
La valorisation de la biomasse

I.1. Contexte énergétique mondial et européen

Ces dernières années, le marché de l'énergie est soumis à de fortes tensions. Celles-ci sont dues pour partie à l'épuisement des ressources fossiles, mais également à l'accroissement constant de la consommation énergétique. Ceci occasionne une forte hausse des prix du pétrole, du gaz et dans une moindre mesure du charbon [1].

D'autre part, l'aspect écologique a récemment pris une place importante dans les politiques internationales. En effet, les rapports successifs du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) tendent à prouver les causes anthropiques du réchauffement climatique. La version de 2014 a notamment permis de prouver que ce réchauffement est dû à l'activité humaine avec au moins 95 % de certitude. Les conséquences de ce phénomène restent encore difficiles à quantifier mais il ne fait désormais plus de doute qu'il aura des retombées sur le climat, les écosystèmes et la santé.

Les rassemblements internationaux, notamment de la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC), ont permis de définir les axes que doivent suivre les politiques climatiques. L'objectif principal de ces politiques est la réduction des émissions de gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC et SF₆). Le premier objectif concret a été instauré lors du protocole de Kyoto, entré en vigueur en 2005. Les 40 pays signataires les plus industrialisés s'y engageaient à réduire leurs émissions d'au moins 5 % sur la période 2008-2012 par rapport à 1990.

A l'échelle européenne, de nouveaux objectifs ont été fixés en 2007. Ces objectifs, nommés les « 3x20 », sont composés de trois volets à atteindre à l'horizon 2020 [2]:

- Augmenter à 20 % la part des énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie,
- Améliorer de 20 % l'efficacité énergétique,
- Réduire de 20 % les émissions de gaz à effet de serre (GES) par rapport à 1990.

L'objectif final de ces mesures est principalement de limiter à 2 °C la hausse des températures à la surface du globe.

I.2. L'énergie en France

La France a quant à elle décidé de fixer des objectifs plus ambitieux à long terme. Elle s'est en effet engagée à diviser par 4 ses émissions de GES entre 1990 et 2050 [1]. Ceci nécessite donc notamment d'augmenter fortement la production d'énergies renouvelables dont l'impact est limité sur l'environnement.

La **Figure 1** présente la répartition de la consommation d'énergie primaire par forme d'énergie pour l'année 2012.

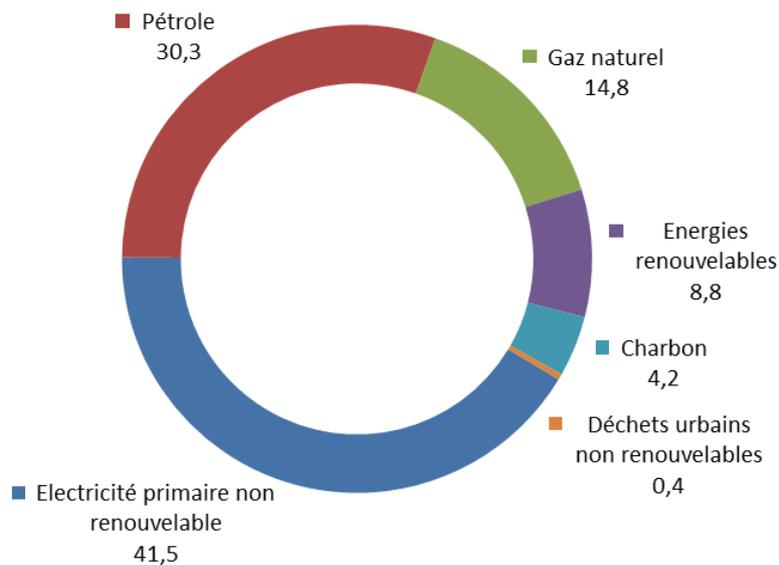


Figure 1 : Répartition (en %) de la consommation d'énergie primaire en France pour 2012 (d'après [1]).

Il apparaît clairement que l'énergie la plus utilisée en France est électrique, l'électricité primaire non renouvelable étant principalement fournie par les centrales nucléaires et les stations de transfert d'énergie par pompage. Les sources majoritaires sont ensuite le pétrole, principalement utilisé pour les transports, et le gaz naturel. Les énergies renouvelables arrivent donc en quatrième position et ne représentent que 8,8 % de la consommation totale. L'objectif de 20 % d'énergies renouvelables, imposé par l'Union Européenne à l'ensemble des pays membres, nécessite donc d'accélérer de manière importante l'implantation des unités de production de ce type d'énergies.

Par définition, une énergie renouvelable provient d'une source que l'on peut facilement régénérer. Les différentes sources d'énergie renouvelable et leur répartition pour la France sont présentées **Figure 2**.

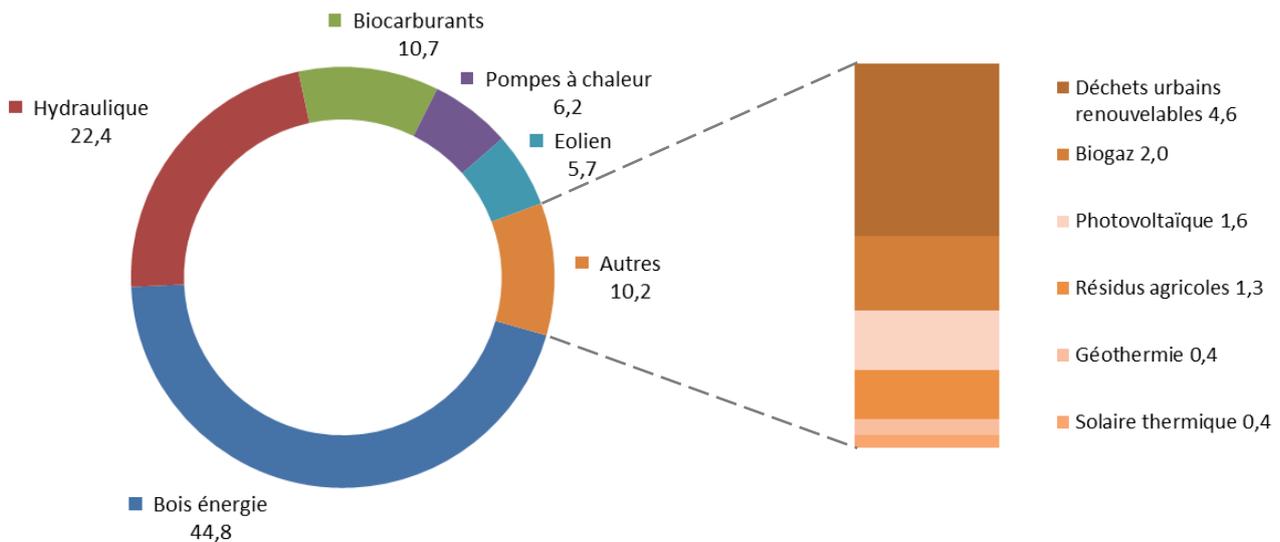


Figure 2 : Répartition (en %) de la production d'énergies primaires renouvelables en France pour 2012 (d'après [1]).

Le bois énergie représente 44,8 % de la production d'énergie renouvelable. Il est en effet consommé pour le chauffage individuel des habitations mais également par des installations industrielles permettant de produire de la chaleur ou de l'électricité. L'implantation d'unités de cogénération (production simultanée de chaleur et d'électricité) biomasse a également été encouragée ce qui a permis l'augmentation de la production d'énergie à partir du bois. Les autres énergies renouvelables sont principalement l'énergie hydraulique, les biocarburants, l'énergie produite par les pompes à chaleur et l'énergie éolienne.

De cette répartition peuvent être tirées plusieurs conclusions. Tout d'abord, il faut noter que certaines productions ont des marges de progression limitées. C'est notamment le cas de l'énergie hydraulique dont l'implantation est soumise à de fortes contraintes géographiques. Dès lors, il apparaît qu'une augmentation significative de la production d'énergie renouvelable doit nécessairement s'appuyer sur l'utilisation de la biomasse, que ce soit par l'utilisation directe de bois énergie ou par la transformation de la biomasse en biocarburants.

I.3. La biomasse énergie

Le terme « biomasse énergie » inclut de nombreux types de biomasses et plusieurs voies de valorisation. La compréhension du contexte de cette étude nécessite donc d'explicitier ces termes et d'en décrire les différentes composantes.

I.3.1. Les différents types de biomasse

La biomasse désigne classiquement tous les matériaux d'origine organique.

Historiquement, le bois bûche est la première biomasse utilisée pour ses qualités énergétiques. Pour des raisons économiques, les utilisateurs de biomasse à l'échelle industrielle se sont rapidement tournés vers les coproduits des différentes opérations de transformation du bois. Ces sous-produits comprennent les menus bois obtenus lors de l'abattage des arbres en forêt mais également les bois d'éclaircie et les bois de qualité non adaptée à la valorisation en scierie. Viennent ensuite les coproduits de scierie (sous forme de plaquettes ou de sciures) et les produits bois en fin de vie, traités ou non (palettes, panneaux, bois de charpente...).

Pour l'achat de ces biomasses, la filière bois énergie est en concurrence avec les industries de la trituration (industrie papetière et industrie des panneaux) [3]. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles sources d'approvisionnement. C'est pourquoi les énergéticiens se tournent désormais de plus en plus vers les résidus agricoles (paille, balles, coquilles...) mais également vers les cultures dédiées à l'usage énergétique (taillis à courte ou très courte rotation).

Malgré cette diversification des matières premières, le bois reste la biomasse de référence. Les volumes mobilisables sont en effet très importants et, au vu de l'accroissement forestier, une exploitation durable semble encore compatible avec une augmentation de la consommation [4].

I.3.2. Les filières de valorisation thermochimique

La **Figure 3** présente les principales voies de valorisation thermochimique de la biomasse.

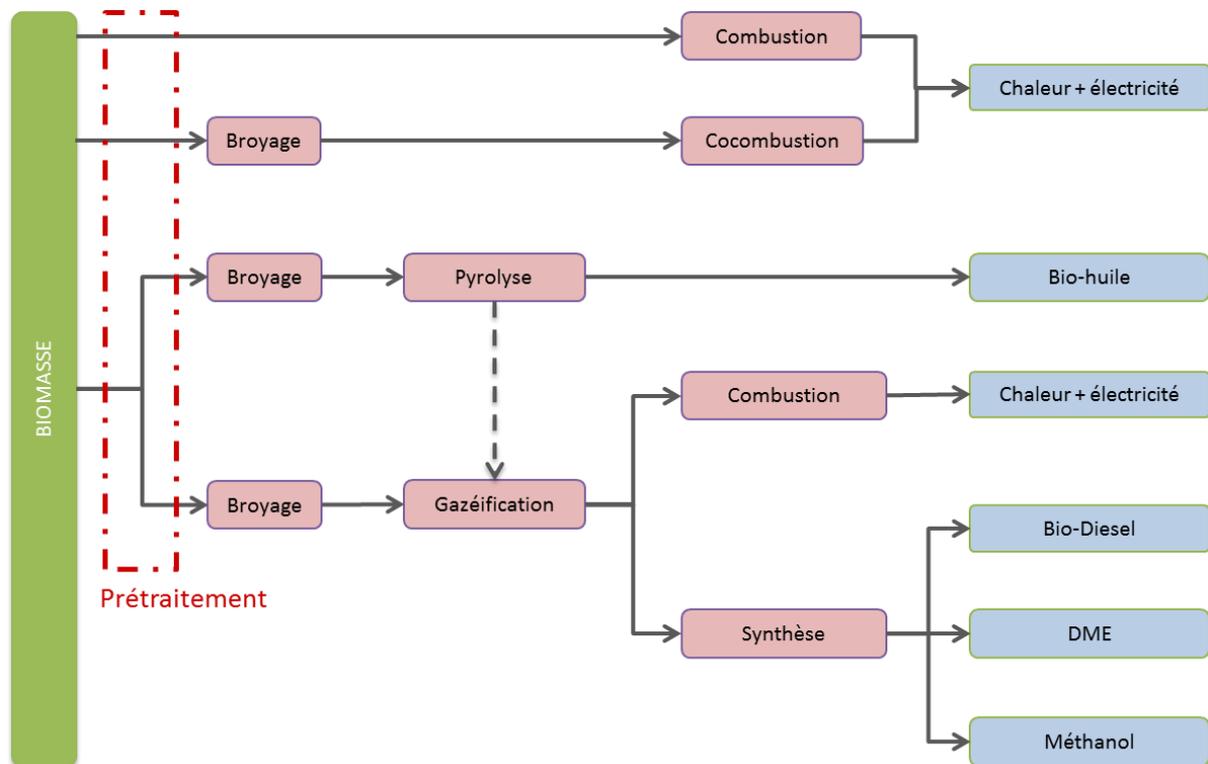


Figure 3 : Les principales filières de valorisation thermochimique de la biomasse.

Actuellement, les filières les plus représentées industriellement sont celles de la **combustion** et de la **cocombustion** (combustion simultanée de biomasse et de charbon) car ces procédés sont maîtrisés et exploités depuis plusieurs années déjà [5,6]. Ils permettent la production de chaleur et/ou d'électricité.

Les autres filières de valorisation sont principalement la pyrolyse et la gazéification [7]. La **pyrolyse** est un procédé thermique mené classiquement à des températures comprises entre 500 et 1000 °C sous atmosphère inerte. Lors de la montée en température, la biomasse subit tout d'abord une phase de séchage puis une phase de réaction thermochimique qui mène au dégagement de matières volatiles. Ces matières volatiles sont composées de gaz condensables (huiles) et incondensables et le résidu solide est un charbon. Ces trois fractions sont ensuite valorisables énergétiquement ou chimiquement. Les proportions de ces différentes phases sont principalement contrôlées par la vitesse de chauffe et la température de traitement [7]:

- Une pyrolyse dite « rapide » à 500 °C mène principalement à la production d'huile alors qu'à 1000 °C les gaz incondensables sont favorisés.
- Une pyrolyse dite « lente » favorise la production de charbon quelle que soit la température.

Enfin, la **gazéification** est également un traitement thermique à des températures supérieures à 900 °C sous atmosphère légèrement oxydante (CO_2 , H_2O , O_2 ou air sous stoechiométrique). Dans un gazéifieur, la biomasse subit donc successivement une étape de séchage puis une étape de pyrolyse. Le charbon de bois obtenu (ainsi que les gaz de pyrolyse) réagissent ensuite par des réactions de gazéification pour produire des gaz combustibles (principalement CO , H_2 , CH_4) mais également incombustibles (CO_2). Les gaz combustibles ainsi produits peuvent alors être valorisés par combustion, en chaudière ou en moteur, pour produire de la chaleur et/ou de l'électricité. Une autre voie de valorisation pour ces gaz est la production de bio-carburants (bio-diesel, DME, méthanol) en passant par une étape de synthèse chimique [8].

I.4. Nécessité d'un prétraitement

Dans le cas de la filière de combustion directe, une étape de prétraitement s'avère nécessaire lorsque la biomasse doit être transportée sur de longues distances. En effet, étant donné la faible densité énergétique apparente des plaquettes de bois (2,2 à 4 GJ/m^3) [9], la densification de cette biomasse peut permettre de limiter considérablement les coûts de transport et de manutention [10]. Le prétraitement classiquement retenu est la pelletisation qui permet d'obtenir une densité énergétique de 7,8 à 10,5 GJ/m^3 [9]. Cependant, la pelletisation nécessite de broyer la biomasse à une granulométrie de quelques millimètres maximum [11,12], ce qui représente un coût énergétique important (20 à 80 $\text{kW}_e/\text{MW}_{\text{th}}$ suivant la biomasse et la granulométrie du broyat, d'après [13]).

Les autres filières (cocombustion et gazéification notamment) nécessitent généralement l'injection de la biomasse sous forme pulvérulente. Une étape de broyage fin est donc également indispensable [14].

Les coûts induits par ces étapes de broyage justifient donc la recherche d'un prétraitement capable de fragiliser le matériau. C'est le cas de la torréfaction qui est à ce jour l'une des voies les plus prometteuses pour s'intégrer efficacement dans les chaînes de production d'énergie à partir de biomasse [15,16].

II. La torréfaction

II.1. Principe et historique

La torréfaction de la biomasse est un traitement thermique à basse température (classiquement 200-300 °C) sous atmosphère inerte. Une partie de la matière est dégradée ce qui occasionne une perte de masse et confère au bois torréfié des propriétés intermédiaires entre celles du bois brut et du charbon.

Dès les années 1930, des études se sont intéressées à ce nouveau matériau et ont évalué la possibilité de l'utiliser comme substitut au charbon dans les procédés de gazéification [17]. Ces études restent cependant limitées [18] et il faut attendre les années 1980 pour voir à nouveau la biomasse torréfiée mise en avant, cette fois en tant qu'agent réducteur dans les procédés métallurgiques [13]. Ceci a notamment abouti à la construction, par Péchiney, d'une unité de démonstration qui sera démantelée quelques années plus tard pour des raisons économiques.

Par la suite, les connaissances acquises sur la torréfaction ont permis d'envisager une utilisation du bois torréfié comme bois d'œuvre. Plusieurs procédés ont alors été développés [19], les principaux étant PLATO® (Pays-bas), RETIWOOD® (France) et THERMOWOOD® (Finlande). Tous ces procédés sont basés sur le principe de la torréfaction, les principales différences résidant dans les profils de température appliqués au bois. Les planches ainsi produites sont plus résistantes aux dégradations, plus stables dimensionnellement mais également plus fragiles [20]. Des diminutions de 50 % de la résistance à la flexion ont notamment été rapportées pour du bois résineux traité à 220 °C [21]. Elles sont donc destinées à la production d'éléments peu sollicités mécaniquement comme le mobilier d'extérieur, le bardage ou les menuiseries.

Cette fragilité, si elle est un inconvénient lors de la valorisation en bois d'œuvre, représente un véritable avantage pour la valorisation énergétique. En effet, elle permet de diminuer considérablement l'énergie nécessaire au broyage de la biomasse (70 à 90 % de réduction d'après [22]) et ainsi de limiter les coûts liés à cette étape. C'est pourquoi, ces dernières années, de nombreuses études s'appliquent à décrire les différents mécanismes intervenant dans les procédés de torréfaction et leurs effets sur les propriétés du matériau.

II.2. Les modifications chimiques

La biomasse ligno-cellulosique est constituée de trois composés majoritaires [23] : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine (CHL), auxquels viennent s'ajouter des composés extractibles présents en faibles quantités (quelques pourcents de la masse totale). C'est l'assemblage de ces constituants qui forme la paroi des cellules végétales comme présenté schématiquement **Figure 4**.

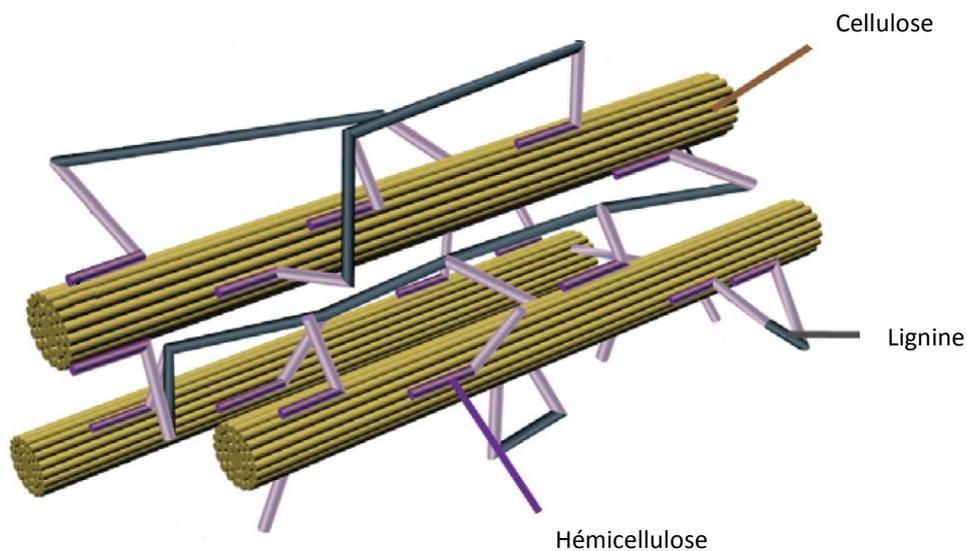


Figure 4 : Représentation schématique de la composition d'une paroi végétale (d'après [24]).

Il apparaît clairement que les fibres de cellulose, qui représentent 40 à 50 % de la masse totale du bois, sont reliées entre elles par la lignine qui est fixée aux hémicelluloses. C'est cet assemblage complexe qui confère au bois l'ensemble de ses propriétés.

L'étude du comportement thermique de chacun de ces composants est indispensable à la compréhension des phénomènes de torréfaction de la biomasse dans son ensemble.

II.2.1. Comportement des différents constituants de la biomasse

Dégradation de la cellulose

Comme mentionné précédemment, la cellulose est le constituant majoritaire de la biomasse. Une représentation de sa structure est proposée **Figure 5**.

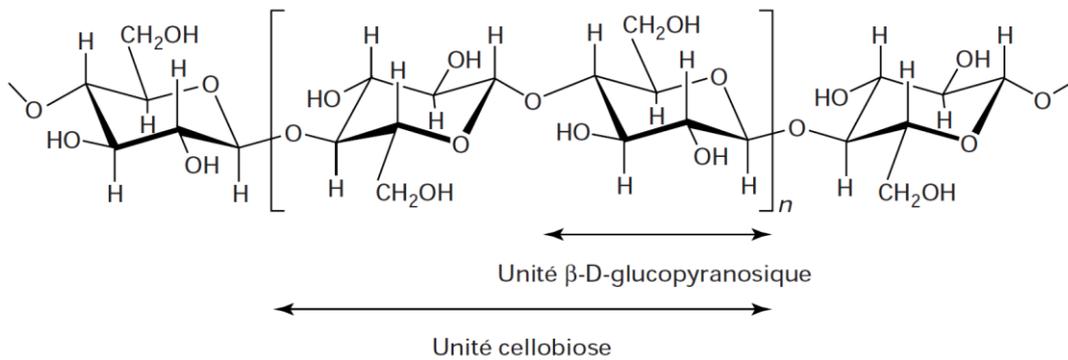


Figure 5 : Composition chimique de la cellulose (d'après [7]).

Une chaîne de cellulose est formée de 5 000 à 10 000 unités de glucose [25]. Ces chaînes sont assemblées sous forme de microfibrilles qui elles-mêmes forment des fibrilles. Il est à noter que certaines portions des microfibrilles sont désordonnées (cellulose amorphe) alors que d'autres sont ordonnées (cellulose cristalline). Il est possible de définir un indice de cristallinité (rapport cellulose cristalline / cellulose totale) qui est généralement compris entre 0,6 et 0,7 pour le bois brut [23].

La dégradation thermique de la cellulose a fait l'objet de plusieurs études [23,26–33]. L'une des méthodes les plus couramment utilisées est l'analyse thermogravimétrique (ATG) : une faible quantité de cellulose microcristalline est torréfiée à une température donnée et l'évolution de la masse est enregistrée. Il apparaît alors que la cellulose présente des pertes de masse significatives pour les températures supérieures à 250 °C [26,27]. Après analyse du solide produit et des matières volatiles dégagées, il a été montré qu'à ces températures le principal mécanisme de dégradation est la déshydroxylation [28]. La perte de groupements -OH conduirait ainsi à la formation d'une cellulose moins hydrophile et contenant des pyranoses insaturés. Les molécules produites par ces réactions sont principalement des molécules d'eau, mais également du lévoglucosane, du CO et du CO₂ aux températures les plus élevées (280-300 °C).

Une autre tendance souvent observée est l'augmentation de l'indice de cristallinité de la cellulose dès les basses températures (120-180 °C) [29]. Cette augmentation serait principalement due à la dégradation préférentielle de la cellulose amorphe, ce qui accroît la proportion de cellulose cristalline [30]. Cependant, d'autres auteurs expliquent cette évolution par un changement d'organisation moléculaire qui transformerait la cellulose amorphe en cellulose cristalline [31,32]. Il n'est donc pas impossible que ces deux

phénomènes aient lieu simultanément pour mener à une augmentation de l'indice de cristallinité. Cette augmentation a un impact direct sur les propriétés du bois torréfié car la configuration cristalline de la cellulose limite la pénétration de l'eau dans les fibres ce qui rend le matériau moins hygroscopique [23,32]. Cependant, il a été remarqué que pour les traitements aux plus hautes températures, la cellulose cristalline est dégradée à son tour ce qui peut favoriser le retour de l'eau [33].

Dégradation de la lignine

Les lignines sont des composés amorphes qui rigidifient la paroi cellulaire et permettent la cohésion entre les différentes cellules. Ce sont des polymères complexes formés à partir de trois alcools précurseurs présentés **Figure 6**.

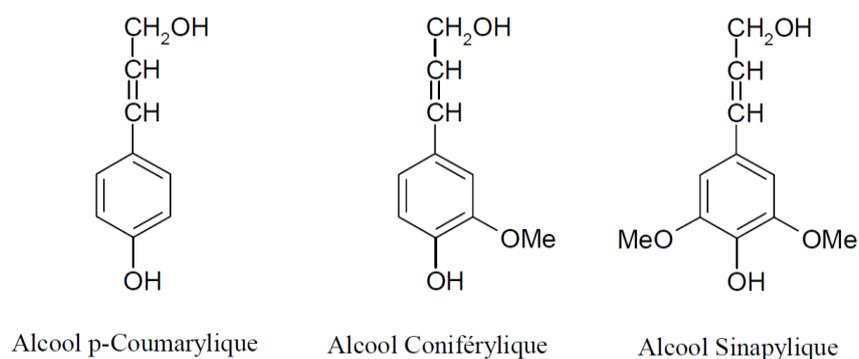


Figure 6 : Représentation schématique des phénols précurseurs des lignines (d'après [34]).

Ces alcools forment des polymères (principalement des unités hydroxyphenyl, gaiacyl et syringyl) qui eux-mêmes forment des lignines dont la composition diffère suivant la biomasse considérée.

Les études de torréfaction de la lignine ont montré que sa dégradation commence à plus basse température que celle de la cellulose (environ 150 °C) [28]. La perte de masse reste cependant limitée (inférieure à 15 %) pour les températures inférieures à 250 °C [26]. En effet, si certaines matières volatiles sont dégagées (principalement de l'eau, du CO, du CO₂ et du formaldéhyde), notamment suite à des réactions de déméthylation, les principales réactions ayant lieu dans les gammes de température de la torréfaction sont des réactions de condensation [35,36]. Celles-ci mènent à la formation de composés réticulés dérivés de la lignine. Des réactions de dépolymérisation existent ensuite aux températures supérieures à 250 °C alors que la dégradation des monomères produits n'interviendrait qu'à partir de 300 °C [31].

Dégradation des hémicelluloses

Les hémicelluloses jouent un rôle primordial dans la cohésion de la paroi cellulaire. En effet, comme présenté **Figure 4**, elles permettent la liaison entre les fibres de cellulose et la lignine. Ce sont des polysaccharides ramifiés composés de sucres à 5 carbones comme le xylane (majoritaire chez les feuillus), et de sucres à 6 carbones comme le glucose et le mannose (majoritaires chez les résineux) [23]. Les chaînes d'hémicellulose sont amorphes et contiennent de nombreux groupements hydroxyles qui en font le composé le plus hydrophile de la biomasse. Il est donc considéré comme le principal responsable de l'affinité du bois avec l'eau.

Les hémicelluloses sont les polymères les plus fortement dégradés aux températures de la torréfaction [26,27]. Les principales réactions mises en jeu lors de la torréfaction des hémicelluloses sont la déshydroxylation, la désacétylation et la dépolymérisation [37]. Dans les conditions les plus sévères de torréfaction, la quasi-totalité de l'hémicellulose est dégradée [38]. Enfin, le xylane étant plus sensible à la température que les glucomannanes, les feuillus présentent une perte de masse plus importante que les résineux à conditions de traitement identiques [39].

II.2.2. Les matières volatiles produites

Les matières volatiles produites sont constituées de gaz condensables et de gaz permanents (incondensables). Les proportions relatives de ces deux types de composés dépendent de la biomasse, de la durée et de la température de traitement [40–42]. Cependant, le rendement massique en gaz condensables (rapport entre la masse de condensables produits et la masse initiale de biomasse sèche) est toujours supérieur à celui en gaz permanents.

Les gaz condensables sont principalement composés d'eau, d'acide acétique, d'acide formique, de méthanol, d'acide lactique et de furfural. L'eau et l'acide acétique (marqueur de la dégradation des hémicelluloses) sont largement majoritaires quelles que soient les conditions de traitement [40,43]. La production de monoxyde de carbone semble quant à elle favorisée par les hautes températures.

Des espèces condensables lourdes, présentes en faibles quantités, ont également été identifiées [44]. Ce sont principalement des composés aromatiques pouvant faire l'objet d'une valorisation matière. Enfin, récemment, Nocquet *et al.* [26] ont mis en évidence

l'importance de la production de formaldéhyde qui serait la deuxième espèce condensable produite, après l'eau, comme présenté **Figure 7**.

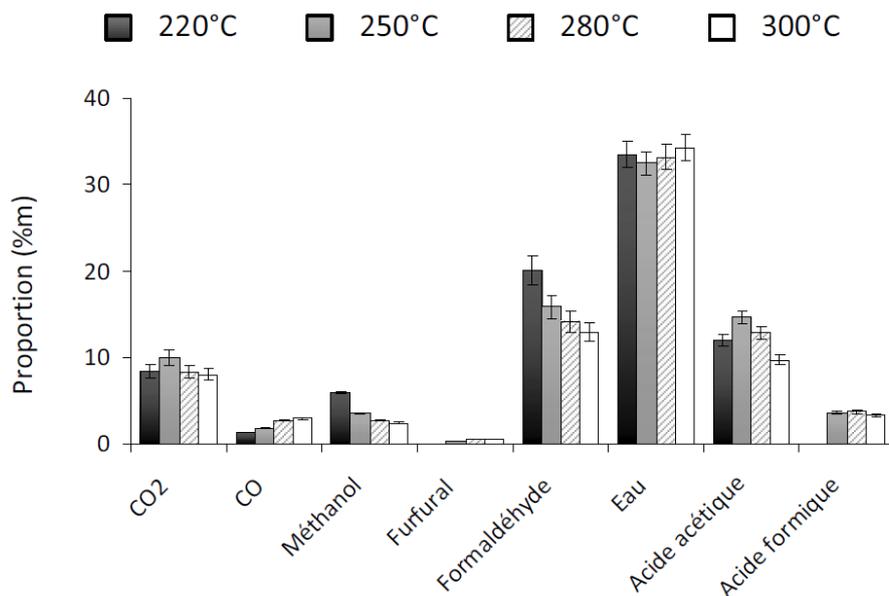


Figure 7 : Rendement en espèces volatiles après torréfaction du hêtre pendant 3h à différentes températures (d'après [18]).

Les gaz incondensables couramment observés sont le CO₂ et le CO. Le CO₂ est très largement majoritaire [40,41,43] mais le ratio CO/CO₂ augmente avec la température de torréfaction [40,45]. De faibles quantités de CH₄ sont également observées pour les plus hautes températures de traitement, notamment lors de la torréfaction de résidus agricoles [45].

II.2.3. Interactions entre les différents constituants de la biomasse

Comme présenté précédemment, le comportement individuel des principaux composants de la biomasse soumis à la torréfaction a été largement étudié. Cependant, leur évolution commune au sein du matériau reste peu connue. En effet, de nombreuses incertitudes persistent quant à l'effet synergétique de la dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, mais également quant au rôle des cendres présentes dans la biomasse brute.

Malgré le manque de données sur ces phénomènes, certaines hypothèses ont été avancées :

- L'acide acétique libéré lors de la dégradation des hémicelluloses agirait comme catalyseur de la dépolymérisation de la cellulose [30,35] voire des lignines [31].
- Les composés radicalaires formés par la dégradation des hémicelluloses pourraient réagir avec les composés phénoliques des lignines [36].

- Les métaux alcalins (principalement le potassium) présents dans les cendres agiraient comme catalyseurs de la torréfaction [46–48].

Ces hypothèses amènent donc à penser que le comportement de la biomasse ne peut être assimilé à la somme des comportements de ses constituants. Ceci a été notamment rapporté par Nocquet *et al.* [26]. Ils ont en effet comparé l'évolution du rendement massique du hêtre lors de la torréfaction à l'évolution prédite par additivité du comportement de ses différents constituants : pour les températures supérieures à 250 °C, la loi d'additivité ne fonctionne pas. De plus, l'observation de la perte de masse de mélanges des différents composants purs a permis de mettre en évidence que les principales interactions concernent les mélanges cellulose-lignine et cellulose-hémicellulose.

Il paraît donc difficile de prédire le comportement thermique d'une biomasse en se basant uniquement sur sa composition en cellulose-hémicellulose-lignine. C'est pourquoi de nombreuses études se sont attachées à décrire la décomposition de la biomasse par des modèles cinétiques.

II.3. Les modèles cinétiques

Depuis des décennies, de nombreux modèles cinétiques ont été développés pour décrire la décomposition de la biomasse au cours de la pyrolyse [49]. La torréfaction étant souvent considérée comme une pyrolyse à basse température, les modèles de pyrolyse ont récemment été adaptés au cas de la torréfaction. Leur principal objectif est de représenter les courbes de perte de masse dont un exemple est donné **Figure 8**.

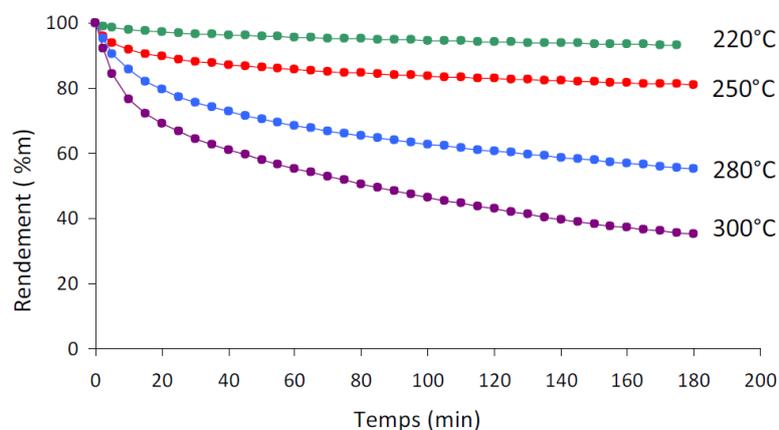


Figure 8 : Evolution du rendement massique lors de la torréfaction de hêtre à différentes températures (d'après [18]).

Les difficultés rencontrées lors de l'établissement de ces modèles sont dues à la nécessité de trouver un schéma et des paramètres cinétiques permettant de représenter précisément l'évolution de la perte de masse (ou du rendement) au cours du temps quelle que soit la température de traitement.

Les modèles présentés dans cette partie seront répartis en deux catégories :

- Les modèles « complexes », qui prennent en compte un grand nombre de réactions,
- Les modèles « globaux », qui ne considèrent que quelques réactions.

II.3.1. Les modèles « complexes »

Les plus couramment utilisés sont le modèle à énergie d'activation distribuée (DAEM pour « Distributed Activation Energy Model ») et le modèle initialement développé par Ranzi *et al.* [50].

Modèle DAEM

Dans ce modèle, la décomposition de la biomasse est considérée comme résultant d'un grand nombre de réactions irréversibles du premier ordre. Les constantes de vitesse de ces réactions suivent la loi d'Arrhenius présentée **Équation 1**.

$$k_i(T) = A_0 \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{R_{GP}T}\right) \quad \text{Équation 1}$$

Avec k_i la constante de vitesse de la réaction i (s^{-1}), T la température absolue (K), A_0 le facteur pré-exponentiel (s^{-1}), $E_{a,i}$ l'énergie d'activation de la réaction i ($J.mol^{-1}$) et R_{GP} la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Toutes ces constantes ont le même facteur pré-exponentiel A_0 et leurs énergies d'activation respectives $E_{a,i}$ sont distribuées suivant une loi Gaussienne [49].

Ce modèle a récemment été appliqué au cas de la torréfaction [28]. Il a permis de représenter correctement la dégradation des composés CHL pour des températures allant de 240 à 290 °C. Le bois est alors assimilé à la somme de ses composants CHL, et les teneurs en ces trois composants ont été utilisées comme variables d'ajustement pour faire coïncider les résultats du modèle aux résultats expérimentaux obtenus en ATG.

Tapasvi *et al.* [51] ont également utilisé le modèle des énergies d'activation distribuées en considérant la décomposition de 3 pseudo-composants suivant des réactions d'ordre n . Ceci

a permis de représenter avec succès la perte de masse d'un résineux et d'un feuillu soumis à 9 profils de température différents.

Modèle proposé par Ranzi *et al.*

Ce modèle est l'un des seuls qui permettent de prédire simultanément la perte de masse du solide et la composition des matières volatiles produites lors de la pyrolyse. Dans le modèle original [50], ainsi que dans le modèle adapté par Gauthier *et al.* [53], plusieurs centaines de réactions secondaires en phase gaz sont prises en compte. Dans le modèle adapté par Blondeau et Jeanmart [54], seules les réactions secondaires intraparticulaires sont prises en compte.

Tableau 1 : Réactions prises en compte dans le modèle d'Ance-Couce *et al.* (d'après [52]).

		Reaction	A [s ⁻¹]	E [kJ/mol]
1	CELL	→ (1-x ₁) * (0.95 HAA + 0.25 GLYOX + 0.2 CH ₃ CHO + 0.25 HMFU + 0.2 C ₃ H ₆ O + 0.16 CO ₂ + 0.23 CO + 0.9 H ₂ O + 0.1 CH ₄ + 0.61 Char) + x ₁ * (5.5 Char + 4 H ₂ O + 0.5 CO ₂ + H ₂)	8 × 10 ¹³	192.5
5	HCE	→ 4/10 AA + 0.4 * [(1-x ₅) * (0.75 G{H ₂ } + 0.8 CO ₂ + 1.4 CO + 0.5 CH ₂ O + 0.25 CH ₃ OH + 0.125 ETOH + 0.125 H ₂ O + 0.625 CH ₄ + 0.25 C ₂ H ₄ + 0.675 Char) + x ₅ * (4.5 Char + 3 H ₂ O + 0.5 CO ₂ + H ₂)] + 0.6 HCEA2	1 × 10 ¹⁰	129.7
8	HCEA2	→ (1-x ₈) * (0.2 CO ₂ + 0.5 CH ₄ + 0.25 C ₂ H ₄ + 0.8 G{CO ₂ } + 0.8 G{COH ₂ } + 0.7 CH ₂ O + 0.25 CH ₃ OH + 0.125 ETOH + 0.125 H ₂ O + Char) + x ₈ * (4.5 Char + 3 H ₂ O + 0.5 CO ₂ + H ₂)	1 × 10 ¹⁰	138.1
9	LIG-C	→ 0.35 LIG-CC + 0.1 pCOUMARYL + 0.08 PHENOL + 0.41 C ₂ H ₄ + H ₂ O + 0.495 CH ₄ + 0.32 CO + G{COH ₂ } + 5.735 Char	4 × 10 ¹⁵	202.9
10	LIG-H	→ LIG-OH + C ₃ H ₆ O	2 × 10 ¹³	156.9
11	LIG-O	→ LIG-OH + CO ₂	1 × 10 ⁹	106.7
12	LIG-CC	→ (1-x ₁₂) * (0.3 pCOUMARYL + 0.2 PHENOL + 0.35 C ₃ H ₄ O ₂ + 0.7 H ₂ O + 0.65 CH ₄ + 0.6 C ₂ H ₄ + G{COH ₂ } + 0.8 G{CO} + 6.4 Char) + x ₁₂ * (14.5 Char + 3 H ₂ O + 0.5 CO ₂ + 4 H ₂)	5 × 10 ⁶	131.8
13	LIG-OH	→ H ₂ O + CH ₃ OH + 0.45 CH ₄ + 0.2C ₂ H ₄ + 1.4 G{CO} + 0.6 G{COH ₂ } + 0.1 G{H ₂ } + 4.15 Char + [(1-x ₁₃) * (y ₁₃ * FE2MACR + (1 - y ₁₃) * (H ₂ O + 0.5 CO + 0.2 CH ₂ O + 0.4 CH ₃ OH + 0.2 CH ₃ CHO + 0.2 C ₃ H ₆ O + 0.6 CH ₄ + 0.65 C ₂ H ₄ + G{CO} + 0.5 G{COH ₂ } + 5.5 Char)) + x ₁₃ * (10.5 Char + 3 H ₂ O + 0.5 CO ₂ + 3 H ₂)] y ₁₃ = - 3.680E-11 * T ⁵ + 8.262E-08 * T ⁴ - 6.891E-05 * T ³ + 2.613E-02 * T ² - 4.591 * T + 4.041E+02; T in [°C]	3 × 10 ⁸	125.5

Anca-Couce *et al.* [52] ont récemment appliqué ce modèle à la torréfaction en négligeant les réactions en phase gaz qui sont très limitées à basse température. Ils ont également montré que certaines modifications de ce modèle étaient nécessaires afin de prédire correctement les matières volatiles produites. Leur schéma final est constitué de 13 réactions dont les constantes de vitesse suivent la loi d'Arrhenius. Ces réactions sont présentées dans le

Tableau 1.

L'utilisation de ce modèle nécessite de déterminer la composition de la biomasse en termes de cellulose (CELL), hémicellulose (HCE) et lignines (LIG-C, LIG-H et LIG-O). Ces trois lignines sont dénommées suivant leurs teneurs élémentaires en C, H et O [55].

Les résultats numériques sont comparés à des résultats expérimentaux de torréfaction de hêtre à 250 et 285 °C. Le rendement massique est surestimé de 3 et 6 % pour ces deux températures mais une réelle amélioration est observée sur la prédiction de la production des principales matières volatiles par rapport au modèle original.

II.3.2. Les modèles « globaux »

Modèles les plus courants

Les deux modèles présentés précédemment sont complexes à mettre en œuvre. C'est pourquoi la plupart des modèles développés considèrent un nombre limité de réactions simples, généralement du premier ordre. Les plus utilisés sont présentés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Les modèles cinétiques globaux les plus utilisés (d'après [56,57]).

(1)	Modèle à une étape	$A \xrightarrow{K_B} B + V$
(2)	Modèle à une étape de deux réactions parallèles	$A \begin{cases} \xrightarrow{K_1} V \\ \xrightarrow{K_2} B \end{cases}$
(3)	Modèle à trois réactions parallèles	$A \begin{cases} \xrightarrow{K_1} V_{\text{condensables}} \\ \xrightarrow{K_2} V_{\text{incondensables}} \\ \xrightarrow{K_3} B \end{cases}$
(4)	Modèle à deux étapes de deux réactions parallèles	$A \begin{cases} \xrightarrow{K_{V1}} V_1 \\ \xrightarrow{K_B} B \end{cases} \quad B \begin{cases} \xrightarrow{K_{V2}} V_2 \\ \xrightarrow{K_C} C \end{cases}$
(5)	Modèle à trois étapes de deux réactions parallèles	$A \begin{cases} \xrightarrow{K_{V1}} V_1 \\ \xrightarrow{K_B} B \end{cases} \quad B \begin{cases} \xrightarrow{K_{V2}} V_2 \\ \xrightarrow{K_C} C \end{cases} \quad C \begin{cases} \xrightarrow{K_{V3}} V_3 \\ \xrightarrow{K_C} D \end{cases}$

Pour tous ces modèles, *A* représente la biomasse brute, *B*, *C* et *D* représentent des solides torréfiés et *V* représente les matières volatiles. Les constantes cinétiques *K* suivent la loi d'Arrhénius.

Le modèle (1) a permis de représenter correctement la perte de masse du hêtre et de l'épicéa lors de la torréfaction [58]. Cependant, de par sa construction, ce modèle prédit toujours la même répartition entre le char et les matières volatiles. Il n'est donc pas en mesure de prévoir l'évolution du rendement en solide lorsque la température de torréfaction varie, ce qui rend son utilisation limitée.

Le modèle (3), également appelé modèle de Shafizadeh et Chin, présente comme principal avantage de prédire l'évolution de la répartition des produits dans les trois phases (solide, liquide et gaz). Il a notamment été utilisé lors de la modélisation de la torréfaction d'une particule de bois [59]. Ce modèle à l'échelle de la particule a par la suite été intégré dans un modèle de pilote continu de torréfaction [60].

Le modèle (2) a été confronté aux modèles (4) et (5) dans une étude récente de la dégradation des composés CHL séparés, d'une essence de résineux et d'une essence de feuillu [61]. Il en a été conclu que le modèle (2) à une étape ne permet pas de prédire correctement la perte de masse du solide. Ceci est probablement dû au fait qu'en ne considérant qu'une seule étape, le ralentissement des réactions au cours du temps, observé expérimentalement, ne peut être représenté. Le modèle (4) à deux étapes décrit correctement les courbes de perte de masse lors de la torréfaction alors que le modèle (5) n'apporte qu'une faible amélioration en comparaison de la complexité qu'engendre la prise en compte d'une étape supplémentaire.

Ces observations sont cohérentes avec les autres études publiées sur les cinétiques de torréfaction. En effet, le modèle (4), également appelé modèle de Di Blasi et Lanzetta [62], est le modèle le plus couramment utilisé [39,43,58,63–66]. Il a initialement été développé pour décrire la dégradation du xylane lors d'une pyrolyse isotherme, ce qui peut expliquer sa bonne adaptation au domaine de la torréfaction. Il présente également l'avantage d'être simple à mettre en œuvre.

Cependant, il faut noter que ce modèle reste difficile à interpréter physiquement. Il a notamment été remarqué que le fait de représenter la production du bois torréfié et la production des matières volatiles par des réactions séparées est erroné [58].

Modèles originaux

Tous ces modèles présentant des avantages et des inconvénients, certains auteurs ont proposé des améliorations à ces schémas classiques.

Repellin *et al.* [58] modélisent séparément la torréfaction des composés CHL suivant le schéma présenté **Figure 9**.

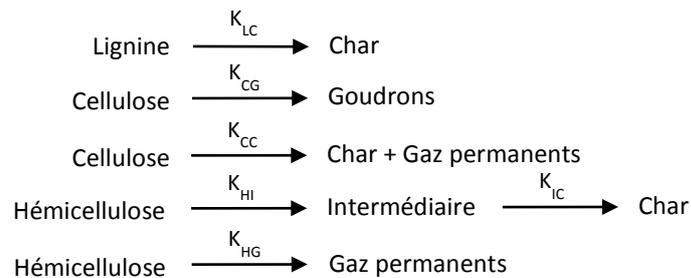


Figure 9 : Modèle cinétique de torréfaction proposé par Repellin *et al.* [58].

Ce modèle a été obtenu en simplifiant un modèle initialement développé par Rousset *et al.* [67]. Il apparaît clairement que ce modèle est basé sur une superposition des modèles simples présentés dans le **Tableau 2**. Bien qu'il repose sur des hypothèses fortes comme l'absence d'interactions entre les différents composés CHL, l'étude conclut à une bonne adéquation entre les résultats numériques et les valeurs expérimentales.

Deux études, basées sur le modèle de Di Blasi et Lanzetta, proposent de modéliser l'évolution de la composition des matières volatiles au cours du temps :

- Bates *et al.* [43] donnent des compositions différentes aux matières volatiles V_1 et V_2 produites lors des deux étapes du modèle.
- Nocquet *et al.* [68] considèrent que ces deux types de matières volatiles ont la même composition et la dégradation des différents composés CHL de la biomasse est modélisée séparément. L'originalité du modèle réside alors dans la prise en compte d'un quatrième composé, représentant les groupements acétyles de la biomasse, qui permet de modéliser la production d'acide acétique. La prise en compte des interactions entre les différents composés nécessite de déterminer un coefficient empirique dépendant de la température de torréfaction. Le modèle est donc difficile à extrapoler à d'autres biomasses et à d'autres conditions opératoires.

Enfin, Basu *et al.* proposent un modèle original [69]. La biomasse est tout d'abord dégradée par deux réactions parallèles, l'une menant à la production de char primaire et l'autre à la

production de matières volatiles. Une partie de ces matières volatiles, riches en hydrocarbures lourds, se redéposent alors à la surface du char primaire. Cette redéposition est prise en compte par l'intermédiaire d'un coefficient δ qui dépend principalement de la taille des particules : plus la taille des particules est importante, plus les transferts de matière sont limitants et plus les matières volatiles se recondensent. Ces matières redéposées réagissent alors par crackage (pour former de nouvelles matières volatiles légères) et par re-polymérisation (pour former un char secondaire). Ce modèle prend donc en compte d'autres phénomènes comme la recondensation et les transferts de masse, ce qui n'est pas le cas dans les modèles précédents qui sont des modèles de cinétique intrinsèque.

II.4. Les chaleurs de réaction

Lors de l'étude d'un procédé de torréfaction, la réalisation du bilan énergétique nécessite de s'intéresser aux chaleurs de réaction. L'évaluation de ces chaleurs est indispensable afin de maîtriser la consommation énergétique du procédé, mais également, dans le cas de réactions exothermiques, afin de limiter le dégagement de chaleur pouvant mener à un emballement thermique [70]. Cependant, ces chaleurs sont extrêmement difficiles à quantifier. C'est pourquoi, là encore, de nombreux travaux sont basés sur les résultats obtenus dans le domaine de la pyrolyse.

II.4.1. Chaleurs de réaction en pyrolyse

Rath *et al.* [71] réalisent une étude de la pyrolyse de hêtre et d'épicéa en DSC (Differential Scanning Calorimetry). Des creusets sans couvercles et avec couvercles percés sont utilisés. La température est amenée à 500 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Sans couvercle, la dégradation est endothermique pour les températures inférieures à 400 °C. Les réactions secondaires (entre 400 et 500 °C) sont ensuite exothermiques. Avec couvercle, des réactions exothermiques sont observées entre 250 et 330 °C : la présence du couvercle limitant l'évacuation des matières volatiles, le contact de celles-ci avec le char primaire mènerait à la formation de char secondaire à basse température. C'est cette formation qui serait exothermique.

Cette hypothèse est également confirmée par un rendement en solide plus important en présence d'un couvercle (formation du char secondaire). Une relation linéaire est ainsi

observée entre la chaleur de réaction et le rendement massique de la pyrolyse : plus le rendement est élevé, plus la réaction est exothermique.

Enfin, en l'absence de couvercle, une augmentation du débit de balayage mène à un rendement plus faible. Ceci s'explique par l'évacuation des matières volatiles qui auraient pu réagir avec le char primaire.

En conclusion de cette étude, une estimation des chaleurs de réaction lors de la pyrolyse primaire est proposée. Cette étape serait en fait le résultat de deux réactions compétitives :

- Une **exothermique** menant à la formation de char. La chaleur de réaction correspondante est évaluée à $-3525 \text{ kJ/kg}_{\text{char}}$ pour le hêtre et à $-3827 \text{ kJ/kg}_{\text{char}}$ pour l'épicéa.
- Une **endothermique** menant à la formation de matières volatiles (MV). La chaleur de réaction correspondante est évaluée à $936 \text{ kJ/kg}_{\text{MV}}$ pour le hêtre et à $1277 \text{ kJ/kg}_{\text{MV}}$ pour l'épicéa.

Une étude similaire a été menée par Gomez *et al.* [72] et les mêmes tendances sont observées (avec du hêtre et des chardons d'Espagne). Les chaleurs de réaction lors de la pyrolyse ont également été mesurées pour les biomasses après des prétraitements (élimination des extractibles et/ou lavage pour évacuer les matières minérales). Il a alors été montré que ces traitements diminuent le caractère exothermique des réactions de pyrolyse. Les composés extractibles et minéraux auraient donc un effet catalytique sur les réactions secondaires de pyrolyse.

Si ces études apportent des informations quant à l'origine des réactions exothermiques, elles restent cependant difficiles à extrapoler au cas de la torréfaction qui est généralement réalisée lors d'un palier à une température inférieure ou égale à 300 °C .

II.4.2. Chaleurs de réaction en torréfaction

Dans le domaine de la torréfaction, les exothermicités ont principalement été observées lors du traitement de bois massifs [73,74]. Ces phénomènes apparaissent au cœur des planches de bois, ce qui semble en accord avec les mécanismes identifiés dans le domaine de la pyrolyse. En effet, plus la torréfaction a lieu proche du cœur de la pièce de bois, plus les transferts de matière sont limités. Ceci favorise donc le contact entre les matières volatiles

et le char ce qui mène à l'apparition de réactions secondaires exothermiques. Ces réactions seraient également favorisées par une température et/ou un temps de traitement élevés.

Ainsi, l'existence de ces réactions exothermiques aux températures de torréfaction ne fait plus de doute. La difficulté réside donc désormais dans la quantification des chaleurs dégagées et dans l'identification des facteurs influençant l'apparition des exothermicités.

Les méthodes utilisées pour déterminer ces chaleurs de réactions ΔH_r peuvent être classées en trois catégories :

- Le **bilan masse et énergie** : cette méthode est basée sur un bilan massique expérimental. Le principe est présenté **Figure 10** :

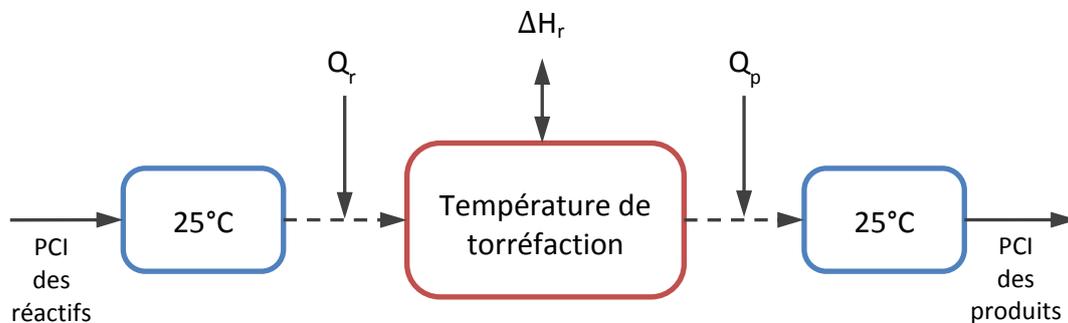


Figure 10 : Principe de la détermination de H_r par bilan masse-énergie (d'après [75]).

De la connaissance des réactifs et des produits peuvent être déduits les pouvoirs calorifiques des espèces entrant et sortant du procédé. Les principales difficultés de cette méthode sont de quantifier précisément les matière volatiles produites [75] et d'estimer les chaleurs sensibles des réactifs et des produits (Q_r et Q_p).

- La **confrontation modèle / expériences** : l'ensemble des phénomènes intervenant lors de la torréfaction d'une particule sont modélisés. La chaleur de réaction est alors déterminée par méthode inverse pour représenter au mieux l'évolution de la température pendant l'expérience. L'inconvénient de cette méthode est la multiplication des erreurs induites par les nombreuses hypothèses nécessaires à l'établissement d'un modèle.
- Le **bilan énergétique expérimental** : la torréfaction est réalisée dans un réacteur dont la consommation énergétique est mesurée. Les principales sources d'erreurs proviennent de l'estimation des pertes thermiques du réacteur et du calcul des

chaleurs sensibles des réactifs et des produits. Dans le cas de l'utilisation de biomasse humide, la prise en compte de l'énergie de séchage peut être une cause supplémentaire d'incertitude.

Les principales valeurs de chaleurs de réaction disponibles dans la littérature sont présentées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Synthèse des chaleurs de torréfaction disponibles dans la littérature.

Source	Méthode	Biomasse	Température (°C)	Chaleur de réaction (kJ/kg _{biomasse})
Prins [76]	Bilan masse et énergie	Saule	250	87 ± 449
			300	124 ± 400
Van der Stelt [75]	Bilan masse et énergie	Hêtre	230 à 280	1500 à -1200
	Confrontation modèle/expériences	Hêtre - Saule	200 à 300	De 0 à -250
Ohliger <i>et al.</i> [77]	Bilan énergétique expérimental	Hêtre	270 à 300	De -199 à 148
Bates <i>et al.</i> [78]	Bilan masse et énergie	Saule	200 à 300	-280 à -40 ⁽¹⁾
Granados <i>et al.</i> [79]	Bilan masse et énergie	Balle de riz	250	-2043 ± 3321
		Sciure		-392 ± 1260
	Balle de riz	-1387 ± 2250		
	Bilan masse et exergie	Sciure		-165 ± 531
Chen <i>et al.</i> [80]	Bilan énergétique expérimental	Palmier	200 à 300	-3500 à 700
		Eucalyptus		2300 à 400

⁽¹⁾ Enthalpie de réaction calculée pour la première étape du modèle de Di Blasi et Lanzetta

Les valeurs présentent une forte disparité et couvrent les domaines endothermique et exothermique. Cependant, la majorité des études concluent à des réactions plus exothermiques (ou moins endothermiques) lorsque la température de traitement augmente. De plus, pour un même protocole de mesure, les résultats obtenus avec diverses biomasses sont très différents ce qui prouve la forte influence de la composition [79,80].

Parmi les facteurs ayant une influence sur la chaleur dégagée lors de la torréfaction figure la vitesse du gaz de balayage. C'est notamment ce qu'ont montré Perré *et al.* [70]. En effet, après étude du comportement d'un rack de planches soumis à un flux d'air chaud, il a été observé que l'apparition des réactions exothermiques peut être limitée en améliorant les

échanges convectifs entre le matériau et le flux d'air (en augmentant le débit d'air ou en augmentant l'espace entre les planches).

L'influence de la taille des plaquettes de bois a été analysée par Saleh *et al.* [47]. L'étude a été menée sur un réacteur de torréfaction et de broyage simultanés. Pour la température de traitement la plus élevée (320 °C), lorsque la taille des particules brutes augmente, la taille des particules qui composent le broyat torréfié diminue. Ceci traduirait une torréfaction plus intense due à l'apparition de réactions exothermiques.

Enfin, d'après Ohliger *et al.* [77] qui réalisent une étude en réacteur continu, un temps de séjour important des particules dans le réacteur augmente leur durée de contact avec les matières volatiles ce qui favorise les réactions exothermiques. De plus, les chaleurs de réaction mesurées pour des biomasses sèches sont plus exothermiques que celles obtenues avec des biomasses humides. Deux raisons sont avancées pour expliquer ce phénomène :

- A temps de séjour égal, les particules sèches restent plus longtemps à la température de torréfaction,
- Lorsque la biomasse est humide, l'eau évaporée augmente le débit de balayage ce qui accélère l'évacuation des matières volatiles.

II.5. Les paramètres influençant la torréfaction

La majorité des paramètres opératoires ayant une influence sur le rendement de la torréfaction ont déjà été évoqués. Les principaux sont :

- La température : son influence sur les constituants de la biomasse et sur les matières volatiles produites a été traitée §II.2.1 et §II.2.2.
- La durée de traitement : l'influence de ce paramètre est mise en évidence par l'évolution des rendements massiques présentés **Figure 8**.
- La taille des particules qui peut favoriser l'apparition de nouvelles réactions gaz-solide.

Le dernier paramètre dont l'influence n'a pas été discutée est l'atmosphère de traitement. En effet, si la torréfaction est généralement menée sous un flux d'azote à pression atmosphérique, d'autres conditions ont été testées.

L'effet de la présence d'O₂ a notamment été étudié par Rousset *et al.* [81] lors de la torréfaction d'eucalyptus à 240 et 280 °C pendant 60 min. Les teneurs du gaz en O₂ testées étaient 2, 6, 10 et 21 %. A 240 °C, aucune influence significative de la teneur en O₂ n'est détectée sur la perte de masse. A 280 °C, le rendement massique du procédé diminue légèrement lorsque la teneur en O₂ augmente. Ces résultats montrent donc qu'aux températures de la torréfaction, la teneur en oxygène n'a que peu d'effet sur le rendement du procédé. Cependant, les auteurs suggèrent de travailler sous atmosphère inerte afin d'éviter la combustion des matières volatiles produites. Ces résultats ont été confirmés par Wang *et al.* [82]. Par contre, une étude de Chen *et al.* [83] menée sous N₂ et sous air montre que l'utilisation d'air diminue significativement le rendement en solide quelle que soit la température testée (250, 300 et 350 °C). Ceci est expliqué par une oxydation en surface des particules qui est notamment gouvernée par la vitesse du flux d'air. Enfin, il a récemment été montré [84] que sous balayage de CO₂ la perte de masse lors de la torréfaction est plus importante que sous N₂. L'écart de perte de masse est d'autant plus important que la température de traitement est élevée.

Les effets de la présence d'O₂ ou de CO₂ dans le gaz de balayage ont donc été étudiés séparément mais aucun consensus ne semble se dégager quant à l'influence de ces gaz sur le rendement massique de la torréfaction. Leur effet conjugué reste également à étudier afin d'évaluer l'efficacité d'une torréfaction dont le chauffage serait assuré par la mise en contact avec des gaz de combustion.

L'impact de la pression dans la gamme 0,1 à 4 MPa a été étudié par Wannapeera et Worasuwanarak [41]. A une température donnée, une augmentation de la pression mène à une légère hausse du rendement en solide et augmente fortement la teneur en carbone de ce solide. La biomasse torréfiée sous pression a donc un pouvoir calorifique supérieur à celui de la biomasse torréfiée à pression atmosphérique.