raisonnables. Au contraire, Nocquet a relevé la présence d'interactions entre la cellulose et les deux autres constituants ralentissant la dégradation à partir de 280 °C [58]. Egalement, l'effet catalytique de certains métaux n'est pas pris en compte dans les différentes approches présentées jusqu'ici. Shoulaifar a intégré l'influence catalytique du potassium sur la conversion en définissant les facteurs pré-exponentiels en fonction de la concentration de ce composé dans un modèle à deux réactions successives [82]. Debiagi et al. ont ajouté une description de la cinétique de dégradation des composés extractibles qui peuvent être présents en quantité non négligeable dans certaines biomasses lignocellulosiques [30] (cf. chapitre 1.3.3.4).

Dans le cadre des objectifs visés dans ces travaux de thèse, le schéma cinétique qui nous semble le plus adapté est le modèle de Ranzi Anca-Couce. Validé expérimentalement sur des ressources forestières diverses [13,83], ce modèle permet d'estimer la composition des gaz et la composition élémentaire du solide. Le chapitre qui suit s'attache donc à le décrire plus précisément.

Tableau 2 : Les modèles cinétiques de la littérature

**Schémas cinétiques \* :**

Etudes évaluant la cinétique des réactions de torréfaction					
	Nom	Biomasse	Dispositif de validation expérimentale	Temp. (°C)	Réf.
<b>a</b>	<u>Modèle à 1 réaction</u> B → B1 + V1	Hêtre, épicéa	Four tournant batch	180-280	[84]
<b>b</b>	<u>Modèle à 2 réactions parallèles</u> 	Chêne	Lit fluidisé	230-330	[72]
<b>c</b>	<u>Modèle à 3 réactions parallèles</u> 	Pin (20x40 mm)	Four électrique	230-280	[73]
<b>d</b>	<u>Modèle à 2 réactions successives</u> 	Xylane commerciale	Four / rampe élevé (40-70 °C/min)	200-340	[75]
		Saule, hêtre, paille, mélèze	ATG (isotherme, 2-10 mg)	225-300	[76]
		Saule	ATG (isotherme, 2-10 mg)	200-300	Modèle : [79] Expériences : [85]
<b>e</b>	<u>Modèle à 3 réactions successives</u> 	Eucalyptus, épicéa, robinier	ATG (isotherme, 20 °C/min)	210-290	[86]
<b>f</b>	<u>Modèle additif macromoléculaire</u> HEM → B1 + V1 CELL → B2 + V2 LIG → B3 + V3	Hêtre, épicéa et autres	ATG (5 mg, exp. [83]) et four cylindrique (lit de 100-200g)	250-300	[13]
		Hêtre	ATG et four électrique (pour analyse gaz)	200-300	[58]

\* B, B1, B2, B3 font référence aux espèces solides initiales, intermédiaires et finales.

V, V1, V2, V3 font référence aux espèces gazeuses produites au cours des différentes étapes.

### 3.3.3 Description du modèle de Ranzi Anca-Couce

Dans le modèle de Ranzi Anca-Couce (RAC), la ressource est composée de cellulose, d'hémicelluloses et de 3 types de lignine qui se décomposent indépendamment en 20 espèces volatiles, en char solide et en espèces gazeuses G{} restant piégées dans la matrice du solide (Tableau 3 et Tableau 4). Les gaz piégés n'ont aucune réalité physique sur la gamme de température de la torréfaction. Ces espèces intermédiaires ont été définies de sorte à rendre compte de la volatilisation de gaz permanents à haute température avec une cinétique adaptée aux mesures expérimentales.

- La **cellulose** est décomposée pour former des molécules condensables légères comme de l'acétaldéhyde, du 5-hydroxyméthyl-furfural (HMFU), du propanal ou encore de l'éthanedial en plus des gaz permanents. Ces espèces sont détectées expérimentalement après décomposition de la cellulose cristalline par analyse FTIR [87] (sauf l'éthanedial). La formation intermédiaire de « cellulose activée » n'a pas été retenue dans ce schéma cinétique contrairement au schéma initial de Ranzi [80]. La nature exacte (plus cristalline) de ce composé intermédiaire reste floue et son intégration dans les modèles cinétiques est controversée dans la littérature [88]. Dans la gamme de température de 250 à 370 °C, Varhegyi et al. montrent que des mesures thermogravimétriques sur de la cellulose avicel sont mieux représentées par un modèle à deux réactions parallèles n'intégrant pas une étape supplémentaire d'activation [89].
- La dégradation des **hémicelluloses** est modélisée par deux réactions consécutives de premier ordre, comme le propose Di Blasi, avec une première étape plus rapide que la seconde [75]. Dans ce schéma, la dégradation des hémicelluloses libère des gaz permanents (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) mais aussi des condensables comme le formaldéhyde, l'éthanol, le méthanol, l'eau et l'acide acétique. Les hémicelluloses des feuillus (HCEHW<sup>4</sup>) sont principalement composées d'acétylglucuronoxylane qui est constituée de 10 molécules de xylose, 7 groupes acétyles et 1 acide glucuronique. Contrairement à ceux des résineux (HCESW<sup>5</sup>), ces hémicelluloses contiennent beaucoup de groupes acétyles. Cette caractéristique est traduite dans le schéma cinétique en définissant les hémicelluloses de feuillus avec 10 molécules de xylane et 4 molécules d'acide acétique, représentatives de la proportion de groupes acétyles dans la molécule (10\*(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>) + 4\*(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)).
- La cinétique de dégradation de la **lignine** est basée sur l'approche de Faravelli et al [27]. Les lignines de différentes ressources se distinguent par leur composition élémentaire différente. La lignine est donc décrite par 3 composés modèles partageant une même structure β-O-4 : un composé plus riche en carbone (LIG-C), un autre plus riche en hydrogène (LIG-H) et un dernier plus riche en oxygène (LIG-O, Figure 14).

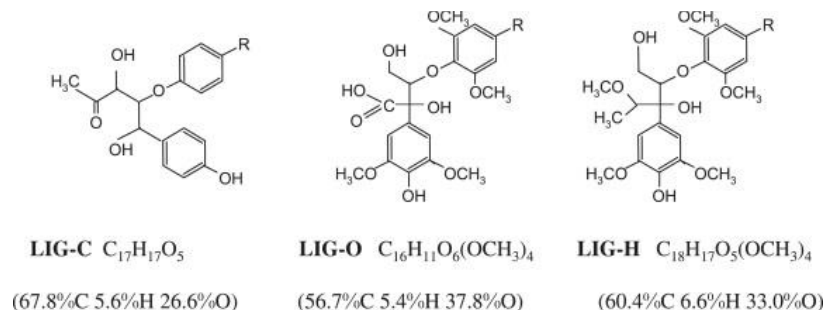


Figure 14 : Les molécules modèles des 3 différents types de lignines

<sup>4</sup> HCEHW : Symbole donné à la molécule modèle représentant l'hémicellulose caractéristique d'un feuillus

<sup>5</sup> HCESW : Symbole donné à la molécule modèle représentant l'hémicellulose caractéristique d'un résineux

La liste des espèces solides et gazeuses impliquées dans le schéma de Ranzi Anca-Couce est présentée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Nom et composition élémentaire des espèces solides et gazeuses définies dans le modèle de RAC

Famille	Symbole	Nom	Formule chimique
<b>Composés solides</b>			
Macro-composants de la biomasse	CELL	Cellulose	$C_6H_{10}O_5$
	HCE	Hémicelluloses	$C_5H_8O_4$
	HCEHW	Hémicelluloses de feuillus	$[10x(C_5H_8O_4)+4x(C_2H_4O_2)]/10$
	HCESW	Hémicelluloses de résineux	$[10x(C_5H_8O_4)+1x(C_2H_4O_2)]/10$
	HCEA2	Hémicelluloses intermédiaires	$C_5H_8O_4$
	LIGC	Lignine riche en carbone	$C_{15}H_{14}O_4$
	LIGH	Lignine riche en hydrogène	$C_{22}H_{28}O_9$
	LIGO	Lignine riche en oxygène	$C_{20}H_{22}O_{10}$
	LIGCC	Lignine riche en carbone n°2	$C_{15}H_{14}O_4$
LIGOH	Lignine riche en O et en H n°2	$C_{19}H_{22}O_8$	
Gaz piégé dans la matrice solide	G{CO <sub>2</sub> }	CO <sub>2</sub> piégé dans la matrice solide	CO <sub>2</sub>
	G{CO}	CO piégé dans la matrice solide	CO
	G{COH <sub>2</sub> }	COH <sub>2</sub> piégé dans la matrice solide	COH <sub>2</sub>
	G{H <sub>2</sub> }	H <sub>2</sub> piégé dans la matrice solide	H <sub>2</sub>
Char	Char	Solide carboné	C
Eau libre et liée	H <sub>2</sub> O <sub>s</sub>	Humidité	H <sub>2</sub> O
Cendres	Ash	Cendres	-
Composés extractibles	TGL	Triglycérides	$C_{57}H_{100}O_7$
	TANN	Tannins	$C_{15}H_{12}O_7$
	ITANN	Tannins intermédiaires	$C_9H_6O_6$
<b>Composés volatiles</b>			
Gaz permanents	H <sub>2</sub>	Hydrogène	H <sub>2</sub>
	CO	Monoxyde de carbone	CO
	CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>
	CH <sub>4</sub>	Méthane	CH <sub>4</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Composés carbonylés et Alcools	AA/HAA	Acide acétique	$C_2H_4O_2$
	GLYOX	Ethanedial	$C_2H_2O_2$
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Propanal	$C_3H_6O$
	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Propanédial	$C_3H_4O_2$
	CH <sub>2</sub> O	Formaldéhyde	CH <sub>2</sub> O
	CH <sub>3</sub> OH	Méthanol	CH <sub>4</sub> O
	CH <sub>3</sub> CHO	Acétaldéhyde	$C_2H_4O$
ETOH	Ethanol	$C_2H_6O$	
Furane	HMFU	5-Hydroxymethyl-furfural	$C_6H_6O_3$
Sucres	LVG	Lévoglucosane	$C_6H_{10}O_5$
	XYL	Xylose	$C_5H_8O_4$
Composés phénoliques	pCOUMARYL	Alcool paracoumarylique	$C_9H_{10}O_2$
	PHENOL	Phénol	$C_6H_6O$
	FE2MACR	Sinapaldéhyde	$C_{11}H_{12}O_4$
Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O <sub>v</sub>	Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O
Gaz provenant des composés extractibles	ACROLEIN	Acroléine	$C_3H_4O$
	FFA	Acides gras	$C_{18}H_{32}O_2$
Gaz atmosphériques	O <sub>2</sub>	Oxygène	O <sub>2</sub>
	N <sub>2</sub>	Azote	N <sub>2</sub>



## Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

Tableau 4 : Schéma cinétique de la torréfaction tiré de Anca-Couce et al. [13]. Les équations R17 à R20 décrivent la cinétique de séchage et de dégradation des composés extractibles [30,65]

N°	Réactifs	Produits	A (s-1)	E (kJ/mol)	Réf
R1	CELL	$\rightarrow (1 - x_{CELL}) * (0,95HAA + 0,25GLYOX + 0,2CH_3CHO + 0,25HMFU + 0,2C_3H_6O + 0,16CO_2 + 0,23CO + 0,9H_2O + 0,1CH_4 + 0,61Char) + x_{CELL} * (5,5Char + 4H_2O + 0,5CO_2 + H_2)$	8,00E+13	1,925E+02	
R2	HCE	$\rightarrow 0,4 * [(1 - x_{HEM}) * (0,75G\{H_2\} + 0,8CO_2 + 1,4CO + 0,5CH_2O + 0,25CH_3OH + 0,125ETOH + 0,125H_2O + 0,625CH_4 + 0,25C_2H_4 + 0,675Char) + x_{HEM} * (4,5Char + 3H_2O + 0,5CO_2 + H_2)] + 0,6HCEA2$	1,00E+10	1,297E+02	
R3	HCEHW	$\rightarrow 0,4AA + 0,4 * [(1 - x_{HEM}) * (0,75G\{H_2\} + 0,8CO_2 + 1,4CO + 0,5CH_2O + 0,25CH_3OH + 0,125ETOH + 0,125H_2O + 0,625CH_4 + 0,25C_2H_4 + 0,675Char) + x_{HEM} * (4,5Char + 3H_2O + 0,5CO_2 + H_2)] + 0,6HCEA2$	1,00E+10	1,297E+02	
R4	HCESW	$\rightarrow 0,1AA + 0,4 * [(1 - x_{HEM}) * (0,75G\{H_2\} + 0,8CO_2 + 1,4CO + 0,5CH_2O + 0,25CH_3OH + 0,125ETOH + 0,125H_2O + 0,625CH_4 + 0,25C_2H_4 + 0,675Char) + x_{HEM} * (4,5Char + 3H_2O + 0,5CO_2 + H_2)] + 0,6HCEA2$	1,00E+10	1,297E+02	
R5	HCEA2	$\rightarrow (1 - x_{HEM}) * (0,2CO_2 + 0,5CH_4 + 0,25C_2H_4 + 0,8G\{CO_2\} + 0,8G\{COH_2\} + 0,7CH_2O + 0,25CH_3OH + 0,125ETOH + 0,125H_2O + Char) + x_{HEM} * (4,5Char + 3H_2O + 0,5CO_2 + H_2)$	1,00E+10	1,381E+02	
R6	LIGC	$\rightarrow 0,35LIGCC + 0,1pCOUMARYL + 0,08PHENOL + 0,41C_2H_4 + H_2O + 0,495CH_4 + 0,32CO + G\{COH_2\} + 5,735Char$	4,00E+15	2,029E+02	
R7	LIGH	$\rightarrow LIGOH + C_3H_6O$	2,00E+13	1,569E+02	
R8	LIGO	$\rightarrow LIGOH + CO_2$	1,00E+09	1,067E+02	[13]
R9	LIGCC	$\rightarrow (1 - x_{LIG}) * (0,3pCOUMARYL + 0,2PHENOL + 0,35C_3H_4O_2 + 0,7H_2O + 0,65CH_4 + 0,6C_2H_4 + G\{COH_2\} + 0,8G\{CO\} + 6,4Char) + x_{LIG} * (14,5Char + 3H_2O + 0,5CO_2 + 4H_2)$	5,00E+06	1,318E+02	
R10	LIGOH	$\rightarrow H_2O + CH_3OH + 0,45CH_4 + 0,2C_2H_4 + 1,4G\{CO\} + 0,6G\{COH_2\} + 0,1G\{H_2\} + 4,15Char + [(1 - x_{LIG}) / (\frac{y_{10}}{100} * FE2MACR + (1 - \frac{y_{10}}{100}) / (H_2O + 0,5CO + 0,2CH_2O + 0,4CH_3OH + 0,2CH_3CHO + 0,2C_3H_6O + 0,6CH_4 + 0,65C_2H_4 + G\{CO\} + 0,5G\{COH_2\} + 5,5Char))] + x_{LIG} * (10,5Char + 3H_2O + 0,5CO_2 + 3H_2)$ Avec $y_{13} = -3,68 * 10^{-11} * T^5 + 8,2619 * 10^{-8} * T^4 - 6,8901 * 10^{-5} * T^3 + 2,6124 * 10^{-2} * T^2 - 4,5911 * T + 4,0398 * 10^{-2}$ (T en Kelvin)	3,00E+08	1,255E+02	
R11	G{CO <sub>2</sub> }	$\rightarrow CO_2$	1,00E+05	1,004E+02	
R12	G{CO}	$\rightarrow CO$	1,00E+13	2,092E+02	
R13	G{COH <sub>2</sub> }	$\rightarrow CO + H_2$	5,00E+11	2,720E+02	
R14	G{H <sub>2</sub> }	$\rightarrow H_2$	5,00E+11	3,138E+02	
R15	Ash	$\rightarrow$ Ash	<i>Non réactif</i>		
R16	Char	$\rightarrow$ Char	<i>Non réactif</i>		
R17	H <sub>2</sub> O(s)	$\rightarrow H_2O(v)$	4,50E+03	4,50E+01	[65]
R18	TGL	$\rightarrow$ ACROLEIN + 3FFA	7,00E+12	1,912E+02	
R19	TANN	$\rightarrow$ PHENOL + ITANN	5,00E+01	4,602E+01	[30]
R20	ITANN	$\rightarrow$ 5CHAR + 3CO + G{COH <sub>2</sub> }	1,50E-02	2,552E+01	

### 3.3.4 Thermochimie des réactions de torréfaction

Des phénomènes d'emballements thermiques observés dans plusieurs unités de torréfaction peuvent avoir des conséquences négatives sur la sécurité du dispositif et la maîtrise du procédé. Les réactions en jeu sont globalement endothermiques car un apport d'énergie est toujours nécessaire pour assurer cette conversion. Toutefois, même à des températures modérées ( $\approx 250$  °C), certaines réactions exothermiques peuvent être à l'origine d'une augmentation locale de température au-delà de la consigne dans un réacteur et d'un emballement thermique incontrôlé [90].

Afin d'anticiper ce type de phénomène, la quantification des enthalpies de réaction de torréfaction constitue un enjeu important. La chaleur de réaction peut être déduite à partir de mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou à partir d'un bilan énergétique sur le réacteur. Bates et al. ont proposé un état de l'art listant les tentatives d'estimation de ce paramètre pour la torréfaction et la pyrolyse de différentes ressources [91]. La chaleur de réaction de pyrolyse varie largement entre -2300 kJ/kg (exothermique) et 418 kJ/kg (endothermique). En estimant le pouvoir calorifique des réactifs et des produits, la chaleur de réaction de torréfaction du saule à 300 °C est égale à  $124 \pm 400$  kJ/kg [85]. Pour le hêtre, elle est comprise entre -1200 et 1500 kJ/kg sur un intervalle de température de 230 à 280 °C [77]. La chaleur de réaction absorbée/libérée ( $\approx 100$  kJ/kg) représente moins de 4 % du pouvoir calorifique inférieur (PCI) de la biomasse ( $\approx 18$  MJ/kg). Les incertitudes de mesures liées à l'estimation du PCI ont donc une influence considérable sur l'estimation de l'enthalpie de réaction par bilan énergétique. A partir de ces études, il est donc difficile de conclure quant à la nature endo/exothermique de ces réactions.

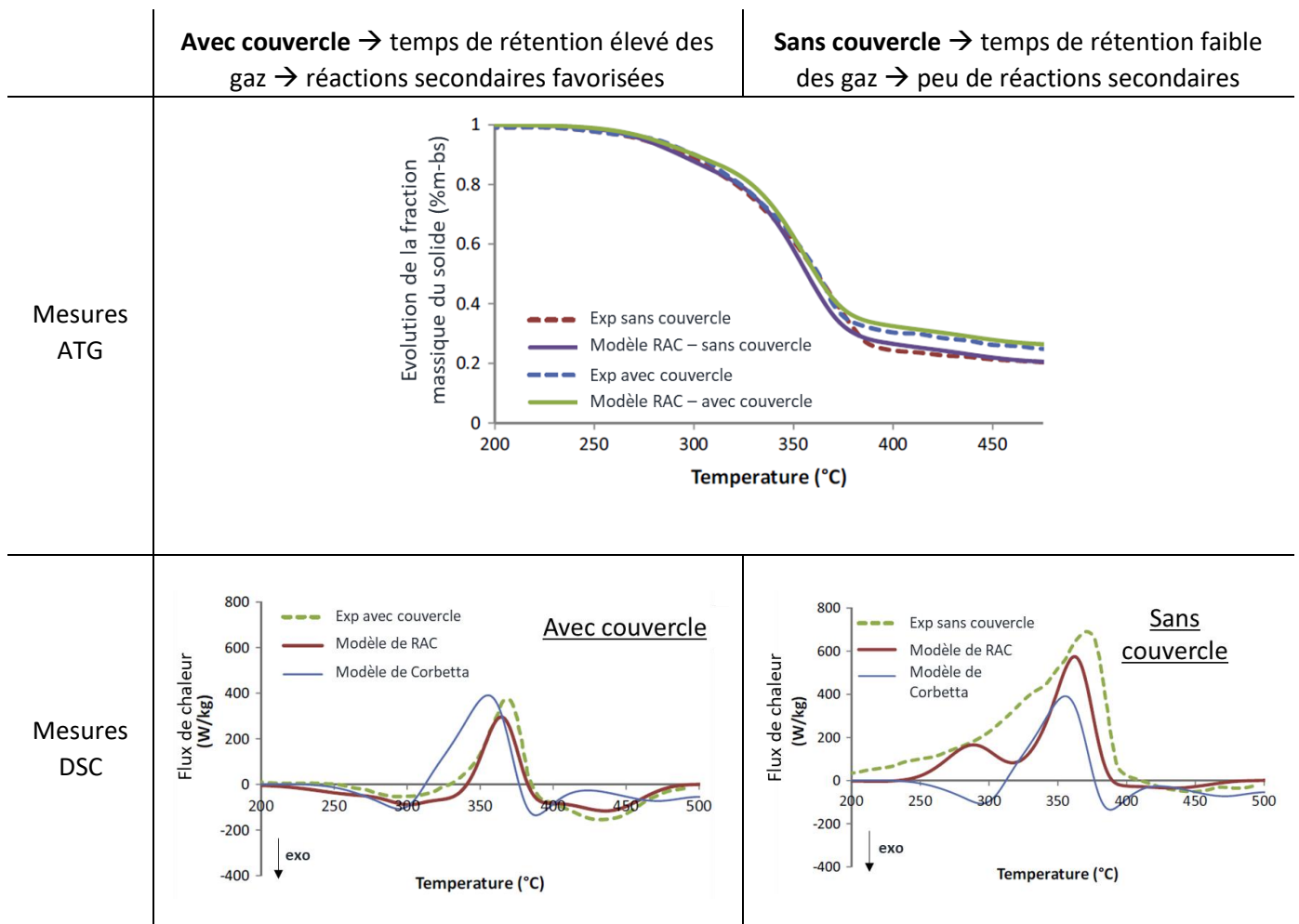
Rath a effectué des mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour étudier la pyrolyse de l'épicéa et du hêtre [60] chauffé avec une rampe de chauffe constante jusqu'à 500 °C (Figure 15). Sans couvercle sur le creuset, la dégradation est endothermique jusqu'à 400 °C alors qu'en utilisant un couvercle percé, des réactions exothermiques sont observées entre 250 et 330 °C. Le couvercle limite l'échappement des gaz et la perte de masse est réduite en raison de la présence plus marquée de réactions secondaires de « recharification » entre le gaz et le solide. Les auteurs suggèrent que ces réactions secondaires exothermiques sont en compétition avec des réactions primaires endothermiques de dévolatilisation [92–94]. Un indicateur de la présence de ces réactions secondaires est la production d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) au cours de la pyrolyse. Zobel et Anca-Couce ont réalisé des expériences DSC associées à une analyse in-situ des volatiles par fluorescence induite par laser [95]. Les résultats montrent que la présence de HAP dans la particule est corrélée avec l'apparition transitoire de réactions exothermiques. Aujourd'hui, un consensus large tend à valider ces mécanismes et leur influence sur la thermochimie au cours de la pyrolyse [92–94] et de la torréfaction [13]. La nature morphologique des particules (taille, densité et porosité) influence le temps de contact des gaz dans la matrice solide et donc la part de réactions secondaires [92]. Ces propriétés du solide affectent donc la thermochimie des réactions en jeu.

Le niveau d'exothermicité serait donc lié à la présence de réactions secondaires et donc également au rendement en solide ( $Y_{char}$ ). Les mesures de Rath et al. reportées sur la Figure 15 en témoignent. Ils en déduisent donc une loi décrivant la chaleur de pyrolyse exprimée comme une superposition linéaire d'une réaction exothermique formant du charbon et d'une réaction endothermique de formation des volatiles pondérée par la fraction massique de char.

$$\Delta H = \Delta H_{exo} Y_{char} + \Delta H_{endo} (1 - Y_{char}) \quad (5)$$

où  $\Delta H_{exo}$  et  $\Delta H_{endo}$  sont des enthalpies exothermiques et endothermiques apparentes associées aux deux réactions compétitives.

Plus récemment, Corbetta et al. ont enrichi le modèle de Ranzi en définissant des chaleurs de réaction associées aux réactions de décomposition des macro-composants [81]. Anca-Couce a ajouté à ce schéma des paramètres définissant la part de réactions secondaires propre à chaque macro-composant ( $x_{CELL}$ ,  $x_{HEM}$ ,  $x_{LIG}$ ,  $x_{Gaz-piégé}$ ) [96]. Les enthalpies de réaction sont calculées à partir de l'estimation des enthalpies de formation du solide par la corrélation de Gaur (PCI) [97] et du gaz à partir des tables thermodynamiques. Ce modèle est validé avec les mesures DSC de Rath et al. sur l'épicéa avec et sans couvercle. L'intégration de réactions secondaires par Anca-Couce permet de prévoir de manière plus satisfaisante le pic endothermique lié à la dégradation de la cellulose entre 350 et 400 °C et du pic exothermique lié la dégradation de la lignine vers 400 °C par rapport à Corbetta (Figure 15). Toutefois, il faut noter que sur la gamme de température de torréfaction, le modèle est moins performant, particulièrement sur les essais sans couvercle avec peu de réactions secondaires.



Paramètres de RAC :

$x_{CELL}$	0,1	0,025
$x_{HEM}$	0,2	0,05
$x_{LIG}$	0,3	0,075
$x_{Gaz-piégé}$	0,4	0,1

Figure 15 : Mesures expérimentales en ATG-DSC réalisées sur de l'épicéa jusqu'à 500 °C à 10 °C/min [60] comparées aux résultats de la modélisation de Anca-Couce [96] et de Corbetta et al. [81]. Les figures sont tirées de [96]

A ce jour, la détermination des taux de réactions secondaires  $x_i$  est purement empirique. Une perspective intéressante serait de lier ces paramètres  $x_i$  aux propriétés morphologiques de la particule afin de quantifier l'influence des caractéristiques de la ressource sur son comportement thermique et les rendements de pyrolyse.

La présence d'oxygène résiduel dans l'atmosphère accentue probablement l'exothermicité des réactions et la vitesse de dégradation de la ressource en ATG [98]. En comparant les études de Rousset et Wang [99,98], l'impact de l'atmosphère riche en oxygène sur la dévolatilisation semble moins marqué sur des particules de plus grandes dimensions en raison probablement d'une limitation du transfert de l'oxygène à l'intérieur de la particule. En effet, en faisant varier la vitesse superficielle de l'air autour d'une particule, Chen et al. observent une augmentation de la perte de masse alors qu'ils n'observent aucune variation du rendement solide si ils augmentent la vitesse d'un gaz inerte ( $N_2$ ). Ils concluent que les réactions d'oxydation ont donc principalement lieu à la surface des particules justifiant ainsi un transfert de masse limité de l'agent oxydant à l'intérieur de celles-ci [100].

### 3.3.5 La cinétique de dégradation des composés extractibles

Les extractibles de la biomasse sont composés de milliers de molécules différentes. Comme évoqué dans le contexte, ils présentent des compositions et des fonctions biologiques diverses. Leur dégradation thermique est peu étudiée dans la littérature car ils sont présents en faible quantité dans de nombreuses ressources. Ils peuvent toutefois atteindre 10 % en masse dans les grignons d'olives ou 15 % dans le pin par exemple [30].

Aucun consensus clair ne se dégage pour décrire la dévolatilisation de ces espèces. Selon González Martínez et al., la plupart de ces composés se volatilisent à faible température ( $< 200$  °C) [57]. Au contraire, à l'aide de mesures en ATG, Wang et al. semblent observer que la décomposition des extractibles du pin et du frêne a lieu entre 250 et 400 °C [101] et Mészáros conclue que les extractibles de l'acacia sont décomposés en deux étapes entre 130 et 250 °C puis entre 250 et 550 °C [102]. Ces résultats pluriels peuvent se justifier par le fait que la nature des extractibles dépend fortement des espèces et des conditions de prélèvement de la biomasse (géographie, saison). Ces espèces vont donc se dégrader à des températures différentes.

A notre connaissance, seule l'étude de Debiagi et al. propose un modèle cinétique de dégradation des extractibles au cours de la pyrolyse en classant ces composés en deux grandes familles [30] (Tableau 4) :

- Majoritairement présents dans les résineux, les composés extractibles hydrophobes sont constitués d'oléorésines (ensemble d'alcools, d'acides gras, d'aldéhydes aromatiques, d'esters et de terpènes). Les triglycérides (TGL :  $C_{57}H_{100}O_7$ ), une espèce hydrophobe commune contenue dans une grande variété de biomasse est définie par Debiagi pour représenter cette famille. La cinétique de dégradation du TGL repose principalement sur des travaux expérimentaux en ATG sur des huiles de soja et de maïs.
- Les composés extractibles hydrophiles sont constitués de composés phénoliques et de tannins. Cette famille est représentée par un polymère de gallocatechin (TANN :  $C_{15}H_{12}O_7$ ). Le schéma cinétique de décomposition des composés hydrophiles (TANN) est validé sur des tannins de ressources diverses (industrie vinicole, sumacs, pin et mimosa).

### 3.4 Passage à l'échelle : La torréfaction en four pilote

#### 3.4.1 Les dispositifs expérimentaux continus utilisés en torréfaction

Le nombre de travaux scientifiques portant sur l'étude à l'échelle pilote de réacteurs pour la torréfaction est faible. Notre analyse bibliométrique s'intéresse aux procédés continus traitant plus de 1 kg/h de ressource. Le four tournant est la technologie la plus documentée dans la littérature. Nous décomptons 7 études utilisant un four tournant [6,103–108], 4 études utilisant un réacteur à vis [109–112], 4 études utilisant des fours à soles multiples [113–116] et 1 étude utilisant un lit mobile [117].

La plupart de ces travaux intègre une caractérisation approfondie du solide produit à travers des méthodes diverses. Des analyses élémentaires permettent de caractériser la qualité du produit pour l'utiliser en tant que combustible [6,103,104]. Des analyses plus poussées caractérisant la reprise d'humidité sont réalisées [6,107]. Des tests de broyabilité viennent évaluer le gain énergétique espéré sur cette étape de traitement si elle réalisée sur une ressource torréfiée [109–111].

Parmi les 16 études pilotes recensées, seulement 4 d'entre-elles mettent en place un dispositif de quantification et d'analyse des gaz de torréfaction [104,106,109,115]. En sortie du réacteur à vis, Nachenius et al. disposent de plusieurs condenseurs en série et d'un filtre à charbon actif. Une fois nettoyés, les gaz permanents sont analysés par chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ GC) [109]. Barbanera et al. analysent également la fraction condensable par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) [104]. L'analyse des gaz doit être réalisée en ligne sur des temps suffisamment longs en régime permanent. La condensation des goudrons au niveau des points froids, la gestion de la pression de la ligne de prélèvement, le piégeage et le nettoyage des gaz avant analyse en  $\mu$ GC constituent des enjeux technologiques pour garantir des mesures fiables et reproductibles, particulièrement en four pilote. La valorisation économique des gaz en tant que combustible ou produit chimique constitue un réel enjeu pour le développement de la torréfaction [37,39]. Ce nombre trop faible d'études à l'échelle pilote limite les opportunités d'intégration énergétique de ce procédé.

Seules les deux études précédemment citées réalisent un bilan massique complet de leur installation [104,109]. Dans les deux cas, le bilan massique boucle entre 95 % et 105 %, principalement en raison de la bonne précision dans la détermination du débit de solide torréfié qui représente la plus grande fraction des produits.

La Figure 16 synthétise l'évolution du rendement massique  $y_m$  et énergétique  $y_e$  mesuré dans plusieurs fours pilotes continus en fonction d'un indicateur SF, traduisant la sévérité de la torréfaction. L'indice SF est estimé à partir du temps de séjour du solide  $t_s$  et de la température de traitement  $T_{torr}$  (équation 6) [118]. Le rendement massique traduit la perte de masse de la ressource au cours de sa torréfaction. Il est défini par le ratio du débit sec de biomasse torréfiée ( $\dot{m}_{torrs}$ ) sur le débit de biomasse sèche injectée ( $\dot{m}_{bs}$ ) en régime permanent. Le rendement énergétique de la conversion thermique  $y_e$  est défini comme le ratio entre le contenu énergétique de la biomasse torréfiée sur le contenu initial de la biomasse sèche (équation 7).

$$SF = \log(t_s * \exp\left(\frac{T_{torr} - T_{ref}}{14,75}\right)) \quad (6)$$

$$y_m = \frac{\dot{m}_{torrs}}{\dot{m}_{bs}} \text{ et } y_e = \frac{y_m * PCI_{torr}}{PCI_{bs}} \quad (7)$$

Avec  $PCI_{torr}$  le pouvoir calorifique inférieur du solide torréfié sur base sèche,  $PCI_{bs}$  le pouvoir calorifique de la biomasse sèche et  $T_{ref}$ , une température de référence (= 100 °C).

Comme attendu, les rendements massique et énergétique diminuent globalement lorsque la sévérité de la torréfaction augmente. Pour un même niveau de traitement, ces rendements sont très variables selon la technologie utilisée mais aussi selon la taille du dispositif ou le type de biomasse traité. Ces observations mettent en évidence la nécessité de proposer une modélisation distincte des différents types de réacteurs intégrant leurs spécificités. Le chapitre suivant s'attache à décrire les différentes approches de modélisation employées dans la littérature.

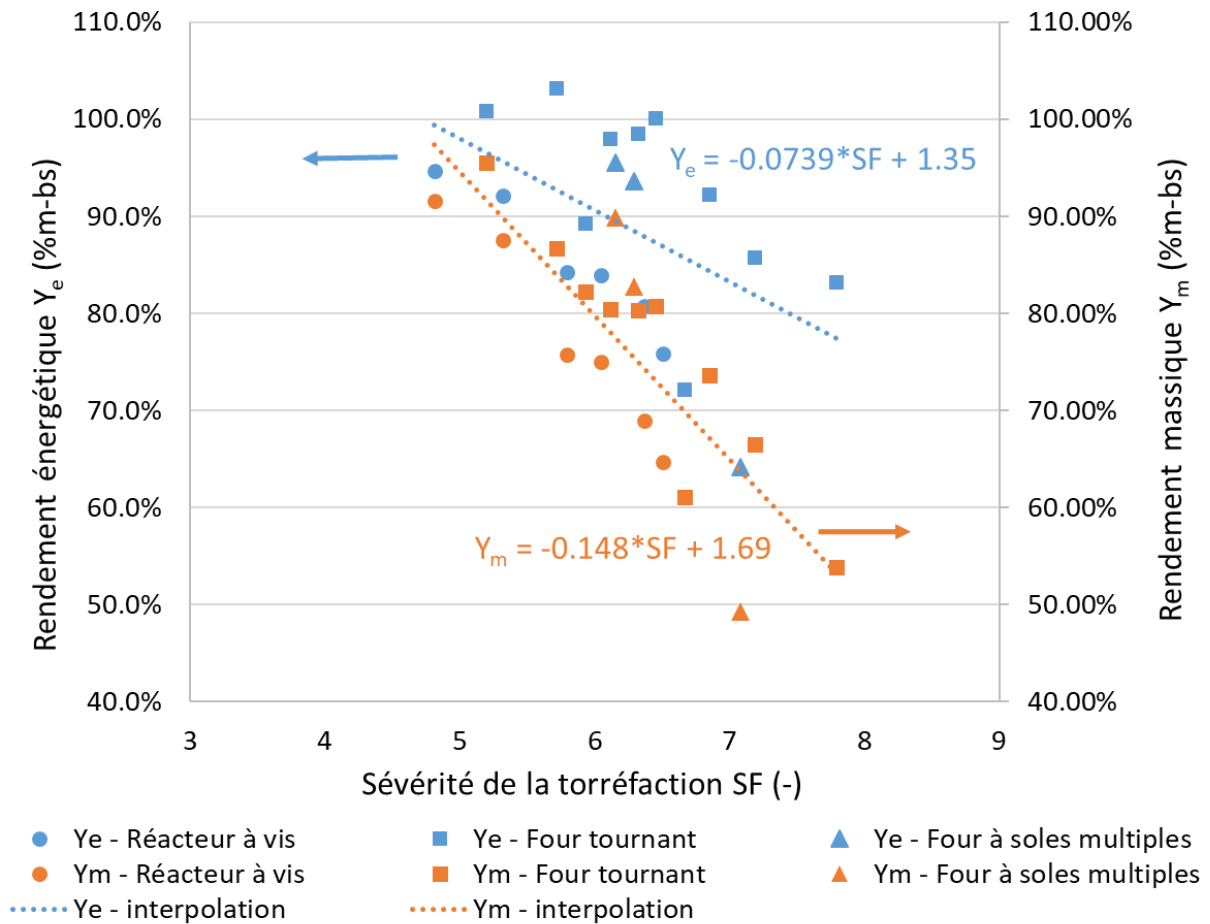


Figure 16 : Rendement massique et énergétique en fonction de la sévérité de la torréfaction dans des fours tournant [103,104], un four à soles multiples [114,115] et un réacteur à vis [110]

### 3.4.2 Modélisation de réacteurs pilotes continus pour la pyrolyse lente et la torréfaction

En parallèle de ces études expérimentales, un modèle du réacteur est rarement proposé. Ainsi, même en intégrant des études portant sur la pyrolyse lente ( $T < 600$  °C), seuls les réacteurs à four tournant [66,119–121], le four à vis [65,112] et à lit mobile [117] ont fait l'objet d'une modélisation intégrant une validation expérimentale en four pilote. Différentes approches sont alors adoptées.

Dans un four à vis, à partir de mesures de température réalisées sur la longueur du réacteur et de la vitesse des particules entraînées par la vis, Shang et al. en déduisent le profil thermique de la biomasse en fonction du temps [112]. Un modèle à deux réactions successives décrit l'évolution de la dégradation des particules de pin à partir du profil de température estimé. Ainsi, le transfert thermique des parois de la vis vers la biomasse n'est pas estimé. Cette **approche « 0D »** repose donc uniquement sur un modèle cinétique validé à plus petite échelle. En effet, dans cette étude, les paramètres cinétiques sont estimés à partir de mesures thermogravimétriques. Leur efficacité à prévoir la cinétique dans un réacteur à vis pilote traitant 6 kg/h de particules centimétriques est donc questionnable.

La plupart des travaux proposent une **modélisation unidimensionnelle** sur la longueur du four de torréfaction [66,119–121]. La phase solide est considérée comme homogène. Les équations de conservation de la masse et de l'énergie sont toujours développées. Parfois, le gaz constitue un système modélisé à part entière où prennent place des réactions homogènes [117]. Toutefois, le plus souvent, ces réactions sont négligées étant donné les faibles températures en jeu [93]. Également, les schémas cinétiques intégrés aux modèles réacteurs rendent souvent uniquement compte de la dégradation du solide et pas de la composition des produits gazeux et du solide. Un schéma global à une étape [121] ou à deux étapes [66] est le plus souvent utilisé.

Pour aller plus loin, en faisant appel à la **dynamique des fluides numérique** (CFD), Shi et al. proposent une approche eulérienne détaillée en **trois dimensions** pour modéliser un réacteur à vis. La cinétique chimique implémentée est reprise du travail de Ranzi et décrit la dégradation des trois macro-composants de la biomasse [80]. Ainsi, ce travail combine une modélisation fine des transferts thermiques et massiques en jeu à une cinétique détaillée permettant d'estimer la composition du gaz et du solide.

En batch seulement, sur des lits fixes, des travaux proposent une modélisation multi-échelle. La CFD est utilisée pour décrire le transport de masse, de quantité de mouvement et d'énergie d'une phase gaz [122]. Le solide est constitué d'un ensemble de particules indépendantes les unes des autres. La méthode par éléments discrets (DEM) est alors utilisée et chaque particule est suivie avec une approche lagrangienne. Un modèle pour chaque particule est résolu simultanément en équilibre avec le fluide. Ces modèles sont particulièrement adaptés pour des particules thermiquement épaisses au sein desquelles le gradient de température ne peut pas être négligé [93]. Le principal inconvénient de cette approche est le temps de calcul élevé nécessaire pour aboutir à la convergence d'une solution numérique.

De ce constat, les modèles intégrant la notion de « **particules représentatives** » se sont développés pour réduire les temps de calcul tout en conservant une approche multi-échelle et décrire au plus près les phénomènes physico-chimiques en jeu. Dans chaque élément fini d'un réacteur, un modèle à l'échelle de la particule est résolu et toutes les particules contenues dans cet élément suivent la même dégradation que la particule représentative. Cette nouvelle approche a été testée par Anca-Couce et al. [123] pour décrire les résultats expérimentaux de Schröder en lit fixe [124]. L'auteur met en évidence l'importance d'intégrer la modélisation des gradients intra-particulaires pour décrire la pyrolyse dans un lit fixe. En effet, le temps de conversion d'une particule de 2,5 cm est 30 % plus long que celui d'une particule de 1,25 cm.

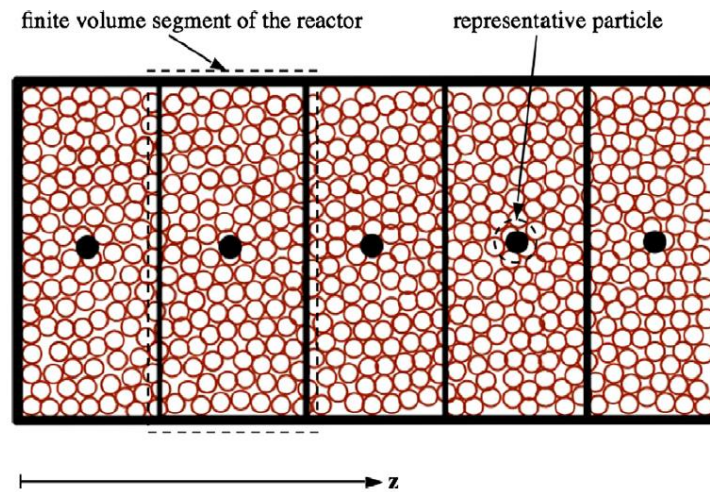


Figure 17 : Vue schématique et conceptuelle de la notion de « particules représentatives » dans un lit de particules. Tiré de [123]



### 3.5 Le four à soles multiples

#### 3.5.1 La torréfaction dans un four à soles multiples

Peu d'études portant sur la torréfaction de ressources lignocellulosiques dans un four à soles multiples ont été réalisées. A notre connaissance, seul un réacteur semi-industriel utilisé par notre équipe de recherche a été utilisé à cette fin.

Demey et al. ont étudié la pyrolyse de résidus agricoles (coques d'amandes, noyaux d'olives, paille de blé et coquilles de tournesol) et de peuplier dans ce réacteur à des températures comprises entre 250 et 350 °C [113,114,116]. Leurs travaux se sont principalement concentrés sur l'étude des propriétés du solide torréfié pour des applications spécifiques telles que son utilisation en tant qu'adsorbant pour le captage de métaux et comme agent réducteur pour l'industrie métallurgique. Egalement, une étude récente a validé la faisabilité d'utiliser des noyaux d'olives torréfiés à 350 °C dans un MHF à la place d'antracite pour la carboréduction de déchets contenant du plomb et du zinc [125].

Les besoins énergétiques pour produire des poudres torréfiées ( $d_p < 1 \text{ mm}$ ) à partir de plaquettes de résineux avec un MHF ont été estimés par Thevenon et al. [115,126]. Même si la torréfaction réduit considérablement l'énergie de broyage, l'énergie nécessaire pour produire une poudre torréfiée à l'aide d'un MHF est supérieure à l'énergie consommée par une chaîne de traitement incluant un broyeur vibrant (Figure 18). Afin de diminuer le coût énergétique du traitement par torréfaction et de le rendre compétitif par rapport à d'autres types de procédés pour la production de poudres, l'auteur recommande de valoriser l'énergie résiduelle contenue dans les gaz de torréfaction.

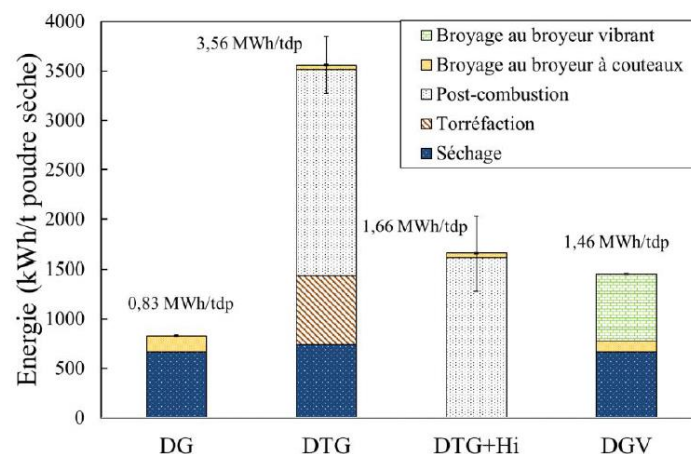


Figure 18 : Coût énergétique de production d'une tonne de poudre sèche pour chacune des chaînes de préparation considérées. DG : Séchage + Broyage au broyeur à couteaux ; DTG : Séchage + Torréfaction + Broyage au broyeur à couteaux ; DTG+Hi : Séchage + Torréfaction + Broyage au broyeur à couteaux avec intégration énergétique ; DGV : Séchage + Broyage au broyeur à couteaux + Broyage au broyeur vibrant. Figure tirée de [126].

Ces travaux ne portent pas réellement sur l'étude des spécificités de la technologie MHF pour la torréfaction mais plutôt sur les caractéristiques des produits pour des applications diverses. Notre travail ambitionne d'apporter un éclairage complémentaire à ces travaux passés en proposant de discuter :

- des enjeux opératoires propres à cette technologie ;
- de l'influence des paramètres opératoires et des propriétés du solide sur les rendements de torréfaction.

### 3.5.2 Le transport du lit de particules

Dans un four à soles multiples, le système de rablage doit assurer deux fonctions principales : le transfert de la matière de sole en sole et le brassage du lit afin d'homogénéiser sa température et donc l'intensité de son traitement. La performance du système de rablage joue un rôle déterminant sur l'homogénéité et la qualité du produit final, tout particulièrement dans une application comme la torréfaction de biomasse.

Afin de réguler le temps de séjour des particules, l'ensemble des MHF possède un régulateur de vitesse sur le moteur entraînant l'axe du four. La vitesse de rotation de l'axe peut varier entre 1 et 4 tr/min dans certaines installations. Egalement, une attention particulière doit être accordée à l'espacement radial entre les dents du four en fonction de la granulométrie de la ressource traitée. Cet espacement doit être suffisamment faible afin de garantir un rablage efficace mais suffisamment important pour éviter des phénomènes d'accumulation de la biomasse dans le four (encore appelé « bulldozing »).

#### 3.5.2.1 La distribution de temps de séjour dans un réacteur

La distribution de temps de séjour (DTS) est un outil qui permet de caractériser la dynamique des particules dans un réacteur et d'évaluer l'écart aux écoulements idéaux (réacteur piston ou réacteur parfaitement agité).

L'introduction du traceur peut se faire suivant une injection de type impulsion ou échelon. Le traceur doit avoir les mêmes propriétés que le solide tracé et ne doit pas perturber l'écoulement. En sortie du réacteur, la concentration  $C(t)$  en traceur est mesurée au cours du temps [127]. La fonction de distribution de temps de séjour  $E(t)$  peut alors être calculée suivant l'équation 8 :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (8)$$

Le temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$  est alors fonction de la distribution de temps de séjour (équation 9) :

$$\bar{t}_s = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (9)$$

Afin de tirer des tendances globales sur l'hydrodynamique d'un réacteur, il est parfois judicieux d'adimensionnaliser la fonction de distribution de temps de séjour  $E_{ad}(t)$  et de la tracer en fonction d'un temps adimensionnel  $t_{ad}$  (équation 10 et 11) :

$$E_{ad}(t) = \bar{t}_s E(t) \quad (10)$$

$$t_{ad} = \frac{t}{\bar{t}_s} \quad (11)$$

Enfin, la fonction de Danckwerts  $F(t)$  est définie par l'intégrale de  $E(t)$  entre  $t = 0$  et l'instant  $t$  [61]. Physiquement, c'est la fonction qui, à un temps donné  $t_s$ , associe la fraction de traceur  $F(t_s)$  ayant traversé le réacteur jusqu'à cet instant.

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (12)$$

### 3.5.2.2 Les mesures existantes de distribution de temps de séjour dans un MHF

Différents systèmes de mesure ont été mis en place pour estimer le temps de séjour des particules dans un MHF. Dans un four à 8 soles, Thomas et al. utilisent des traceurs minéraux (du talc  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  et du dioxyde de titane  $TiO_2$ ) pour estimer le temps de séjour de la poudre de kaolinite [52]. L'échantillonnage en sortie du réacteur est réalisé sur un pas de temps régulier et la composition chimique de la poudre est analysée par spectrométrie de fluorescence des rayons X. Les auteurs insistent sur l'importance d'utiliser un traceur similaire à la ressource traitée en termes de granulométrie, de densité apparente et de propriétés d'écoulement déterminées par rhéométrie (énergie de fluidité de base, index de stabilité et de débit). Dans ce cas de figure, le talc est un meilleur traceur car sa densité et son énergie de fluidité de base sont plus proches des caractéristiques de la kaolinite que le dioxyde de titane.

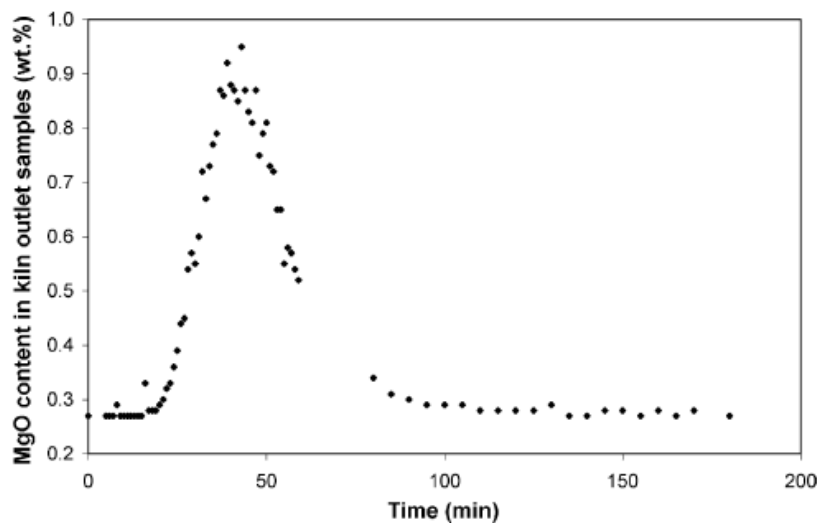


Figure 19 : Fraction massique d'oxyde de magnésium MgO contenu dans les échantillons de kaolin calciné en sortie d'un réacteur à soles multiples [52]

En suivant l'évolution de la concentration de traceur en sortie du réacteur (Figure 19), nous observons que le temps de séjour des particules de la poudre de kaolinite est compris entre 20 min et 80 min. Le temps de séjour moyen est de 42 min. Ce réacteur MHF est très éloigné d'un réacteur piston dans lequel toutes les particules se déplaceraient à la même vitesse. En mélangeant le lit, le rablage va induire une dispersion aléatoire des particules. Pour obtenir un solide torréfié homogène en composition, la dispersion des temps de séjour des particules doit être la plus faible possible.

Plus récemment, la distribution de temps de séjour d'une poudre de kaolinite a été estimée à froid par Eskelinen et al. dans une maquette à l'échelle 1:12 du four industriel de Thomas et al. [11]. Des graines de sésame et de coriandre sont cette fois utilisées comme traceur car elles possèdent une densité proche de celle de la kaolinite. Dans les échantillons collectés, les graines sont séparées de la poudre par tamisage. Dans les mêmes conditions, avec une vitesse d'arbre de 3 tr/min, le temps de séjour mesuré dans la maquette d'Eskelinen est de 23 min contre 42 min dans l'unité industrielle. La DTS de la maquette est moins dispersée que celle du dispositif industriel avec un temps de séjour d'une grande proportion de traceurs compris entre 17 et 32 min. L'extrapolation de résultats DTS d'une maquette vers un réacteur industriel n'est donc pas concluante.

### 3.5.2.3 Un modèle usuel : le modèle à dispersion axiale

Après avoir obtenu par la méthode des traceurs une DTS expérimentale, il peut être judicieux de rendre compte de l'allure observée au moyen d'un modèle de transport simple. Dans la littérature, il est courant de quantifier la dispersion des particules dans un four en comparant les données expérimentales de temps de séjour avec un modèle à dispersion axiale [128] sur une dimension ( $\vec{z}$ ). Ce modèle est basé sur la superposition d'un écoulement convectif de vitesse  $u$  et d'une dispersion aléatoire obéissant à la loi de Fick (coefficient de diffusion  $D_{ax}$  dans l'équation 13) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = u \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (13)$$

Avec  $C$ , la concentration de traceur et  $z$ , l'axe du four.

Cette équation admet une solution analytique et la distribution de temps de séjour du traceur traversant le réacteur est fonction du nombre de Péclet  $Pe$  (équation 14) :

$$E(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \cdot t \cdot \bar{t}_s}} \exp\left(-\frac{Pe \cdot (\bar{t}_s - t)^2}{4 \cdot t \cdot \bar{t}_s}\right) \text{ avec } Pe = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (14)$$

où  $L$  est la longueur du réacteur. Le nombre de Péclet est le rapport des effets de convection sur les effets de dispersion. Si le Péclet d'un réacteur est élevé alors celui-ci aura un comportement proche d'un réacteur piston.

### 3.5.2.4 Les tentatives de modélisation du rablage

Meisingset et Balchen ont développé un modèle mathématique décrivant le fonctionnement d'une sole pour la calcination du coke de pétrole [129]. Le coke est entraîné par les bras de rablage et suit une trajectoire en spirale concentrique (Figure 20). Au cours de ce déplacement, les particules sont mélangées et l'intensité de ce mélange est décrite par un coefficient  $K$ .

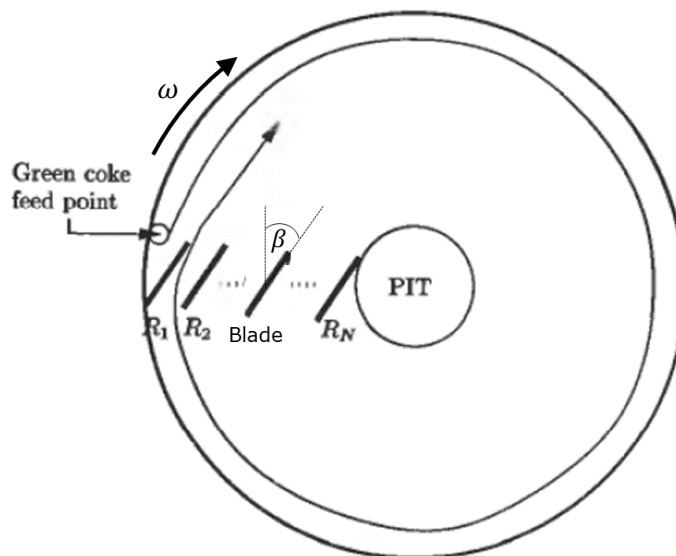


Figure 20 : Schéma de la trajectoire des particules de coke circulant dans une sole de MHF à une vitesse angulaire  $\omega$ . Adapté de [129]

Eskelinen et al. ont approfondi le travail de Meisingset à Balchen dans le cadre d'une étude plus récente [11] dans une maquette à 8 soles présentée dans le chapitre 1.3.5.2.2. Le lit de kaolinite est divisé en plusieurs volumes annulaires correspondant aux sillons de solide situé entre deux dents successives d'un même bras. La fraction de biomasse transférée d'un sillon  $i$  vers un sillon  $j$  ( $D_{ij}$ ) compose une matrice  $D$ . Une rotation des bras de rablage distribue la masse d'un sillon uniquement vers ses sillons voisins. Sur une sole, après un pas de temps (c'est à dire une rotation de l'arbre), la masse des sillons  $m(t + \Delta t)$  est donnée par la relation matricielle suivante :

$$m(t + \Delta t) = D [m(t) - R_t] + m_f(t) \quad (15)$$

Avec  $m(t)$  la masse des sillons à l'instant précédent,  $R_t$  la perte de masse due à la dévolatilisation de la kaolinite et  $m_f(t)$  la masse entrante dans la sole.

Toutes les dents d'une même sole transportent, en proportion, les mêmes fractions de solide vers le sillon suivant (fraction  $a$ ) et le sillon précédent (fraction  $b$ ). Les éléments de la matrice  $D$  sont non nuls sur ses 3 diagonales centrales (équation 16). Cette approche intègre donc le caractère non idéal du rablage provoquant des effets de retour en arrière du solide au cours de son trajet dans le réacteur. Les paramètres  $a$  et  $b$  de chacune des soles sont ajustés à des mesures de distribution de temps de séjour expérimentales réalisées dans la maquette.

$$D = \begin{vmatrix} 1-a & a & 0 & 0 & 0 \\ b & 1-a-b & a & 0 & 0 \\ 0 & b & 1-a-b & a & 0 \\ 0 & 0 & b & 1-a-b & a \\ 0 & 0 & 0 & b & 1-b \end{vmatrix} \quad (16)$$

### 3.5.3 La modélisation thermique du four à soles multiples

En complément de la description du rablage d'un lit de coke, Meisingset et al. proposent une modélisation thermique d'une sole de MHF alimentée par du gaz naturel [129]. Les flux de chaleur échangés par les 3 sous-systèmes constituant le four (lit de coke, la phase gazeuse et les parois) intègrent les trois modes de transfert de la chaleur (la conduction, la convection et le rayonnement). La chaleur produite par la combustion du gaz naturel permet de chauffer le lit de coke. La conduction thermique interne dans le lit de coke et dans les parois ainsi que le transfert de chaleur entre les bras de rablage refroidis et le solide est pris en compte. Etant donné la faible hauteur de la sole en comparaison avec son diamètre, les parois du four sont représentées par deux plateaux parallèles infinis représentant le sol et le plafond de la sole. Egalement, les pertes thermiques des parois vers l'extérieur par radiation et convection sont intégrées au modèle. La méthode des différences finies est employée pour résoudre les équations différentielles de conservation de la masse et de l'énergie. La température du lit atteint une température élevée de 1400 °C en surface, loin des températures visées en torréfaction. Un gradient thermique significatif est calculé dans le lit mais se réduit progressivement en raison du mélange assuré par le rablage. En conclusion, ce travail semble proposer une description détaillée des transferts thermiques, du transport du gaz et du solide ainsi que de la cinétique des réactions de calcination. A notre connaissance, ce modèle n'a pas fait l'objet d'une validation expérimentale.

Dans le travail d'Eskelinen [11,130], le MHF est divisé en six parties : un lit solide et homogène, la phase gazeuse, les parois, l'axe central, les bras de rablage et l'air de refroidissement passant dans l'axe. Le lit contient du kaolin, de l'eau, et plusieurs produits (la métakaolin, le spinelle et la mullite) tandis que la phase gazeuse (décrite par la loi des gaz parfaits) contient du méthane, de l'oxygène, de l'azote, de l'eau et du dioxyde de carbone. Comme décrit précédemment, chaque sole est divisée en plusieurs volumes annulaires de gaz et de solide selon la configuration des bras de rablage du four. Ces volumes sont supposés homogènes en composition et en température. Les différents flux de chaleur échangés dans une sole sont explicités sur la Figure 21. La conduction thermique à l'intérieur du lit solide est négligée en raison du mélange fréquent par les dents de rablage. La chaleur nécessaire à la calcination est fournie par des brûleurs méthane situés dans deux soles. La modélisation thermique de la flamme étant très complexe, les auteurs ont fait le choix d'estimer empiriquement certains paramètres décrivant ces transferts de chaleur (distribution de l'énergie de combustion, facteur de forme, débit d'air entrant par des fuites) pour réduire l'erreur entre le modèle et les mesures industrielles réalisées en régime permanent. La cinétique chimique et les équations de conservation de la masse et de la chaleur des six sous-systèmes sont successivement résolues à chaque pas de temps. Le modèle décrit de manière satisfaisante l'évolution de la température du gaz en régime transitoire après changement du débit d'alimentation en kaolin. Ce travail constitue une approche intéressante à exploiter dans le cadre de nos travaux. Toutefois, nous notons la difficulté des auteurs à modéliser les échanges thermiques entre les brûleurs et les éléments du four. L'approche empirique utilisée pour répondre à cette problématique n'est pas cohérente avec le travail de modélisation physico-chimique complet réalisé par ailleurs pour décrire les autres phénomènes. Dans le but de proposer un modèle purement physique, la définition de conditions limites plus adaptées semble être envisageable. L'inertie thermique des parois d'un MHF est importante. La température des réfractaires formant les parois est donc relativement constante en régime permanent. Une condition aux limites de Dirichlet sur la température au niveau des parois intérieures pourrait être judicieuse comme le proposent certains auteurs [65,121].

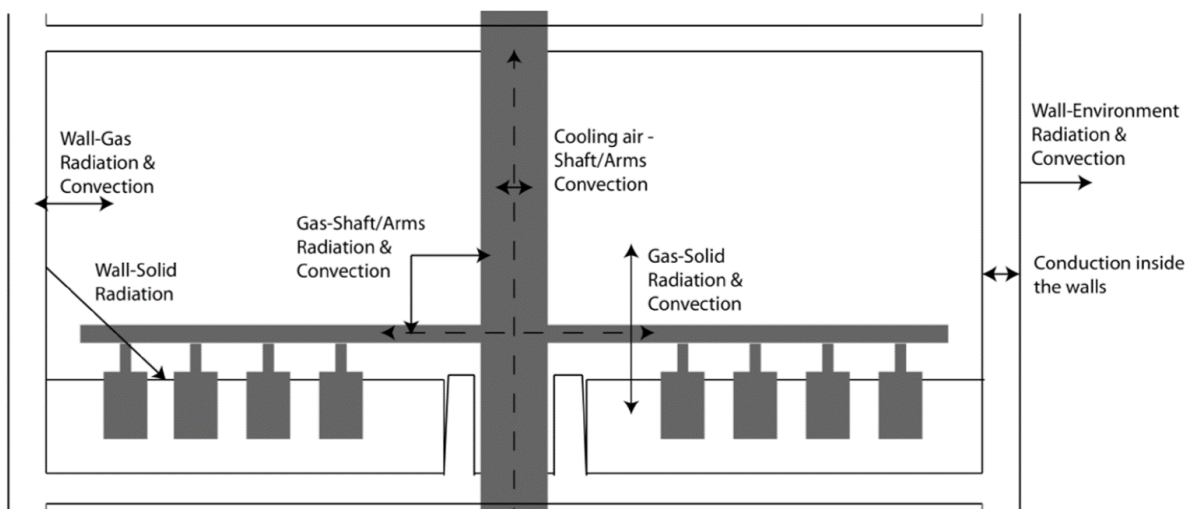


Figure 21 : Flux thermiques échangés sur une sole d'un four à soles multiples [11]

#### 4 Conclusion et approche méthodologique envisagée

La communauté scientifique s'est beaucoup investie pour comprendre les mécanismes de dégradation de la biomasse à petite échelle. Le développement progressif de modèles cinétiques validés expérimentalement et intégrant une description physico-chimique de plus en plus fine de la dégradation des macro-composants constitue une avancée majeure dans la compréhension des phénomènes au cours de la torréfaction. Cependant, aujourd'hui, l'intégration de modèles additifs macromoléculaires dans des modèles pilotes est encore très limitée. Ce travail manquant empêche le monde industriel de profiter des avancées académiques sur ce sujet. Parmi la pluralité des approches proposées, le modèle de Ranzi Anca-Couce semble adapté pour répondre aux objectifs visés par notre étude (cf. Chapitre 1.3.3.3) [13].

Malgré le développement actuel de nombreux projets industriels, peu de données expérimentales sont disponibles sur la conduite de procédés continus de torréfaction. Notre revue bibliographique a mis en évidence un faible nombre d'études qui se limitent pour la plupart à l'analyse du solide. La modélisation adossée à ces travaux expérimentaux présente des approches phénoménologiques plus ou moins complexes. La plupart des études proposent une modélisation unidimensionnelle sur la longueur du four en considérant le lit de biomasse comme un milieu continu. L'utilisation de la méthode des éléments finis permet de discrétiser spatialement et temporellement le problème et ainsi d'estimer localement les transferts de masse et d'énergie. La méthode par éléments discrets permet d'aller encore plus loin dans la description des interactions entre le milieu particulaire et la phase gaz. La complexification de ces approches les rend inapplicables pour décrire des réacteurs industriels contenant des millions de particules. De ce constat, des approches hybrides intégrant la notion de « particules représentatives » dans un volume défini ont été développées pour réduire les temps de calcul en conservant une approche à deux échelles (la particule et le lit) au plus près des phénomènes physico-chimiques en jeu. Au vu des caractéristiques du MHF et des travaux passés, nous envisageons une modélisation unidimensionnelle qui sera justifiée par la suite.

Malgré quelques études portant sur l'évaluation énergétique du MHF pour la production de poudre et sur certaines applications du solide torréfié, aucun travail scientifique ne discute de l'effet des paramètres opératoires sur les rendements de torréfaction et des enjeux liés à la conduite de ce type de four en particulier. De plus, contrairement à d'autres technologies comme le four tournant qui dispose d'une littérature assez riche décrivant le transport des particules dans des conditions diverses, peu d'études se sont attachées à décrire le déplacement du solide dans un MHF et aucune n'a porté sur le déplacement de la biomasse en particulier.

En plus de développer un modèle prédictif de torréfaction, deux objectifs complémentaires ont donc été identifiés sur la base de cet état de l'art :

- Etudier l'effet des paramètres opératoires sur le déplacement de la biomasse dans le MHF et proposer une modélisation rendant compte de ce transport ;
- Etudier l'influence des conditions opératoires et des caractéristiques de la biomasse sur les produits de la torréfaction dans un MHF et identifier les enjeux liés à la conduite d'un tel procédé.

Pour mener à bien ce travail, nous l'avons décomposé en trois étapes (Figure 22) :

- Dans un premier temps, une étude cinétique vise à valider un schéma de dégradation sur les biomasses étudiées (chêne et noyaux d'olives). Après une caractérisation physico-chimique des biomasses, nous comparerons le modèle cinétique de RAC à des mesures thermogravimétriques réalisées sur ces ressources (**chapitre 2**).
- Ensuite, nous chercherons à comprendre l'influence des paramètres opératoires sur le déplacement du lit de particules de biomasse dans un réacteur MHF semi-industriel. Plusieurs modèles de transport du solide basés sur des mesures de distribution de temps de séjour seront développés (**chapitre 3**).
- Un modèle thermique complet du MHF intégrant la cinétique chimique et le modèle de transport de la biomasse sera alors proposé (**chapitre 4**).

Enfin, les résultats d'une campagne expérimentale dans un MHF seront présentés et confrontés aux résultats du modèle. L'influence des principaux paramètres opératoires (température, caractéristiques de la ressource) sur les rendements et la composition des produits sera discutée (**chapitre 5**).

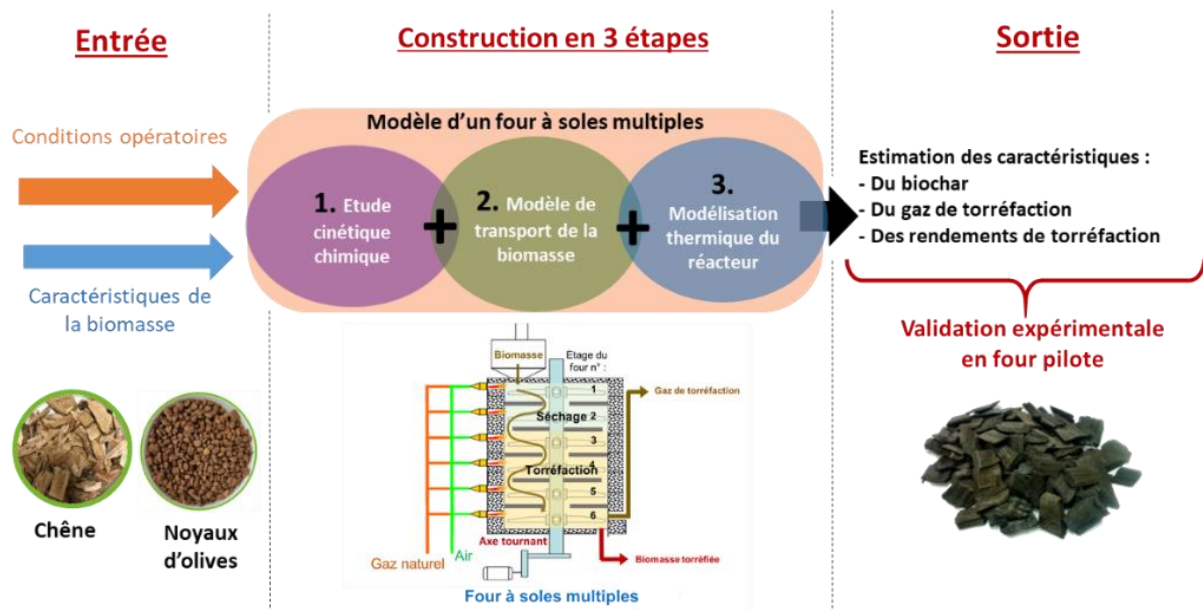


Figure 22 : Schéma présentant l'approche méthodologique envisagée





## **Chapitre 2 : Modélisation cinétique sur les biomasses étudiées et validation expérimentale**

---

## 1 Caractérisation physico-chimique des biomasses

Dans le cadre de ce travail, deux biomasses sont étudiées : le **chêne** qui est un feuillu largement documenté dans la littérature [72,83,131,132] et les **noyaux d'olives** [133,134], un déchet agricole disponible en grande quantité en Europe du sud (Figure 23). Deux lots de plaquettes de chêne du sud-ouest de la France ont été reçus séparément en 2019 et 2022 (notés respectivement C19 et C22). Les noyaux d'olives pré-broyés (NO) ont été fournis par Iberia Bioenergy S.L. (Grenade-Espagne) en 2020. Afin d'être analysées, les biomasses ont été broyées en dessous de 800  $\mu\text{m}$ . Les deux biomasses ont été sélectionnées pour leurs morphologies et leurs propriétés physiques différentes.



Figure 23 : Photos des noyaux d'olives (gauche) et des plaquettes de chêne brutes C22 (droite)

### 1.1 Analyses immédiate, élémentaire, granulométrique et calorimétrique

Les analyses immédiate, macromoléculaire, élémentaire, granulométrique et calorimétrique sont présentées dans le Tableau 5. Les méthodes standards pour chaque analyse sont spécifiées. Les copeaux de chêne appartiennent à la classe granulométrique normative P31 avec une fraction principale de particules ayant une taille inférieure à 31,5 mm. Les particules de noyaux d'olives sont plus petites, plus sèches et plus denses que les plaquettes de chêne. La densité des noyaux d'olives est environ 3 fois plus importante que celle des plaquettes de chêne. En raison d'une durée de stockage plus importante, le C19 est plus sec que le C22 avec une teneur en humidité respectivement égale à 12,6 et 27,4 %m. Hormis leur taux d'humidité, les deux lots de chêne ont des propriétés physico-chimiques similaires. Le pouvoir calorifique inférieur des noyaux d'olives est légèrement supérieur à celui des plaquettes de chêne en raison d'une teneur en carbone un peu plus élevée (taux de cendres équivalent). Il est égal à 18,2 MJ/kg-bs pour le chêne et à 19,2 MJ/kg-bs pour les noyaux d'olives. Ces mesures de PCI sont assez cohérentes avec les analyses reportées dans la base de données Phyllis [20]. Les taux de cendres du chêne et des noyaux d'olives sont faibles ( $\approx 1$  %m-bs). Une analyse des métaux dans les cendres a permis de mettre en évidence une teneur plus importante de potassium dans les noyaux d'olives que dans le chêne, susceptible d'avoir une influence sur la cinétique de la torréfaction [135]. Ces observations sont en accord avec la littérature qui estime que les biomasses agricoles ont, en général, une teneur plus importante en potassium que les biomasses forestières [136,137].

Tableau 5 : Analyses physico-chimiques sur les plaquettes de chêne et les noyaux d'olives

Paramètres	Noyaux d'olives	Chêne 2022 C22	Chêne 2019 C19	Unités <sup>d</sup>	Méthode d'analyse
Taux d'humidité (TH)	7,9 (0,0)	27,4 (0,9)	12,6 (0,1)	%m-bh	NF EN 1097-5
Taux de cendres (C)	0,9 (-)	0,9 (0,1)	1,2 (0,1)	%m-bs	NF EN ISO 18122
Carbone	50,5 (0,3)	49,5 (0,4)	48,8 (0,2)	%m-bs	NF EN ISO 16948
Hydrogène	7,0 (0,2)	6,7 (0,2)	6,1 (0,6)	%m-bs	NF EN ISO 16948
Oxygène	41,0 (-)	42,7 (-)	43,6 (-)	%m-bs	Par différence
Azote	0,5 (0,0)	0,2 (0,1)	0,3 (0,0)	%m-bs	NF EN ISO 16948
Composés extractibles (EXT)	3,6 (0,2)	11,5 (0,3)	10,1 (0,1)	%m-bs	Méthode interne
Hémicelluloses (HCE)	30,1 (0,5)	26,5 (0,2)	26,7 (0,6)	%m-bs	TAPPI T249 cm-85
contenant du :					
•Glucose	0,0 (0,0)	1,1 (0,0)	0,9 (0,0)	%m-bs	
•Xylose	19,7 (0,5)	15,9 (0,1)	15,8 (0,2)	%m-bs	
•Mannose	0,0 (0,0)	1,7 (0,0)	1,5 (0,0)	%m-bs	
•Galactose	1,0 (0,0)	1,3 (0,0)	1,4 (0,1)	%m-bs	
•Arabinose	1,2 (0,1)	0,5 (0,0)	0,7 (0,1)	%m-bs	
•Groupe acétyle	8,3 (0,1)	6,0 (0,1)	6,4 (0,8)	%m-bs	
Cellulose (CELL)	30,6 (0,5)	28,8 (0,1)	27,3 (0,1)	%m-bs	TAPPI T249 cm-85
Lignine (LIG)	30,7 (0,9)	24,6 (0,5)	26,8 (0,6)	%m-bs	TAPPI T222 om-83
Total (C + EXT + HCE + CELL + LIG)	95,9 (2,1)	92,3 (1,1)	92,2 (1,5)	%m-bs	-
Densité apparente	761 (9)	271 (3)	223 (4)	kg.m <sup>-3</sup>	Adapté de NF EN ISO 17828 <sup>a</sup>
Densité des particules	1528 (85)	626 (110)	498 (85)	kg.m <sup>-3</sup>	Méthode interne <sup>b</sup>
Porosité du lit	50 (3)	57 (11)	55 (10)	%m-bh	Calculé (équation 38)
Pouvoir calorifique inférieur PCI	19,2 (0,1)	18,2 (0,0)	18,2 (0,1)	MJ/kg-bs	NF EN ISO 18125
<u>Distribution granulométrique<sup>c</sup> :</u>					
0 < P ≤ 1 mm	0,0 (0,0)	0,4 (0,1)	0,1 (0,1)	%m-bh	NF EN ISO 17827-1/2
1 < P ≤ 3,15 mm	76,5 (5,0)	0,1 (0,0)	0,2 (0,0)	%m-bh	
3,15 < P ≤ 8 mm	23,5 (5,0)	2,4 (1,2)	11,7 (0,8)	%m-bh	
8 < P ≤ 16 mm	0,0 (0,0)	27,8 (3,1)	42,7 (0,2)	%m-bh	
16 < P ≤ 31,5 mm	0,0 (0,0)	67,1 (3,2)	43,3 (0,1)	%m-bh	
31,5 < P ≤ 45 mm	0,0 (0,0)	1,8 (0,9)	2,0 (0,4)	%m-bh	
45 < P ≤ 63 mm	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,1)	%m-bh	
<u>Analyse des métaux dans les cendres :</u>					
Aluminium (Al)	31 (-)	-	5 (-)	mg/kg-bs	NF EN ISO 16967
Calcium (Ca)	980 (-)	-	1387 (-)	mg/kg-bs	
Fer (Fe)	39 (-)	-	5 (-)	mg/kg-bs	
Magnésium (Mg)	129 (-)	-	125 (-)	mg/kg-bs	
Phosphore (P)	102 (-)	-	114 (-)	mg/kg-bs	
Potassium (K)	2352 (-)	-	1079 (-)	mg/kg-bs	
Sodium (Na)	22 (-)	-	4 (-)	mg/kg-bs	
Titane (Ti)	2 (-)	-	<0,3 (-)	mg/kg-bs	
Silicium (Si)	398 (-)	-	41 (-)	mg/kg-bs	

(x) = Ecart-type

<sup>a</sup> La densité apparente de la biomasse brute est estimée par pesée d'un volume connu de particules n'étant soumis à aucune contrainte mécanique.

<sup>b</sup> La densité des particules est estimée par pesée et mesure des longueurs caractéristiques d'un nombre représentatif de particules (30 mesures).

<sup>c</sup> P fait référence à la fraction de biomasse ayant une taille comprise entre les valeurs spécifiées dans le tableau.

<sup>d</sup> %m-bh est la fraction massique sur base humide ; %m-bs est la fraction massique sur base sèche.

## 1.2 Analyse macromoléculaire

Sur le chêne et les noyaux d'olives, la teneur en composés extractibles est mesurée sur base sèche en utilisant un extracteur ASE (Accelerated Solvent Extractor). Deux cycles sont réalisés à une pression de 1500 psi : le premier à l'eau (110 °C) et le deuxième à l'acétone (95 °C). Les teneurs en extractibles à l'eau et à l'acétone sont calculées par pesée après évaporation des solvants.

Les teneurs en lignine et en polysaccharides sont mesurées sur l'échantillon sans composés extractibles. La teneur en lignine est estimée par pesée du résidu (appelé lignine « Klason ») obtenu suite à une double hydrolyse à l'acide sulfurique dans les conditions décrites par la norme TAPPI T222 om-83. Une partie de la lignine se solubilise au cours de cette hydrolyse. La teneur en lignine résiduelle présente dans cette fraction soluble est estimée par spectrométrie UV-visible à partir des filtrats. La teneur en lignine donnée dans le Tableau 5 est la somme de ces deux fractions.

Les teneurs en cellulose et en hémicelluloses sont déterminées à partir de l'analyse des sucres obtenus par hydrolyse des polysaccharides et dosés en chromatographie ionique (norme TAPPI T249 cm-85). La teneur en groupes acétyles est mesurée en quantifiant par HPLC (Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance) la quantité d'acide acétique relarguée lors de la double hydrolyse. La teneur en cellulose est calculée à partir de la teneur en glucose en déduisant la fraction de ce sucre qui rentre également dans la composition des hémicelluloses. La teneur en hémicelluloses est calculée comme étant l'addition de la teneur en glucose contenue dans cette fraction, des autres sucres neutres (Xylose, Mannose, Galactose, Arabinose) et des groupes acétyles. Les mesures sont réalisées en duplicat sur chacune des biomasses. Le bilan matière total (cendres incluses) boucle à 92 % pour le chêne est à 96 % pour les noyaux d'olives.

La teneur en extractibles mesurée dans les **noyaux d'olives** (3,6 %m-bs) est significativement plus faible celle mesurée par Montané et al. (12,5 %m-bs) sur cette même ressource [138]. L'origine exacte des noyaux d'olives analysés et la méthode d'extraction employée différente de la nôtre (extraction à l'eau puis à l'éthanol/toluène) pourraient expliquer ces concentrations différentes. Toutefois, les teneurs élevées en hémicelluloses et cellulose mesurées dans notre étude sont comparables aux résultats de Montané. Un autre auteur mesure au contraire 53,3 %m-bs de cellulose dans cette ressource, une teneur bien supérieure aux estimations faites par Montané et cette étude [133]. Enfin, la fraction de lignine mesurée est 5 %m-bs supérieure à l'estimation de Montané. Le xylose est le polysaccharide principal des hémicelluloses des noyaux d'olives (Figure 24). C'est le cas pour toutes les biomasses sauf pour les résineux [57].

Le **chêne** est composé d'un peu plus de cellulose que de lignine et d'hémicelluloses. Ces résultats semblent cohérents avec les analyses sur plusieurs variétés de chêne répertoriées dans la base de données Phyllis [20]. Il faut noter que même au sein d'une même famille d'espèces comme le chêne, les compositions macromoléculaires peuvent varier significativement. Comme tout feuillu, le sucre majoritaire des hémicelluloses du chêne est le xylose.

Malgré leurs origines très différentes, les compositions macromoléculaires du chêne et des noyaux d'olives sont assez proches. Les polysaccharides composant leurs hémicelluloses sont de même nature (Figure 24). Le chêne contient toutefois plus d'espèces extractibles que les noyaux d'olives.

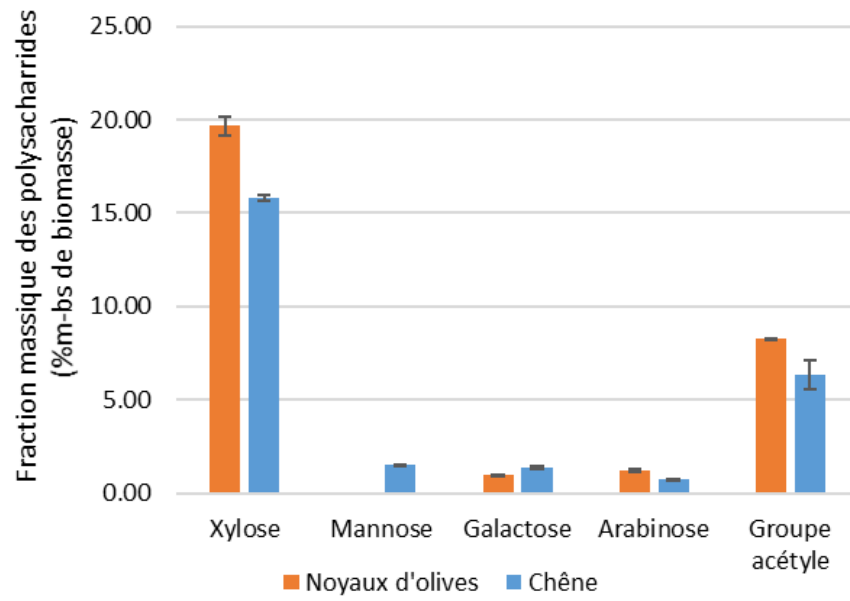


Figure 24 : Fraction massique des sucres contenus dans les hémicelluloses du chêne et des noyaux d'olives (en %m-bs de biomasse)

## 2 Dispositif expérimental et méthode

Le dispositif expérimental utilisé est un analyseur thermogravimétrique couplé à un calorimètre différentiel à balayage (ATG-DSC, Setaram LABSYS evo, Figure 25) qui permet de mesurer simultanément la perte de masse ainsi que le flux de chaleur émis/absorbé par l'échantillon. L'analyseur est composé de deux creusets : un creuset référence vide et un autre contenant l'échantillon. Des thermocouples platines sont positionnés sur les supports des creusets pour mesurer une différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence. Les creusets sont soumis à un débit de gaz d'inertage qui génère une poussée d'Archimède ainsi que des forces de frottement. Pour cette raison, des essais à blanc, sans charge, sont réalisés afin de soustraire ces forces à la mesure réalisée.

Dans un premier temps, les noyaux d'olives et les plaquettes de chêne (C19) sont broyés en dessous de 500  $\mu\text{m}$  et séchés à 105 °C pendant 24 h. Environ 20 mg d'échantillon est placé dans un creuset cylindrique en aluminium de 5 mm de diamètre et 8 mm de hauteur. Cette quantité est suffisante pour être représentative de l'échantillon initial après broyage et pas trop élevée pour que les transferts thermiques ne limitent pas la dégradation thermique de l'échantillon (cf. discussions dans le chapitre 2.4.2). En général, les auteurs utilisent une masse d'échantillon comprise entre 5 et 20 mg [31,60,76]. Dans notre cas de figure, la hauteur maximale du lit est atteinte avec le chêne ( $h_{lit} = 5 \text{ mm}$ ).

Une atmosphère inerte est garantie en injectant un débit constant de 20 mL/min d'argon. L'échantillon est chauffé de la température ambiante à une température égale à 250 °C ou 300 °C selon les essais. Pendant la phase de chauffe, la rampe est fixée à 3 °C/min pour l'essai à 250 °C et à 5 °C/min pour les essais à 300 °C afin d'accentuer le pic du flux de chaleur émis/absorbé détectable par la DSC. Le temps de palier est de 1 h avant refroidissement.

Un échantillon référence de sulfate de cuivre pentahydraté ( $\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$ ) est également utilisé pour vérifier l'étalonnage de la balance thermogravimétrique [139]. La précision de la balance affichée par le constructeur est égale à  $\pm 0,002 \text{ mg}$ . L'étalonnage du flux de chaleur est réalisé en amont des mesures en vérifiant la température de fusion et l'enthalpie de vaporisation connue du plomb et de l'indium. La précision de la mesure de température est de  $\pm 1 \text{ °C}$ . L'ensemble des essais sont réalisés en duplicat pour vérifier la répétabilité des résultats. L'erreur absolue maximale sur la perte de masse en fin de palier entre deux mesures réalisées dans les mêmes conditions est égale à 0,5 %m-bs.

Les conditions expérimentales des essais sont listées dans le Tableau 6 :

Tableau 6 : Conditions opératoires des essais réalisés en ATG-DSC

Numéro	Biomasse	Masse moyenne (mg)	Rampe de chauffe (°C/min)	Température du palier (°C)
1	NO	20,50	3	250
2	NO	21,42	5	300
3	C19	21,28	5	300

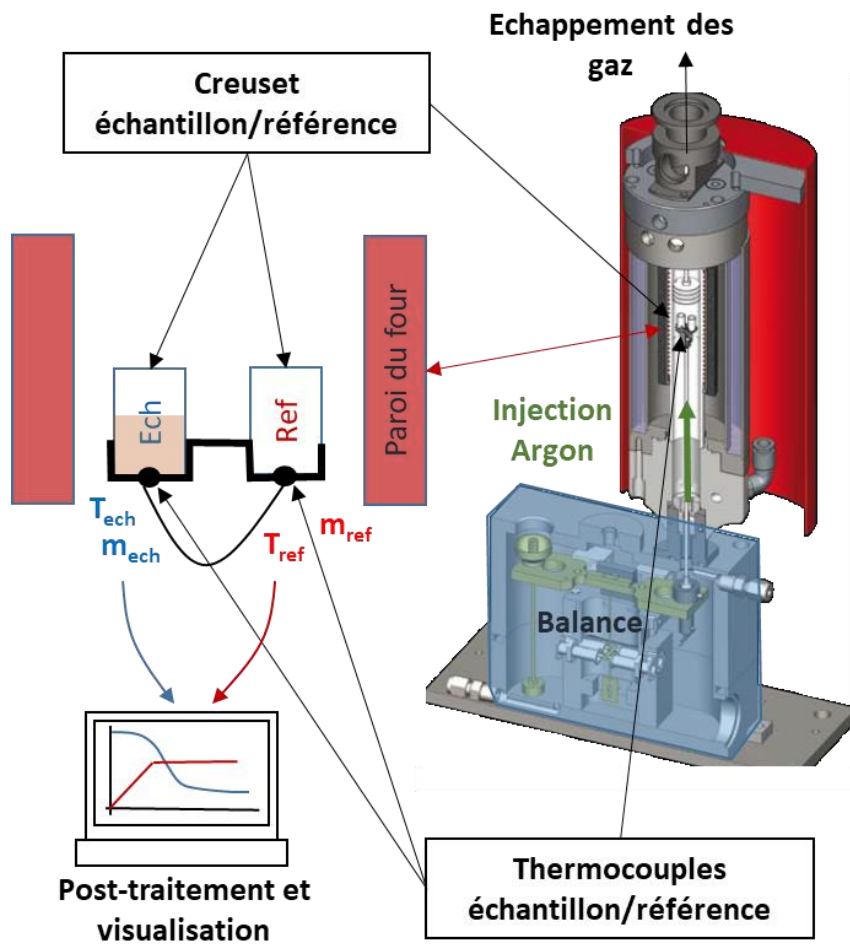


Figure 25 : Schéma de principe de l'ATG-DSC Setaram LABSYS evo (adapté de la documentation technique SETARAM®)



### 3 Le modèle cinétique de Ranzi Anca-Couce

#### 3.1 Adaptation du modèle cinétique de Ranzi Anca-Couce

Pour modéliser la dégradation du chêne et des noyaux d'olives, le schéma cinétique utilisé est basé sur le schéma développé initialement par Ranzi et repris par Anca-Couce [13]. Il est décrit en détail dans le chapitre 1.3.3.3. Par rapport aux précédentes versions de ce schéma, Anca-Couce associe à chaque réaction de décomposition un taux de réactions secondaires  $x$  (cf. chapitre 1.3.3.4). Il fixe ce paramètre à 0,2 pour toutes les réactions afin d'estimer convenablement la perte de masse finale d'un ensemble d'essais ATG de torréfaction réalisé par Grønli et al. sur 5 mg de poudre de feuillus et résineux ( $d_{part} = 100 \mu\text{m}$ ) [59,83]. Pour modéliser la chaleur de réaction en jeu au cours de la pyrolyse lente de l'épicéa en ATG-DSC [60], Anca-Couce définit des taux de réactions secondaires différents pour chaque macrocomposant ( $x_{CELL} = 0,025 < x_{HEM} = 0,05 < x_{LIG} = 0,075$ ) [79]. Ces taux sont inférieurs aux valeurs généralement employées pour la pyrolyse de particules centimétriques ( $0,1 < x_i < 0,3$ ). En effet, ces réactions sont favorisées quand le temps de contact entre les gaz issus de la dévolatilisation primaire et la matrice solide est important. C'est le cas dans les particules denses et de dimensions centimétriques.

Dans sa version de 2016, le schéma de RAC ne fait pas intervenir les réactions liées à la décomposition des composés extractibles. Avec environ 10 à 11 %m-bs de composés extractibles dans le chêne, ces espèces sont présentes en quantité non négligeable. Nous utilisons donc le schéma cinétique proposé par Debiagi pour décrire leur décomposition (chapitre 1.3.3.4 et Tableau 4) [30].

L'ensemble des réactions sont listées dans le Tableau 4. Le système d'équations différentielles du premier ordre à résoudre peut se traduire sous la forme suivante (équation 17):

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \left[ \sum_{r=1}^R (\alpha_{r,i} - \beta_{r,i}) k_r \right] x_{n,i} \quad (17)$$

Avec :

$x_{n,i}$ (-)	Fraction molaire d'une espèce solide ou gazeuse $i$
$\alpha_{r,i}$ (-)	Coefficient stœchiométrique du produit $i$ dans la réaction $r$
$\beta_{r,i}$ (-)	Coefficient stœchiométrique du réactif $i$ dans la réaction $r$
$k_r$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Taux de réaction de la réaction $r$
$R$ (-)	Nombre total de réactions en jeu

#### 3.2 Définition de la composition en molécules modèles du chêne et des noyaux d'olives

Afin d'estimer la composition en molécules modèles d'une ressource, le groupe de Ranzi a proposé de se baser sur sa composition élémentaire [30]. La Figure 26 présente la teneur en carbone et en hydrogène de ressources diverses et de composés modèles. La grande majorité des biomasses étudiées se situe dans le périmètre délimité par les composés modèles. Il est donc possible par recombinaison de prévoir la composition macromoléculaire de ces ressources. Cependant, cette méthode est très sensible aux erreurs expérimentales sur la teneur en carbone, hydrogène et oxygène. En effet, comme indiqué dans le chapitre 1.1.1.2, la composition élémentaire de deux ressources d'origines différentes peut être très proche. D'après les résultats de Debiagi [30], avec cette méthode, la composition en cellulose, hémicelluloses, lignine et en composés extractibles est estimée avec une incertitude absolue importante d'environ 8 %. Nous préférons donc nous baser sur les mesures macromoléculaires reposant sur la méthode TAPPI (cf. chapitre 2.1.2).

Etant donnée la forte teneur en xylose dans le chêne et les noyaux d'olives, les hémicelluloses de ces deux biomasses peuvent donc être représentées par la molécule modèle HCEHW, représentant les hémicelluloses de feuillus dans le modèle de RAC.

Nous n'avons pas été en mesure de caractériser la composition élémentaire des lignines de nos ressources. Nous supposons donc que la composition des lignines du chêne et des noyaux d'olives est proche de celle d'une lignine de feuillus. Anca-Couce [13] utilise la base de données de Faravelli [27] pour estimer la composition en molécules modèles d'une lignine de cette famille d'espèces. La lignine est donc composée de 27 %m de LIG-C, 32 %m de LIG-H et de 41% m de LIG-O. Nous supposons par la suite que les extractibles contiennent en masse autant de composés hydrophiles que de composés hydrophobes. Les cendres sont également prises en compte mais restent inertes. Nous normalisons les concentrations des macrocomposants, des extractibles et des cendres présentées dans le Tableau 5 pour que la somme des fractions massiques de l'ensemble de ces espèces soit égale à 100 %. La composition des noyaux d'olives et du chêne est donnée dans le Tableau 7.

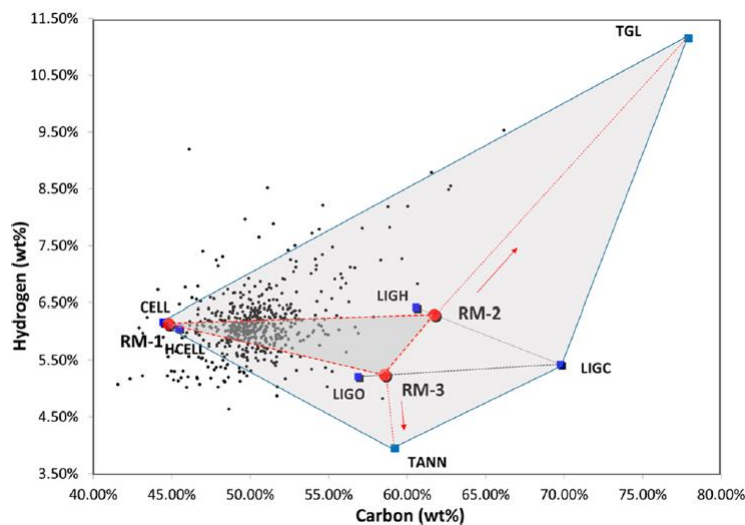


Figure 26 : Contenu en hydrogène et en carbone d'échantillons divers de biomasse (points noirs) et composition élémentaire des composés modèles (CELL, HCELL, LIGH, LIGC, LIGO, TANN et TGL) [30]

Tableau 7 : Composition en molécules modèles des biomasses de l'étude

Nom	Symbole	Formule chimique	Noyaux	Chêne	Chêne
			d'olives	2019	2022
			Composition massique (%m)		
Cellulose	CELL	$C_6H_{10}O_5$	32%	30%	31%
Hémicelluloses	HCEHW	$[10x(C_5H_8O_4) + 4x(C_2H_4O_2)]/10$	31%	29%	29%
Lignine riche en carbone	LIGC	$C_{15}H_{14}O_4$	9%	8%	7%
Lignine riche en hydrogène	LIGH	$C_{22}H_{28}O_9$	10%	9%	9%
Lignine riche en oxygène	LIGO	$C_{20}H_{22}O_{10}$	13%	12%	11%
Humidité	H <sub>2</sub> O <sub>s</sub>	H <sub>2</sub> O	0%	0%	0%
Cendres	Ash	-	1%	1%	1%
Triglycérides	TGL	$C_{57}H_{100}O_7$	2%	5%	6%
Tannins	TANN	$C_{15}H_{12}O_7$	2%	5%	6%
<b>Total</b>			<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

\* La ressource est sèche en ATG ( $\gamma_{H_2O_s} = 0$  %m). Pour les mesures sur CENTORRE, les taux d'humidité dans la ressource initiale sont reportés dans le Tableau 5.

## 4 Discussion sur le régime thermique/chimique en ATG - Analyse en temps caractéristiques

Pour estimer les coefficients cinétiques intrinsèques à la dégradation d'une ressource, il faut s'assurer que les transferts de chaleur et de masse dans le creuset de l'ATG sont suffisamment rapides par rapport à la vitesse des réactions de torréfaction (cf. chapitre 1.3.2.3). Les temps caractéristiques de rayonnement et convection externe ( $t_{ray}$ ,  $t_{conv}$ ) et de conduction interne ( $t_{cond}$ ) dans le creuset sont donc comparés au temps caractéristique de torréfaction du chêne  $t_{C19}$ .

Les hypothèses associées à cette analyse, la définition des temps caractéristiques et des propriétés physico-chimiques du solide et du gaz sont précisées en Annexe 7. Dans un premier temps, nous comparerons les temps caractéristiques de dégradation des composés du modèle de RAC pour identifier les réactions limitantes. Ensuite, les temps caractéristiques des transferts de chaleur et de torréfaction seront comparés à travers la définition de nombres adimensionnels.

### 4.1 Discussion sur les temps caractéristiques de dégradation des composés du modèle de Ranzi Anca-Couce

Le Tableau 8 présente les temps caractéristiques de dégradation des composés du modèle de RAC à 300 °C. Comme attendu, c'est l'hémicellulose qui est la fraction la plus réactive (temps de dégradation total faible). La cellulose est le composé le plus stable à cette température. La décomposition de certaines molécules est décrite par deux réactions successives pouvant avoir des temps caractéristiques très différents à une température donnée. Ces schémas, faisant intervenir un composé intermédiaire (HCA2, LIG-CC, LIG-OH), permettent donc de décrire différents types de réactions intervenant à des niveaux de températures distincts. Ainsi, par exemple, la première étape de la conversion des hémicelluloses décrit sa désacétylation libérant de l'acide acétique. La seconde étape est associée à sa dépolymérisation à plus haute température (Tableau 4).

Cette analyse permet de visualiser aisément les réactions limitantes. Egalement, si certaines réactions ont un temps caractéristique très élevé par rapport à la durée du traitement thermique, alors elles peuvent être raisonnablement négligées. C'est le cas des réactions de décomposition de l'espèce LIG-CC et des gaz piégés G{} sur la gamme de la torréfaction.

Tableau 8 : Temps caractéristiques de dégradation des composés modèles à 300 °C et de l'évaporation de l'eau

Schéma cinétique	Symbole	Temps caractéristiques (s) – 300 °C	
		Etape (1)	Etape (2)
$\text{CELL} \xrightarrow[k_{\text{CELL}}]{(1)} \text{Char} + \text{Volatiles}$	$t_{\text{CELL}}$	4380 s	-
$\text{HCEHW} \xrightarrow[k_{\text{HCEHW}}]{(1)} \text{HCA2} + \text{Volatiles} \xrightarrow[k_{\text{HCAE2}}]{(2)} \text{Char} + \text{Volatiles}$	$t_{\text{HCEHW}}$	390 s	70 s
$\text{LIG-C} \xrightarrow[k_{\text{LIG-C}}]{(1)} \text{LIG-CC} + \text{Volatiles} \xrightarrow[k_{\text{LIG-CC}}]{(2)} \text{Char} + \text{Volatiles}$	$t_{\text{LIG-C}}$	780 s	inf *
$\begin{array}{l} \text{LIG-O \& } \\ \text{LIG-H} \end{array} \xrightarrow[k_{\text{LIG-O}}, k_{\text{LIG-H}}]{(1)} \text{LIG-OH} + \text{Volatiles} \xrightarrow[k_{\text{LIG-OH}}]{(2)} \text{Char} + \text{Volatiles}$	$t_{\text{LIG-O}}$	5 s	910 s
	$t_{\text{LIG-H}}$	10 s	910 s
$\text{H2Os} \xrightarrow[k_{\text{H2Os}}]{(1)} \text{H2Og}$	$t_{\text{SECH}}^{**}$	440 s	-

\* Le taux de réaction du composant LIG-CC est très faible à 300 °C (donc  $t_{\text{LIG-CC}} \rightarrow \infty$ ). Idem pour les composés G{} non présentés dans ce tableau.

\*\* Le temps caractéristique du séchage est évalué à la température d'ébullition de l'eau (100 °C).

#### 4.2 Résultats de l'analyse en temps caractéristiques

Le Tableau 9 présente les temps caractéristiques des transferts de chaleur et de torréfaction à 250 et 300 °C.

Le coefficient de transfert convectif est estimé de manière générale à partir du nombre de Nusselt ( $Nu$ ) qui dépend des nombres de Reynolds ( $Re$ ) et de Prandtl ( $Pr$ ) de l'écoulement. Dans notre configuration, le débit de balayage de l'argon est faible et le Reynolds est égal à 0,07. Nous sommes donc en dehors des gammes de Reynolds défini par des auteurs comme Whitaker pour calculer le Nusselt associé à cet écoulement [140]. Le transfert de chaleur par convection est donc négligé.

Le nombre de Biot ( $Bi_{rad}$ ) légèrement inférieur à 1 indique que les temps de transfert de chaleur à la surface du lit restent équivalents aux temps de transfert à l'intérieur du lit. Il est donc difficile de conclure quant à la présence ou non d'un gradient thermique dans le lit de biomasse. Toutefois, le temps caractéristique de torréfaction du chêne est supérieur au temps de transfert de chaleur par conduction à l'intérieur du lit d'un ordre de grandeur à 300 °C ou plus à 250 °C ( $Tr \gg 1$ ). Egalement, la durée de la torréfaction est beaucoup plus longue que le temps caractéristique du rayonnement. Même si l'existence d'un gradient thermique n'est pas à exclure, son évolution dans le temps est rapide en comparaison à la cinétique des réactions chimiques. A l'échelle des temps de torréfaction, le lit est supposé évoluer à température constante et à l'équilibre avec son environnement. La cinétique chimique est donc le phénomène limitant. Les paramètres cinétiques estimés à partir de l'évolution des pertes de masse mesurée dans ce type de dispositif rendent compte uniquement de la cinétique chimique et non du couplage entre cette cinétique et les transferts de chaleur propres au réacteur.

Tableau 9 : Temps caractéristiques et nombres adimensionnels estimés à 250 et 300 °C

	<b>Symbole</b>	<b>250 °C</b>	<b>300 °C</b>
<b><u>Cinétique chimique :</u></b>			
Temps caractéristique de torréfaction du C19	$t_{C19}$	6270 s	1910 s
<b><u>Transfert de chaleur :</u></b>			
Rayonnement externe	$t_{ray}$	250 s	210 s
Convection externe	$t_{conv}$	Negligée	
Conduction interne	$t_{cond}$	60 s	60 s
<b><u>Nombres adimensionnels :</u></b>			
Nombre de torréfaction	$Tr = \frac{t_{C19}}{t_{cond}}$	110 [ $\gg 1$ ]	30 [ $\gg 1$ ]
Nombre de Biot (radiation)	$Bi_{rad} = \frac{t_{cond}}{t_{ray}}$	0,2 [ $\approx 1$ ]	0,3 [ $\approx 1$ ]

[\*] = Ordre de grandeur

## 5 Résultats

Dans un premier temps, les résultats expérimentaux en ATG-DSC sont discutés puis comparés au modèle cinétique de RAC pour évaluer la performance de ce modèle à décrire la dégradation de nos deux ressources.

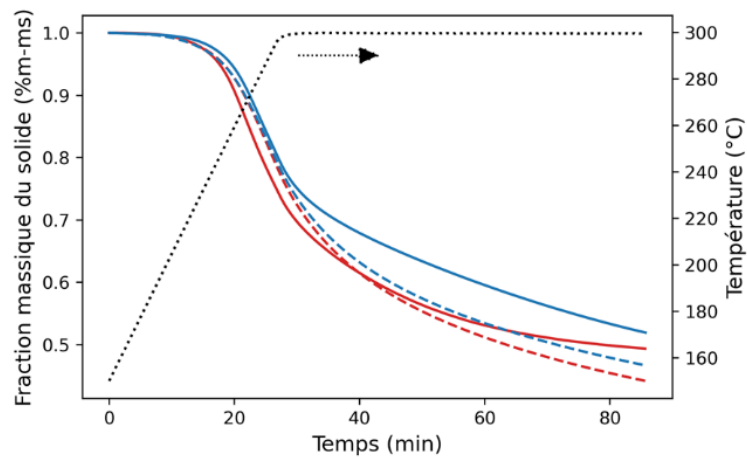
### 5.1 Résultats expérimentaux en ATG-DSC

#### 5.1.1 Comparaison de la dégradation du chêne et des noyaux d'olives

La Figure 27 décrit l'évolution de la perte de masse et de la vitesse de dégradation d'un échantillon de noyaux d'olives et de chêne C19 soumis à un palier de température de 300 °C. Expérimentalement, il faut tout d'abord noter que la dégradation des noyaux d'olives est plus marquée que celle du chêne. En effet, l'écart de perte de masse (= 2,5 %m-bs) entre le chêne et les noyaux d'olives à la fin du palier de température à 300 °C est significativement plus élevé que l'erreur absolue maximale sur la perte de masse en fin de palier entre deux répétes (= 0,5 %m-bs).

Les noyaux d'olives contiennent un peu plus d'hémicelluloses que le chêne (cf. Tableau 5). Cette fraction est la moins stable thermiquement [2]. De plus, certains composés inorganiques comme le potassium jouent un rôle catalytique sur la dégradation du solide au cours de la torréfaction [135]. Les noyaux d'olives contiennent environ deux fois plus de potassium que le chêne (Tableau 5). Ainsi, l'effet catalytique du potassium pourrait donc également expliquer la dégradation plus importante des noyaux d'olives. De plus, la présence de potassium décalerait le début de la dégradation thermique de la cellulose vers des températures plus faibles en catalysant sa décomposition [141]. Ce phénomène expliquerait donc pourquoi le pic de dégradation des noyaux d'olives est atteint à 269 °C avant celui du chêne à 278 °C (Figure 27b). Nous faisons la même observation dans la littérature si l'on compare les mesures en ATG de Grønli et al. [83] sur le chêne et de Sánchez et al. [133] sur les noyaux d'olives. Le premier pic de dégradation intervient à plus basse température pour les noyaux d'olives (264 °C) que pour le chêne (277 °C). Le chêne se distingue également des noyaux d'olives en raison de sa forte teneur en composés extractibles. Selon Debiagi [30], seuls les composés hydrophiles (TANN) se décomposent partiellement sur la gamme de température de la torréfaction. La perte de masse du chêne par rapport aux noyaux d'olives en serait donc réduite.

(a)



(b)

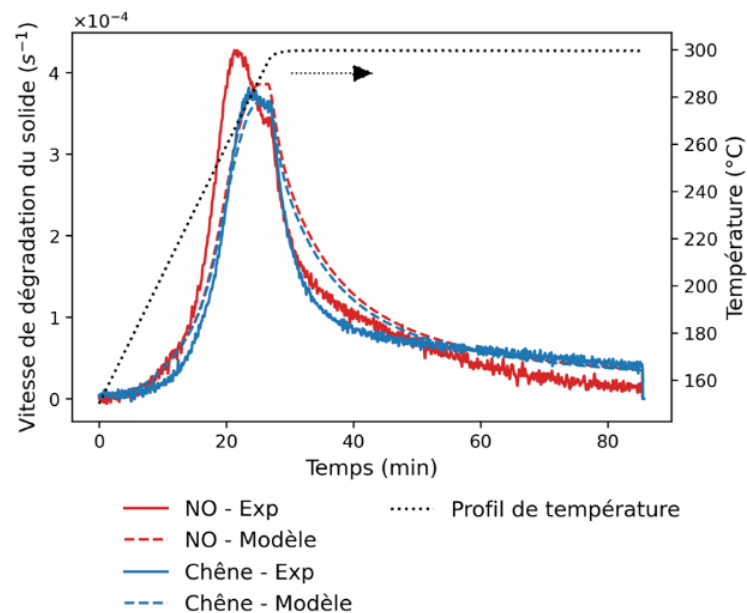


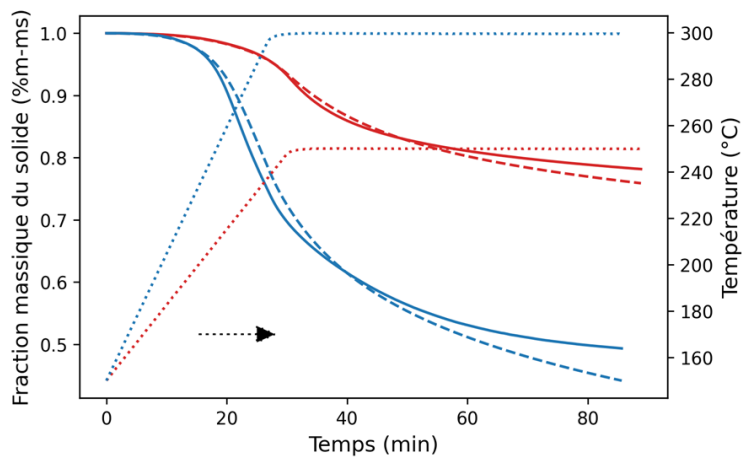
Figure 27 : Perte de masse (a) et vitesse de dégradation du solide (b), expérimentale et modélisée par le modèle de RAC, des noyaux d'olives et du chêne soumis à un palier de température de 300 °C

L'étude du flux de chaleur mesuré par le module DSC est discutée en détails en Annexe 1. A partir de 220 °C, nous notons une augmentation du flux de chaleur traduisant la présence de réactions exothermiques au cours de la dégradation des échantillons (Figure 77). Toutefois, ces mesures n'ont pas permis de quantifier l'enthalpie des réactions de torréfaction.

### 5.1.2 Influence de la température de torréfaction

L'évolution de la fraction massique de solide et de la vitesse de dégradation d'un échantillon de noyaux d'olives soumis à un palier de température de 250 et de 300 °C est décrite par la Figure 28. Les pertes de masse à la fin du palier à 250 et à 300 °C sont respectivement égales à 22 et 51 %m-bs. Comme attendu, la température joue un rôle considérable sur la dégradation de la ressource [76]. Pour l'essai à 300 °C, le pic de dégradation est atteint au cours de la montée en température à 270 °C. Pour l'essai à 250 °C, le pic de dégradation de la ressource coïncide avec le démarrage du palier isotherme.

(a)



(b)

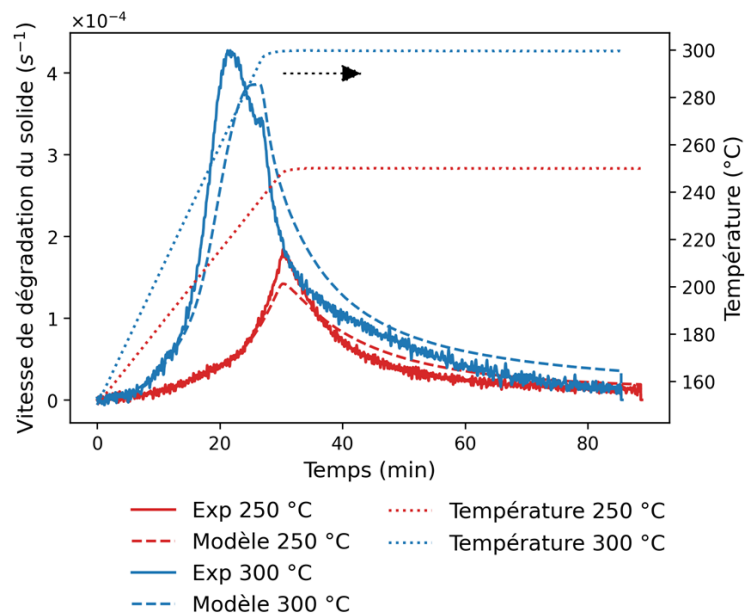


Figure 28 : Perte de masse (a) et vitesse de dégradation du solide (b), expérimentale et modélisée par le modèle de RAC, des noyaux d'olives soumis à un palier de température de 250 et de 300 °C



## 5.2 Validation de la cinétique chimique de torréfaction

### 5.2.1 Adéquation des résultats expérimentaux avec le modèle de RAC

L'évolution de la perte de masse obtenue à partir du modèle de RAC est comparée aux résultats expérimentaux. A la fin de l'essai, la perte de masse est légèrement surestimée par le modèle de RAC. L'écart est toutefois raisonnable (environ 5 %m-bs à 300 °C pour les deux ressources et 2,3 %m-bs à 250 °C pour les noyaux d'olives).

Les vitesses de dégradation modélisées des deux biomasses sont confondues avec le pic de dégradation expérimental du chêne (Figure 27b). Les paramètres du schéma cinétique de RAC ont été estimés à partir de mesures réalisées sur des feuillus et non sur des biomasses agricoles comme les noyaux d'olives. Le modèle est donc logiquement plus adapté pour décrire la dégradation du chêne que des noyaux d'olives.

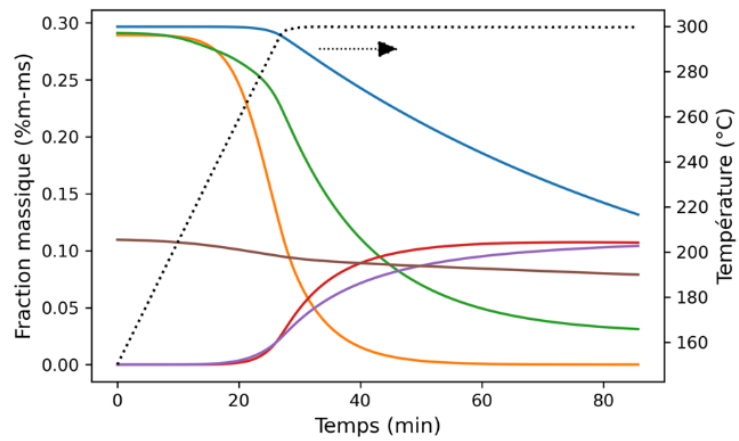
La perte de masse modélisée des noyaux d'olives est plus marquée que le chêne uniquement en raison de la teneur supérieure en composés extractibles de ce dernier (Figure 27a). En effet, en considérant une décomposition totale des composés extractibles en dessous de 200 °C comme le fait González Martínez [142], l'évolution de la vitesse de dégradation modélisée du chêne se confond entièrement avec celle des noyaux d'olives. Or, nous avons également identifié un autre facteur à l'origine des cinétiques différentes de dégradation de ces deux ressources qui est la présence importante de potassium dans les noyaux d'olives, catalyseur de la décomposition. L'influence des composés inorganiques sur la cinétique est négligée dans le modèle de RAC. Cette approche est donc limitée pour décrire le comportement de certaines ressources riches en cendres.

Au vu des faibles écarts entre les résultats expérimentaux et le modèle, nous pouvons toutefois considérer que le schéma cinétique de RAC décrit de manière satisfaisante la dégradation de nos deux ressources au cours de la torréfaction.

### 5.2.2 Cinétique de dégradation des composants modèles

La Figure 29 présente l'évolution de la fraction massique et de la vitesse de dégradation des principaux composés modèles du chêne soumis à un palier isotherme à 300 °C. Les hémicelluloses se décomposent à partir de 210-220 °C. La vitesse de dégradation de la lignine est faible en dessous de 280 °C et s'accroît au cours du palier de température. La cellulose est stable thermiquement en dessous de 300 °C et se décompose très lentement au cours de la phase isothermale. Seulement 28 % des composés extractibles se sont dévolatilisés. Ces niveaux de température sont cohérents avec la synthèse de Melkior et al. [53] décrivant les principales réactions des macrocomposants en fonction de la température (Figure 11).

(a)



(b)

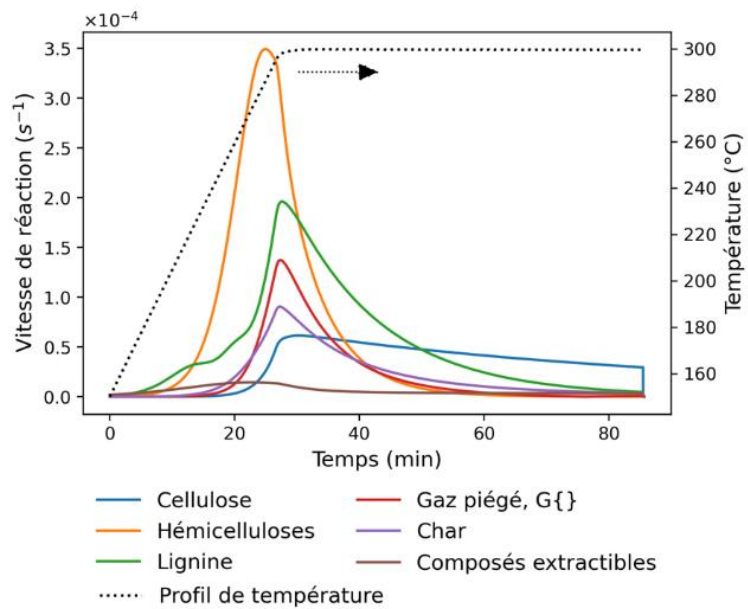


Figure 29 : Evolution de la fraction massique (a) et de la vitesse de dégradation (b) des macromolécules du chêne soumis à un palier de température de 300 °C selon le modèle de RAC

## 6 Conclusions

Une caractérisation approfondie du chêne et des noyaux d'olives a pu être réalisée. Ces deux ressources se distinguent par leurs taux d'humidité, leurs morphologies et leurs densités différentes. Le chêne contient plus d'espèces extractibles que les noyaux d'olives. La teneur en cendres de ces deux ressources est faible par rapport à d'autres types de biomasse ( $\approx 1$  %m-bs). Les noyaux d'olives contiennent une quantité importante de potassium par rapport au chêne. Leurs compositions macromoléculaires (cellulose, hémicelluloses, lignine) sont toutefois relativement similaires.

Suite à cette première phase de caractérisation, les modèles de Ranzi Anca-Couce et de Debiagi qui décrivent respectivement la dégradation des macrocomposants et des extractibles ont été associés. Des mesures réalisées dans un analyseur thermogravimétrique couplées à une calorimétrie différentielle à balayage ont permis de comparer la dégradation de nos ressources dans des conditions opératoires contrôlées en régime chimique. Les conclusions suivantes ont pu être tirées :

- L'influence de la température de torréfaction est prépondérante sur la cinétique de dégradation de la biomasse ;
- Le schéma cinétique de RAC décrit la dégradation des deux ressources avec une erreur absolue maximale de 5 %m-bs en fin de palier. Il semble adapté pour être implanté dans un modèle réacteur ;
- Le potassium contenu en plus grande quantité dans les noyaux d'olives semble accentuer sa dégradation par rapport au chêne. L'influence des composés inorganiques sur la cinétique est négligée dans le modèle de RAC. A notre connaissance, l'intégration de ce phénomène dans un modèle semi-détaillé (type RAC) n'a pas été réalisée à ce jour ;
- On relève la présence de réactions exothermiques au cours de la montée en température de l'échantillon. Ce phénomène est accentué pour les noyaux d'olives en raison probablement de la vitesse de dégradation plus importante de cette ressource. Il est nécessaire de trouver une méthode permettant d'intégrer l'influence de la thermochimie des réactions de torréfaction à l'échelle du four à soles multiples.

## Chapitre 3 : Transport d'un lit de biomasse dans un four à soles multiples

---

Dans cette partie, l'objectif est d'étudier le transport des particules de biomasse dans un four à soles multiples. Avant de démarrer, nous pouvons nous demander quels sont les paramètres susceptibles d'affecter le transport du lit de biomasse. Il faut distinguer :

- **Les paramètres opératoires du MHF** : L'espacement entre les dents de rablage et leur orientation, le débit d'alimentation de la ressource et la vitesse de l'axe de rablage sont autant de paramètres ajustables qui pourraient influencer la dynamique des particules ;
- **Les caractéristiques des particules de biomasse** : La rugosité, la densité, la dimension des particules ainsi que leur facteur de forme sont des paramètres susceptibles d'influencer l'écoulement.

Cette étude se positionne dans un contexte industriel. L'enjeu principal est de comprendre la dynamique interne d'une ressource donnée qui dépendra des paramètres opératoires du four. L'évaluation de l'influence des caractéristiques morphologiques des particules n'est pas étudiée. Celle-ci aurait en effet demandé l'emploi de ressources diverses et une caractérisation rhéologique approfondie. Nous préférons approfondir l'influence des paramètres opératoires du four sur le transport du lit de biomasse. Pour cela, des essais sont réalisés dans une maquette de rablage industrielle. Nous chercherons à comprendre les phénomènes de transport sous-jacents. A la lumière de ces résultats, nous explorerons plusieurs pistes pour modéliser le transport du solide dans un MHF semi-industriel contenant 6 soles avec les biomasses d'étude.

Dans un four tournant froid traitant des particules centimétriques, l'écoulement d'une biomasse brute et d'une biomasse torréfiée ayant les mêmes dimensions a été comparé dans la littérature [143]. Le traitement par torréfaction n'affecte pas l'écoulement de copeaux de hêtre. Il est donc raisonnable de penser que l'écoulement de la biomasse dans un MHF sans chauffage est le même qu'en fonctionnement. Les essais de rablage sont donc réalisés dans un four froid. A des niveaux plus élevés de température en pyrolyse, le rétrécissement des particules pourrait impacter significativement le temps de séjour du solide. En effet, la littérature rapporte qu'en pyrolyse, un pellet de résineux voit son diamètre diminuer de 5 % s'il est traité à 300 °C et jusqu'à 23 % à 1000 °C [144].

## 1 Influence des paramètres opératoires sur le transport des particules dans une maquette de rablage

### 1.1 Description de la maquette de rablage

Des essais de rablage sont réalisés sur une maquette de four à soles multiples conçue par la société John Cockerill (Seraing, Belgique). Ce dispositif a été développé afin de tester le comportement dynamique de ressources diverses dans un four à soles multiples de taille industrielle. Pour des raisons de confidentialité, certaines caractéristiques du dispositif ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

Des plaquettes de peuplier provenant de la région lyonnaise sont utilisées sur ce dispositif. Une analyse granulométrique de cette ressource d'après la norme NF EN ISO 17827-1 indique que la plus grande partie des plaquettes est récupérée entre les tamis de 16 et 31,5 mm (Figure 30). Les 3 dimensions caractéristiques de 30 particules appartenant à cette fraction majoritaire sont mesurées. La plus grande dimension moyenne de ces particules représentatives est égale 33,4 mm.

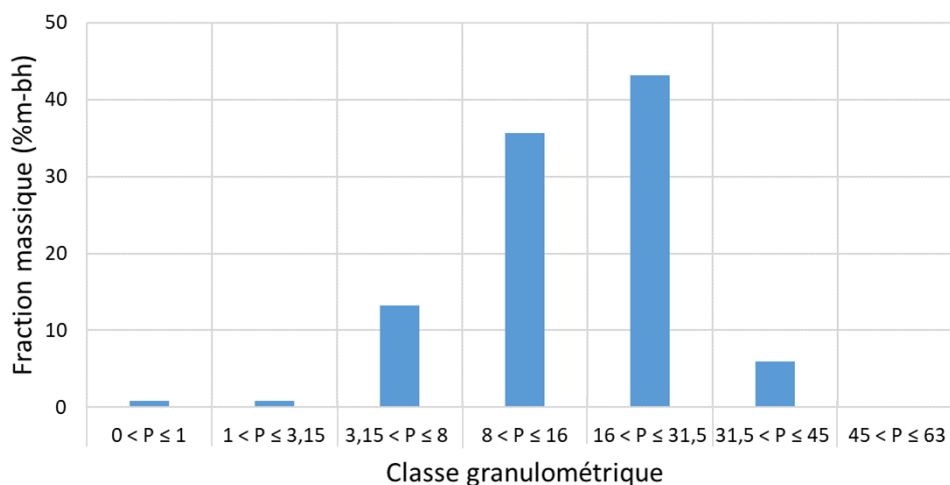


Figure 30 : Distribution granulométrique des plaquettes de peuplier (norme NF EN ISO 17827-1)

Une trémie contenant la ressource est située au-dessus de la maquette. Un système de convoyage permet de transporter la ressource à travers la maquette jusqu'à sa sortie. Une instrumentation adaptée permet de mesurer en continu le débit de matière traversant le dispositif. Des puces électroniques détectables par radiofréquence (RFID) sont collées sur les plaquettes de peuplier et dispersées dans le stock de ressource (Figure 31). Chaque puce a un identifiant unique détectable par deux antennes positionnées à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Après démarrage de l'installation, le débit de biomasse sortant du four est mesuré en continu. Une fois le débit stabilisé, le régime permanent est atteint. Le système d'acquisition RFID est alors lancé et le temps de passage des puces RFID sous les antennes de détection est enregistré. Sur l'ensemble des essais, en moyenne  $83 \pm 6$  % des puces injectées sont détectées en sortie. La fraction résiduelle est perdue dans les volumes morts du four ou n'est pas détectée par l'antenne de sortie au cours de son passage sous celle-ci. Ainsi, nous considérons que le déplacement des plaquettes taguées est représentatif du déplacement de l'ensemble des plaquettes formant le lit.

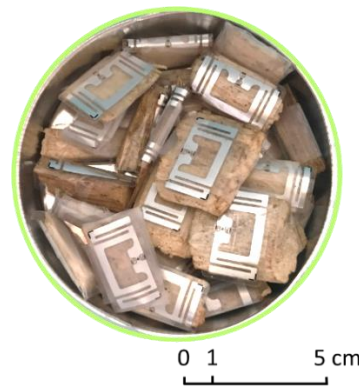


Figure 31 : Puces électroniques détectables par radiofréquence (RFID) collées à des plaquettes de peuplier

Dans le cadre de cette campagne d'essais, l'influence de trois conditions opératoires sur la distribution de temps de séjour des particules est étudiée :

- Le débit d'alimentation en biomasse  $\dot{m}_b$  est ajusté. Les essais sont réalisés sur une plage de débit allant de 600 kg/h à 2500 kg/h environ ;
- La vitesse de l'arbre  $V_{arbre}$  du four varie de 1 à 4 tr/min ;
- Le nombre de dents par bras de rablage est ajusté. Trois configurations de dents sont sélectionnées<sup>6</sup> :
  - Une première configuration avec beaucoup de dents sur chacun des bras (notée  $Nb_{dents}+++$ ). L'écart entre deux dents successives  $\Delta x_1$  est alors égal à 8 cm ;
  - Une seconde configuration avec un peu moins de dents (notée  $Nb_{dents}++$ ,  $\Delta x_2 = 12$  cm) ;
  - Une dernière configuration avec un nombre minimum de dents pour assurer le déplacement du lit (notée  $Nb_{dents}+$ ,  $\Delta x_3 = 24$  cm).

## 1.2 Indicateurs utilisés permettant de caractériser le transport de la biomasse

Les essais sont comparés à partir des fonctions de distribution  $E(t)$  et  $F(t)$  (équations 8 et 12) déduites des mesures RFID. D'après Villermaux, la quantité  $E(t) * dt$  est définie comme la fraction du débit de sortie contenant des particules ayant un temps de séjour compris entre  $t$  et  $t + dt$  [61]. Les relations 18 et 19 lient les fonctions de distribution au temps de séjour des plaquettes RFID sont données ci-dessous :

$$E(t) = \frac{Nb_{part}(t, t + dt)}{Nb_{part-tot} * dt} \quad (18)$$

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt = \frac{Nb_{part}(0, t)}{Nb_{part-tot}} \quad (19)$$

Avec :

$Nb_{part-tot}$	Nombre total de puces RFID sortant du four
$dt$ (s)	Pas de temps fixe
$Nb_{part}(t_1, t_2)$	Nombre de puces détectées à la sortie ayant un temps de séjour compris entre $t_1$ et $t_2$

<sup>6</sup> L'angle entre les dents et la tangente au cercle ayant pour centre l'axe de rotation du four est égal à 21 °

### Chapitre 3 : Transport d'un lit de biomasse dans un four à soles multiples

Pour chacun des essais, le temps de séjour moyen  $\bar{t}_s$  est calculé à partir de  $E(t)$  (équation 9). Ce paramètre seul ne suffit pas à décrire convenablement le rablage de la ressource. Etant donné le caractère non idéal du transport, il faut également évaluer l'écart temporel entre l'arrivée des premières et des dernières particules RFID. La dispersion absolue  $D_{abs}$  de la distribution de temps de séjour (DTS) est définie par l'équation 20 :

$$D_{abs} = t_{90\%} - t_{10\%} \quad (20)$$

Avec  $t_{90\%}$ , le temps nécessaire pour que 90 % des particules traversent le réacteur et  $t_{10\%}$ , le temps nécessaire pour que 10 % des particules traversent le réacteur.

Enfin, la dispersion normalisée  $D_{rel}$  est définie comme le ratio entre la dispersion absolue et le temps de séjour moyen.

$$D_{rel} = \frac{t_{90\%} - t_{10\%}}{\bar{t}_s} \quad (21)$$

### 1.3 Résultats expérimentaux

Le temps de séjour moyen des particules dans le réacteur ainsi que la dispersion  $D_{abs}$  sont présentés dans le Tableau 10 en fonction de la configuration des dents, du débit d'alimentation et de la vitesse de l'arbre. Certaines observations faites au cours des essais sont présentées à travers un code couleur légendé.

Tableau 10 : Temps de séjour moyen et dispersion de la DTS des particules de peuplier (en min) dans la maquette de rablage en fonction des paramètres opératoires

#### Configuration 1 : beaucoup de dents/bras ( $Nb_{dents}+++$ ) - $\Delta x_1 = 8\text{ cm}$

$V_{arbre}$ (tr/min)	Plage de débit $\dot{m}_b$ (kg/h)				
	550 - 680	880 - 1040	1110 - 1340	1630 - 1900	2200 - 2670
1	Bull	NR	NR	NR	NR
2	11,8 (9,0)	NR	NR	NR	NR
3	7,4 (5,8)	NR	Bull	NR	NR
4	5,5 (3,8)	5,6 (4,0)	5,8 (5,0)	Bull	NR

#### Configuration 2 : nombre limité de dents/bras ( $Nb_{dents}++$ ) - $\Delta x_2 = 12\text{ cm}$

$V_{arbre}$ (tr/min)	Plage de débit $\dot{m}_b$ (kg/h)				
	550 - 680	880 - 1040	1110 - 1340	1630 - 1900	2200 - 2670
1	Bull	NR	NR	NR	NR
2	11,1 (8,0)	NR	Bull	NR	NR
3	9,1 (7,0)	NR	6,7 (4,5)	NR	NR
4	7,7 (5,5)	NR	5,8 (4,3)	5,3 (3,8)	Bull

#### Configuration 3 : très peu de dents/bras ( $Nb_{dents}+$ ) - $\Delta x_3 = 24\text{ cm}$

$V_{arbre}$ (tr/min)	Plage de débit $\dot{m}_b$ (kg/h)				
	550 - 680	880 - 1040	1110 - 1340	1630 - 1900	2200 - 2670
1	21,0 (11,5)	NR	Bull	NR	NR
2	13,9 (8,3)	NR	10,3 (5,5)	8,8 (5,3)	Bull
3	12,6 (10,5)	NR	8,1 (4,3)	NR	NR
4	10,5 (7,8)	NR	7,4 (4,5)	5,9 (3,8)	5,5 (3,0)

$t_s (D_{abs})$ [min]	: Essai réalisé dans des conditions normales et stabilisées
$t_s (D_{abs})$ [min]	: Essai réalisé, bulldozing transitoire observé
Bull	: Essai réalisé, bulldozing observé
NR	: Essai non réalisé, du bulldozing serait très probablement observé dans ces conditions
NR	: Essai non réalisé



### 1.3.1 Apparition du bulldozing

Sous certaines conditions, une accumulation anormale de biomasse, appelé « bulldozing », sur un des bras de rablage est observée (Figure 32). Dès que le lit de biomasse atteint le haut de la dent, un point de non-retour est atteint et le surplus de biomasse sur le bras ne peut pas être évacué naturellement par la rotation de l'axe de rablage. Le four doit alors être arrêté et vidangé pour des raisons de sécurité. Le bulldozing est considéré comme transitoire quand des variations temporelles importantes de hauteur de lit sur un même bras sont observées. La biomasse s'accumule et se décharge sur certains bras de manière imprévisible. Ce mode de fonctionnement aboutit à des fluctuations plus marquées du débit mesuré à la sortie.

Le bulldozing peut avoir deux origines :

- L'espace radial entre deux dents successives est faible devant la taille des particules. Ainsi, les plaquettes s'enchevêtrent et s'accumulent devant les dents de rablage, faisant monter la hauteur du lit jusqu'à atteindre le haut de la dent. Ce type de bulldozing est observé avec beaucoup de dents par bras (configuration n°1,  $Nb_{dents} +++$ ).
- Autrement, avec un espacement trop important des dents, à débit élevé, l'efficacité du rablage est réduite et le temps de séjour dans le four augmente. La hauteur du lit de biomasse augmente alors mécaniquement jusqu'à atteindre le haut des dents. Le bulldozing observable sur la Figure 32 s'est formé pour cette raison.

Pour éviter ce phénomène, il faut donc à la fois garantir un espacement interdenteur suffisant en fonction de la nature granulométrique de la ressource traitée et ne pas espacer excessivement les dents pour garantir un rablage efficace à une hauteur de lit nominale.



Figure 32 : Accumulation de biomasse sur un des bras de la sole ( $\dot{m}_b = 1200 \text{ kg/h}$ ,  $V_{arbre} = 1 \text{ tr/min}$ ,  $Nb_{dents} +$ )

### 1.3.2 Effet de l'espacement des dents

L'espacement des dents a un effet considérable sur la plage de débit de fonctionnement du four. En effet, avec beaucoup de dents (configuration n°1,  $Nb_{\text{dents}} +++$ ), du bulldozing est observé à un débit supérieur à 1750 kg/h alors qu'un point de fonctionnement satisfaisant a pu être atteint à 2500 kg/h avec peu de dents ( $Nb_{\text{dents}} +$ ). Les particules circulent plus rapidement avec l'augmentation du nombre de dents par bras. Ainsi, à 600 kg/h et 4 tr/min (Tableau 10), le temps de séjour moyen passe de 10,5 min ( $Nb_{\text{dents}} +$ ) à 5,5 min ( $Nb_{\text{dents}} +++$ ). Avec peu de dents ( $Nb_{\text{dents}} +$ ), un second pic sur la distribution  $E(t)$  est observé vers 14 min. Ce profil suggère la présence plus marquée de volumes morts dans le réacteur quand un nombre faible de dents est installé [61]. En effet, avec beaucoup de dents, tout le rayon est balayé par une dent au cours d'une rotation tandis qu'avec peu de dents certaines surfaces annulaires dans le four ne sont pas entièrement balayées.

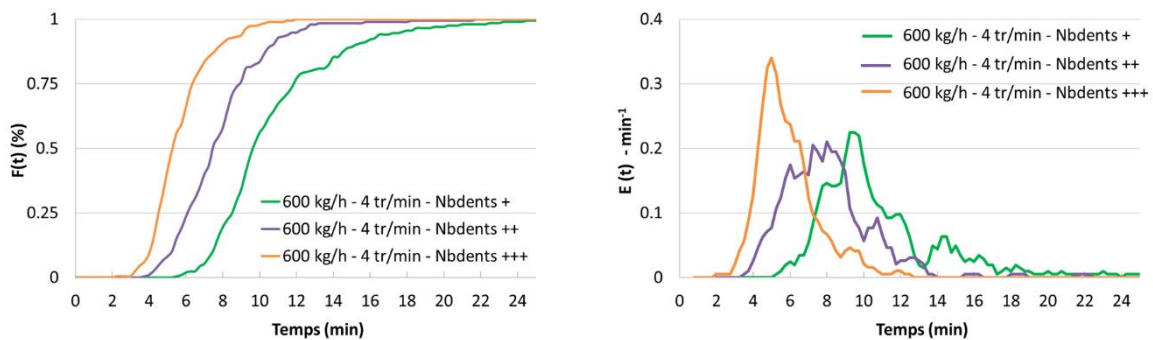


Figure 33 : Distribution  $F(t)$  et  $E(t)$  du temps de séjour en fonction de la configuration des dents de rablage ( $V_{\text{arbre}} = 4 \text{ tr/min}$ ,  $\dot{m}_b = 600 \text{ kg/h}$ )

Pour chaque ressource, il peut être nécessaire d'estimer la configuration des dents la plus adaptée pour minimiser la dispersion des temps de séjour des particules. Nous définissons l'indicateur  $R_d$  comme le rapport entre la longueur interdente  $\Delta x$  et la plus grande dimension moyenne de la fraction granulométrique principale de la ressource  $D_{\text{part}}$  (équation 22). Avec cette ressource, le temps de séjour minimal et une dispersion faible sont atteints avec un nombre intermédiaire de dents ( $Nb_{\text{dents}} ++$ , 1800 kg/h et 4 tr/min). Un brassage efficace est assuré tout en évitant le bulldozing en espaçant suffisamment les dents. Dans cette configuration, l'espace interdente est donc 3,6 fois plus grand que la taille caractéristique des particules ( $R_d = 3,6$ ). Pour éviter l'apparition du bulldozing sur toute la plage de débit du four, le ratio  $R_d$  doit être bien supérieur à 2,4 ( $Nb_{\text{dents}} +++$ ). Avec peu de dents ( $R_d = 7,2$ ), à faible débit, le rablage n'est pas efficace car le temps de séjour et la dispersion sont élevés. Par contre, les DTS obtenues à débit élevé en utilisant peu de dents sont faiblement dispersives.

$$R_d = \frac{\Delta x}{D_{\text{part}}} \quad (22)$$

D'autres caractéristiques géométriques du système de rablage, susceptibles d'avoir une influence sur les DTS, auraient pu être évalué. Kriegeskorte et al. ont étudié l'effet l'angle d'orientation des dents sur la dynamique de particules sphériques dans une maquette de sole de MHF fonctionnant en batch [145]. L'augmentation de l'angle entre les dents et la direction tangentielle (angle  $\beta$  sur la Figure 20) provoque une diminution de la section de passage entre les dents et donc la formation d'une accumulation de particules devant le bras, phénomène précurseur du bulldozing.

### 1.3.3 Effet de la vitesse de rotation de l'axe

Le principal levier pour réguler le temps de séjour des particules dans le four est l'ajustement de la vitesse de l'axe de rablage. A un débit donné (1200 kg/h,  $N_{bdents} +$ ), multiplier par deux la vitesse de cet arbre revient à diminuer de 27 % le temps de séjour moyen (Figure 34). Il faut noter que la relation entre le temps de séjour et la vitesse de l'axe de rablage n'est pas linéaire. En effet, entre 3 et 4 tr/min, la vitesse du lit augmente plus lentement qu'entre 2 et 3 tr/min. La dispersion absolue  $D_{abs}$  de la DTS est plus importante si la vitesse de l'arbre est faible ( $D_{abs} = 5,5$  min à 2 tr/min tandis que  $D_{abs} = 4,5$  min à 4 tr/min, Tableau 10).

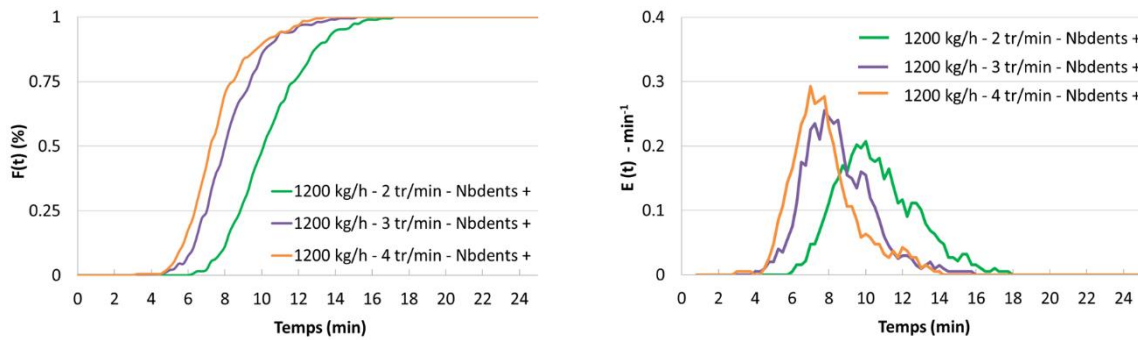


Figure 34 : Distribution  $F(t)$  et  $E(t)$  du temps de séjour en fonction de la vitesse de l'arbre ( $N_{bdents} +$ ,  $\dot{m}_b = 1200$  kg/h)

### 1.3.4 Effet du débit d'alimentation

Nous observons qu'en augmentant le débit d'alimentation, le temps de séjour des particules dans le four diminue. En effet, à vitesse de rotation équivalente, la hauteur du lit augmente dans le four si le débit d'alimentation augmente. Ainsi, la surface de contact entre les dents et le lit est supérieure et le transport ainsi que le brassage du solide sont plus efficaces. La présence de pics secondaires sur la DTS, révélateurs de la présence de volumes morts dans le réacteur, n'est visible qu'à faible débit. Dans ces conditions, la hauteur du lit est faible et les particules ne s'entraînent pas les unes avec les autres. Une fraction significative d'entre elles est susceptible de rester bloquée dans un volume non balayé par les dents alors qu'elles seraient mises en mouvement par le contact des particules voisines si le débit était plus élevé.

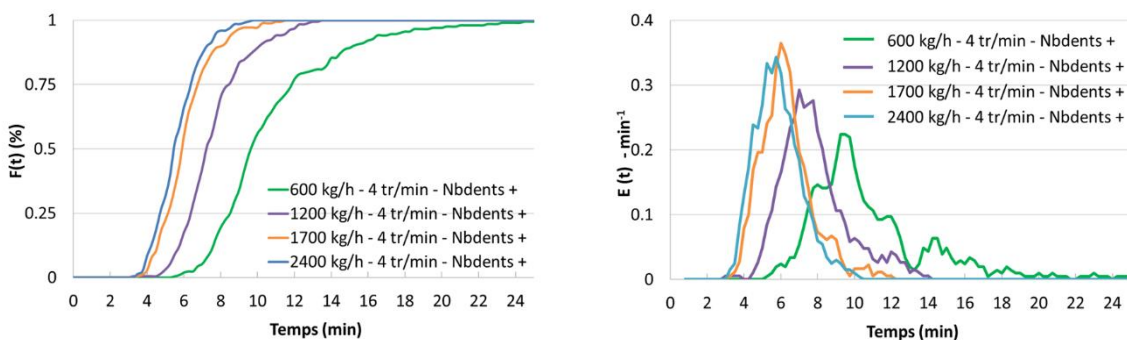


Figure 35 : Distribution  $F(t)$  et  $E(t)$  du temps de séjour en fonction du débit d'alimentation  $\dot{m}_b$  ( $N_{bdents} +$ ,  $V_{arbre} = 4$  tr/min)

### 1.3.5 Dispersion de la distribution de temps de séjour dans la maquette de rablage

Afin d'assurer un traitement homogène de la ressource dans un four industriel, il est nécessaire de minimiser l'écart de temps de séjour entre les particules. Sur l'ensemble des essais, nous pouvons observer que la dispersion de la DTS augmente si le temps de séjour moyen augmente (Figure 36). La dispersion absolue suit une relation linéaire avec le temps de séjour moyen. La dispersion relative est comprise entre 50 et 90 % sur toute la gamme de temps de séjour étudiée.

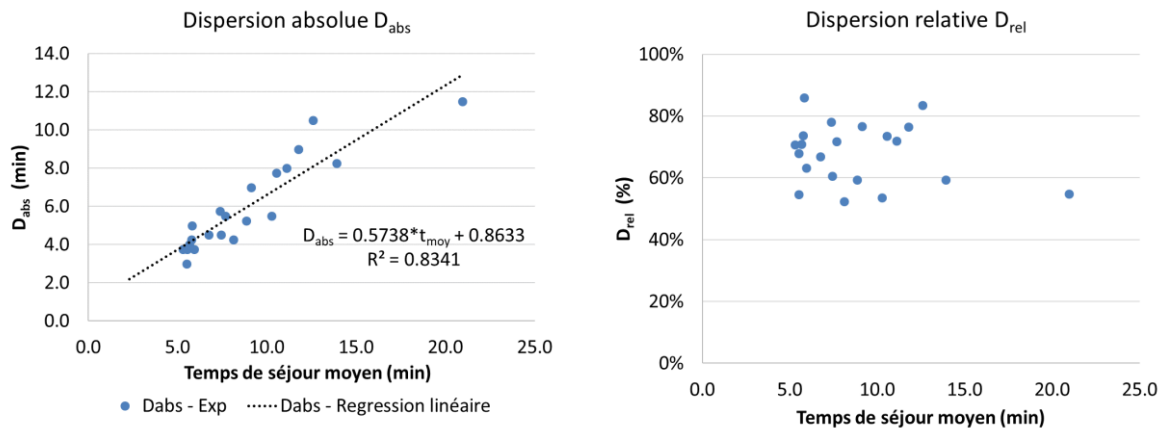


Figure 36 : Dispersion absolue et relative de la distribution de temps de séjour des plaquettes de peuplier dans la maquette de rablage en fonction du temps de séjour moyen

Enfin, les fonctions de distribution de temps de séjour de l'ensemble des essais réalisés sont adimensionnalisées (Figure 37). La distribution  $E_{ad}(t)$  est non nulle pour un temps de séjour adimensionnalisé  $t_{ad}$  compris entre 0,5 et 1,5. Peu importe les conditions opératoires, le temps de séjour minimal  $t_{min}$  et maximal  $t_{max}$  des particules est borné et fonction du temps de séjour moyen tel que :

$$t_{min} \approx 0,5 * \bar{t}_s \text{ et } t_{max} \approx 1,5 * \bar{t}_s \quad (23)$$

Au vu de la tendance des distributions, il ne semble pas y avoir de défauts d'écoulements majeurs de type court-circuit si nous comparons nos résultats aux DTS caractéristiques de cet écoulement perturbé [61]. Le caractère asymptotique des distributions sur les temps de séjour élevés suggère toutefois la présence de volumes morts dans le réacteur. En effet, l'espace entre le plateau de la sole et le bas des dents ainsi que des zones au niveau des parois du four non balayées par les dents constituent des volumes morts où le transport des particules se voit perturbé. La mise en place de racleurs comme sur le MHF CENTORRE du CEA Grenoble (Figure 10) constitue une solution pour limiter ce volume mort et son influence sur le déplacement de la ressource.

Colin et al. ont réalisé des mesures DTS dans un four tournant pilote fonctionnant à un débit compris entre 4 et 8 kg/h [66]. Des plaquettes de hêtres de longueur maximale 15 mm sont utilisées dans leurs expériences. En comparant les DTS adimensionnalisées de cette étude et celles de Colin (Figure 37), nous observons une dispersion des temps de séjour dans le four tournant plus faible que dans le MHF, suggérant un meilleur contrôle du temps de séjour avec ce type de technologie. Il faut toutefois rester prudent avant de tirer cette conclusion définitivement. En effet, les débits de biomasse en jeu dans ces deux réacteurs sont très différents. Des mesures complémentaires sur des dispositifs de tailles équivalentes utilisant la même ressource devraient être réalisées pour valider le bénéfice du four tournant.

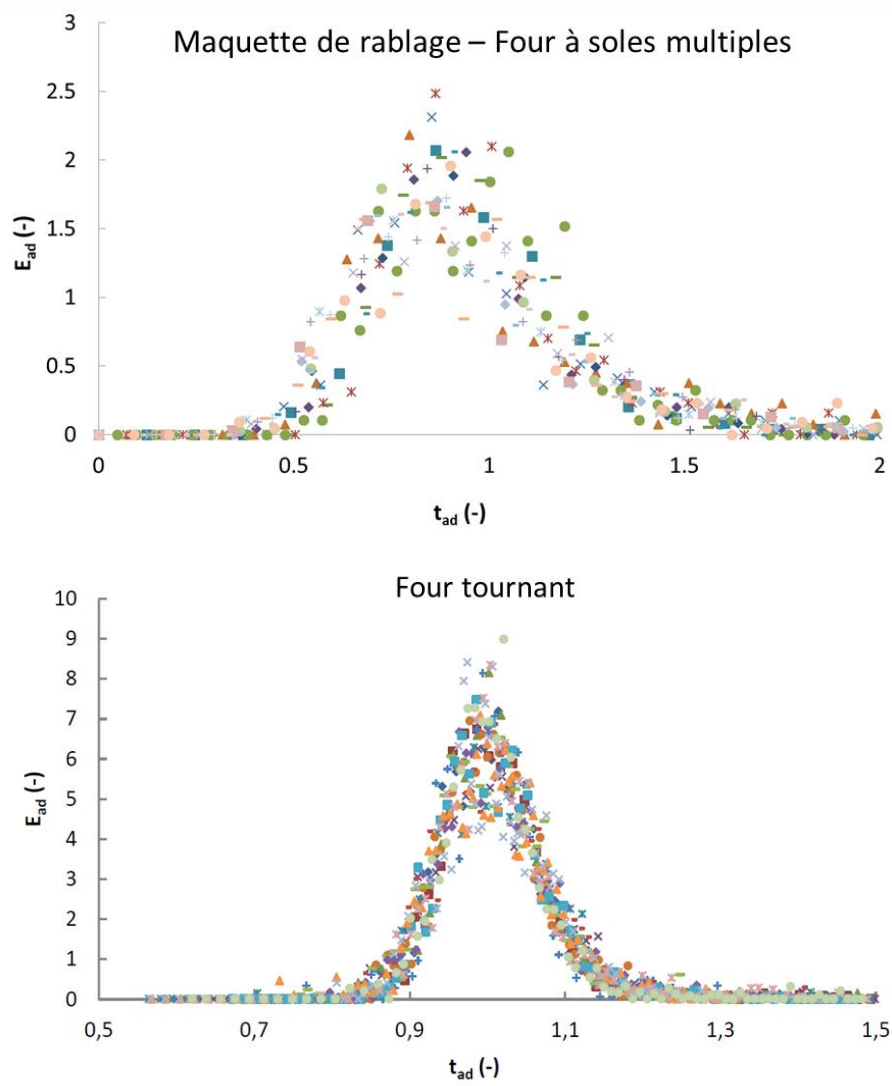


Figure 37 : Représentation graphique des fonctions de distribution de temps de séjour adimensionnalisées  $E_{ad}(t)$  de l'ensemble des essais sur la maquette MHF de rablage et sur un four tournant pilote [66]

## 2 Développement d'un modèle de transport de la biomasse dans les soles du four

Dans ce chapitre, plusieurs approches sont développées pour modéliser le transport du lit de biomasse dans les soles d'un MHF. Ces modèles sont validés par plusieurs essais de rablage réalisés à froid dans le four CENTORRE.

### 2.1 Mesure du temps de séjour des particules dans le four CENTORRE

Le temps de séjour des plaquettes de chêne (C19) et des noyaux d'olives dans le four pilote CENTORRE est évalué.

La configuration des dents de rablage doit être adaptée aux caractéristiques morphologiques de la biomasse. Comme indiqué précédemment, la longueur radiale entre deux dents successives doit être suffisamment grande pour éviter l'accumulation locale de biomasse dans le MHF. Pour les deux biomasses, la longueur radiale ( $\Delta x$ ) moyenne entre 2 dents a d'abord été fixée à 95 mm. Du fait des grandes dimensions des plaquettes de chêne, une accumulation locale de biomasse dans le foyer est observée lors des essais avec cette ressource. L'espacement entre les dents est donc doublé pour les essais avec le chêne ( $L_{inter} = 190$  mm). Chaque sole contient donc 4 bras de rablage de 2 dents pour les essais sur le chêne et de 3 à 4 dents pour les essais sur les noyaux d'olives (Figure 38). Dans ces nouvelles conditions, aucune accumulation de biomasse dans le four n'est observée par la suite.

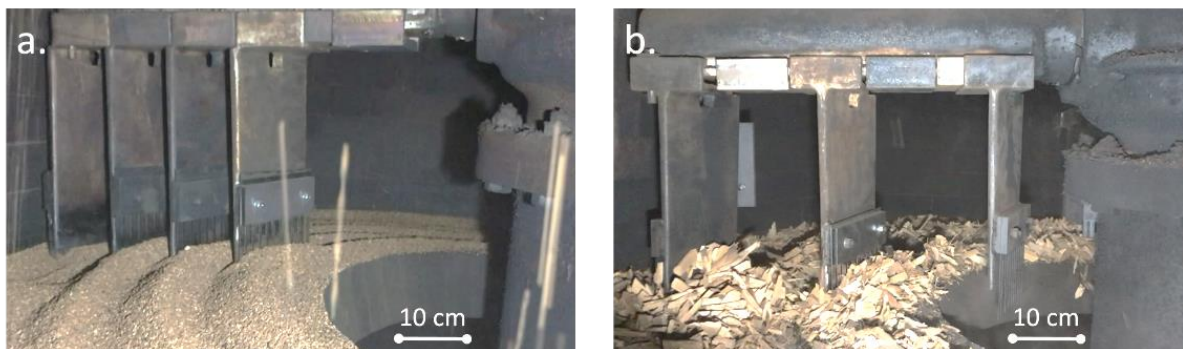


Figure 38 : Positionnement des dents de rablage sur la sole 1 au cours des essais avec les noyaux d'olives (a) et avec le chêne (b)

Pour chaque biomasse, la distribution de temps de séjour des particules dans le réacteur est mesurée. Le débit d'alimentation est fixé à 70 kg/h pour le chêne et à 90 kg/h pour les noyaux d'olives. La vitesse de l'arbre varie de 0,5 à 1 tr/min pour les essais avec les noyaux d'olives et de 0,6 à 1,3 tr/min pour les essais avec le chêne. Comme sur la maquette de rablage (cf. chapitre 3.1.1), des puces RFID sont collées sur des plaquettes et injectées dans le four froid. Compte tenu de la faible taille des noyaux d'olives (quelques mm), les puces RFID sont fixées sur des granulés de résineux (23,8 mm et 6 mm de diamètre) injectés dans le four rempli de noyaux d'olives. Deux antennes RFID sont positionnées à l'entrée et à la sortie du réacteur. Une fois que le débit de sortie de biomasse est stabilisé, 100 puces par essai sont injectées. A une vitesse de rotation de l'axe de 1 tr/min, trois essais avec le chêne sont réalisés pour vérifier la bonne répétabilité des mesures. En moyenne sur l'ensemble des essais,  $94 \pm 4$  % des puces injectées sont détectées à la sortie du réacteur.

## 2.2 Adaptation du modèle d'Eskelinen

### 2.2.1 Décomposition du réacteur et établissement d'un modèle de transport du solide

Le modèle d'Eskelinen décrivant le transport du kaolin dans un MHF est repris et adapté dans ce travail (cf. chapitre 1.3.5.2.4). Le lit de biomasse est décomposé spatialement en plusieurs volumes annulaires (Figure 39). Chaque volume (encore appelé « réacteur » par la suite) correspond au sillon de biomasse situé entre deux dents successives sur un même bras. Sous l'action des dents de rablage, la fraction massique  $a_i$  située dans le réacteur  $i$  passe dans le réacteur suivant  $i + 1$ . La fraction de biomasse transmise ne dépend pas de la vitesse du bras de rablage. Après le passage d'une dent de rablage, la relation suivante est déduite par conservation de la masse :

$$m_{s,i}(t + \Delta t) = m_{s,i}(t) (1 - a_i) + a_{i-1}m_{s,i-1}(t) \quad (24)$$

avec  $m_{s,i}$  la masse de solide située dans le réacteur  $i$ . Le pas temporel  $\Delta t$  correspond au temps nécessaire pour que la totalité du sillon de biomasse soit traversée par une dent. Quatre dents ( $Nb_{bras}$ ) parcourent chaque sillon à chaque rotation de l'arbre (équation 25).

$$\Delta t = \frac{1}{Nb_{bras} * V_{arbre}} \quad (25)$$

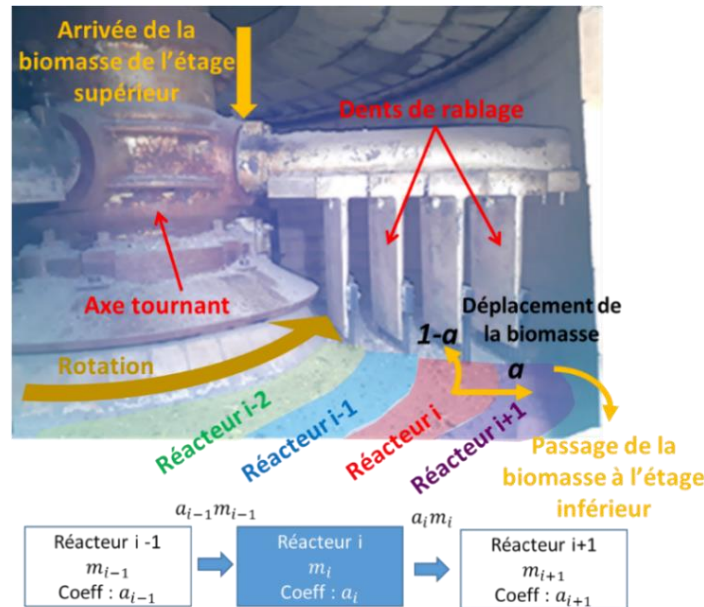


Figure 39 : Vue schématique de l'action des dents de rablage sur le lit de biomasse

Sur les 6 soles de CENTORRE, le positionnement des dents ainsi que la délimitation des réacteurs sont définis en Annexe 5. Pour chacune des biomasses, les dents sont positionnées à intervalles réguliers (sauf pour la configuration avec les noyaux d'olives qui a des soles contenant 4 et 3 dents). La fraction de biomasse déplacée dans le sillon suivant devrait donc être la même pour tous les réacteurs ( $a_i = a_{i+1} = a$ ). La vitesse convective  $u$  du lit dépend donc du coefficient  $a$ , de la largeur de chaque sillon  $\Delta x$  et du pas de temps  $\Delta t$  (équation 26) :

$$u = \frac{a * \Delta x}{\Delta t} \quad (26)$$

La distance radiale totale  $L$  parcourue par la ressource dans le four est égale à 2,28 m dans CENTORRE. Ainsi, le temps de séjour théorique  $\tau$  du solide dans le four peut donc s'exprimer par l'équation 27 :

$$\tau = \frac{L}{u} = \frac{L}{a * \Delta x * Nb_{bras} * V_{arbre}} \quad (27)$$

### 2.2.2 Résultats des mesures DTS sur CENTORRE et ajustement du paramètre de déplacement du lit de biomasse

Le paramètre de déplacement  $a$  est calculé à partir des mesures expérimentales de distribution de temps de séjour. La distribution cumulée des temps de séjour  $F(t)$  des particules de biomasse à plusieurs vitesses d'arbre est tracée sur la Figure 40 pour le chêne et les noyaux d'olives. Comme observé sur les essais réalisés en maquette de rablage, plus la vitesse de l'arbre est élevée, plus le temps de séjour moyen des particules est faible, à l'exception de l'essai réalisé à 1,3 tr/min sur le chêne. Dans ce cas particulier, à vitesse élevée, une accumulation locale de biomasse pourrait expliquer pourquoi les distributions de temps de séjour sont équivalentes à 1 et 1,3 tr/min. Cet essai est donc exclu de l'analyse par la suite.

Une régression des moindres carrés est appliquée sur l'erreur absolue  $Err$  entre les mesures expérimentales  $F_{exp}(t)$  réalisées à 1 tr/min et le modèle  $F_{mod}(t)$  pour déterminer le paramètre de déplacement  $a$  de chacune des biomasses (équation 28). Le paramètre  $a$  est initialisé à 0,30.

$$Err = \frac{1}{2} \sum_{t=0}^{t=t_f} (F_{exp}(t) - F_{mod}(t))^2 \quad (28)$$

Remarque : La DTS cumulée  $F_{exp}(t)$  est déterminée expérimentalement par l'injection d'un traceur (ici des puces RFID) en régime permanent dans le four. La distribution modélisée  $F_{mod}(t)$  représente quant à elle la fraction de biomasse arrivant avant un temps donné  $t$  au cours d'une phase transitoire de remplissage du four. Nous supposons que le déplacement des traceurs est équivalent au déplacement global de l'ensemble de la ressource dans le réacteur (cf. chapitre 3.1.1). Egalement, le déplacement des particules est supposé le même en régime transitoire et en régime permanent. Partant de ces hypothèses, la grandeur estimée  $F_{mod}$  peut-être comparée à la distribution de temps de séjour expérimentale  $F_{exp}$ .

Nous estimons à 13,6 %m la fraction de noyaux d'olives qui passe dans le sillon suivant à chaque passage de dents et à 7,4 %m la fraction de plaquettes de chêne qui est transférée dans le réacteur suivant.

Pour le chêne, la distribution  $F(t)$  modélisée est relativement proche de la distribution mesurée expérimentalement pour les essais réalisés à 1 et 0,6 tr/min. Pour les noyaux d'olives, à 1 et 0,8 tr/min, les temps de séjour moyens modélisés et expérimentaux sont relativement cohérents. Toutefois, nous observons que la distribution modélisée ne rend pas compte de la dispersion expérimentale importante de la DTS des noyaux d'olives. Le comportement dynamique de cette ressource n'est pas représenté de manière très satisfaisante ( $Err_{NO} = 2,5 > Err_C = 0,1$ ).

Tableau 11 : Estimation du paramètre  $a$  de déplacement du lit et des temps de séjour moyens dans CENTORRE

	$V_{arbre}$ (tr/min)	Paramètre $a$ (%m)	Résidu $Err$ (-)	$\bar{t}_s$ - Exp (min)	$\bar{t}_s$ - Modèle (min)	$\tau$ (min)
Noyaux d'olives	1,0	13,6 %	2,5	39	41	42
	0,8			54	49	50
	0,5			70	80	84
Chêne	1,3	7,4 %	0,1	40	31	32
	1,0			38	41	42
	0,6			53	61	63



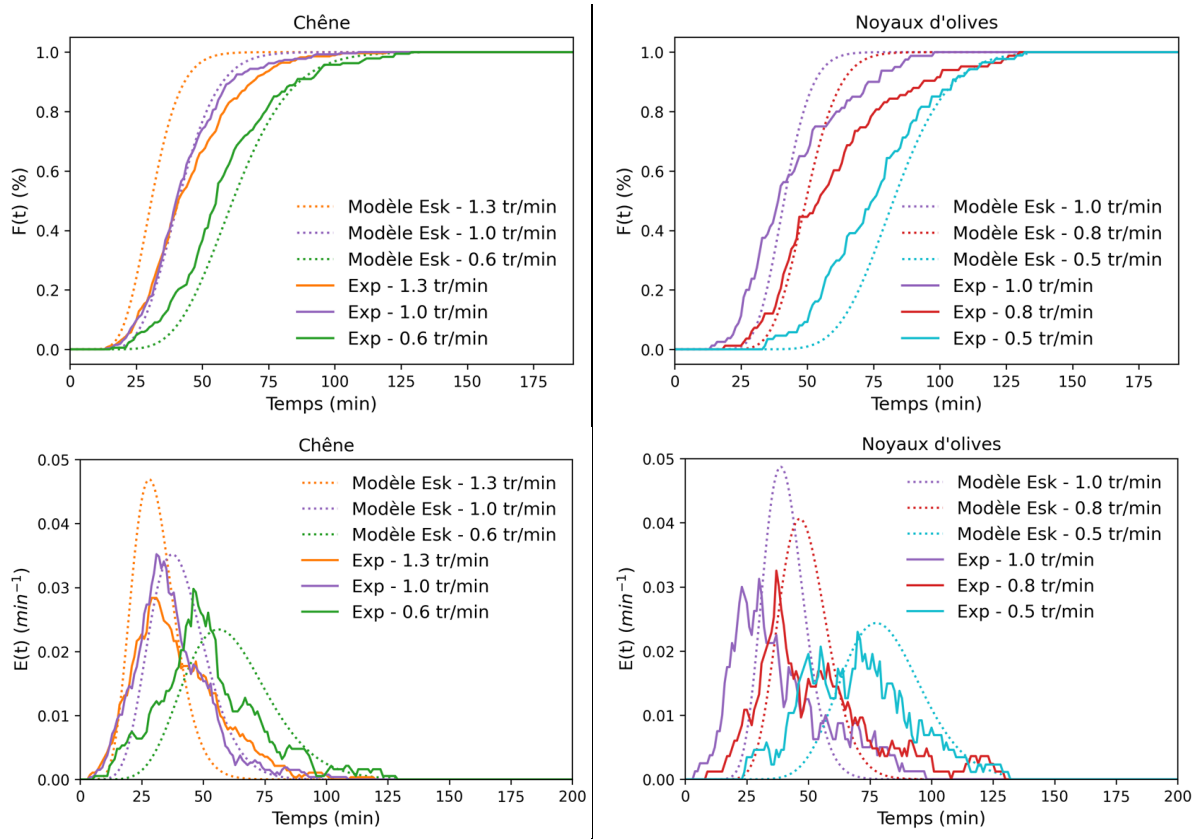


Figure 40 : Distribution  $E(t)$  et  $F(t)$  des particules dans le four CENTORRE à différentes vitesses de rotation de l'arbre. Les DTS modélisées sont tracées en pointillés sur le graphique.

### 2.3 Le modèle 1D à dispersion axiale

Comme discuté dans l'état de l'art, le transport des particules dans un MHF peut également être approximé par un modèle à dispersion axiale. Ainsi, en ajustant les paramètres de ce modèle (équation 14) sur les résultats expérimentaux de CENTORRE par régression des moindres carrés, la vitesse de convection  $U_{conv}$ , le coefficient de diffusion  $D_{ax}$  et le Péclet ( $Pe$ ) peuvent être estimés pour chacun des essais (Tableau 12). Il ressort que la DTS expérimentale est approximée beaucoup plus précisément avec ce modèle qu'avec le modèle adapté d'Eskelinen (Figure 41). Pour une même biomasse, le Péclet augmente si la vitesse de l'arbre diminue. Ainsi, en proportions, les effets dispersifs prennent le pas sur le transport convectif si la vitesse de rotation de l'arbre augmente. A vitesse équivalente (1 tr/min), le Péclet associé au transport du chêne dans le four est plus élevé que le Péclet associé au déplacement des noyaux d'olives et la dispersion axiale de cette ressource est plus élevée. La petite taille et la densité élevée des noyaux d'olives pourraient expliquer cette différence. Egalement, deux fois plus de dents de rablage sont installées pour déplacer les noyaux d'olives, encourageant ainsi le mélange des particules et donc leur dispersion dans le four.

Tableau 12 : Estimation de la vitesse  $U_{conv}$ , du coefficient de diffusion  $D_{ax}$  et du Péclet à partir de la DTS du modèle à dispersion axiale ajustée sur les essais expérimentaux

	$V_{arbre}$ (tr/min)	$U_{conv}$ (m/s)	$D_{ax}$ (m <sup>2</sup> /s)	$Pe$ (-)
Noyaux d'olives	1,0	$1,2 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-4}$	7
	0,8	$0,9 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	10
	0,5	$0,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	13
Chêne	1,0	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-4}$	14
	0,6	$0,8 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$	15

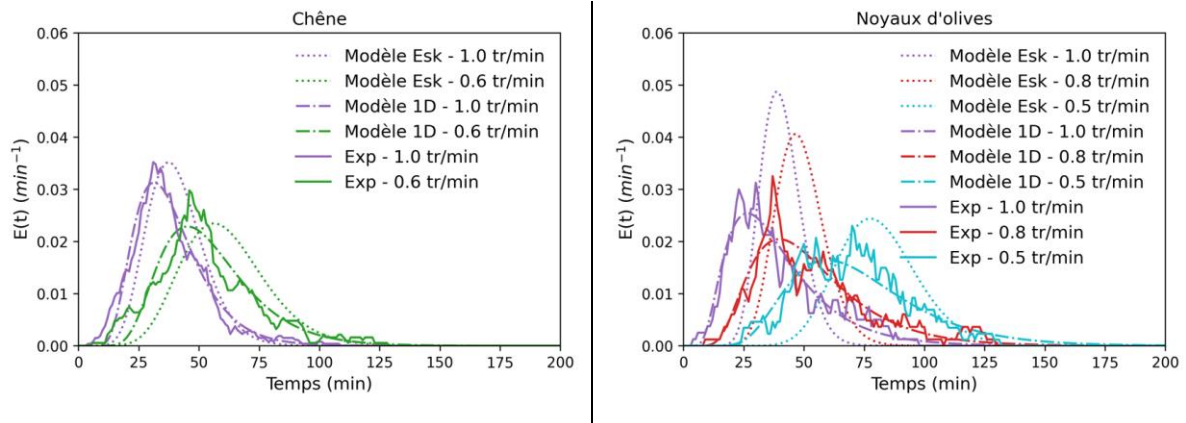


Figure 41 : Distribution de temps de séjour  $E(t)$  expérimentale et modélisée des particules dans le four CENTORRE à plusieurs vitesses de rotation de l'arbre (Modèle 1D = modèle à dispersion axiale)

## 2.4 Vers la modélisation en deux dimensions des soles d'un MHF

Seul le déplacement radial des particules a été évalué quantitativement jusqu'à présent. Or, comme le mentionnent Meisingset et al., les particules suivent une trajectoire en spirale concentrique dans les soles [129]. Sur la 1<sup>ère</sup> sole, la biomasse est injectée sur une section donnée de la circonférence du four. La totalité de la ressource est alors concentrée seulement dans la section située sous l'injection. Avant d'atteindre une distribution massique homogène sur la révolution du four, la biomasse peut déjà avoir parcouru une distance non négligeable dans le MHF. De plus, dans un réacteur industriel, le flux thermique reçu par le lit n'est pas nécessairement homogène sur la circonférence du four. En effet, les flammes des brûleurs peuvent constituer des points chauds. A proximité des brûleurs, le lit reçoit un flux radiatif plus important. Ces points chauds sont susceptibles d'influencer la torréfaction de la ressource et donc la nature et les rendements des produits obtenus.

Seul un modèle décrivant le transport du lit sur les deux dimensions des soles permettrait d'intégrer par la suite l'impact thermique des potentiels points chauds ainsi que l'influence du point d'injection sur la distribution du lit sur les premières soles. La vitesse  $\vec{U}_s$  du lit de particules serait alors décrite par la combinaison de ses composantes tangentielle  $U_\phi$  et radiale  $U_r$  (équation 29, Figure 43 et Figure 44) :

$$\begin{aligned} \vec{U}_s &= -U_r \vec{u}_r + U_\phi \vec{u}_\phi \text{ sur les soles centripètes} \\ \vec{U}_s &= U_r \vec{u}_r + U_\phi \vec{u}_\phi \text{ sur les soles centrifuges} \end{aligned} \quad (29)$$

$$\varphi = \left| \frac{U_\phi}{U_r} \right|$$

Nous proposons tout d'abord de suivre le parcours de plusieurs particules sur une sole intermédiaire du réacteur CENTORRE afin d'estimer la vitesse radiale et tangentielle de plaquettes de chêne C22. Sur la base de ces observations expérimentales, une modélisation sur les deux dimensions et les 6 soles du four est proposée.

#### 2.4.1 Mesures préliminaires de la trajectoire et de la vitesse des particules sur une sole

La trajectoire et la vitesse des particules sont suivies à l'aide d'une caméra fixée sur le plafond de la sole centripète n°3. En raison de la faible hauteur des soles, seul un cinquième de la révolution totale du four est filmé (Figure 42). Dans le four froid, une fois le régime permanent atteint ( $\dot{m}_b \approx 65 \pm 13$  kg/h), l'acquisition vidéo est réalisée durant plusieurs minutes à deux vitesses d'axe différentes (1 et 0,6 tr/min). Un logiciel de pointage vidéo est utilisé pour suivre la trajectoire des particules dans un repère cartésien [146].

La trajectoire de 10 particules est suivie pendant 30 secondes, soit la durée nécessaire au passage de deux bras de rablage successifs à 1 tr/min (Figure 43). Les trajectoires suivies par deux particules peuvent être de natures très différentes. Certaines particules se déplacent vers le centre de la sole tandis que d'autres se déplacent dans le sens inverse (particules 1, 7, 8 et 9). Cette observation illustre bien le mélange important et continu du lit. Pour la plus grande majorité de notre échantillon, nous constatons que la vitesse tangentielle des particules est supérieure à leur vitesse radiale. La valeur médiane du ratio  $\varphi$  de la vitesse tangentielle sur la vitesse radiale est égale à 4. La vitesse radiale de cet échantillon de particules ( $U_r = 1,7 \times 10^{-3}$  m/s) est cohérente avec l'estimation faite à partir du modèle 1D à dispersion axiale (Tableau 12). A plus faible vitesse d'axe (0,6 tr/min), le suivi des particules est moins aisé en raison d'une hauteur du lit plus élevée qu'à 1 tr/min. La visualisation des particules est perdue après le passage du bras de rablage. Visuellement, nous observons également que la vitesse tangentielle des particules est supérieure à leur vitesse radiale ( $\varphi > 1$ ). La vitesse moindre des bras semble faciliter la formation d'agglomérats de particules plus cohésives devant les dents, évènement facilitant le « bulldozing » décrit dans le chapitre 3.1.3.1.

Il faut toutefois noter que cette méthode pour caractériser la vitesse du lit reste sommaire. Elle repose sur un faible nombre de particules et permet de visualiser seulement les plaquettes situées sur le haut des sillons. La durée pendant laquelle la particule est visible par la caméra est faible. De plus, la définition des vidéos ne permet pas de visualiser le déplacement des plus petites particules. Une des perspectives intéressantes serait de colorer une fraction des particules pour les rendre plus visibles et ainsi suivre plus aisément leur parcours.

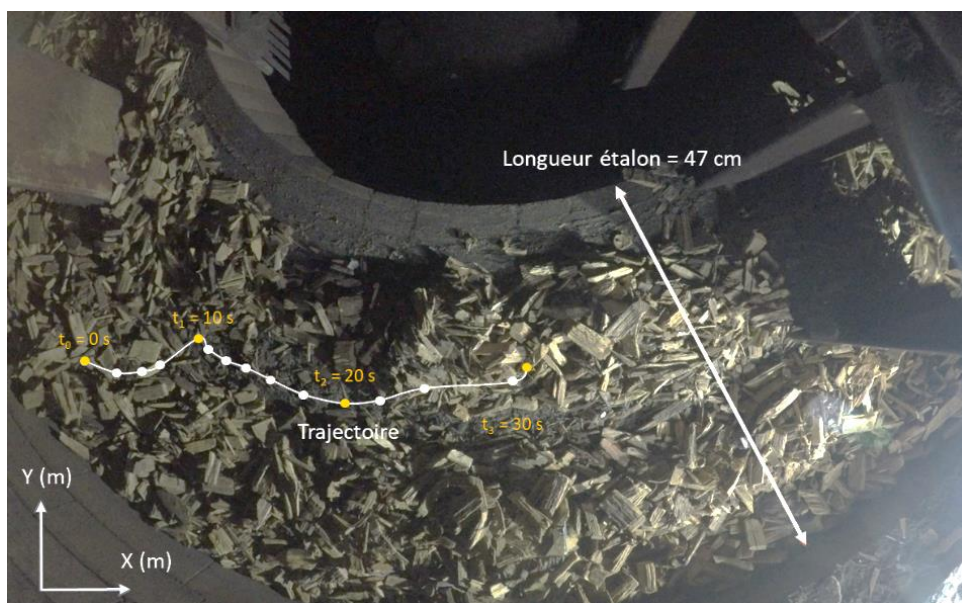


Figure 42 : Visualisation de la trajectoire de la particule n°2 dans la sole centripète n°3 ( $V_{arbre} = 1$  tr/min,  $\dot{m}_b = 70$  kg/h)

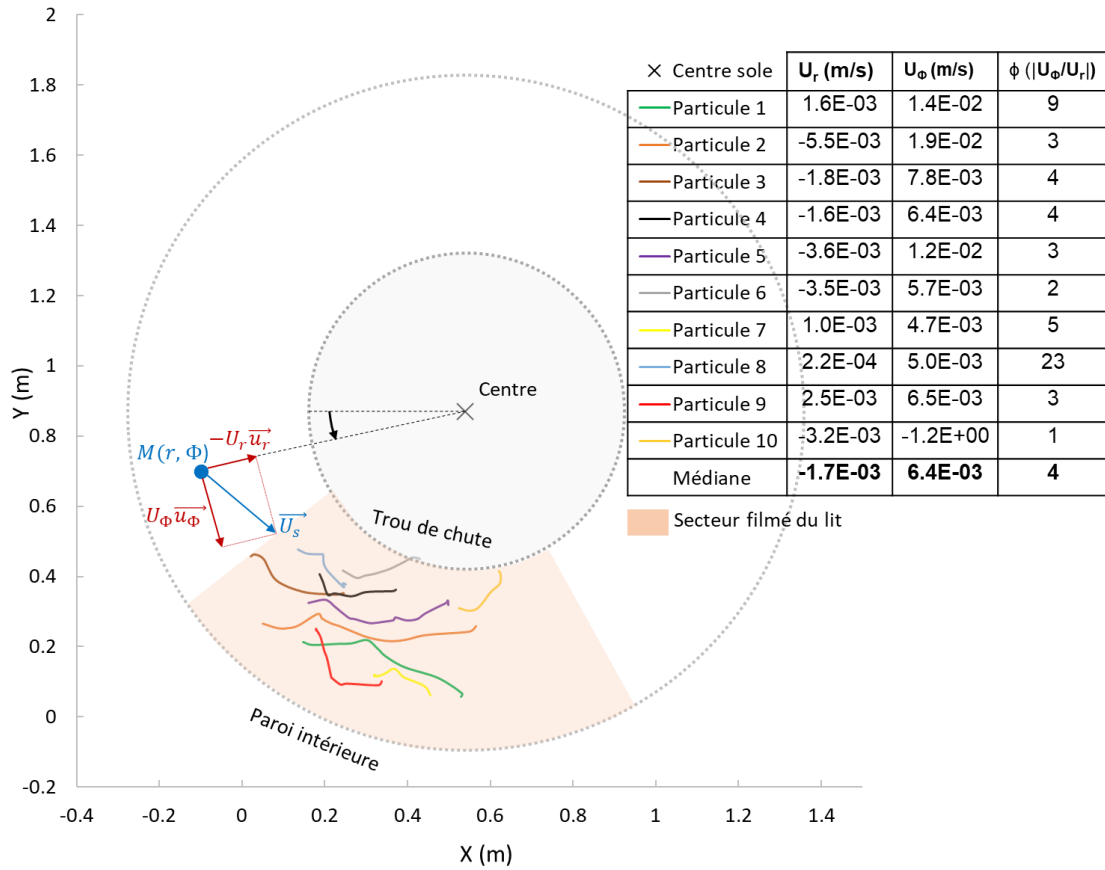


Figure 43 : Trajectoire et vitesse de 10 particules en régime permanent sur la sole centripète n°3 du four CENTORRE ( $V_{arbre} = 1$  tr/min,  $\dot{m}_b = 70$  kg/h)

#### 2.4.2 Description du modèle 2D

Sous l'action des dents de rablage, le lit de particules se déplace et se mélange. Son déplacement peut être décrit par une équation intégrant un terme diffusif lié au déplacement aléatoire des particules dû au mélange et un terme convectif traduisant l'action de la dent pour déplacer de manière effective le sillon de biomasse. Plusieurs solutions sont envisageables pour construire cette modélisation 2D intégrant de la convection et de la diffusion :

- 1) En définissant un vecteur de déplacement propre à chaque « particule » de biomasse, (approche lagrangienne) et un opérateur de moyenne sur un certain volume. Ainsi, nous pouvons définir une vitesse moyenne et considérer les écarts à la vitesse moyenne qui se modélisent par un coefficient de diffusion. Une équation de convection-diffusion est alors dérivée ;
- 2) Si nous considérons que la biomasse évolue dans son environnement gazeux, le four peut être assimilé à un milieu diphasique particulaire.

En suivant cette deuxième approche, nous considérons simplement 2 phases présentes dans le four : une phase gaz et une phase solide. Soit  $\alpha_k$ , la fraction volumique de la phase k définie par la relation 30.

$$\alpha_k = \frac{V_k}{V} \quad (30)$$

Avec  $V_k$ , le volume de la phase k et  $V$ , le volume d'une maille de notre système.

L'équation de conservation de la masse s'écrit alors rigoureusement sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \rho_s \alpha_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \alpha_s \vec{U}_s) = 0 \quad (31)$$

$\nabla$  symbolise l'opérateur divergence.  $\vec{U}_s$  représente la vitesse des particules moyennée sur un volume et  $\rho_s$  la masse volumique apparente du lit de particules. Comme discuté par Sommerfeld et al. [147], pour des raisons de commodité, un terme de diffusion est parfois ajouté pour prendre en compte ce phénomène. L'équation 32 est alors obtenue :

$$\frac{\partial \rho_s \alpha_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \alpha_s \vec{U}_s) = \nabla \cdot (D_{ax2} \vec{\nabla} (\rho_s \alpha_s)) \quad (32)$$

Avec  $D_{ax2}$  ( $m^2/s$ ), le coefficient de diffusion traduisant le mélange des particules.  $\vec{\nabla}$  symbolise l'opérateur gradient.

En absence de réaction chimique, nous pouvons, sans perdre la généralité du problème, considérer la masse volumique  $\rho_s$  comme constante et uniforme. Par conséquent :

$$\frac{\partial \alpha_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_s \vec{U}_s) = \nabla \cdot (D_{ax2} \vec{\nabla} \alpha_s) \quad (33)$$

Les équations de convection-diffusion telles que la relation 33 admettent des solutions analytiques en plusieurs dimensions dans des conditions restrictives (conditions initiales de type répartition gaussienne et vitesse de convection uniforme et constante [148]) qui ne correspondent pas à la réalité du dispositif industriel investigué. Une résolution numérique par la méthode des volumes finis est donc envisagée.

A partir des dimensions du four, un maillage 2D structuré sur les 6 soles est créé (Figure 44). Chaque sole est décomposée par un maillage polaire régulier. Des conditions aux limites aux entrées et aux extrémités de chacune des soles assurent la conservation de la masse d'un étage à l'autre. Le code développé étant explicite en temps, le maillage choisi est faiblement résolu pour éviter des temps de calculs trop élevés. Chaque sole est décomposée en 16 cellules sur son rayon et en 10 cellules sur sa révolution. L'équation 33 est résolue à l'aide d'un schéma temporel d'Euler explicite<sup>7</sup> pour la marche en temps, d'un schéma volume fini spatial décentré amont au premier ordre pour le terme de convection, et d'un schéma centré au second ordre pour les termes de diffusion. Les discrétisations ainsi retenues sont reconnues pour être robustes y compris sur des maillages assez grossiers. Le modèle ainsi développé est conditionnellement stable et donc convergent pour des pas de temps respectant les conditions de stabilité de Von Neumann [149] et de Courant–Friedrichs–Lewy [150] pour les schémas explicites. Le rapport d'aspect important des mailles nous oblige à considérer des pas de temps relativement faibles ( $\Delta t = 0,1$  s). Dans ces conditions, le temps de calcul reste raisonnable ( $\approx 30$  min par simulation).

L'injection est réalisée sur la première sole par une conduite circulaire de coordonnées ( $x_{inj} = -0,84$  m ;  $y_{inj} = 0$  m) et de rayon  $r_{inj} = 3$  cm. Le débit d'injection  $\dot{m}_b$  est fixé à 70 kg/h. La distance radiale parcourue par la biomasse sur chacune des soles est de 38 cm (soit une longueur totale de 2,28 m sur les 6 soles comme pour le modèle 1D).

<sup>7</sup> Un schéma de Heun (second ordre) en temps a été développé, sans apport significatif sur les résultats pour les modélisations entreprises.

Les dents étant uniformément réparties dans le four CENTORRE, la vitesse du lit  $U_s$  est supposée uniforme sur toutes les soles. Cette hypothèse reste discutable car la vitesse absolue des dents varie en fonction de leur position radiale dans le four. Les dents situées près des parois se déplacent plus rapidement que les dents proches de l'axe de rotation. Sur les soles centripètes, les dents sont orientées pour déplacer la biomasse vers l'intérieur de la sole. La ressource suit donc la direction opposée au vecteur  $\vec{u}_r$  défini sur la Figure 44.

A partir de la visualisation du déplacement du chêne sur la sole 3, nous considérons le ratio  $\varphi$  de la vitesse tangentielle sur la vitesse radiale égal à 4 ( $U_\phi = 4U_r$ , équation 29). La méthode employée dans le chapitre 3.2.4.1 pour estimer la vitesse des particules ne peut pas être appliquée à des essais avec les noyaux d'olives en raison de leur petite taille. Ce ratio devrait être plus faible pour cette ressource. En effet, les noyaux d'olives ont tendance à être moins transportés dans la direction orthoradiale car le lit oppose peu de résistance lors du passage entre deux dents d'un même bras. La sphéricité et la petite taille de ces particules par rapport au chêne semblent être les caractéristiques principales expliquant ces différences d'écoulement. Un ratio  $\varphi = 1$  est donc fixé arbitrairement pour décrire le déplacement des noyaux d'olives.

Initialement, le four est vide. De la biomasse est alors injectée jusqu'à atteindre le régime permanent. La fonction de Danckwerts  $F(t)$  est égale au ratio entre le débit sortant à l'instant t et le débit d'alimentation. Comme pour le modèle 1D à dispersion axiale, nous cherchons à estimer la vitesse convective radiale  $U_{conv}$  ( $= U_r$ ) et le coefficient de diffusion  $D_{ax2}$  permettant de décrire au mieux la distribution de temps de séjour mesurée expérimentalement.

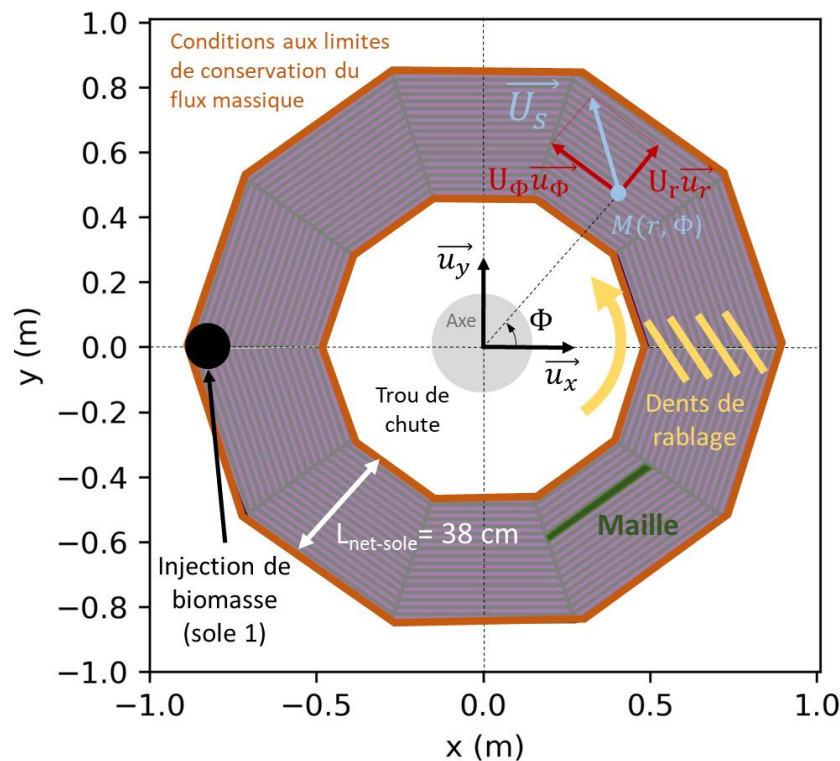


Figure 44 : Structure du maillage d'une sole centrifuge

### 2.4.3 Résultats

Le Tableau 13 synthétise les termes de forçages diffusifs et convectifs utilisés par le modèle 2D et 1D (chapitre 3.2.3) pour décrire la distribution de temps de séjour des particules dans le four. Comme en 1D, la vitesse de convection diminue lorsque la vitesse de l'arbre est réduite. Les effets diffusifs sont plus intenses et la convection est accentuée si la vitesse de l'arbre augmente. Les deux approches permettent de décrire convenablement les DTS mesurées expérimentalement (Figure 41 et Figure 45).

Toutefois, nous notons que les valeurs du coefficient de diffusion et de la vitesse de convection sont légèrement différentes selon que le MHF est décrit en 1D ou en 2D. En 1D, l'équation convection-diffusion admet une solution analytique (équation 14) tandis qu'en 2D, seule une résolution numérique de cette équation permet d'approcher la solution. Des erreurs numériques pourraient expliquer en partie ces différences. De plus, les vitesses et coefficients de diffusion déduits des modélisations 1D et 2D recouvrent le même sens physique final mais sont estimés à partir d'hypothèses différentes élaborées pour construire ces deux modèles. Par conséquent, il n'est pas anormal d'observer ces légers écarts.

Tableau 13 : Estimation des vitesses  $U_{conv}$  et des coefficients de diffusion  $D_{ax}$  (modèle 1D) et  $D_{ax2}$  (modèle 2D) ajustés à partir des DTS expérimentales

Biomasse	$V_{arbre}$ (tr/min)	Modèle 1D		Modèle 2D	
		$U_{conv}$ (m/s)	$D_{ax}$ (m <sup>2</sup> /s)	$U_{conv}$ (m/s)	$D_{ax2}$ (m <sup>2</sup> /s)
Noyaux d'olives	1,0	$1,2 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-4}$
	0,8	$0,9 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$0,6 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$
	0,5	$0,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,7 \times 10^{-4}$
Chêne	1,0	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-4}$
	0,6	$0,8 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$

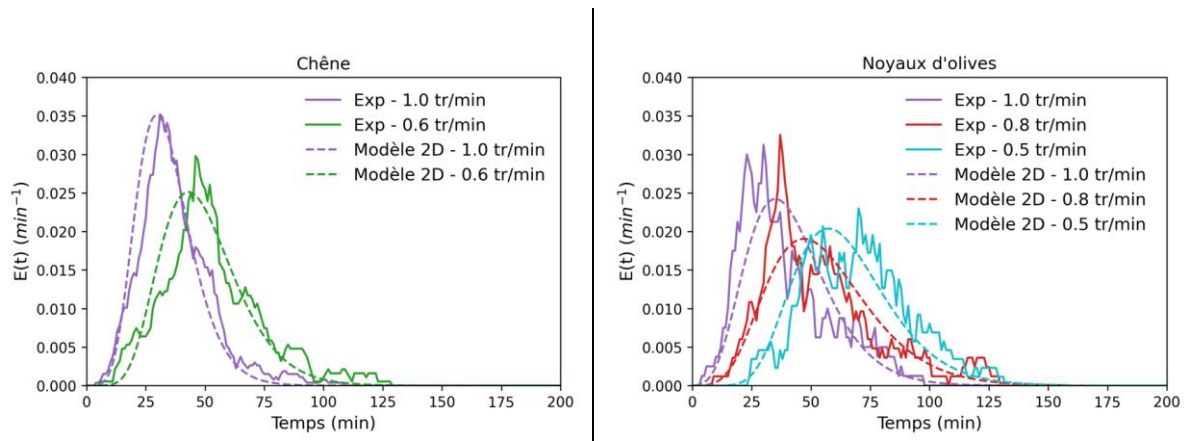


Figure 45 : Distribution de temps de séjour  $E(t)$  expérimentale et modélisée (avec le modèle 2D) des particules dans le four CENTORRE à plusieurs vitesses de rotation de l'arbre

La « masse angulaire » tracée sur la Figure 46 traduit la masse de solide contenue dans une section du four. L'injection de biomasse sur la première sole se fait au niveau de la section d'angle  $\pi$ . En augmentant le ratio  $\varphi$ , comme attendu, nous constatons que la biomasse est répartie sur toute la circonférence du MHF après avoir parcouru une distance radiale plus faible. Ainsi, pour un ratio  $\varphi$  égal à 4, sur les 5 dernières soles, l'écart entre la masse angulaire moyenne et la masse angulaire de la section du four renfermant le plus de biomasse est inférieur à 30 %. Pour  $\varphi = 1$ , le lit est homogène sur la circonférence du four seulement à partir de la 3<sup>ème</sup> sole.

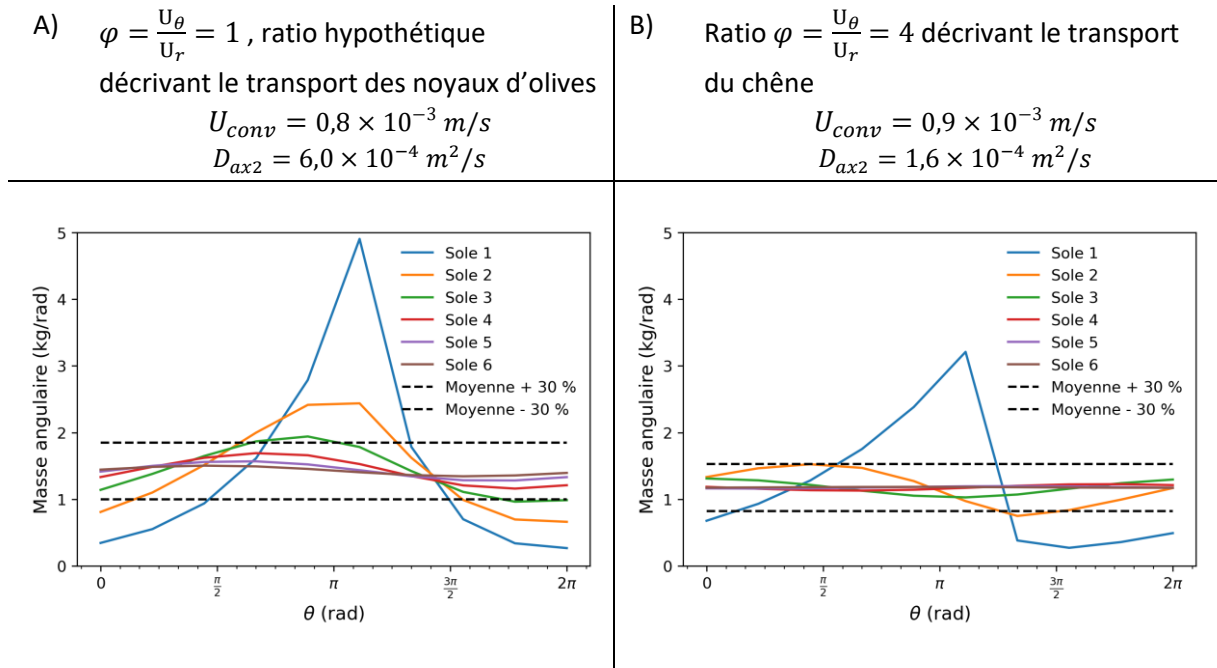


Figure 46 : Répartition angulaire de la biomasse sur la révolution du four dans chacune des soles en régime permanent ( $V_{arbre} = 1 \text{ tr/min}$ ,  $\dot{m}_b = 70 \text{ kg/h}$ )

La répartition du chêne dans les soles du four en régime permanent peut être visualisée sur les deux dimensions de chacune des soles (Figure 47). Nous observons clairement le déplacement de la ressource dans le sens horaire sur le premier étage. Comme observé précédemment, la biomasse est rapidement distribuée de manière homogène sur la révolution du four dès son arrivée sur la deuxième sole. Sous l'action de la convection et la diffusion, la masse de biomasse est identique en tout point du maillage sur les dernières soles. Par conséquent, étant données les surfaces différentes des mailles internes et externes des soles, nous constatons que la masse surfacique de ressource est légèrement supérieure sur la partie interne des soles.

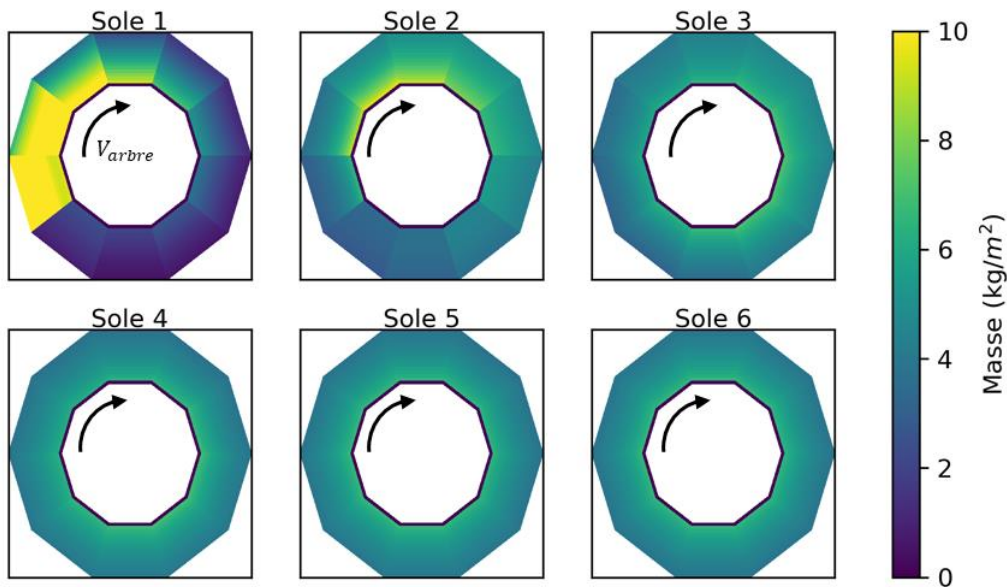


Figure 47 : Répartition de la biomasse dans les soles du four en régime permanent (Chêne,  $V_{arbre} = 1 \text{ tr/min}$ ,  $\varphi = 4$ ,  $\dot{m}_b = 70 \text{ kg/h}$ )



### 3 Conclusions

Le transport de la biomasse dans un four à soles multiples n'ayant jamais été étudié dans la littérature, une série d'essais en four pilote a été réalisée pour caractériser l'influence du débit d'alimentation, de la vitesse de rotation de l'axe de rablage et de l'espacement entre les dents. Si la vitesse de rotation de l'axe est le levier principal pour contrôler le temps de séjour de la ressource, le débit d'alimentation et l'espacement entre les dents d'un même bras ont une influence importante sur la distribution de temps de séjour. Certains points de fonctionnement provoquent l'accumulation de ressource sur un bras de rablage (« bulldozing ») demandant l'arrêt de l'installation. L'apparition de bulldozing est naturellement facilitée par un débit trop élevé de ressources mais également par un espacement trop faible entre les dents d'un même bras entravant ainsi le passage de la ressource.

Une étude comparative a été réalisée avec les résultats d'essais de transport en four tournant [66]. La dispersion de la DTS dans le four tournant est plus faible que dans le MHF suggérant un meilleur contrôle du temps de séjour avec ce type de technologie. Des mesures complémentaires dans un four tournant de taille équivalente au MHF utilisé seraient nécessaires pour confirmer cette conclusion.

Sur la base de mesures dans le four semi-industriel CENTORRE, trois approches ont été développées pour modéliser le transport des particules dans le four :

- Le modèle de transport d'Eskelinen s'intéressant initialement au transport du kaolin dans un MHF a été adapté à notre cas d'étude. Il permet de décrire de manière satisfaisante le transport du chêne mais ne rend pas compte de la dispersion importante de la DTS des noyaux d'olives. Ce modèle simple est facilement implantable dans un modèle thermique.
- Les distributions de temps de séjour mesurées expérimentalement dans CENTORRE ont également été comparées à la solution analytique issue de l'équation de convection-diffusion en 1D (modèle à dispersion axiale). Ce modèle est plus pertinent que celui d'Eskelinen pour décrire le transport des particules dans un MHF. Les effets diffusifs augmentent comparativement au transport convectif si la vitesse de rotation de l'axe de rablage augmente.
- La présence de points chauds dans le four ou le décentrage du point d'injection de la ressource sur la 1<sup>ère</sup> sole invite à questionner la description en 1D du MHF jusqu'à présent adoptée. La résolution numérique de l'équation convection-diffusion sur les deux dimensions des soles est alors envisagée. Les DTS expérimentales sont décrites de manière satisfaisante en ajustant la vitesse de convection et le coefficient de diffusion. Pour alimenter ce travail de modélisation, un suivi vidéo de la trajectoire des particules a été réalisé et a permis d'identifier que la vitesse des plaquettes de chêne est principalement orthoradiale. Par conséquent, la distribution de cette ressource est relativement homogène sur la circonférence du four dès la deuxième sole.

## Chapitre 4 : Modélisation globale d'un four à soles multiples

---

Rappelons qu'à ce stade, un modèle cinétique semi-détaillé a été validé à partir de mesures thermogravimétriques et plusieurs approches de modélisation du transport de la ressource dans le réacteur ont été mises en œuvre.

Nous avons passé en revue les différents travaux de modélisation en four pilote continu dans le chapitre 1.3.4.2. De nombreuses stratégies s'offrent donc à nous pour modéliser le MHF. Il ne faut pas perdre de vue l'objectif principal de ce travail qui est d'estimer les rendements de torréfaction et les caractéristiques des produits obtenus. Pour y répondre, il est nécessaire d'identifier les principaux phénomènes et de discuter de leur importance relative afin de définir les hypothèses les plus judicieuses. Pour cela, nous nous appuierons d'abord sur l'étude des temps caractéristiques des principaux phénomènes mis en jeu. Nous chercherons les symétries spatiales adéquates pour simplifier la géométrie complexe de ce réacteur et rendre cette modélisation moins lourde numériquement. L'étape suivante consistera à décomposer le réacteur en plusieurs sous-systèmes, à décrire leurs propriétés ainsi que les échanges thermiques et massiques prenant place. Enfin, nous définirons une procédure de résolution adaptée à notre problème.

## 1 Discussion préliminaire sur les temps caractéristiques des différents phénomènes en jeu

Les hypothèses associées au calcul des temps caractéristiques à l'échelle d'une sole du MHF sont précisées en Annexe 7. Le Tableau 14 fait la synthèse des résultats pour le chêne soumis à une température de 250 et 300 °C.

Nous nous plaçons à l'échelle du lit de particules et de la particule dans une sole du four CENTORRE :

- A l'échelle du lit de particules ( $L_{c(lit)} = 15$  mm), le solide est soumis à un flux de chaleur radiatif et la chaleur se propage par conduction à l'intérieur du lit. Le passage d'une dent va mélanger le sillon. Les particules au centre du lit, isolées thermiquement de l'extérieur, pourront donc se retrouver sur le haut du lit. Tout gradient de température provoqué par le flux thermique incident est donc déconstruit par le brassage du lit par les dents. Les flux de chaleur radiatifs et conductifs sont plus lents que la durée entre deux passages successifs de dents ( $t_{mélange} \ll t_{ray}$  et  $t_{mélange} \ll t_{cond-lit}$ ). Aucun gradient thermique n'a donc le temps de s'installer durablement à travers l'épaisseur du lit. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que la température surfacique des particules situées sur un même sillon est identique.
- A l'échelle de la particule ( $L_{c(part)} = 2$  mm), la conduction interne est plus rapide d'un ordre de grandeur que la cinétique chimique de torréfaction à 300 °C ( $Tr_{part} = 40 \gg 1$ ). A priori, les particules sont suffisamment petites pour être isothermes. Par conséquent, sur chacun des sillons, la température du lit de biomasse est considérée homogène. Dans un deuxième temps, nous proposons d'évaluer l'impact de la température et de la longueur caractéristique sur le nombre de torréfaction (Figure 48). La longueur caractéristique doit être inférieure à 3,8 mm pour que la particule soit en régime chimique ( $Tr_{part} > 10$ ) sur toute la gamme de température de torréfaction. Entre 250 et 300 °C, les particules ayant une longueur caractéristique supérieure à 7 mm évoluent nécessairement en régime thermique avec un gradient de température intraparticulaire significatif.

Sur un même sillon, la température des plaquettes de chêne est donc uniforme. La même conclusion est tirée pour les noyaux d'olives étant donné leurs tailles plus faibles que le chêne. Le réacteur peut donc être décrit en une dimension par une succession de sillons isothermes.

Ces conclusions sont à prendre avec prudence compte tenu de plusieurs limitations inhérentes à la méthode d'estimation des temps caractéristiques :

- Les incertitudes associées aux propriétés physico-chimiques de la ressource ainsi que la méthode employée pour déterminer la longueur caractéristique du système étudié influencent de manière significative les résultats. Le temps caractéristique de conduction est fortement impacté par le choix de ce dernier paramètre car il est fonction du carré de cette longueur. Or, il n'existe pas une méthode unique et exacte pour estimer la longueur caractéristique moyenne de plaquettes ayant des formes diverses ;
- L'estimation du temps caractéristique de torréfaction est très variable selon les constantes d'Arrhenius utilisées. En reprenant les coefficients de Prins et al. pour le saule [76], le temps caractéristique de torréfaction évalué par Nocquet et al. à 300 °C est égal à 350 s [58] alors que celui du chêne estimé à partir de nos mesures thermogravimétriques est environ 5 fois plus élevé ( $t_{C22} = 1910$  s) ;
- Nous avons omis d'intégrer dans nos hypothèses l'effet de la chaleur produite par les réactions de torréfaction qui peut augmenter la température interne des particules selon leur taille [45,90].

Nos conclusions sont en contradiction avec certains résultats de la littérature. En effet, des travaux passés ont montré que les gradients thermiques internes de particules centimétriques doivent être pris en compte pour estimer convenablement les rendements en pyrolyse. En utilisant un modèle multi-échelle décrivant les transferts intraparticulaires dans un lit fixe au cours de la pyrolyse, Anca-Couce et al. concluent que le temps de conversion est modifié de 30 % selon que le diamètre des particules est égal à 1,24 cm ou 2,48 cm [123].

Tableau 14 : Temps caractéristiques et nombres adimensionnels estimés à l'échelle du four CENTORRE

	Symbole	250 °C	300 °C
<b>Cinétique chimique :</b>			
Temps caractéristique de torréfaction du C22	$t_{C22}$	6270 s	1910 s
<b>Transport de la ressource et mélange</b>			
Mélange de la ressource	$t_{mélange}$	15 s	15 s
<b>Transfert de chaleur :</b>			
Rayonnement externe	$t_{ray}$	1250 s	1050 s
Conduction interne (lit de particules)	$t_{cond-lit}$	1890 s	2090 s
Conduction interne (particules)	$t_{cond-part}$	50 s	50 s
<b>Nombres adimensionnels :</b>			
Nombre de Biot (rayonnement)	$Bi_{rad} = \frac{t_{cond-lit}}{t_{ray}}$	1,5 [≈ 1]	2,0 [≈ 1]
Nombre de torréfaction à l'échelle du lit	$Tr_{lit} = \frac{t_{C22}}{t_{cond-lit}}$	3,3 [≈ 1]	0,9 [≈ 1]
Nombre de torréfaction à l'échelle de la particule	$Tr_{part} = \frac{t_{C22}}{t_{cond-part}}$	130 [≫ 1]	40 [≫ 1]

[\*] = Ordre de grandeur

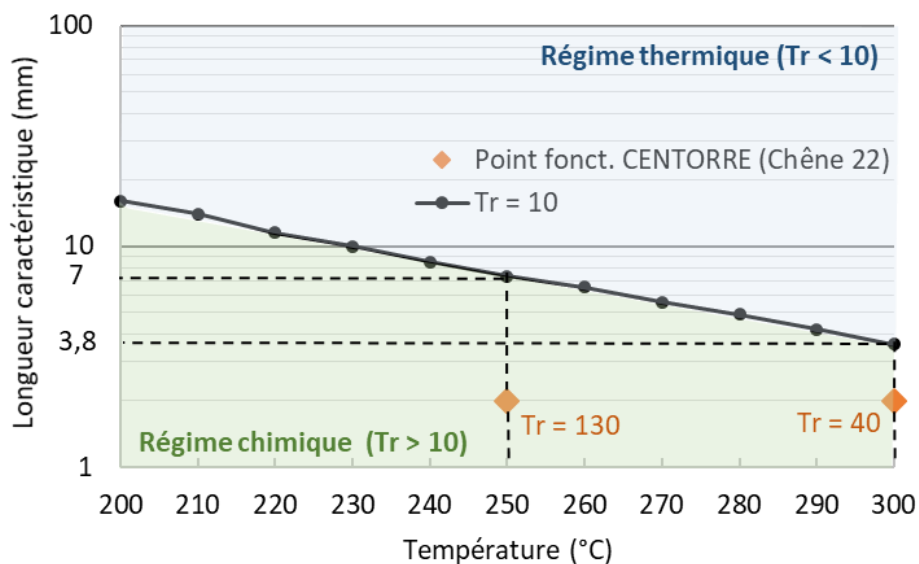


Figure 48 : Nombre de torréfaction en fonction de la température et de la longueur caractéristique de la particule

## 2 Description des hypothèses du modèle

### 2.1 Décomposition du four à soles multiples en vue de sa modélisation

Le four est composé de 6 soles (Figure 49). Il est décomposé en trois systèmes :

- Le lit de biomasse ;
- Le gaz ;
- L'enveloppe du réacteur.

La Figure 50 présente schématiquement l'ensemble des flux massiques et de chaleur entre les différentes mailles et sous-systèmes décrits dans les chapitres qui suivent.

#### 2.1.1 Le lit de biomasse

Le lit de biomasse est constitué de particules qui vont être partiellement dégradées thermiquement au cours de leur passage dans le four. Le lit de biomasse est décomposé spatialement en plusieurs volumes annulaires (ou « réacteurs ») tels qu'illustrés dans la Figure 39. Chaque réacteur est parfaitement homogène en composition et en température. Cette hypothèse constitue une simplification importante du problème, discutée dans le chapitre précédent.

Par l'action des dents de rablage, la biomasse passe d'un réacteur à l'autre selon la loi de transport adaptée des travaux d'Eskelinen et al. et définie dans le chapitre 3.2.2.1 [11,130]. La température et la composition du lit de biomasse évoluent donc radialement dans les soles du four. La géométrie du réacteur est considérablement simplifiée car les caractéristiques du lit de biomasse n'évoluent que sur une seule dimension.

Le lit est composé de 20 espèces solides distinctes rappelées dans le Tableau 3. Le modèle de RAC décrit la cinétique de dégradation et de formation de ces composés. La dimension des particules qui composent le lit est de l'ordre du centimètre. En suivant les recommandations de Anca-Couce et al. [96], la part des réactions secondaires est augmentée par rapport aux essais en ATG en raison de la plus grande taille des particules ( $x_{CELL} = 0,1 / x_{HEM} = 0,2 / x_{LIG} = 0,3$ ). Malgré la présence d'oxygène dans le four lors de certains essais (2 %v d'O<sub>2</sub> mesuré en continu à 250 °C dans le four avec le chêne), l'oxydation des particules reste limitée car ces réactions ont lieu uniquement en surface [100]. L'oxydation du solide est donc négligée. Le Tableau 7 définit la composition de la biomasse brute en entrée.

L'évaporation de l'humidité contenue dans la biomasse est ajoutée au schéma réactionnel de RAC pour décrire le séchage des particules dans le four. La vitesse du séchage de la ressource est décrite par une équation différentielle du 1<sup>er</sup> ordre et le taux de réaction associé suit une loi d'Arrhenius (R17, Tableau 4). Les coefficients cinétiques sont tirés de l'étude de Shi et al. qui décrit le séchage et la pyrolyse de particules de pin de 2 mm dans un four à vis à 600 °C ( $k_0 = 45\ 000\ s^{-1}$ ,  $E_a = 45\ kJ.mol^{-1}$ ) [65]. La validité de ces coefficients dans notre cas peut être questionnée (cf. chapitre 1.3.3.1). En effet, les caractéristiques de nos particules et les conditions de traitement sont différentes de l'étude de Shi. A l'avenir, il pourrait être plus judicieux d'estimer expérimentalement dans CENTORRE les courbes de séchage de chaque ressource traduisant l'évolution de la vitesse de séchage en fonction du taux d'humidité des particules (méthode de Van Meel [68], cf. Figure 13). Cette campagne de mesure nécessiterait le prélèvement régulier de particules sur les différents étages du four et leur séchage, comme décrit par Colin et al. [66]. Toutefois, aucun dispositif de récupération in-situ du solide au cours du fonctionnement de l'installation n'a été prévu lors de la conception initiale. La mise en place d'un tel protocole constitue une perspective intéressante pour décrire plus finement la cinétique de séchage et son impact sur les produits de torréfaction.

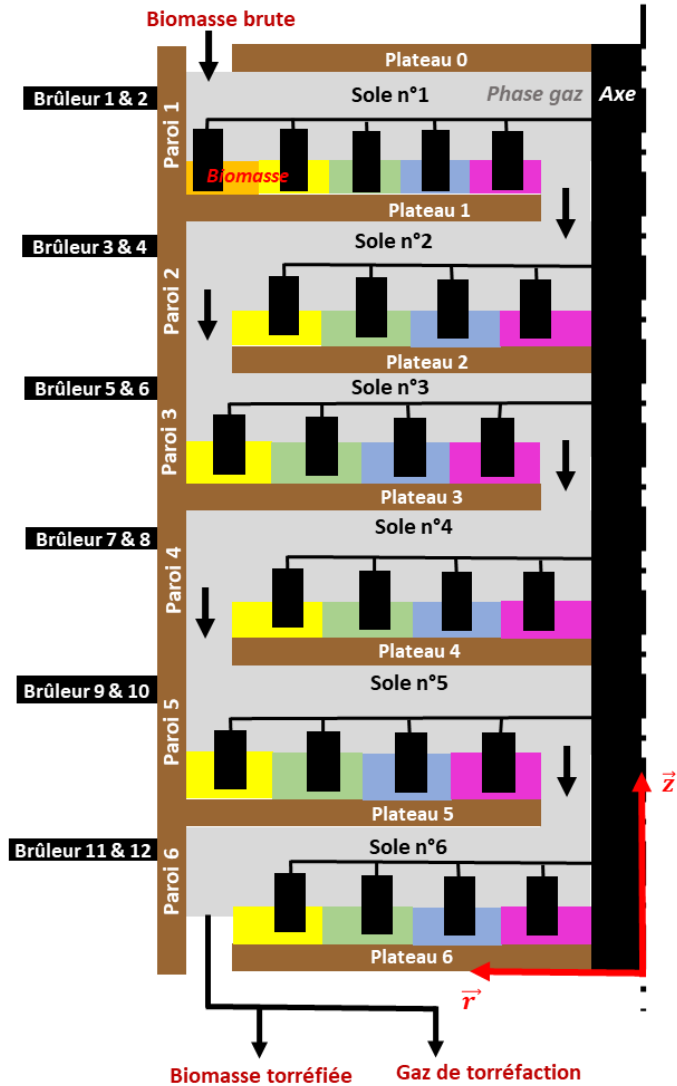


Figure 49 : Vue complète du four

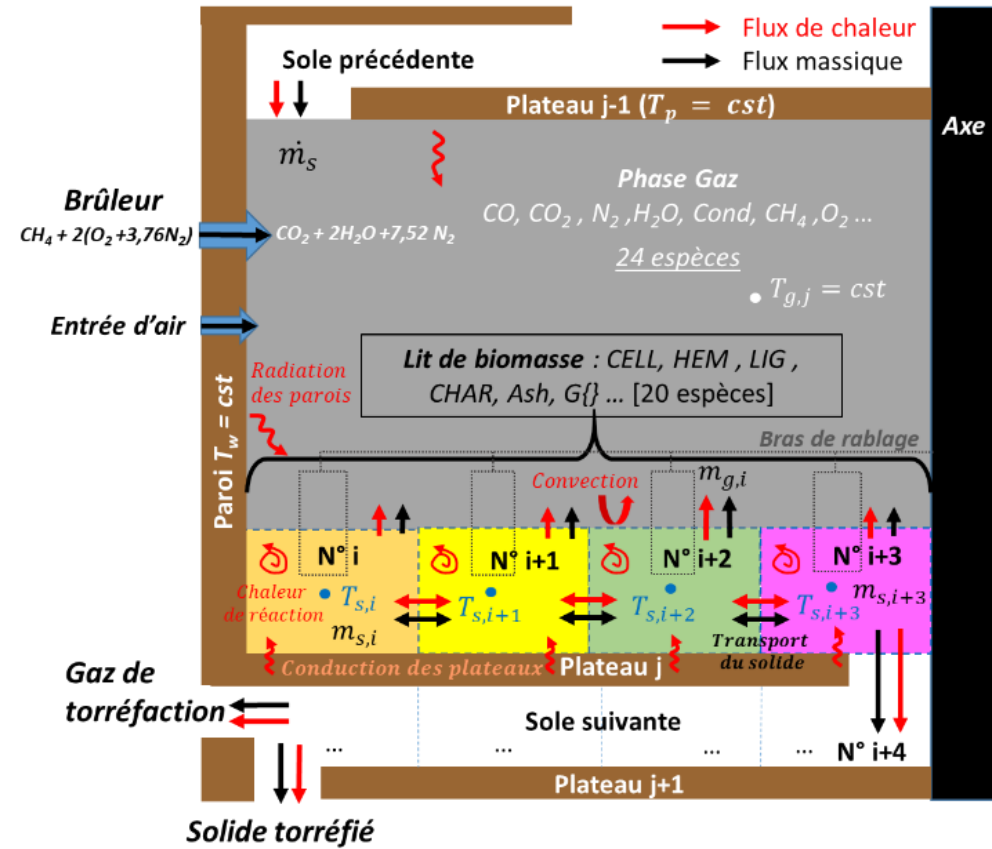
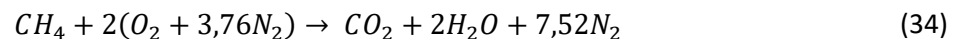


Figure 50 : Vue schématique axiale d'une sole du four

### 2.1.2 Le gaz

Du gaz est produit par la dégradation progressive de la ressource ainsi que par la combustion du gaz naturel dans les brûleurs. Plusieurs hypothèses sont formulées ci-après :

- Le gaz présent dans le réacteur est constitué de 24 espèces (Tableau 3). Mise à part la réaction du gaz naturel avec l'air comburant dans les brûleurs, aucune autre réaction entre les espèces gazeuses n'est considérée. En associant la formation de gaz à la dégradation de chaque macrocomposant, le modèle de Ranzi Anca-Couce intègre implicitement les réactions homogènes dans la phase gazeuse [13].
- Le mélange gazeux suit la loi des gaz parfaits. Le four est à la pression atmosphérique.
- L'orientation décentrée des brûleurs (Figure 58) induit un effet de « swirl » dans les soles cylindriques qui encourage le mélange des espèces gazeuses. La composition du gaz est donc considérée comme homogène dans l'ensemble du four.
- Sur chacune des soles, la température du gaz est constante au cours de l'essai et égale à la température moyenne mesurée expérimentalement dans la phase gaz sur la durée d'un essai. Aucun bilan énergétique n'est donc réalisé sur le gaz mais seulement sur le solide.
- Du gaz naturel composé de 94 %v de méthane et de l'air sont injectés en proportion stœchiométrique dans chacune des soles à un débit constant et réagissent pour former de la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub>. Pour simplifier, nous supposons que le gaz naturel utilisé est entièrement composé de méthane (équation 34).



- Le four étant en dépression, le débit des entrées d'air par les portes des soles est estimé (Annexe 4). Les réactions d'oxydation de l'air entrant avec les autres espèces gazeuses sont négligées.

### 2.1.3 L'enveloppe du réacteur

L'enveloppe du réacteur est constituée de parois verticales cylindriques et de plateaux formant les enceintes des 6 soles. Les températures des 6 plateaux et des parois cylindriques sont supposées constantes au cours de l'essai de torréfaction en raison de l'inertie thermique importante des réfractaires. La chaleur transmise par l'axe central, les bras et les dents de rablage à la ressource est supposée négligeable.

## 2.2 Définition des conditions initiales et aux limites du modèle

La Figure 51 traduit graphiquement les conditions initiales et aux limites du système étudié. A l'instant initial ( $t_0 = 0$  s), le four est à la température ambiante et il n'y a pas de biomasse à l'intérieur. Un débit constant de biomasse égal au débit expérimental ( $\dot{m}_0$ ) est alors injecté. Une fois le remplissage du four effectué, c'est-à-dire une fois que le débit de sortie ( $\dot{m}_s$ ) est égal au débit d'alimentation, les conditions thermiques aux limites correspondant au régime de chauffe sont alors imposées (cf. chapitre 5.2.2) :

- La température du gaz sur chaque sole ( $T_{g,j}$ ) est imposée et égale à la moyenne des températures des thermocouples dans la phase gaz sur un essai ;
- La température du plateau et de la paroi cylindrique sur chaque sole ( $T_{p,j}$ ) est imposée et égale à la moyenne des températures des thermocouples situés dans le plateau sur un essai.

Les conditions de chauffe sont imposées à l'instant  $t_{trans}$ . Le gaz naturel et l'air comburant sont alors injectés dans les soles du four. Au bout d'un certain temps ( $t_{perm}$ ), le régime permanent est atteint. Le profil de température du lit de biomasse est alors établi et les débits de solide et de gaz produits sont constants. La simulation est alors arrêtée. Le temps de calcul par essai simulé reste faible ( $\approx 30$  min) par rapport à d'autres approches décrites dans l'état de l'art (cf. chapitre 1.3.4.2).

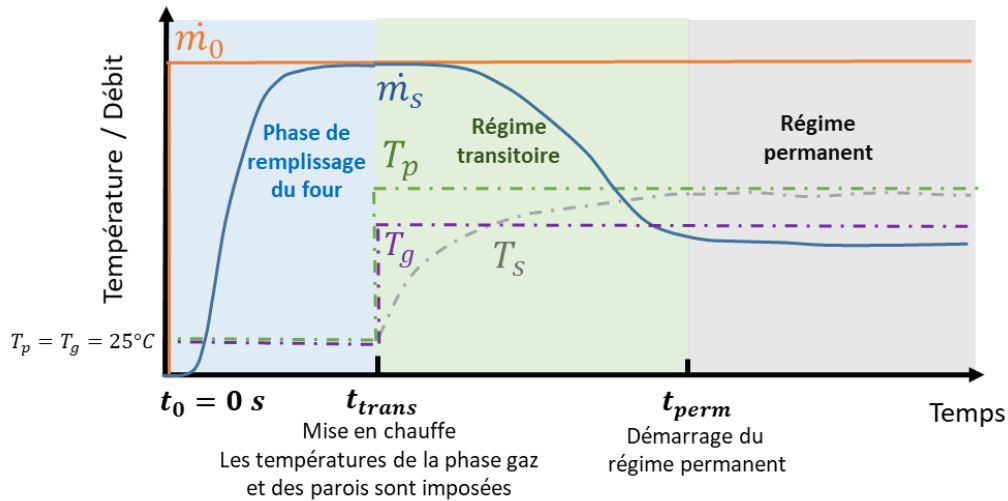


Figure 51 : Initialisation et définition des conditions aux limites

### 2.3 Procédure de résolution

Une fois les conditions aux limites en température imposées, sur chacun des réacteurs et à chaque pas de temps, la résolution a lieu en trois étapes successives schématisées par la Figure 52 :

- Tout d'abord, les vitesses des réactions de torréfaction et de séchage sont évaluées à partir des coefficients cinétiques d'Arrhenius et de la température du solide. Le système d'équations différentielles du modèle de RAC est résolu et permet d'évaluer la quantité d'espèces solides et gazeuses produite (équation 17).
- Ensuite, dans chaque réacteur  $i$ , la masse des espèces solides  $x$  est réévaluée suite au passage d'un bras de rablage (équation 35). L'intervalle de temps  $\Delta t$  du solveur est égal à la durée entre le passage de deux dents de rablage successives.

$$m_{s,x,i}(t + \Delta t) = m_{s,x,i}(t) (1 - a) + am_{s,x,i-1}(t) \quad (35)$$

- Enfin, l'équation de conservation de l'énergie sur le solide est résolue et permet d'évaluer la température du solide à la fin du pas de temps par la méthode explicite d'Euler (cf. chapitre 4.2.7).



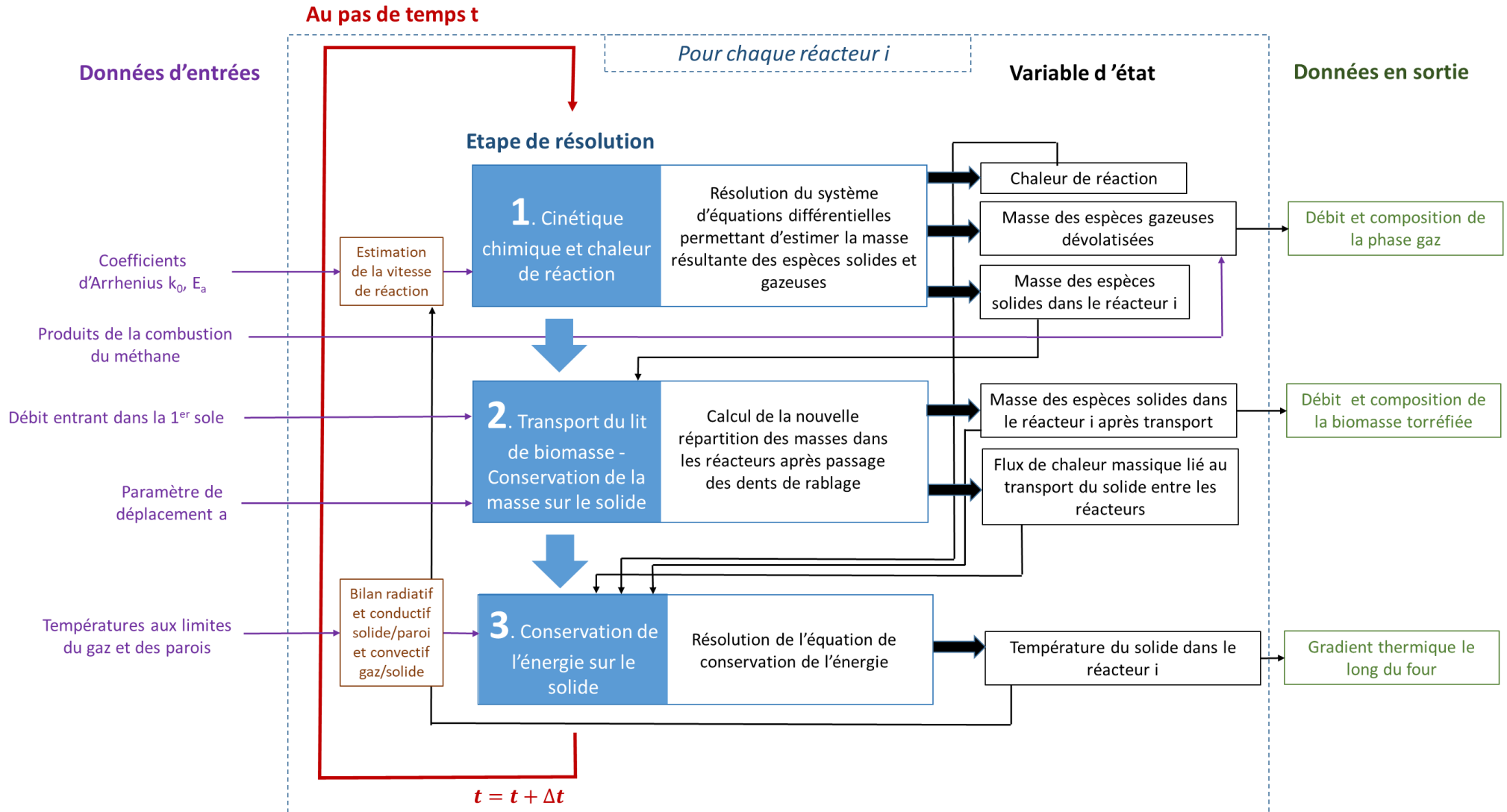


Figure 52 : Présentation des étapes de résolution sur un pas de temps physique ( $\Delta t$ )

## 2.4 Estimation des propriétés physico-chimiques du gaz

Les espèces gazeuses en jeu suivent la loi des gaz parfaits. La capacité calorifique des gaz  $Cp_{x,g}$  dépend de la température. Elle est estimée avec une bonne précision à partir des polynômes NASA (équation 36) [151] :

$$Cp_{x,g} = R(c_0 + c_1T + c_2T^2 + c_3T^3 + c_4T^4) \quad (36)$$

Les coefficients des polynômes NASA des gaz sont extraits à partir d'un module Python intitulé « Pyromat » [152]. La capacité calorifique de certains gaz minoritaires identifiés par un astérisque dans le Tableau 25 (Annexe 6) n'est pas renseignée dans les tables thermodynamiques du module Pyromat. Dans ce cas de figure, ces gaz sont assimilés à de l'acide acétique. Le pouvoir calorifique inférieur des gaz est également présenté dans le Tableau 25.

## 2.5 Estimation des propriétés physico-chimiques du solide

Le Tableau 15 synthétise les propriétés physiques du solide.

Tableau 15 : Caractéristiques physiques et thermiques des ressources

Symbole	Description	Valeur		Unité	Source
		Noyaux d'olives	Chêne 2022		
$d_{part}$	Dimension caractéristique d'une particule	0,002	0,006	m	-
$\rho_{part}$	Masse volumique de la biomasse	1528	626	kg.m <sup>-3</sup>	Mesurée
$\rho_{lit}$	Masse volumique apparente du solide	-344*AWL+776	-106*AWL+280	kg.m <sup>-3</sup>	Mesurée
$\varepsilon_{por}$	Porosité du lit de particules	0,5	0,57	-	Eq. 38
$\lambda_{lit}$	Conductivité du lit de particules	0,2	Equation 40	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	[134]
$\lambda_{part}$	Conductivité de la biomasse	Non déterminée <sup>8</sup>	0,13	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	[29]
$\varepsilon_b$	Emissivité du lit de biomasse	0,96	0,96	-	[153]

La capacité calorifique de la biomasse  $Cp_{part}$  est dépendante de la température et peu du type de biomasse d'après Dupont et al. [154]. Elle est estimée à partir de la corrélation suivante, établie par ces mêmes auteurs :

$$Cp_{part}(T) = 5,34 * T - 299 \quad (37)$$

Avec  $Cp_{part}$  en J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et la température T en K.

Pour calculer la hauteur du lit (cf. chapitre 4.2.7.1), il faut estimer la dimension caractéristique  $d_{part}$  des particules. Pour le chêne, elle est définie comme la plus petite dimension des plaquettes appartenant à la classe granulométrique majoritaire (16 < P < 31,5 cm). Pour les noyaux d'olives, elle est égale à la médiane de sa classe granulométrique majoritaire (1 < P < 3,15 mm). Le rétrécissement des particules est négligé par le modèle car il est faible sur la gamme de température de la torréfaction. Pour preuve, le diamètre d'un pellet est réduit de seulement 5 % s'il est traité à 300 °C [144].

<sup>8</sup> La détermination de la conductivité intrinsèque des noyaux d'olives n'est pas nécessaire car Trubetskaya et al. [134] donnent une estimation satisfaisante de la conductivité d'un lit de noyaux d'olives ayant des caractéristiques similaires aux nôtres.

La densité apparente de la biomasse brute et torréfiée est mesurée expérimentalement après chaque essai pilote. Elle diminue si l'intensité de la torréfaction augmente, c'est-à-dire si la perte de masse augmente (Figure 53). A 300 °C, la densité apparente de nos ressources diminue de 20 à 30 %. Une étude menée par Oliveira-Rodrigues et al. sur l'eucalyptus indique également une diminution de la densité apparente d'environ 14 % à 280 °C [155]. La porosité du lit est déduite à partir de la densité intrinsèque des particules  $\rho_{part}$  et de la densité apparente du lit  $\rho_{lit}$  (équation 38) :

$$\varepsilon_{por} = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{part}} \quad (38)$$

Dans un réacteur, la perte de masse instantanée ( $AWL_i$ ) est définie par l'équation 39.

$$AWL_i(t) = \frac{m_{s,i}(t_{trans}) - m_{s,i}(t)}{m_{s,i}(t_{trans})} \quad (39)$$

Avec  $m_{s,i}(t_{trans})$ , la masse initiale de biomasse dans le réacteur i avant mise en chauffe et  $m_{s,i}(t)$  la masse de biomasse dans le réacteur i à l'instant t. Ainsi, à partir des résultats expérimentaux, nous en déduisons une relation linéaire entre la masse volumique apparente et la perte de masse instantanée dans un réacteur. Cette loi empirique décrivant la masse volumique apparente du lit est intégrée au modèle.

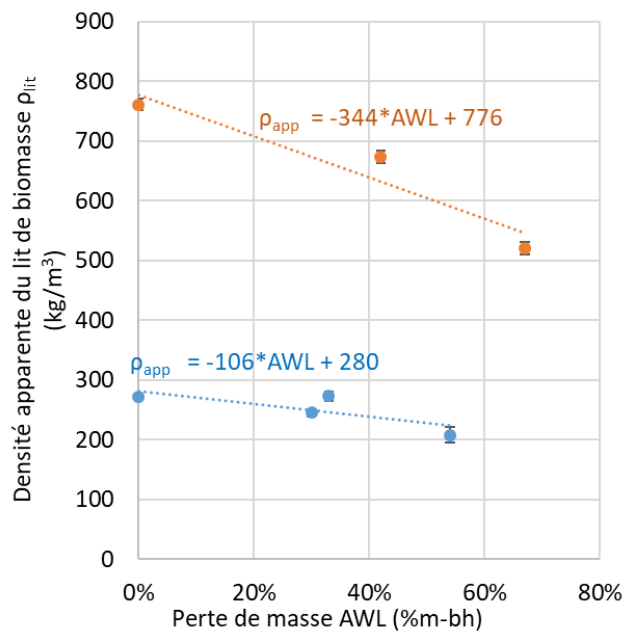


Figure 53: Densité apparente des biomasses brutes et torréfiées

Pour le chêne, la conductivité thermique apparente du lit de biomasse est décrite par une combinaison linéaire de la conductivité de la biomasse et de l'azote, pondérée par la porosité du lit (équation 40). Cette approche est classiquement utilisée pour étudier les transferts thermiques en milieux poreux [156]. Trubetskaya et al. mesurent la conductivité d'un lit de noyaux d'olives ayant des caractéristiques similaires aux nôtres ( $\lambda_{lit} = 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [134]. Ils ont montré que les noyaux d'olives torréfiés ont une conductivité apparente 55 % plus élevée que la ressource brute en raison de l'augmentation de la teneur en carbone. Nous négligeons l'influence du traitement thermique sur la conductivité à ce stade mais une étude de sensibilité sur ce paramètre permettra d'évaluer son influence sur les rendements dans le chapitre 5.3.2.4.

$$\lambda_{lit} = \lambda_{part}(1 - \varepsilon_{por}) + \varepsilon_{por}\lambda_g \quad (40)$$

## 2.6 Chaleur des réactions de torréfaction et du séchage

Les enthalpies des réactions de torréfaction sont définies à partir du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des composés du modèle de RAC et non directement de leur enthalpie de formation. Dans chaque réacteur, la puissance absorbée/émise par les réactions ( $\Delta_{r,i}P(25^\circ C)$ , en kW) est définie par la relation 41 :

$$\Delta_{r,i}P(25^\circ C) = \sum_{prod} \dot{m}_{x,i,prod} * PCI_{x,prod} - \sum_{reac} \dot{m}_{x,i,reac} * PCI_{x,reac} \quad (41)$$

Avec  $\dot{m}_{x,i,prod}$  et  $\dot{m}_{x,i,reac}$  le débit des produits et des réactifs dans le réacteur i (kg/s) et leurs pouvoirs calorifiques respectifs ( $PCI_{x,prod}$ ,  $PCI_{x,reac}$  en kJ/kg).

Comme le propose Anca-Couce et al. [96], le PCI de la cellulose, des hémicelluloses et des composés formant la lignine est calculé à partir de leurs compositions élémentaires en utilisant la corrélation de Gaur [97] (Annexe 6, Tableau 25 – Scénario 1). Le PCI des gaz est estimé à partir des tables thermodynamiques du logiciel ANSYS Fluent. La chaleur des réactions de décomposition des composés extractibles est inconnue. Etant donné le faible avancement de ces réactions (cf. Figure 29), elle est négligée. Le PCI des composés extractibles est donc défini de sorte à ce que la chaleur produite/consommée par les réactions de décomposition des extractibles soit nulle.

Le séchage a lieu sur les premières soles du four et les réactions de torréfaction interviennent à partir de 200 °C. Les enthalpies des réactions ( $\Delta_{sech}H$ ) de séchage et de torréfaction ( $\Delta_{torr}H$ ) sont définies par la relation 42 (exprimées en kJ/kg) :

$$\begin{aligned} \Delta_{sech}H(25^\circ C) &= \frac{\sum_i \Delta_{r,i}P(25^\circ C)}{\dot{m}_s} \text{ sur tous les réacteurs avec } T_{s,i} < 200^\circ C \\ \Delta_{torr}H(25^\circ C) &= \frac{\sum_i \Delta_{r,i}P(25^\circ C)}{\dot{m}_s} \text{ sur tous les réacteurs avec } T_{s,i} > 200^\circ C \end{aligned} \quad (42)$$

Avec  $\dot{m}_s$  le débit d'alimentation de biomasse (en kg/s).

## 2.7 Bilan énergétique sur la phase solide

L'équation de conservation de l'énergie sur le solide est résolue pour estimer le profil de température du lit de particules le long du four. Dans un réacteur  $i$ , en régime transitoire :

$$\frac{\partial H_i}{\partial t} = \dot{Q}_{m,i} + \dot{Q}_{ext,i} \quad (43)$$

Où  $\frac{\partial H_i}{\partial t}$  est la dérivée temporelle de l'enthalpie du solide dans le réacteur  $i$ ,  $\dot{Q}_{m,i}$  est le flux d'énergie transporté par le solide et le gaz sortant/entrant du réacteur  $i$  et  $\dot{Q}_{ext,i}$  est le flux de chaleur extérieur reçu par le réacteur  $i$  par conduction, convection et rayonnement.

Soit  $x$  les composés de la matrice solide, l'équation 43 est développée :

$$H_i = \sum_x m_{s,x,i} h_{s,x,i} \quad (44)$$

$$\frac{\partial(\sum_x m_{s,x,i} h_{s,x,i})}{\partial t} = \dot{Q}_{m,i} + \dot{Q}_{ext,i} \quad (45)$$

Avec  $m_{s,x,i}$  et  $h_{s,x,i}$ , respectivement la masse et l'enthalpie massique du composé solide  $x$  dans le réacteur  $i$ .

Le solide échange de la chaleur avec le gaz par convection ( $\dot{Q}_{sg,i}$ ) mais aussi avec les parois du mur et les plateaux par rayonnement ( $\dot{Q}_{sw,rad,i}$ ). Egalement, le solide reçoit de la chaleur du plateau par conduction ( $\dot{Q}_{sp,i}$ ). Le flux de chaleur conductif radial entre deux réacteurs voisins dans le lit de particules est négligé en raison de leur faible surface d'échange.

$$\dot{Q}_{ext,i} = \dot{Q}_{sg,i} + \dot{Q}_{sw,rad,i} + \dot{Q}_{sp,i} \quad (46)$$

Nous supposons que le gaz produit par séchage et torréfaction sort instantanément du lit de particules. Le flux d'énergie  $\dot{Q}_{m,i}$  transporté par le solide et le gaz entrant/sortant du réacteur  $i$  est composé des termes suivants :

- Le flux d'énergie du solide entrant dans le réacteur  $i$  :  $\dot{Q}_{s,i,in}$
- Le flux d'énergie du solide sortant du réacteur  $i$  :  $\dot{Q}_{s,i,out}$
- Le flux d'énergie du gaz produit sortant du réacteur  $i$  :  $\dot{Q}_{g,i,out}$

$$\dot{Q}_{m,i} = \dot{Q}_{s,i,in} - \dot{Q}_{s,i,out} - \dot{Q}_{g,i,out} \quad (47)$$

Les flux d'énergie du solide entrant et sortant du réacteur sont exprimés en fonction du paramètre  $a$  de transport du lit de biomasse :

$$\dot{Q}_{s,i,in} = \frac{a m_{s,i-1} h_{s,i-1}}{\partial t} \quad (48)$$

$$\dot{Q}_{s,i,out} = \frac{a m_{s,i} h_{s,i}}{\partial t} \quad (49)$$

L'enthalpie du solide  $h_{s,i}$  dans le réacteur i est une combinaison linéaire de l'enthalpie de formation  $h_{0,x,s}$  de ses composés (équivalant à leurs PCI, définie à  $T_{ref} = 25$  °C en Annexe 6) et de leurs chaleurs sensibles :

$$h_{s,i} = \sum_s h_{s,x,i} = \sum_x \left[ h_{0,x,s}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_{s,i}} C_{p_{x,s}} \partial T_s \right] \quad (50)$$

Donc, en combinant les équations 48, 49 et 50 :

$$\dot{Q}_{s,i,in} = \frac{am_{s,i-1}}{\partial t} * \sum_s \left[ y_{s,x,i-1} h_{0,x,s}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_{s,i-1}} y_{s,x,i-1} C_{p_{x,s}} \partial T_s \right] \quad (51)$$

$$\dot{Q}_{s,i,out} = \frac{am_{s,i}}{\partial t} * \sum_s \left[ y_{s,x,i} h_{0,x,s}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_{s,i}} y_{s,x,i} C_{p_{x,s}} \partial T_s \right] \quad (52)$$

Avec  $y_{s,x,i}$ , la fraction massique du composé solide x dans le réacteur i.

Le gaz produit sort du réacteur i à la température  $T_{s,i}$  du lit de particules. Le flux d'énergie  $\dot{Q}_{g,i,out}$  peut s'exprimer comme suit :

$$\dot{Q}_{g,i,out} = \sum_g \frac{\partial(m_{g,x,i} h_{g,x,i})}{\partial t} = \sum_g \frac{\partial m_{g,x,i}}{\partial t} h_{g,x,i} \quad (53)$$

$$\dot{Q}_{g,i,out} = \frac{\partial m_{i,g}}{\partial t} * \sum_g \left[ y_{g,x,i} h_{0,x,g}(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^{T_{s,i}} y_{g,x,i} C_{p_{x,g}} \partial T_s \right] \quad (54)$$

Avec  $y_{g,x,i}$ , la fraction massique du composé gazeux x dans le réacteur i.

L'équation de conservation de l'énergie établie, les paragraphes qui suivent permettent de définir les surfaces d'échanges et les flux de chaleur reçus par le solide ( $\dot{Q}_{sg,i}$ ,  $\dot{Q}_{sw,rad,i}$  et  $\dot{Q}_{sp,i}$ ).

2.7.1 Estimation de la surface d'échange entre le lit de particules et son environnement

La surface du réacteur  $S_{réacteur}$  est définie comme la surface annulaire située entre deux dents successives d'un même bras (Figure 54). La longueur radiale entre deux dents successives est notée  $L_{réac}$ . Chaque dent balaye une longueur radiale ( $L_{dent}$ ) de 5 cm environ. Le sillon de biomasse n'occupe donc pas toute la surface du réacteur. Sa surface  $S_{sillon}$  correspond à la surface du réacteur moins la surface parcourue par la dent (équation 55) :

$$S_{sillon} = S_{réacteur} \left(1 - \frac{L_{dent}}{L_{réac}}\right) \quad (55)$$

Si la hauteur du sillon  $h_{s,i}$  est inférieure à 3 fois la dimension caractéristique de la particule alors nous considérons que le lit de biomasse n'occupe pas toute la surface du sillon ( $S_{sillon,i}$ ). Dans ce cas, la surface d'échange  $S_{ech,i}$  est estimée à partir de la masse de solide dans le réacteur  $m_{s,i}$  et de sa densité apparente  $\rho_{lit}$  (équation 56). Cette hauteur minimale reste empirique et discutable. Elle permet de ne pas surestimer les surfaces d'échanges et donc les flux de chaleur reçus par le lit dans les réacteurs contenant peu de ressources.

$$\begin{cases} S_{ech,i} = \frac{m_{s,i}}{\rho_{lit} h_{s,i}} & \text{si } h_{s,i} < 3 * d_{part} \\ S_{ech,i} = S_{sillon,i} & \text{si } h_{s,i} > 3 * d_{part} \end{cases} \quad (56)$$

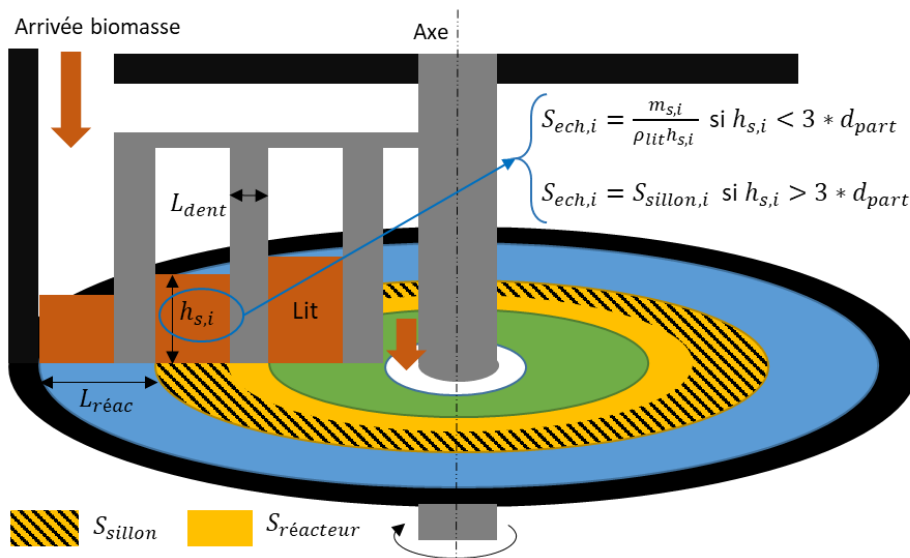


Figure 54 : Schéma définissant les surfaces de réacteur, de sillon et d'échange thermique sur une sole du MHF

2.7.2 Estimation du flux chaleur radiatif reçu par le lit de particules

Afin d'estimer les flux nets radiatifs reçus par le lit de particules, il est nécessaire d'intégrer le couplage des flux de chaleur échangés entre les différentes parois du four. Chaque sole est considérée comme une enceinte cylindrique close contenant des surfaces rayonnant les unes sur les autres. Le gaz contenu dans les soles est considéré comme transparent car majoritairement constitué d'azote. Dans une enceinte fermée de N surfaces avec un gaz transparent, Stasiak définit un système d'équations permettant d'estimer la radiosité ( $h_j$ , W/m<sup>2</sup>) reçue par chacune des parois [157] :

$$\sum_{j=1}^N [\delta_{kj} - (1 - \varepsilon_k)F_{k-j}]h_j = \varepsilon_k \sigma T_k^4 \quad (57)$$

Avec  $\delta_{kj}$  un delta de Kronecker,  $\varepsilon_k$  l'émissivité de la paroi k,  $T_k$  sa température et  $F_{k-j}$  le facteur de forme de la paroi k sur la paroi j. Les émissivités des réfractaires et du lit de biomasse sont respectivement égales à 0,8 et 0,96 [153]. Dans une sole contenant 4 réacteurs, 8 surfaces se font face (Figure 55) :

- Le plateau supérieur de la sole ( $S_{p,sup}$ ) ;
- Les parois verticales du four ( $S_{mur}$ ) ;
- Les surfaces libres, c'est-à-dire sans ressource, du plateau inférieur de la sole ( $S_{p,interne}$ ) et ( $S_{p,externe}$ ) ;
- Les 4 réacteurs de la sole ( $S_i$ ).

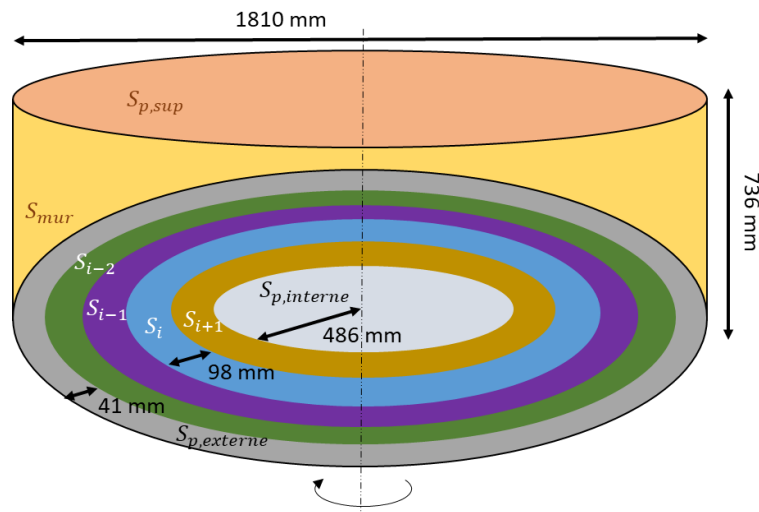


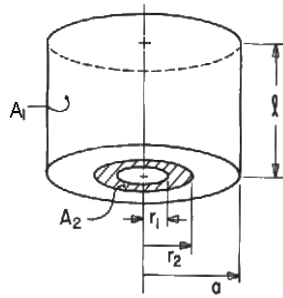
Figure 55 : Représentation schématique des surfaces rayonnantes d'une sole contenant 4 réacteurs : cas de la sole n°1 accueillant des noyaux d'olives

Dans chaque sole, les essais expérimentaux sur CENTORRE montrent que l'inertie thermique du four est suffisante pour que les plateaux supérieurs restent à température constante, mis à part sur les deux premières soles qui voient leurs températures diminuer de 50 à 60 °C en quelques heures si une biomasse humide est injectée (c'est le cas du chêne 2022). Nous rappelons que les températures des plateaux inférieurs, supérieurs et des murs sont supposées égales à la température mesurée expérimentalement par les thermocouples situés dans les réfractaires (cf. chapitre 5.2.2). Les facteurs de forme  $F_{k-j}$  sont estimés à partir des corrélations de Leuenberger et Buschman and al. [158,159] (Tableau 16).



Tableau 16 : Corrélations permettant d'estimer les facteurs de forme entre le lit de particules et les parois [158,159]

Paroi cylindrique sur une section annulaire du lit [159]

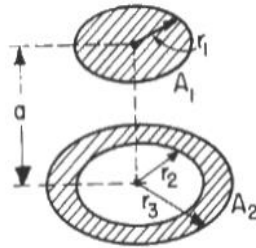


$$F_{1 \rightarrow 2} = \frac{(X_2 - X_1 + R_2^2 - R_1^2)}{4L}$$

$$\text{avec } R = \frac{r}{a}; L = \frac{l}{a}$$

$$\text{et } X = [L^4 + 2L^2(1 + R^2) + (1 - R^2)^2]^{\frac{1}{2}}$$

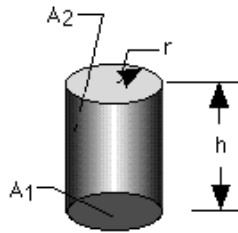
Plafond de la sole sur une section annulaire du lit [158]



$$F_{1 \rightarrow 2} = \frac{(R_3^2 - R_2^2 - [(1 + R_3^2 + H^2)^2 - 4R_3^2]^{\frac{1}{2}} + [(1 + R_2^2 + H^2)^2 - 4R_2^2]^{\frac{1}{2}})}{2}$$

$$\text{avec } H = \frac{a}{r_1}; R_2 = \frac{r_2}{r_1} \text{ et } R_3 = \frac{r_3}{r_1}$$

Paroi cylindrique sur elle-même [159]



$$F_{1 \rightarrow 2} = (1 + H) - (1 + H^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{avec } H = \frac{h}{2r}$$

### 2.7.3 Estimation du flux de chaleur convectif reçu par le solide

Etant donné la géométrie complexe du four, il est difficile d'estimer avec précision la vitesse et donc le nombre de Reynolds du gaz à l'interface avec le solide. Les gaz sont extraits par le bas du réacteur. Ils sont donc entraînés vers le bas du réacteur (selon l'axe z). De plus, au sein d'une sole, la trajectoire des gaz sortant des brûleurs est tangentielle à l'axe du four. En coordonnée cylindrique, la vitesse du gaz s'exprime en fonction de deux composantes  $u_{z,j}$  et  $u_{\phi,j}$  :

$$\vec{u}_j = -u_{z,j}\vec{u}_z + u_{\phi,j}\vec{u}_\phi \quad (58)$$

Seule la composante de la vitesse colinéaire avec le lit de biomasse (en l'occurrence  $u_{\phi,j}$ ) peut entraîner un échange convectif entre le gaz et le solide.

$$u_{\phi,j} = \frac{V_{comb,j}}{S_\phi} \quad (59)$$

Avec  $V_{comb,j}$ , le débit des produits de combustion d'un brûleur de la sole j et  $S_\phi$ , la section radiale de la sole (cf. Figure 56).

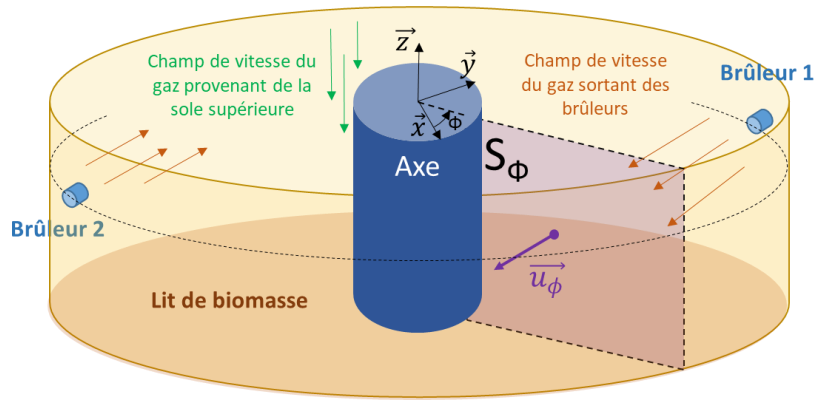


Figure 56 : Schéma du champ de vitesse des gaz dans une sole du four

Pour un débit total de 45 Nm<sup>3</sup>/h de gaz naturel et de gaz comburant (4 Nm<sup>3</sup>/h de CH<sub>4</sub> et 41 Nm<sup>3</sup>/h d'air) réparti sur les 12 brûleurs traversant la sole à une température de 300 °C, le régime de l'écoulement est laminaire et le Reynolds est très faible (Re = 144). Le flux de chaleur convectif échangé entre le gaz et le lit sera également faible. L'équation 60, valable en régime laminaire, permet d'estimer le nombre de Nusselt d'un écoulement parallèle à une surface plane isotherme [160] :

$$Nu = 0,664 * Re^{\frac{1}{2}} * Pr^{\frac{1}{3}} \text{ avec } Re = \frac{\rho_g u_{\phi,j} D_h}{\mu_g}; Pr = \frac{C_{p,g} \mu_g}{\lambda_g} \text{ et } Nu = \frac{h_{conv} D_h}{\lambda_g} \quad (60)$$

Avec  $D_h$  la longueur caractéristique considérée égale au diamètre de la sole,  $C_{p,g}$  la capacité calorifique des produits de combustion et  $\rho_g$  la densité du mélange estimée à partir de la loi des gaz parfaits. La viscosité dynamique  $\mu_g$  et la conductivité thermique du gaz  $\lambda_g$  est prise égale à celle de l'air à la température du gaz dans le four [161].

#### 2.7.4 Détermination du flux de chaleur conductif entre le plateau et le lit de particules.

Dans chaque réacteur, le lit de biomasse est en contact avec le plateau inférieur de la sole. Le flux de chaleur conductif entre le plateau et le solide dépend de la conductivité thermique du lit  $\lambda_{lit}$  et de son épaisseur tel que :

$$\dot{Q}_{sp,i} = \frac{T_{s,i} - T_{p,j}}{R_{cond}} \text{ avec } R_{cond} = \frac{h_{s,i}}{\lambda_{lit} S_{ech,i}} \quad (61)$$

avec  $R_{cond}$  la résistance thermique du lit,  $h_{s,i}$  l'épaisseur du lit de biomasse et  $S_{ech,i}$  la surface d'échange entre le réacteur i et le plateau.

### 3 Conclusions

La modélisation thermique d'un four à soles multiples est développée dans cette partie. Elle intègre la cinétique chimique validée dans le chapitre 2 et les équations de transport du solide (chapitre 3). Une analyse en temps caractéristiques a permis d'établir l'hypothèse selon laquelle le lit serait à une température homogène dans chacun des sillons du four. Cette hypothèse reste toutefois discutable au regard de la littérature. Sur chaque pas de temps, une procédure de résolution en trois étapes a été adoptée (cinétique chimique, transport, résolution de l'équation de conservation de l'énergie). Le transport du lit étant plus rapide comparativement à la vitesse des réactions et aux transferts de chaleur, le pas de temps élémentaire adopté correspond à la durée physique associée au rablage des particules. Un bilan énergétique sur le lit de biomasse a été réalisé. Ce travail a nécessité l'estimation des flux de chaleur associés aux principaux modes de transfert (conduction, convection et rayonnement) ainsi que l'estimation des enthalpies d'évaporation et de torréfaction.

Dans le chapitre suivant, des moyens expérimentaux adaptés sont mis en œuvre pour discuter de la validité de ce modèle à travers l'estimation des rendements et de la composition des produits solides et gazeux.

# **Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation**

---

## 1 Description du dispositif expérimental

### 1.1 Protocole expérimental

Le four à soles multiples CENTORRE est utilisé pour réaliser des essais de torréfaction sur le chêne et les noyaux d'olives (cf. chapitre 1.1.7).

Le four est mis en chauffe 2 ou 3 jours avant d'atteindre un équilibre thermique autour de la température de consigne visée. La température des briques réfractaires dans les parois est alors proche de la consigne de température de torréfaction dans le four vide et la biomasse peut être injectée. La vitesse du moteur de la trémie d'alimentation est réglée sur une valeur constante. Etant donnée la densité apparente différente des deux biomasses, le débit d'entrée moyen est égal à  $44 \pm 5$  kg/h pour les noyaux d'olives et  $77 \pm 5$  kg/h pour le chêne. Le régime permanent est atteint une fois que le débit de biomasse sortant du four est stabilisé.

Deux essais à 250 et 300 °C sont réalisés sur les deux ressources. Un point de mesure à une température intermédiaire (280 °C) est réalisé en complément avec le chêne. Comme discuté dans l'état de l'art, à 250 °C, ce sont principalement les hémicelluloses qui sont décomposées par des réactions de dépolymérisation [162]. Cette dépolymérisation conduit à l'obtention d'un solide torréfié ayant un pouvoir calorifique plus élevé sans être fortement dévolatilisé. Le produit obtenu peut convenir à des applications de co-combustion ou de gazéification. Dans certaines autres applications, telles que la production d'agents réducteurs pour l'industrie métallurgique, l'exigence cible de la biomasse traitée est une teneur en carbone fixe élevée [113]. Dans ce cas, la température de torréfaction doit être supérieure et atteindre 300-350 °C afin de garantir un traitement thermique suffisant.

Pour l'ensemble des essais, la vitesse de l'arbre de rablage est fixée à 1 tr/min. Le temps de résidence est évalué à partir des mesures de distribution de temps séjour réalisées à froid à l'aide de puces RFID (cf. chapitre 3.2.1). Les temps de séjour moyens des plaquettes de chêne et des noyaux d'olives sont équivalents ( $\approx 40$  min, cf. Tableau 11). Comme discuté précédemment, à cette vitesse, la dispersion des noyaux d'olives est supérieure à celle du chêne en raison du nombre plus important de dents de rablage installées pour déplacer cette ressource, favorisant ainsi son mélange. Cette dispersion se traduit par une distribution cumulée de temps de séjour  $F(t)$  plus étalée dans le temps (Figure 57).

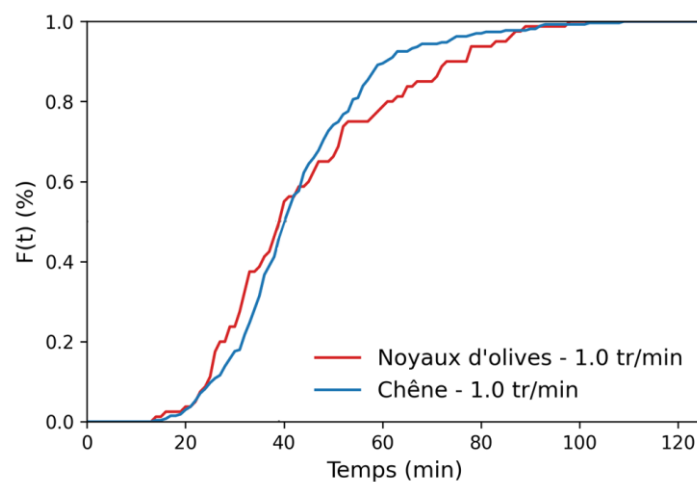


Figure 57 : Distribution cumulée des temps de séjour  $F(t)$  des noyaux d'olives et du chêne dans le four CENTORRE à  $V_{arbre} = 1$  tr/min

Les caractéristiques principales des essais sont reportés dans le Tableau 17. Pour chaque condition opératoire, les campagnes de torréfaction ont duré 2 à 3 jours.

Tableau 17 : Liste journalière des essais de torréfaction réalisés dans le cadre de la campagne CENTORRE.

Nom de l'essai	Biomasse	Température (°C)	Débit	Durée de la phase	Perte de
			d'alimentation	de prélèvement	masse
			(kg/h)	des gaz	(%m-bs)
NO-250-Jour1	Noyaux d'olives	250	44,8 ± 1,2	1 h 14 min	37
NO-300-Jour1	Noyaux d'olives	300	42,9 ± 2,9	19 min	64
C19-250-Jour1	Chêne 19	250	74,9 ± 4,7	45 min	13
C19-250-Jour2	Chêne 19	250	71,6 ± 5,1	29 min	8
C22-250-Jour1	Chêne 22	250	76,7 ± 3,0	3 h 12 min	4
C22-280-Jour1	Chêne 22	280	71,4 ± 3,6	2 h 48 min	16
C22-300-Jour1	Chêne 22	300	77,0 ± 3,9	1 h 14 min	40
C22-300-Jour2	Chêne 22	300	77,2 ± 3,4	2 h 28 min	37

## 1.2 Contrôle du champ de température

Quatre thermocouples de type K ( $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ,  $T_{g3}$  et  $T_{g4}$ ) sont installés dans le four pour mesurer la température de l'atmosphère gazeuse sur chaque sole (Figure 58). Un thermocouple  $T_{regul}$  est relié à un système de régulation permettant d'ajuster le débit de gaz naturel injecté dans chaque brûleur pour atteindre la température de consigne. Enfin, une autre canne de thermocouples ( $T_{h1}$ ,  $T_{h2}$ ,  $T_{h3}$  et  $T_{h4}$ ) est située à l'intérieur des plateaux dans chacune des soles.

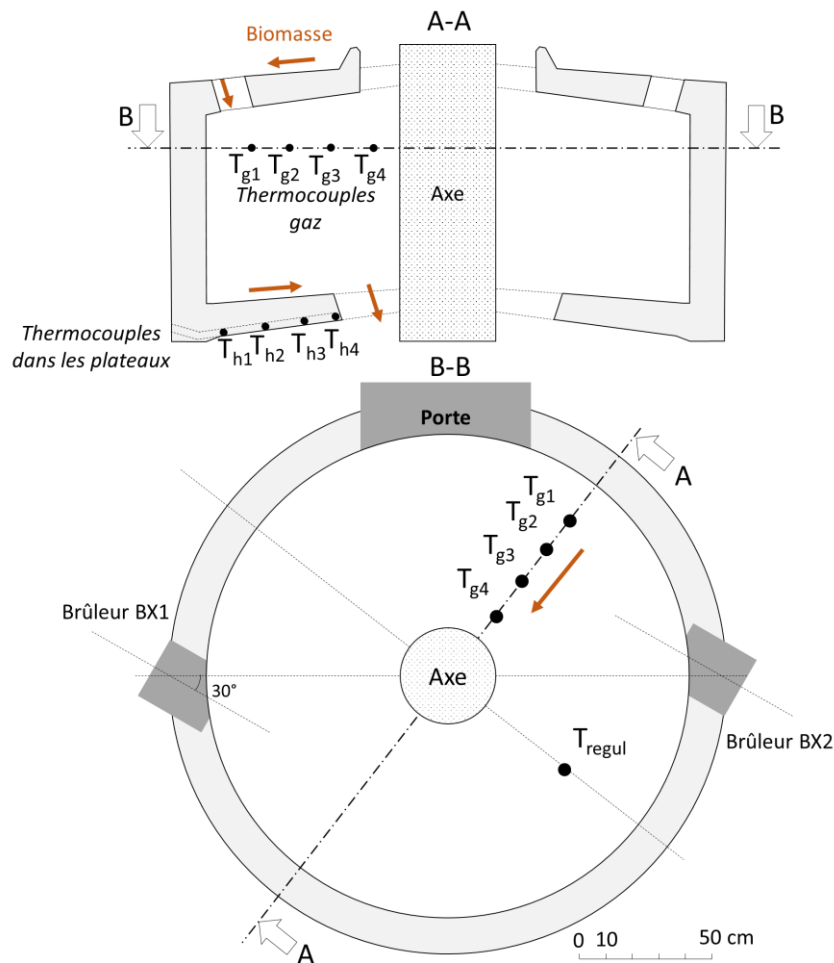


Figure 58 : Schéma d'une sole du four CENTORRE indiquant l'emplacement des thermocouples

### 1.3 Dispositif expérimental de mesure des produits de torréfaction

La trémie d'alimentation du four et le conteneur recevant le solide torréfié sont pesés en continu pour estimer le débit massique de biomasse entrant et sortant du MHF. Une ligne de prélèvement est installée pour mesurer la composition des gaz permanents à la sortie du four (Figure 59). Les mesures de gaz sont réalisées une fois le régime permanent atteint. La ligne de prélèvement est située en amont d'un filtre cyclonique.

Les gaz de prélèvement passent dans un filtre puis dans une ligne chauffée jusqu'à atteindre deux barboteurs régulés à 0 °C et un troisième barboteur régulé à -15 °C. Les barboteurs sont remplis d'isopropanol ou d'éthyle acétate. Ils contiennent également un lit de billes plastiques ainsi que de la fibre de laine pour augmenter la surface de contact entre les gaz condensables et le solvant. Les gaz condensables sont piégés principalement dans le premier barboteur. Un titrage Karl-Fischer des barboteurs est réalisé pour estimer la quantité d'eau produite par torréfaction. Le gain de masse dans les barboteurs après chaque essai est mesuré pour en déduire le débit total de gaz condensables produits. Ces mesures se sont avérées très peu répétables. La quantification de cette fraction n'a donc pu être réalisée. Les difficultés suivantes ont été rencontrées :

- La mauvaise miscibilité de l'eau dans l'éthyle acétate a affecté la mesure de la teneur en eau par titrage ;
- Malgré la régulation de la température des bains à faible température, une quantité significative de solvant a pu s'évaporer altérant ainsi la mesure du gain de masse dans les barboteurs ;
- L'eau formée par la combustion du gaz naturel doit être déduite de la quantité retrouvée dans les barboteurs pour estimer l'eau issue du séchage et de la torréfaction de la ressource. Le débit d'eau issu des brûleurs, estimé à partir du débit de gaz naturel, est entaché d'une incertitude importante.

Les gaz propres sortent des pièges condensables pour être analysés par le chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ GC). Un manomètre (PT) enregistre en continu la pression absolue et permet de signaler le démarrage d'un encrassement des conduites. Le débit volumique de la ligne de prélèvement est régulé par un débitmètre (FT) situé en bout de ligne. Le  $\mu$ GC est étalonné afin de quantifier les gaz suivants :  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $He$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ . Un débit connu d'hélium est injecté dans la première sole du four et sa fraction volumique est mesurée par le  $\mu$ GC. Le débit de gaz permanents sortant du four est donc déduit du facteur de dilution de l'hélium. La durée d'échantillonnage des gaz condensables et des mesures réalisées dans le  $\mu$ GC est donnée dans le Tableau 17 pour chaque essai et varie en fonction des contraintes expérimentales (arrêt du prélèvement pour changement du conteneur de biomasse torréfiée, encrassement de la ligne d'échantillonnage). La fraction d'oxygène mesurée par le  $\mu$ GC est constamment supérieure à celle mesurée par un analyseur d'oxygène au zirconium situé à la sortie du four. Nous supposons que de l'air pénètre dans la ligne de prélèvement des gaz en raison de la dépression imposée. Les hypothèses relatives au post-traitement des données pour estimer les fractions et débits volumiques de gaz permanents sont présentées en Annexe 3.

Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

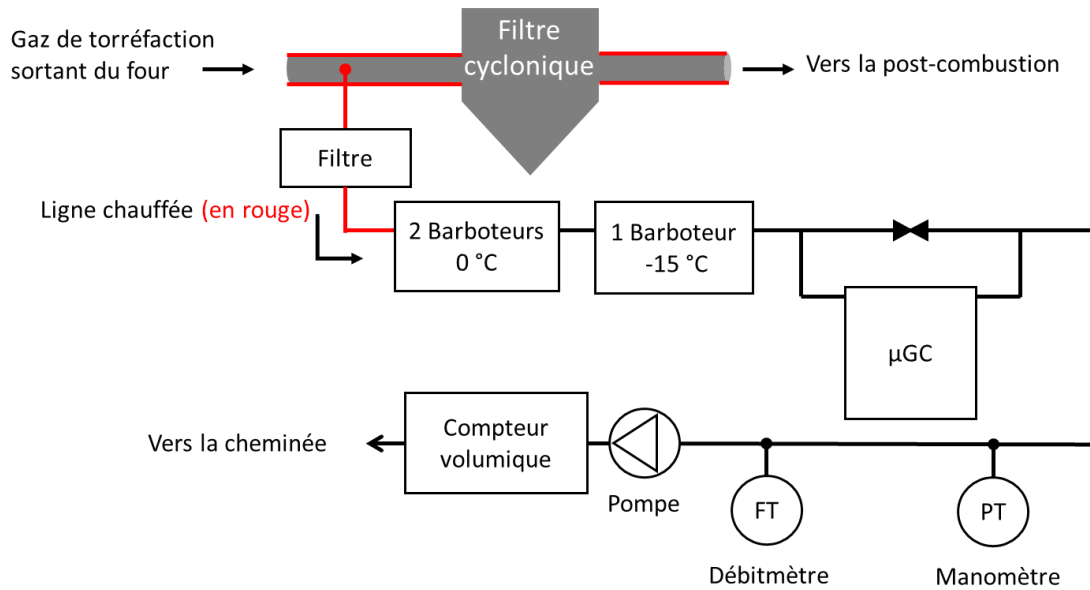


Figure 59 : Schéma de la ligne de prélèvement des gaz installée sur CENTORRE

La fraction condensable est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Un volume de 1,5 mL de condensables dilués dans le solvant est filtré avec une membrane 0,2  $\mu\text{m}$  de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ensuite, 1  $\mu\text{L}$  de solution est injecté dans le GC-MS. Les molécules sont identifiées à partir de leurs spectres par comparaison avec la base de données NIST. Les spécifications de la GC-MS sont données dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Description du GC-MS et des paramètres de fonctionnement

Chromatographe en phase gazeuse	PerkinElmer Clarus 500
Colonne capillaire	PerkinElmer Elite 1701, 60 m*0,25 mm*0,25 $\mu\text{m}$ 14% cyanopropyl-phenyl 86% PDMS
Détecteur	PerkinElmer Clarus 600s
Température d'injection	250 °C
Volume d'injection	1 $\mu\text{l}$
Split ratio pour l'injection	1 :10
Programme de température du four	
Gaz vecteur	He, 1 mL.min <sup>-1</sup>
Température de la ligne de transfert	150 °C
Mode d'ionisation	Impact électronique
Énergie d'ionisation	70 eV

Un schéma descriptif de l'ensemble des flux massiques entrants et sortants du four à soles multiples est présenté en Annexe 2.



#### 1.4 Définition des rendements de torréfaction

Contrairement à la définition des rendements massique et énergétique dans le chapitre 1.3.4.1, les rendements de torréfaction calculés par la suite sont donnés sur base brute car la teneur en humidité des deux biomasses étudiées est différente et a un impact significatif sur l'intensité du traitement et donc sur les rendements.

Les rendements en solide torréfié ( $y_s$ ) et en gaz permanent ( $y_{gp}$ ) sont définis par les relations suivantes :

$$y_s = \frac{\dot{m}_{torr}}{\dot{m}_b} \text{ et } y_{gp} = \frac{\dot{m}_{gp}}{\dot{m}_b} \quad (62)$$

Avec  $\dot{m}_{torr}$  le débit massique de solide torréfié,  $\dot{m}_{gp}$  le débit massique des gaz permanents et  $\dot{m}_b$  le débit d'alimentation de la biomasse brute.

Comme expliqué dans le chapitre précédent, le débit de gaz condensables n'a pas pu être mesuré. Le rendement  $y_{gc}$  de ces gaz est donc estimé par bouclage du bilan massique.

$$y_{gc} = 1 - y_{gp} - y_s \quad (63)$$

## 2 Résultats des essais expérimentaux

### 2.1 Remplissage du four

Le four est en régime permanent une fois que le débit de solide torréfié est stabilisé. Après injection de la biomasse, ce régime est atteint deux fois plus vite pour le chêne ( $\approx 1$  h) que pour les noyaux d'olives ( $\approx 2$  h). Cela peut s'expliquer par la densité apparente élevée et le débit d'alimentation faible des noyaux d'olives par rapport au chêne. En effet, à débit massique équivalent, plus de temps est nécessaire pour remplir le four avec une biomasse dense.

Une fois le régime permanent atteint, le débit d'alimentation est égal à  $44 \pm 5$  kg/h pour les noyaux d'olives et  $77 \pm 5$  kg/h pour le chêne. Lors de la torréfaction des noyaux d'olives, le débit d'alimentation diminue légèrement (Figure 60). Cette diminution intervient quand la trémie est pleine. Nous supposons alors qu'une voûte se forme et empêche l'écoulement normal de la ressource. En se vidant, ce voûtage disparaît et le débit d'alimentation est uniquement contrôlé par la vitesse du moteur des râteaux de convoyage. Cet effet n'est pas observé avec le chêne. La fluctuation régulière du débit massique de la biomasse torréfiée peut être due à des accumulations locales de biomasse dans le four ou dans la vis sans fin de refroidissement.

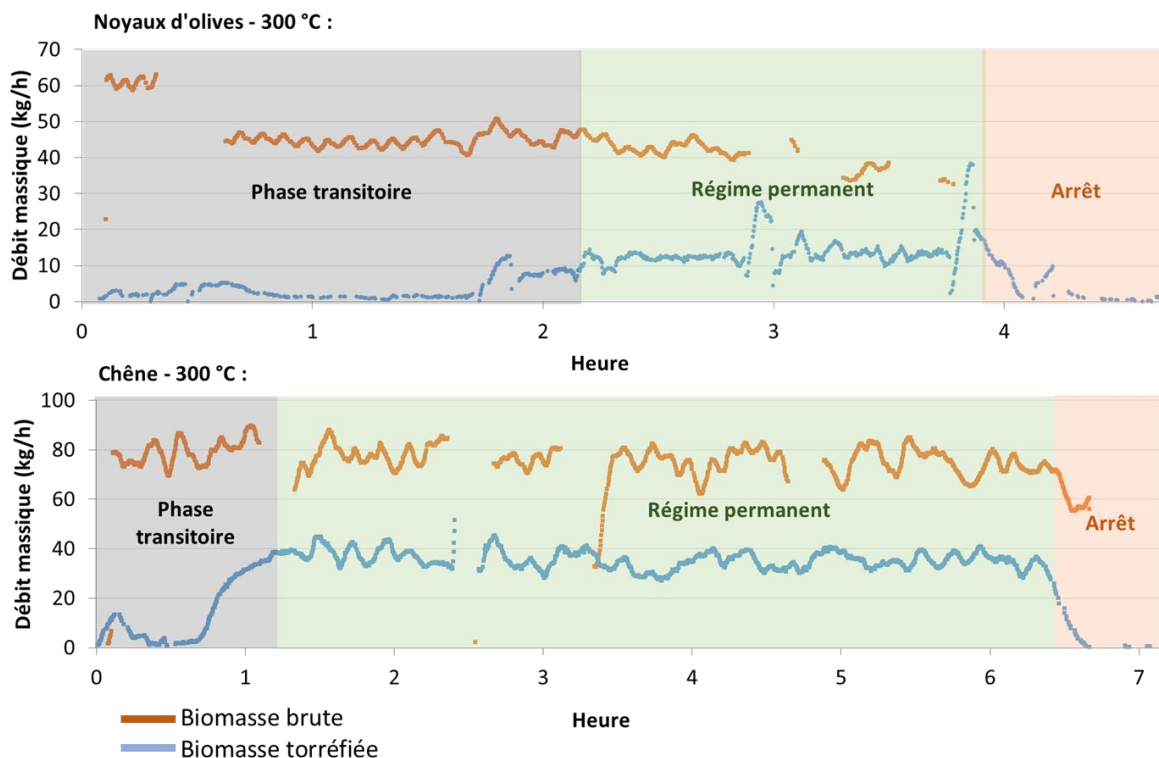


Figure 60 : Evolution du débit massique de biomasse brute et torréfiée au cours de deux essais de torréfaction à 300 °C avec du chêne et des noyaux d'olives

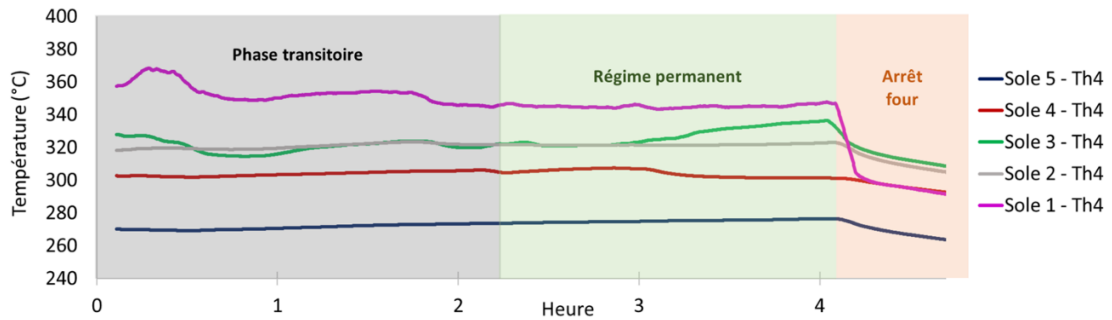
### 2.2 Evolution de la température durant les essais

La température moyenne journalière du gaz et des plateaux dans chaque sole du four peut différer fortement de la consigne de température. En effet, des différences proches de 40 °C sont relevées sur certaines soles (Tableau 19). La distribution de température sur les soles du four n'est pas homogène et difficile à réguler. Ces niveaux très variables de température sur les soles peuvent s'expliquer par la présence de points chauds due au chauffage direct par les brûleurs ou encore par des pertes thermiques à l'entrée et à la sortie du four.

## Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

La température des deux premières soles diminue progressivement de 50 à 60 °C après injection de biomasse au cours de la torréfaction du chêne à 300 °C (Figure 61b). Cette chute de température sur les premières soles est due au séchage endothermique des plaquettes de chêne très humides ( $TH_{\text{chêne}} = 27,4\%m$ ). Ces observations mettent en évidence les difficultés d'atteindre des conditions thermiques stables et homogènes dans des fours semi-industriels tels que CENTORRE. Aucune variation significative de température sur les premières soles n'est observée au cours des essais avec les noyaux d'olives (Figure 61a) car le taux d'humidité et le débit d'alimentation de cette ressource sont plus faibles.

a)



b)

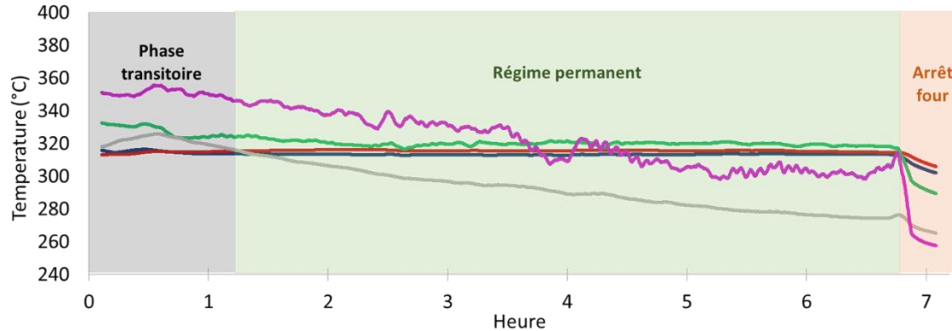


Figure 61 : Evolution de la température ( $T_{h4}$ ) sur les cinq premières soles du four au cours de la torréfaction des noyaux d'olives (a) et du chêne 2022 (b) à 300 °C

Tableau 19 : Température moyenne des parois et du gaz dans chacune des soles (en °C)

Température de consigne ( $T_{cons}$ )		Noyaux d'olives		Chêne 2022		
		250 °C	300 °C	250 °C	280 °C	300 °C
Sole 1	Paroi $T_{p,1}^*$	294	336	275	286	310
	Gaz $T_{g,1}$	267	325	255	292	314
Sole 2	Paroi $T_{p,2}^*$	294	336	275	286	310
	Gaz $T_{g,2}$	266	324	275	299	320
Sole 3	Paroi $T_{p,3}$	286	321	254	267	300
	Gaz $T_{g,3}$	276	335	279	300	330
Sole 4	Paroi $T_{p,4}$	280	313	258	290	309
	Gaz $T_{g,4}$	273	328	264	295	312
Sole 5	Paroi $T_{p,5}$	277	314	275	295	325
	Gaz $T_{g,5}$	270	319	290	313	338
Sole 6	Paroi $T_{p,6}$	227	268	255	264	306
	Gaz $T_{g,6}$	228	273	291	294	331
Ecart max : $ T_p - T_{cons} $		44	36	25	16	25
Ecart max : $ T_g - T_{cons} $		26	35	41	38	33

La température de paroi  $T_p$  dans une sole est égale à la température moyenne mesurée par les thermocouples situés dans la paroi ( $T_{h1}$ ,  $T_{h2}$ ,  $T_{h3}$  et  $T_{h4}$ ). La température du gaz  $T_g$  dans une sole est égale à la température moyenne mesurée par les thermocouples situés dans le gaz ( $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ,  $T_{g3}$  et  $T_{g4}$ ).

\* Aucun thermocouple n'est installé sur le plafond de la sole 1. Nous supposons alors que  $T_{p,2} = T_{p,1}$ .

### 2.3 Les rendements des produits de torréfaction

La perte de masse des plaquettes C19 ayant un taux d'humidité TH de 12,6 % varie entre 8 et 13 %m-bs à 250 °C (Tableau 17). Sur le même four, Thevenon a effectué des essais de torréfaction à 250 °C pendant 55 min (proche de notre temps de séjour de 40 min) sur des plaquettes de résineux ayant un taux d'humidité similaire (TH  $\approx$  11 %) [115]. Lors de ses essais, la perte de masse du résineux était égale à 11,4 %m-bs. Dans des conditions de torréfaction équivalentes, un résineux devrait être légèrement moins réactif qu'un feuillu en raison de sa composition en hémicelluloses [54]. L'effet de la composition lignocellulosique sur le rendement massique ne semble pas significatif. Cet effet à l'échelle du four semi-industriel est difficile à discuter compte tenu des incertitudes de mesure et de la mauvaise maîtrise des conditions opératoires du four (homogénéité de la température, temps de séjour, propriétés physiques des particules et débit d'entrée).

Comme attendu, le rendement du solide torréfié diminue lorsque la température de torréfaction augmente [38]. En effet, lors de la torréfaction des noyaux d'olives, le rendement en masse du solide sur base brute passe de  $58 \pm 4$  %m-bh à 250 °C à  $33 \pm 5$  %m-bh à 300 °C (Figure 62). Une température de torréfaction élevée affecte principalement la dégradation des hémicelluloses, de la cellulose (à partir de 250 - 270 °C) et de la lignine dans une moindre mesure [53] (cf. chapitre 1.3.2.1). La même tendance est observée avec le chêne. Il faut noter que l'essai avec le chêne à 280 °C a eu lieu 8 mois après les essais à 250 et 300 °C. Durant son stockage, cette ressource a donc séché naturellement pour atteindre un taux d'humidité de 20 %m. Pour comparer la dégradation des particules à 280 °C avec les autres essais à 250 et 300 °C, il faut évaluer la perte de masse sur base sèche. Nous observons également que la perte de masse augmente avec la température (4 %m-bs à 250 °C, 16 %m-bs à 280 °C, 40 %m-bs à 300 °C – cf. Tableau 17).

A température équivalente, les noyaux d'olives sont plus dégradés que le chêne ( $y_s = 58 \pm 4$  %m-bh pour les noyaux d'olives et  $y_s = 70 \pm 7$  %m-bh pour le chêne à 250 °C). A flux de chaleur incident équivalent, l'augmentation de la température des plaquettes de chêne est plus lente car l'évaporation de l'eau dans la matrice lignocellulosique est fortement endothermique. L'histoire thermique distincte du chêne et des noyaux d'olives le long du four explique pourquoi leurs pertes de masse à la sortie sont différentes. À notre connaissance, à l'échelle pilote, l'effet de l'humidité de la biomasse sur les rendements des produits est peu étudié puisque la biomasse est souvent préalablement séchée dans la littérature. Les résultats actuels tendent à montrer l'importance de ce paramètre sur les rendements et la nécessité de mener plus d'études avec des biomasses ayant des taux d'humidité représentatifs de ceux rencontrés dans des unités industrielles.

Les gaz permanents représentent 23 %m-bh des produits à l'issue de la torréfaction des noyaux d'olives à 250 °C. Un très faible rendement en gaz permanents ( $3 \pm 1$  %m-bh) à 250 °C est mesuré au cours de la torréfaction du chêne. A cette température avec une biomasse humide, le MHF agit principalement comme un séchoir. La Figure 62 rend également compte d'une augmentation des rendements en gaz condensables et permanents avec la température, en accord avec des études de la littérature réalisées à plus petite échelle [163,164].

La fraction d'énergie retenue dans le solide suite à la torréfaction diminue lorsque la température de torréfaction augmente (Figure 62). Le rendement énergétique du chêne à 300 °C est supérieur au rendement énergétique des noyaux d'olives à 250 °C. Malgré une différence de 50 °C entre les deux essais, une quantité moindre de gaz à haut pouvoir calorifique est produite au cours de la torréfaction du chêne.

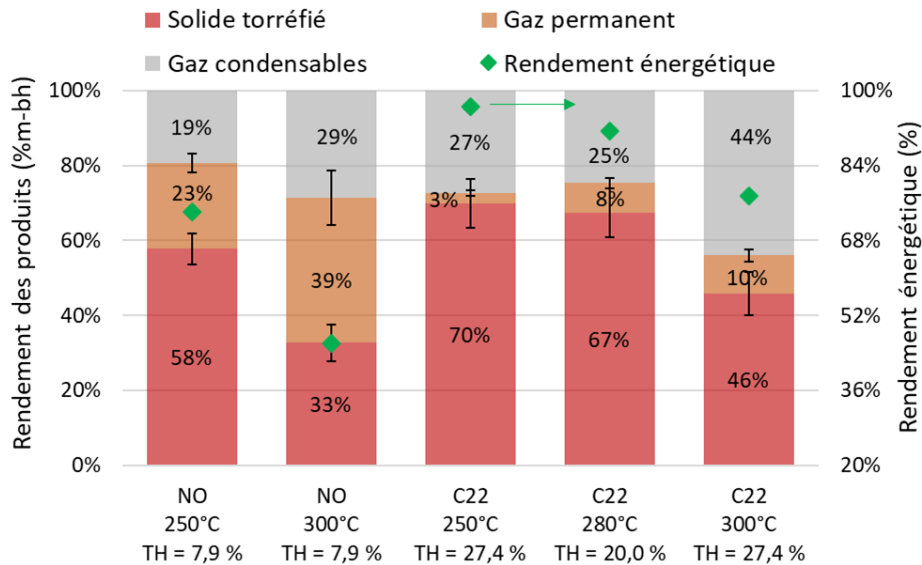


Figure 62 : Rendements des produits de la torréfaction des noyaux d'olives et du chêne. Le rendement en gaz condensables est déduit par bouclage du bilan massique (TH = Taux d'humidité)

## 2.4 Les propriétés de la biomasse torréfiée

L'aspect visuel des noyaux d'olives torréfiés à 250 et 300 °C est similaire tandis que le chêne traité à 300 °C est plus foncé que le chêne traité à 250 °C (Figure 63). Une observation visuelle simple permet donc de confirmer le traitement thermique plus léger du chêne à 250 °C. Des analyses élémentaires et immédiates sont réalisées sur la biomasse brute et torréfiée (Tableau 20). Comme attendu, la teneur en carbone des deux ressources étudiées est plus élevée lorsque la température du traitement augmente [2], tandis que la teneur en oxygène et en hydrogène diminue. La quantité d'azote dans ces biomasses est initialement faible et sa teneur n'évolue pas significativement après traitement thermique. Avec un taux d'humidité inférieur à 0,3 %, le produit torréfié obtenu est sec. Les cendres se concentrent dans la biomasse torréfiée tandis que les composants macromoléculaires sont dégradés et transformés en espèces volatiles. Comme le montre la Figure 64, les rapports atomiques H/C et O/C suivent approximativement une relation linéaire, comme mentionné dans la littérature [2]. Nous notons une nouvelle fois à travers le diagramme de Van Krevelen que le degré de conversion des noyaux d'olives est plus élevé que le chêne à température équivalente. Si nous comparons les produits solides obtenus selon la classification des différents types de charbons [165], les noyaux d'olives torréfiés ont une composition élémentaire proche de la lignite tandis que le chêne torréfié est plus proche de la tourbe. Comme évoqué précédemment, cela s'explique par la teneur en humidité plus élevée du chêne que celle des noyaux d'olive. L'évolution du pouvoir calorifique du solide est cohérente avec les résultats de l'analyse élémentaire. A 300 °C, le PCI du solide augmente de 23 % pour le chêne et de 31 % pour les noyaux d'olives, atteignant respectivement 22,4 MJ/kg-bs et 25,1 MJ/kg-bs.



Figure 63 : Photos des noyaux d'olives et des plaquettes de chêne bruts et torréfiés

Tableau 20 : Propriétés physico-chimiques de la biomasse torréfiée

Biomasse	Température (°C)	Composition élémentaire (%m-bs)				Humidité (%m)	Taux de cendres (%m-bs)	PCI (MJ/kg-bs)
		C	H	N	O			
Chêne 2022	Brute	49,5 (0,4)	6,7 (0,2)	0,2 (0,1)	42,7	27,4 (0,9)	0,9 (0,1)	18,2 (0,0)
	250	51,2 (0,4)	6,1 (0,1)	0,3 (0,1)	41,5	0,3 (0,1)	0,9 (0,0)	18,5 (0,1)
	280	53,8 (0,2)	5,6 (0,1)	0,3 (0,0)	39,4	-0,1 (0,0)*	0,9 (0,0)	20,1 (0,2)
	300	60,7 (0,3)	5,0 (0,0)	0,3 (0,1)	32,3	0,1 (0,2)	1,8 (0,0)	22,4 (0,1)
Noyaux d'olives	Brute	50,5 (0,3)	7,0 (0,3)	0,5 (0,3)	41,0	7,9 (0,0)	0,9 (-)	19,2 (0,1)
	250	61,6 (0,5)	5,3 (0,2)	0,3 (0,0)	31,1	-0,6 (0,0)*	1,5 (0,1)	22,9 (0,1)
	300	69,6 (0,7)	4,3 (0,1)	0,4 (0,0)	23,7	-1,6 (0,0)*	1,9 (0,1)	25,1 (0,2)

(x) = Ecart-type

\* Remarque : Valeur négative. L'échantillon a absorbé de l'humidité de l'air après séchage à 105 °C.

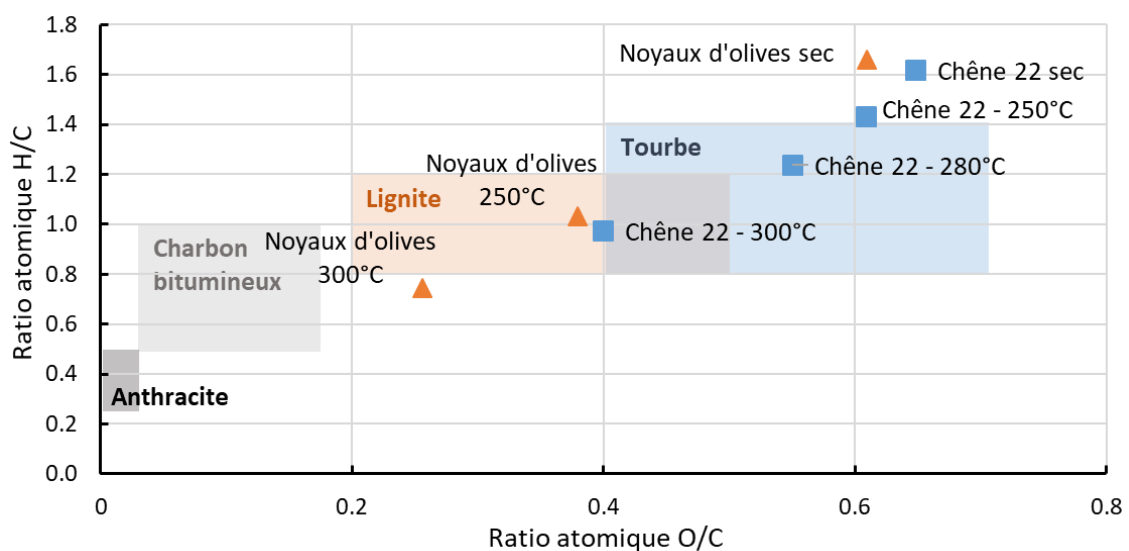


Figure 64 : Diagramme de Van Krevelen. La classification des charbons est reprise de Orem et al. [165]

## 2.5 Composition des gaz permanents produits

Comme prévu, le dioxyde et le monoxyde de carbone sont les principaux composés volatiles produits (Tableau 21). La formation de CO<sub>2</sub> est expliquée par la décarboxylation des groupes acides de la biomasse [38]. Le monoxyde de carbone CO est formée en plus grande quantité à haute température [56]. Pour les deux ressources, le rapport CO/CO<sub>2</sub> augmente avec la température. Du CH<sub>4</sub> est également mesuré à haute température, particulièrement lors de la torréfaction des noyaux d'olives ( $\approx 2\%$ m-bh).

A noter que des hydrocarbures légers ayant une chaîne carbonée de 2 ou 3 carbones (acétylène, éthylène, éthane, propane) sont détectés (1,7 %m-bh à 300 °C avec les noyaux d'olives, Tableau 21).

Tableau 21 : Rendements des gaz permanents produits au cours de la torréfaction du chêne et des noyaux d'olives

Rendement (%m-bh)	Noyaux d'olives		Chêne 22		
	250 °C	300 °C	250 °C	280 °C	300 °C
CO <sub>2</sub>	16,6 (2,6)	18,3 (3,9)	2,4 (1,1)	6,5 (1,2)	7,0 (1,7)
CO	5,7 (0,8)	16,7 (2,9)	0,4 (0,1)	1,4 (0,2)	2,8 (0,5)
CH <sub>4</sub>	0,2 (0,0)	2,1 (0,4)	0,1 (0,0)	0,0 (0,0)	0,3 (0,1)
H <sub>2</sub>	0,1 (0,0)	0,4 (0,1)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,1 (0,0)
C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub> *	0,4 (-)	1,7 (-)	0,0 (-)	0,1 (-)	0,3 (-)

\* La fraction C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> inclut les espèces suivantes : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

## 2.6 Identification des gaz condensables produits

Quarante-sept espèces sont identifiées par GC-MS et sont listées dans le Tableau 22. Des acides, des alcools, des aldéhydes, des cétones linéaires et cycliques, des esters, des furanes et des phénols sont détectés. La plus grande partie de ces espèces ont déjà été identifiées par d'autres auteurs sur la gamme de température de torréfaction à l'échelle laboratoire [57,166–168]. Les principaux pics du chromatogramme sont associés à l'identification du méthanol, de l'acide acétique, du furfural, du 2-méthoxyphénol (guaiacol) et du 2,6-diméthoxyphénol (syringol) (Figure 65). Les polysaccharides tels que le xylane sont formés des groupes acétoxy et méthoxy. Ils se décomposent pour former de l'acide acétique et du méthanol entre 200 et 300 °C [38]. Le guaiacol et le syringol résultent de la dépolymérisation de la lignine [169]. Le furfural est produit à partir de la réaction secondaire du 5-hydroxyméthylfurfural, issu de la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses [57].

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) tels que le naphthalène et l'acénaphthylène ainsi que le benzène, l'éthylbenzène et le toluène sont détectés au cours des essais avec les noyaux d'olives à 300 °C alors qu'ils ne sont généralement pas identifiés dans la littérature en torréfaction. Ils proviennent de la dégradation des composés phénoliques et sont produits en très faible quantité à des températures inférieures à 500 °C [93]. Les brûleurs situés à chaque étage du four sont des points chauds où de telles réactions peuvent se produire en phase gaz. La présence de HAP, de benzène et de toluène est problématique industriellement car ils sont des précurseurs de la suie [170]. Une quantification de ces composés serait nécessaire pour vérifier qu'ils ne sont pas préjudiciables à l'échelle industrielle.

Comme évoqué précédemment, une faible quantité de gaz condensables est produite à 250 °C avec le chêne en raison de la forte teneur en humidité de cette ressource (cf. Figure 62). Dans ces conditions, peu d'espèces condensables sont détectés par GC-MS car l'intensité des pics du chromatogramme est faible et passe sous le seuil de détection de l'appareil.

## Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

Tableau 22 : Identification des espèces condensables produites au cours de la torréfaction du chêne et des noyaux d'olives à 250, 280 et 300 °C

Famille	Espèces <sup>a</sup>	N° CAS	Temps de rétention (min)	Noyaux d'olives		Chêne 2022			Références
				250°C	300°C	250°C	280°C	300°C	
1. Acides	Acide formique	64-18-6	8,6	X			X		[57,166,167]
	Acide acétique	64-19-7	10,6	X	X	X	X	X	[57,166–168]
	Acide propanoïque	79-09-4	15,83	X	X	X	X	X	[57,166,167]
2. Alcools	Méthanol	64-17-5	4,3	X	X	X	X	X	[57,166,167]
	Ethanol	64-17-5	4,87	X	X	X		X	[167]
3. Aldéhydes	Formaldéhyde	50-00-0	3,92	X	X	X	X	X	[168]
	Acétaldéhyde	75-07-0	4,17	X	X	X	X	X	[167]
	Benzaldéhyde	100-52-7	23,41	X	X			X	[166]
	(E)-2-buténal	123-73-9	9,54	X	X			X	[167]
	4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde	134-96-3	42,49	X	X	X	X	X	[57,168]
	4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde	121-33-5	36,91	X	X	X	X	X	[57,166,168]
4. Cétones linéaires	Acétone	67-64-1	4,98				X		[167]
	Pentane-2,3-dione	600-14-6	11,18	X	X			X	[168]
	1-hydroxypropan-2-one (Hydroxyacétone)	116-09-6	12,3	X	X		X	X	[57,166,167]
	1-hydroxybutan-2-one	5077-67-8	17,09	X	X	X	X	X	[57,166]
	1-acétyloxypropan-2-one	592-20-1	21,51	X	X	X	X	X	[57,166]
	2-Butanone	78-93-3	21,77	X	X		X	X	[167]
	1-acétyloxybutan-2-one	1575-57-1	24,38	X	X			X	[168]
5. Cétones cycliques	4-cyclopentène-1,3-dione	930-60-9	22,65					X	[57]
	2-hydroxy-2-cyclopentène-1-one	10493-98-8	23,31	X	X	X	X	X	[168]
	gamma-butyrolactone	96-48-0	24,96	X	X			X	[166,168]
	2-hydroxy-3-méthyl-2-cyclopentène-1-one	80-71-7	26,26	X	X			X	[57,168]
	3-éthyl-2-hydroxy-2-cyclopentène-1-one	21835-01-8	28,57	X	X			X	[168]
6. Ester	Acétate de méthyle	79-20-9	5,08		X		X	X	[167]
	Glycolate de méthyle	96-35-5	13,15	X	X			X	[57]
7. Furanes	Furane	110-00-9	4,58	X	X	X		X	[57]
	2-Méthylfuran	534-22-5	5,77					X	[57,166]
	Furfural	98-01-1	19,59	X	X	X	X	X	[57,166–168]
	Alcool furfurylique	98-00-0	21,18	X	X	X	X	X	[57,166,167]
	2-Acétylfuran	1192-62-7	22,07	X	X		X	X	[57]
	5-méthyl-2-Furaldéhyde	620-02-0	24,2	X	X	X	X	X	[57,166,167]
	2(5H)-Furanone	497-23-4	25,24	X	X	X	X	X	[57,166–168]
	5-Hydroxyméthylfurfural	67-47-0	34,34			X	X	X	[166]
8. Phénols	Phénol	108-95-2	27,07	X	X		X	X	[57,166,167]
	2-méthoxyphénol (Guaiacol)	90-05-1	27,59	X	X	X	X	X	[57,166,167]
	2-méthoxy-4-méthylphénol (Créosol)	93-51-6	30,19	X	X		X	X	[57]
	4-éthyl-2-méthoxyphénol	2785-89-9	32,17	X	X			X	[57]
	2,6-diméthoxyphénol (Syringol)	91-10-1	34,66	X	X	X	X	X	[57,167]
	2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol (Isoeugénol)	97-54-1	36,34	X	X	X	X	X	[57,166,167]
	2,6-diméthoxy-4-(2-propényl)phénol (Méthoxyeugénol)	6627-88-9	41,74	X				X	[168]



Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

Famille	Espèces <sup>a</sup>	N° CAS	Temps de rétention (min)	Noyaux d'olives		Chêne 2022			Références
				250°C	300°C	250°C	280°C	300°C	
9. BTEX <sup>b</sup>	Benzène	71-43-2	7,75	X	X			X	
	Toluène	108-88-3	12,31		X				
	Ethylbenzène	100-41-4	16,83		X				
10. HAP <sup>c</sup>	Naphtalène	91-20-3	29,077		X				
	Acénaphthylène	208-96-8	35,94		X				
11. Autres composés	Styrène	100-42-5	18,8		X			X	
	3-hydroxy-2-méthyl-4H-pyran-4-one ( <i>Maltol</i> )	118-71-8	28,76					X	[57,168]

<sup>a</sup> Les noms communs de certaines molécules sont ajoutés en *italique*

<sup>b</sup> BTEX = Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène

<sup>c</sup> HAP = Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

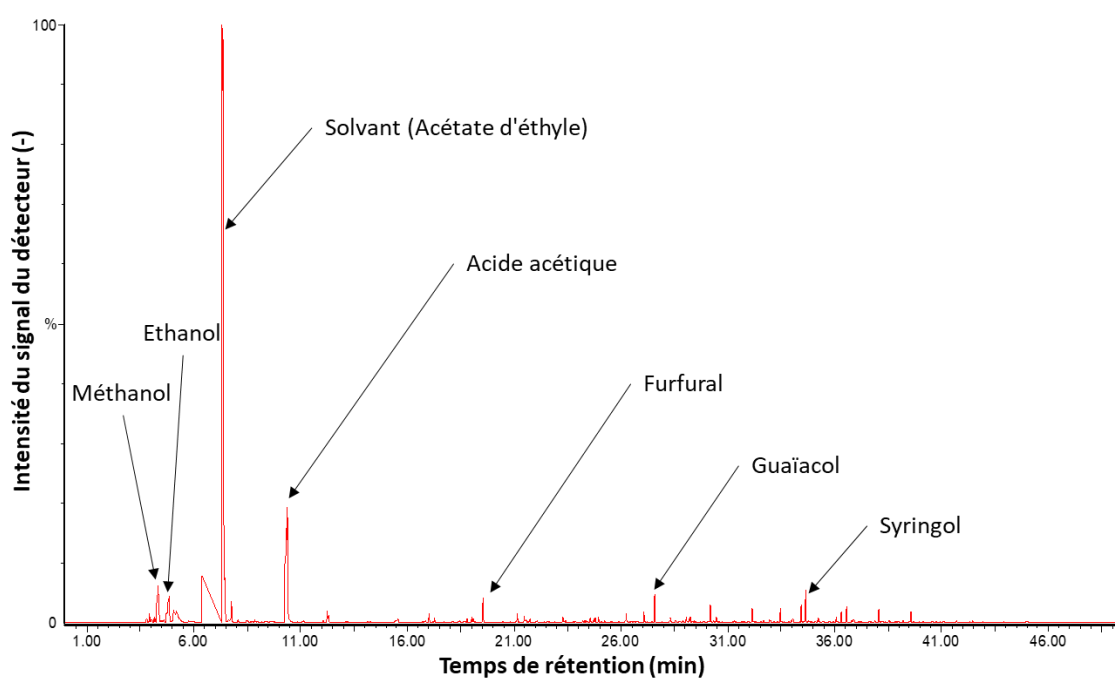


Figure 65 : Chromatogramme GC-MS d'un échantillon de gaz condensables issus de la torréfaction des noyaux d'olives à 300 °C

### 3 Validation expérimentale de la modélisation

#### 3.1 Validation expérimentale du modèle

##### 3.1.1 Méthode

Dans ce chapitre, les résultats issus de la modélisation décrite dans le chapitre 4 sont discutés et comparés aux essais expérimentaux en four semi-industriel.

Nous modélisons les 2 essais réalisés avec les noyaux d'olives (250, 300 °C) et les 3 essais réalisés avec le chêne 2022 (250, 280, 300 °C). Pour étudier l'influence des conditions aux limites en température sur les résultats, les températures du gaz et des parois sont fixées à la température de consigne de torréfaction ( $T_{cons} = 280, 250, 300$  °C) et dans un deuxième temps en fonction des mesures expérimentales de température reportées dans le Tableau 19. Les principaux paramètres opératoires des simulations sont rappelés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Liste des simulations numériques réalisées et des principales conditions opératoires associées

Nom simulation	Biomasse	Température de consigne $T_{cons}$ (°C)	Débit d'entrée (kg/h)	Conditions limites : température de paroi et de gaz
NO-250°C- $T_{cons}$	NO	250	44,8	$T_{g,j} = T_{p,j} = T_{cons}$
NO-300°C- $T_{cons}$	NO	300	42,9	
C22-250°C- $T_{cons}$	C22	250	76,7	
C22-280°C- $T_{cons}$	C22	280	71,5	
C22-300°C- $T_{cons}$	C22	300	77,2	
NO-250°C- $T_{réel}$	NO	250	44,8	$T_{g,j}$ et $T_{p,j}$ mesuré expérimentalement (cf. Tableau 19)
NO-300°C- $T_{réel}$	NO	300	42,9	
C22-250°C- $T_{réel}$	C22	250	76,7	
C22-280°C- $T_{réel}$	C22	280	71,5	
C22-300°C- $T_{réel}^*$	C22	300	77,2	

\* Cas de référence approfondi dans le chapitre 5.3.2

Dans un premier temps, nous comparerons les principaux rendements des produits de torréfaction puis nous chercherons à évaluer la capacité du modèle à prévoir les caractéristiques du solide torréfié et des gaz permanents. A chaque fois, nous commenterons d'abord les résultats qualitativement. Nous chercherons ensuite à quantifier les erreurs et identifier leurs origines.

##### 3.1.2 Les rendements de torréfaction

Les rendements expérimentaux et modélisés en solide torréfié, gaz permanents et condensables sont reportés sur la Figure 66.

L'influence des conditions aux limites en température sur les rendements est significative. Si les températures du gaz et des parois sont égales à la température de consigne ( $T_{cons}$ ), la perte de masse sur les essais avec les noyaux d'olives est sous-évaluée par le modèle. En considérant les températures réelles des parois et du gaz ( $T_{réel}$ ), le rendement solide modélisé des noyaux d'olives semble plus cohérent avec nos mesures. Pour le chêne, l'influence des conditions de température aux limites sur la perte de masse n'est pas significative, sauf à 300 °C où une meilleure estimation du rendement solide est possible en considérant les températures réelles.

## Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

Sur l'ensemble de la plage de température et pour les deux ressources, le rendement en gaz permanent est globalement sous-évalué par le modèle. En effet, l'écart est très important à 300 °C avec les noyaux d'olives avec un rendement expérimental de 39 %m-bh et un rendement estimé par le modèle de seulement 15 %m-bh. Nous tenterons d'expliquer l'origine de cette différence en comparant indépendamment le rendement de chacune des espèces incondensables dans la section 5.3.1.3.

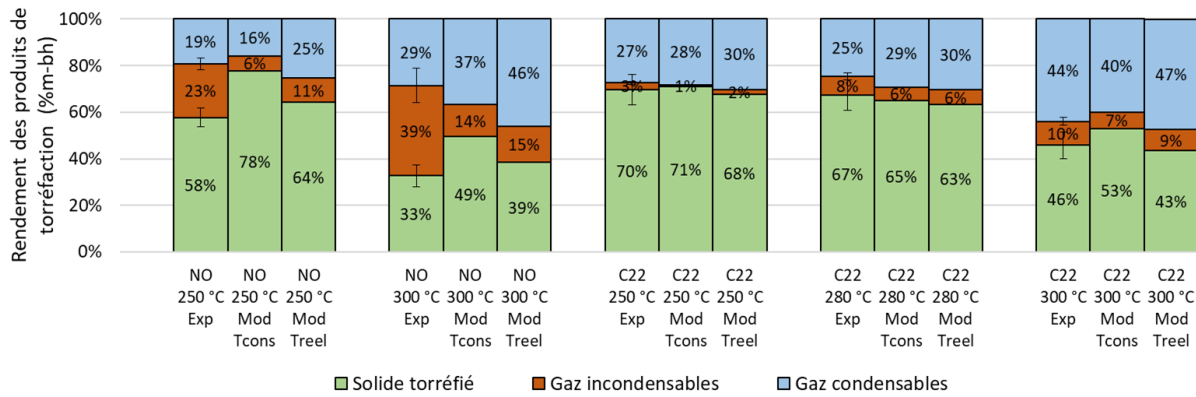


Figure 66 : Comparaison des rendements expérimentaux et modélisés des produits de torréfaction

La modélisation prenant en compte les températures réelles du gaz et des parois est plus cohérente avec les résultats expérimentaux. Le modèle intègre donc cette hypothèse dans les deux sections qui suivent.

### 3.1.3 La composition en gaz permanents

La Figure 67 présente le rendement sur base brute des gaz permanents. Globalement, le modèle échoue à estimer quantitativement les rendements des gaz permanents pour les noyaux d'olives. Pour les essais sur le chêne, moins de gaz permanents sont produits. La quantité de CO<sub>2</sub> est sous-estimée par le modèle mais les concentrations en CO sont plus cohérentes. Les mesures et le modèle s'accordent sur le fait que le gaz incondensable principal est le CO<sub>2</sub>, suivi du CO, du CH<sub>4</sub>, du C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> puis de l'H<sub>2</sub>. L'augmentation des rendements modélisés en CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> avec la température est bien visible.

Sur l'ensemble des essais, la concentration mesurée de CO<sub>2</sub> est bien supérieure à l'estimation du modèle. A 300 °C avec les noyaux d'olives, le rendement expérimental de CO<sub>2</sub> est égal à 18 %m-bh tandis que seul 7 %m-bh de CO<sub>2</sub> serait produit d'après le modèle. Une explication de ces larges écarts pourrait venir de la méthode de mesure employée. Expérimentalement, le CO<sub>2</sub> produit par les brûleurs est soustrait à la quantité totale de CO<sub>2</sub> estimée par le µGC pour en déduire le CO<sub>2</sub> produit par la torréfaction. La quantité de CO<sub>2</sub> émise par les brûleurs étant grande par rapport à celle produite par la torréfaction, une faible erreur de mesure sur la consommation de gaz naturel des brûleurs a des répercussions importantes sur le rendement de ce gaz.

La quantité produite de CO à 300 °C avec les noyaux d'olives est également bien supérieure à celle du modèle. La richesse du mélange air/gaz naturel des brûleurs est ajustée par le contrôle-commande pour atteindre la stœchiométrie. Un mauvais étalonnage des débitmètres peut être mis en cause, aboutissant à l'injection d'un mélange combustible/comburant en légère sous-stœchiométrie qui produirait une quantité significative de gaz imbrulés comme le CO et certains hydrocarbures légers.

## Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

Les fractions de CH<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub> sont négligeables à 250 °C. A 300 °C, le rendement expérimental de CH<sub>4</sub> produit par la décomposition des noyaux d'olives est cohérent avec la modélisation mais aucune augmentation significative d'hydrogène n'est mesurée. Expérimentalement, plusieurs gaz avec une chaîne contenant 2 ou 3 carbones (acétylène, éthylène, éthane, propane) sont détectés au µGC. Parmi ces molécules, l'éthylène est l'espèce majoritaire. Le modèle de RAC considère également cette espèce dans son schéma, qui proviendrait de la décomposition des hémicelluloses et de la lignine (cf. schéma cinétique présenté dans le Tableau 4). Toutefois, le rendement de cette espèce semble surestimé par le modèle.

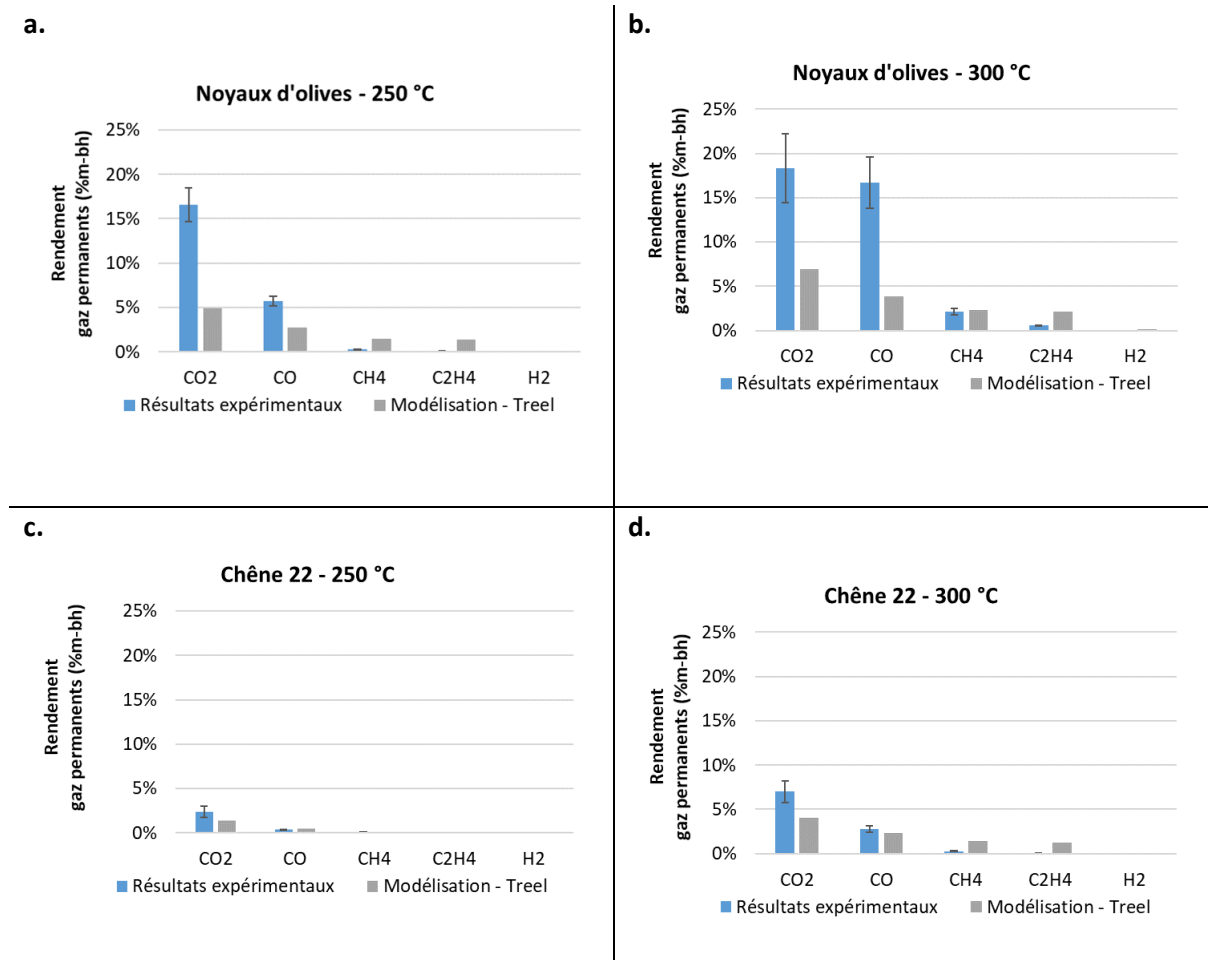


Figure 67 : Rendements modélisés et expérimentaux des gaz permanents

### 3.1.4 Les caractéristiques de la biomasse torréfiée

Nous ajoutons au diagramme de Van Krevelen l'estimation par le modèle de la composition élémentaire du solide. Qualitativement, le modèle décrit de manière satisfaisante les tendances observables expérimentalement. A température équivalente, les noyaux d'olives torréfiés sont plus riches en carbone. Les résultats de la modélisation tendent à valider la linéarité de la relation entre les rapports atomiques H/C et O/C.

Quantitativement, les écarts modèle-expérience sont importants particulièrement pour les noyaux d'olives. En effet, en comparant simplement le taux de carbone, les écarts absolus atteignent jusqu'à 5 %m-bs (noyaux d'olives, 300 °C) alors que le pourcentage de carbone du chêne torréfié est estimé avec une précision de 2 %m-bs. Le modèle cinétique de RAC, qui décrit moins précisément la vitesse de dégradation des noyaux d'olives (cf. chapitre 2.5.2) que celle du chêne, peut être mis en cause. Nous rappelons que cette cinétique n'a été validée que sur des feuillus et des résineux et non sur des biomasses agricoles telles que les noyaux d'olives.

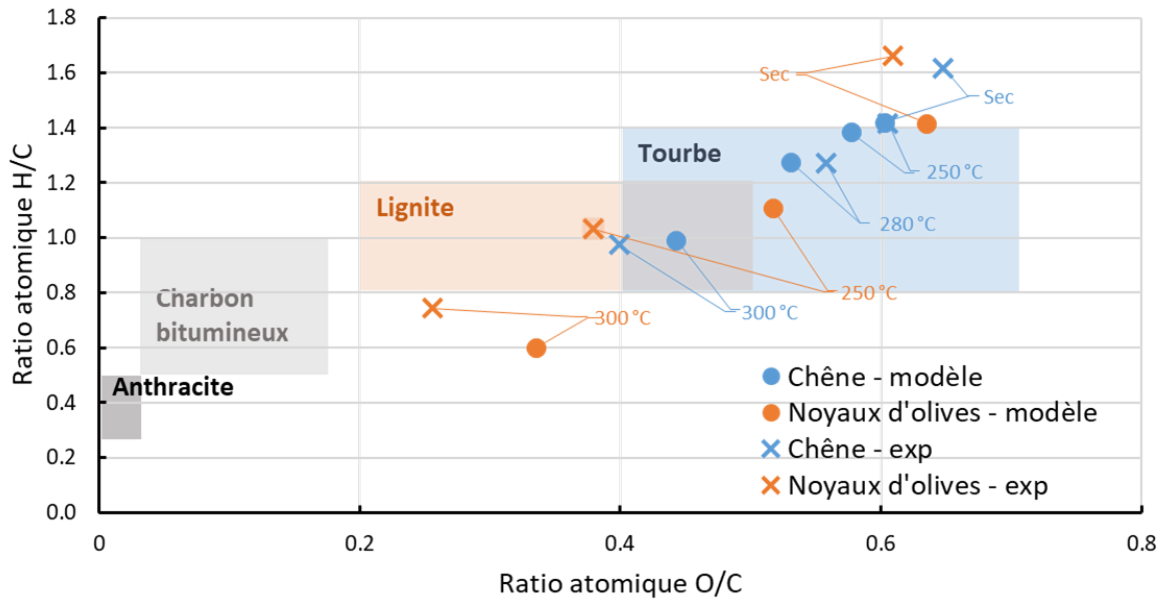


Figure 68 : Comparaison de la composition élémentaire modélisée et expérimentale des ressources à travers un diagramme de Van Krevelen

Depuis les années 1880, de nombreuses corrélations sont développées pour estimer le pouvoir calorifique supérieur ( $PCS$ , en MJ/kg-bs) du charbon et de la biomasse à partir de leurs compositions élémentaires. D'après l'étude de Peduzzi et al. [171], en comparaison à d'autres corrélations, celle de Friedl et al. [172] est la plus performante pour prévoir le pouvoir calorifique d'une base de données de biomasses variées (équation 64). Elle est aujourd'hui largement employée dans la littérature [173,174]. Nous choisissons donc cette relation pour estimer le PCS du solide torréfié à partir de la composition élémentaire modélisée.

$$PCS = \frac{3,55Y_C^2 - 232Y_C - 2230Y_H + 51,2Y_C Y_H + 131Y_N + 20600}{1000} \quad (64)$$

avec  $Y_C$ ,  $Y_H$ ,  $Y_N$  la fraction massique de carbone, d'hydrogène et d'azote dans la ressource sèche (%m-bs)

La Figure 69 permet de comparer le pouvoir calorifique du solide mesuré expérimentalement dans une bombe calorimétrique et celui prédit par le modèle réacteur couplé à la corrélation de Friedl. L'erreur relative sur l'estimation du PCS est inférieure à 5 % sur l'ensemble des essais sauf à 250 °C où l'erreur est plus élevée (8 %). Il faut bien noter ici que les sources d'incertitudes liées à cette évaluation sont doubles. Elles sont associées à l'utilisation d'une corrélation imparfaite liant la composition élémentaire au pouvoir calorifique ainsi qu'aux erreurs associées à la détermination de la composition élémentaire par le modèle développé. Malgré cela, la prédiction du PCS est satisfaisante et permet d'avoir une idée de la densité énergétique du produit torréfié.

Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

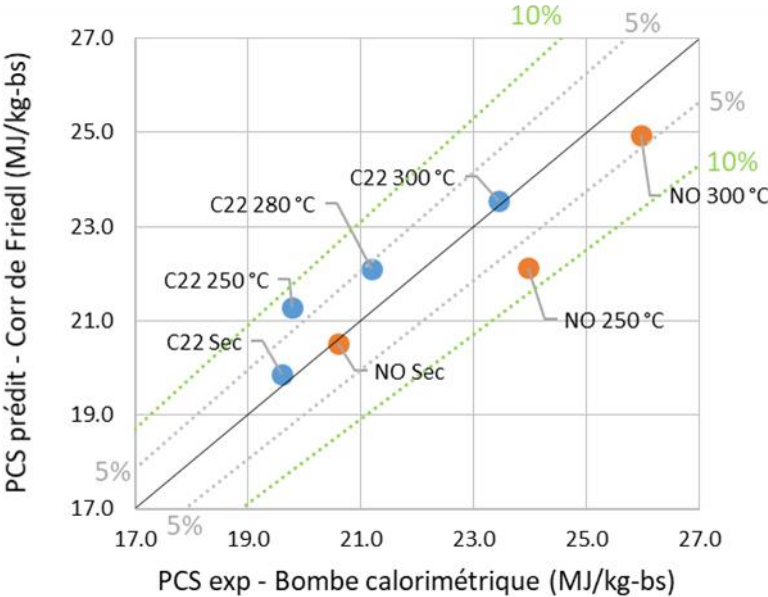


Figure 69 : Comparaison du PCS du solide torréfié mesuré expérimentalement dans une bombe calorimétrique avec celui prédit par le modèle réacteur couplé à la corrélation de Friedl

### 3.2 Résultats de la modélisation

Après avoir discuté de la validité du modèle, nous proposons d'en approfondir les principaux résultats. Dans un premier temps, nous approfondirons le fonctionnement du four en régime transitoire. En régime permanent, le flux de chaleur reçu par le lit sera évalué et l'impact des différents modes de transfert thermique sera discuté. Nous chercherons alors à évaluer le profil thermique suivi par les particules et nous détaillerons la composition des produits obtenus. Enfin, une analyse de sensibilité sur plusieurs paramètres opératoires et propriétés physico-chimiques de la ressource permettra d'identifier leur influence sur la perte de masse du solide.

#### 3.2.1 Le régime transitoire

La Figure 70 présente l'évolution du débit de solide torréfié et de gaz de torréfaction avant d'atteindre le régime permanent. Rappelons qu'à l'instant initial, le remplissage du four à la température ambiante est terminé et les conditions aux limites en température sont imposées.

Il faut environ 50 min pour atteindre le régime permanent. Un pic de débit de gaz est observable durant les 15 premières minutes. En effet, après le démarrage de la chauffe et durant la montée en température de la biomasse, la ressource contenue dans le four est d'abord séchée, produisant une quantité importante de vapeur d'eau. Un deuxième pic un peu moins marqué est visible au bout de 40 min. Il traduit la dévolatilisation de la ressource par torréfaction, la température du solide ayant dépassé le seuil des 200 °C sur les dernières soles du four.

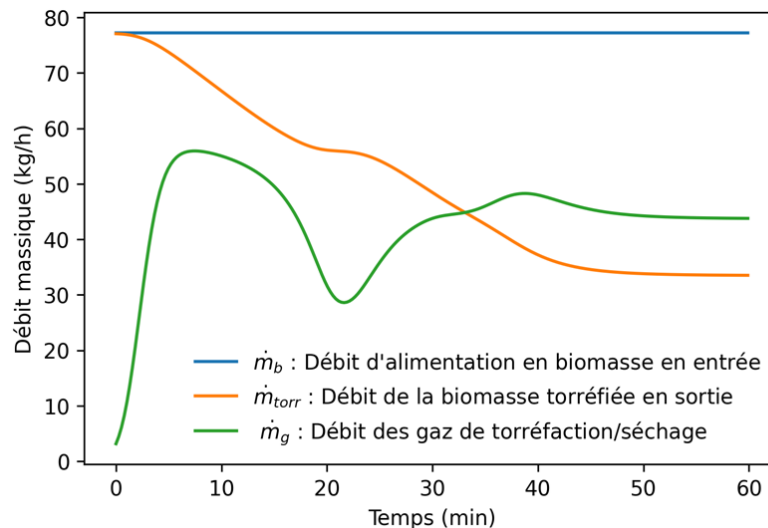


Figure 70 : Débit massique de biomasse torréfiée et des gaz produits en régime transitoire (Essai avec le chêne à 300 °C,  $T_{réel}$ )

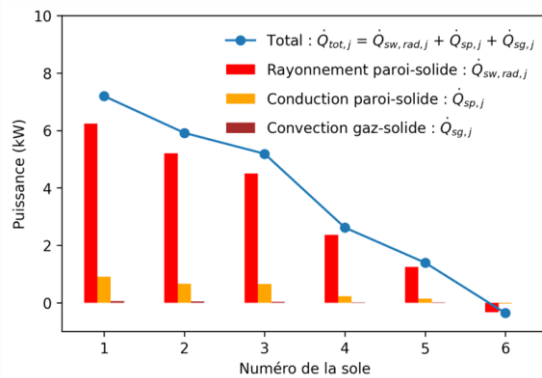
### 3.2.2 Les flux de chaleur reçus par le lit de biomasse en régime permanent

Dans le chapitre 4.2.7, les termes sources de l'équation de conservation de l'énergie sur le lit de biomasse sont présentés. La Figure 71 permet d'évaluer la contribution de chacun des modes de transfert de chaleur. Le lit de biomasse reçoit principalement de la chaleur par rayonnement sur les premières soles du four. Pour le chêne, l'intensité du transfert par conduction est un ordre de grandeur plus faible que l'intensité du rayonnement. Les noyaux d'olives sont plus denses et la hauteur du lit est donc plus faible. Le flux de chaleur conductif reçu par cette ressource est du même ordre de grandeur que le flux reçu par rayonnement.

Le transfert par convection semble négligeable. Toutefois, il est important de noter que la convection est probablement sous-estimée par notre approche. En effet, nous ne considérons pas l'influence de la convection naturelle probablement soutenue par l'injection de biomasse fraîche refroidissant les premières soles en haut du réacteur et induisant un gradient thermique vertical. De plus, la campagne expérimentale a mis en évidence la présence d'entrées d'air sur chacun des étages en raison de la mise en dépression du four. L'influence de ces fuites sur le refroidissement de la ressource n'est peut-être pas négligeable.

Les flux de chaleur échangés diminuent le long du four car la différence de température entre la ressource et son environnement (parois et gaz) diminue. Les noyaux d'olives sont à l'équilibre avec leur environnement thermique dès la sole n°3. Le chêne atteint l'équilibre à partir de la sole n°6 en raison du débit plus élevé et du taux d'humidité plus important de cette ressource par rapport aux noyaux d'olives. Nous observons également que le flux radiatif devient négatif sur la sole 6. Les noyaux d'olives à  $T_{s,6} = 282 \text{ °C}$  cèdent un peu de chaleur aux parois qui sont plus froides ( $T_{p,6} = 268 \text{ °C}$ ).

Chêne 22 – 300 °C -  $T_{réel}$



Noyaux d'olives – 300 °C -  $T_{réel}$

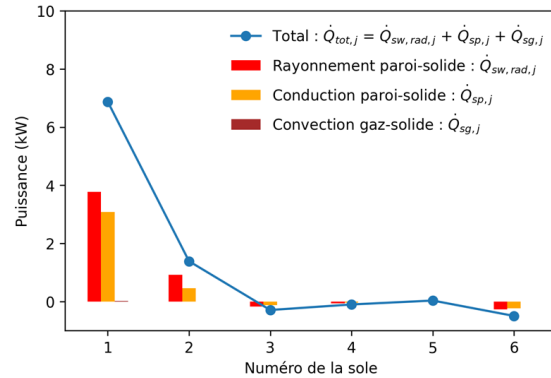


Figure 71 : Flux de chaleur échangé avec le lit de biomasse en régime permanent. La puissance thermique transmise à la biomasse est comptée positivement.

### 3.2.3 La composition du solide et du gaz en régime permanent

En régime permanent avec le chêne à 300 °C, les débits massiques des différentes espèces formant le gaz et le solide sont reportés dans la Figure 72. La composition des gaz condensables et incondensables est également indiquée. Dans le solide, une réduction significative des hémicelluloses au bénéfice de la formation de char et de gaz piégés  $G\{\}$  est bien visible. Le chêne est entièrement séché. Les gaz de torréfaction sont principalement constitués de vapeur d'eau (environ 55 %m des gaz de torréfaction). Seulement 16 %m des gaz produits sont incondensables. Dans les gaz condensables (autres que l'eau), nous retrouvons principalement de l'acide acétique (5,5 %m-bh), puis du formaldéhyde (2 %m-bh), du méthanol (1,7 %m-bh), du propanal (1,4 %m-bh) et du phénol (1,4 %m-bh). Ce sont des gaz principalement issus de la décomposition des hémicelluloses mais aussi de la lignine (phénol).



## Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

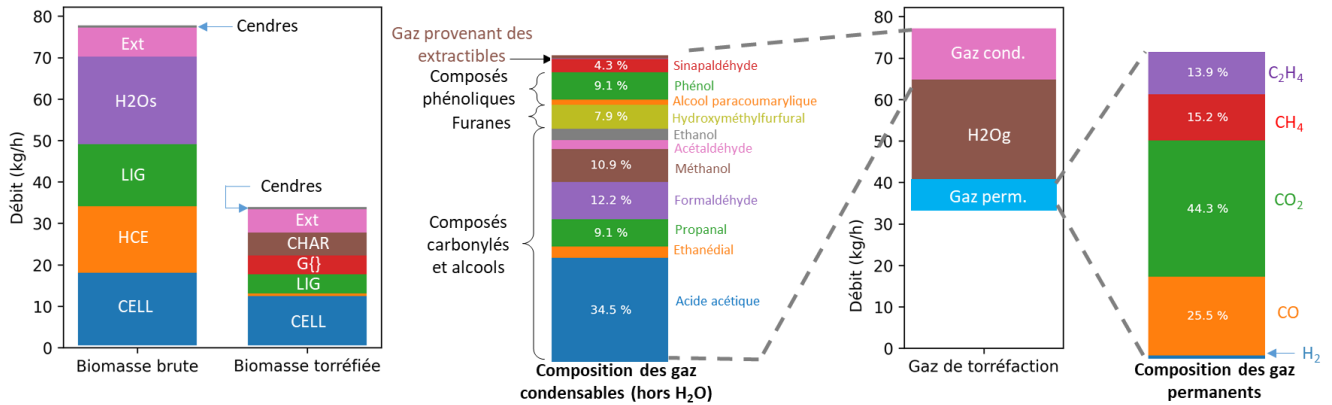


Figure 72 : Débit massique des composés formant la biomasse brute, la biomasse torréfiée et les gaz de torréfaction (Essai avec le chêne à 300 °C,  $T_{réel}$ )

Le profil de température, la perte de masse globale  $AWL_i(\infty)$  et la fraction massique des principales espèces solides  $y_{s,x,i}(\infty)$  le long du four en régime permanent sont reportés sur la Figure 73 et la Figure 74. Ces deux dernières grandeurs sont définies par la relation 65.

$$AWL_i(\infty) = \frac{m_{s,i}(t_{trans}) - m_{s,i}(\infty)}{m_{s,i}(t_{trans})} \text{ et } y_{s,x,i}(\infty) = \frac{m_{s,x,i}(\infty)}{m_{s,i}(t_{trans})} \quad (65)$$

Avec :

- $m_{s,i}(t_{trans})$  (kg) La masse initiale de biomasse dans le réacteur i avant mise en chauffe
- $m_{s,i}(\infty)$  (kg) La masse de ressource dans le réacteur i en régime permanent
- $m_{s,x,i}(\infty)$  (kg) La masse de ressource de l'espèce solide x dans le réacteur i en régime permanent

Nous remarquons que la montée en température du chêne est beaucoup plus progressive qu'avec les noyaux d'olives (Figure 73). Sur les 3 premières soles, la température du chêne passe de 40 à environ 200 °C. La perte de masse se stabilise alors à 25 % correspondant à la teneur en humidité de cette ressource. Le taux d'humidité du chêne est nul à la sortie de la 3<sup>ème</sup> sole (Figure 74). A partir de la sole 4, la température du lit est suffisante pour que le solide commence à se dégrader. Le solide atteint sa température de consigne (300 °C) seulement sur la dernière sole. En considérant une vitesse moyenne de la ressource dans le réacteur, la vitesse de chauffe peut être estimée à partir du profil thermique tracé. Pour atteindre la température de consigne, la vitesse de chauffe du chêne (9 °C/min) est 2 fois plus lente que pour les noyaux d'olives en raison de sa forte teneur en humidité et du débit élevé de fonctionnement. Les noyaux d'olives sont entièrement séchés à la sortie de la sole n°1. La dégradation des hémicelluloses et de la lignine démarre dès la sole n°2 tandis que la cellulose commence à se dégrader à partir de la sole n°3.

## Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

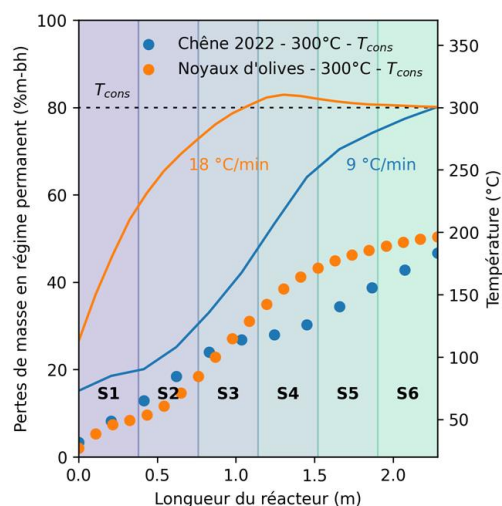


Figure 73 : Perte de masse ( $AWL_i$ ) et profil de température dans les réacteurs du four pour les deux ressources en régime permanent (conditions aux limites  $T_{cons}$ )

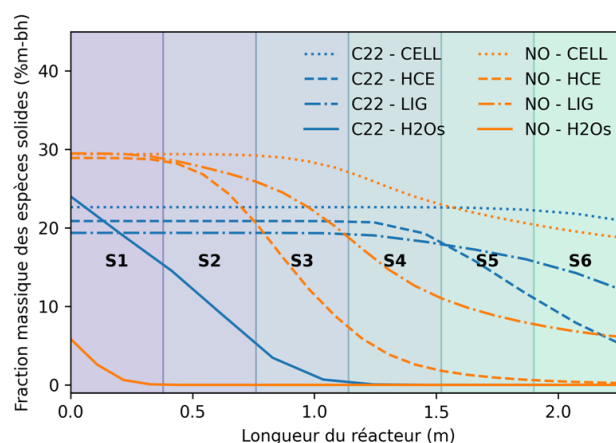


Figure 74 : Evolution le long du four de la fraction massique  $y_{s,x,i}$  de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et d'eau dans la matrice solide en régime permanent par rapport à l'état initial (C22 = Chêne 2022, NO = Noyaux d'olives, essai à 300°C, conditions aux limites  $T_{cons}$ )

### 3.2.4 Analyse de sensibilité sur plusieurs paramètres du modèle

Nous proposons de faire varier certains paramètres du modèle (toute chose égale par ailleurs) pour évaluer leur influence sur la perte de masse estimée. Cette étude de sensibilité est menée sur le chêne (300 °C,  $T_{réel}$ ). Le rayonnement étant le mode de transfert de chaleur principal, l'influence des émissivités du lit de biomasse et des parois est étudiée (cas 1 & 2). Egalement, certaines caractéristiques opérationnelles (débit d'alimentation) et propres à la ressource (masse volumique apparente, taux d'humidité et conductivité thermique) sont parfois mal connues car difficilement quantifiables à l'échelle industrielle. Enfin, dans un dernier cas, nous évaluons l'influence de la prise en compte de la chaleur de réaction de torréfaction sur la perte de masse (cf. Annexe 6). Le choix des valeurs des paramètres pour l'analyse de sensibilité est arbitraire. Il traduit la variabilité de certaines propriétés de la biomasse et de plusieurs paramètres opératoires. Les résultats sont reportés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Paramètres utilisés pour l'analyse de sensibilité (Chêne, 300 °C,  $T_{réel}$ )

Test n°	Paramètres	Valeur		Unités	Résultat : Perte de masse (%m-bs)		
		Cas de référence <sup>a</sup>	Etude de sensibilité		Cas de référence	Etude de sensibilité	Différence relative
1	Emissivité parois four ( $\varepsilon_p$ )	0,8	1	-	40.2%	42.0%	+1.8%
2	Emissivité lit biomasse ( $\varepsilon_b$ )	0,96	1	-	40.2%	41.5%	+1.3%
3	Débit d'alimentation du four ( $\dot{m}_b$ )	77,2	100,4 (+ 30%)	kg/h	40.2%	20.5%	-19.7%
4	Taux d'humidité	27,4 %	15 %	%m	40.2%	45.1%	+4.9%
5	Densité apparente ( $\rho_{lit}$ )	-106*AWL+280 240 < $\rho_{app}$ < 280	-245*AWL+409 350 < $\rho_{app}$ < 410	kg/m <sup>3</sup>	40.2%	36.2%	-4.0%
6	Conductivité biomasse ( $\lambda_{part}$ )	0,13	0,26	kg/m <sup>3</sup>	40.2%	42.8%	+2.6%
7	Enthalpie de réaction <sup>b</sup>	Scénario 1 : Chaleur de réaction non nulle	Scénario 2 : Chaleur de réaction nulle	-	40.2%	36.7%	-3.5%

<sup>a</sup> Cas de référence : Essai sur le chêne, 300°C,  $T_{réel}$  (cf. Tableau 23)

<sup>b</sup> Scénarios détaillés en Annexe 6

## Chapitre 5 : Essais de torréfaction dans un four semi-industriel à soles multiples et validation expérimentale de la modélisation

Les émissivités des parois et du lit de biomasse ont une influence faible sur la perte de masse. Nous pouvons donc raisonnablement assimiler l'enceinte du four à un corps noir. Si le débit d'alimentation est augmenté de 30 %, la perte de masse de la ressource diminue de 20 %m-bs. Dans ce cas, le nombre de soles permettant d'assurer le séchage du surplus de biomasse augmente et la température dans les derniers étages n'est pas suffisante pour garantir la torréfaction de la ressource. Le four n'est pas dimensionné pour torréfier 100 kg/h de ressource humide à 300 °C.

Le taux d'humidité et la densité apparente ont une influence importante sur la dégradation. Il est important de connaître et maîtriser le taux d'humidité de la matière entrante afin de contrôler plus précisément les rendements de torréfaction et la qualité du produit. La diminution de la perte de masse avec la densité apparente est contre intuitive. La hauteur du lit d'une biomasse dense est faible. Par conséquent, le flux de chaleur reçu par conduction des plateaux devrait être plus élevé (cf. chapitre 4.2.7.4). Dans notre cas de figure, la hauteur du lit passe sous le seuil  $h_{min} = 3 * d_{part}$  (cf. chapitre 4.2.7.1) dans certains réacteurs si la densité du chêne est comprise entre 350 et 410 kg/m<sup>3</sup>. La surface d'échange du lit avec l'environnement est donc plus faible, réduisant ainsi le flux de chaleur apporté à la ressource et, de fait, la perte de masse.

La chaleur produite par les réactions de torréfaction est de faible amplitude. Avec du chêne à 300 °C, nous l'estimons égale à -16 kJ/kg-bh de biomasse entrante. Notre estimation est cohérente et incluse dans les larges plages de valeur données dans la littérature [91]. La perte de masse diminue de 3,5 % si l'enthalpie des réactions de torréfaction est supposée nulle. La chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau est bien plus importante (612 kJ/kg-bh) et conditionne plus significativement l'évolution de la température du solide dans le MHF. La Figure 75 permet de comparer les profils de température obtenus avec et sans chaleur de réaction de torréfaction. Sur les deux dernières soles, la nature exothermique des réactions n'entraîne qu'une augmentation de 7 °C de la température du lit environ.

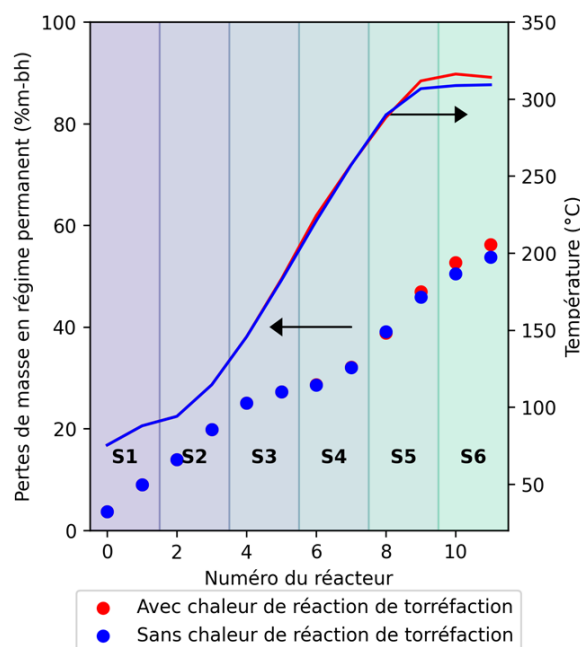


Figure 75 : Profil de température et de perte de masse dans le four avec et sans chaleur de réaction de torréfaction (Chêne, 300 °C,  $T_{riel}$ )

## 4 Conclusions

Dans ce chapitre 5, les essais de torréfaction réalisés dans un four à soles multiples semi-industriel sont présentés. Les résultats de cette campagne expérimentale sont utilisés pour valider le modèle développé dans le chapitre 4.

L'influence des paramètres opératoires et des propriétés du solide sur les rendements de torréfaction est évaluée. La température de torréfaction ainsi que le taux d'humidité de la ressource brute sont les principaux paramètres influençant la perte de masse du solide. Le rendement en solide torréfié estimé par le modèle est relativement cohérent avec les mesures expérimentales. Les écarts entre le rendement expérimental et modélisé en gaz permanents sont importants. Ils pourraient s'expliquer par l'incertitude de mesure sur la quantité de gaz produit par la combustion du gaz naturel. L'utilisation d'un modèle cinétique semi-détaillé équilibré en carbone, hydrogène et oxygène dans un modèle réacteur s'avère judicieux. Ce choix a permis d'estimer la composition élémentaire du solide torréfié et son pouvoir calorifique. Le modèle décrit de manière satisfaisante les tendances observables expérimentalement. L'erreur relative sur le PCS est inférieure à 5 % sur l'ensemble des essais sauf à 250 °C où l'erreur est de 8 %. Durant la phase de torréfaction ( $T > 200$  °C), l'enthalpie des réactions de torréfaction est de faible intensité. Elle est comprise entre 20 kJ/kg (endothermique) et -28 kJ/kg de biomasse (exothermique) selon les essais. A 300 °C, avec le chêne, la chaleur des réactions n'augmente que de 7 °C la température de la ressource sur la dernière sole.

La campagne expérimentale a également permis de discuter des atouts du four à soles multiples pour la torréfaction :

- Le chauffage indépendant sur chacune des soles permet un contrôle précis du profil thermique suivi par la ressource ;
- Dans les mêmes conditions opératoires, les essais de répétabilité permettent de produire un solide ayant des caractéristiques relativement similaires. Le régime permanent atteint est stable (débit entrée-sortie, consommation constante de gaz naturel).

Cependant, il faut noter les limites du MHF :

- Nos mesures mettent en évidence les difficultés d'atteindre des conditions thermiques stables, particulièrement sur les premières soles, au cours du séchage ;
- Des écarts significatifs entre la température de consigne et la température des parois et du gaz sont mesurés en régime permanent. L'injection directe de gaz naturel pour chauffer les soles pourrait être à l'origine de points chauds favorisant la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, de benzène, d'éthylbenzène et de toluène.



## **Chapitre 6 : Conclusions générales et perspectives**

---

## 1 Conclusions

La communauté scientifique s'est beaucoup investie pour comprendre les mécanismes de dégradation de la biomasse à petite échelle. Cependant, malgré les développements industriels récents en torréfaction, peu de résultats expérimentaux sont disponibles dans la littérature pour caractériser les performances des procédés continus de torréfaction. La majorité des études se limite à l'analyse du solide. Les coproduits de la torréfaction (gaz condensables et permanents) sont rarement étudiés et quantifiés alors qu'ils pourraient être valorisés énergétiquement ou chimiquement par séparation et permettre de rendre plus attractif ce mode de prétraitement. Concernant la modélisation, le développement progressif de modèles cinétiques intégrant une description de plus en plus fine de la dégradation des macromolécules constituant la biomasse permet de mieux comprendre et quantifier les mécanismes en jeu. Cependant, l'intégration de ces modèles cinétiques dans des modèles réacteurs incluant les transferts thermiques et massiques est encore fortement limitée. De plus, la validation des modèles existants ne repose souvent que sur l'évaluation du rendement du solide.

Pour répondre à ces enjeux, l'objectif principal de ce travail de thèse a donc été de développer un modèle de torréfaction permettant de prévoir les rendements et la composition des produits dans un réacteur industriel pertinent pour ce type de traitement : le four à soles multiples.

Pour ce faire, nous avons d'abord associé deux modèles cinétiques de la littérature : le modèle de RAC et de Debiagi décrivant respectivement la dégradation des macromolécules et des extractibles au cours de la torréfaction (chapitre 2). L'efficacité de ce modèle à prévoir la dégradation des deux biomasses retenues pour l'étude (les noyaux d'olives et le chêne) a été évaluée. Après une caractérisation approfondie de ces ressources, des mesures thermogravimétriques ont été réalisées. En estimant la perte de masse avec une erreur maximale de 5 %m-bs après un traitement de 1 h à 300 °C, le schéma cinétique utilisé décrit de manière satisfaisante la dégradation des deux ressources. Toutefois, la vitesse de dégradation du chêne est mieux décrite par le modèle de RAC que celle des noyaux d'olives car ce schéma n'est validé par son auteur uniquement sur des biomasses forestières.

Nous avons ensuite cherché à comprendre les mécanismes associés au transport du lit dans le MHF (chapitre 3). La régulation de la vitesse de rotation de l'axe est le levier principal pour contrôler le temps de séjour de la ressource. L'augmentation du débit d'alimentation et du nombre de dents par bras diminue le temps de séjour du lit ainsi que la dispersion des particules. Cependant, l'augmentation de ces deux paramètres peut engendrer une accumulation locale de ressource sur un bras de rablage nécessitant l'arrêt forcé du dispositif. Pour décrire le déplacement du lit, trois modèles ont été développés. Le modèle à dispersion axiale sur une dimension est particulièrement performant pour décrire les distributions de temps de séjour. L'approche d'Eskelinen discutée dans l'état de l'art est reprise. Elle présente l'avantage de décrire le déplacement d'une ressource à travers un seul paramètre ( $a$ ) à différentes vitesses de rotation de l'axe de rablage. Enfin, un modèle numérique en deux dimensions a été développé pour intégrer le caractère non parfaitement axisymétrique du transport de la ressource dans le MHF en raison de la présence probable de points chauds locaux et du décentrage du point d'injection de la ressource sur la première sole. Plus lourd à mettre en œuvre et un peu moins précis pour décrire les DTS expérimentales que le modèle à dispersion axiale, il présente toutefois l'avantage de décrire le transport sur une géométrie plus réaliste.

Des essais (chapitre 5) ont été réalisés à plusieurs températures (250, 280 et 300 °C) sur le chêne et les noyaux d'olives. Le lit de biomasse est principalement chauffé par rayonnement des parois et, dans une moindre mesure, par conduction du plateau. Le transfert de chaleur par convection semble limité dans les conditions expérimentales étudiées. Comme attendu, la température du four influence de manière considérable la perte de masse du solide. L'augmentation du taux d'humidité de la ressource réduit fortement la dégradation du solide. Par rapport à ces deux paramètres, l'influence de la composition lignocellulosique différente du chêne et des noyaux d'olives sur la dégradation n'est pas significative. La teneur des deux principaux gaz permanents (CO<sub>2</sub> et CO) augmente avec la température comme prévu. L'identification des gaz condensables par GC-MS conclut à la présence d'acides, d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, d'esters, de furanes et de phénols. Seule la présence de composés de la famille des HAP et des BTEX dans nos essais se distingue des composés habituellement répertoriés dans la littérature. Ils proviennent de la dégradation des composés plus lourds à haute température (> 500 °C), révélant la présence probable de points chauds proches des brûleurs.

Sur la base de ces résultats expérimentaux, nous avons élaboré un modèle du four à soles multiples (chapitre 4) qui présente comme originalité de prévoir les rendements en solide et en espèces volatiles en fonction de la température, du temps de séjour et de la composition de la ressource en cellulose, hémicelluloses, lignine et composés extractibles. L'isothermicité du solide dans un sillon, mise en évidence par une analyse en temps caractéristique, nous a amené à développer une modélisation unidimensionnelle, avec résolution des équations de conservation de la masse et de l'énergie sur la phase solide. Le rendement en solide torréfié estimé par le modèle est relativement cohérent avec les mesures expérimentales (erreur absolue maximale de 6 %) mais le rendement en gaz permanent est sous-évalué (erreur absolue maximale de 23 %). Grâce à l'utilisation d'un modèle cinétique équilibré en carbone/hydrogène/oxygène, la composition élémentaire et le pouvoir calorifique du solide torréfié ont pu être estimés numériquement et ces propriétés sont cohérentes avec les mesures expérimentales. L'influence de la chaleur produite par les réactions de torréfaction n'est pas significative sur la dégradation des ressources. A 300 °C, la chaleur des réactions de torréfaction augmente de seulement 7 °C la température du chêne sur la dernière sole.



## 2 Perspectives

Comme après tout travail de recherche, des perspectives se dégagent pour la suite. Nous avons choisi de les classer temporellement selon leur faisabilité.

### A court terme d'abord :

- La dispersion de la distribution de temps de séjour est assez importante dans le MHF. Nous n'avons pas pu mettre en place de méthode permettant de caractériser l'homogénéité de la torréfaction qui pourrait être affectée par le transport non idéal de la ressource. Des analyses élémentaires et calorimétriques sur plusieurs plaquettes de tailles différentes pourraient être réalisées pour valider ou non cette hypothèse.
- Les vidéos prises pour visualiser le déplacement du lit suggèrent qu'une fraction des particules est transférée vers le sillon précédent suite au passage d'une dent (cf. chapitre 3.2.4.1). Pour prendre en compte ce phénomène, il faudrait intégrer un terme de transport  $b$  au bilan massique sur les sillons comme le propose Eskelinen (équation 67) [11]. Cette adaptation permettrait d'estimer de manière plus précise la DTS des particules et la masse des sillons dans chacune des soles en régime permanent.

- Formulation actuelle de l'équation de conservation de la masse sur les sillons :

$$m_{s,i}(t + \Delta t) = m_{s,i}(t) (1 - a) + am_{s,i-1}(t) \quad (66)$$

- Formulation intégrant une fraction  $b$  de ressource transférée vers le sillon précédent suite au passage d'une dent :

$$m_{s,i}(t + \Delta t) = m_{s,i}(t) (1 - a - b) + am_{s,i-1}(t) + bm_{s,i+1}(t) \quad (67)$$

- Avec le chêne à 300 °C, la température de consigne n'est atteinte que sur les dernières soles (cf. Figure 73-Chap. 5 et Figure 76-Chap. 6). Industriellement, il est préférable que la ressource atteigne rapidement un palier isotherme de température relativement long en comparaison à son temps de séjour total dans le four (comme c'est le cas avec les noyaux d'olives). Le contrôle de ce temps de palier permettrait alors d'ajuster le degré de torréfaction. Plusieurs choix s'offrent à nous pour assurer un palier de température suffisamment long :
  - En ajustant les paramètres opératoires, la réduction du débit d'alimentation ou de la vitesse de l'axe de rablage permettrait de ralentir la ressource au risque d'augmenter la dispersion temporelle des plaquettes dans le four ;
  - En dimensionnant le four judicieusement, l'augmentation du nombre de soles ou l'agrandissement de leurs diamètres pourrait permettre d'assurer un chauffage suffisant pour atteindre dès les premières soles le palier de température.

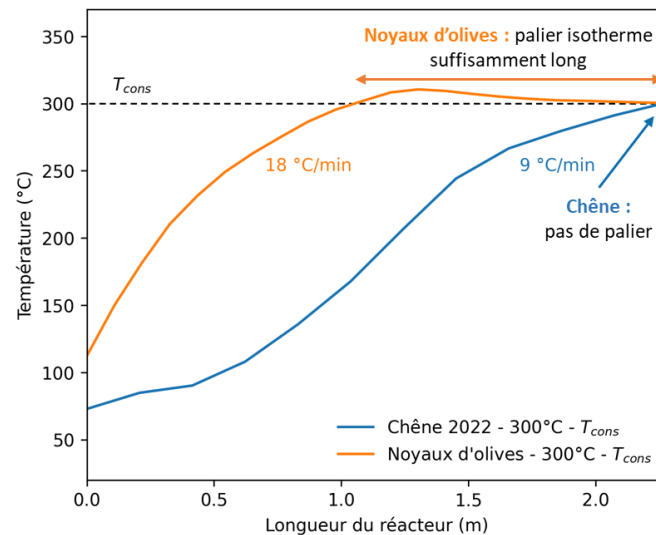


Figure 76 : Profil de température suivi par le chêne et les noyaux d'olives au cours leur torréfaction à 300 °C dans le MHF

- La mesure in situ de la température du lit de biomasse n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail. L'utilisation d'un pyromètre pourrait être judicieuse pour mesurer la température de surface du lit de particules. Cet instrument devrait être positionné sur chacune des soles. La conception d'un hublot transparent dans l'infrarouge, constamment balayé par un flux d'azote, serait alors nécessaire. Ces mesures pyrométriques constitueraient un point supplémentaire de validation du modèle et permettraient de mettre en évidence la présence éventuelle de points chauds à la surface du lit.
- Dans le modèle du MHF, l'évaporation de l'humidité de la biomasse est décrite par une équation différentielle d'ordre 1 et le taux de réaction associé au séchage suit une loi d'Arrhenius [65]. Dans le chapitre 4.2.1.1, nous avons montré que les coefficients cinétiques utilisés n'étaient pas bien adaptés pour décrire la cinétique du séchage des particules dans le réacteur. A l'avenir, étant donné l'importante influence du taux d'humidité de la ressource brute sur les rendements de torréfaction, il pourrait être judicieux d'estimer expérimentalement les courbes de séchage du chêne et des noyaux d'olives et d'intégrer ces nouvelles cinétiques dans le modèle du MHF. Cette campagne de mesure nécessiterait la mise en place d'un système de prélèvement à chaud de la ressource sur les six étages pour pouvoir mesurer en continu son taux d'humidité.
- Hormis la réaction de combustion du gaz naturel avec l'air comburant dans les brûleurs, les autres réactions dans la phase gaz du MHF sont négligées dans le modèle. L'air entrant par les portes, mises en évidence en Annexe 4, est toutefois susceptible de réagir avec certains gaz de torréfaction. Des calculs cinétiques pourraient être réalisés à partir de la composition du gaz dans les soles pour conclure quant à l'influence des entrées d'air sur les gaz produits.

**A plus long terme**, les pistes de recherche suivantes pourraient être suivies.

Concernant l'étude cinétique et thermochimique des réactions de torréfaction :

- Il serait pertinent de poursuivre les mesures thermogravimétriques sur diverses biomasses et comparer systématiquement ces résultats aux modèles cinétiques détaillés de la littérature tel que le modèle de RAC. La combinaison du modèle de Debiagi et de RAC a été entreprise dans ce travail pour décrire la dégradation de ressources contenant une part significative de composés extractibles. Ce travail de synthèse des différents schémas cinétiques développés doit être poursuivi pour intégrer aux modèles semi-détaillés existants :
  - L'influence catalytique de certains métaux contenus dans les cendres ;
  - L'influence des interactions des différentes macromolécules sur la dégradation qui ont déjà été mises en évidence [58].
- La présence de réactions secondaires exothermiques de « recharification » du gaz produit dans la matrice poreuse a été mise en évidence dans la littérature [60]. Toutefois, leur intégration dans des modèles cinétiques reste encore sommaire. Si les principaux facteurs morphologiques accentuant ces chemins réactionnels (densité, taille de particules) sont déjà connus, l'intensité de ces réactions est encore déterminée par des coefficients empiriques ( $x_i$ ) [13,96]. A partir d'une modélisation des transferts de chaleur et de masse dans les pores de la particule, il pourrait être intéressant d'évaluer le temps de contact des gaz avec le solide et de le corrélérer avec ces coefficients empiriques  $x_i$  traduisant la part de réactions secondaires dans le schéma de dégradation. Ainsi, à travers ce modèle, l'impact de la taille et des propriétés morphologiques de la particule sur l'exothermicité et les produits formés par ces réactions pourrait être évalué.

Concernant la modélisation d'un réacteur à soles multiples pour la torréfaction :

- A l'échelle du réacteur, en fixant des conditions aux limites de températures sur les parois et dans le gaz, la modélisation est simplifiée et les frontières de notre problème sont limitées au strict nécessaire pour estimer le profil thermique de la ressource. Ceci répond à nos objectifs consistant à estimer les caractéristiques et les rendements des produits sans établir d'hypothèses relatives à la combustion du gaz naturel et aux pertes par les parois. La suite naturelle de ce travail consiste donc à approfondir cette modélisation dans une logique « d'intégration énergétique » en reliant la source de chaleur (la flamme de gaz naturel) au profil de température du lit de biomasse. Eskelinen et al. ont adopté cette logique mais ont dû utiliser des coefficients empiriques pour modéliser les échanges thermiques entre les brûleurs et les éléments du four [11,130]. Ce nouveau travail de modélisation devra être accompagné par le développement d'une instrumentation plus précise pour estimer la température de la ressource dans le réacteur (cf. perspective sur la mesure pyrométrique de la température du lit de biomasse). Une modélisation thermique du four vide en deux dimensions, intégrant la modélisation des flammes des brûleurs et des pertes de chaleur par les parois, constituerait une étape intermédiaire qui pourrait être validée sur la base de nouveaux essais expérimentaux mieux instrumentés.

- Contrairement aux résultats de l'analyse en temps caractéristiques, l'influence des gradients thermiques dans les particules centimétriques de bois ne serait pas négligeable d'après la littérature (cf. chapitre 4.1). Il pourrait être envisageable d'intégrer à notre modélisation une approche multi-échelle décrivant le comportement d'une particule représentative présente dans chacun des sillons/réacteurs du MHF [123]. Ce nouveau modèle serait toutefois plus lourd en temps de calcul et demanderait le développement d'un modèle particulière validé expérimentalement avec des essais en batch sur une particule dans une atmosphère contrôlée.

## Références

---

- [1] SDES. Chiffres clés des énergies renouvelables 2020:92.
- [2] Chen W-H, Peng J, Bi XT. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;44:847–66. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>.
- [3] Pachón-Morales J, Colin J, Pierre F, Puel F, Perré P. Effect of torrefaction intensity on the flow properties of lignocellulosic biomass powders. *Biomass and Bioenergy* 2019;120:301–12. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.017>.
- [4] Chen W-H, Lin B-J, Lin Y-Y, Chu Y-S, Ubando AT, Show PL, et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. *Progress in Energy and Combustion Science* 2021;82:100887. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887>.
- [5] González Martínez M, Dupont C, Thiery S, Meyer XM, Gourdon C. Characteristic time analysis of biomass torrefaction phenomena - application to thermogravimetric analysis device. *Chemical Engineering Transactions* 2016;50:61–6. <https://doi.org/10.3303/CET1650011>.
- [6] Strandberg M, Olofsson I, Pommer L, Wiklund-Lindström S, Åberg K, Nordin A. Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood. *Fuel Processing Technology* 2015;134:387–98. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.021>.
- [7] Onsree T, Jaroenkhasemmesuk C, Tippayawong N. Techno-economic assessment of a biomass torrefaction plant for pelletized agro-residues with flue gas as a main heat source. *Energy Reports* 2020;6:92–6. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.10.043>.
- [8] Peduzzi E, Boissonnet G, Haarlemmer G, Dupont C, Maréchal F. Torrefaction modelling for lignocellulosic biomass conversion processes. *Energy* 2014;70:58–67. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.086>.
- [9] Batidzirai B, Mignot APR, Schakel WB, Junginger HM, Faaij APC. Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. *Energy* 2013;62:196–214. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.09.035>.
- [10] Cremers M, Koppejan J, Middlekamp J, Witkamp J, Sokhansanj S, Melin S, et al. Status overview of torrefaction technologies: A review of the commercialisation status of biomass torrefaction. IEA Bioenergy; 2015.
- [11] Eskelinen A. Dynamic modelling of a multiple hearth furnace. Finland: Aalto University; 2014.
- [12] Nunes LJR, De Oliveira Matias JC, Da Silva Catalão JP. Torrefaction Technologies. *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*, Elsevier; 2018, p. 161–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809462-4.00006-7>.
- [13] Anca-Couce A, Obernberger I. Application of a detailed biomass pyrolysis kinetic scheme to hardwood and softwood torrefaction. *Fuel* 2016;167:158–67. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.062>.
- [14] Biomass glossary 2020. <https://www.forestresearch.gov.uk/tools-and-resources/biomass-energy-resources/reference-biomass/glossary/> (accessed March 3, 2022).
- [15] Morot-Gaudry, Jean-François, Joyard, Jacques. Le chemin du carbone dans la photosynthèse. *Encyclopédie de l'Environnement* 2020.
- [16] Guitard D. “Le bois matière première renouvelable” , Mécanique du matériau bois et composites. Toulouse: Cepadues-Editions; 1987.
- [17] Wikipédia. Duramen — Wikipédia, l'encyclopédie libre 2023.
- [18] Hillis WE. Wood and Biomass Ultrastructure. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK, editors. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1985, p. 1–33. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4932-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4932-4_1).
- [19] Chen C, Hu L. Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry. *Acc Chem Res* 2018;51:3154–65. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00391>.

## Références

- [20] ECN, Energy Research Centre of the Netherlands. Phyllis2, database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar, 2020.
- [21] Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew Chem Int Ed* 2005;44:3358–93. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.
- [22] O’Sullivan AC. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 1997;4:173–207. <https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>.
- [23] Scheller HV, Ulvskov P. Hemicelluloses. *Annu Rev Plant Biol* 2010;61:263–89. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>.
- [24] Werner K, Pommer L, Broström M. Thermal decomposition of hemicelluloses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014;110:130–7. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.013>.
- [25] Harmsen P, Huijgen W. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. 2010.
- [26] Reid ID. Biodegradation of lignin. *Canadian Journal of Botany* 1995;73:1011–8.
- [27] Faravelli T, Frassoldati A, Migliavacca G, Ranzi E. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and Bioenergy* 2010;34:290–301. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.10.018>.
- [28] Sequeiros A, Labidi J. Characterization and determination of the S/G ratio via Py-GC/MS of agricultural and industrial residues. *Industrial Crops and Products* 2017;97:469–76. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.056>.
- [29] Ross RJ, USDA Forest Service. FPLaboratory. Wood handbook : wood as an engineering material. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory; 2010. <https://doi.org/10.2737/FPL-GTR-190>.
- [30] Debiagi PEA, Pecchi C, Gentile G, Frassoldati A, Cuoci A, Faravelli T, et al. Extractives Extend the Applicability of Multistep Kinetic Scheme of Biomass Pyrolysis. *Energy Fuels* 2015;29:6544–55. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01753>.
- [31] Blasi CD, Branca C, D’Errico G. Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochimica Acta* 2000;364:133–42. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00634-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00634-1).
- [32] GIEC. Changement climatique 2021, Les bases scientifiques physiques : Résumé à l’intention des décideurs. Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat; 2021.
- [33] Commission européenne. «Ajustement à l’objectif 55»: atteindre l’objectif climatique de l’UE à l’horizon 2030 sur la voie de la neutralité climatique 2021.
- [34] Eurostat. Share of energy from renewable sources in EU 2021. [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg\\_ind\\_ren/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_ind_ren/default/table?lang=en) (accessed March 1, 2023).
- [35] Searle S, Malins C. A reassessment of global bioenergy potential in 2050. *GCB Bioenergy* 2015;7:328–36. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12141>.
- [36] IEA. World Energy Outlook 2022. Paris: IEA; 2022.
- [37] Thengane SK, Kung KS, Gomez-Barea A, Ghoniem AF. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployment, and market. *Progress in Energy and Combustion Science* 2022;93:101040. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101040>.
- [38] Prins MJ, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. Torrefaction of wood : Part 2. Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006;77:35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.001>.
- [39] Shankar Tumuluru J, Sokhansanj S, Hess JR, Wright CT, Boardman RD. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology* 2011;7:384–401. <https://doi.org/10.1089/ind.2011.7.384>.
- [40] Felfli FF, Luengo CA, Suárez JA, Beatón PA. Wood briquette torrefaction. *Energy for Sustainable Development* 2005;9:19–22. [https://doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60519-0](https://doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60519-0).
- [41] Phanphanich M, Mani S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource Technology* 2011;102:1246–53. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.028>.
- [42] De Freitas Homem De Faria B, Lanvin C, Valette J, Rousset P, De Cássia Oliveira Carneiro A, Caldeira-Pires A, et al. Effect of Leaching and Fungal Attacks During Storage on Chemical

- Properties of Raw and Torrefied Biomasses. *Waste Biomass Valor* 2021;12:1447–63. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01081-7>.
- [43] Grigiante M, Antolini D. Mass yield as guide parameter of the torrefaction process. An experimental study of the solid fuel properties referred to two types of biomass. *Fuel* 2015;153:499–509. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.025>.
- [44] Medic D, Darr M, Shah A, Potter B, Zimmerman J. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel* 2012;91:147–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.019>.
- [45] Basu P, Rao S, Dhungana A. An investigation into the effect of biomass particle size on its torrefaction. *Can J Chem Eng* 2013;91:466–74. <https://doi.org/10.1002/cjce.21710>.
- [46] Piersa P, Unyay H, Szufa S, Lewandowska W, Modrzewski R, Ślęzak R, et al. An Extensive Review and Comparison of Modern Biomass Torrefaction Reactors vs. Biomass Pyrolysis—Part 1. *Energies* 2022;15:2227. <https://doi.org/10.3390/en15062227>.
- [47] Bioenergy Insight. ArcelorMittal Ghent to use biocoal from Perpetual Next 2021.
- [48] Wild M, Calderón C. Torrefied Biomass and Where Is the Sector Currently Standing in Terms of Research, Technology Development, and Implementation. *Front Energy Res* 2021;9:678492. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.678492>.
- [49] Javanmard A, Abdul Patah MF, Zulhelmi A, Daud WMAW. A comprehensive overview of the continuous torrefaction method: Operational characteristics, applications, and challenges. *Journal of the Energy Institute* 2023;108:101199. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101199>.
- [50] Tumuluru JS, Ghiasi B, Soelberg NR, Sokhansanj S. Biomass Torrefaction Process, Product Properties, Reactor Types, and Moving Bed Reactor Design Concepts. *Front Energy Res* 2021;9:728140. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.728140>.
- [51] Groszek D. Introduction to the TORBED Technology and its role in process intensification 2016.
- [52] Thomas R, Grose D, Obaje G, Taylor R, Rowson N, Blackburn S. Residence time investigation of a multiple hearth kiln using mineral tracers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2009;48:950–4. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2009.01.003>.
- [53] Melkior T, Jacob S, Gerbaud G, Hediger S, Le Pape L, Bonnefois L, et al. NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction. *Fuel* 2012;92:271–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.042>.
- [54] Candelier K, Chaouch M, Dumarçay S, Pétrissans A, Pétrissans M, Gérardin P. Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011;92:376–83. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.010>.
- [55] Bourgois J, Guyonnet R. Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Sci Technol* 1988;22:143–55. <https://doi.org/10.1007/BF00355850>.
- [56] Nocquet T, Dupont C, Commandre J-M, Gâteau M, Thiery S, Salvador S. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1 – Experimental study. *Energy* 2014;72:180–7. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.061>.
- [57] González Martínez M. Woody and agricultural biomass torrefaction: experimental study and modelling of solid conversion and volatile species release based on biomass extracted macromolecular components. PhD Thesis. Université de Toulouse, 2018.
- [58] Nocquet T. Torréfaction du bois et de ses constituants : expériences et modélisation des rendements en matières volatiles. PhD Thesis. Université de Toulouse, 2012.
- [59] Groenli MG. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass. PhD Thesis. Faculty of Mechanical Engineering, 1996.
- [60] Rath J. Heat of wood pyrolysis. *Fuel* 2003;82:81–91. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00138-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00138-2).
- [61] Villermaux J. Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. 2e éd. rev. et augm. Paris: Tec et doc; 1993.
- [62] Septien S, Valin S, Dupont C, Peyrot M, Salvador S. Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000–1400°C) 2012.

## Références

- [63] Dahou T, Defoort F, Campargue M, Bennici S, Jeguirim M, Dupont C. The Influence of Char Preparation and Biomass Type on Char Steam Gasification Kinetics 2018;15.
- [64] Dupont C, Boissonnet G, Seiler J-M, Gauthier P, Schweich D. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel* 2007;86:32–40. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.011>.
- [65] Shi X. 3D Eulerian-Eulerian modeling of a screw reactor for biomass thermochemical conversion. Part 2: Slow pyrolysis for char production. *Renewable Energy* 2019;11. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.088>.
- [66] Colin B. Modélisation de la torréfaction de plaquettes de bois en four tournant et validation expérimentale à l'échelle d'un pilote continu de laboratoire. PhD Thesis. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2014.
- [67] Colin J. Séchage en continu du bois énergie comme moyen de préconditionnement en vue de sa conservation thermochimique: approches expérimentale et numérique. PhD Thesis. AgroParisTech, 2011.
- [68] Van Meel DA. Adiabatic convection batch drying with recirculation of air. *Chemical Engineering Science* 1958;9:36–44. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)87005-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)87005-0).
- [69] Turner IW. A two-dimensional orthotropic model for simulating wood drying processes. *Applied Mathematical Modelling* 1996;20:60–81. [https://doi.org/10.1016/0307-904X\(95\)00106-T](https://doi.org/10.1016/0307-904X(95)00106-T).
- [70] Perre P, Passard J. A Control-Volume procedure compared with the Finite-Element method for calculating Stress and Strain during Wood Drying. *Drying Technology* 1995;13:635–60. <https://doi.org/10.1080/07373939508916978>.
- [71] Wittel FK, Dill-Langer G, Kröplin B-H. Modeling of damage evolution in soft-wood perpendicular to grain by means of a discrete element approach. *Computational Materials Science* 2005;32:594–603. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.09.004>.
- [72] Carrasco JC, Oporto GS, Zondlo J, Wang J. Torrefaction Kinetics of Red Oak (*Quercus rubra*) in a Fluidized Reactor. *BioResources* 2013;8:5067–82. <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.5067-5082>.
- [73] Felfli FF, Luengo CA, Soler PB, Rocha JD. Mathematical modelling of wood and briquettes torrefaction. *Proceedings of the 5th Encontro de Energia No Meio Rural* 2004:1–9.
- [74] Chen W-H, Kuo P-C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 2011;36:6451–60. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.022>.
- [75] Di Blasi C, Lanzetta M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997;40–41:287–303. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00028-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00028-4).
- [76] Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. Torrefaction of wood : Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006;77:28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>.
- [77] Van der Stelt MJC. Chemistry and reaction kinetics of biowaste torrefaction 2011. <https://doi.org/10.6100/IR695294>.
- [78] Lanzetta M, Di Blasi C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1998;44:181–92. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00079-X).
- [79] Bates RB, Ghoniem AF. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. *Bioresource Technology* 2012;124:460–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.018>.
- [80] Ranzi E, Cuoci A, Faravelli T, Frassoldati A, Migliavacca G, Pierucci S, et al. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy and Fuels* 2008;22:4292–300. <https://doi.org/10.1021/ef800551t>.
- [81] Corbetta M, Frassoldati A, Bennadji H, Smith K, Serapiglia MJ, Gauthier G, et al. Pyrolysis of Centimeter-Scale Woody Biomass Particles: Kinetic Modeling and Experimental Validation. *Energy Fuels* 2014;28:3884–98. <https://doi.org/10.1021/ef500525v>.
- [82] Khazraie Shoulaifar T, DeMartini N, Karlström O, Hemming J, Hupa M. Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 2. Modeling. *Fuel* 2016;168:107–15. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.084>.



## Références

- [83] Grønli MG, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:4201–8. <https://doi.org/10.1021/ie0201157>.
- [84] Repellin V, Govin A, Rolland M, Guyonnet R. Modelling anhydrous weight loss of wood chips during torrefaction in a pilot kiln. *Biomass and Bioenergy* 2010;34:602–9. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.002>.
- [85] Prins MJ. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. 2005.
- [86] Cavagnol S, Sanz E, Nastoll W, Roesler JF, Zyma V, Perré P. Inverse analysis of wood pyrolysis with long residence times in the temperature range 210–290°C: Selection of multi-step kinetic models based on mass loss residues. *Thermochimica Acta* 2013;574:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.09.009>.
- [87] Shen DK, Gu S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology* 2009;100:6496–504. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
- [88] Lédé J. Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012;94:17–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.019>.
- [89] Varhegyi G, Jakab E, Jr MJA. Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True? *Energy & Fuels* 1994;8:1345–52. <https://doi.org/10.1021/ef00048a025>.
- [90] Cavagnol S, Roesler JF, Sanz E, Nastoll W, Lu P, Perré P. Exothermicity in wood torrefaction and its impact on product mass yields: From micro to pilot scale. *Can J Chem Eng* 2015;93:331–9. <https://doi.org/10.1002/cjce.22128>.
- [91] Bates RB, Ghoniem AF. Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry. *Bioresource Technology* 2013;134:331–40. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.158>.
- [92] Di Blasi C, Branca C, Galgano A. On the Experimental Evidence of Exothermicity in Wood and Biomass Pyrolysis. *Energy Technol* 2017;5:19–29. <https://doi.org/10.1002/ente.201600091>.
- [93] Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 2016;53:41–79. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>.
- [94] Milosavljevic I, Oja V, Suuberg EM. Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes. *Ind Eng Chem Res* 1996;35:653–62. <https://doi.org/10.1021/ie950438l>.
- [95] Zobel N, Anca-Couce A. Influence of intraparticle secondary heterogeneous reactions on the reaction enthalpy of wood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2015;116:281–6. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.019>.
- [96] Anca-Couce A, Scharler R. Modelling heat of reaction in biomass pyrolysis with detailed reaction schemes. *Fuel* 2017;206:572–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.011>.
- [97] Gaur S, Reed TB. An atlas of thermal data for biomass and other fuels. 1995. <https://doi.org/10.2172/82384>.
- [98] Wang C, Peng J, Li H, Bi XT, Legros R, Lim CJ, et al. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresource Technology* 2013;127:318–25. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.092>.
- [99] Rousset P. Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012;96:86–91. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.009>.
- [100] Chen W-H, Lu K-M, Liu S-H, Tsai C-M, Lee W-J, Lin T-C. Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. *Bioresource Technology* 2013;146:152–60. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.064>.
- [101] Guo X, Wang S, Wang K, Liu Q, Luo Z. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2010;38:42–6. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60019-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60019-9).
- [102] Mészáros E, Jakab E, Várhegyi G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2007;79:61–70. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.007>.

## Références

- [103] Carrasco JC, Oporto GS, Zondlo J, Wang J. Observed Kinetic Parameters during the Torrefaction of Red Oak (*Quercus rubra*) in a Pilot Rotary Kiln Reactor. *BioResources* 2014;9:5417–37. <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.5417-5437>.
- [104] Barbanera M, Muguerza IF. Effect of the temperature on the spent coffee grounds torrefaction process in a continuous pilot-scale reactor. *Fuel* 2020;262:116493. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116493>.
- [105] Baptiste Colin, Jean-Louis Dirion, Patricia Arlabosse, Sylvain Salvador. Experimental study of wood chips torrefaction in a pilot-scale rotary kiln. *Chemical Engineering Transactions* 2014;37:505–10. <https://doi.org/10.3303/CET1437085>.
- [106] Chutwiboonkun N, Thuchayapong N, Tharawadee N. Effect of torrefaction process on properties of palm kernel shell by using torrefaction rotary kiln, Bilbao, Spain: *Energy and Sustainability*; 2021, p. 137–48. <https://doi.org/10.2495/ESUS210131>.
- [107] Mei Y, Liu R, Yang Q, Yang H, Shao J, Draper C, et al. Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas. *Bioresource Technology* 2015;177:355–60. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.113>.
- [108] Gouws SM, Carrier M, Bunt JR, Neomagus HWJP. Co-pyrolysis of torrefied biomass and coal: Effect of pressure on synergistic reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2022;161:105363. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105363>.
- [109] Nachenius RW, van de Wardt TA, Ronsse F, Prins W. Torrefaction of pine in a bench-scale screw conveyor reactor. *Biomass and Bioenergy* 2015;79:96–104. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.027>.
- [110] Campbell WA, Woytiuk K, Gerspacher R, Coller A, Evitts RW. Char quality response surfaces from torrefaction of coppiced willow in a horizontal moving bed pilot plant. *Can J Chem Eng* 2019;97:84–92. <https://doi.org/10.1002/cjce.23229>.
- [111] Ohliger A, Förster M, Kneer R. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability. *Fuel* 2013;104:607–13. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.112>.
- [112] Shang L, Ahrenfeldt J, Holm JK, Bach LS, Stelte W, Henriksen UB. Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014;108:109–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.010>.
- [113] Demey H, Rodriguez-Alonso E, Lacombe E, Gâteau M, Jaricot N, Chatroux A, et al. Upscaling Severe Torrefaction of Agricultural Residues to Produce Sustainable Reducing Agents for Non-Ferrous Metallurgy. *Metals* 2021;11:1905. <https://doi.org/10.3390/met11121905>.
- [114] Demey H, Melkior T, Chatroux A, Attar K, Thiery S, Miller H, et al. Evaluation of torrefied poplar-biomass as a low-cost sorbent for lead and terbium removal from aqueous solutions and energy co-generation. *Chemical Engineering Journal* 2019;361:839–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.148>.
- [115] Thevenon F. Energy requirements to produce fine powders of raw and torrefied wood at pilot scale, and characterization of their flowability ». *Biomass Bioenergy* 2021;152:106196,. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106196>.
- [116] Demey H, Melkior T, Chatroux A, Gâteau M, Miller H, Marchand M. Torrefaction of Wheat Straw and Sunflower Shells Biomasses as Low-Cost Materials for Energy Co-Generation. *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition)*, 2021, p. 1713–20.
- [117] Ratte J, Fardet E, Mateos D, Héry J-S. Mathematical modelling of a continuous biomass torrefaction reactor: TORSPYD™ column. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:3481–95. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.045>.
- [118] Chen W-H, Cheng C-L, Show P-L, Ong HC. Torrefaction performance prediction approached by torrefaction severity factor. *Fuel* 2019;251:126–35. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.047>.
- [119] Babler MU, Phounglamcheik A, Amovic M, Ljunggren R, Engvall K. Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln. *Applied Energy* 2017;207:123–33. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.034>.

## Références

- [120] Klose W, Wiest W. Experiments and mathematical modeling of maize pyrolysis in a rotary kiln. *Fuel* 1999;78:65–72. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00124-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00124-0).
- [121] Granados DA, Basu P, Chejne F. Biomass Torrefaction in a Two-Stage Rotary Reactor: Modeling and Experimental Validation. *Energy Fuels* 2017;31:5701–9. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00653>.
- [122] Mahmoudi AH, Hoffmann F, Peters B. Detailed numerical modeling of pyrolysis in a heterogeneous packed bed using XDEM. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014;106:9–20. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.12.001>.
- [123] Anca-Couce A, Zobel N, Jakobsen HA. Multi-scale modeling of fixed-bed thermo-chemical processes of biomass with the representative particle model: Application to pyrolysis. *Fuel* 2013;103:773–82. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.063>.
- [124] Schröder E. Experiments on the pyrolysis of large beechwood particles in fixed beds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004;71:669–94. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.09.004>.
- [125] Adrados A, Merchán M, Obregón A, Artola A, Iparraguirre JA, García de Cortázar M, et al. Development of a Sustainable Metallurgical Process to Valorize Copper Smelting Wastes with Olive Stones-Based Biochar. *Metals* 2022;12:1756. <https://doi.org/10.3390/met12101756>.
- [126] Thevenon F. Étude de la rhéologie de poudres de bois en vue de leur valorisation énergétique. PhD Thesis. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2021.
- [127] Debacq M. Génie de la Réaction Chimique : Distribution des Temps de Séjour. Conservatoire National Des Arts et Métiers, France: 2009.
- [128] Sherritt RG, Chaouki J, Mehrotra AK, Behie LA. Axial dispersion in the three-dimensional mixing of particles in a rotating drum reactor. *Chemical Engineering Science* 2003;58:401–15. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00551-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00551-1).
- [129] Meisingset HC, Balchen JG. Mathematical modeling of a rotary hearth coke calciner. *MIC* 1995;16:193–212. <https://doi.org/10.4173/mic.1995.4.2>.
- [130] Eskelinen A, Zakharov A, Jämsä-Jounela S-L, Hearle J. Dynamic modeling of a multiple hearth furnace for kaolin calcination. *AIChE J* 2015;61:3683–98. <https://doi.org/10.1002/aic.14903>.
- [131] Le Brech Y, Jia L, Cissé S, Mauviel G, Brosse N, Dufour A. Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2016;117:334–46. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.013>.
- [132] Simonic M, Goricanec D, Urbancl D. Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperature and operation time. *Science of The Total Environment* 2020;740:140086. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140086>.
- [133] Sánchez F, San Miguel G. Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing. *Biomass and Bioenergy* 2016;92:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.06.001>.
- [134] Trubetskaya A, Grams J, Leahy JJ, Johnson R, Gallagher P, Monaghan RFD, et al. The effect of particle size, temperature and residence time on the yields and reactivity of olive stones from torrefaction. *Renewable Energy* 2020;160:998–1011. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.136>.
- [135] Shoulaifar TK. Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental. *Fuel* 2016;165:544–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.024>.
- [136] Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010;89:913–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- [137] Blasi CD, Galgano A, Branca C. Exothermic Events of Nut Shell and Fruit Stone Pyrolysis. *ACS Sustainable Chem Eng* 2019;7:9035–49. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01474>.
- [138] Montané D. High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass and Bioenergy* 2002;22:295–304. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00007-7).
- [139] Cheng L, Li W, Li Y, Yang Y, Li Y, Cheng Y, et al. Thermal analysis and decomposition kinetics of the dehydration of copper sulfate pentahydrate. *J Therm Anal Calorim* 2019;135:2697–703. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7595-y>.

## Références

- [140] Whitaker S. Forced Convection Heat Transfer Correlations for Flow In Pipes, Past Flat Plates, Single. *AIChE Journal* 1972;18:361–71. <https://doi.org/10.1002/aic.690180219>.
- [141] Macedo LAD. Torréfaction de biomasse lignocellulosique : effet catalytique du potassium sur les espèces condensables. PhD Thesis. Université de Lorraine, 2017.
- [142] González Martínez M, Dupont C, da Silva Perez D, Mortha G, Thiéry S, Meyer X, et al. Understanding the torrefaction of woody and agricultural biomasses through their extracted macromolecular components. Part 1: Experimental thermogravimetric solid mass loss. *Energy* 2020;205:118067. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118067>.
- [143] Colin B, Dirion J-L, Arlabosse P, Salvador S. Wood chips flow in a rotary kiln: Experiments and modeling. *Chemical Engineering Research and Design* 2015;98:179–87. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.017>.
- [144] Paulauskas R, Džiugys A, Striūgas N. Experimental investigation of wood pellet swelling and shrinking during pyrolysis. *Fuel* 2015;142:145–51. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.023>.
- [145] Kriegeskorte M, Hilse N, Spatz P, Scherer V. Experimental study on influence of blade angle and particle size on particle mechanics on a batch-operated single floor of a multiple hearth furnace. *Particuology* 2024;85:224–40. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2023.06.009>.
- [146] Logiciel MécaChrono 2020. <https://www.eleves.online/MecaChrono/index.php> (accessed June 9, 2023).
- [147] Sommerfeld M, Europäische Kommission, editors. Best practice guidelines for computational fluid dynamics of dispersed multiphase flows. Vers. 1. Brussels: ERCOFTAC; 2008.
- [148] Buffat M. Méthode numériques pour les EDP en Mécanique - 4.4 Equation de convection-diffusion. Lyon: Université Claude Bernard; 2008.
- [149] Wikipedia contributors. Von Neumann stability analysis — Wikipedia, The Free Encyclopedia 2022.
- [150] Wikipedia contributors. Courant–Friedrichs–Lewy condition — Wikipedia, The Free Encyclopedia 2023.
- [151] McBride BJ, Gordon S, Reno MA, Aeronautics USN, Administration S. Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. National Aeronautics and Space Administration, Office of Management, Scientific and Technical Information Program; 1993.
- [152] Martin C. Librairie Pyromat 2021. <http://www.pyromat.org/features.html>.
- [153] Bramson MA, Wolfe WL. Infrared radiation: a handbook for applications ; with a collection of reference tables. New York: Springer Science+Business Media; 1968.
- [154] Dupont C, Chiriac R, Gauthier G, Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues. *Fuel* 2014;115:644–51. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.086>.
- [155] Oliveira Rodrigues T, Rousset PLA. Effects of torrefaction on energy properties of eucalyptus grandis wood. *CERNE* 2009;15:446–52.
- [156] Mejni F. Structures synchronisées dans les écoulements inhomogènes de convection mixte en milieux poreux. PhD Thesis. 2008.
- [157] Stasiak J. Generalized net-radiation method for open and closed enclosure filled with isothermal optical medium. *Wärme- Und Stoffübertragung* 1988;22:259–67. <https://doi.org/10.1007/BF01377251>.
- [158] Leuenberger H, Person RA. Compilation of radiation shape factors for cylindrical assemblies. The American Society of Mechanical Engineers 1956:21.
- [159] Buschman AJ, Pittman CM. Configuration factors for exchange of radiant energy between axisymmetrical sections of cylinders, cones, and hemispheres and their bases. Washington: National Aeronautics and Space Administration; 1961.
- [160] Bergman TL, Incropera FP, editors. Fundamentals of heat and mass transfer. 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley; 2011.
- [161] National Geophysical Data Center. U.S. standard atmosphere (1976). *Planetary and Space Science* 1992;40:553–4. [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(92\)90203-Z](https://doi.org/10.1016/0032-0633(92)90203-Z).
- [162] Bergman PCA, Boersma AR, Kiel JHA, Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. 2005.

## Références

- [163] Ma Z, Zhang Y, Shen Y, Wang J, Yang Y, Zhang W, et al. Oxygen migration characteristics during bamboo torrefaction process based on the properties of torrefied solid, gaseous, and liquid products. *Biomass and Bioenergy* 2019;128:105300. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105300>.
- [164] Chen W-H, Liu S-H, Juang T-T, Tsai C-M, Zhuang Y-Q. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. *Applied Energy* 2015;160:829–35. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.022>.
- [165] Orem WH, Finkelman RB. *Coal Formation and Geochemistry. Treatise on Geochemistry*, Elsevier; 2003, p. 191–222. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07097-3>.
- [166] Rodriguez Alonso E. Contribution to the study of formation mechanisms of condensable by-products from torrefaction of various biomasses. PhD Thesis. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015.
- [167] Bergman PCA, Boersma AR, Zwart RWR, Kiel JHA. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. 2005.
- [168] Lê Thành K, Commandré J-M, Valette J, Volle G, Meyer M. Detailed identification and quantification of the condensable species released during torrefaction of lignocellulosic biomasses. *Fuel Processing Technology* 2015;139:226–35. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.001>.
- [169] Shen DK, Gu S, Luo KH, Wang SR, Fang MX. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresource Technology* 2010;101:6136–46. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.078>.
- [170] Jess A. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel* 1996;75:1441–8. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00136-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00136-6).
- [171] Peduzzi E, Boissonnet G, Maréchal F. Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. *Fuel* 2016;181:207–17. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.111>.
- [172] Friedl A, Padouvas E, Rotter H, Varmuza K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta* 2005;544:191–8. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.041>.
- [173] Bridgeman TG, Jones JM, Shield I, Williams PT. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 2008;87:844–56. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.041>.
- [174] Joshi Y, de Vries H, Woudstra T, de Jong W. Torrefaction: Unit operation modelling and process simulation. *Applied Thermal Engineering* 2015;74:83–8. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12.059>.
- [175] Cavagnol S. Approche multi échelle de l'emballlement des réactions exothermiques de torréfaction de la biomasse lignocellulosique: de la cinétique chimique au lit de particules. PhD Thesis. Ecole centrale Paris, 2013.
- [176] Engineering ToolBox. Methane - Thermophysical Properties 2023. [https://www.engineeringtoolbox.com/methane-d\\_1420.html](https://www.engineeringtoolbox.com/methane-d_1420.html) (accessed January 20, 2021).
- [177] Gatamel C, Espitalier F, Calvet R, Rodier É, Chamayou A, de Ryck A, et al. *Sciences et Technologies des Poudres - Empilements réguliers de sphères de taille égales*. IMT Mines Albi; 2019.
- [178] Engineering ToolBox. Argon - Thermophysical Properties 2023. [https://www.engineeringtoolbox.com/argon-d\\_1414.html](https://www.engineeringtoolbox.com/argon-d_1414.html) (accessed August 8, 2023).
- [179] Engineering ToolBox. Nitrogen - Thermal Conductivity vs. Temperature and Pressure 2023. [https://www.engineeringtoolbox.com/nitrogen-N2-thermal-conductivity-temperature-pressure-d\\_2084.html](https://www.engineeringtoolbox.com/nitrogen-N2-thermal-conductivity-temperature-pressure-d_2084.html) (accessed August 8, 2023).
- [180] Taine J, Petit J-P. *Transferts thermiques: mécanique des fluides anisothermes*. Paris: Dunod; 1989.

## Annexes

---

## Annexe 1 : Flux de chaleur absorbé/libéré au cours de la dégradation thermique de la ressource en ATG-DSC

Les mesures réalisées en ATG-DSC permettent d'estimer le flux de chaleur  $F_b$  absorbé ou libéré par l'échantillon. Ce flux est composé de la chaleur nécessaire à l'échauffement de la biomasse et de la chaleur libérée ou consommée par les réactions de torréfaction ( $d_rH$ ) :

$$F_b = m_b C p_b \frac{dT}{dt} + \frac{d_r H}{dt} \quad (68)$$

avec  $m_b$  et  $C p_b$ , la masse et la capacité calorifique de la biomasse.

Jusqu'à 210-220 °C, la dégradation thermique n'a pas démarré et le flux de chaleur décroît en raison de la montée en température progressive de l'échantillon (Figure 77). Pour les deux ressources, l'augmentation du flux de chaleur traduisant la présence de réactions exothermiques à partir 220 °C intervient conjointement avec le début de la dégradation du solide. A ces niveaux de température en ATG-DSC, Cavagnol et al. identifient également la présence d'un pic de chaleur exothermique sur de l'acacia et du hêtre [90]. Le pic de dégradation est majoritairement lié à la décomposition des hémicelluloses. Cette réaction est particulièrement exothermique par rapport à la dégradation de la cellulose et de la lignine au cours de la torréfaction [175]. Le flux de chaleur libéré par les noyaux d'olives est plus marqué que pour le chêne en raison de la dégradation plus importante de cette ressource. De plus, l'exothermicité de la conversion est également attribuable aux réactions secondaires de recharification du gaz [137]. Ces réactions sont particulièrement actives dans les matrices lignocellulosiques peu poreuses et les biomasses denses et épaisses qui empêchent l'échappement des gaz produits par la dévolatilisation primaire. Ainsi, la densité importante des noyaux d'olives par rapport au chêne accentuerait son caractère exothermique.

Le flux de chaleur se stabilise autour de -0,1 W/g durant le palier isotherme, suggérant un comportement globalement endothermique. Durant cette phase, la perte de masse de l'échantillon traduit la présence de réactions résiduelles majoritairement liées à la transformation de la lignine et de la cellulose. Il reste toutefois difficile de conclure quant à la nature endo/exothermique exacte de ces réactions en raison de leur faible intensité.

La quantification de l'enthalpie de réaction de torréfaction à partir de ces résultats est difficile car l'intensité du signal est faible. En effet, la différence maximale de flux de chaleur entre deux répétats ( $\approx 0,1$  W/g) est de même ordre de grandeur que l'amplitude du signal exothermique. De plus, le changement de la rampe de chauffe au moment du démarrage du palier à 300 °C perturbe la mesure du flux de chaleur.

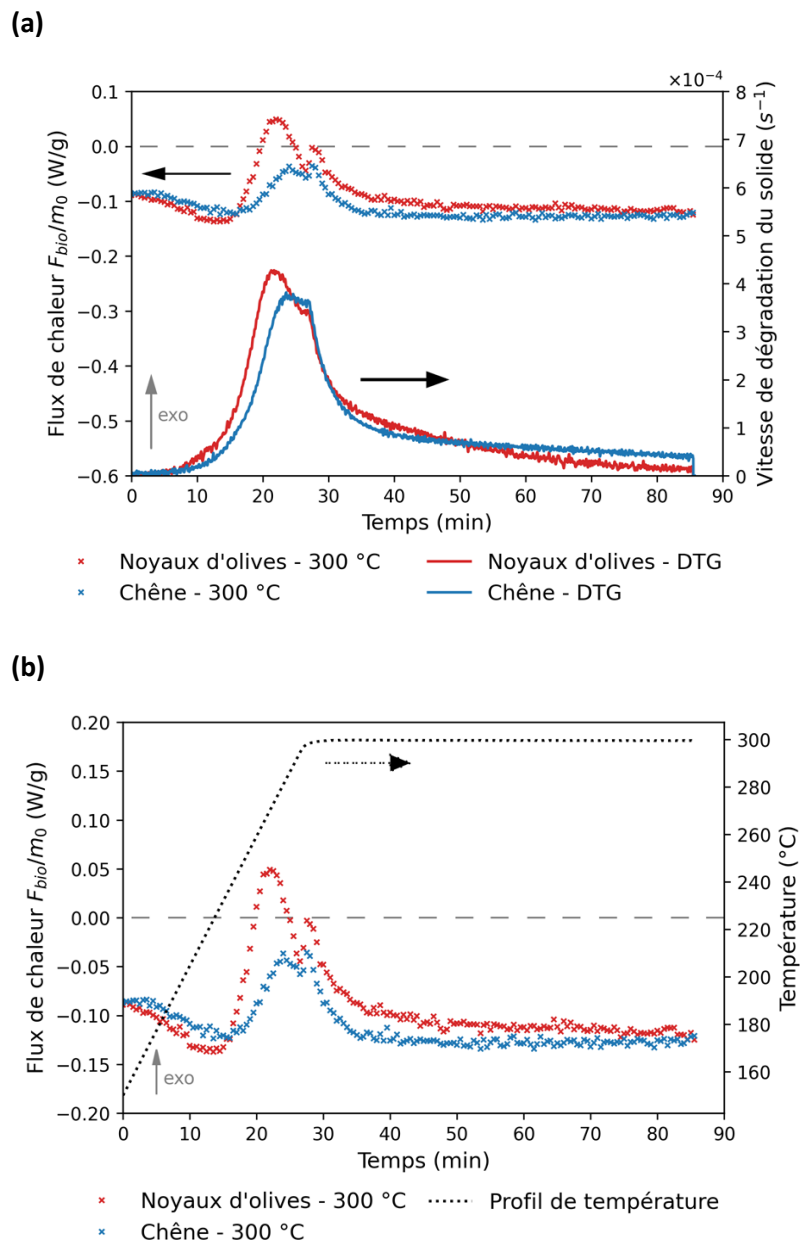


Figure 77 : Evolution du flux de chaleur absorbé/libéré par unité de masse au cours de la dégradation du chêne et des noyaux d'olives à 300 °C. La vitesse de dégradation (a) et le profil de température de l'échantillon (b) sont tracés pour comparaison



## Annexe 2 : Schéma des flux massiques entrants et sortants du four à soles multiples

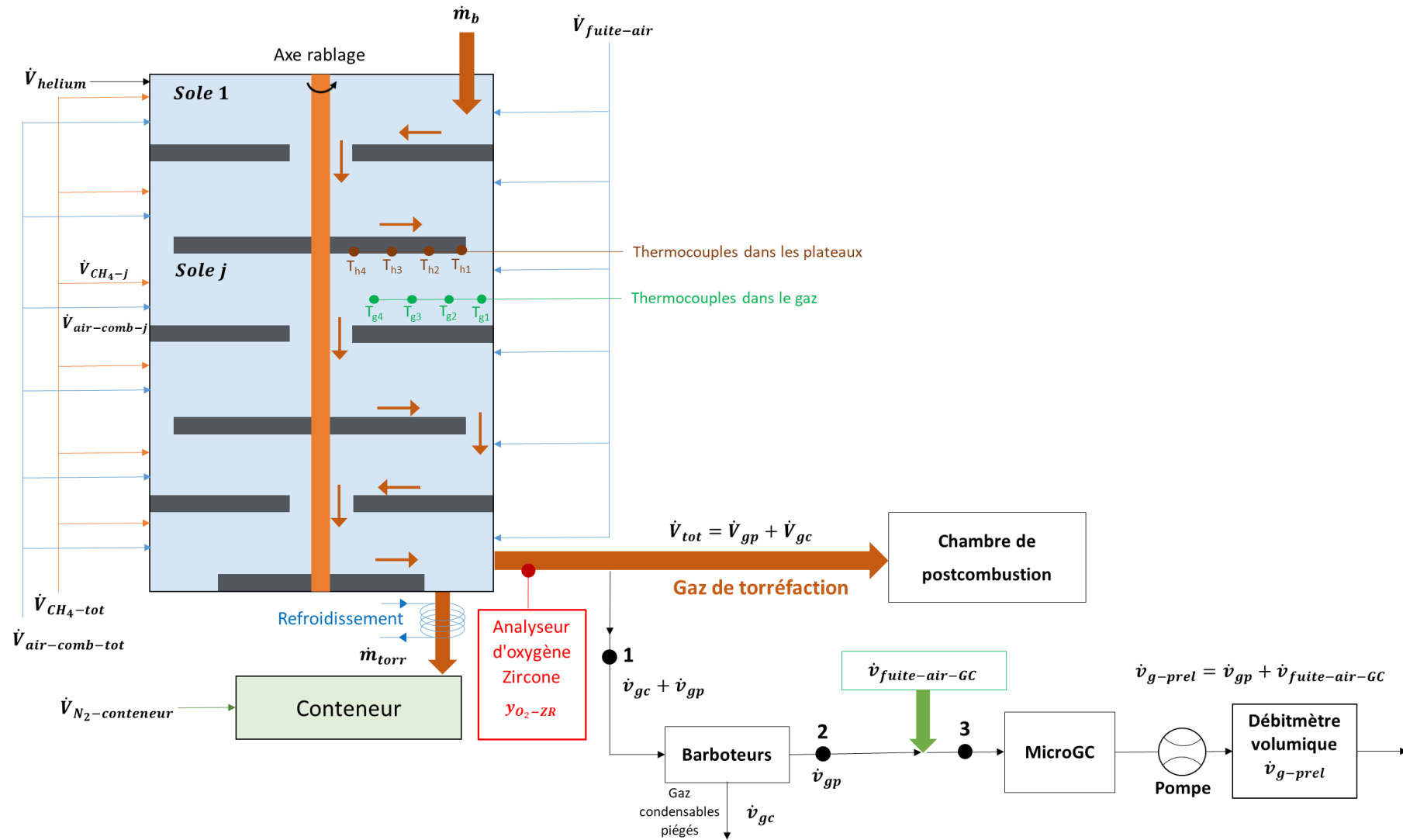


Figure 78 : Schéma descriptif des flux massiques entrants et sortants du four à soles multiples



### Annexe 3 : Détermination du débit volumique de gaz permanents à partir des mesures réalisées sur la ligne de prélèvement des gaz

Les expériences à l'échelle semi-industrielle nécessitent une instrumentation poussée et un post-traitement minutieux. Par conséquent, cette note vise à présenter plusieurs hypothèses liées à l'estimation du débit volumique de gaz incondensables.

L'objectif est de déterminer la fraction volumique de gaz sec ainsi que le débit total de gaz sortant du four. Un schéma descriptif de la ligne d'échantillonnage est présenté sur la Figure 78 en Annexe 2. Un débit connu d'hélium est injecté dans la première sole du four et sa fraction volumique<sup>9</sup> dans la phase gaz est mesurée par le  $\mu$ GC. Le débit de gaz permanent sortant du four est déduit du facteur de dilution de l'hélium (équation 69).

$$\dot{V}_{gp} = \frac{\dot{V}_{\text{Hélium}}}{y_{\text{He}-2}} \quad (69)$$

Durant les essais de torréfaction, nous observons que la fraction volumique d'oxygène mesurée par le  $\mu$ GC ( $y_{O_2-3}$ ) est supérieure d'au moins 2 % à la fraction volumique d' $O_2$  ( $y_{O_2-ZR}$ ) mesurée par l'analyseur d'oxygène zirconite situé à la sortie du four. Nous supposons que de l'air pénètre dans la ligne d'échantillonnage de gaz en raison de la mise en dépression de ce circuit.

Par conséquent, le débit volumique moyen  $\dot{v}_{g-prev}$  mesuré par le compteur volumétrique pendant un temps donné est composé de deux termes :

$$\dot{v}_{g-prev} = \dot{v}_{gp} + \dot{v}_{fuite-air-GC} \quad (70)$$

Afin d'évaluer le débit volumique de fuite d'air entrant dans la ligne de prélèvement ( $\dot{v}_{fuite-air-GC}$ ), un bilan sur l'oxygène est effectué entre les points 2 et 3 visibles sur la Figure 78.

Au point 3 :

$$\dot{v}_{O_2-3} = y_{O_2-3} * (\dot{v}_{gp} + \dot{v}_{fuite-air-GC}) \quad (71)$$

Au point 2 :

$$\dot{v}_{O_2-2} = \dot{v}_{O_2-1} = y_{O_2-1}(\dot{v}_{gc} + \dot{v}_{gp}) = y_{O_2-ZR}(\dot{v}_{gc} + \dot{v}_{gp}) \quad (72)$$

L'entrée d'air est supposée se situer entre les points 2 et 3. Par conséquent :

$$\dot{v}_{fuite-O_2-GC} = \dot{v}_{O_2-3} - \dot{v}_{O_2-2} \quad (73)$$

$$\dot{v}_{fuite-O_2-GC} = y_{O_2-3}(\dot{v}_{gp} + \dot{v}_{fuite-air-GC}) - y_{O_2-ZR}(\dot{v}_{gc} + \dot{v}_{gp}) \quad (74)$$

Sachant que :

$$\dot{v}_{fuite-air-GC} = \frac{\dot{v}_{fuite-O_2-GC}}{0.21} = 4,76\dot{v}_{fuite-O_2-GC} \quad (75)$$

$$\dot{v}_{fuite-O_2-GC} = y_{O_2-3}\dot{v}_{g-prev} - y_{O_2-ZR}(\dot{v}_{gc} + \dot{v}_{g-prev} - 4,76\dot{v}_{fuite-O_2-GC}) \quad (76)$$

$$\dot{v}_{fuite-air-GC} = 4,76\dot{v}_{fuite-O_2-GC} = 4,76 * \frac{y_{O_2-3}\dot{v}_{g-prev} - y_{O_2-ZR}(\dot{v}_{gc} + \dot{v}_{g-prev})}{1 - 4,76y_{O_2-ZR}} \quad (77)$$

<sup>9</sup>  $y_{x-i}$  symbolise la fraction volumique du gaz x au point i (i = 1,2 ou 3 repéré sur la Figure 78)

Une fois que le débit d'air entrant dans la ligne est estimé à partir des mesures de teneur en oxygène par la sonde d'oxygène zircon et le  $\mu\text{GC}$ , la fraction volumique des principales espèces gazeuses est corrigée et estimée au point 2. Le débit volumique de l'espèce gazeuse  $x$  est conservé aux points 1, 2 et 3 (sauf pour l'oxygène et l'azote).

$$\dot{v}_{x-1} = \dot{v}_{x-2} = \dot{v}_{x-3} \text{ donc } y_{x-2}\dot{v}_{gp} = y_{x-3}\dot{v}_{g-prev} \quad (78)$$

En combinant les équations 70 et 78 :

$$y_{x-2} = \frac{y_{x-3}\dot{v}_{g-prev}}{\dot{v}_{g-prev} - \dot{v}_{fuite-air-GC}} \quad (79)$$

Par conservation de l'oxygène et de l'azote entre les points 2 et 3, les relations suivantes sont déduites :

$$y_{O_2-2} = \frac{y_{O_2-3}\dot{v}_{g-prev} - 0,21\dot{v}_{fuite-air-GC}}{\dot{v}_{g-prev} - \dot{v}_{fuite-air-GC}} \quad (80)$$

$$y_{N_2-2} = \frac{y_{N_2-3}\dot{v}_{g-prev} - 0,79\dot{v}_{fuite-air-GC}}{\dot{v}_{g-prev} - \dot{v}_{fuite-air-GC}} \quad (81)$$

Nous supposons que le mélange de gaz entrant dans la ligne de prélèvement est représentatif en composition du gaz sortant du four. En connaissant le débit volumique de gaz permanent sortant du four (équation 69), nous en déduisons le débit volumique de chaque gaz permanent :

$$\dot{V}_x = y_{x-2}\dot{V}_{gp} \quad (82)$$

#### Annexe 4 : Détermination du débit volumique des entrées d'air dans le MHF

En condition de fonctionnement, une légère dépression de 40 Pa est maintenue dans le four pour éviter les fuites vers l'extérieur de gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone. Cette dépression est soutenue par le ventilateur d'extraction des gaz situé en aval de la chambre de postcombustion. Une faible quantité d'air entre donc inévitablement dans le réacteur ( $\dot{V}_{fuite-air}$ ) par les joints des portes des soles ou par le conteneur de récupération de la biomasse torréfiée. Pour estimer ces fuites d'air, des essais à chaud sans injection de biomasse sont réalisés avant chaque essai de torréfaction. Nous faisons varier la dépression du four entre 20 et 100 Pa et nous calculons le débit d'entrée d'air à partir de la fraction d'oxygène  $y_{O_2-ZR}$  mesurée par l'analyseur d'oxygène zircon (équation 83). Comme attendu, nous notons sur la Figure 79 que les entrées d'air sont accentuées par l'augmentation de la dépression dans le four. Pour une dépression de 40 Pa, selon les essais, le débit des entrées d'air varie de 0,4 Nm<sup>3</sup>/h à presque 6,8 Nm<sup>3</sup>/h. A dépression équivalente, ces différences importantes sont probablement dues à une étanchéité variable des portes ou du conteneur recevant la biomasse torréfiée selon les essais. Il est donc nécessaire de changer régulièrement les joints et de fermer correctement les portes pour un inertage maximal de l'atmosphère du four. Autrement, l'oxygène résiduel présent dans le réacteur est susceptible de réagir avec le solide et d'accroître la dégradation des particules [98].

La méthode utilisant la mesure de la fraction volumique d'oxygène  $y_{O_2-ZR}$  en sortie du four pour estimer les entrées d'air (équation 83) reste toutefois peu précise. Elle suppose notamment que le mélange combustible comburant dans les 12 brûleurs soit parfaitement stœchiométrique.

$$\dot{V}_{fuite-air} = \frac{y_{O_2-ZR} \dot{V}_{tot}}{0,21} \text{ et } \dot{V}_{tot} = \dot{V}_{fuite-air} + \dot{V}_{N_2-conteneur} + \sum_j [\dot{V}_{air-comb-j} + \dot{V}_{CH_4-j}] \quad (83)$$

$$\text{donc } \dot{V}_{fuite-air} = \left( \dot{V}_{N_2-conteneur} + \sum_j [\dot{V}_{air-comb-j} + \dot{V}_{CH_4-j}] \right) * \left( \frac{y_{O_2-ZR}}{0,21 - y_{O_2-ZR}} \right)$$

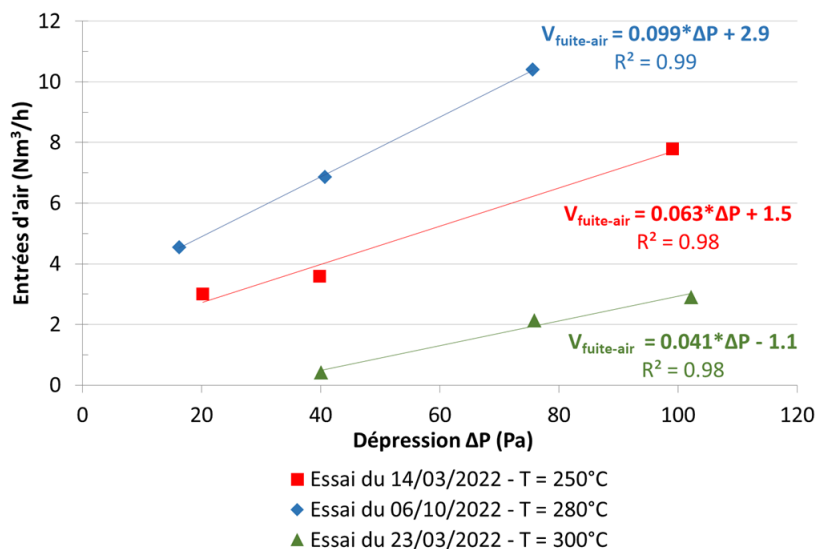
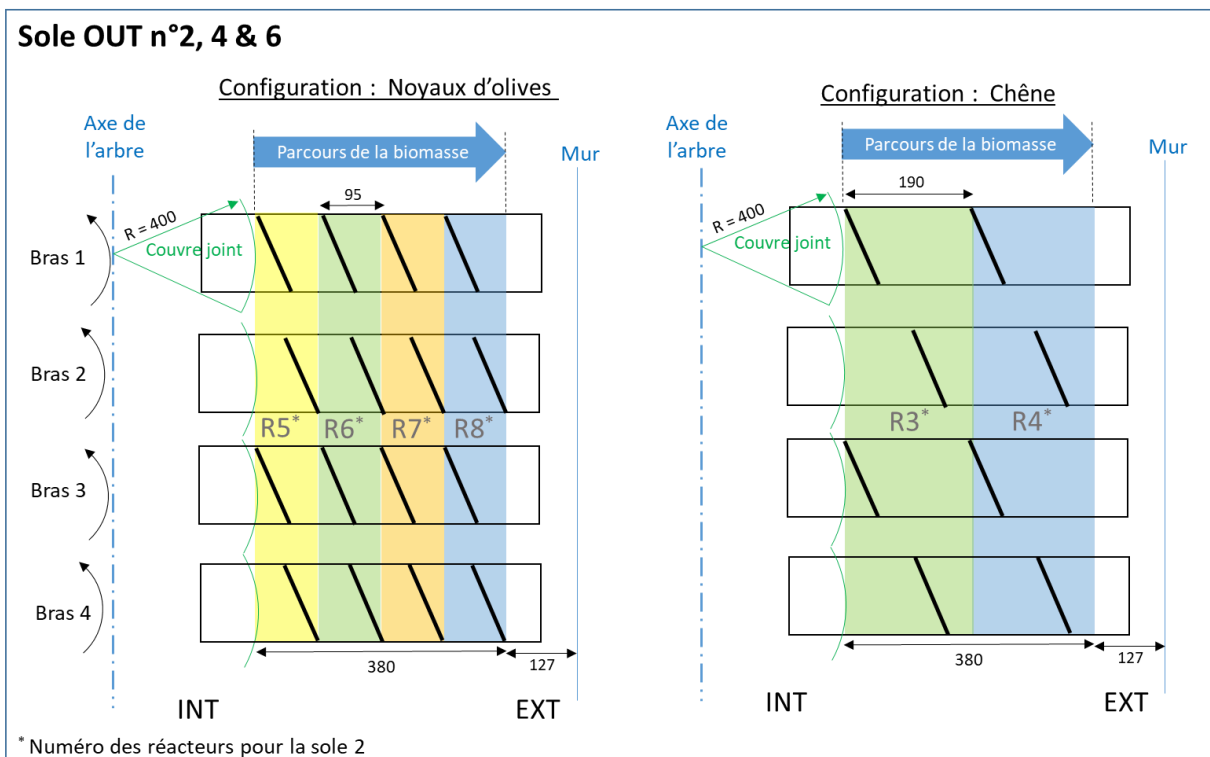
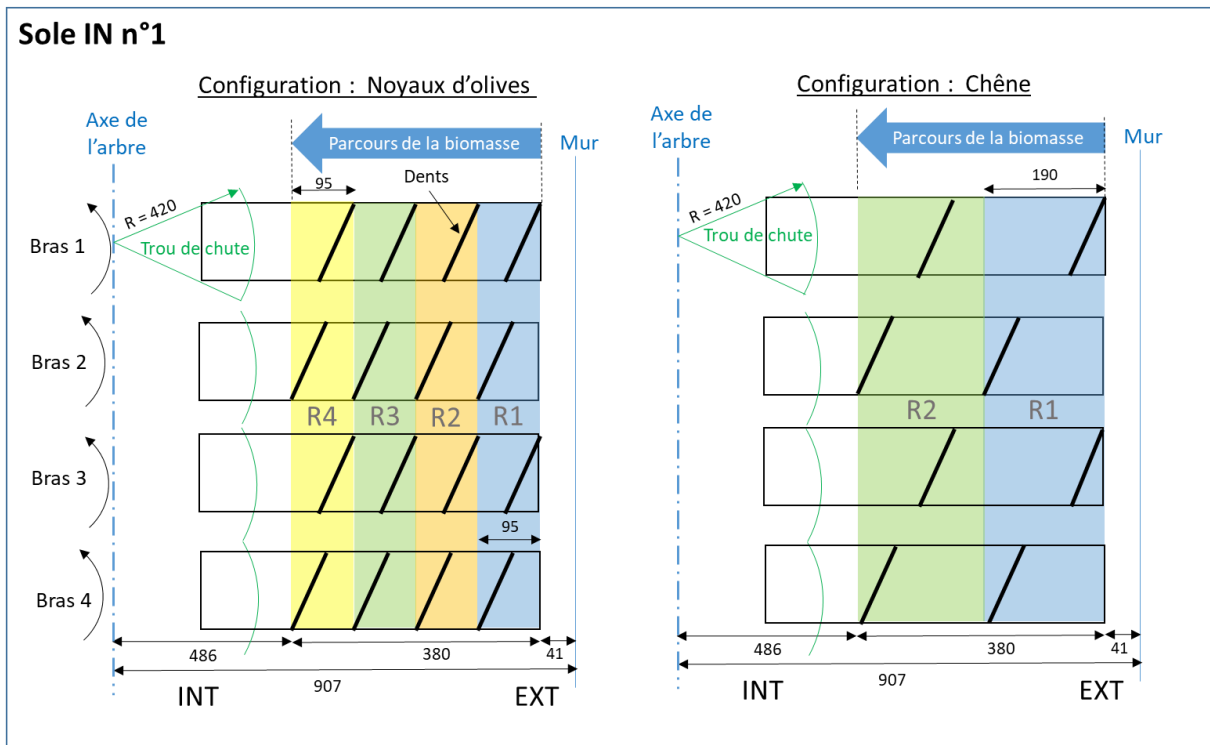


Figure 79 : Débit volumique des entrées d'air dans le MHF en fonction de la dépression dans le four (essais avec le chêne)



## Annexe 5 : Configuration des dents de rablage dans CENTORRE

Les configurations des dents ainsi que le positionnement des réacteurs sur les 6 soles du four à soles multiples CENTORRE sont listées ci-après :



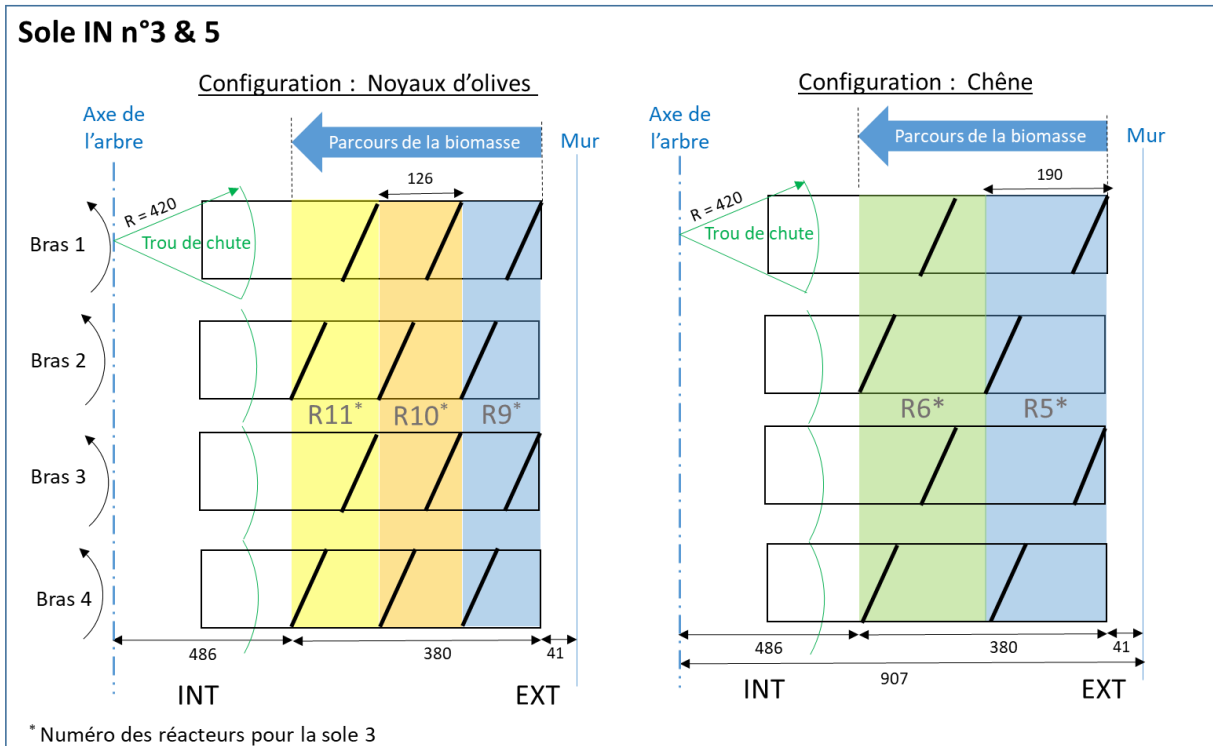


Figure 80 : Positionnement des dents de rablage et des réacteurs dans le four CENTORRE. La délimitation des réacteurs est indiquée en couleur



## Annexe 6 : Pouvoir calorifique inférieur des composés du modèle de Ranzi Anca-Couce

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) des espèces définies dans le modèle de RAC est précisé dans le Tableau 25. Afin d'étudier l'influence de la chaleur de réaction sur les résultats, nous définissons deux scénarios :

- Dans le 1<sup>er</sup> scénario, le PCI des espèces solides et gazeuses est repris du travail de Anca-Couce [96]. L'enthalpie résultante des réactions de torréfaction est non nulle.
- Dans le 2<sup>ème</sup> scénario, nous supposons que la chaleur de réaction émise/absorbée au cours de la torréfaction est nulle. Pour cela, nous fixons la valeur du PCI de l'ensemble des gaz et du solide à zéro.

La chaleur nécessaire au séchage des particules est toutefois considérée dans les deux scénarios.

Tableau 25 : Pouvoir calorifique inférieur des composés définis dans le modèle de RAC

Espèces	PCI (MJ/kg) à 25 °C		Références
	Scénario 1 : Chaleur de réaction non nulle	Scénario 2 : Chaleur de réaction nulle (sauf séchage)	
<b>Composés solides</b>			
CELL	16,32	0	
HCE	16,66	0	
HCEHW	16,38	0	
HCESW	16,58	0	
HCEA2	16,66	0	
LIG-C	26,99	0	PCI estimés à partir de la corrélation de Gaur [97]
LIG-H	23,87	0	
LIG-O	20,93	0	
LIG-CC	26,99	0	
LIG-OH	23,13	0	
Char	32,79	0	
G{CO2}	0	0	
G{CO}	10,11	0	PCI tirés de [96] – Production négligeable de ces espèces en torréfaction
G{COH2}	14,83	0	
G{H2}	95,78	0	
H2Os	-2,257	-2,257	Enthalpie de vaporisation de l'eau (100 °C, 101325 Pa)

Espèces	PCI (MJ/kg) à 25 °C		Références
	Scénario 1 : Chaleur de réaction non nulle	Scénario 2 : Chaleur de réaction nulle (sauf séchage)	
<b>Composés volatiles</b>			
TGL	0	0	Le PCI des composés extractibles est défini de sorte à ce que la chaleur produite/consommée par ces réactions soit nulle
TANN	20,54	0	
ITANN	15,53	0	
ACROLEIN	0	0	
FFA	0	0	
AA/HAA	16,05	0	PCI estimés à partir des enthalpies de formation des espèces gazeuses (base de données ANSYS Fluent) - Paramètres tirés de [96]
GLYOX*	14,09	0	
C3H6O	29,61	0	
C3H4O2*	19,29	0	
HMFU*	21,85	0	
LVG*	16,85	0	
XYL*	17,43	0	
pCOUMARYL*	30,28	0	
PHENOL	31,72	0	
FE2MACR*	25,45	0	
H2	120,9	0	
CO	10,11	0	
CO2	0	0	
CH4	50,14	0	
CH2O	17,31	0	
CH3OH	21,12	0	
C2H4	47,25	0	
CH3CHO	25,1	0	
ETOH	27,76	0	
H2Ov	0	0	
O2	0	0	
N2	0	0	

En cohérence avec la littérature [60], l'enthalpie de réaction des composés solides modèles diminue si le taux de réactions secondaires augmente (Figure 81). La dégradation de la cellulose est endothermique pour  $x_{CELL} = 0,1$ . La première réaction de dégradation formant le composé intermédiaire HCEA2 est endothermique tandis que la seconde réaction de décomposition de HCEA2 est exothermique. La dégradation de la lignine est globalement exothermique.

Globalement, la chaleur absorbée/émise par ces réactions est de faible intensité. Pour comparaison, la combustion du méthane produit 100 fois plus de calories par unité de masse que l'hémicellulose HCEA2 ( $PCI_{CH_4} = 50 \text{ kJ/g}_{\text{reac}}$  [176]). La nature exo/endothémique des macrocomposants est donc difficilement quantifiable expérimentalement. En ATG-DSC, en imposant un palier de température à 290 °C, Cavagnol mesure un flux endothermique au cours de la torréfaction de la cellulose, exothermique pour le xylane et le glucomannane (hémicelluloses) et un signal très faiblement exothermique associé à la torréfaction de la lignine ([175], Figure 82). Ces observations expérimentales viennent conforter le caractère plus exothermique des hémicelluloses par rapport à la cellulose. Cependant, il reste difficile de conclure quant à la thermochimie de la lignine.

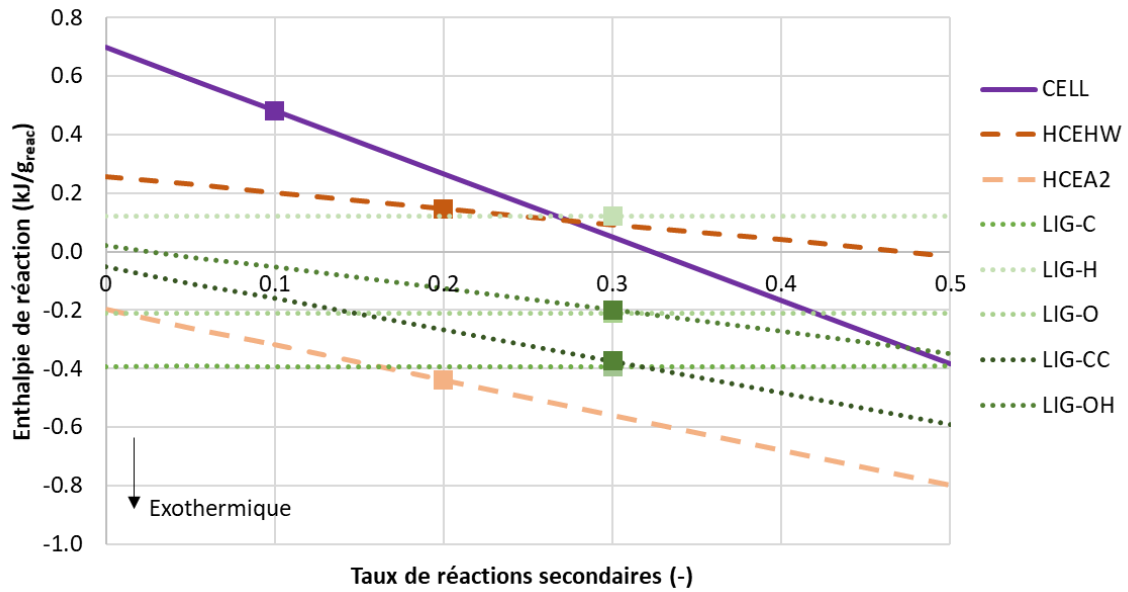


Figure 81 : Enthalpie de réaction des composés solides modèles en fonction du taux de réaction secondaire. Les marqueurs (□) précisent les enthalpies de réaction des macrocomposants utilisés dans le modèle du MHF ( $X_{CELL} = 0,1, X_{HEM} = 0,2, X_{LIG} = 0,3$ )

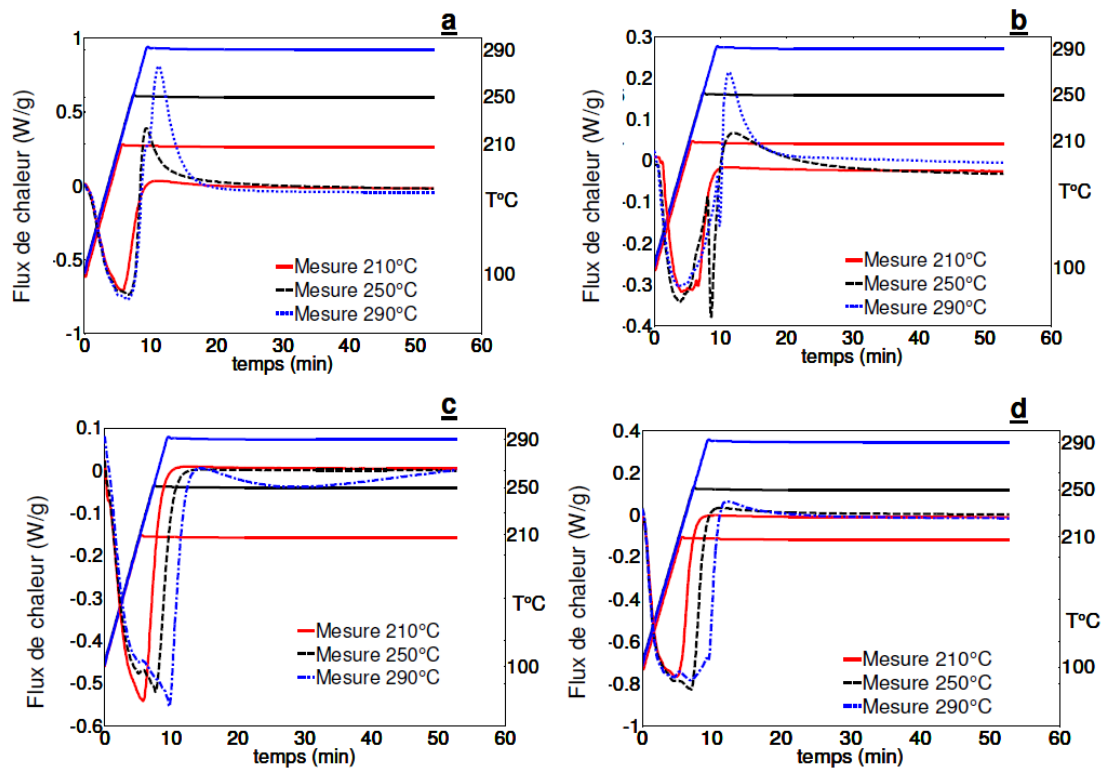


Figure 82 : Flux de chaleur par unité de masse (W/g) en fonction du temps et de la température du xylane (a), du glucomannane (b), de la cellulose (c) et de la lignine (d). Tiré de [175]



## Annexe 7 : Analyse en temps caractéristiques – Définition du problème et méthode

Dans cette annexe, la méthode d'évaluation des temps caractéristiques des phénomènes est décrite à l'échelle de l'ATG et sur une sole du four CENTORRE.

### 1. A l'échelle de l'ATG

Comme vu précédemment (chapitre 1.3.2.3), plusieurs auteurs concluent que le régime chimique est garanti au cours de la torréfaction dans des dispositifs ATG en raison des faibles quantités de ressources en jeu. Nous proposons toutefois de vérifier cette affirmation dans nos conditions expérimentales, en se plaçant à l'échelle du lit composé de particules sphériques de chêne 2019 balayé par un flux d'argon. La conductivité et la masse volumique du lit sont estimées par une combinaison linéaire des propriétés du chêne ( $\rho_{part}, \lambda_{part}$ ) et de l'argon ( $\rho_g, \lambda_g$ ), pondérée par la porosité du lit (équation 84 et Tableau 26). Théoriquement, la porosité d'un empilement régulier de sphères de tailles égales est comprise entre 0,26 et 0,48 selon leur structure [177]. Nous considérons donc que la porosité moyenne  $\varepsilon_{por}$  du lit est égale à 0,35. Compte tenu de la géométrie cylindrique du creuset, la longueur caractéristique est égale à la moitié de la hauteur du lit ( $L_c = \frac{V}{S} = 2,5$  mm).

$$\begin{aligned}\rho_{lit} &= \rho_{part}(1 - \varepsilon_{por}) + \varepsilon_{por}\rho_g \\ \lambda_{lit} &= \lambda_{part}(1 - \varepsilon_{por}) + \varepsilon_{por}\lambda_g\end{aligned}\quad (84)$$

Tableau 26 : Caractéristiques physiques et thermiques de l'argon et du lit de poudre de chêne dans l'ATG

Symbole	Valeur			Unité	Références
	Argon	Chêne 2019	Lit		
$\rho$	0,85	498	324	kg.m <sup>-3</sup>	Argon : Loi des gaz parfaits Chêne : cf. Tableau 5
$C_p$ (à 300°C)	-	2760	2760	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	[154] ( $C_{p_{part}} \approx C_{p_{lit}}$ )
$\lambda$	0,02	0,13	0,09	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Argon : [178] Chêne : [29]

Soit  $T_s$  la température surfacique du lit de biomasse et  $T_i$  la température au centre du lit. Le gaz et la paroi sont maintenus à une température constante égale à la température de torréfaction (dans notre cas  $T_g = T_p = 250$  ou  $300$  °C). Initialement, la ressource est à la température ambiante ( $T_0 = 25$  °C).

La convection et le rayonnement sont les deux modes de transfert de chaleur externes à la particule. Le creuset et les parois de l'ATG sont supposés être des corps noirs ( $\varepsilon = \varepsilon_p = \varepsilon_b = 1$ ). La résistance thermique du creuset est négligée. A l'intérieur du lit, seule la conduction est supposée transférer la chaleur de la surface de l'échantillon vers son centre (Figure 83). Le rayonnement et la convection interne sont négligés.

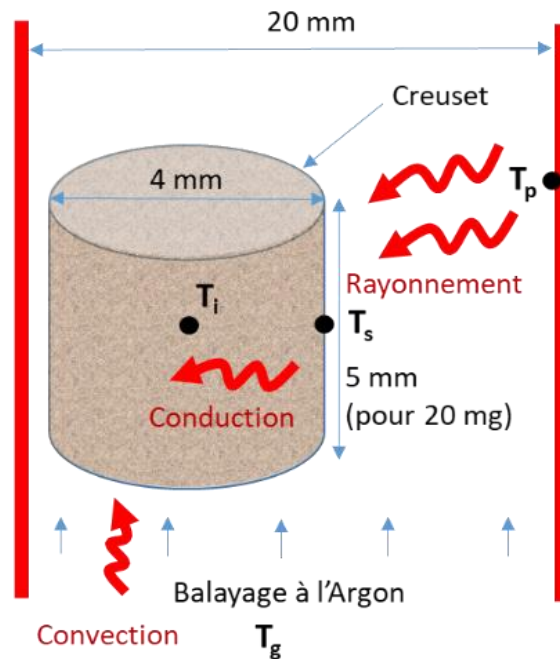


Figure 83 : Vue schématique du lit de particules dans l'ATG

## 2. A l'échelle du réacteur CENTORRE

Une sole du four est décomposée en une phase gaz (composée uniquement d'azote) et en un solide homogène représentant le lit de biomasse (Figure 84). Le lit est formé de particules de chêne 2022. La ressource est chauffée par rayonnement des parois sur la surface du lit. Les parois des soles et le lit de biomasse sont supposés être des corps noirs. La chaleur se propage ensuite à l'intérieur du lit et des particules par conduction. Les autres modes de transfert de chaleur sont négligés. Le temps caractéristique de torréfaction pour le chêne est calculé à 250 et 300 °C. La vitesse  $V_{arbre}$  de l'axe de rablage est fixée à 1 tr/min et 4 bras de rablage sont installés sur chacune des soles ( $Nb_{bras} = 4$ ). Le lit est supposé parfaitement mélangé suite au passage d'une dent. A cette vitesse, la durée  $t_{mélange}$  entre deux brassages successifs de la ressource est de 15 s.

$$t_{mélange} = \frac{1}{Nb_{bras}V_{arbre}} \quad (85)$$

Nous proposons de comparer les phénomènes à l'échelle du lit de particules et de la particule. La longueur caractéristique des particules  $L_{c(part)}$  est estimée à partir du rapport moyen entre le volume et la surface d'une trentaine de plaquettes appartenant à la classe granulométrique majoritaire ( $16 < P < 31.5$  cm). Au cours d'un essai sur CENTORRE, la hauteur moyenne du lit de biomasse est d'environ 3 cm. La longueur caractéristique du lit  $L_{c(lit)}$  est égale à la moitié de sa hauteur. Les principales caractéristiques physiques et thermiques du lit de biomasse sont données dans le Tableau 27. La capacité calorifique de l'azote est estimée à partir des polynômes NASA (équation 36, [152]), sa densité à partir de la loi des gaz parfaits et sa conductivité thermique à partir d'une base de données de la littérature [179].

Tableau 27 : Caractéristiques physiques et thermiques du lit de plaquettes de chêne dans CENTORRE

Symbole	Description	Valeur	Unité	Référence
<b>A l'échelle du lit :</b>				
$\rho_{lit}$	Masse volumique apparente du solide	271	kg.m <sup>-3</sup>	Cf. Tableau 5
$Cp_{lit}$	Capacité thermique apparente du lit (300°C)	2760	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	[152,154] et éq. 84
$\lambda_{lit}$	Conductivité thermique du lit de particules	0,08	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	[29,179] et éq. 84
$L_{c(lit)}$	Longueur caractéristique (lit de particules)	0,015	m	Calculée
<b>A l'échelle de la particule :</b>				
$\rho_{part}$	Masse volumique de la particule	626	kg.m <sup>-3</sup>	Cf. Tableau 5
$\lambda_{part}$	Conductivité thermique de la particule	0,13	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	[29]
$L_{c(part)}$	Longueur caractéristique (particules)	0,002	m	Calculée

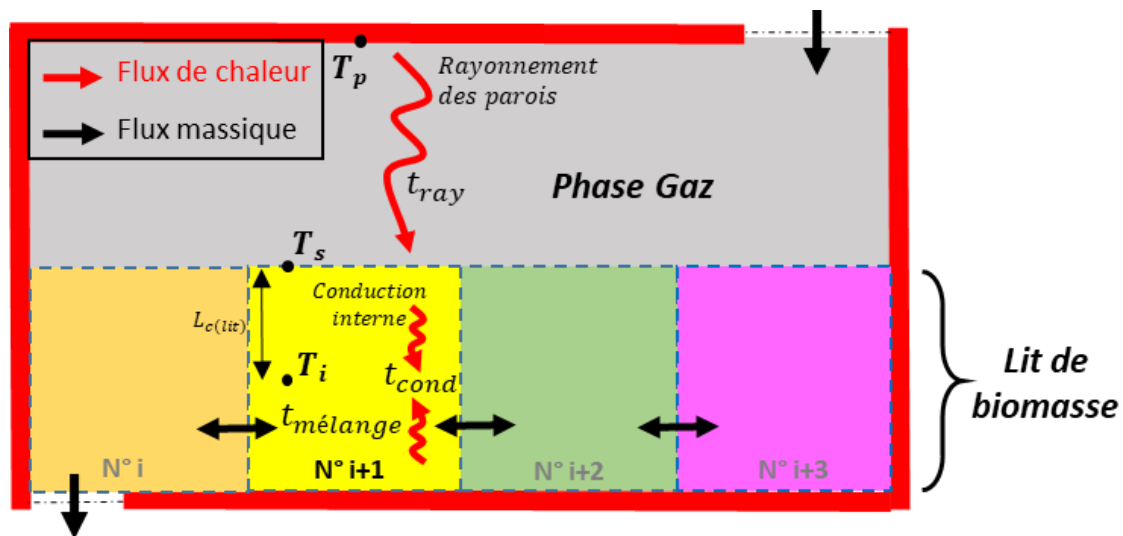


Figure 84 : Schéma simplifié d'une sole de MHF : analyse en temps caractéristiques

### 3. Définition des temps caractéristiques de transfert de chaleur

En considérant les phénomènes indépendamment les uns des autres, il est possible d'estimer leurs temps caractéristiques. Les équations 86, 87 et 88 présentent les équations de conservation de l'énergie d'une fraction volumique  $dV$  et de surface  $dS$  de lit de biomasse soumis à :

- de la conduction interne à travers la longueur caractéristique  $L_c$  du lit

$$\frac{\rho_{lit} C p_{lit} dT_i}{dt} dV = \frac{-\lambda_{lit}(T_i - T_s)}{L_c} dS \quad (86)$$

- de la convection externe sur la surface du lit

$$\frac{\rho_{lit} C p_{lit} dT_s}{dt} dV = -h_{conv}(T_s - T_g) dS \quad (87)$$

- du rayonnement externe d'une surface chaude enveloppant le lit de biomasse

$$\frac{\rho_{lit} C p_{lit} dT_s}{dt} dV = -\sigma \varepsilon (T_s^4 - T_p^4) dS \quad (88)$$

Avec :

$\rho_{lit}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	Densité apparente du lit de particules
$C p_{lit}$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Capacité thermique du lit de particules
$\lambda_{lit}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité du lit de particules
$h_{conv}$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	Coefficient de convection
$\sigma$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-4</sup> )	Constante de Stefan-Boltzmann
$\varepsilon$ (-)	Emissivité du lit de particules et des parois du four ( $\varepsilon = \varepsilon_p = \varepsilon_b$ )
$T_i$ (K)	Température interne du lit de particules
$T_s$ (K)	Température sur la surface du lit de particules
$T_g$ (K)	Température du gaz
$T_p$ (K)	Température des parois de l'ATG (ou de la sole)
$T_0$ (K)	Température initiale du solide (égale à la température ambiante, 25 °C)

La longueur caractéristique ( $L_c$ ) d'un objet est souvent définie par le rapport de son volume sur sa surface (équation 89).

$$L_c = \frac{dV}{dS} \quad (89)$$



Le lit de particules est initialement à la température  $T_0$  et la température du gaz et de la paroi du four est constante dans le temps. Par conséquent, les équations 86, 87 et 88 acceptent les solutions suivantes d'après Taine et al. [180] :

- Conduction interne :

$$\frac{T_i - T_s}{T_0 - T_s} = \exp\left(-\frac{\lambda_{lit}}{\rho_{lit} C p_{lit} L_c^2} * t\right) = \exp\left(-\frac{t}{t_{cond}}\right) \quad (90)$$

$$\text{avec } t_{cond} = \frac{\rho_{lit} C p_{lit} L_c^2}{\lambda_{lit}}$$

- Convection externe :

$$\frac{T_s - T_g}{T_0 - T_g} = \exp\left(-\frac{h_{conv}}{\rho_{lit} C p_{lit} L_c} * t\right) = \exp\left(-\frac{t}{t_{conv}}\right) \quad (91)$$

$$\text{avec } t_{conv} = \frac{\rho_{lit} C p_{lit} L_c}{h_{conv}}$$

- Rayonnement externe :

$$t_{ray} = -\frac{\rho_{lit} C p_{lit} L_c}{\varepsilon \sigma} \int_{T_0}^{T_s} \frac{dT_s}{T_s^4 - T_p^4} \quad (92)$$

Les temps caractéristiques apparaissent dans ces solutions et traduisent en ordre de grandeur le temps nécessaire à ces phénomènes pour prendre place. Les temps caractéristiques de convection externe et de conduction interne sont cohérents avec les expressions utilisées dans la littérature [5,62,64]. L'expression du temps caractéristique par rayonnement externe telle que définie par Taine et al. (équation 92) est sous une forme difficilement exploitable. L'intégrale contenue dans cette expression peut être explicitée par décomposition en éléments simples et changement de variable (équation 93).

$$\text{Soit } X = \frac{T_s}{T_p} \text{ donc } dX = \frac{dT_s}{T_p}$$

$$\int_{T_0}^{T_s} \frac{dT_s}{T_s^4 - T_p^4} = \int_{X_0}^{X_p} \frac{T_p dX}{T_p^4 (X^4 - 1)} = \frac{1}{T_p^3} \int_{X_0}^{X_p} \frac{dX}{(X^4 - 1)} = \frac{1}{T_p^3} \left[ \frac{1}{4} \ln \left| \frac{X-1}{X+1} \right| - \frac{1}{2} \arctan(X) \right]_{X_0}^{X_p}$$

$$\text{avec } X_p = \frac{T_s}{T_p} \text{ et } X_0 = \frac{T_0}{T_p}$$

$$\text{On a alors } t_{ray} = -\frac{\rho_{lit} C p_{lit} L_c}{\varepsilon \sigma T_p^3} \left[ \frac{1}{4} \ln \left| \frac{X-1}{X+1} \right| - \frac{1}{2} \arctan(X) \right]_{\frac{T_0}{T_p}}^{\frac{T_s}{T_p}} \quad (93)$$

$$\text{Par conséquent, } t_{ray} = \frac{\rho_{lit} C p_{lit} L_c}{\varepsilon \sigma T_p^3} * A$$

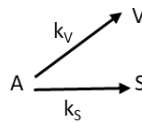
$$\text{avec } A = -\left[ \frac{1}{4} \ln \left| \frac{\left(\frac{T_s}{T_p} - 1\right) \left(\frac{T_0}{T_p} + 1\right)}{\left(\frac{T_s}{T_p} + 1\right) \left(\frac{T_0}{T_p} - 1\right)} \right| - \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{T_p T_s - T_0 T_p}{T_p^2 + T_s T_0} \right) \right]$$

Le temps caractéristique du rayonnement est défini comme le temps nécessaire pour amener la température du lit de biomasse à une température très proche de la température de la paroi du four ( $T_s = T_p - 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). A ces températures, le coefficient  $A$  est proche de 1 ( $A \approx 1,6$ ). Nous ne comparons que des ordres de grandeur. Il est donc raisonnable de considérer l'égalité suivante :

$$t_{ray} \approx \frac{\rho_{lit} C p_{lit} L_c}{\varepsilon \sigma T_p^3} \quad (94)$$

#### 4. Estimation du temps caractéristique de torréfaction

Le temps caractéristique de torréfaction est évalué à partir d'une estimation des coefficients d'Arrhenius ( $k_{0_s}$ ,  $Ea_s$ ,  $k_{0_v}$ ,  $Ea_v$ ) d'un schéma à deux réactions parallèles du 1<sup>er</sup> ordre traduisant la formation de char (S) et de volatiles (V) à partir de la biomasse sèche (A). Le système d'équations différentielles 95 est résolu numériquement. La fraction massique du solide ( $y_{mod}$ ) est définie par la somme de la masse de la ressource sèche ( $m_A$ ) et de la biomasse torréfiée produite ( $m_s$ ), divisée par la masse initiale du creuset ( $m_i$ ).



Système d'équations à résoudre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_A}{dt} = -(k_s + k_v)m_A \\ \frac{dm_S}{dt} = k_s m_A \\ \frac{dm_V}{dt} = k_v m_A \end{array} \right. \quad \text{avec } k_s = k_{0_s} e^{\frac{-Ea_s}{RT}} \text{ et } k_v = k_{0_v} e^{\frac{-Ea_v}{RT}} \quad (95)$$

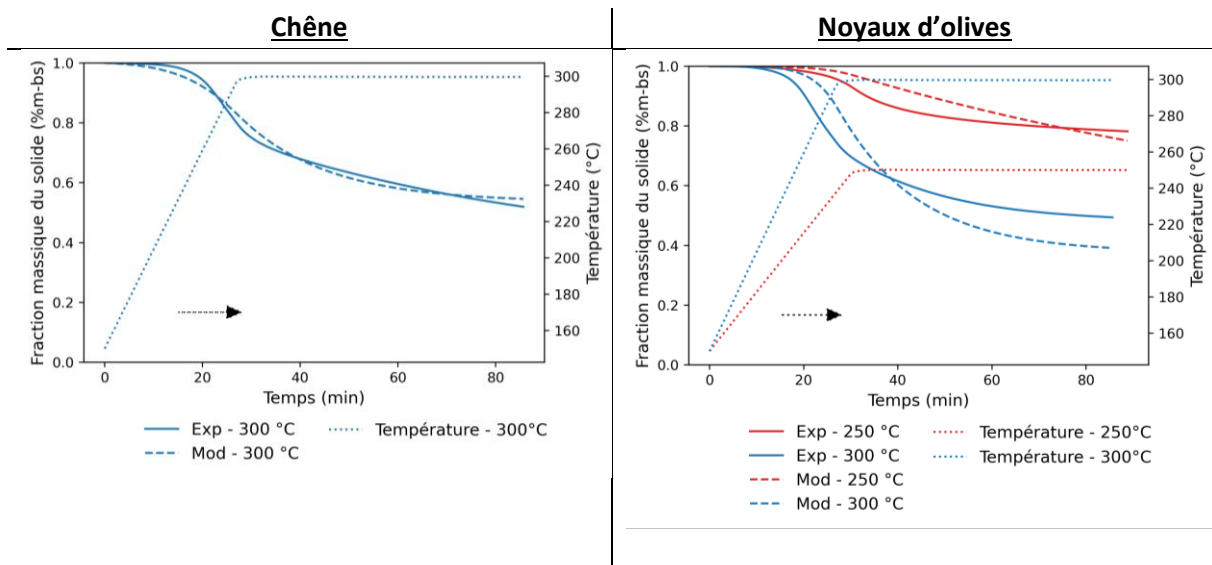
$$y_{mod}(t) = \frac{m_A(t) + m_s(t)}{m_i}$$

Pour les noyaux d'olives, l'estimation des coefficients d'Arrhenius est réalisée à partir des essais à 250 et à 300 °C tandis que seul l'essai à 300 °C est utilisé pour estimer les coefficients cinétiques propres au chêne. Le Tableau 28 présente les coefficients d'Arrhenius obtenus après ajustement de ces paramètres par la méthode des moindres carrés ainsi qu'un tracé de la fraction solide modélisée et expérimentale en fonction du temps. Les temps caractéristiques ( $t_{torr_s}$  et  $t_{torr_v}$ ) de ces réactions sont déduits à partir des taux de réaction à 250 et 300 °C (équation 96).

Les coefficients d'Arrhenius du chêne et des noyaux d'olives sont très différents car leur estimation ne repose pas sur le même nombre d'essais. Toutefois, à une température donnée, les temps caractéristiques de torréfaction de ces deux ressources sont du même ordre de grandeur. Pour l'analyse en temps caractéristique, nous considérons la réaction la plus rapide c'est-à-dire la plus défavorable à l'obtention du régime chimique (réaction  $A \rightarrow S$  pour le chêne,  $t_{torr} = 1910$  s à 300 °C).

$$t_{torr_x} = \frac{1}{k_x} \quad (96)$$

Tableau 28 : Estimation des coefficients cinétiques pour le chêne et les noyaux d'olives en supposant que leurs dégradations suivent un schéma à deux réactions parallèles



**Coefficients d'Arrhenius**

$k0_s$	191 s <sup>-1</sup>	$k0_s$	$4,3 \cdot 10^5$ s <sup>-1</sup>
$Ea_s$	61,0 kJ.mol <sup>-1</sup>	$Ea_s$	95,8 kJ.mol <sup>-1</sup>
$k0_v$	11 s <sup>-1</sup>	$k0_v$	$1,1 \cdot 10^6$ s <sup>-1</sup>
$Ea_v$	48,4 kJ.mol <sup>-1</sup>	$Ea_v$	100,5 kJ.mol <sup>-1</sup>

**Temps caractéristiques des réactions A → S et A → V**

$t_{torr_s}$ (250 °C)	6510 s	$t_{torr_s}$ (250 °C)	8460 s
$t_{torr_v}$ (250 °C)	6270 s	$t_{torr_v}$ (250 °C)	9490 s
$t_{torr_s}$ (300 °C)	1910 s	$t_{torr_s}$ (300 °C)	1240 s
$t_{torr_v}$ (300 °C)	2370 s	$t_{torr_v}$ (300 °C)	1260 s