



HAL
open science

Auto-échauffement d'un lit ventilé de matériaux carbonés : cas du bois torréfié

Amina Bouzarour

► **To cite this version:**

Amina Bouzarour. Auto-échauffement d'un lit ventilé de matériaux carbonés : cas du bois torréfié. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2019. Français. NNT : 2019EMAC0012 . tel-02903159

HAL Id: tel-02903159

<https://theses.hal.science/tel-02903159>

Submitted on 20 Jul 2020

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Présentée et soutenue par :
Amina BOUZAROUR

le 11 décembre 2019

Titre :
Auto-échauffement d'un lit ventilé de matériaux carbonés :
cas du bois torréfié

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED MEGEP : Énergétique et transferts

Unités de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi
LGPM CentraleSupélec, FR CNRS 3417, Pomacle

Directeurs de Thèse :

Sylvain SALVADOR, Professeur, IMT Mines Albi
Victor POZZOBON, Ingénieur de Recherche, CentraleSupélec Pomacle

Jury :

Xuân-Mi MEYER, Professeur, INP-ENSIACET Toulouse, Présidente
Jean-Michel COMMANDRÉ, Directeur de Recherche, CIRAD Montpellier, Examineur
Capucine DUPONT, Ingénieur de Recherche, IHE Delft Pays-Bas, Rapporteur
Frédéric MARIAS, Professeur, LATEP-ENSGTI Pau, Rapporteur
Patrick PERRÉ, Professeur, CentraleSupélec Pomacle, Invité

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse Sylvain Salvador, Professeur des universités à l'IMT Mines Albi et Victor Pozzobon, Ingénieur de recherche à la Chaire de Biotechnologie de l'école CentraleSupélec, qui m'ont introduite dans le monde de la recherche scientifique, pour leur précieuse aide, leurs orientations perspicaces et leur solide appui scientifique. Je les remercie également pour leur gentillesse, leur disponibilité et pour le soutien qu'il m'ont apporté.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Patrick Perré, Professeur des universités à l'École CentraleSupélec, qui a co-encadré ce travail, pour ses conseils avisés et sa sympathie.

J'aimerais adresser toute ma reconnaissance à Madame Xuan Meyer, Professeur à l'INP de Toulouse, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et d'avoir examiné le présent manuscrit. Mes remerciements vont également à Madame Capucine Dupont, Ingénieure de recherche à l'IHE Delft et Monsieur Frédéric Marias, Professeur à l'Université de Pau, d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur Jean-Michel Commandré qui a accepté d'examiner ce manuscrit. Merci à tous les membres du jury pour leurs commentaires enrichissants, leurs suggestions pertinentes et leur bienveillance.

Je remercie également Pin Lu, Ingénieur de recherche à la Chaire de Biotechnologie de l'école CentraleSupélec, de s'être rendu disponible pour me former et m'aider dans la manipulation de la thermobalance. Je tiens à remercier Jérôme Lemonon, Ingénieur d'étude à l'IMT Mines Albi de m'avoir accordé un temps précieux en m'accompagnant durant mes expérimentations au laboratoire RAPSODEE. Je remercie chaleureusement Céline Boachon, technicienne de laboratoire à l'IMT Mines Albi, pour son efficacité et sa rigueur dans la réalisation d'une partie des expérimentations clés de cette thèse. Je remercie également mon parrain de thèse, Monsieur Jacob Marc, qui m'a agréablement accompagnée et motivée durant ce parcours.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres de la Chaire de Biotechnologie pour leur amabilité, leurs encouragements et leur bonne humeur. Je remercie plus particulièrement Wendie, Huan, Nouri, Rayen, Wuyang, Julia, Na, Jing et Sayali, avec qui j'ai partagé de mémorables moments réconfortants, drôles et rassurants.

Enfin, je remercie sincèrement mes chers parents pour leur dévouement et leurs vifs encouragements. Merci à ma grand-mère, mes sœurs et mon frère pour leurs appui et attentions et merci à mon mari, pour l'immense soutien qu'il m'a prodigué, son incroyable patience et son affection.

Nomenclature

Caractères latins

A	facteur préexponentiel, variable
b	constante d'Elovich, mg/g
Bi	nombre de Biot, -
c_p	pouvoir calorifique, J/kg/K
C_i	quantité de sites actifs, variable
D	coefficient de diffusion de l'oxygène, m ² /s
d_p	diamètre de la particule, m
E	énergie d'activation, J/mol
f_a	fraction des sites actifs dédiés à l'oxydation directe, -
k_i	constante de réaction, variable
K	perméabilité, m ²
L_c	longueur caractéristique, m
M	masse molaire, kg/mol
N	nombre de sites actifs disponible de chimisorption, -
N'	nombre total de sites actifs disponibles restants, -
Nu	nombre de Nusselt, -
P	pression, Pa
Pe	nombre de Peclet, -
Pr	nombre de Prandtl, -
Q	débit de gaz, NL/min
q	quantité d'oxygène adsorbée par unité de masse, mg/mg
R	constante des gaz parfait, J/mol/K
\dot{r}	la vitesse de réaction, kg/m ³ /s
Re	nombre de Reynolds, -
R_{O_2}	taux de consommation total d'oxygène, variables
s	ratio des sites actifs libres, -
S	surface, m ²
S'	constante de Sutherland, K
T	température, K
u_i, v_i, w_i, m	coefficients stœchiométrique, -
v	vitesse, m/s
V	volume, m ³
X	quantité des complexes formés par unité de masse, mg/g
y_{O_2}	fraction d'oxygène, -

Caractères grecs

ΔH	chaleur de réaction, J/kg
ϵ	porosité du lit, -
ϵ_{rad}	émissivité, -
Π	terme source, W/m ³
ρ	masse volumique, kg/m ³
σ	constante de Stefan-Boltzmann, W/m ² /K ⁴
μ	viscosité dynamique, Pa.s
λ	conductivité thermique, W/m/K
Ψ	sphéricité, -

Indices

<i>a</i>	alumine
<i>amb</i>	ambient
<i>d</i>	décomposition des complexes
<i>disp</i>	dispersion
<i>eff</i>	effectif
<i>g</i>	gaz
<i>oc</i>	occupé
<i>ox</i>	oxydation
<i>p</i>	pore
<i>pc</i>	point de croisement
<i>s</i>	solide
<i>S0</i>	sites actifs (t=0)
<i>S1</i>	sites actifs dédiés à l'oxydation directe
<i>S2</i>	quantité des sites actifs dédiés à la chimisorption
<i>T</i>	total
<i>carbone - O₂</i>	complexe carbone-oxygène
<i>DBO</i>	oxydation directe
∞	à t = ∞
<i>P</i>	complexes carbone-oxygène
<i>P1</i>	carboxyle
<i>P2</i>	carbonyle
<i>ref</i>	référence

Exposants

<i>i</i>	indice de position
<i>n</i>	indice de temps

Introduction générale

Le réchauffement climatique est l'un des sujets les plus préoccupants de l'époque. Depuis la révolution industrielle, les émissions de gaz à effets de serre responsables de ce dérèglement sont en continuelle croissance. Après la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone est le gaz le plus impactant. Principalement d'origine anthropique, la forte augmentation des concentrations de CO₂ rejetées résulte de la surexploitation des énergies fossiles. En 2017, les parts des énergies fossiles dans la production de l'électricité sont à 81.1% à l'échelle mondiale et à 47.8% en France [1].

Le charbon demeure la première énergie pour la production d'électricité dans le monde. Cependant, dans le contexte climatique actuel, le plan de sortie de l'ère du charbon a entraîné une baisse de son utilisation dans les centrales électriques européennes de 19% au cours des six premiers mois de l'année 2019 [2]. De nombreux projets de reconversion à la biomasse de ces centrales ont vu le jour.

En effet, la biomasse se présente comme un substitut prometteur du charbon. Différentes filières de conversion de la biomasse sont exploitées : thermochimique, biologique et l'extraction des huiles végétales pour la production de biocarburants. Le traitement thermochimique regroupe les technologies suivantes : la combustion, la gazéification, et la pyrolyse. Les produits issus de ces procédés peuvent être utilisés en tant que biocarburants ou en cogénération dans les centrales thermiques de production d'électricité et de chaleur.

Néanmoins, la biomasse brute est caractérisée par une nature hygroscopique, des teneurs en eau et en oxygène élevées en plus de son faible pouvoir calorifique. Ces propriétés affaiblissent sa densité énergétique et sont à l'origine de difficultés lors du broyage, du stockage et du transport de la biomasse brute. A cet effet, de nombreuses recherches sont conduites autour du prétraitement de la biomasse visant à améliorer à la fois le rendement de la conversion en aval et les conditions de son stockage.

Dans le cas de la biomasse lignocellulosique, la torréfaction est l'une des voies de prétraitement les plus utilisées. Cette technique de prétraitement thermochimique permet d'améliorer les propriétés, précédemment explicitées, du substrat brut. Toutefois, le produit torréfié, du fait de son fort pouvoir calorifique et de sa réactivité, il présente des risques d'auto-échauffement susceptibles de se manifester au cours des opérations de re-

froidissement, de transport ou de stockage.

L'auto-échauffement a lieu lorsque la matière concernée produit spontanément de la chaleur qui tend à dépasser l'énergie évacuée. Ce phénomène concerne diverses matières carbonées, notamment le charbon [3, 4] mais aussi la biomasse lignocellulosique [5, 6] (déchets agricoles (paille, grignons d'olive), bois [7, 8]) et les déchets organiques (compost [9], boues d'épuration [10]).

L'objet de ce travail est de caractériser les phénomènes d'auto-échauffement et d'emballement thermique ayant lieu lors du refroidissement oxydant de la biomasse prétraitée. Pour ce faire, des situations d'auto-échauffement de plaquettes de bois torréfié ont été créées sous une atmosphère oxydante. Des expérimentations ont été menées dans un réacteur à lit fixe de 12 L. L'influence de deux paramètres environnants a été investiguée, il s'agit du débit de ventilation et de la fraction d'oxygène dans le gaz injecté.

De nombreux travaux se sont intéressés à l'appréhension des mécanismes responsables de la génération de chaleur lors de l'oxydation à basse température pour le charbon. Cependant, le contexte climatique actuel nous dirige vers une sortie du charbon. Le bois torréfié étant un candidat encore récent pour remplacer le charbon, peu d'études se sont intéressées aux mécanismes exothermiques intervenant à son contact avec l'oxygène. C'est dans l'optique d'explorer cette voie que s'inscrit cette démarche. A cet effet, l'oxydation à basse température (entre 140°C et 160°C) d'un échantillon de bois torréfié soumis à un gaz oxydant a été analysée en ATG/ATD. Cet appareil assure le suivi de la variation de masse et du flux de chaleur mis en jeu. La conception d'un modèle cinétique a permis d'identifier et de quantifier les processus exothermiques intervenant. Les principaux mécanismes d'auto-échauffement formulés sont : l'adsorption chimique de l'oxygène sur la surface réactive du substrat formant des complexes carbonés, la décomposition thermique de ces complexes en dioxyde de carbone et l'oxydation directe du substrat.

Ensuite, à l'échelle d'un lit fixe de plaquettes, les phénomènes de transfert de masse et de chaleur ont été couplés à la cinétique de réaction dans un modèle macroscopique. Ce modèle fournit une description plus complète par rapport à ceux proposés dans la littérature concernant le bois. Généralement, ces modèles sont basés sur l'approche Basket heating method, dans laquelle, la convection n'est pas considérée et le régime peut être supposé stationnaire, limitant ainsi l'étude au phénomène de combustion spontanée. A cet effet, le modèle proposé ici décrit à la fois la consommation d'oxygène et les transferts conductif et convectif de la chaleur créée au sein du lit. Celui-ci prédit de manière raisonnable le comportement thermique d'un lit de bois torréfié au cours de l'auto-échauffement. Ce modèle a in fine été extrapolé à l'échelle industrielle en vue d'examiner la tendance à l'auto-échauffement d'un silo de bois torréfié stocké.

Ce manuscrit s'articule autour de 6 chapitres dans lesquels le travail mené est présenté.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique centrée sur la problématique de l'auto-échauffement est synthétisée. Ce chapitre débute par une définition du phénomène. Ensuite, nous introduisons le rapport des matériaux carbonés à l'auto-échauffement. L'intérêt ici est porté sur le substrat le plus sujet à cette situation, le charbon, mais également, sur la biomasse brute et thermiquement traitée, substitut prometteur du charbon. La partie suivante est dédiée aux mécanismes physico-chimiques à l'origine de l'auto-échauffement pour le cas de la biomasse, du charbon et du char. L'influence des paramètres environnants et des propriétés physico-chimique de la matière est, par la suite, explicitée. Enfin, les méthodes expérimentales et numériques proposées dans la littérature pour caractériser l'auto-échauffement sont décrites.

Le chapitre 2 traite du procédé de torréfaction de la biomasse, en commençant par quelques généralités associées suivies du principe de cette technique de prétraitement. Ensuite, nous présentons les principaux constituants de la biomasse lignocellulosique et l'impact de la torréfaction sur ces derniers. L'étape suivante consiste à mettre en avant les techniques d'analyse et d'évaluation de l'efficacité du procédé de torréfaction. Ce chapitre est clôturé par le positionnement de ce travail de thèse en référence aux travaux existants.

Le chapitre 3 est axé sur l'approche expérimentale conduite afin de créer des situations d'auto-échauffement à l'échelle du lit fixe traversé. L'équipement utilisé ainsi que la méthodologie adoptée y sont détaillés. Enfin, les résultats obtenus en termes d'analyses thermique et de gaz sont présentés.

Dans le chapitre 4, il sera question des analyses ATG/ATD menées à petite échelle dans le but d'identifier les processus ayant lieu au cours du refroidissement oxydant du bois torréfié, qui sont à l'origine de la production spontanée de chaleur.

Le chapitre 5 est consacré à la modélisation de la cinétique d'auto-échauffement du bois torréfié. Les équations formulées sont optimisées sur la base des données expérimentales enregistrées. Trois modèles sont présentés : un modèle traitant de la masse seule, et deux modèles décrivant simultanément la masse et la chaleur.

Finalement, le chapitre 6 propose un modèle alliant la cinétique chimique et les transferts de masse et de chaleur au cours de l'auto-échauffement d'un lit de bois torréfié. Tout d'abord, l'outil de modélisation est présenté. Ensuite, la formulation de ce modèle est précisée sur la base des hypothèses retenues, dont une partie s'appuie sur le calcul de nombres

adimensionnels. La résolution de ces équations s'appuie sur les conditions aux limites et les conditions initiales établies. Les propriétés physiques et chimiques alimentant le modèle sont également explicitées. Enfin, les résultats du modèle sont présentés puis confrontés aux données expérimentales. Dans un premier temps, les températures du lit pendant l'auto-échauffement sont prédites en utilisant la cinétique apparente estimée précédemment. Celles-ci sont fortement dépendantes de la condition initiale de température et de la cinétique apparente. L'étape suivante consiste donc à modéliser l'auto-échauffement à plus fort débit, qui aura tendance à limiter la sensibilité à la condition initiale de température. Enfin, des simulations de la thermique d'un silo industriel ventilé de bois torréfié sont proposées.

Pour finir, des conclusions et des perspectives viendront clore ce travail.

Table des matières

Nomenclature	2
Introduction générale	5
Table des matières	11
I État de l’art	13
1 Auto-échauffement des matières carbonées	15
1.1 Définition de l’auto-échauffement	15
1.2 Auto-échauffement du charbon	15
1.2.1 Phénomène d’adsorption	17
1.2.2 Oxydation directe (direct burn-off)	18
1.3 Auto-échauffement de la biomasse brute	18
1.4 Auto-échauffement de la biomasse lignocellulosique traitée thermiquement .	19
1.4.1 Auto-échauffement du char	19
1.4.2 Auto-échauffement du bois torréfié	20
1.5 Mécanismes responsables de l’auto-échauffement	23
1.5.1 Cas de la biomasse	23
1.5.2 Cas du charbon et du bois thermiquement traité	23
1.6 Paramètres influençant l’auto-échauffement	25
1.6.1 Propriétés de la matière	25
1.6.2 Conditions environnantes	28
1.7 Approche expérimentale	29
1.7.1 Analyse ATG/DSC	29
1.7.2 Analyse spectroscopique à infrarouge (FTIR et IR in situ)	29
1.7.3 Calorimétrie adiabatique	30
1.7.4 Analyse de gaz	31
1.7.5 Réacteurs	32
1.7.6 Basket heating method	33
1.8 Approche numérique	35
1.8.1 Modélisation de la cinétique	35
1.8.2 Modélisation des transferts masse/ chaleur	43

2	Procédé de torréfaction	49
2.1	Généralités sur la torréfaction	49
2.2	Principe de la torréfaction	51
2.2.1	Étapes de la torréfaction sèche	52
2.3	Composition de la biomasse lignocellulosique	53
2.4	Caractérisation et méthodes d'étude	54
2.4.1	Analyses immédiate et élémentaire	54
2.4.2	Rendement massique de la torréfaction	55
2.4.3	Pouvoir calorifique supérieur et rendement énergétique	56
2.4.4	Surface spécifique et réactivité	57
2.4.5	Cinétique réactionnelle au cours de la torréfaction	57
2.4.6	Chaleur de réaction de torréfaction	58
2.5	Positionnement de l'étude	59
II	Approche expérimentale de l'auto-échauffement	61
3	L'auto-échauffement à l'échelle du lit fixe de particules	63
3.1	Matériels et méthodes	63
3.1.1	Matériels	63
3.1.2	Méthodologie	66
3.2	Résultats expérimentaux	73
3.2.1	Analyse thermique de l'auto-échauffement	73
3.2.2	Analyse des gaz produits pendant l'auto-échauffement	76
3.2.3	Caractérisation de l'auto-échauffement	77
3.3	Conclusion	77
4	Identification des mécanismes responsables de l'exothermicité de l'auto-échauffement à petite échelle	89
4.1	Matériels et méthodes	89
4.1.1	Matériels	89
4.1.2	Analyse ATG/ATD	89
4.2	Résultats expérimentaux	90
4.2.1	Analyse ATG/ATD	90
III	Modélisation de l'auto-échauffement	95
5	Modélisation de la cinétique chimique à petite échelle	97
5.1	Modèle de la cinétique d'auto-échauffement : traitement de la masse	97
5.1.1	Formulation du modèle	98

5.1.2	Optimisation	98
5.2	Résultats	99
5.2.1	Paramètres cinétiques	99
5.3	Conclusion	102
5.4	Modèle de la cinétique d'auto-échauffement : traitement de la masse et de la chaleur	102
5.4.1	Modèle cinétique à deux réactions simultanées et deux réactions successives	102
5.4.2	Modèle cinétique à trois réactions parallèles	111
5.4.3	Conclusion	116
6	Modélisation couplée cinétique/ transferts masse et chaleur	119
6.1	OpenFOAM	119
6.2	Méthodologie	119
6.2.1	Nombres adimensionnels	120
6.2.2	Hypothèses	120
6.2.3	Formulation du modèle	121
6.2.4	Conditions aux limites	123
6.2.5	Propriétés physiques et chimiques	125
6.3	Résultats	126
6.3.1	Prédiction des températures du lit pendant l'auto-échauffement selon la cinétique apparente déterminée	126
6.3.2	Modélisation de l'auto-échauffement à plus fort débits	128
6.4	Simulation de l'auto-échauffement à l'échelle du silo industriel de stockage	132
6.5	Conclusion	137
IV	Conclusion générale	139

Abstract / Résumé

PREMIÈRE PARTIE

État de l'art

Auto-échauffement des matières carbonées

1.1 Définition de l'auto-échauffement

L'auto-échauffement est un phénomène qui se produit lorsqu'un système libère spontanément de la chaleur qui aura tendance à dépasser la chaleur dissipée. Il en découle une augmentation indésirée de la température du milieu [11] qui peut s'accompagner d'une libération de gaz toxiques. Si, en conséquence, la production de chaleur augmente par thermo-activation des réactions chimiques, il y a risque d'emballement thermique entraînant la combustion du substrat.

A ce niveau, les réactions deviennent incontrôlées et entraînent une forte élévation de la température causée par une production massive de chaleur qui excède la quantité de chaleur évacuée. Par conséquent, un incendie peut se déclencher libérant des gaz inflammables et toxiques pouvant causer une explosion. En effet, une forte pression résultant de ce phénomène peut conduire à l'explosion du réacteur [12]. Cette situation est largement rencontrée dans les secteurs du charbon et du bois. L'agro-alimentaire et le secteur des déchets sont aussi confrontés à cette problématique. En France, parmi les accidents rapportés par l'INERIS, l'accident le plus marquant est celui de Blaye en 1997 dans le département de la Gironde qui a provoqué l'explosion et l'effondrement de 21 silos de blé et l'incendie de stocks de granulés de luzerne dans la Marne en 1995 [13].

1.2 Auto-échauffement du charbon

Lorsque le charbon est exposé à l'oxygène à basses températures (entre 25 et 100°C), il fait face à une situation communément dite, dans la littérature ; une oxydation à basse température. Cette situation est à l'origine de l'auto-échauffement du charbon, qui est responsable de nombreux incendies et explosions pouvant avoir lieu dans les mines de charbon ou pendant le transport, le stockage et le traitement du charbon dans les centrales thermiques. Du fait de son fort pouvoir calorifique et de sa réactivité, le charbon

exposé à l'oxygène à basses températures est susceptible de s'auto-échauffer [14]. Ce phénomène a tendance à évoluer vers une combustion spontanée libérant des gaz toxiques et parfois explosifs. En effet, à partir d'une température de 77°C, le charbon stocké présente un fort risque d'incendie [15].

L'auto-échauffement est d'autant plus favorisé en présence d'une importante quantité de charbon que ce soit en stock, en silo ou dans le broyeur. De plus, les caractéristiques physico-chimiques du charbon incluant sa composition élémentaire, son humidité, son pouvoir calorifique, sa porosité, sa surface spécifique ainsi que la taille des particules influencent sa tendance à l'auto-échauffement. Les conditions environnantes jouent également un rôle dans le risque d'auto-échauffement, à savoir, la température du milieu, la quantité d'oxygène présente, la vitesse d'écoulement du gaz vecteur ainsi que la teneur en eau du gaz de ventilation impactent le caractère exothermique de la matière réactive.

Le charbon est classé en 4 rangs selon son pouvoir calorifique et sa teneur en matières volatiles ou les ratios atomiques O/C et H/C. Le rang inférieur désigne le type de charbon de faible teneur en carbone. Le lignite et le subbitumineux sont de rangs inférieurs. L'anthracite et le bitumineux, de rangs supérieurs, ont une forte teneur en carbone et une faible teneur en oxygène. Certains travaux montrent que le charbon de rang inférieur est plus susceptibles de s'auto-échauffer que le charbon de rang supérieur [16]. Cette tendance a été justifiée dans [17] par le fait que l'oxygène combiné libère des sites actifs pendant l'oxydation en produisant du gaz carbonique et du monoxyde de carbone. Ainsi, le type de charbon contenant une teneur élevée en oxygène est plus sujet à l'auto-échauffement. Cependant, pour un rang donné, l'oxydation du charbon à basse température dépend de ses propriétés physiques en termes de teneurs en eau et en matières minérales [18], de porosité et de surface spécifique.

La caractérisation de l'auto-échauffement du charbon à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle est souvent basée sur le suivi de l'évolution de la chaleur libérée et/ou la variation de masse, l'analyse des gaz émis et l'identification des groupements fonctionnels mis en jeu. Pour ce faire, les techniques usuelles sont les suivantes : L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de la masse au cours de l'oxydation. La calorimétrie (DSC, ATD) est utilisée afin de quantifier les flux de chaleur mis en jeu. L'analyse de gaz par chromatographie gazeuse ou en recourant à d'autres techniques permettent de mesurer la consommation de l'oxygène et la concentration des volatiles émis.

Ces approches ont permis d'associer à l'exothermicité de l'auto-échauffement des processus responsables de la génération spontanée de chaleur. Ces mécanismes peuvent être répartis en deux classes : l'adsorption de l'oxygène et l'oxydation directe. En effet, les analyses ATG/DSC réalisées sur du charbon ont pu montrer un gain de masse qui a été

associé à l'adsorption de l'oxygène sur les sites actifs d'adsorption et la formation des complexes oxygénés. Des essais FTIR ont appuyé l'existence de ces complexes en identifiant des groupements constituant les complexes stables et instables qui sont ensuite décomposés en gaz carbonés. Néanmoins, la compréhension des mécanismes d'oxydation du charbon à basse température est incomplète du fait de la complexité et la multitude des mécanismes mis en jeu.

Ainsi, il sera utile de rappeler quelques notions qui gravitent autour de l'oxydation à basses températures du charbon, et qui sont sources d'exothermicité et d'auto-échauffement. Il s'agit des mécanismes d'adsorption de l'oxygène et d'oxydation directe (direct burn-off), introduits ci-dessous et résumés dans la figure 1.1.

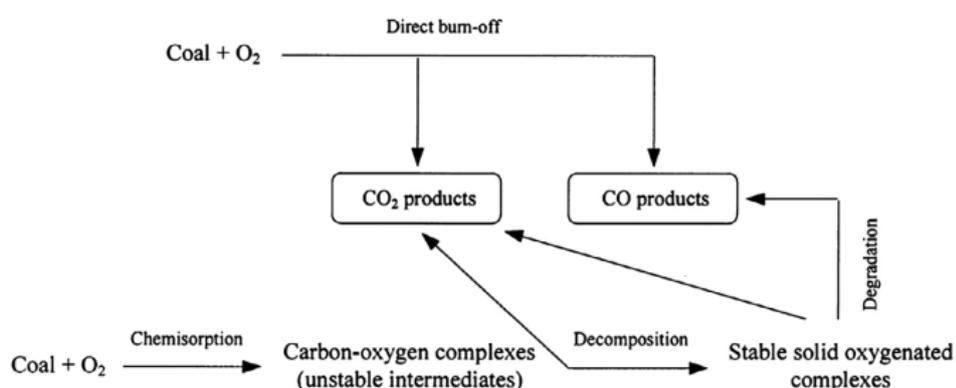


FIGURE 1.1 – Processus d'oxydation du charbon à basse température

1.2.1 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un processus qui se manifeste lorsqu'un fluide est mis en contact avec un solide. Les molécules du fluide (l'adsorbat) se fixent à la surface du solide (l'adsorbant). Celle-ci comporte des surfaces externes et internes créées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. En fonction de la nature des liaisons qui se forment lors de l'adsorption, celle-ci est divisée en deux types : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption est dite physique lorsque les molécules du fluide sont fixées à la surface de l'adsorbant par des liaisons de Van Der Waals, de faible force d'attraction. Ainsi, l'adsorption physique est réversible et ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbant [19, 20].

Adsorption chimique ou chimisorption

Dans le cas d'une adsorption chimique, des liaisons chimiques de valence se forment entre le fluide et le solide. L'énergie de liaison est largement supérieure à celle de l'adsorption physique. La chimisorption modifie les propriétés chimiques de l'adsorbant et est donc irréversible [19, 20].

Le processus d'adsorption est détaillé dans la section 1.5 pour le cas de l'oxydation à basses température des matières carbonées.

1.2.2 Oxydation directe (direct burn-off)

L'oxydation directe est l'un des mécanismes associés à l'oxydation du charbon ou du char à basse température. Ce processus est supposée similaire aux réactions de combustion. Comme la combustion, l'oxydation directe est fortement dépendant de la température. Néanmoins, aujourd'hui, en raison du manque de compréhension de cette réaction, elle n'est pas décrite sous la forme d'une série d'étapes fondamentales. Il est admis qu'elle se manifeste que dans certains sites actifs, qui interagissent rapidement avec les molécules d'oxygène avant de les désorber sous forme de gaz. Cette hypothèse ressemble au mécanisme de réaction suggéré pour l'oxydation du carbone à des températures supérieures à 300°C [3].

Par ailleurs, en industrie, la taille des stocks et la durée des phénomènes exothermiques sont importantes. Ceci rend l'investigation de l'auto-échauffement difficile. La prédiction numérique de l'auto-échauffement permettrait de contourner ces obstacles en assurant une rapidité et une flexibilité de la description du comportement du réactif face à l'auto-échauffement.

1.3 Auto-échauffement de la biomasse brute

En dépit des nombreux incidents liés à l'auto-échauffement de la biomasse [21], cette problématique reste peu étudiée comparée à l'échauffement du charbon. Néanmoins, le secteur de la biomasse étant en plein essor, de plus en plus de recherches s'intéressent à ce phénomène pouvant dégrader la biomasse pendant son transport, son stockage ou même durant un traitement thermique comme la gazéification oxydative ou le prétraitement par torréfaction [22, 23].

En effet, pour le cas de la biomasse stockée, les mécanismes exothermiques pointés peuvent être d'origine physique, biologique et chimique. A température ambiante, la condensation libère une faible quantité de chaleur qui a tendance à agir comme un catalyseur des réactions exothermiques. Par ailleurs, la teneur en eau de la biomasse stockée (autour de 20%) offre des conditions propices au développement microbien par fermentation. De plus,

l'hétérogénéité de la texture de la biomasse brute peut entraîner la formation de points chauds et accentuer le risque d'auto-échauffement et d'auto-combustion notamment à grande échelle.

Des études réalisées sur différents types de biomasse ont montré que l'auto-échauffement de la biomasse peut se produire à basses températures (dès 30°C) [24, 25, 26] sous l'effet de la fermentation, qui peut avoir lieu jusqu'à une température de 70°C [27]. Au delà de cette température, l'activité microbienne cesse. Néanmoins, l'accumulation de la chaleur produite par fermentation peut entraîner une élévation de la température qui déclenche d'autres phénomènes plus exothermiques comme l'oxydation [26]. Dans de nombreux cas, ce processus engendre une auto-combustion du substrat [28].

L'étude menée par Koseki et al. [25] met en avant le rôle de l'oxygène et de l'humidité dans le développement de la fermentation dans un échantillon de plaquettes de bois humides soumis à une faible température d'environ 30°C. Même en absence d'oxygène une faible chaleur est générée par les micro-organismes anaérobies.

Quelques travaux se sont intéressés à l'auto-échauffement pendant le stockage de la biomasse, incluant principalement, les pellets et les sciures de bois. A l'échelle industrielle, dans la majorité des cas traités, l'auto-échauffement de la biomasse fraîche peut élever modérément la température du milieu, jusqu'à 60 à 70°C [27], par fermentation. Plus la biomasse est fraîche, plus elle retient l'humidité et plus elle est sujette à l'auto-échauffement. Dans d'autres scénarii rapportés, l'accumulation de la chaleur générée par voie biologique déclenche des réactions d'oxydation à partir d'environ 130°C [26]. Celles-ci, étant fortement exothermiques, provoquent une combustion spontanée marquée par une augmentation drastique de la température. Généralement, comme pour le charbon, la combustion spontanée non maîtrisée est suivie par un incendie et éventuellement une explosion.

1.4 Auto-échauffement de la biomasse lignocellulosique traitée thermiquement

1.4.1 Auto-échauffement du char

Le traitement du bois à hautes températures ($> 300^{\circ}\text{C}$) en condition inerte par pyrolyse produit entre autres du charbon de bois. Ce dernier peut avoir différents usages, par exemple dans l'industrie de métallurgie comme réducteur et dans l'agriculture comme amendement (biochar). De plus, ses propriétés adsorbantes font du char une matière première pour produire du charbon actif. Néanmoins, le char est plus sujet à l'auto-

échauffement que la biomasse brute, du fait de ses propriétés physico-chimiques plus thermo-réactives.

Contrairement à la biomasse non-traitée, le char est hydrophobe et possède une hygroscopicité moins importante. Ces propriétés le rendent moins sujet à la fermentation. Toutefois, d'autres mécanismes sont généralement mis en jeu lors de l'interaction entre le char et l'oxygène. Il s'agit des mêmes processus que ceux connus pour le charbon à savoir : l'adsorption chimique, la formation de complexes carbone-oxygène et l'oxydation directe [29].

Parmi les premiers travaux de recherches s'intéressant aux mécanismes responsables de l'auto-combustion du char à basses températures, Bradbury et Shafizadeh [30] se sont intéressés à l'auto-échauffement du char de cellulose préalablement traité par pyrolyse à 550°C sous azote. L'exposition d'un échantillon de 2.5mg de char à l'oxygène sous 118°C a montré un gain de masse provenant de l'adsorption chimique de l'oxygène. L'analyse FTIR a montré l'augmentation de l'absorption à une longueur d'onde de 1700cm⁻¹ correspondant à la formation des groupement carbonyles. L'augmentation de la température de traitement de 50°C, progressivement de 250°C à 400°C, fait diminuer l'absorption de cette même longueur d'onde indiquant à la fois une décomposition du groupement carbonyle et une perte de masse.

Par ailleurs, l'affinité du char à adsorber chimiquement de l'oxygène dépend fortement de l'intensité du traitement thermique du bois. Pour le char de cellulose et le char de bois, la température assurant une affinité optimale correspond à une pyrolyse incomplète (450-500°C). Au delà de cette température, l'adsorption de l'oxygène par le char est réduite [31, 29]. De nombreux travaux ont repris le protocole de Bradbury et Shafizadeh afin de caractériser l'auto-échauffement du char de bois ou de charbon [29, 32].

La température d'ignition est définie comme étant la température transitoire à partir de laquelle le taux d'oxydation augmente de façon drastique. Pour différents types de char, la température d'ignition spontanée était estimée entre 150°C et 250 °C en fonction de la température de pyrolyse du bois brute [33, 34]. En effet, dans [33], pour de l'épicéa traité à 450°C, la température minimale d'ignition spontanée est de 150°C.

1.4.2 Auto-échauffement du bois torréfié

Quelques études se sont intéressées à l'auto-échauffement du bois pendant le prétraitement de torréfaction, et en aval de ce même procédé. La torréfaction est un processus de prétraitement de la biomasse lignocellulosique qui consiste à dégrader partiellement la

biomasse à des températures allant de 200°C à 300°C sous gaz inerte. Le but de ce procédé est de faciliter le stockage et le transport de la biomasse et d’optimiser le rendement énergétique des procédés de gazéification [35] ou de co-combustion pour lesquels ce produit torréfié est destiné. Néanmoins, ses propriétés en termes de porosité et de réactivité se rapprochant de celles du charbon, ce produit présente des risques d’auto-échauffement lié à l’exothermicité des réactions issues de son contact avec l’oxygène, aux caractéristiques physico-chimiques du produit et aux conditions de traitement ou de stockage.

Auto-échauffement pendant la torréfaction

Lors d’une torréfaction sévère, les réactions exothermiques ont tendance à augmenter la température du gaz alors qu’elle diminuait au cours du séchage en raison du besoin en chaleur latente de vaporisation. Cette élévation de température entraîne des réactions responsables de l’auto-échauffement [23].

A ce titre, quelques modèles ont été conçus afin de prédire le dépassement de température en torréfaction à petite et à grande échelle. Ces travaux ont investigué l’effet des propriétés physiques de la biomasse telles que la teneur en eau et la taille de la particules, ainsi que l’influence des conditions de traitement (température, durée) sur l’auto-échauffement pendant la torréfaction.

L’effet de l’humidité de la biomasse brute sur le procédé de torréfaction a été mis en avant dans plusieurs travaux. Une teneur en eau élevée nécessite un apport plus important de chaleur latente afin d’éliminer l’eau contenue dans le bois. Ceci ralentit l’augmentation de la température car la chaleur fournie est destinée à former la vapeur d’eau. L’élévation de la température est donc retardée à la surface, et encore plus au centre de la particule. Ensuite, la vaporisation a lieu de manière soudaine et massive. Ainsi, pour le cas d’une particule de biomasse, une teneur en eau élevée peut provoquer un dépassement de température par rapport à la température imposée [36] plus accentué au centre. Néanmoins, pour un empilement de particules, le traitement thermique est plus retardé à la sortie de l’empilement (par rapport à la direction du gaz introduit) et le temps que les réactions de dégradation se mettent en place le gaz est déjà refroidi [23].

Pour un traitement court, une particule de petite taille est plus traitée qu’une grosse particule. Sur des temps longs et selon les conditions de traitement, la particule de taille importante ayant une plus faible capacité à dissiper la chaleur peut être sujette à une exothermicité spontanée durant la torréfaction. La conversion de la biomasse diminue avec la taille de la particule du fait que la conduction devient plus limitante, entraînant une hétérogénéité du milieu. Ceci peut provoquer une forte augmentation de la température, notamment au centre de la particule qui pourrait dépasser la température imposée

[37, 23, 38].

Afin d'optimiser le prétraitement par torréfaction et d'éviter les situations d'auto-échauffement pendant la torréfaction, il est recommandé d'opter pour une température relativement basse, assurant une bonne homogénéité du traitement sur une durée plus longue [23, 36].

Auto-échauffement après la torréfaction

Quelques études se sont intéressées à l'auto-échauffement du bois torréfié stocké à basses température [7, 39]. L'étude de Candelier et al. [7] consacrée au comportement thermochimique du bois torréfié et du char soumis à l'air à 40°C. Le prétraitement a été réalisé à des températures comprises entre 210 et 280°C. L'exposition à l'air a montré la tendance du bois torréfié à s'auto-échauffer, notamment sous l'effet de la température de prétraitement. Rappelons-le, pour le cas du char, une température optimale correspondant à une pyrolyse partielle assure une adsorption maximale de l'oxygène. Dans la gamme de température de torréfaction, l'adsorption augmente avec la température de prétraitement. Ainsi, plus le bois est thermiquement dégradé plus il est sujet aux mécanismes exothermiques d'oxydation, qui sont à l'origine de sa forte réactivité. On notera que pour le bois uniquement séché (à des températures en dessous de la température de torréfaction), ni adsorption ni auto-échauffement ne sont détectés.

Le phénomène d'adsorption a également été observé pour le bois fraîchement torréfié au contact de l'air dans une étude plus récente [39]. Lim et Chew ont investigué l'adsorption chimique de l'oxygène sur du bois prétraité à l'air et à l'azote. Pour ce faire, une partie du bois a été prétraitée sous air (à deux températures différentes, 140 et 150°C pendant 50 et 30 jours respectivement) et le reste a été sévèrement torréfié sous azote (à 300°C pendant 1.5 min). Pour le bois sévèrement torréfié et soumis à l'air à des températures inférieures à 140°C, un gain de masse a été relevé indiquant une chimisorption de l'oxygène. Plus la température est basse, plus le temps requis pour la saturation des sites de chimisorption est élevé, pouvant aller jusqu'à 24 h pour une température de 74°C. A des températures supérieures à 140°C, la masse augmente moins puis diminue, probablement du fait de la présence de réactions parallèles d'oxydation.

Par ailleurs, concernant les substrats prétraités sous air à 140 et 150°C, leur réexposition à l'air provoque un gain de masse au bout d'un temps long, de 5 à 20h. Ce retard pourrait être lié au fait que la pré-exposition à l'air bloque des sites actifs occupés par la présence des complexes formés. Le gain de masse est expliqué par la décomposition des complexes et la libération des sites actifs. Ces sites actifs sont donc réexposés à la chimisorption.

1.5 Mécanismes responsables de l'auto-échauffement

L'auto-échauffement est créé lorsqu'une quantité de chaleur spontanément générée par des mécanismes exothermiques dépasse la dissipation de cette même chaleur par les transferts convectif conductif ou radiatif. Les phénomènes provoquant l'auto-échauffement peuvent être d'origine physique, biologique et chimique.

1.5.1 Cas de la biomasse

Les mécanismes généralement observés pour le cas de la biomasse brute sont d'origine biologique, physique et parfois chimique.

- la fermentation : l'auto-échauffement de la biomasse brute peut avoir lieu à une température aussi basse que 30°C, principalement par fermentation de micro-organismes. La fermentation aérobie produit de la chaleur jusqu'à 70°C ; une température trop élevée pour la survie des micro-organismes. Cependant, si transport de la chaleur est limité, celle-ci s'accumule en élevant la température du milieu jusqu'à une température suffisante pour déclencher des réactions d'oxydation.
- l'oxydation : elle débute autour de 130°C [26] ; cette réaction est caractérisée par la combustion directe de la matière et la production de gaz carbonés
- la condensation : elle contribue, à température ambiante, à la création de chaleur. La quantité de chaleur est faible. Néanmoins, elle permet d'accélérer les réactions exothermiques d'auto-échauffement.

1.5.2 Cas du charbon et du bois thermiquement traité

Le charbon, le char et le bois torréfié, de part leur hygroscopicité, ne sont pas concernés par l'exothermicité de l'activité microbienne [40]. Néanmoins, d'autres phénomènes plus exothermiques interviennent lorsqu'il y a interaction entre les pores du substrat et l'oxygène à basse température. Ces mécanismes peuvent être répartis en deux classe : l'adsorption de l'oxygène et l'oxydation directe.

- l'adsorption de l'oxygène : ayant lieu pendant la phase initiale de l'oxydation du charbon [39, 41], le processus d'adsorption comprend les étapes suivantes :
 - 1) l'adsorption physique réversible des molécules d'oxygène sur la surface du réactif exerce une faible force d'attraction (liaisons de Van der Waals).
 - 2) l'adsorption chimique irréversible retient par des liaisons de valence les molécules d'oxygène sur la surface du charbon. Il en résulte la formation de com-

plexes oxygène-charbon instables incluant des peroxydes, hydroperoxydes et des hydroxyles.

- 3) la décomposition des complexes instables en gaz et en complexes stables comprenant des carboxyles et des carbonyles. La libération des gaz permet de régénérer les sites actifs occupés.
- 4) la décomposition des complexes stables en gaz et en complexes non-réactifs. Ces derniers ne réagissent qu'à hautes températures ($T > 150^\circ\text{C}$) [41]. Cette phase étant plus lente, elle entraîne une accumulation des complexes stables et donc un ralentissement du taux d'adsorption de l'oxygène

L'adsorption chimique est limitée à une monocouche de molécules d'oxygène. Alors que l'adsorption physique peut comprendre une seule ou de plusieurs couches de molécules d'oxygène [42]. Il a été démontré que l'adsorption physique de l'oxygène sur le charbon joue un rôle important à température inférieure à 0°C . A plus hautes température, c'est le processus d'adsorption chimique qui devient dominant [42]. L'adsorption physique est caractérisée par une faible chaleur de réaction, du même ordre que la chaleur d'évaporation de l'eau. Celle-ci s'étend de 6.7 à 20.9 kJ/mol d'oxygène. Quant à la chaleur d'adsorption chimique, elle est plus élevée, allant de 83.6 jusqu'à 418 kJ/mol, et dépend du type de charbon et de la quantité d'oxygène consommée [3].

- La réaction d'oxydation directe : fortement dépendante de la température, cette réaction a lieu sur la structure aromatique ou aliphatique du charbon, d'où elle libère des composés gazeux comprenant le CO_2 , le CO et le H_2O .

Sur le long terme, les réactions d'oxydation directe dominant car on observe une formation de complexes non-réactifs, qui entraîne une désactivation progressive d'une partie des sites actifs dédiés à l'adsorption [3]. Le taux de consommation d'oxygène atteint un régime permanent. A ce stade, Kaji et al. [43] estiment la chaleur d'oxydation entre 300 et 379 kJ/mol d'oxygène pour une gamme de température de 20 à 170°C .

Les phénomènes de génération de chaleur résultant du contact entre l'oxygène et le bois thermiquement modifié sont très peu étudiés dans la littérature. Le mécanisme d'adsorption chimique de l'oxygène sur le char a été démontré. Celui-ci est maximal pour le charbon de bois préalablement traité à des température allant de 450 à 500°C et pour le char de cellulose pyrolysée à 550°C .

Dans l'étude de Hshieh et Richards [29], l'adsorption chimique de l'oxygène sur le char est détectée à une température de 140°C sous air. Au delà de 270°C l'oxydation directe du char prend le relais. Concernant le bois torréfié, seuls Lim et Chew [39] se sont penchés sur l'identification de la chimisorption de l'oxygène sur du bois sévèrement torréfié. Cette

étude a montré que le bois thermiquement modifié peut contenir différents types de sites actifs dédiés à l'adsorption chimique selon l'intensité du traitement qu'il subit.

1.6 Paramètres influençant l'auto-échauffement

L'auto-échauffement est sensible à plusieurs paramètres internes et externes. Les facteurs internes comprennent les propriétés physico-chimique de la matière concernées (taille, volume du stockage, teneur en eau ...). Les facteurs externes sont liés aux conditions imposées en termes de température, de vitesse de gaz oxydant de ventilation et de quantité d'oxygène présente dans ce gaz.

1.6.1 Propriétés de la matière

Taille de la particule, surface spécifique et volume du stockage

Il a été démontré que la taille de particule de charbon peut avoir une forte influence sur son taux d'oxydation à basses températures. De nombreux travaux réalisés sur le charbon, montrent que pour des particules de tailles allant de la centaine de microns à quelques centimètres, en diminuant le diamètre de la particule, la surface spécifique devient plus importante et offre une meilleure accessibilité aux sites actifs présents sur la surface interne du charbon [3].

Par ailleurs, une étude a démontré qu'une pile de plaquettes de saule est plus sujette à l'auto-échauffement qu'une pile de morceaux de saule. Ce résultat a été expliqué par le fait que les plaquettes de bois contiennent plus de particules fines (≤ 5 mm) dont la distribution granulométrique est plus uniforme. Ceci entraîne un tassement des plaquettes plus important, limite la perméabilité ainsi que la dissipation de la chaleur produite [28].

De ce fait, la taille de la particule est un des paramètres qui déterminent le régime d'oxydation à basses températures. Trois régimes de réaction sont identifiés pour le cas du charbon (voir fig. 1.2) :

- 1) le régime à dominante cinétique : généralement les particules très poreuses avec une grande surface de réaction suivent un régime principalement de réaction chimique intrinsèque. Le gaz diffuse rapidement vers la surface interne du charbon, là où la plupart des sites actifs sont situés.
- 2) le régime intermédiaire : pour des particules moins poreuses ayant des coefficients de diffusion moléculaire d'oxygène plus élevés, la cinétique chimique est plus lente que la diffusion permettant à l'oxygène de diffuser dans la matière avant de réagir. La taille de la particule influence ce régime intermédiaire.

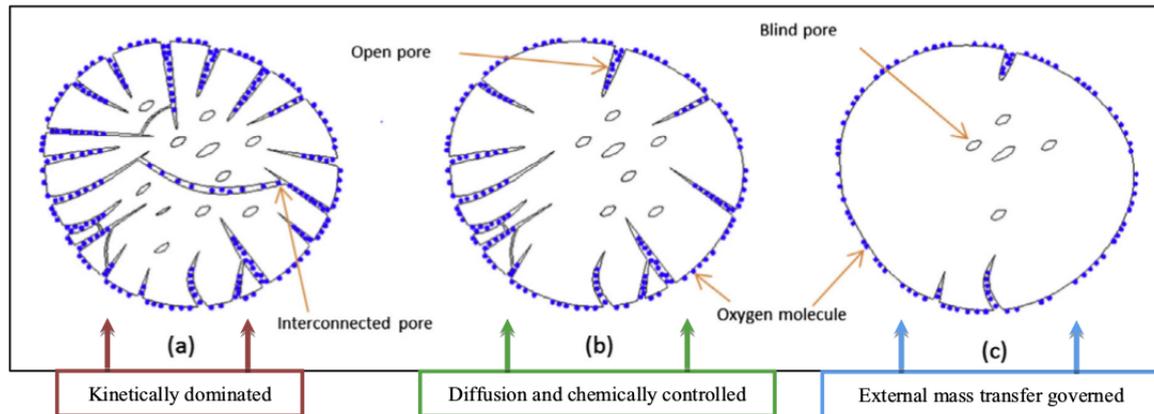


FIGURE 1.2 – Schéma illustrant les régimes d'oxydation du charbon à basse température [44]

- 3) le régime de transfert externe de masse : concerne des particules non poreuses ou de forte résistance à la diffusion interne. Ce régime n'intervient qu'à hautes températures durant la combustion de la matière. Il est marqué par une réaction d'oxydation ayant majoritairement lieu sur la surface externe du charbon qui ne présente aucune résistance à la diffusion. Cette réaction chimique est ainsi rapide comparée au transfert de masse et la concentration de l'oxygène à la surface externe est quasi-nulle.

Akgun et Arisoy [45] ont montré que pour des gammes de diamètres de particules allant de 2-5 mm à 20-50 mm, le régime d'oxydation passe d'un régime cinétique à un régime couplé diffusion et cinétique et finalement au régime de transfert de masse externe. Cette étude a montré que le facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius diminue considérablement avec l'augmentation du diamètre de la particule du fait de la diminution de la surface spécifique. L'énergie d'activation est moins influencée par la taille de la particule. Elle diminue avec l'augmentation de la taille de la particule car le taux de l'oxydation devient moins sensible à la température en régime diffusif/chimique et transfert externe de masse [46, 44].

Par ailleurs, à l'échelle pilote, l'augmentation de la taille de particules arrangées dans un réacteur, d'une part, diminue l'oxydation, la hausse de température et le risque d'auto-combustion du charbon, comme expliqué précédemment. D'autres parts, la perméabilité du milieu étant réduite, des points chauds sont susceptibles de se former, se présentant comme des zones de faibles perméabilités où le transport du gaz est limité et le risque de combustion spontanée est accentué.

L'étude réalisée par Mahmoudi et al [22] a porté sur la caractérisation de l'auto-échauffement d'un lit fixe de biomasse soumis à l'air préchauffé à 250°C. Les simulations menées montrent que l'auto-combustion est retardée en augmentant la taille des particules. Néanmoins, l'influence de la taille de la particule sur la position de la combustion

dans le lit est négligeable.

A plus basse température, sous une convection naturelle, Tengku [47] a examiné l'influence de la hauteur et du volume d'un lit de particule de bois torréfié disposé dans des corbeilles cubiques (60 à 100 mm de côté). Les expérimentations menées montrent que l'augmentation du volume du lit retarde le début d'auto-échauffement. Si la hauteur du lit, dans les mêmes conditions, dépasse 10 mètres, l'auto-combustion peut se déclencher à une température de 50°C [26].

Des simulations ont été réalisées pour une température de 60°C à des hauteurs allant de 2 à 8 m pendant 187,5 jours. Les résultats ont montré un faible auto-échauffement d'environ 5°C ; celui-ci est localisé à l'axe en haut du lit. Le compactage du substrat augmente dans certains cas le risque d'auto-échauffement [48]. Ceci est contradictoire avec certaines pratiques industrielles qui consistent à tasser le stock pour éviter l'auto-combustion de la charge. Dans d'autres cas, compacter un gros volume de biomasse stocké limite l'accès de l'oxygène à la surface du substrat et réduit ainsi le risque d'auto-échauffement.

Humidité

La teneur en eau du réactif peut jouer un rôle important dans le processus d'oxydation. L'interaction entre le bois et la vapeur d'eau est exothermique ou endothermique selon s'il y a condensation ou évaporation. La condensation génère une faible quantité de chaleur qui a tendance à accélérer le taux d'oxydation par effet catalytique. Cependant, pour le charbon, à une gamme d'humidité critique, propre à chaque type de charbon, la consommation d'oxygène est maximale. Au delà de cette gamme, la vapeur d'eau se condense au niveau des pores formant une structure multi-couches et bloque ainsi la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs d'adsorption. En deçà de l'humidité critique, seulement une partie des sites actifs est accessible aux molécules d'eau arrangées en monocouches. Par conséquent, le processus de chimisorption de l'oxygène est ralenti [3] et l'auto-échauffement est retardé. Le séchage au préalable du charbon débloque les pores situés sur la surface externe et régénère un nombre de sites actifs d'adsorption de l'O₂ incluant quelques sites actifs se situant sur les surfaces externes du charbon.

Réactivité du substrat

Pour le cas du bois torréfié, l'auto-échauffement du substrat stocké sous air augmente avec la sévérité de la torréfaction [16, 49]. Ceci est lié à l'augmentation de la teneur en carbone de la matière torréfiée qui disposera d'un plus grand nombre de sites actifs participant aux mécanismes d'oxydation à l'origine de l'auto-échauffement.

Age de la biomasse

Dans la littérature, il a été démontré que pour des températures de stockage et de traitement relativement faibles (23 à 50°C) le bois le plus frais est plus sujet aux réactions d'oxydation [8]. Des mesures de calorimétrie isotherme à air ont été réalisées sur des échantillons de pellets frais et des pellets stockés pendant quelque jours à un an. Les résultats montrent que le taux de chaleur libérée par les réactions dépendante de l'oxygène dépend de l'âge des granulés : les plus frais génèrent plus de chaleur et les granulés âgés d'un an n'émettent presque pas de chaleur.

1.6.2 Conditions environnantes

Température du milieu

L'auto-échauffement du bois torréfié exposé à l'air dépend fortement de la température environnante. A basses températures ($< 200^\circ\text{C}$), l'oxydation augmente avec la température. Les sites actifs dédiés à la chimisorption se saturent plus vite en augmentant la température. Dans [39], à une température comprise entre 168 et 185°C, une chimisorption rapide est observée, suivie d'une phase de perte de masse indiquant un dégazage. En effet, dans l'étude d'Evangelista et al. [49] réalisée sur un lit de hêtre torréfié soumis à l'air à des températures allant de 110°C à 150°C, la production de gaz oxydés augmente avec la température du milieu.

Vitesse d'air de ventilation

Nordon [50, 4] a testé l'effet de la vitesse de l'air sur l'auto-échauffement d'un lit de charbon de 4.5 m de haut. Il a montré que le débit d'un gaz oxydant traversant un lit de charbon peut avoir deux effets différents sur l'auto-échauffement en fonction de l'importance du débit. Pour une plage de débits relativement faibles (vitesse d'air allant de 10^{-5} à 2×10^{-5} m/s), l'auto-échauffement augmente en élevant le débit. Ceci a été expliqué par l'augmentation du transport de l'oxygène qui favorise la production de chaleur.

Pour une plage de débits plus forts (vitesse d'air de 10^{-4} m/s, par exemple), en augmentant le débit, on limite l'auto-échauffement. Ainsi, dans ce cas, un débit élevé assure un transfert convectif plus important de la chaleur générée.

Présence d'oxygène

La présence d'oxygène est la principale cause du caractère exothermique de l'échauffement spontané. Classiquement, l'auto-échauffement est examiné en laboratoire en présence d'air (21% d'O₂) afin de reproduire l'exposition du substrat réactif stocké à l'air dans l'industrie. Cependant, afin d'éviter des situations de combustion spontanée, le système peut

être appauvri en O_2 par l'ajout de l'azote. L'effet de la présence d'oxygène sur l'oxydation de plusieurs types de charbon à basses températures a été étudié [51, 52]. La vitesse de consommation d'oxygène en fonction de la fraction d'oxygène dans le milieu a été investiguée. Entre 11 et 16% d'oxygène, l'évolution du taux de consommation d' O_2 est quasiment identique. Par contre, de 16 à 21% d'oxygène, le taux de consommation d' O_2 augmente de façon significative. De ce fait, la production de chaleur augmente ainsi que le risque d'auto-échauffement. De plus, la durée de l'adsorption est réduite avec l'augmentation de la concentration d'oxygène [52].

1.7 Approche expérimentale

Différentes techniques expérimentales sont adoptées dans le cadre de la caractérisation et de la compréhension du phénomène d'auto-échauffement. Largement connues pour le charbon et également appliquées sur la biomasse, ces méthodes sont décrites ci-dessous.

1.7.1 Analyse ATG/DSC

Cette méthode est largement employée ; elle permet de mesurer à la fois la variation de la masse et la chaleur générée [31, 32, 3]. Pendant l'oxydation du charbon ou du bois thermiquement modifié, le signal de masse analysé montre généralement un gain de masse suivi d'une perte de masse indiquant la formation de complexes oxygène-carbone suivi d'une décomposition de ces complexes. Des travaux se sont appuyés sur les mesures du signal de masse de l'échantillon afin de construire un modèle cinétique décrivant l'évolution du système pendant l'auto-échauffement [39]. Cette méthode est souvent associée à une méthode analytique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

1.7.2 Analyse spectroscopique à infrarouge (FTIR et IR in situ)

L'analyse FTIR a pour objectif d'étayer les résultats de l'ATG en identifiant les groupements fonctionnels formés sur le solide et à l'origine des variations de masse. Ces groupements constituent les complexes formés suite à l'adsorption chimique de l'oxygène sur la surface du réactif. Bradbury et Shafizadeh [30] ont mené des analyses couplant ATG/DSC et FTIR sur du char de cellulose préalablement traité par pyrolyse à 550°C et exposé à l'oxygène sous 118°C . Les résultats de l'ATG ont montré un gain de masse pouvant provenir de l'adsorption chimique de l'oxygène. L'analyse FTIR a montré l'augmentation de l'absorption à une longueur d'onde de 1700 cm^{-1} , correspondant à la formation des groupement carbonyles. L'augmentation de la température de 50°C fait diminuer l'absorption de cette même longueur d'onde, indiquant à la fois une décomposition du groupement carbonyle ainsi qu'une perte de masse.

D'autres travaux basés sur des analyse ATG-FTIR ont montré que l'oxydation du charbon entraîne un gain de masse qui résulte de la formation des groupements carboxyles et carbonyles. De même, l'absorbance des carboxyles et des carbonyles augmente pendant la période du gain de masse. La formation de ces groupements contribue majoritairement au gain de masse observé par analyse TG. Ainsi, pendant la phase de perte de masse ces groupements diminuent indiquant que les groupement carboxyles contiennent des sites générant du CO_2 et que les groupes carbonyles contiennent des sites générant du CO [53].

Cette technique permet également d'analyser les gaz formés pendant l'oxydation. Zhang et al [52], dans leur approche couplée ATG/DSC et FTIR sur un échantillon de charbon, ont montré que la production de gaz (CO , CO_2 , H_2O) commence dès la phase d'adsorption de l'oxygène. Ainsi, à ce stade, la formation de complexes oxygène-carbone dépasse la production de gaz. L'analyse de l'absorbance des espèces gazeuses (CO , CO_2 et H_2O) en fonction de la température (de 100 à 300°C) montre que la production des gaz augmente avec la température. Une perte de masse accompagne cette libération de gaz qui dominera progressivement la formation de complexes oxygénés [52, 53].

Par ailleurs, il a été démontré que la formation des carboxyles est accompagnée par une baisse des carbones aliphatiques sur la surface du charbon à une température d'environ 140°C. Ceci pourrait être dû à la présence d'une liaison entre les carbones aliphatiques et les carboxyles. Cette liaison est probablement un peroxyde qui est difficilement détectable mais généralement rapporté dans la littérature. Ainsi, à basses température, l'oxygène est capturé dans le carbone aliphatique en forme de peroxyde et la décomposition de peroxydes forme des carboxyle et du H_2O [54].

1.7.3 Calorimétrie adiabatique

D'autres techniques de mesure de chaleur plus précises que les analyses classiques (DSC, ATD), sont appliquées dans l'étude du phénomène d'auto-échauffement. Le microcalorimètre C80 est appliquée pour la mesure de la chaleur libérée durant l'auto-échauffement de la biomasse [26] et du charbon. En effet, cette méthode d'une haute sensibilité détecte des chaleurs libérées de l'ordre de 20 μW . Dans le cas de biomasse, des flux de chaleur compris entre 2 et 12 mW ont été détectés [26, 25]. Cette approche a également permis de quantifier la chaleur libérée par le charbon exposé à une atmosphère réduite en oxygène [55]. Une autre méthode d'analyse thermique isotherme de microcalorimétrie TAM, encore plus sensible que le C80 (0.2 μW), a permis de mesurer de faibles quantités de chaleur générée par fermentation anaérobie de la biomasse humide [25].

Afin de confirmer la hausse de la température et de repérer l'emballement thermique,

un équipement a été conçu : le SIT (Spontaneous Ignition Tester), pour suivre l'évolution de la température d'un échantillon de biomasse en conditions adiabatiques [25]. Des essais réalisés ont montré que le temps d'induction avant le début de l'auto-ignition diminue pour des températures de consigne allant de 28 à 64°C. Par contre, dans l'intervalle de température compris entre 70 et 85°C, le temps d'induction augmente. Ceci pourrait être dû à la diminution de fermentation des micro-organismes du fait de l'appauvrissement du milieu en humidité. A des température entre 90 et 130°C, la température reste constante, indiquant l'absence de production de chaleur liée à l'absence d'activité microbienne. Néanmoins, à plus hautes températures (130-250°C), une auto-combustion a lieu rapidement après l'injection de l'oxygène. A ce stade, la combustion de l'échantillon est liée uniquement aux réactions d'oxydation.

Une autre méthode adiabatique appliquée sur le charbon consiste à refroidir en milieu inerte un échantillon préalablement séché à 40°C, puis à le mettre dans un four adiabatique. Une fois la température du charbon en équilibre à 40°C, l'oxygène est introduit. Le temps que la température atteigne 70°C permet d'estimer le taux moyen d'auto-échauffement dû à l'augmentation de la température suite aux réactions exothermiques d'oxydation, connu sous le nom de l'indice $R-70$ (°C/h). Cet indicateur a permis de montrer que le charbon de rang inférieur est plus sujet à l'auto-échauffement.

1.7.4 Analyse de gaz

L'auto-échauffement est accompagné d'une émission de gaz carbonés, principalement le CO₂ et le CO. Ces gaz sont analysés par chromatographie gazeuse (CG) ou par analyse IRND (infra-rouge non-dispersif). La consommation d'oxygène est également suivie à l'aide d'un analyseur paramagnétique. Les gaz émis pendant le stockage de plaquettes de bois brutes et de plaquettes de bois torréfiées ont été analysés par CG. Les mesures montrent qu'à basses températures (20 et 40°C) le bois torréfié (à 250°C) émet moins de CO et de CO₂ que le bois brut, et n'émet pas de CH₄ contrairement au bois brut. Ces résultats indiquent que le bois torréfié, du fait de sa faible teneur en eau et son hydrophobicité, n'est pas sujet à la dégradation microbienne comme est le cas du bois brut. L'émission de gaz dépend fortement de la température de stockage. Evangelista et al. [56] se sont intéressés à l'analyse de gaz émis par le bois fraîchement torréfié à 285°C et refroidi à des température allant de 110°C à 150°C. Ces essais ont été réalisés sur une durée d'une heure dans un réacteur de 12 L raccordé à un analyseur IRND et un analyseur paramagnétique. Les concentrations du CO et du CO₂ ont la même allure : une forte production initialement suivie d'une stabilisation de la production de gaz ont été relevées entre 110 et 140°C. A 150°C, la production de gaz ne se stabilise pas et continue d'augmenter, indiquant une combustion spontanée de l'échantillon. Par ailleurs, l'ana-

lyse paramagnétique assure le suivi de la concentration de l'oxygène. Elle montre que la quantité d'oxygène consommée est supérieure aux quantités d'oxygène dans les gaz émis. Ceci appuie l'existence du phénomène d'adsorption de l'oxygène sur la surface de bois thermiquement prétraité.

1.7.5 Réacteurs

Pour assurer une description de l'auto-échauffement plus proche de la réalité observée à l'échelle industrielle, ce phénomène peut être étudié à l'échelle pilote dans des réacteurs à lit fixes. L'intérêt est de suivre l'évolution de la température au sein du lit et d'analyser les gaz mis en jeu. Pour ce faire, ces réacteurs sont essentiellement munis de thermocouples et d'analyseurs de gaz. Cette approche est généralement complétée par la conception d'un modèle décrivant la cinétique d'oxydation de la matière couplée, dans le meilleur des cas, à un modèle décrivant les phénomènes de transferts de masse et de la chaleur [15, 22]. De nombreux travaux dédiés à l'oxydation du charbon à basses températures à l'échelle du réacteur proposent des modèles de prédictions de la consommation d'oxygène et de la formation des gaz carbonés [57, 15].

D'autres études se sont intéressées à l'effet du débit d'air et de la hauteur du lit sur l'auto-échauffement du char et du charbon à l'échelle d'un réacteur [58, 50]. Par exemple Nordon et al. [50] ont mis en place un réacteur cylindrique de 25 L contenant environ 18 kg de matière. Comme expliqué précédemment, cette étude a mis en avant l'impact du débit d'air sur l'auto-échauffement.

Par ailleurs, l'investigation de l'effet de la hauteur du lit indique que l'auto-échauffement augmente avec la hauteur du lit ; il existe une hauteur critique (8 m) au delà de laquelle l'auto-échauffement est prononcé.

L'étude d'Arisoy et al. [59] a permis de détecter un point chaud au sein d'un lit fixe de charbon (40-70 kg) dans un réacteur de 62 L. Initialement stocké à température ambiante en présence d'air, le suivi de la température du substrat indique la présence d'un point chaud dès 3.5 jours de stockage. Au bout de 4.4 jours de stockage, le point chaud fini par provoquer un emballement thermique.

Quelques travaux ont investigué l'auto-échauffement à l'échelle industrielle. Un dispositif expérimental munis d'un four d'une capacité de 15 tonnes a été mis en place afin d'étudier la combustion spontanée du charbon en présence d'oxygène [60]. L'évolution de la température a été suivie à l'aide de thermocouples positionnés à différents niveaux. La

composition des gaz produits a été analysée par chromatographie. Le taux de consommation d'oxygène a été estimé à partir de l'équation de conservation de l'oxygène en régime permanent. Le taux de consommation de l'oxygène augmente quasiment en exponentiel, lentement au dessous de 70°C et fortement au delà de 100°C. Le terme source a été estimé à partir de l'équation de la chaleur en prenant en compte l'accumulation, la diffusion et la convection. Ce dernier suit une évolution exponentielle en fonction de la température, lente puis rapide à partir de 100°C. A 150°C, le terme source calculé est d'environ 2000 W/m³.

1.7.6 Basket heating method

Cette méthode a été validée par confrontation à l'ATG/DSC pour un auto-échauffement entre 100 et 150°C [16, 61]. Réalisée sur des échantillons de plus grande taille, cette méthode est basée sur le critère de variation de la température dans l'échantillon pour évaluer l'auto-échauffement. L'évolution de cette méthode s'articule comme décrit ci-dessous.

La méthode de Frank-Kamenetskii

La théorie de Frank-Kamenetskii (F-K) prédit la température d'auto-inflammation d'un milieu réactionnel en fonction de sa taille pour des géométries simples. Elle repose sur le bilan thermique du système supposé stationnaire avec une libération de chaleur et évacuation par conduction [13] (éqt. 1.7.1). Cette méthode s'intéresse au phénomène de combustion spontanée qui suit les cas supercritiques de l'auto-échauffement caractérisés par une forte hausse continue de la température.

$$k\nabla^2 T = -\Delta H \rho_s A \exp(-E/RT) \quad (1.7.1)$$

$$q(T) = \Delta H \rho_s A \exp - \frac{E}{RT} \quad (1.7.2)$$

Où

ΔH : chaleur de réaction (kJ/kg)

ρ_s : masse volumique du solide (kg/m³)

A : facteur préexponentiel (s⁻¹)

E : énergie d'activation (J/mol)

R : constante des gaz parfaits (J/mol/K).

Après un changement de variable l'équation 1.7.1 devient :

$$\nabla^2 \theta = -\sigma \exp \frac{\theta}{1 + \epsilon \theta} \quad (1.7.3)$$

Avec,

$$\theta = \frac{Ea}{RT_{amb}^2}(T - T_{amb})$$

T_{amb} : température de surface (ambiante),

$$\epsilon = RT/E,$$

$$z = x/r.$$

La température initiale étant ambiante, l'énergie d'activation est élevée. Ainsi, on peut supposer $\epsilon \ll 1$, l'équation 1.7.3 devient :

$$\nabla^2\theta = -\sigma \exp \theta \quad (1.7.4)$$

avec :

$$\sigma = \frac{Er^2\Delta H\rho A}{\lambda RT_{amb}^2} \exp -E/RT \quad (1.7.5)$$

Les valeurs du paramètre de F-K (σ) pour lesquelles l'équation 1.7.3 admet une solution caractérisent un état stationnaire. La valeur maximale de ce paramètre (σ_c) permet la résolution de l'équation différentielle en régime critique. Plusieurs valeurs sont attribuées à ce paramètre critique variant en fonction de la géométrie du système [13].

La méthode du point de croisement

Cette approche s'intéresse à l'auto-échauffement transitoire d'un échantillon se trouvant dans un panier. Expérimentalement, l'échantillon est tassé dans un panier placé à l'intérieur d'un four préchauffé [62]. Deux à trois thermocouples permettent de mesurer la température au centre et à quelques millimètres du centre sur le même plan horizontal. Les thermocouples sur l'échantillon donnent la différence de température par rapport au centre. Ainsi, lorsque la valeur donnée est nulle, la température du point de croisement est atteinte ; au-delà de cette température le système est en auto-échauffement.

Le nombre de Biot est considéré fini et la géométrie simple. Cette méthode permet d'estimer les paramètres cinétique d'un échantillon poreux réactif chauffé symétriquement. Dans le cas d'une plaque la conservation de la température est exprimé comme suit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{T=T_{pc}} = \frac{QA}{C_p} \exp(-E/RT_{pc}) \quad (1.7.6)$$

$$\ln\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{T_{pc}} = \ln\left(\frac{QA}{C_p}\right) - \frac{E}{RT_{pc}} \quad (1.7.7)$$

Au point de croisement, la température au sein du milieu est considérée homogène ; le

terme de conduction est donc nul.

La méthode de la chaleur libérée

Cette méthode est similaire à la méthode du point de croisement, seulement, ici, la conduction est négligeable et la température critique en question est atteinte lorsque la différence de température entre le centre du système et la température du four est nulle [62].

1.8 Approche numérique

1.8.1 Modélisation de la cinétique

Afin de prédire le taux de consommation d'oxygène, il est important de comprendre les mécanismes ayant lieu pendant l'auto-échauffement du réactif. A cet effet, les modèles développés pour décrire l'oxydation du charbon à basses températures ne permettent pas de décrire finement la cinétique du fait de la complexité de la structure poreuse du charbon et de sa composition chimique.

Modèle d'adsorption d'Elovich

Le modèle d'Elovich décrit la cinétique de décroissance exponentiel de l'adsorption avec l'augmentation de la quantité d'oxygène adsorbée. Ce modèle est généralement associé à l'adsorption des gaz sur des adsorbants hétérogènes [63, 64]. Il a été appliqué pour prédire l'adsorption chimique de l'oxygène sur le charbon et le bois thermiquement modifié [44, 39] à température constante. L'équation d'Elovich est exprimée dans l'équation 1.8.1 :

$$\frac{dq}{dt} = a \exp(-bq) \quad (1.8.1)$$

avec : q : quantité d'oxygène adsorbée. a , b , t_0 : constantes.

il a été démontré que la constante a représente le taux de chimisorption initial qui caractérise la réactivité intrinsèque du substrat vis-à-vis de l'oxygène. Néanmoins, le paramètre b n'a pas de sens physique défini. Il a une tendance décroissante en fonction de la température à l'inverse du paramètre a , qui augmente avec la température du traitement [39, 65].

La forme intégrée de l'équation d'Elovich 1.8.1 est formulée dans 1.8.2

$$q = 1/b \ln(ab) + 1/b \ln(t - t_0) \quad (1.8.2)$$

La droite isotherme d'Elovich est précédée par une déviation au début de l'adsorption, généralement appelée phase pré-Elovich. A ce stade, la formation des oxydes de carbone est dominée par la décomposition thermique des complexes oxygénés. Ce mécanisme de décomposition s'apparente à un processus de désorption chimique. Il est supposé que durant la phase pré-Elovich, l'émission des oxydes de carbone dans le flux gazeux vient de l'adsorption physique du CO et CO₂ [64].

Si le processus d'adsorption chimique n'est pas précédé ou suivi d'un autre phénomène, on a $t_0 = 1/ab$. Sinon, à $t = t_c$, $q = q_c$:

$$t_0 = \exp(bq_c/ab) - tc$$

t_0 peut être déterminé par extrapolation du tracé $t=f(1/R_{ads})$.

Ce modèle a initialement été appliqué pour décrire la chimisorption de l'oxygène par le char de cellulose, le char de bois et le char de charbon [31, 29, 32]. Cette approche décrit correctement la cinétique de chimisorption de l'oxygène à basses températures. Le modèle d'Elovich est cohérent avec le principe d'évolution de la chimisorption, expliqué précédemment. La chimisorption du bois accroît avec la température de traitement thermique jusqu'à 550°C ; au delà de cette température, la chimisorption décroît. Il est à noter que dans l'étude de Hshieh et Richards [29] le char de bois a été soumis à l'air à une température de 140°C.

Plus récemment, Lim et Chew ont appliqué le modèle d'Elovich sur du bois torréfié à 300°C et soumis à l'air pour des températures inférieures à 140°C afin de ne décrire que l'adsorption chimique (sans prendre en compte la décomposition des complexes formés). A l'aide des valeurs du taux initial de chimisorption à différentes températures (74, 109, 139°C), l'énergie d'activation apparente a été évaluée à 6.694 kJ/mol. Cette valeur est cohérente avec les valeurs proposées dans la littérature pour le carbone (1.297 à 5,188 kJ/mol) et pour le char de cellulose, l'énergie d'activation minimale est de 5.272 kJ/mol. Ceci montre que la nature des sites actifs de chimisorption est différente d'un substrat à un autre. De plus, ces valeurs sont faibles que ce soit pour la cellulose fibreuse ou pour le bois torréfié qui est plus compact. Ceci pourrait être justifié par la présence d'un réarrangement des molécules d'oxygène adsorbées [39, 31, 29].

Dans [66], la prise de masse estimée au bout de 24h de chimisorption augmente avec la température de chimisorption. Ce résultat souligne que le nombre de sites actifs de chimisorption n'est pas correctement défini, probablement, du fait qu'à des températures aussi basses que 100°C à 200°C, les sites actifs ne seaturent pas au bout de 24h. Des

temps encore plus longs pourraient assurer la saturation des sites actifs.

Afin de pallier ceci, une cinétique distribuée permet de définir des énergies d'activation propres à chaque site actif pour décrire la chimisorption à différentes températures. Pour ce faire, un modèle de distribution de l'énergie d'activation a été proposé dans la littérature.

Modèle de distribution de l'énergie d'activation (MDEA)

Teng et Hsieh [66] ont développé un modèle MDEA afin de décrire la distribution des énergies d'activation au cours de la chimisorption de l'oxygène sur du carbone à basses températures (100-200°C). La formulation de ce modèle est basée sur les hypothèses suivantes :

- A chaque site actif de chimisorption est attribuée une énergie d'activation, et le nombre total de sites actifs est constant
- Chaque site actif de chimisorption est occupé par une seule molécule de carbone pour la formation des complexes oxygène-carbone
- La distribution de l'énergie d'activation de chimisorption est continue
- A basses températures (< 200°C), la décomposition des complexes oxygénés est considérée comme négligeable

Plus précisément, ce modèle décrit uniquement la fixation irréversible des molécules d'oxygène sur la surface du carbone. Le taux de formation des complexes C(O) est défini dans l'équation 1.8.3

$$-\frac{dN}{dt} = k.N.P_{O_2} = A \exp(-E/RT).N.P_{O_2} = A' \exp(-E/RT).N \quad (1.8.3)$$

Avec N : nombre de sites actifs disponible de chimisorption à l'instant t caractérisé par une énergie d'activation E, k est la constante de chimisorption, A, le facteur pré-exponentiel et P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène ($A' = k_0 \times P_{O_2}$). En intégrant l'équation 1.8.3, nous obtenons l'équation 1.8.4

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left[\int_0^\infty -A \exp(-E/RT) dt\right] \quad (1.8.4)$$

$N_0=N$ à $t=0$. Le nombre total de sites actifs disponibles restants (N') est obtenu en intégrant sur les énergies d'activation :

$$N' = \int_0^\infty N dE \quad (1.8.5)$$

N' est défini dans l'équation 1.8.5 comme étant le nombre des sites actifs disponibles par unité d'énergie d'activation. L'équation 1.8.4 devient :

$$\frac{N'}{N'_0} = \int_0^\infty \exp[-At \exp(-E/RT)] f(E) dE \quad (1.8.6)$$

Finalement, la distribution de l'énergie d'activation est obtenue par les équations 1.8.7 et 1.8.8

$$E = RT[\ln(At) + 0.693] \quad (1.8.7)$$

$$f(E) = -\frac{dN'}{dt} t / (N'_0 RT) \quad (1.8.8)$$

La distribution de l'énergie d'activation est illustrée dans la figure 1.3. Afin de tenir compte du fait que les énergies d'activation des sites actifs de chimisorption sont indépendantes de la température de chimisorption, le modèle MDEA a été appliqué à différentes températures. Les résultats montrent que l'énergie d'activation est comprise entre 3 et 30 kJ/mol, proche de l'énergie d'activation du modèle d'Elovich (4.4 à 33 kJ/mol). Par ailleurs, cette distribution n'est pas une gaussienne, mais s'apparente à un début de gaussienne. Il en a été déduit qu'à basses températures, seulement une partie des sites actifs dotée d'une énergie d'activation assez faible, contribue à la chimisorption de l'oxygène à basses températures. D'autres parts, à plus hautes températures, le modèle MDEA développé par de Du et al. [67] décrit la distribution des énergies d'activation de l'adsorption de l'oxygène et de la désorption des complexes C-O par une gaussienne pendant la gazéification du carbone. Ce même modèle appliqué à l'adsorption à basses températures prédit une quantité d'oxygène adsorbée en désaccord avec les données expérimentales. La conclusion tirée de ces résultats rejoint celle avancée par Lussow et al., qui répartissent les sites actifs disponibles à l'adsorption en deux catégories. Les sites d'adsorption de type I ont des énergies d'activation assez faibles pour réagir à des températures de chimisorption ($< 250^\circ\text{C}$). Les sites de chimisorption de type II, de fortes énergies d'activation, ne réagissent qu'à plus hautes températures ($> 300^\circ\text{C}$). La distribution de l'énergie d'activation illustrée dans la figure 1.3 met l'accent sur le fait que de nombreux sites actifs de chimisorption (type II) sont inactifs à faibles températures ($< 250^\circ\text{C}$).

Modèles à réactions parallèles

D'autres modèles ont permis de prédire le taux de consommation d'oxygène et le taux de production de CO, CO₂ issus de l'oxydation du charbon à basses températures en se basant, globalement, sur deux réactions parallèles : la réaction d'oxydation directe et la

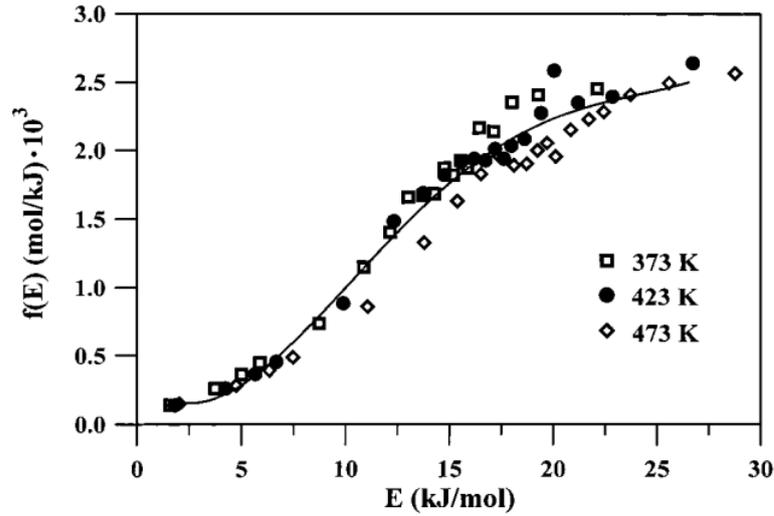


FIGURE 1.3 – Distribution de l'énergie d'activation de la chimisorption d'oxygène sur du char ($k_0 = 20\text{h}^{-1}\text{kPa}^{-1}$) [66]

réaction d'adsorption. A ce titre, plusieurs séries de schémas cinétique ont été proposés dans la littérature (voir fig. 1.4).

L'adsorption physique de l'oxygène sur la surface du charbon est rarement prise en compte dans les modèles cinétiques décrivant l'auto-échauffement du charbon à basses températures. Karsner et al. [69] ont développé un modèle cinétique d'oxydation du charbon à l'échelle d'un réacteur à lit fixe comprenant les deux réactions parallèles communément abordées : la réaction d'oxydation directe et la réaction d'adsorption, incluant l'adsorption physique et chimique et la décomposition des complexes carbone-oxygène. La production d'eau a été considérée séparément des mécanismes cités précédemment. Les sites actifs mis en jeu lors de l'oxydation du charbon à basses températures ont été répartis comme suit : les sites intervenant lors de l'oxydation directe de constante de réaction k_1 , les sites responsables de l'adsorption physique réversible de l'oxygène (k_2 et k_3) et de l'adsorption chimique (k_4) et les sites formant du H_2O .

Les équations régissant la cinétique de ces réactions sont basées sur le principe de conservation des sites actifs :

$$\frac{dC_{s1}}{dt} = -k_1 C_{s1} C_0 \quad (1.8.9)$$

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = -k_2 C_{s2} C_0 + k_3 X_p \quad (1.8.10)$$

Temperature range	Reaction mechanism considered	Model features
200–225 °C [67]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{complex} \leftrightarrow \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumption and gaseous oxidation products (CO_2, CO and H_2O) •Analytical equations for the rates, as sums of constant and exponential decay terms •Stoichiometric relationship between the reactants and the gaseous oxidation products
150–160 °C [68]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}$ •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{physisorbed O}_2 \rightarrow \text{chemisorbed O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}$ •Separate water production $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumption, gaseous oxidation products (CO_2, CO and H_2O) and solid intermediates •Site conservation among various active sites •Numerical solution of the model
25–95 °C [15]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{coal-O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumed and carbon dioxide produced •Self-conserved active sites and exponential decay in the active sites for oxygen adsorption •Analytical equations for the rates
60–90 °C [41]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow u_1\text{CO}_2 + v_1\text{CO} + w_1\text{others}$ (1) •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow u_2\text{carboxyl} + v_2\text{carbonyl} + w_2\text{CO}_2 + \text{unreactive species}$ (2) •Carboxyl species $\rightarrow \text{CO}_2$ (3) •Carbonyl species $\rightarrow \text{CO}$ (4) 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumed and carbon oxides produced •Self-conserved active sites and reduction in active sites due to the formation of unreactive species •Analytical equations for the rates

FIGURE 1.4 – Modèles cinétiques décrivant l’oxydation du charbon à des températures inférieures à 250°C [41, 68, 69, 15]

$$\frac{dX_p}{dt} = -k_2 C_{S2} C_0 - (k_3 + k_4) X_p \quad (1.8.11)$$

Le taux de consommation total d’oxygène par unité de masse de charbon incluant tous les mécanismes d’oxydation est défini dans l’équation 1.8.12.

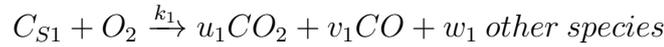
$$R_{O2T} = -k_1 C_{S1} C_0 - k_2 C_{S2} C_0 + k_3 X_p - k_5 \quad (1.8.12)$$

Krishnaswamy et al. [15] ont développé un modèle exprimé par un bilan de masse qui tient compte de la diffusion de l’oxygène sur la surface externe du charbon et de la consommation de l’oxygène. Le taux de consommation d’oxygène est proportionnel au taux de consommation des sites actifs. La résistance au transfert de masse a été introduite par un facteur effectif qui permet de prendre en compte la variation de la taille de la particule. Les prédictions issues de ce modèle concordent avec les données expérimentales.

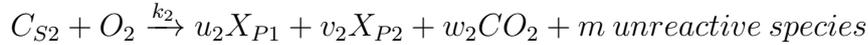
Dernièrement, Wang et al. [41] ont proposé un modèle qui décrit la cinétique de consommation d’oxygène et la formation des oxydes de carbone pendant l’oxydation du charbon à basse température ($< 100^\circ\text{C}$). L’adsorption de l’oxygène est prise en compte

en se basant sur le nombre de sites actifs indépendamment de la concentration d'oxygène dans la phase gazeuse. La distribution des sites actifs est considérée comme uniforme sur la surface interne des pores. Il est retenu qu'il n'y a pas d'interaction entre les sites actifs, et que les sites occupés par une molécule d'oxygène n'influencent les sites voisins. Deux types de sites actifs sont considérées responsables des réactions entre oxygène et charbon. La réaction d'oxydation directe se manifeste sur des sites actifs de type 1 qui occupe une fraction f_a de la surface effective initiale, tandis que, sur la fraction restante $(1-f_a)$ les réactions d'adsorption ont lieu parallèlement.

Le taux de consommation d'oxygène dans la réaction d'oxydation directe est supposé suivre une relation linéaire avec le nombre de site actifs de type 1 dont la concentration reste constante au long de l'oxydation. Le schéma retenu pour l'oxydation directe est exprimé comme suit :



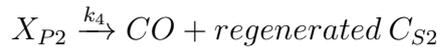
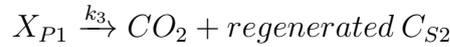
La réaction d'adsorption est représentée par la formation de carboxyles et carbonyles et de complexes non réactifs. Cette phase est suivie par la dégradation des carboxyles et des carbonyles en CO_2 et CO , respectivement, ainsi que la régénération des sites actifs associés. Le schéma suivant a été proposé :



avec : X_{P1} : carboxyle , X_{P2} : carbonyle.

La réaction (2) ne tient pas compte de la formation rapide d'intermédiaires (comme les peroxydes ou les hydroperoxydes) ; ces réactions jouent un rôle important au tout début de l'oxydation notamment pour le charbon d'une certaine teneur en eau.

Les réactions de décomposition thermique des complexes X_{P1} et X_{P2} sont décrites comme suit :



Le taux de consommation total d'oxygène tiré des schémas définis précédemment est exprimé dans l'équation 1.8.15.

$$R_{O_2T} = R_{O_2}^{(1)} + R_{O_2}^{(2)} = k_1 f_a C_{S0} + k_2 C_{S2} \quad (1.8.13)$$

C_{S0} : nombre total initial des sites actifs (1 et 2), f_a : fraction des sites actifs dédiés à l'oxydation directe dans la surface effective totale initiale, $(1-f_a)$ fraction des sites actifs

dédiés à l'adsorption dans la surface effective totale initiale, $C_{S1} = C_{S0} \times f_a$, $C_{S2} = C_{S0} \times (1-f_a)$. Ainsi, la décomposition d'un groupement carboxyle, par exemple, forme une molécule de CO_2 et régénère un site actif.

Les taux de productions des gaz (CO_2 et CO) et les taux de décomposition et de formation des complexes carbone-oxygène sont définis ci-dessous :

$$R_{CO_2} = R_{CO_2}^{(1)} + R_{CO_2}^{(2)} + R_{CO_2}^{(3)} = u_1 k_1 f_{(a)} C_{S0} + w_2 k_2 C_{S2} + k_3 X_{P1} \quad (1.8.14)$$

$$R_{CO} = R_{CO}^{(1)} + R_{CO}^{(4)} = v_1 k_1 f_{(a)} C_{S0} + k_4 X_{P2} \quad (1.8.15)$$

$$\frac{dX_{P1}}{dt} = u_2 k_2 C_{S2} + k_3 X_{P1} \quad (1.8.16)$$

$$\frac{dX_{P2}}{dt} = u_2 k_2 C_{S2} + k_4 X_{P2} \quad (1.8.17)$$

La conservation des sites actifs de type (2) est considérée comme indépendante de la fraction d'oxygène dans la phase gazeuse et décrite comme suit :

$$\frac{dC_{S2}}{dt} = -k_2 C_{S2} + k_3 X_{P1} + k_4 X_{P2} \quad (1.8.18)$$

$$\frac{d^2 X_{P1}}{dt^2} + (k_2 + k_3) \frac{dX_{P1}}{dt} + (1 - u_2) k_2 k_3 X_{P1} = 0 \quad (1.8.19)$$

A différentes températures, le taux de consommation d'oxygène prédit correspond aux données expérimentales. Néanmoins, dans 40 minutes suivant le début de l'oxydation, le taux de production de CO_2 prédit sous-estime la quantité de gaz réellement observée. Ce résultat a été expliqué par le phénomène de désorption qui se produit au début de l'oxydation [64], qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

Tous les modèles cités précédemment se basent sur une cinétique de réactions parallèles des sites actifs. La caractérisation des sites actifs diffère d'un modèle à un autre. Karsner et Perlmutter [69] considèrent que le nombre total de sites actifs est conservé au long de l'oxydation. Wang et al. [41], eux, proposent une désactivation des sites actifs en fonction du temps, liée à la formation des complexes non-réactifs.

Ces modèles ont permis de prédire les constantes de réaction associées à chaque phase de l'oxydation du charbon à basses températures. Par la loi d'Arrhénius, les énergie d'activation associées ont été estimées. Celles-ci varient entre 30.4×10^{-3} kJ/mol et 139 kJ/mol [3, 46] en fonction du type de charbon, de la température et des conditions imposées.

Cependant, la loi d'Arrhénius ne convient pas toujours à la description de la cinétique d'oxydation à basses températures comme il a été démontré dans [70, 71]. L'étude d'Arisoy et al. [70] réalisée sur du charbon bitumineux d'Australie a montré qu'une Arrhénius décrit bien la réaction d'oxydation au delà de 70°C de température en ajustant $\ln(dT/dt)$ en fonction de $1/T$ par une droite. En dessous de cette valeur, la tendance Arrhénius ne correspond pas à la cinétique observée. Ces deux tendances ont été réunies dans l'équation 1.8.20. Avec : s_∞ le ratio des sites actifs libres à $t = \infty$, k_d la constante de décomposition des complexes sur sites actifs occupés.

$$\frac{d\rho_{oc}}{dt} = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[s_\infty + (1 + s_\infty) \exp\left(-\frac{k_d}{s_\infty} t\right) \times \rho_{O_2} \right] \quad (1.8.20)$$

Une autre approche a permis d'exprimer la cinétique d'auto-échauffement du char à des températures comprises entre 50 et 100°C, en combinant l'équation d'Elovich avec une Arrhénius [14] comme le montre l'équation 1.8.21.

$$\frac{dq}{dt} = r_0 A [\exp(-(E + Bq)/RT)] (h^{-1}) \quad (1.8.21)$$

1.8.2 Modélisation des transferts masse/ chaleur

La description thermochimique de l'auto-échauffement seule ne permet pas de prédire l'auto-échauffement d'une particule de taille significative. En effet, une modélisation couplant les transferts de masse et de chaleur ainsi que la cinétique réactionnelle de l'auto-échauffement est nécessaire pour quantifier à la fois la production de chaleur et les mécanismes la dissipant.

Initialement, l'auto-échauffement supercritique a été décrit par un modèle simplifié proposé par Frank-Kamenetskii [4]. Ce modèle décrit uniquement la production de chaleur et sa dissipation par conduction en régime permanent, sans tenir compte de la consommation d'oxygène.

Des modèles plus complets ont été développés en formulant la création de chaleur au sein du réactif et sa dissipation par transferts convectif et conductif. Le transport convectif

et diffusif, de l'oxygène et des produits d'oxydation, ainsi que la consommation de l'oxygène sont également intégrés dans le modèle [58, 72, 14]. Dans un milieu poreux considéré comme homogène, les bilans de masse, de chaleur et de la quantités de mouvement sont classiquement formulés ci-dessous. La conservation des espèces gazeuses est exprimé dans l'équation 1.8.22.

$$\frac{\partial \rho_{i,g}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{i,g} \vec{v}_g) = D \nabla^2 (\rho_{i,g}) + \dot{r} \quad (1.8.22)$$

Avec : $\rho_{i,g}$: la masse volumique des espèces gazeuses, \dot{r} : la vitesse de réaction, D : le coefficient de diffusion et v_g : la vitesse de gaz.

$$(\epsilon c_{pg} \rho_g + (1 - \epsilon) c_{ps} \rho_s) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{pg} \nabla \cdot (T_g \vec{v}_g) = \lambda_{eff} \nabla^2 T + \dot{r} \Delta H \quad (1.8.23)$$

Avec : T la température du substrat considérée égale à la température de gaz, c_{pg} et c_{ps} sont les pouvoirs calorifiques du gaz et du solide, ρ_s la masse volumique du solide, λ_{eff} la conductivité thermique effective et ΔH la chaleur de réaction.

Le premier terme est celui de l'accumulation de l'énergie thermique. Celle-ci est dissipée par le transfert advectif (terme 2) et le transfert conductif (premier terme à droite). La chaleur produite est représentée par le dernier terme de l'équation.

L'équation de chaleur figurée dans l'équation 1.8.23 suppose que le milieu est en équilibre thermique local (ETL) : le gradient de température entre la phase gazeuse et la phase solide est négligeable. Cette hypothèse peut être contraignante dans le cas d'une différence de température entre ces phases.

Afin de confirmer la validité de l'ETL, le calcul des nombre adimensionnels de Reynolds (Re) et de Darcy (Da) est déterminant. En effet, si les nombres Re et Da sont élevés, l'hypothèse d'un équilibre thermique local est inadéquate. Dans [73], en diminuant le nombre de Darcy, la différence de température entre la phase solide et phase de vapeur diminue. Cette baisse est liée à la diminution de la taille de la particule qui entraîne une augmentation de l'aire spécifique du lit fixe et améliore ainsi l'échange de chaleur entre les deux phases solide et gazeuse. Ainsi, l'ETL n'est applicable qu'à faible nombre de Darcy. Le nombre de Reynolds influence également l'équilibre thermique du système. La diminution de celui-ci entraîne une baisse de la différence de température entre les deux phases. Cette baisse résulte de la réduction de la vitesse, qui augmente le temps d'interaction entre les deux phases et procure un meilleur échange de chaleur entre les deux phases. Ainsi, à faible Re, l'ETL peut être appliqué.

Dans le cadre de la modélisation de l'auto-échauffement du charbon à l'échelle d'un lit fixe traversé, Edwards et Arisoy et al. [58, 59] ont développés des modèles à deux

températures. Les bilans de chaleur des deux phases suivent les équations 1.8.24 et 1.8.25.

$$\frac{\partial(1-\epsilon)c_{ps}\rho_s T_s}{\partial t} = \lambda_{eff}\nabla^2 T_s - (1-\epsilon)r_m\Delta H_m + (1-\epsilon)\dot{r}\Delta H + h_{sf}\alpha_{sf}(T_g - T_s) \quad (1.8.24)$$

$$\frac{\partial\epsilon\rho_g c_{pg} T_g}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho_g c_{pg} T_g \vec{v}_g) = \lambda_g \nabla^2 T_g - h_{sf}\alpha_{sf}(T_g - T_s) \quad (1.8.25)$$

Avec h_{sf} : coefficient d'échange convectif entre les deux phases et α_{sf} est la surface d'échange entre les deux phases. Dans la littérature [74], ces paramètres sont communément exprimés selon les équations 1.8.26 et 6.2.15.

$$\alpha_{sf} = \frac{6(1-\epsilon)}{d_p} \quad (1.8.26)$$

$$h_{sf} = \lambda_g Nu/d_p = \lambda_g(2 + 1.1 Pr^{1/3} Re^{0.6})/d_p \quad (1.8.27)$$

La vitesse d'un fluide en transferts thermique et massique en milieux poreux est généralement représentée par une forme linéaire de l'équation de la quantité de mouvement, appelée la loi de Darcy. Cette loi stipule que la vitesse superficielle moyenne d'un fluide est proportionnelle au gradient de pression. La forme simplifiée de cette loi, en négligeant la force de gravité, est exprimée comme suit [75, 76].

$$v_g = \frac{K}{\mu} \nabla P \quad (1.8.28)$$

Par ailleurs, le transfert conductif tel qu'il est défini par la loi de Fourier est proportionnel au produit du gradient thermique par la conductivité thermique effective en milieu poreux. De nombreux modèles ont permis d'estimer la conductivité thermique effective de façon rigoureuse en se basant sur la structure du pore [77]. Une autre approche consiste à exprimer la conductivité thermique effective en fonction de la température, de la densité ou de la teneur en eau du bois.

Néanmoins, en présence de la convection forcée en milieu poreux, la conduction thermique peut être à l'origine d'une dispersion thermique. Ce phénomène se manifeste par une déformation locale du champ de température causée par l'écoulement du fluide, qui augmente le gradient de température et accroît le transfert conductif [76, 78].

La dispersion thermique dépend du nombre de Reynolds et de la porosité du milieu.

Elle intervient en tant que terme diffusif additionnel à la conductivité thermique du fluide stagnant. De nombreux travaux se sont penchés sur la détermination de la dispersion effective radiale et axiale dans un lit fixe de particules poreuses [79, 80, 81]. Il a été démontré que pour des nombres de Reynolds élevés, la dispersion axiale influence faiblement le transport de l'énergie car celle-ci est dominée par le transfert convectif. Dans ce cas, la dispersion axiale peut être négligée. Cependant à faible Re , la dispersion contribue sur les deux dimensions. D'autres travaux négligent l'effet de la dispersion axiale quel que soit le régime de l'écoulement. La dispersion effective est considérée radiale, variant selon le nombre de Reynolds comme défini dans les équations qui suivent [78]. A $Re \gg 10$, le coefficient de dispersion est exprimé par la formule 1.8.29.

$$k_{fdisp} = 0.04k_f \frac{1-\epsilon}{\epsilon} Pe \quad (1.8.29)$$

A $Re \ll 10$, le coefficient de dispersion suit l'équation 1.8.30.

$$\lambda_{disp} = C\lambda_f \frac{1-\epsilon}{\epsilon^2} Pe^2 \quad (1.8.30)$$

Wakao et Kaguei [82] ont développé les corrélations 1.8.31, 1.8.32 qui permettent d'estimer le coefficient de dispersion effectif axial et radial pour une large gamme de nombre de Re .

$$(\lambda_{disp})_x = \epsilon\lambda_g + 0.5 Pr Re \lambda_g \quad (1.8.31)$$

$$(\lambda_{disp})_r = \epsilon\lambda_g + 0.1 Pr Re \lambda_g \quad (1.8.32)$$

Travaux connexes

Parmi les premiers travaux réalisés sur la modélisation de l'auto-échauffement, Nordon et al. [14] ont conçu un modèle couplant transferts de masse et de chaleur et cinétique de réaction en unidimensionnel. Leur approche considérait la conservation de l'oxygène et de la vapeur d'eau et décrivait le taux d'oxydation en combinant l'effet accélérateur de la loi d'Arrhénius et l'effet décélérateur de la loi d'Elovich. L'objet de ce modèle était de prédire l'effet de la taille du lit de char et de la vitesse de l'air ventilé sur l'auto-échauffement du lit de char. La tendance relevée est cohérente : la température prédite augmente avec la taille du lit et la diminution du débit de ventilation.

Edwards [58] a conçu un modèle décrivant l'auto-échauffement dans un lit de charbon

de 15 tonnes soumis à une ventilation forcée d'air. Une source de chaleur a été intégrée dans ce lit, et contrôlée de l'extérieur de sorte à stimuler l'auto-échauffement. Le modèle mis en place couple les transferts de masse et de chaleur avec une cinétique de réaction. Une géométrie cylindrique bidimensionnelle a été retenue. La cinétique de consommation d'oxygène a été formulée de façon simplifiée, du type premier ordre selon la loi d'Arrhénius.

Le modèle prédit la température du gaz sur la surface de la source de chaleur en fonction du temps en variant la vitesse de ventilation et la puissance de la source de chaleur. Les résultats du modèle d'auto-échauffement ont été confrontés aux mesures de températures réalisées sur 40 jours dans le lit de charbon. Seulement en une position située à 15 cm de la source de chaleur, la température prédite correspond bien à la température mesurée.

Arisoy et al. ont développé un modèle unidimensionnel afin de simuler l'auto-échauffement dans un lit de charbon de 2 mètres de longueur et de 0.19 mètres de diamètre. Ce modèle prédit la formation d'un point chaud à la même position observée expérimentalement avec une surestimation de 20°C. La quantité d'oxygène prédite montre un appauvrissement du milieu en oxygène indiquant sa réaction avec le substrat. Le débit d'air injecté étant faible, l'oxygène n'atteint pas le haut du lit car il est complètement consommé dans la partie basse du lit, là où la température augmente. Ceci appuie l'origine de l'auto-échauffement qui découle de l'exothermicité des réactions d'oxydation.

Yuan et Smith [72] ont conçu un modèle 3D pour prédire la distribution de la température et de la concentration des gaz dans un lit de charbon de géométrie cubique d'un volume de 14 m³. Le bilan de chaleur défini tient compte des transferts par convection et conduction, ainsi que du terme de chaleur générée par oxydation. La conservation de la masse est formulée par le transfert convectif et diffusif de l'oxygène et des espèces issues de l'oxydation. Sur la première phase de l'auto-échauffement, l'augmentation de la température est lente. Sur cette phase, le modèle conçu sous-évalue la température du lit de charbon en comparaison avec les résultats expérimentaux. Ceci est justifié par le fait que l'effet de l'humidité n'est pas pris en compte. Par contre, ce modèle surestime la concentration de l'oxygène en sortie du lit, du fait que l'adsorption de l'oxygène n'est pas prise en compte dans la formulation du modèle. Néanmoins, le temps d'induction correspondant au début de l'emballlement thermique est conforme aux observations expérimentales.

Mahmoudi et al. [22] se sont intéressés à la prédiction de l'auto-échauffement au sein d'un réacteur à lit fixe de biomasse par un modèle Eulérien-Lagrangien. Cette approche consiste à considérer la continuité de la phase gazeuse par un modèle eulérien. Ce dernier est couplé à un modèle lagrangien qui décrit les transferts de masse et de chaleur,

et les quantités de mouvement mises en jeu pour chaque particule. A l'échelle du lit, les particules interagissent entre elles par conduction et rayonnement. Parallèlement, il y a des interactions entre les particules de solide et la phase gazeuse. Le lit de particule est donc modélisé par la somme des mécanismes de transfert de chaque particule et la CFD [22]. Les simulations réalisées montrent que l'auto-combustion est retardée en augmentant l'humidité et la taille des particules. En revanche, à vitesse de gaz et à température plus élevées, l'auto-combustion est plus rapide. Les prédictions du modèle ont été validées par les données expérimentales.

Dans le cadre de ce travail, le choix du matériau est porté sur le bois torréfié. L'objectif global est de mieux comprendre les phénomènes associés à l'auto-échauffement dont il peut être la cible. Pour cela, il est important de présenter le procédé de torréfaction, ses applications industrielles et le rôle qu'il joue dans l'auto-échauffement. Il en sera question dans le chapitre qui suit.

Procédé de torréfaction

2.1 Généralités sur la torréfaction

La torréfaction est un procédé thermique traditionnellement appliqué au cacao et au café afin de libérer leurs essences aromatiques et d'affiner leur arôme. La torréfaction peut aussi bien concerner la biomasse ; il s'agit dans ce cas d'un processus de prétraitement thermique de la biomasse brute à des températures allant de 200°C à 300°C. Cette opération a généralement lieu sous conditions inertes (en présence d'azote) ou à faible concentration d'oxygène [37]. Elle est également appelée pyrolyse douce du fait que les conditions de ce prétraitement sont similaires à celles de la pyrolyse, qui opère, elle, à des températures entre 350°C et 650°C [83].

Le procédé de torréfaction permet d'améliorer la qualité de la biomasse brute en termes de densité énergétique, de broyabilité et d'hydrophobicité en vue de son utilisation dans les procédés thermo-chimiques de cogénération ou de gazéification. De plus, cette voie de prétraitement permet de faciliter le stockage et le transport de la biomasse [84, 22].

Dans certains procédés thermo-chimiques, la biomasse brute peut être substituée par des pellets de biomasse. Ces derniers possèdent une densité plus importante et des tailles plus petites que la biomasse brute. Ces caractéristiques sont en faveur du procédé de cogénération. Néanmoins, bien que l'humidité des pellets soit affaiblie, leur hygroscopicité reste élevée et leur teneur en énergie relativement faible (voir tableau 2.1).

D'autres parts, la torréfaction du bois, par exemple, produit un substrat hydrophobe et de densité énergétique plus importante et de propriétés physico-chimiques proches de celles du charbon [85]. Par conséquent, le produit torréfié constitue une matière première, de meilleure qualité que la biomasse non-traitée brute et le produit pelletisé pour les techniques de valorisation de la biomasse par cogénération et par gazéification [85] ou de co-combustion.

Récemment, de nombreux laboratoires et industries s'intéressent à la performance de la torréfaction de la biomasse pour des applications de type co-combustion. A l'échelle industrielle, une co-combustion de 2300 tonnes de pellets torréfiés a été réalisée avec suc-

TABLE 2.1 – Différentes propriétés des combustibles : bois, pellets de bois, pellets torréfiés, char et charbon [85]

	Wood	Wood pellets	Torrefied pellets	Charcoal	Coal
Moisture content (% wt)	30-45	7-10	1-5	1-5	10-15
Caloric value (Mj/kg)	9-12	15-16	20-24	30-32	23-28
Volatiles (% db)	70-75	70-75	55-65	10-12	15-30
Fixed carbon (% db)	20-25	20-25	28-35	85-87	50-55
Bulk density (kg/l)	0.2-0.25	0.55-0.75	0.75-0.85	~0.2	0.8-0.85
Volumetric energy density (GJ/m ³)	2.0-3.0	7.5-10.4	15.0-18.7	6.0-6.4	18.4-23.8
Dust	Average	Limited	Limited	High	Limited
Hygroscopic properties	Hydrophillic	Hydrophillic	Hydrophobic	Hydrophobic	Hydrophobic
Biological degradation	Yes	Yes	No	No	No
Milling requirement	Special	Special	Classic	Classic	Classic
Handling requirement	Special	Easy	Easy	Easy	Easy
Product consistency	Limited	High	High	High	High
Transport cost	High	Average	Low	Average	Low

cès aux Pays-Bas. De plus, l'utilisation de la biomasse torréfiée en co-combustion décroît les émissions de CO₂ et NO_x. La biomasse torréfiée est également une matière première intéressante pour le procédé de gazéification. De nombreuses études approuvent l'intérêt de sa substitution au substrat brut dans la production d'un syngaz de meilleure qualité contenant moins de goudrons. De plus, cette opération de prétraitement permet de diminuer la production de char. Par exemple, la gazéification de sciures de bois torréfiées a produit un syngaz de meilleure qualité qu'avec la même matière première brute [83]. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une température de torréfaction de 250°C. En général, le rendement et la qualité du syngaz sont améliorés avec l'élévation de la température de torréfaction.

D'autres applications sont également attribuées à la biomasse torréfiée dans l'industrie de métallurgie et l'industrie du papier. Plusieurs études démontrent qu'il est possible de remplacer le charbon pulvérisé par du bois torréfiés à hauteur de 150 à 200 kg/t de métal pour la production de fer et d'acier. L'application de la biomasse torréfiée attire également le secteur du papier. Dans l'une des plus grandes compagnies de production de papier, des essais de co-combustion ont été conduits en mélangeant des pellets torréfiés à 25% (massique) au charbon pulvérisé. L'utilisation de la biomasse torréfiée a également fait ses preuves en production de céramique et de ciment. En effet, une compagnie canadienne projette de produire 25 000 tonnes de biomasse torréfiée par dans le but de remplacer le charbon dans les cimenteries [86].

Aujourd'hui, l'introduction de la biomasse torréfiée dans le secteur énergétique est principalement en phase de test. Les quantités de biomasse torréfiée ne sont pas représentatives face aux quantités de charbon mises en jeu. Les centrales de co-génération nécessitent d'importantes quantités de biomasse torréfiée, bien plus importantes que celles

produites dans l'industrie actuellement [86].

Par ailleurs, le caractère hydrophobe du bois torréfié réduit le risque d'auto-échauffement par voie biologique ou par condensation. En effet, des analyses de gaz réalisées sur des plaquettes de bois brutes et torréfiées montrent qu'une très faible quantité de gaz est émise pendant le stockage des plaquettes de bois torréfiées à 20°C, soit 1/3 des gaz produits pendant le stockage du bois brut [85]. Néanmoins, les propriétés de la biomasse torréfiée en termes de réactivité et de porosité l'exposent aux mécanismes exothermiques à l'origine de l'auto-échauffement ayant lieu à plus hautes températures.

2.2 Principe de la torréfaction

La torréfaction consiste à libérer des produits volatiles issus des matières fibreuses contenues dans la biomasse brute. Pour cela, une succession de réactions de dégradation des constituants des parois cellulaires du bois permettent de produire une biomasse riche en carbone [87], moins fibreuse, avec une hydrophobicité et une broyabilité plus élevées. Lors de la pyrolyse, la température s'étend de 400 à 700°C et provoque des réactions de dévolatilisation partielle à totale (entre 70% et 90% de perte de masse). La torréfaction étant réalisée à des températures moins élevées [200-300°C], la dévolatilisation est partielle avec des pertes de masses de 10 à 60 % [83].

Selon [84], il existe trois principaux types de torréfaction

- 1) Torréfaction sèche : réalisée dans un environnement inerte à température comprise entre 200 et 300°C, ce prétraitement, en entraînant des modifications structurales, physiques et chimiques de la biomasse brute, produit une biomasse possédant une densité énergétique plus élevée. Ainsi, à travers différentes réactions chimiques de décomposition des constituants des parois cellulaires de la biomasse lignocellulosique [87], les propriétés suivantes sont améliorées : (i) le pouvoir calorifique et la densité énergétique sont accrus (ii) les ratios O/C et H/C sont réduits (iii) l'hydrophobicité est plus élevée (iv) la broyabilité est supérieure (v) l'uniformité des propriétés est augmentée [83].
- 2) Torréfaction humide ou prétraitement hydrothermal : ce procédé s'intéresse au traitement de la biomasse humide dans une eau surpressée, comme par exemple les boues d'épuration, le fumier et les microalgues [87]. Contrairement à la torréfaction sèche, ce prétraitement est suivi d'une filtration et d'un séchage, sauf dans le cas du prétraitement avant attaque enzymatique. Les travaux de [84, 88, 89] montrent que la densité énergétique est plus élevée après torréfaction humide qu'après torréfaction sèche dans des conditions de température à hauteur de 260°C dans une eau surpressée à 5MPa. Néanmoins, la torréfaction humide exige une importante pression du milieu. Ceci entraîne un coût d'équipement plus élevé.

- 3) Torréfaction ionique : elle consiste à imprégner la biomasse avec un liquide ionique. Cette technique améliore la torréfaction de la cellulose à des températures inférieures à 300°C. Cependant, la torréfaction ionique produit une biomasse de faible pouvoir calorifique comparée à la torréfaction sèche. Aussi, le recours aux liquides ioniques implique des dépenses supplémentaires [84]

Dans ce document, l'intérêt est porté sur la torréfaction sèche de la biomasse lignocellulosique. Les étapes qui la constitue sont décrit ci-après.

2.2.1 Étapes de la torréfaction sèche

Le processus de torréfaction comprend plusieurs étapes (fig. 2.1) ; chaque étape est associée à une plage de température et à des temps de séjour [35].

- Le chauffage : avant le séchage, le flux de chaleur introduit fait augmenter la température de la biomasse jusqu'à ce que l'humidité de l'échantillon commence à s'évaporer à la fin de cette étape.
- Le pré-séchage : lorsque la température est comprise entre la température ambiante et 100°C, l'eau libre s'évapore sans réagir.
- L'après-séchage : à plus hautes températures (150-200°C) l'eau liée est libérée entraînant une certaine perte de masse.
- La torréfaction : au cours de ce processus, les constituants lignocellulosiques de la biomasse subissent différentes réactions partielles de dépolymérisation, dévolatilisation et de carbonisation. La torréfaction transforme les polymères complexes en monomères qui se transforment en gaz volatiles condensables et non-condensables. La dévolatilisation se produit à température supérieure à 200°C, et se caractérise par la libération de l'oxygène et des matières volatiles contenues dans la biomasse.
- Le refroidissement : Une fois la charge torréfiée et stabilisée, le milieu est refroidi à la température ambiante.

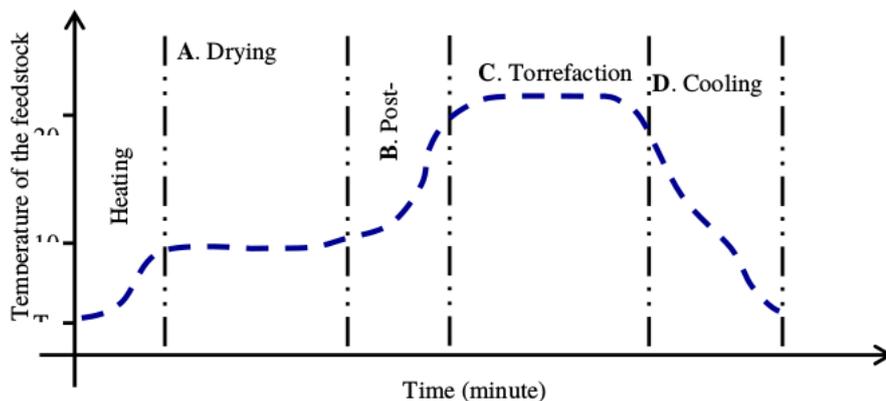


FIGURE 2.1 – Étapes du procédé de prétraitement de la biomasse par torréfaction [87]

Par ailleurs, il est important de connaître la composition cellulaire des parois de la biomasse, afin de mieux comprendre le comportement de ses constituants vis-à-vis du procédé de torréfaction [87].

2.3 Composition de la biomasse lignocellulosique

La nature fibreuse de la biomasse lignocellulosique vient de la structure complexe des polymères qui constituent la paroi cellulaire [90]. Les principaux constituants de la biomasse lignocellulosique sont : l'hémicellulose (40-20%), la cellulose (25-35%) et la lignine (16-33%). La figure 2.2 montre la structure de la paroi cellulaire du bois et de ses principaux constituants.

L'hémicellulose : essentiellement composée d'hétéropolysaccharides comme les hexoses et les pentoses. L'hémicellulose a une structure amorphe aléatoire qui la rend thermiquement instable. L'hémicellulose est un constituant très réactif, sujet à des réactions de dégradation (par décomposition et dévolatilisation). C'est le composant qui contribue le plus à la perte de masse au cours de la torréfaction, et qui peut également améliorer la dégradation de la cellulose grâce à la vapeur d'eau et aux acides qu'il produit lors de sa dégradation [87]. Toutefois, l'hémicellulose permet de préserver la structure géométrique du bois, en liant les fibres de la cellulose entre elles. De ce fait, sa dégradation ébranle la géométrie du bois qui devient très friable, assurant une meilleure broyabilité [91].

La cellulose : la cellulose est un polymère constitué d'une longue chaîne de molécules de glucose ($C_6H_{10}O_5$)_n. Les chaînes de cellulose sont liées entre elles par des liaisons d'hydrogène entre groupements hydroxyles, formant des faisceaux appelés microfibrille. La microfibrille comprend deux parties : cristalline et amorphe. La région cristalline est caractérisée par des chaînes ordonnées et périodiques liées par des liaisons hydrogène. Alors que la partie amorphe de la cellulose est constituée de chaînes de celluloses désordonnées qui peuvent établir des liaisons avec l'eau ou d'autres molécules. La cellulose possède, de par sa nature semi-cristalline, une structure plus résistante que l'hémicellulose.

La lignine : est un polymère tridimensionnel, principalement constitué de liaisons C-O-C et C-C. La lignine est plus stable thermiquement que les autres constituants de la biomasse lignocellulosique. Elle se dégrade plus lentement sur une plus large plage de température (200-500°C) [92]. Durant la pyrolyse de la lignine à 10°C/min, en dessous de 700°C, la lignine se décompose très lentement induisant une perte de masse de seulement 40 wt% par rapport à sa masse initiale [92]. La torréfaction ne permet donc pas sa dégradation. Sa forte teneur en carbone fait que la lignine apporte de la rigidité à la biomasse, une imperméabilité à l'eau et une résistance à la dégradation. De ce fait, la biomasse

torréfiée reste relativement riche en carbone, ce qui augmente sa densité énergétique.

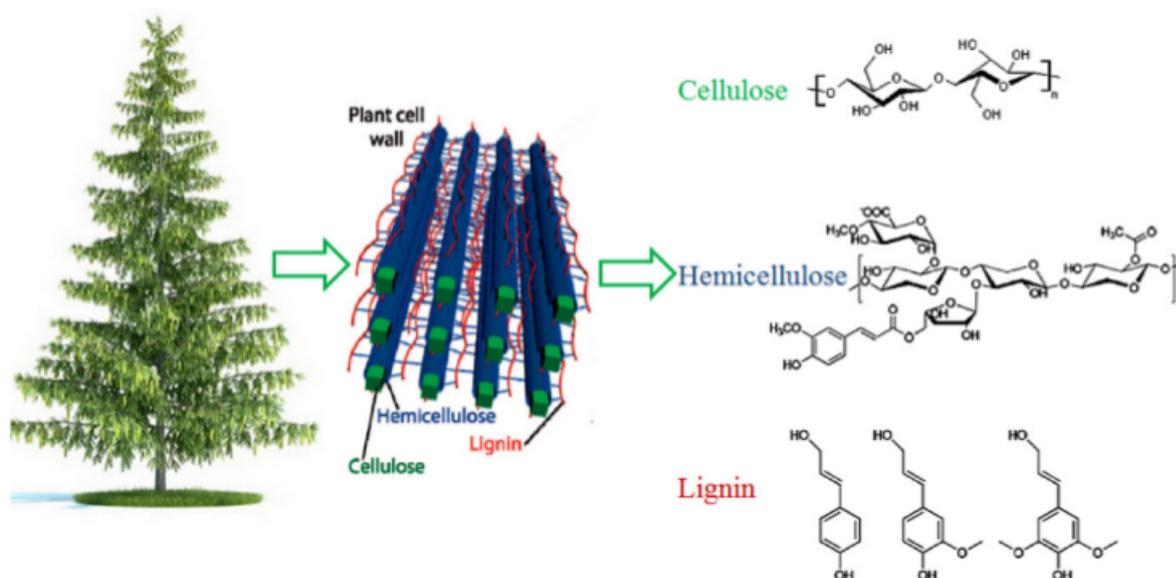


FIGURE 2.2 – Structure de la paroi cellulaire du bois et de ses principaux constituants [93]

2.4 Caractérisation et méthodes d'étude

Différentes approches sont adoptées dans le but de caractériser et d'optimiser le procédé de torréfaction. Des analyses immédiate et élémentaire aux modèles décrivant la cinétique de torréfaction en passant par l'évaluation du rendement énergétique, ces approches sont introduites ci-dessous.

2.4.1 Analyses immédiate et élémentaire

Au cours du procédé de torréfaction, la structure complexe polymérique de la biomasse est dégradée en monomères, qui sont à leur tour dégradés en produits volatiles condensables et non condensables. Les analyses immédiate et élémentaire permettent de caractériser la composition physico-chimique du produit torréfié.

Humidité

La torréfaction réduit l'humidité de la biomasse à hauteur d'environ 50 à 70 % [83]. De plus, du fait de la rupture des liaisons d'hydrogène pendant la phase de séchage réactif, le produit torréfié devient hydrophobe. Ainsi, la faible teneur en eau de la biomasse torréfiée améliore l'efficacité des procédés thermo-chimiques de conversion de la biomasse. De plus,

TABLE 2.2 – Propriétés de la biomasse brute, de la biomasse torréfiée et du charbon [83]

Material	Volatile Matter (wt%)	Fixed Carbon (wt%)	Higher heating Value (MJ kg ⁻¹)
Raw biomass	67-88	0.5-20	15-20
Torrefied biomass	34-85	13-45	16-29
Coal	0.5-50	46-92	25-35

la réduction de la teneur en eau assure une meilleure stabilité de la matière pendant son stockage tout en limitant les risques de dégradation biologique.

Matière volatiles, carbone fixe et ratios atomiques (O/C, O/H)

L'analyse immédiate renseigne sur la variation de la teneur en matière volatiles, du carbone fixe, des ratios atomiques O/C et O/H et du pouvoir calorifique supérieur. La dévolatilisation partielle caractérisant la torréfaction diminue la teneur en matières volatiles au profit du carbone fixe (voir tableau 2.2). En effet, les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe varient entre 34 à 85% et 13 à 45%, respectivement. En intensifiant la torréfaction, les matières volatiles décroissent linéairement en fonction du carbone fixe.

Les matières volatiles libérées pendant la torréfaction incluent principalement l'oxygène et l'hydrogène. Par conséquent, les ratios atomiques O/C et H/C diminuent de 0.4-0.8 à 0.1-0.7 pour O/C et entre 1.2-2 et 0.7-1.6 pour H/C. Il en découle une hausse de la densité énergétique. Le diagramme de Van Krevelen illustré dans la figure 2.3 met en avant la tendance décroissante quasi-linéaire du ratio H/C en fonction de O/C de la biomasse non-traitée au charbon en passant par la biomasse torréfiée.

2.4.2 Rendement massique de la torréfaction

Le rendement massique du produit solide est défini comme étant le ratio de la masse de la biomasse torréfiée et de la masse initiale de la biomasse non-traitée, sur base sèche, ou sur base sèche ne contenant pas de cendre. Le rendement du produit torréfié diminue suite à la libération des matières volatiles contenues dans la biomasse. Cette baisse s'accroît avec la température de torréfaction et la durée de ce prétraitement.

Les produits générés sont constitués de matières condensables et non-condensables. Les matières volatiles condensables contiennent majoritairement de l'acide acétique et de l'eau. Celles-ci dérivent de la décomposition de l'hémicellulose [35]. Les matières non-condensables sont quant à elles composées principalement de CO₂ et de CO. Il a été démontré que le rendement massique de production de substrat torréfié dépend de sa teneur en hémicellulose. Pour une biomasse de teneur en hémicellulose plus importante, le rendement massique du produit torréfié est plus faible [87].

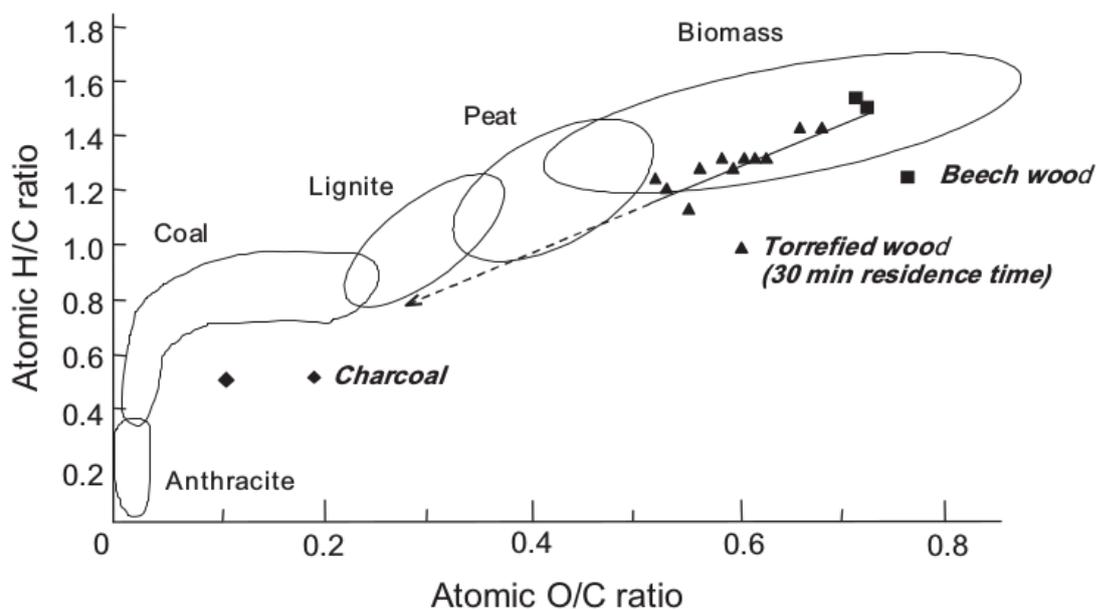


FIGURE 2.3 – Diagramme de Van Krevelen [35]

2.4.3 Pouvoir calorifique supérieur et rendement énergétique

L'objectif principal de la torréfaction est d'intensifier le potentiel énergétique de la biomasse en termes de pouvoir calorifique et de densité énergétique. Comme le montre le tableau 2.2, la hausse du carbone fixe s'accompagne d'une élévation du PCS de la matière prétraitée qui se rapproche de celui du charbon. Le facteur dit d'amélioration énergétique est un indicateur de la densité énergétique du produit torréfié. Il est défini sur la base du ratio du PCS de la biomasse torréfiée et celui de la biomasse avant torréfaction. Ce facteur est logiquement supérieur à 1, et peut aller jusqu'à 1.4 [83].

Le PCS est classiquement mesuré à l'aide d'une bombe calorimétrique. Seulement, l'incertitude de mesure associée est estimée à $\pm 240 \text{ kJ/kg}^{-1}$, ce qui équivaut à une incertitude de $\pm 1.5\%$, et le pourcentage d'incertitude du rendement énergétique est de $\pm 3\%$ [94]. Afin de limiter ces incertitudes, d'autres approches sont adoptées en définissant des corrélations exprimées en fonction des fractions massiques des éléments constituant le bois (H, O, S, N, cendre), ou en fonction de la teneur en MV et en CF, ou bien encore en se basant sur la teneur en lignine (tableau 2.3).

Le modèle de la thermochimie de la torréfaction du saule conçu par Bates et Ghoniem est basé sur des corrélations de PCS développées pour le charbon, et une corrélation basée sur le traitement de 122 échantillons de biomasse [99, 94].

Le rendement énergétique de la torréfaction est défini comme étant le ratio de la te-

TABLE 2.3 – Différentes corrélations proposées pour le calcul du PCS de la biomasse

Correlation(HHV,MJ kg ⁻¹)	Reference
HHV = 0.3536FC+0.1559VM-0.0078Ash	Parikh et al. [95]
HHV=0.3491C+1.1783H+0.1005S-0.1034O-0.0151N-0.0211Ash	Channiwala and Parikh [96]
HHV=0.0893Lignin+16.9742(for wood biomass)	Dermibas [97]
HHV = 0.0877Lignin+16.4951(for non-wood biomass)	Dermibas [97]
HHV=0.2949C+0.8250H	Yin [98]
HHV=0.2521FC+0.1905SVM	Yin [98]

neur en énergie de la matière torréfiée et de la matière brute. Autrement dit, ce critère de torréfaction est le résultat de la multiplication du rendement massique de la torréfaction par le facteur d'amélioration du PCS précédemment abordé. L'intensification des conditions de torréfaction, qu'elle soit basée sur la température ou sur la durée de prétraitement, affaiblie le rendement énergétique linéairement avec la baisse du rendement massique, bien que parallèlement la densité énergétique augmente [83, 87]. Le rendement énergétique dépend également du type de la biomasse. La torréfaction d'une biomasse de teneur élevée en lignine produit un substrat plus énergétiquement dense, et de rendement massique et énergétique supérieurs.

2.4.4 Surface spécifique et réactivité

D'une part, par l'évaporation de l'humidité et la libération des matières volatiles, la torréfaction réduit l'hétérogénéité de la biomasse, et facilite ainsi le stockage de la matière. D'autres parts, ce prétraitement augmente sa porosité et sa surface spécifique, et amoindri par conséquent sa densité. La surface spécifique de la biomasse torréfiée peut être influencée soit par la température ou la durée du prétraitement. En effet, dans [16], la surface spécifique de l'écorce de bois résineux augmente à une température de torréfaction minimale et à une durée maximale. Pour le cas de sciure de bois résineux, il faudrait imposer une température maximale, indépendamment de la durée du prétraitement, pour étendre la surface spécifique. Parallèlement, la réactivité de la biomasse est intensifiée. Ce critère serait le principal responsable des réactions exothermiques spontanées pouvant affecter le substrat torréfié stocké.

2.4.5 Cinétique réactionnelle au cours de la torréfaction

La description cinétique des mécanismes caractérisant la torréfaction consiste à prédire la décomposition des composantes de la biomasse par trois méthodes distinctes : par la modélisation de la décomposition des pseudo-composantes [100, 101, 102, 103, 104] ou des principales composantes lignocellulosiques (hémicellulose, cellulose, lignine) consti-

tuant la biomasse au cours de la torréfaction [105, 106, 38, 107, 108] ou plus récemment par l'approche de modélisation des énergies d'activation [109, 110, 111, 112, 113].

La dégradation des pseudo-composantes de la biomasse au cours du processus de torréfaction est généralement représentée par deux étapes de réactions compétitives [103, 90, 94]. La première étape correspond à des réactions rapides et exothermiques de dégradation de l'hémicellulose. La seconde étape correspond, quant à elle, à des réactions lentes endothermiques ou/et exothermiques du reste des constituants lignocellulosiques les moins instables thermiquement. Des matières volatiles sont générées à l'issue de la dégradation de la biomasse dans chacune des deux étapes.

2.4.6 Chaleur de réaction de torréfaction

Endothermiques, exothermiques ou les deux combinées, les chaleurs de réaction déterminées expérimentalement présentent de grandes incertitudes. Celles-ci ont pour origines la taille de l'échantillon, les impuretés et la nature de l'atmosphère [105]. Les enthalpies de réaction retenues dans la littérature sont les suivantes : pour le bois -2300 à 418 kJ/kg, pour la cellulose de -510 à 322 kJ/kg, lignine -455 à 79 kJ/kg et pour l'hémicellulose de -700 à 42 kJ/kg [114]. Les différentes méthodes utilisées pour évaluer les enthalpies de réactions sont résumées dans le tableau 2.4.

Dans le modèle de Turner et al [105], à taux de chauffe fixé à 5°C/min jusqu'à 370°C, les valeurs d'enthalpie attribuées à la dégradation des composantes lignocellulosiques du bois sont de 150 kJ/kg et -233 kJ/kg pour la cellulose et la lignine, respectivement, et l'enthalpie de réaction de l'hémicellulose a été ajustée à -850 kJ/kg.

Une autre approche de détermination des chaleurs de réactions de la pyrolyse [94] est fondée sur l'estimation du pouvoir calorifique supérieur sur la base des corrélations précédemment abordées.

$$-PCS = \sum_{\text{produits}} \nu_i H_{f,i}^{\check{r}} - \sum_{\text{réactifs}} \nu_i H_{f,i}^{\check{r}} \quad (2.4.1)$$

Avec : $H_{f,i}^{\check{r}}$ est l'enthalpie standard de formation des produits et des réactifs, ν_i est le nombre de moles de produits ou de réactifs par moles de matière première réactive.

Le modèle basé sur le bilan énergétique conçu par Bates et Ghoniem [94] estime une chaleur de réaction comprise entre 40 et 280 kJ/kg pendant la première étape. Cependant, pour la seconde étape l'exothermicité de la réaction dépend de la température et de la corrélation retenue.

TABLE 2.4 – Méthodes de détermination du PCS du bois lors de la pyrolyse et de la torréfaction [94]

Enthalpy of reaction	Temperature (°C)	Feedback	Method	Source
87 ± 449 kJ/kg _{biomass}	250	Willow	ASTM bomb calorimetry	Prins [103]
150 ± 1350 kJ/kg _{biomass}	230-280	Beech	Estimated through analysis of products and reactant	van der Stelt [35]
0 to -200 kJ/kg _{biomass}	200-280	Beech	Deduced from experimental data with simplified single particle model	van der Stelt [35]
-199 to 148 kJ/kg _{biomass}	270-300	Beech	Deduced from experimental data with continuous screw reactor	Ohliger et al. [115]
-293 to 1673 kJ/kg _{mass loss}	275-470	Beech	Deduced from experimental data with single particle model	Roberts and Clough [116]
200.8 kJ/kg _{mass loss}	470	Beech	Deduced from experimental data with single particle model	Kung and Kalekar [117]
255 to -20 kJ/kg _{mass loss}	300-600	Wood sawdust	Deduced from experimental data with single particle model	Koufopoulos et al. [118]
255 kJ/kg	200-850	(Various)	Deduced from experimental data with single particle model	Haseli et al. [119]
25 kJ/kg _{char,tar,gas} -55.3 to -176 kJ/kg _{biomass}	100-600	Pine, oak, sawdust	Deduced from experimental data with model of packed sawdust reactor	Strezov et al. [120]

2.5 Positionnement de l'étude

Bien qu'un bon nombre de travaux se soient penchés sur l'étude de l'auto-échauffement du charbon, les mécanismes gouvernant son oxydation à basse température ne sont toujours pas complètement compris.

Se présentant comme le charbon du futur, le bois torréfié fait l'objet de peu de travaux de recherche dédiés aux mécanismes intervenant à son contact avec l'oxygène. Dans le présent travail, il est question de caractériser les situations d'auto-échauffement pouvant intervenir pendant le refroidissement oxydant du bois torréfié.

La plupart des travaux traitant de l'auto-échauffement sont réalisés à petite échelle par exemple, par analyse thermogravimétrique, calorimétrie. Cette échelle ne permet pas de tenir compte de la réalité des transferts intervenant en industrie, par exemple dans un silo subissant un auto-échauffement. Dans le but de représenter de façon plus réaliste cette problématique, des scénarii d'auto-échauffement sont créés dans un réacteur à lit fixe de 12 L.

Dans la littérature, uniquement le processus de chimisorption a été associé au gain de masse observé au début de l'oxydation à basse température du bois sévèrement torréfié sans quantifier la chaleur de réaction associée [39]. Ainsi, nous nous sommes penchés sur l'investigation des mécanismes impliqués dans la production spontanée de chaleur pendant l'oxydation du hêtre torréfié à basse température.

Par ailleurs, peu de modèles numériques sont proposés dans le but de décrire, à l'échelle du réacteur, la cinétique chimique aux transferts de masse et de chaleur au cours de l'auto-échauffement du bois prétraité. Ainsi, nous avons conçu un modèle qui décrit à la fois la cinétique de consommation d'oxygène et les transferts conductif et convectif. Finalement, ce modèle a été extrapolé à l'échelle industrielle afin de simuler le comportement thermique d'un silo de stockage au cours de l'auto-échauffement.

DEUXIÈME PARTIE

Approche expérimentale de l'auto-échauffement

L'auto-échauffement à l'échelle du lit fixe de particules

Publié dans : A. Bouzarour, V. Pozzobon, P. Perré, and S. Salvador, "Experimental study of torrefied wood fixed bed : Thermal analysis and source term identification," *Fuel*, 2018, vol. 234, pp. 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.115>"

Ce chapitre porte sur l'étude de la problématique d'auto-échauffement à l'échelle pilote d'un réacteur à lit fixe de particules de bois. L'objectif est de créer des situations d'échauffement spontané semblables à celles observées à l'échelle industrielle dans des silos de matières carbonées.

3.1 Matériels et méthodes

3.1.1 Matériels

Substrat étudié

Le choix de la matière étudiée s'est porté sur des plaquettes de hêtre fournies par l'entreprise Sowood localisée à Argenteuil en France. Ces plaquettes sont de forme régulière et parallélépipédique et de taille relativement petite. Leur diamètre équivalent est de $3.04 \text{ mm} \pm 0.92 \text{ mm}$. Ce dernier a été mesuré à l'aide d'un pied à coulisse pour un échantillon représentatif de 536 plaquettes de bois dans les trois dimensions [121]. Par ailleurs, l'analyse immédiate et élémentaire des plaquettes de hêtre brutes sont présentées dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Analyse immédiate et élémentaire des plaquettes de hêtre brutes

Analyse immédiate (% m, base sèche)			Analyse élémentaire (% m, base sèche)				
Matière volatile	Carbone fixe	Cendre	C	H	O	N	S
15.2	84.3	0.5	48.76	5.98	43.93	0.35	0.96

Présentation du dispositif

L’approche expérimentale consiste à étudier la tendance à l’auto-échauffement des plaquettes de hêtre arrangées dans un réacteur à lit fixe de 12 L. A cette échelle, des phénomènes d’origines chimiques et physiques interviennent, à la fois, sous forme de réactions chimiques exothermiques ainsi que par des mécanismes de transferts de masse et de chaleur. A petite échelle, les mécanismes d’auto-échauffement sont généralement restreints aux réactions chimiques, ce qui ne correspond pas à la réalité industrielle.

Différents scénarii d’auto-échauffement ont été investigués en variant certaines conditions opératoires critiques. Durant ces essais, un suivi de l’évolution de la température en différents points au sein du lit est assuré à l’aide de thermocouples. De plus, les gaz émis pendant l’auto-échauffement sont analysés en sortie du réacteur.

Le dispositif expérimental est constitué des équipements schématisés dans la figure 3.1 et décrits dans ce qui suit. Une photographie du dispositif est représentée dans la figure 3.2.

- 1) *Four* : équipé de résistances électriques latérales qui chauffent le lit de bois par rayonnement. Un joint d’étanchéité force le passage du gaz d’atmosphère dans la cellule. La température maximale d’utilisation du four est de 800°C. Si cette température est dépassée, le réacteur, la sole et les thermocouples risquent d’être endommagés.
- 2) *Réacteur* : le réacteur contenant les plaquettes de hêtre est cylindrique, d’un diamètre interne de 19.6 cm et d’une hauteur de 40 cm. Celui-ci est raccordé au four à l’aide d’un joint résistant aux hautes températures. Le fond du réacteur est constitué d’une grille percée de trous de 3 mm de diamètre. L’entraxe entre chaque trou et son voisin est de 4 mm dans toutes les directions. Pour assurer les mesures de température dans le système étudié, des thermocouples ont été introduits dans le lit et dans le four (en bas et en haut du réacteur).
- 3) *Débitmètres* : le débit du gaz introduit dans le lit a été régulé via deux contrôleurs de débits massiques (Brooks SLA5851S) d’air et d’azote. Ces débitmètres sont connectés à un ordinateur doté d’un logiciel sur lequel les débits souhaités sont renseignés.
- 4) *Préchauffeur* : le gaz d’atmosphère injecté dans le réacteur passe préalablement dans un préchauffeur muni de résistances électriques. La température de ce dernier est contrôlée à l’aide d’un régulateur de température relié à un thermocouple positionné dans le préchauffeur. Sa température maximale d’utilisation est de 500°C. Au-delà, il y a risque de surchauffe des résistances et des joints.
- 5) *Condenseur et filtre à charbon actif* : les produits volatiles sortant du four sont envoyés vers un condenseur à contre courant où une fraction de ces gaz, les goudrons,

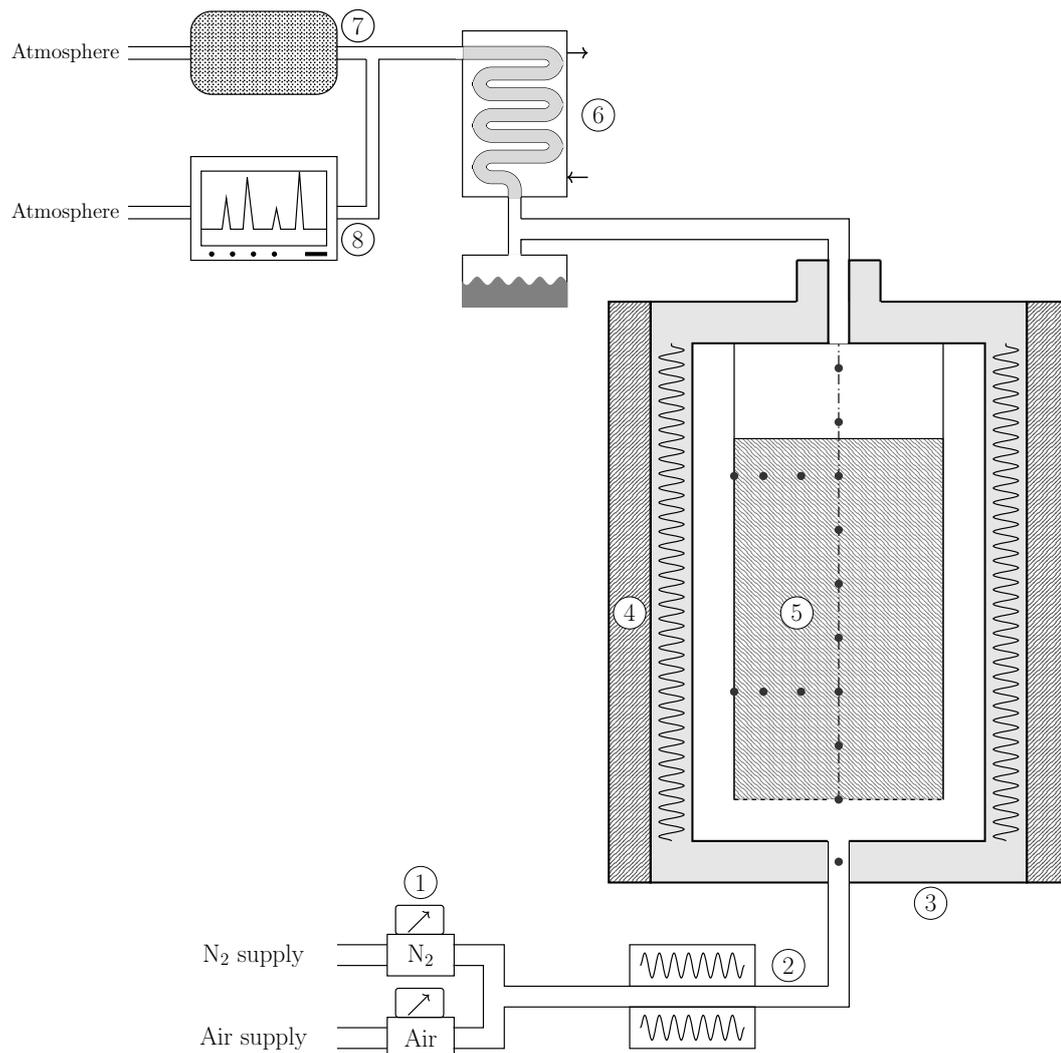


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif expérimental doté de : points noirs : thermocouples, **1)** débitmètres massiques, **2)** préchauffeur, **3)** four, **4)** matériau isolant, **5)** réacteur à lit fixe (zone hachurée : lit de bois), **6)** condenseur, **7)** filtre à charbon actif, **8)** analyseur de gaz

est condensée. La partie des gaz qui quitte le condenseur et épurée sur un filtre à charbon actif avant d'être rejetée dans l'atmosphère.

- 6)** *Analyseur de gaz* : les réactions d'auto-échauffement produisent principalement du CO_2 et du CO . L'analyse de ces gaz est assurée par un analyseur Non-Dispersif par adsorption dans l'InfraRouge (NDIR) à différentes longueurs d'ondes. L'évolution de la concentration d'oxygène à la sortie du réacteur est également suivie par un analyseur paramagnétique.



FIGURE 3.2 – Photographie du dispositif expérimental doté de : 1) préchauffeur, 2) four, 3) réacteur, 4) condenseur, 5) thermocouples, 6) filtre à charbon actif, 7) cryostat, 8) régulateur des résistances du préchauffeur, 9) système d'acquisition, 10) régulateur des résistances latérales du four, 11) enregistreur de données (MolyView), 12) analyseur de gaz, 13) commande pompe de prélèvement de gaz

3.1.2 Méthodologie

Protocole expérimental

L'approche expérimentale peut être divisée en deux étapes. La première étape vise à préparer le bois brut avant de le soumettre à l'auto-échauffement. L'échantillon est torréfié puis refroidi à une température avoisinant 150°C. La seconde étape consiste à créer une situation d'auto-échauffement par l'injection d'un gaz oxydant. Il est important de noter que l'auto-échauffement est créée et étudié pour un bois fraîchement torréfié n'ayant pas été en contact avec l'oxygène auparavant. En effet, en pratique, le bois torréfié est refroidi à l'air dès sa production bien avant son stockage [122].

Préparation du substrat

- Séchage : A chaque essai, 3,5 kg de plaquettes de hêtre sont séchées à 103,5°C dans une étuve ventilée pendant la nuit. Une masse de plaquettes sèches autour de 3,1 kg est enfournée dans le réacteur. Le lit de substrat occupe une hauteur d'environ 35 cm.
- Torréfaction : Une fois les plaquettes introduites dans le réacteur, celui-ci est fermé. La charge est chauffé à 5°C/min jusqu'à une température de 250°C. Cette tempéra-

ture est maintenue pendant 2h sous atmosphère inerte (N_2). Après plusieurs tests, une rampe de température du préchauffeur a été fixée à $7,7^\circ C/min$ pour une température de pallier de $T_{préchauffeur} = 385^\circ C$. Le lit de plaquettes est traversé par un flux d’azote préchauffé de débit commun pour toute les manipulations : $30 NL/min$. A l’issue du prétraitement, une perte de masse d’environ 8.14% indique que la torréfaction réalisée est douce [123].

- Refroidissement : Ensuite, le lit est refroidi sous N_2 à une température avoisinant $150^\circ C$ au sein du lit. Pour ce faire, nous baissons la température du four à $150^\circ C$. Le préchauffeur est éteint pendant 40 min puis rallumé et fixé à $220^\circ C$ pendant 3h, soit le temps requis pour atteindre une certaine homogénéité de la température autour de $150^\circ C$ à différentes position du lit.

Création d’un auto-échauffement contrôlé Après stabilisation de la température du lit, un flux de gaz oxydant est injecté à l’entrée du réacteur. Ce gaz est composé soit d’air soit d’un mélange d’air et d’azote. Le gaz oxydant soumis ainsi que les gaz sortant du réacteur durant l’auto-échauffement sont analysés par l’analyseur IRND et l’analyseur paramagnétique, respectivement.

Durant cette phase, la présence d’oxygène peut entraîner deux situations : soit on a un léger auto-échauffement maîtrisé qui parvient à se dissiper ou alors ce phénomène exacerbé engendre une auto-combustion du lit de bois. Dans le but d’examiner ces situations d’auto-échauffement, l’intérêt est porté sur le suivi de l’évolution de la température et l’analyse de gaz.

Conditions opératoires

L’auto-échauffement a été étudié à une température avoisinant $150^\circ C$ dans le lit de plaquettes de hêtre. Cette température représente la condition thermique initiale de la phase d’auto-échauffement. La présente approche vise à investiguer l’influence de la fraction d’oxygène et du débit de gaz oxydant sur l’auto-échauffement du lit de bois torréfié. D’autres paramètres ont été examinés dans la littérature à l’exemple de la taille des particules [57], la température de torréfaction [16], le type de biomasse [7, 124] et le temps de séjour [7].

Pour l’essai de référence, ces paramètres ont été sélectionnés de façon à créer un auto-échauffement initialement léger qui s’intensifie et donne lieu à une combustion spontanée. Pour le reste des essais, l’effet de chaque paramètre a été investigué séparément en variant à chaque fois l’un des paramètres précédemment mentionnés. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Conditions expérimentales retenues pour chaque expérience

Essais	O ₂ (% vol)	Q _{air} (NL/min)	Q _{N₂} (NL/min)	Q _{gaz oxydant} (NL/min)
Réf	20,95	20	0	20
O ₂ – –	7	6,7	13,3	20
O ₂ –	14	13,4	6,6	20
Q _{gaz} –	20,95	10	0	10
Q _{gaz} +	20,95	30	0	30

Analyse théorique

Afin de déterminer le terme source correspondant à l'auto-échauffement du lit de bois, une analyse théorique des données thermiques a été menée. Cette approche repose sur le bilan local de chaleur (éq 3.1.1) en calculant, à partir du champs de température, chacun des termes qu'il comporte hormis le terme source qui est déduit de cette équation (éq 3.1.2).

$$\underbrace{(\epsilon\rho_g c_{pg} + (1 - \epsilon)\rho_s c_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{Terme d'accumulation}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_g c_{pg} T \vec{v})}_{\text{Terme d'advection}} = \underbrace{\lambda_{eff} \nabla^2 T}_{\text{Terme de diffusion}} + \underbrace{\Pi}_{\text{Terme source}} \quad (3.1.1)$$

$$\Pi = (\epsilon\rho_g c_{pg} + (1 - \epsilon)\rho_s c_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g c_{pg} T \vec{v}) - \lambda_{eff} \nabla^2 T \quad (3.1.2)$$

Pour ce faire, les données thermiques expérimentales ont été lissées dans le temps en utilisant le filtre linéaire passe-bas de Butterworth d'ordre 1, de fréquence 30 Hz et de fréquence de coupure de 0.5 Hz. Cette étape est importante car le champs de température est par la suite dérivé dans l'espace et le temps. Cette méthode présente un avantage qui est celui d'utiliser uniquement le bilan énergétique local : ceci permet de déterminer le terme source sans recourir à une résolution de l'équation dans le domaine défini.

De plus, le fait que le bilan local de la chaleur repose sur des quantités évaluées dans le réacteur, il n'est pas nécessaire de renseigner les conditions aux limites dans le système étudié. Ceci est avantageux notamment pour les situations complexes comme dans le cas présent, étant donné que les conditions aux limites sont difficiles à obtenir avec précision. Une fois les termes sources déterminés, ceux qui suivent une tendance stable ont été extraits et ont servi de données d'entrée dans l'algorithme d'optimisation PSO (Particle Swarm Optimization) afin de proposer une expression régissant le terme source en fonction de la température et de la fraction d'oxygène. En effet, ces deux paramètres influencent généralement le terme source. Le débit de gaz oxydant ne devrait pas avoir d'influence dans le cas où la variation de la fraction d'oxygène dans le gaz oxydant est

négligeable dans la gamme de débit utilisé ici.

Cette méthode d’optimisation est inspirée de l’observation du comportement social d’espèces animales [125]. Chaque particule a tendance à explorer l’espace de recherche de façon balistique en interagissant et en apprenant des autres particules. Chaque particule mémorise sa meilleure expérience et celle de l’essaim. Cet algorithme est défini comme étant la somme des poids relatifs de trois mécanismes caractérisants les particules : inertie, mémoire et socialisation. Dans le cas présent, les poids de ces paramètres ont été fixés à 0.6, 1 et 1 respectivement, en se référant aux travaux de Shi et Eberhart [126] dans lesquels un terme d’inertie de 0.6 produit la plus rapide convergence en moyenne. Par ailleurs, le nombre de particules retenu est de 8000 particules pour un espace de recherche des paramètres (A , Ea et n) : 10^{-20} à 10^{10} , 30 000 à 300 000 et de -1 à 2 respectivement.

Le lit de plaquettes est considéré comme un milieu poreux soumis à un flux convectif forcé constant. Selon le système étudié ici, le bilan énergétique local définit la dérivée temporelle de l’énergie comme étant la somme des trois termes suivants : les transferts de chaleur convectif et diffusif et la production/ consommation de la chaleur par le milieu (éq. 3.1.4).

En supposant que le flux gazeux est homogène sur toute la section, tous les termes du côté droit de l’équation (3.1.2) peuvent être quantifiés sur la base de l’évolution spatiale et temporelle de la température ($\frac{\partial T}{\partial t}$, ∇T and $\nabla^2 T$).

Bien entendu, la méthode proposée peut être appliquée sur des positions du lit dont le champ de température est connu, étant expérimentalement mesuré. Néanmoins, pour les positions où le champ de température est inconnu, l’estimation du terme source requiert un traitement mathématique plus abouti.

En tenant compte de la géométrie cylindrique bidimensionnelle¹ du lit de bois, l’équation 3.1.2 peut être reformulée ainsi (éq. 3.1.3)

$$\Pi = (\epsilon \rho_g c_{pg} + (1 - \epsilon) \rho_s c_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{pg} v_g \frac{\partial T}{\partial z} - k_{eff} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \quad (3.1.3)$$

L’équation précédente peut être résolue à chaque position (i) pour chaque instant (n) :

1. Dans un premier temps, une configuration unidimensionnelle a été utilisée afin de d’estimer le terme source. Néanmoins, une déviation a été observée. Une approche 2D a été requise, démontrant que le diamètre du réacteur étant grand, la diffusion thermique radiale doit être prise en compte

$$\Pi_i^n = (\epsilon c_{pg} \rho_g + (1 - \epsilon) c_{ps} \rho_s) \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_i^n + \rho_g c_{pg} \|\vec{v}\| \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_i^n - k_{eff} \left(\left. \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right|_i^n + \frac{1}{r} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_i^n + \left. \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right|_i^n \right) \quad (3.1.4)$$

Afin d'évaluer le gradient et le laplacien dans l'équation 3.1.4, le champs de température a été reconstruit localement en utilisant un polynôme du second degré. Nous avons choisi ce polynôme car il permet de calculer le laplacien tout en filtrant le bruit des dérivées spatiales de température.

Pour ce faire, nous avons d'abord reconstruit le profil axial par interpolation des températures mesurées à l'aide de polynômes locaux du second degré dans chaque dz (Eq. 3.1.5).

$$T(r = 0, z) = a_i z^2 + b_i z + c_i \quad (3.1.5)$$

Avec a_i , b_i et c_i , les coefficients des polynômes calculées entre chaque température mesurée à $z = 0, 10, 15, 20, 25$ et 30 cm.

Le profil axial a ensuite été moyenné avec les températures mesurées à mi-rayon et à la paroi pour reconstruire les profils selon z . Enfin, pour reconstruire le profil radial, nous utilisons un polynôme du second degré ($T(r)=a'r^2+b'r+c'$, où a' , b' et c' sont les coefficients du polynôme). Ces coefficients sont estimés à partir des profils longitudinaux, en posant les conditions aux limites suivantes (Eq. 3.1.6).

$$\begin{cases} \frac{dT}{dr} = 0 & (\text{à } r=0, \text{ condition axisymétrique}) \\ T(r, z) = T(R/2, z) & \text{à } r=R/2 \\ T(r, z) = T(R, z) & \text{à } r=R \end{cases} \quad (3.1.6)$$

La figure 3.3 illustre le champs de température reconstruit sur une carte en 2D avec des isothermes représentées par des isolignes. Le champs de température résultant de cette reconstruction possède les caractéristiques attendues en présence d'un terme source dans un système de géométrie cylindrique. Les plus significatives sont le gradient thermique radial dû à la dissipation de chaleur aux parois du réacteur et la hausse de température le long de l'axe de bas en haut du fait de la convection.

L'étape suivante a été de dériver le champs de température afin de calculer les dérivées spatiales. Les propriétés physiques variant avec la température, k_{eff} et ρ_g ont été évaluées localement (Eq. 3.1.7 and 3.1.8). Les valeurs des propriétés physiques restantes sont présentées dans le tableau 3.3.

$$k_{eff\ i}^n = \epsilon k_g + (1 - \epsilon)(k_s + 16/3\sigma d_p T_i^n)^3 \quad (3.1.7)$$

$$\rho_{g\ i}^n = \frac{PM_g}{RT_i^n} \quad (3.1.8)$$

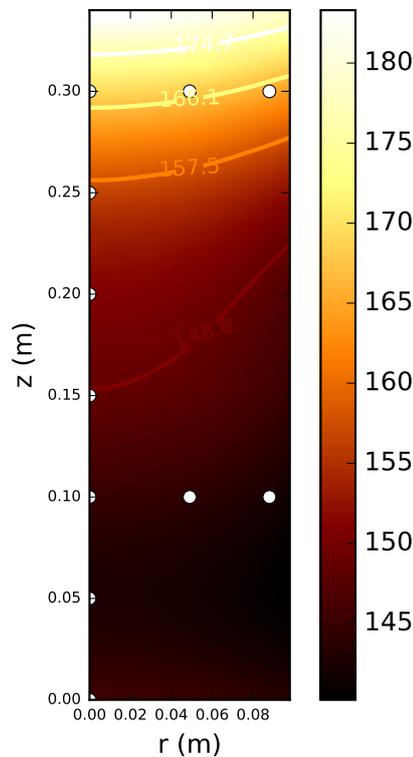


FIGURE 3.3 – Champs de température reconstruit pour l'essai de référence 20 min après l'injection d'air . Points blancs : thermocouples

Validation de l'analyse théorique

Afin de tester la pertinence de cette approche, une procédure de validation a été réalisée. Les particules de biomasse ont été remplacées par un matériau inerte : des billes d'alumine dont les propriétés physiques sont mentionnées dans le tableau 3.3. Le lit de billes d'alumine a été exposé aux mêmes conditions de température et de débits de gaz oxydants que pour les plaquettes de bois.

Ces billes d'alumine étant inertes, la pertinence de la méthode d'évaluation du terme source sera démontrée si un terme source constant avoisinant 0 W/m^3 est obtenu. Ainsi, le même algorithme a été alimenté des données thermiques correspondantes. Les résultats de la méthode de validation sont illustrés dans la figure 3.4. Cette figure rapporte les quatre termes source du bilan de chaleur, comme exprimé dans l'éqt 3.1.4 à quatre hauteurs dans le réacteur. On remarque que les termes d'accumulation, de convection et de diffusion se compensent l'un l'autre et génèrent un terme source quasi-nul partout dans le lit. Par conséquent, le fait que cette méthode de traitement produise un terme source quasi-nul au sein d'un matériau inerte révèle la qualité de la méthode d'analyse proposée

Symbole	Propriété	Valeur	Dimension	Note
$\rho_s c_{ps}$	Capacité thermique du bois torréfié	$133,35 \times 10^4$	J/K	Mesurée par DSC modulée
$\rho_a c_{pa}$	Capacité thermique des billes d’alumine	$181,30 \times 10^4$	J/K	Mesurée dans [127]
ϵ_s	Porosité du lit de bois	0,637	-	Mesurée par saturation
ϵ_a	Porosité du lit d’alumine	0,452	-	Mesurée dans [127]
k_s	Conductivité thermique du bois	0,1046	W/m/K	Estimée dans [128]
k_a	Conductivité thermique de l’alumine	0,447	W/m/K	Mesurée dans [127]
k_{air}	Conductivité thermique de l’air	$33,5 \times 10^{-3}$	W/m/K	Mesurée dans [129]
k_{N_2}	Conductivité thermique de l’azote	$33,6 \times 10^{-3}$	W/m/K	Mesurée dans [130]
$c_{p(air)}$	Chaleur spécifique de l’air	$1,018 \times 10^3$	J/kg/K	Mesurée dans [131]
$c_{p(N_2)}$	Chaleur spécifique de l’azote	$1,047 \times 10^3$	J/kg/K	Mesurée dans [132]
d_p	Diamètre moyen de la sphere	$3,04 \times 10^{-3}$	m	Mesuré
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$5,67 \times 10^{-8}$	W/m ² /K ⁴	-

TABLE 3.3 – Propriétés physiques du bois et de l’alumine

qui peut être appliquée pour le cas étudié d’un le lit de bois.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Analyse thermique de l’auto-échauffement

Essai de référence

L’évolution de la température durant l’essai de référence est tracée à différentes hauteurs (10, 20 et 30 cm) au niveau de l’axe du réacteur (voir fig. 3.5). Nous avons choisi ces points afin de décrire la réponse thermique du système à des positions représentatives des parties basse, moyenne et haute du lit. Au premier abord, on remarque que la température du lit suit celle du four avec un délai de réponse. La température augmente après une phase de séchage autour de 70°C jusqu’au palier de torréfaction où la température plafonne autour de 250°C.

Initialement, l’élévation de la température est plus rapide dans les parties basses du lit (à 10 et 20 m de hauteur). A l’approche de la fin de la torréfaction, la température dans les parties hautes du lit dépasse celle en bas du lit. Ensuite, le système est refroidi à une température stable avoisinant 150°C. La phase d’auto-échauffement débute à l’injection du gaz oxydant. Dans le cas présent, de l’air est introduit dans le réacteur. La température augmente progressivement, de plus en plus avec la hauteur du lit. A basse et moyenne hauteurs (10 et 20 cm), les températures relevées augmentent légèrement, de 3 à 10°C, respectivement. En haut du lit (30 cm), la température augmente linéairement et plus rapidement jusqu’à atteindre l’auto-combustion au bout de 2 h d’auto-échauffement intense comme le montre la figure 3.6.

Cette expérimentation a été reproduite dans les mêmes conditions. Les résultats rapportés dans la figure 3.7 indiquent, qu'en maintenant les mêmes conditions opératoires, le comportement thermique du lit est similaire à celui observé à l'essai précédent.

L'exposition au gaz oxydant provoque des réactions exothermiques qui sont à l'origine de la hausse de température au sein du lit de bois. La chaleur générée est transférée, par le gaz, à travers le lit de particules de bas en haut et s'accumule en haut où un emballement thermique est entraîné. Il est à noter que tout au long des expérimentations, la composition du gaz peut être considérée comme constante dans le lit avec une déplétion de l'oxygène inférieure à 0.2% selon la mesure relevée sur l'analyseur de gaz. Ainsi, aux débits utilisés ici, la fraction d'oxygène peut être considérée uniforme dans le lit et égale à celle d'entrée.

Influence du débit de gaz de ventilation sur l'auto-échauffement

La figure 3.8 montre l'effet de l'augmentation du débit du gaz oxydant de 20 à 30 NL/min. La température augmente moins qu'à l'essai de référence. Seulement 5°C, 10°C et 15°C de hausse de température sont observés à l'axe du lit à 10, 20 et 30 cm, respectivement. En revanche, la diminution du débit de gaz à 10 NL/min cause un auto-échauffement rapide en haut du lit. Ce phénomène s'accroît pendant 1 h, après quoi un stade d'emballement thermique est atteint (fig. 3.9). Simultanément, à 20 cm de haut, la température augmente de 20°C. Dans la même logique, la partie basse du lit est faiblement sujette à l'auto-échauffement.

Ces résultats peuvent être expliqués comme suit. Un débit de gaz oxydant élevé favorise le transfert de chaleur convectif. Si on se rapporte à la fraction d'oxygène, les analyses de gaz en sortie montrent que celle-ci reste uniforme dans le lit et très proche de celle de l'air. Le débit ventilé n'impacte donc pas la consommation d'oxygène mais plutôt la dissipation de la chaleur. En effet, à fort débit, la chaleur produite est aisément évacuée à travers le lit de particules assurant un refroidissement rapide.

D'autre part, la diminution du débit de gaz limite les transferts convectifs en induisant une faible évacuation de la chaleur produite. De ce fait, l'accumulation de la chaleur conduit à une auto-combustion en haut du lit.

Influence de la présence d'oxygène sur l'auto-échauffement

Les résultats associés à l'essai réalisé à 14% d'oxygène sont présentés dans la figure 3.10. La température de lit augmente légèrement suite à l'injection de l'oxygène. Seule-

ment 10°C et 5°C d’auto-échauffement ont été observés en haut et à mi-hauteur du lit. De la même manière, à 7% d’O₂, la température augmente plus faiblement, de seulement 5°C en haut du lit (fig. 3.11).

Nous pouvons en déduire que le phénomène d’auto-échauffement est étroitement lié à la fraction d’oxygène dans le milieu. Ceci est dû à l’exothermicité des mécanismes résultant de l’interaction entre l’oxygène et le bois. De ce fait, il est important de quantifier la chaleur générée pendant l’auto-échauffement. C’est en ce sens que s’inscrit l’approche suivante.

Résultats de l’analyse théorique

Estimation de la production de chaleur pendant l’auto-échauffement Pour l’essai de référence, chaque terme du bilan de chaleur est tracé à trois hauteurs sur l’axe du réacteur (fig. 3.12). Une fois le gaz oxydant injecté, la production de la chaleur est détectée à différents niveaux du lit. Celle-ci peut soit décroître soit s’intensifier. A 15 cm, la chaleur libérée augmente modérément jusqu’à 2000 W/m³, puis diminue légèrement et converge vers une valeur stable. La production de la chaleur à 20 cm augmente plus intensément et se stabilise après une faible baisse. Plus haut dans le lit, à 25 cm, la chaleur générée marque une continuelle hausse et dépasse 4000 W/m³. Ces résultats sont en accord avec la logique de l’évolution des températures enregistrées. De plus, dans [60], le terme source calculé sur la base du bilan de chaleur pour un stock de charbon de 15 tonnes soumis à l’air est d’environ 2000 W/m³, soit du même ordre de grandeur que les terme source estimés ici. Néanmoins, la position à laquelle ce terme source a été estimé n’a pas été renseignée dans cette étude.

Optimisation des paramètres cinétiques et de la chaleur de réaction L’évolution du terme source étant marquée par une tendance stable dans un intervalle de temps allant de 5 à 15 min après introduction de l’oxygène, il est possible d’extraire une valeur représentative du terme source d’auto-échauffement du bois fraîchement torréfié pour chaque essai. Par la suite, ce terme a été corrélé aux conditions de température et de fraction d’oxygène.

En supposant que la chaleur générée est principalement régie par une réaction d’oxydation, le terme source peut être formulé selon une loi d’Arrhénius (éq. 3.2.1).

$$\Pi = \Delta H \times \epsilon \times A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \times \rho_{O_2}^n \quad (3.2.1)$$

Alimenté par les données thermiques expérimentales, l’algorithme PSO a été appliqué afin de déterminer les paramètres optimaux de l’équation 3.2.1. Ces paramètres sont obtenus

avec une erreur moyenne de 7.2% recouvrant toutes les valeurs de température et de fraction d'oxygène (fig. 3.13) : $E_a = 99.8$ kJ/mol, $A = 2.50 \times 10^9$ s⁻¹ ($\frac{kg}{m^3}$)⁽¹⁻ⁿ⁾, $n = 0.734$, $\Delta H = 14.1$ MJ/kg_{O₂} [133].

La chaleur de réaction retenue ici est tirée d'une étude qui estime ce paramètre pour un échantillon de charbon soumis à une atmosphère oxydante à basse température (25-140°C) dans un réacteur adiabatique [133]. Basée sur une forme simplifiée du bilan énergétique, cette estimation correspond aux valeurs de chaleur de chimisorption suggérées dans la littérature, allant de 2.6 à 13 MJ/kg_{O₂}, comme rapportées dans [3]. En se basant sur une analyse calorimétrique, Kaji et al. [43] ont évalué la chaleur mise en jeu pendant l'oxydation du charbon allant de 9.8 à 11.8 MJ/kg_{O₂}.

La valeur de l'énergie d'activation optimisée, de 99.8 kJ/mol, est proche de celles proposées dans la littérature comprises entre 60 et 190 kJ/mol [124, 134] pour le charbon, le char et la biomasse. Afin d'appuyer la pertinence de l'énergie d'activation optimisée, nous avons évalué le ratio du taux de consommation d'oxygène à deux différentes températures (150 et 160°C) comme présenté dans l'équation 3.2.2.

$$\frac{r_1}{r_2} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (3.2.2)$$

Où r est le taux de consommation d'oxygène et $i=1, 2$ désigne la température du système fixée à 160°C et 150°C respectivement. Cette approche montre que le taux de réaction double presque ($r_1/r_2 = 1.92$) en élevant la température de seulement 10°C. Cette forte sensibilité à la température est en accord avec les résultats expérimentaux observés ici aussi bien qu'avec les observations d'autres auteurs [49].

Par ailleurs, le fait que les valeurs du terme source ne dépendent pas du débit du gaz oxydant suggère que les paramètres cinétiques proposés sont intrinsèques au phénomène étudié. Ainsi, les paramètres cinétiques proposés forment une équation d'utilisation rapide décrivant la chaleur générée par des plaquettes de hêtre torréfiées.

3.2.2 Analyse des gaz produits pendant l'auto-échauffement

Durant la phase d'auto-échauffement, les gaz principalement émis (CO₂, CO) sont analysés en sortie du réacteur (voir fig. 3.14). A l'essai de référence, suite à l'injection d'oxygène, une production de CO₂ et de CO est détectée. La fraction de ces gaz augmente faiblement jusqu'au bout d'environ 1h40min d'auto-échauffement. La fraction volumique

du dioxyde de carbone atteint 0,2% vol, qui présente le double de la quantité de CO.

Au-delà de ce point, la hausse s'accroît fortement, notamment pour le dioxyde de carbone. La même allure est observée pour l'essai à faible débit marquée d'une émission plus importante de gaz carbonés. Pour les essais réalisés à faible fraction d'oxygène et à fort débit, les fractions des gaz émis (CO₂ et CO) sont plus faibles et constantes. La fraction de CO₂ est autour de 0.04% et 0.06% pour les essais réalisés à 30 NL/min et à 14% d'O₂, respectivement. Le pourcentage massique volumique du CO avoisine 0.25% et 0.35% pour les essais menés à 30 NL/min et à 14% d'O₂, respectivement.

Ainsi, une forte production de gaz d'auto-échauffement a été relevée lors des expérimentations subissant un emballement thermique. En situation d'auto-échauffement, seulement, une faible et constante quantité de gaz est produite. Par ailleurs, comme nous l'avons signifié précédemment, l'analyse de l'oxygène en sortie du réacteur indique qu'à chaque essai, le taux d'oxygène consommée par le lit de plaquettes torréfiées est inférieure à 0.2%.

3.2.3 Caractérisation de l'auto-échauffement

Indicateur CO/CO₂

Parmi les indicateurs d'incendie les plus connus, le ratio CO/CO₂. Ici, ce ratio est estimé pour les différents scénarii obtenus (fig. 3.15). On remarque que pour les situations d'auto-échauffement modéré, ce ratio est constant (autour d'une valeur comprise entre 1,6 et 2). En revanche, lorsqu'un emballement thermique a lieu ce ratio augmente rapidement dépassant 2 et 7 pour l'essai de référence et l'essai à faible débit, respectivement.

Il suffit que la vitesse de montée du ratio soit aussi faible que 0.005 min⁻¹ sur une durée de 20 min pour prédire un emballement thermique. Néanmoins, cet indicateur ne permet pas de détecter l'auto-échauffement étant donné qu'il reste constant tout le long.

3.3 Conclusion

Cette partie a été consacrée à la création de situations d'auto-échauffement à basse température à l'échelle d'un réacteur à lit fixe de particules de bois fraîchement torréfiées. L'impact de la fraction d'oxygène dans le milieu a été investigué ainsi que celui du débit de gaz. Les résultats démontrent que l'échauffement spontané est étroitement lié à ces conditions. En effet, ce phénomène est susceptible d'engendrer une situation de combustion spontanée d'un substrat soumis à une exposition croissante à l'oxygène et à un faible

débit de gaz contenant de l'oxygène. Ainsi, un apport élevé en oxygène dans le lit de bois accentue les mécanismes exothermiques ayant lieu suite à l'interaction de l'oxygène sur la surface du bois. D'autre part, l'introduction d'un faible débit de gaz oxydant induit une auto-combustion issue d'un faible transport convectif de chaleur. A l'opposé, une faible fraction d'oxygène et un débit croissant de gaz oxydant limitent la tendance à l'auto-échauffement.

Un modèle simplifié a été proposé décrivant le terme source pendant l'auto-échauffement en le reliant aux conditions de température et de fraction d'oxygène. Ce dernier présente l'avantage d'une formulation affranchie de conditions aux limites du problème. Un jeu de paramètres cinétiques optimisés a été proposé en adoptant que la réaction d'oxydation comme source d'exothermicité.

Par ailleurs, l'analyse des gaz montre une production de gaz d'auto-échauffement (CO_2 , CO) qui reste constante pendant un auto-échauffement modéré. Néanmoins, elle augmente en cas d'emballement thermique. Ainsi, la production de chaleur est accompagnée par l'émission de ces gaz carbonés. Le ratio CO_2/CO a également été estimé. Il montre une tendance stable pendant l'auto-échauffement et une évolution croissante rapide dès l'emballement des réactions. Cet indicateur témoigne donc de la survenance d'un emballement thermique. Cependant, il ne permet pas de détecter une situation d'auto-échauffement modéré.

La prochaine étape est dédiée à l'un des objectifs principaux de ce travail, à savoir, l'identification des mécanismes intrinsèques responsables de la production de chaleur. Pour ce faire, des essais ATG/ATD ont été conduits à petite échelle. Cette approche est détaillée dans le chapitre suivant.

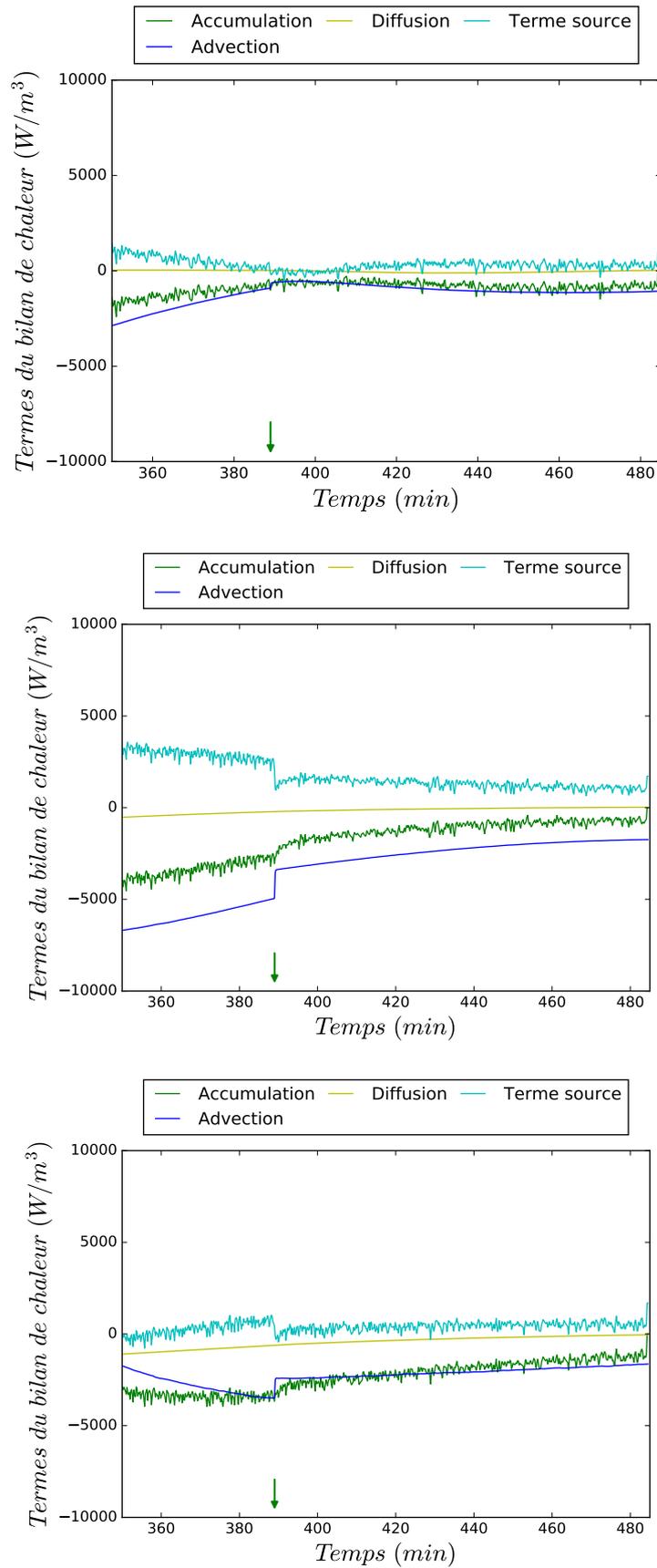


FIGURE 3.4 – Termes du bilan de chaleur à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) associés au test de validation sur un lit d'alumine. Flèche verte : changement du débit de gaz (de 30 à 20 NL/min)

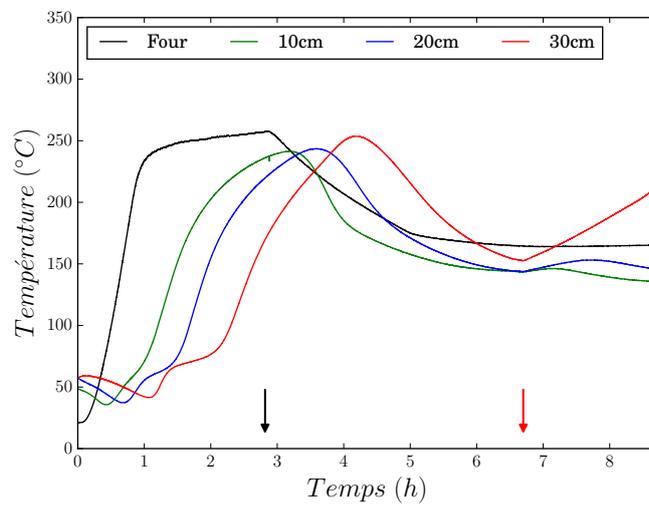


FIGURE 3.5 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) durant les différentes phases expérimentées (torréfaction, refroidissement et auto-échauffement) à l'essai de référence. Flèche rouge : injection du gaz oxydant, Flèche bleue : injection de l'azote de refroidissement

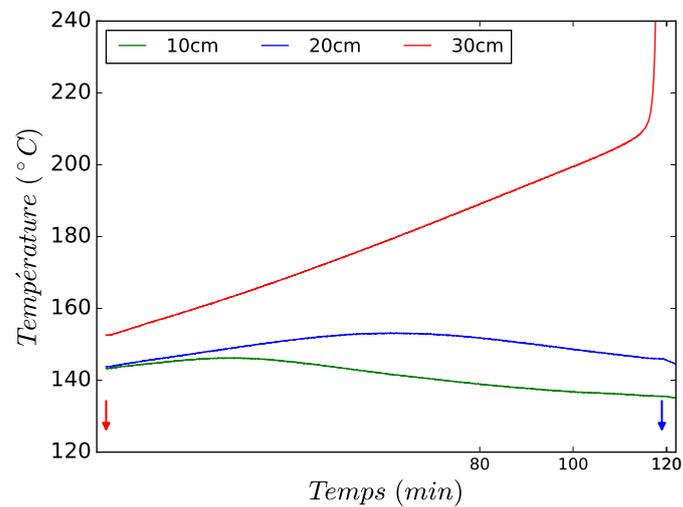


FIGURE 3.6 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai de référence. Flèche rouge : injection du gaz oxydant, Flèche bleue : injection de l'azote pur

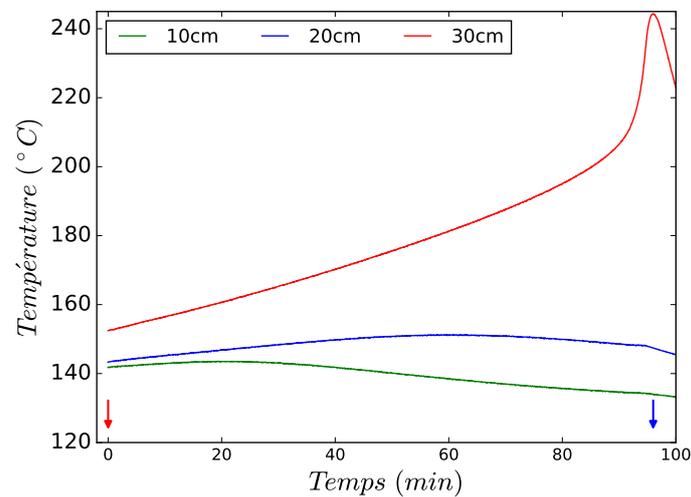


FIGURE 3.7 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) pendant l'auto-échauffement pour un test de répétabilité de l'essai de référence. Flèche rouge : injection du gaz oxydant, Flèche bleue : injection de l'azote

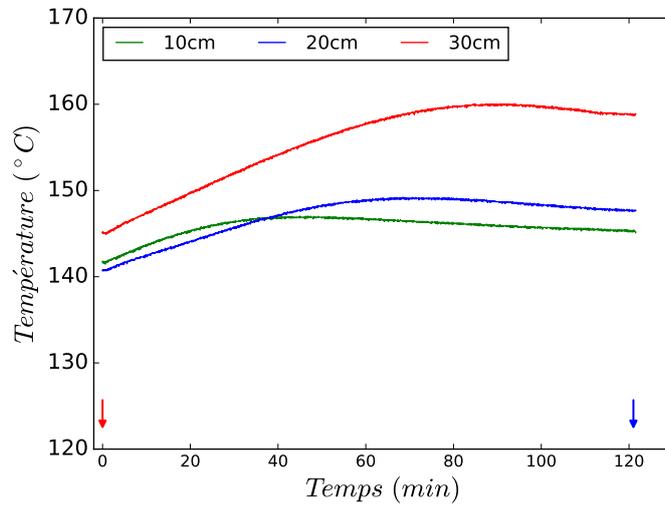


FIGURE 3.8 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai Q_{gas+} . Flèche rouge : injection du gaz oxydant, Flèche bleue : injection de l'azote

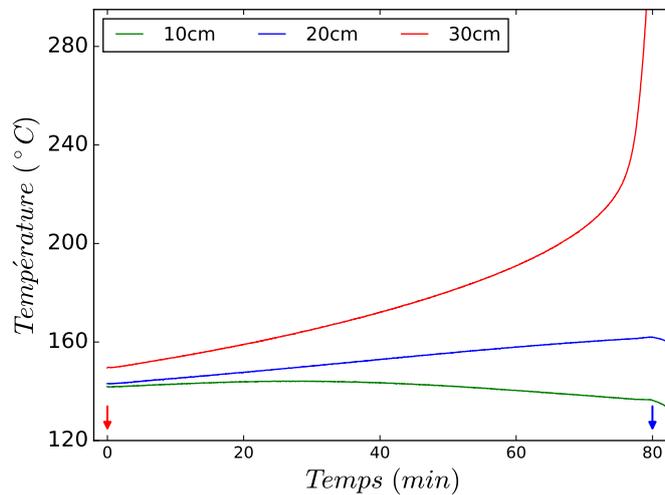


FIGURE 3.9 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai Q_{gas-} . Flèche rouge : injection du gaz oxydant, Flèche bleue : injection de l'azote

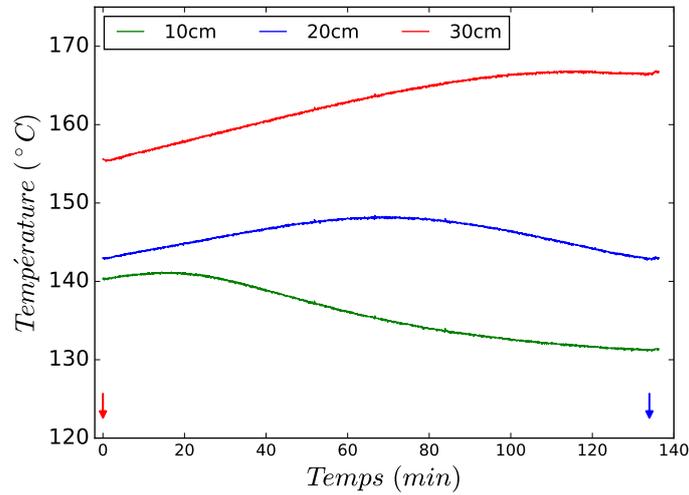


FIGURE 3.10 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai O_2 -. Flèche rouge : injection du gaz oxydant, Flèche bleue : injection de l'azote

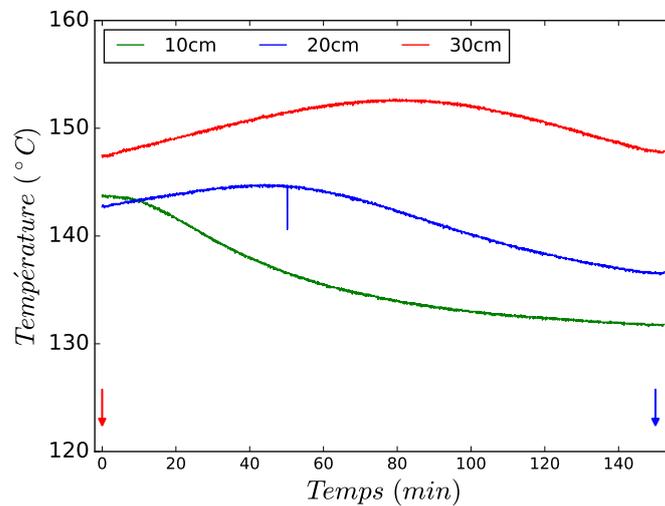


FIGURE 3.11 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai O_2 --. Flèche rouge : injection du gaz oxydant, Flèche bleue : injection de l'azote

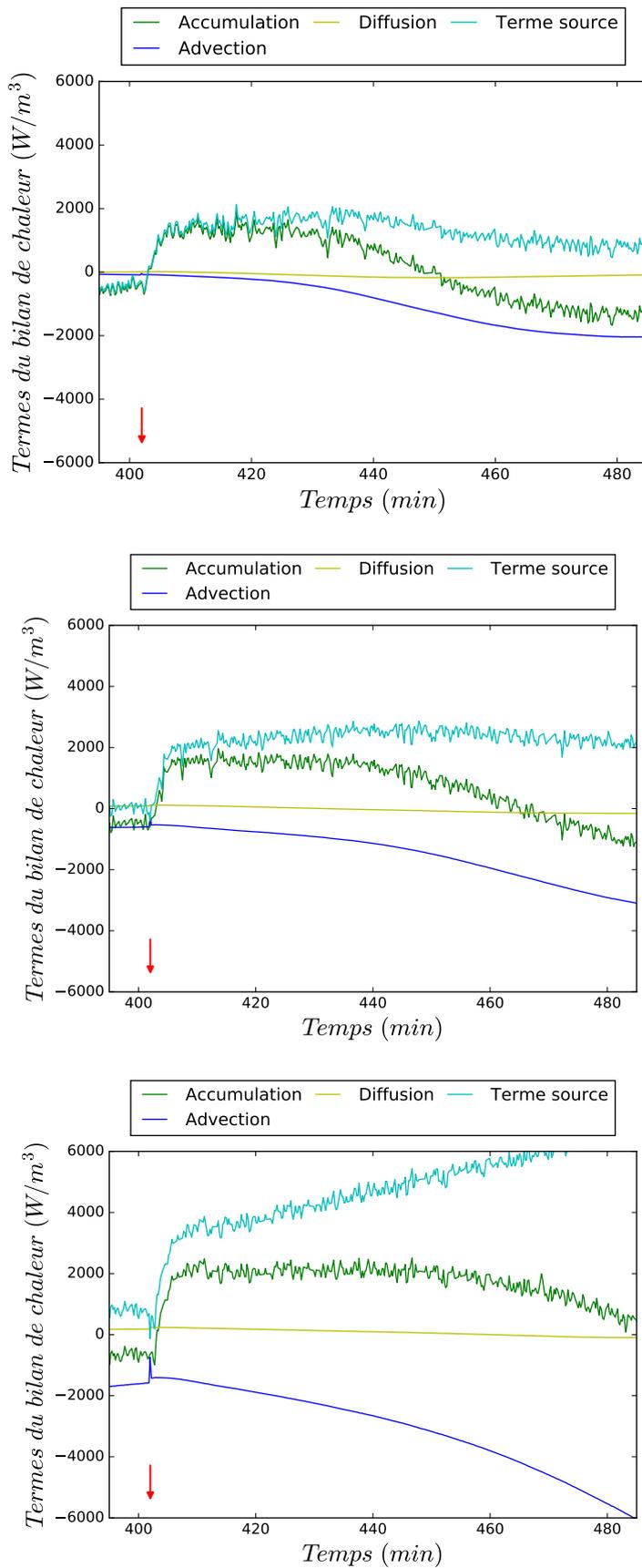


FIGURE 3.12 – Termes du bilan de chaleur à différentes hauteurs (15, 20, 25 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai de référence. Flèche rouge : injection du gaz oxydant

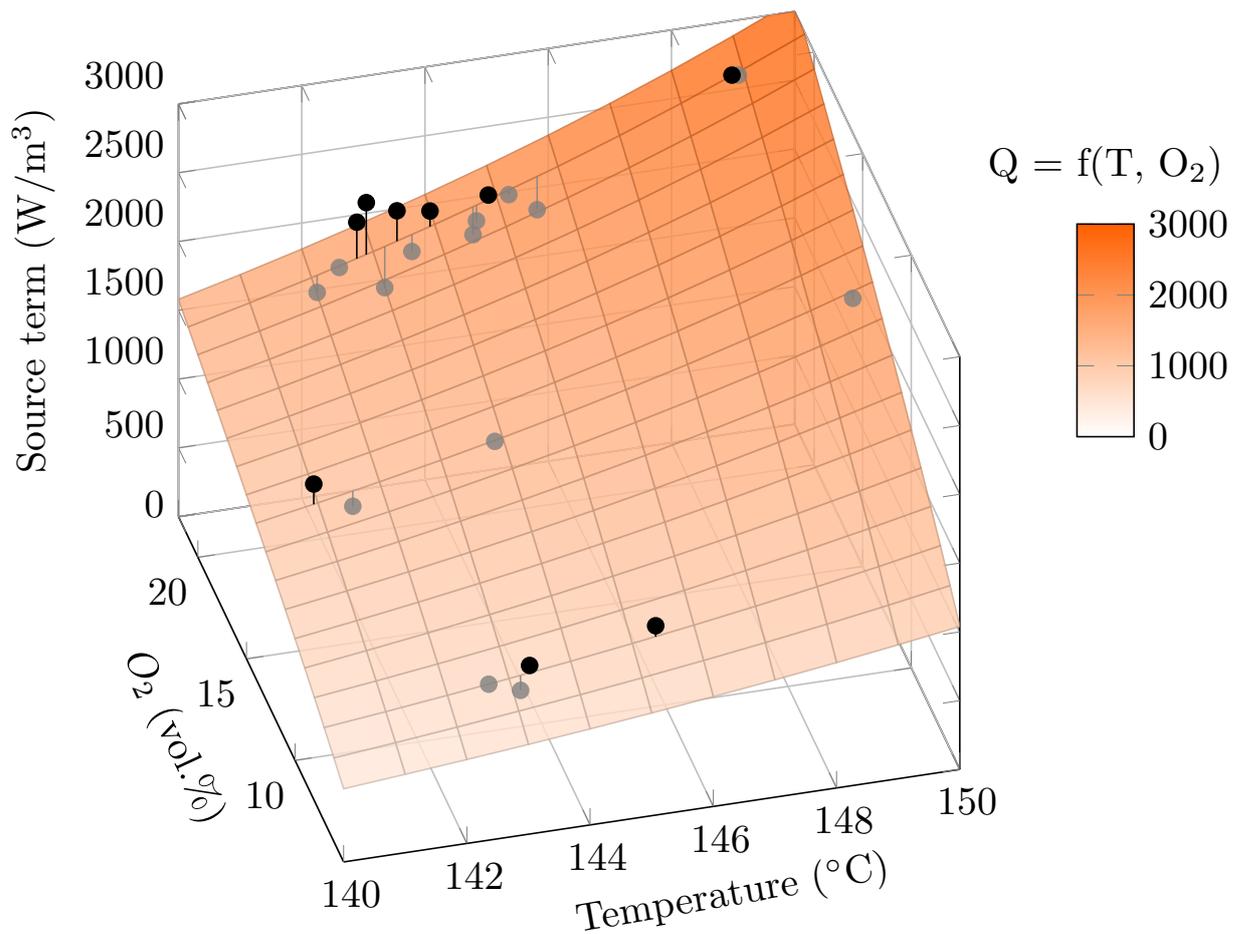


FIGURE 3.13 – Corrélation du terme source avec la température et la fraction d'oxygène dans le gaz oxydant

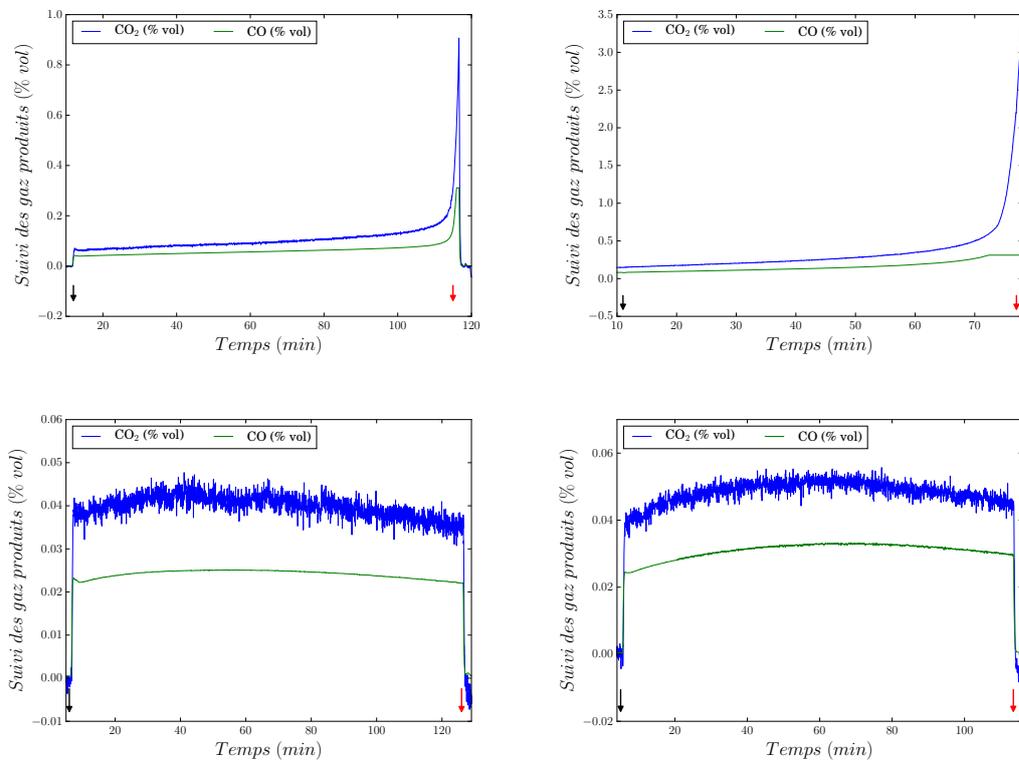


FIGURE 3.14 – Analyse des gaz émis lors de l'auto-échauffement créé pendant les essais : de référence, Q_{gaz-} , O_2- , Q_{gaz+} , respectivement

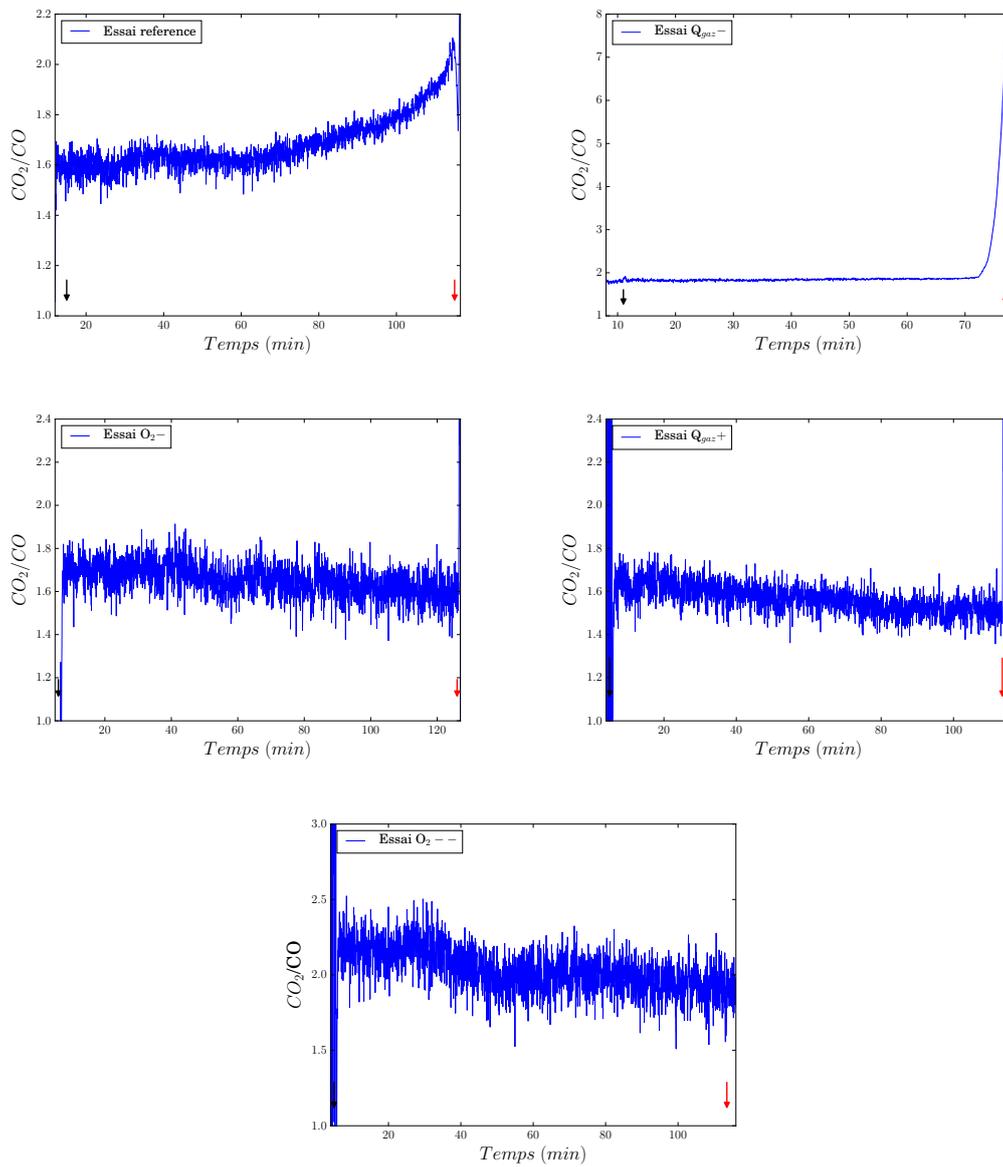


FIGURE 3.15 – Ratio CO_2/CO lors de l'auto-échauffement créé pendant les essais : de référence, Q_{gaz-} , O_2- , Q_{gaz+} , $O_2- -$, respectivement

Identification des mécanismes responsables de l'exothermicité de l'auto-échauffement à petite échelle

4.1 Matériels et méthodes

4.1.1 Matériels

Des tests d'oxydation à basse température ont été réalisés sur un échantillon de poudre de plaquettes de hêtre fraîchement torréfié. Ces expérimentations sont conduites dans un appareil mixte couplant l'analyse thermogravimétrique à l'analyse thermodifférentielle (ATG/ATD). Au préalable, les plaquettes de hêtre sont broyées et tamisées. Pour cela, nous avons utilisé un broyeur universel M20 fourni par l'entreprise IKA et des tamis (Afnor produit par Prolabo en France, Paris).

Préparation du substrat

Avant de procéder à l'oxydation des plaquettes de bois, celles-ci sont d'abord broyées puis tamisées de sorte à avoir une granulométrie inférieure à 0.25 mm. Le but est d'augmenter la porosité de l'échantillon en réduisant sa taille afin de se rapprocher d'un régime de réaction chimique intrinsèque. Ensuite, la poudre obtenue est séchée à l'étuve à 105°C pendant une heure avant de l'introduire dans l'appareil d'analyse ATG/ATD.

4.1.2 Analyse ATG/ATD

Un échantillon d'environ 30 mg est pesé puis introduit dans l'appareil. Le choix de cette masse est motivé par le fait que celle-ci soit, d'une part, assez faible pour éviter les limitations par les transferts de matière et de chaleur. D'autre part, cette masse doit être assez élevée pour détecter proprement les signaux associés. Tout d'abord, comme pour le LFT, le substrat est soumis aux phases de torréfaction et de refroidissement avant d'injecter le gaz oxydant. Ainsi, un flux d'azote est envoyé à 2 NL/h en maintenant la température à 30°C pendant 10 min. Ensuite, une rampe de 4.5K/min est fixée pour une température de torréfaction de 250°C. Un palier est maintenu pendant 2 h à cette

température. L'échantillon est par la suite refroidie à 30 K/min jusqu'aux températures suivantes : 140°C, 145°C, 150°C, et 160°C, variant à chaque essai. Ces températures sont maintenues constantes jusqu'à la fin de chaque essai. Après 20 h sous atmosphère inerte, un flux de gaz oxydant est injecté (2 NL/h) et maintenu pendant 40 h. L'intérêt est porté sur la variation de la masse et sur le flux de chaleur relevé durant cette phase.

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Analyse ATG/ATD

Suivi de la masse au cours des phases de traitement

L'évolution du signal de masse est présentée pour l'essai de référence réalisé à 150°C, au cours des différentes phases de traitement comprenant la torréfaction, le refroidissement inerte et l'injection d'air (fig. 4.1). La torréfaction de l'échantillon entraîne une perte de masse dont la valeur moyenne sur l'ensemble des essais réalisés est de 10%, soit, du même ordre de grandeur que la perte de masse correspondant à la torréfaction du lit de plaquettes de bois (8.14%). Au cours du refroidissement inerte suivant la torréfaction, la masse de l'échantillon reste constante jusqu'à l'injection de l'air. A ce stade, un léger gain de masse (0.1%) est observé suivi d'une perte de masse (0.7% par rapport à la masse initiale de l'échantillon torréfié). Ce résultat est détaillé dans ce qui suit.

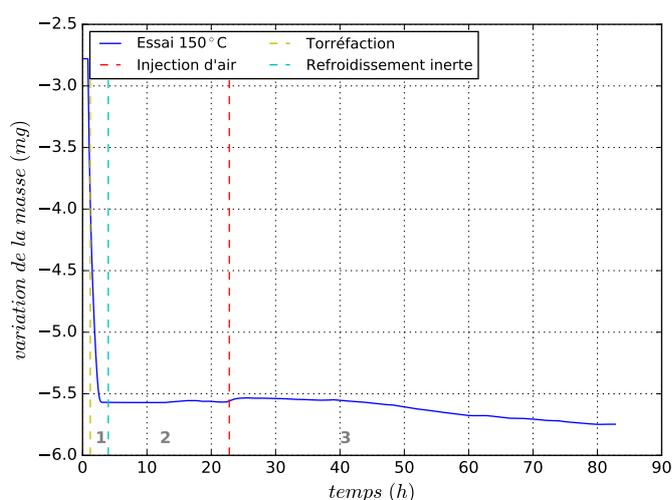


FIGURE 4.1 – Variation de la masse relevée sur la thermobalance à l'essai de référence (150°C) au cours des phases de torréfaction (1), de refroidissement inerte (2) et d'injection d'air (3) de l'échantillon

Variation de la masse durant l'auto-échauffement

Le suivi de la variation de la masse de l'échantillon de bois torréfié soumis à une atmosphère oxydante à basses températures (140-160°C) est illustré dans la figure 4.2. Il est à noter que ces expérimentations ont été corrigées par des tests à blanc.

Tous les tracés correspondant à chaque température testée partagent deux tendances distinctes : une légère hausse suivie d'une diminution de la masse.

L'échantillon soumis à l'air à 140°C montre un gain de masse de 0,052 mg (1.01%) au bout de 10 h qui se stabilise autour de cette valeur pendant 10 h. Ensuite, une faible perte de masse de 0,042 mg est observée. En élevant la température de 5°C (essai à 145°C), le même gain de masse que celui de l'essai précédent est atteint au bout de 10 h. Cette phase est suivie d'une étape intermédiaire de stabilisation d'une durée d'environ 5h avant la phase de perte de masse. Celle-ci est plus élevée (0,092 mg) et plus rapide. Pour les essais conduits à 150°C et 160°C, le gain de masse augmente plus vite avec la température, et atteint son maximum 3 h après l'introduction de l'air (0,035 et 0,04 mg, respectivement). Ensuite, la masse du substrat baisse. La perte de masse augmente avec la température (0,145 et 0,395 mg, respectivement). De même, la vitesse de perte de masse est plus importante à plus haute température.

Le gain de masse observé peut être justifié par l'adsorption des molécules d'oxygène sur la surface réactive de la poudre de bois torréfiée, qui résulte de la formation de complexes oxygénés. Un processus de décomposition des complexes formés accompagne ce phénomène. Lorsque la masse de la matière diminue, la décomposition de ces complexes est le mécanisme dominant. Pour les essais menés entre 145°C et 160°C, la masse perdue dépasse le gain de masse indiquant qu'il y aurait d'autres mécanismes que la décomposition des complexes carbone-oxygènes. Potentiellement, une réaction d'oxydation directe est à l'origine de cette forte et rapide baisse de masse.

Analyse du flux de chaleur durant l'auto-échauffement

La figure 4.3 montre le signal de flux de chaleur mesuré par l'ATD pendant l'oxydation du bois torréfié aux différentes températures testées allant de 140 à 160°C. A chaque essai, l'injection d'air provoque instantanément un pic exothermique de flux de chaleur suivi d'une baisse progressive jusqu'à stabilisation. On peut remarquer qu'aux plus basses températures (140 et 145°C), les signaux de chaleur sont quasiment identiques (avec un pic de 0.166 mW). Au delà de ces températures, le pic du flux de chaleur augmente systématiquement avec la température de 0.263 à 0.432 mW entre 150°C et 160°C.

Il est à noter que le flux de chaleur relevé initialement à l'essai réalisé à 160°C montrait un signal négatif atteint au cours du refroidissement inerte suivant l'injection d'air. Ce

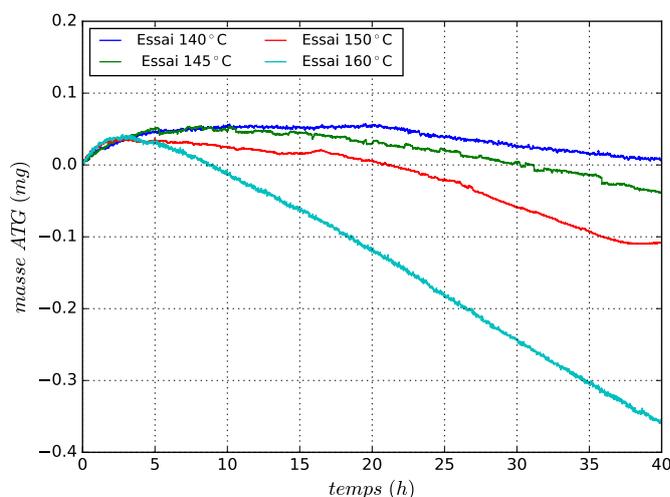


FIGURE 4.2 – Variation de la masse relevée sur la thermobalance pendant l'oxydation à basses températures (140-160°C) de l'échantillon torréfié

dernier serait lié à la limite de détection de l'appareil. Nous avons donc corrigé le flux de chaleur en soustrayant ce dépassement, néanmoins, ceci implique un signal non nul (autour de 0.06 mW) au cours du refroidissement inerte précédant l'injection d'air.

Les pics exothermiques de flux de chaleur témoignent d'une production de chaleur issue des mécanismes ayant lieu pendant l'oxydation du bois torréfié. Ces pics étant relevés au début de la phase où le processus dominant est l'adsorption, ceci démontre la forte exothermicité de l'adsorption par rapport aux autres mécanismes d'oxydation à basse température. Par ailleurs, dans l'étude de Koseki et al. [25], le flux de chaleur de plaquettes de bois brute humide sous air a été mesuré. A une température de 30°C, celui-ci est d'environ 0.3 mW, soit, du même ordre de grandeur que le flux de chaleur mesuré pour nos plaquettes de bois torréfié sous une température de 150°C. Ceci appuie le fait que la bois brute à température ambiante est plus sujet à l'auto-échauffement de fait de son humidité propice au développement microbien. Ceci met en évidence l'intérêt de la torréfaction.

Le flux de chaleur mesuré à cette échelle peut être comparé au terme source calculé à l'échelle du LFT sur la même durée d'exposition au gaz oxydant. Si on agrandit le flux de chaleur de l'essai réalisé à 150°C sur les 80 premières minutes, nous obtenons le signal illustré dans la figure 4.4. Celui-ci augmente pendant les 30 premières minutes puis se stabilise en diminuant légèrement. Ce signal est converti en puissance volumique (W/m^3) dans la figure 4.5), en prenant en compte la masse volumique de l'échantillon torréfié et sa masse initiale avant l'injection du gaz oxydant. Le terme source à petite échelle est d'environ $3000 W/m^3$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle évaluée à l'essai de référence en LFT pour une hauteur inférieure à 25 cm (autour de $2000 W/m^3$ fig. 3.12). De même, le terme source mesuré à petite échelle correspond à la valeur estimée

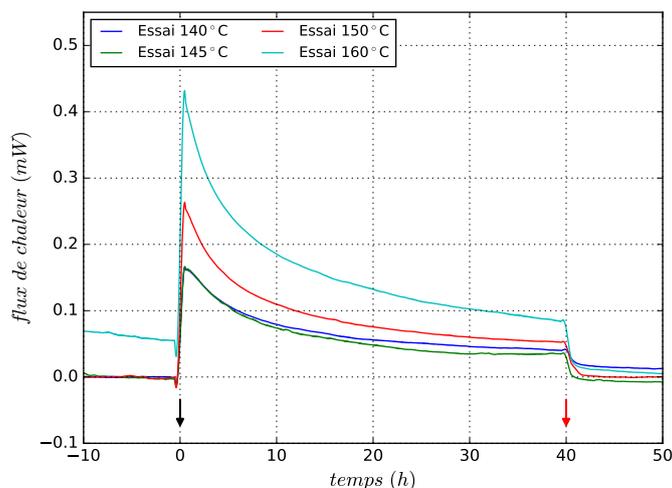


FIGURE 4.3 – Flux de chaleur mesuré par ATG/ATD pendant l'oxydation à basses températures (140-160°C) de l'échantillon torréfié

à l'essai réalisé à 30 NL/min dans le LFT qui est comprise entre 2000 et 4000 W/m³. Ces résultats révèlent que le comportement thermique des plaquettes de bois torréfié est intrinsèque.

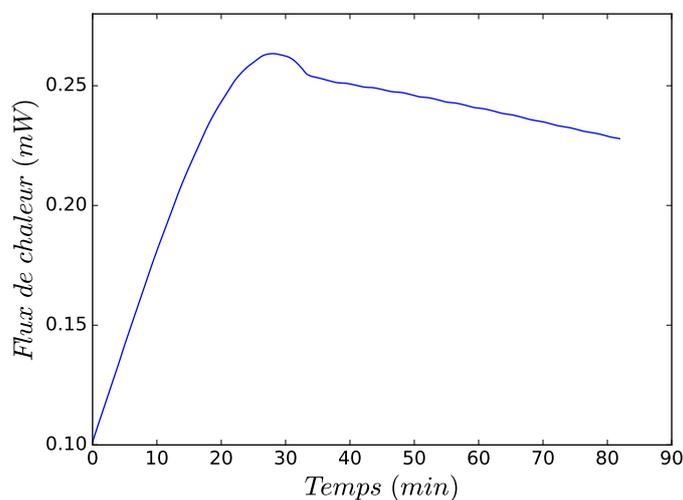


FIGURE 4.4 – Flux de chaleur mesuré par ATG/ATD pendant l'oxydation de l'échantillon torréfié à 150°C sur les 80 premières minutes (mW)

Dans le chapitre suivant, nous exploitons les résultats obtenus à petite échelle afin d'identifier finement et de quantifier les processus exothermiques associés à l'auto-échauffement. Les résultats issus des expérimentations réalisées à l'échelle du LFT serviront à alimenter le modèle conçu, présenté dans ce qui suit, et seront confrontés aux prédictions de celui-ci.

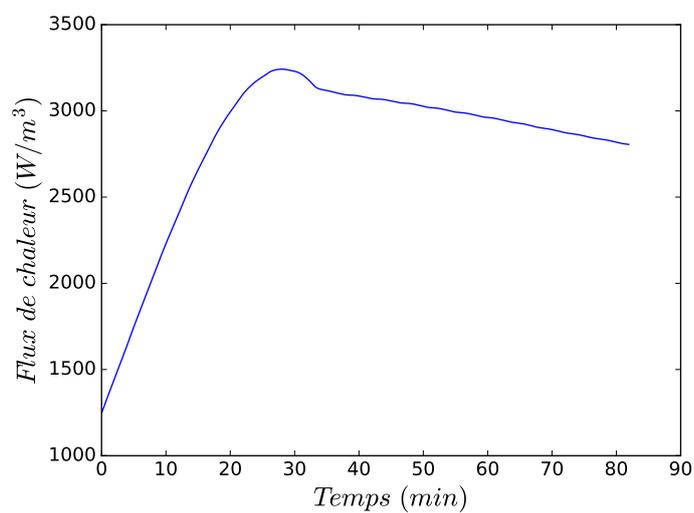


FIGURE 4.5 – Flux de chaleur mesuré par ATG/ATD pendant l'oxydation de l'échantillon torréfié à 150°C sur les 80 premières minutes (W/m^3)

TROISIÈME PARTIE

Modélisation de l'auto-échauffement

Modélisation de la cinétique chimique à petite l'échelle

En vue d'appréhender les mécanismes responsables de la génération de chaleur, un modèle décrivant la cinétique chimique de l'oxydation à basse température a été développé. Dans un premier temps, ce modèle est consacré à l'aspect massique comme il est généralement proposé dans la littérature. En effet, les modèles cinétiques décrivant finement l'oxydation des matières carbonées à basse température sont, à notre connaissance, axés uniquement sur le signal de masse.

A partir des analyses ATG/ATD, nous pouvons également tirer le flux de chaleur émis pendant l'auto-échauffement. De ce fait, nous proposons un second modèle qui décrit à la fois les deux signaux massique et thermique.

5.1 Modèle de la cinétique d'auto-échauffement : traitement de la masse

Le modèle développé ici traite uniquement de la cinétique massique de l'échantillon torréfié à l'échelle de l'ATG/ATD. Deux mécanismes réactionnels sont pris en compte : le processus d'adsorption chimique et la décomposition des complexes oxygénés en produits gazeux (CO_2), en série selon le schéma suivant :



Avec : $C_{s_{ad}}$: sites actifs dédiés à l'adsorption chimique et Carbone- O_2 complexe oxygéné formé suite à l'adsorption chimique.

Il est à noter que le seul modèle cinétique de la littérature portant sur l'oxydation du bois torréfié à basses températures traite uniquement de l'adsorption chimique de l'oxygène selon la loi d'Elovich et ce sur une durée comprise entre 2h et 24h en fonction de la température d'oxydation.

D'autre part, l'approche adoptée ici apporte une description plus complète en décrivant les mécanismes justifiant le gain et la perte de masse qui s'en suit sur une durée de 40 h

pour chaque expérimentation.

5.1.1 Formulation du modèle

Le processus d'adsorption de l'oxygène sur la surface réactive du bois torréfié est décrit selon l'équation d'Elovich 5.1.2.

$$R_1 = k_1 \exp(-b \times q'_{\text{carbone-O}_2}) \quad (5.1.2)$$

Avec R_1 : vitesse d'adsorption ($\text{mol.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$), k_1 et b : constantes d'Elovich, $q'_{\text{carbone-O}_2}$: fraction de complexes carbone-oxygène (mol.mg^{-1} (d'échantillon initial torréfié)).

La décomposition des complexes formés est exprimée par une réaction du premier ordre par rapport au complexe formé 5.1.3.

$$R_2 = -k_2 \times q'_{\text{carbone-O}_2} \quad (5.1.3)$$

Où R_2 : vitesse de décomposition, k_2 : constante de réaction.

5.1.2 Optimisation

Une routine d'optimisation a été mise en place afin de déterminer les paramètres cinétiques au cours de l'auto-échauffement pour les différents essais réalisés. Le but est de minimiser la fonction objectif $f_{obj_{q_1}}$ qui est exprimée dans le cas présent par l'écart quadratique moyen entre la fraction de masse mesurée $q_{1exp}(t_i)$ (mg.mg^{-1}) et celle calculée $q_{1num}(t_i)$ (mg.mg^{-1}) dans l'éqt. 5.1.4.

$$f_{obj_{q_1}} = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{1exp}(t_i) - q_{1num}(t_i))^2}{n} \quad (5.1.4)$$

La fraction de masse est estimée à partir de l'équation 5.1.5 dans l'équation 5.1.6.

$$\frac{dq_{1num}}{dt} = R_1 M_{O_2} + R_2 M_{CO_2} \quad (5.1.5)$$

En intégrant l'équation 5.1.5, nous obtenons Eq 5.1.6 :

$$q_{1num}(t) = \int_{t_0}^t (R_1 M_{O_2} + R_2 M_{CO_2}) dt \quad (5.1.6)$$

L'approche d'optimisation est basée sur l'utilisation d'un Algorithme à Évolution Diffé-

rentielle (AED) dont l'intérêt est de trouver un minimum global d'une fonction à plusieurs variables. Il s'agit d'un algorithme d'optimisation stochastique basé sur des opérations de recombinaison et de mutation d'une population de paramètres. La meilleure solution est sélectionnée à chaque itération.

Dans notre travail, nous avons utilisé la fonction *differential_evolution* de la librairie de calcul scientifique *Scipy*. Cette implémentation est basée sur la méthode de Storn et Price [135].

Elle nécessite plusieurs paramètres, notamment, la fonction objectif, les bornes, la taille de la population, la tolérance, les constantes de mutation et de recombinaison.

La fonction objectif (Eq. 5.1.4) est exprimée en fonction des paramètres à optimiser à l'échelle logarithmique décimale (10^{k_1} , 10^b et 10^{k_2} qu'on notera k'_1 , b' et k'_2 , respectivement). Cette échelle est retenue de sorte à balayer un plus grand intervalle de solutions possibles. Les bornes correspondant à ces paramètres sont présentées dans le tableau 5.1. Hormis les bornes aucune contrainte n'a été appliquée.

Par ailleurs, nous avons augmenté la taille de population par rapport à la valeur proposée par défaut (de 15 à 50) afin d'accroître les chances de trouver un optimum global. Quant au reste des paramètres, à savoir, la tolérance, les constantes de mutation et de recombinaison, nous avons retenu les valeurs proposées par défaut.

Paramètres de l'algorithme						
Bornes			Taille de la population	Tolérance	Mutation	Recombinaison
k'_1	b'	k'_2				
[-15, 0]	[-2, 0]	[-15, 0]	50	0.01	[0.5, 1]	0.7

TABLE 5.1 – Paramètres de l'algorithme d'optimisation AED utilisés dans le modèle cinétique traitant de la masse seule

5.2 Résultats

L'évolution de la fraction de masse du réactif torréfié par rapport à sa masse initiale pendant l'oxydation à basses températures est illustrée pour chaque essai dans la figure (5.1). Les résultats du modèle y sont confrontés aux données expérimentales. Une bonne concordance est observée pour chaque essai, captant la tendance croissante de la masse traduite par l'équation d'adsorption d'Elovich ainsi que la perte de masse décrite par une cinétique du premier ordre par rapport au complexe formé.

5.2.1 Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques optimisés pour chaque température d'oxydation testée figurent dans le tableau 5.2. On remarque que les constantes d'adsorption et de décompo-

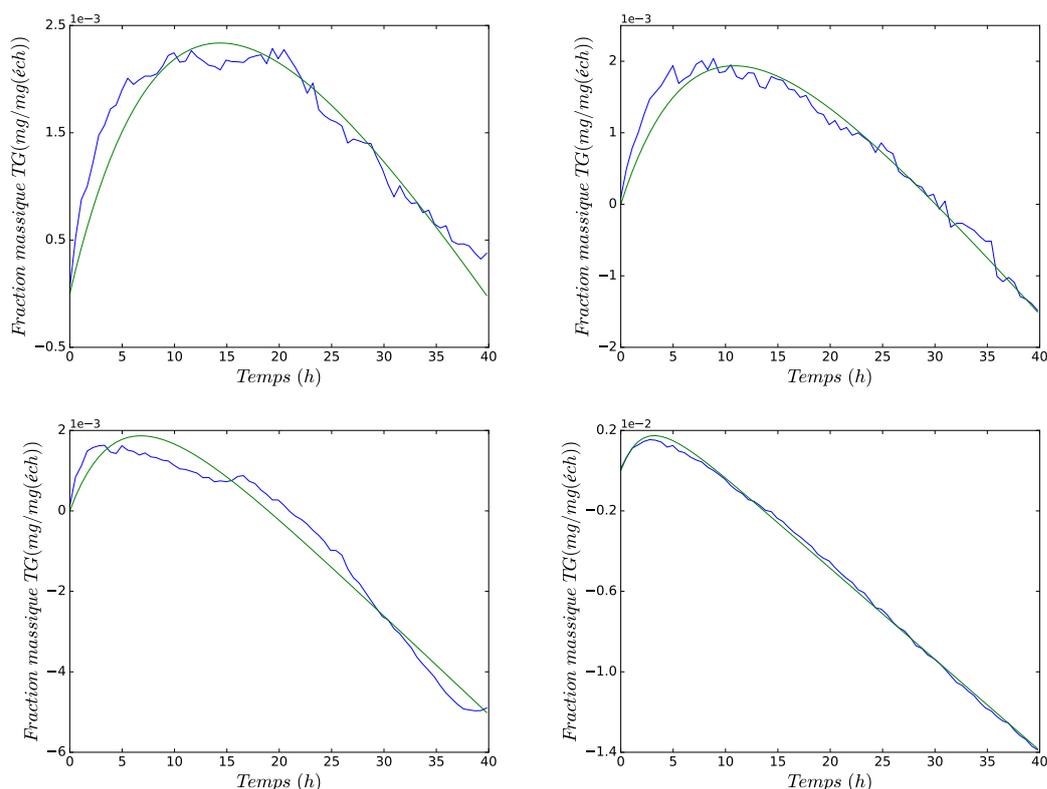


FIGURE 5.1 – Fraction de masse mesurée et calculée de l'échantillon torréfié durant l'oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques

sition sont croissantes en fonction de la température, tandis que, la constante d'Elovich b est, elle, décroissante avec la température. Ceci est en accord avec la littérature [39, 66, 32].

	140°C	145°C	150°C	160°C
k_1 ($mg.mg^{-1}.s^{-1}$)	3.474e-12	3.772e-12	5.683e-12	1.048e-11
b ($mg.mg^{-1}$)	6.862e-02	3.688e-02	2.480e-02	2.244e-02
k_2 (s^{-1})	2.500e-05	3.303e-05	5.250e-05	1.097e-04

TABLE 5.2 – Paramètres cinétique issus du modèle cinétique traitant de la masse seule

On suppose que les constantes de réaction k_1 et k_2 suivent une loi d'Arrhénius (Eq. 5.2.1).

$$k_i = A \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \quad (5.2.1)$$

Ainsi, $\ln k_i$ est tracé en fonction de $1/T_i$ (figures 5.2 et 5.3). La linéarité des courbes résultantes conforte l'hypothèse retenue. De ce fait, les énergies d'activation correspondant aux mécanismes réactionnels d'auto-échauffement sont déterminées. L'énergie d'activation associée à l'adsorption chimique est estimée de 86.53 kJ/mol. Celle-ci est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation déterminée à l'échelle du LFT (99.8 kJ/mol). De

même, cette énergie d'activation est du même ordre de grandeur que les valeurs proposées dans la littérature et mentionnées dans le chapitre 1, allant de 13 à 67 kJ/mol. La borne supérieure est attribuée au bois prétraité à 300°C et soumis à l'air à de basses températures (74, 109 et 139°C). L'énergie d'activation estimée ici est légèrement supérieure en raison de la différence des conditions opératoires et de la réactivité du substrat entre le cas présent et les travaux publiés. Quant à l'énergie d'activation du processus de décomposition, elle est estimée à 1.5×10^{-2} kJ/mol. Elle est donc trop faible pour dépendre de la température.

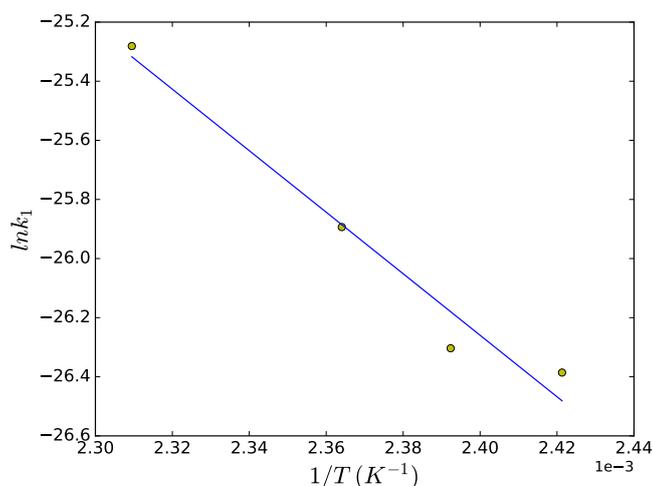


FIGURE 5.2 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus d'adsorption

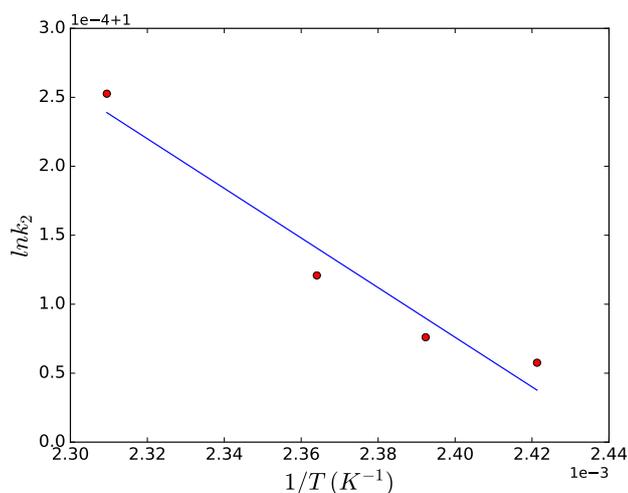


FIGURE 5.3 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus de décomposition thermique des complexes C-O

5.3 Conclusion

Le modèle mis en place permet de décrire la cinétique réactionnelle de l'auto-échauffement du hêtre torréfié pendant son oxydation à basse température. En effet, deux principales réactions ont été relevées : l'adsorption chimique de l'oxygène sur la surface réactive du substrat et la décomposition des complexes issus de cette adsorption. En vue d'assurer une description plus complète des phénomènes qui interviennent, un modèle cinétique basé sur les données massiques et thermiques produits par l'ATG/ATD est proposé. Cette approche est présentée dans le chapitre qui suit.

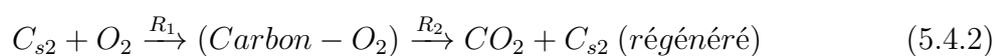
5.4 Modèle de la cinétique d'auto-échauffement : traitement de la masse et de la chaleur

Dans cette approche, le modèle cinétique massique proposé tient compte du processus d'oxydation directe en plus des mécanismes d'adsorption chimique et de décomposition des complexes oxygénés décrits dans le modèle précédent. En effet, suite à des essais préliminaires, nous avons observé que la prise en compte de la réaction d'oxydation directe est nécessaire pour la modélisation de la cinétique massique et thermique de l'oxydation du bois torréfié.

Deux modèles sont construits en ce sens, en se basant sur des schémas cinétiques différents. L'objectif est de produire des résultats numériques correspondant aux observations expérimentales tout en ayant un sens physique.

5.4.1 Modèle cinétique à deux réactions simultanées et deux réactions successives

Le premier modèle conçu est basé sur le schéma réactionnel suivant.



Avec C_{s1} : quantité de sites actifs dédiée à la réaction d'oxydation directe, C_{s2} : quantité de sites actifs dédiée à l'adsorption chimique de l'oxygène, R_i ($i= 1, 2, 3$) réaction d'adsorption chimique, de décomposition thermique et d'oxydation directe, respectivement.

Formulation du modèle

L'adsorption de l'oxygène et la décomposition des complexes C-O sont formulées comme dans le modèle cinétique précédent selon les équations 5.1.2 et 5.1.3. La réaction d'oxydation directe est exprimée par une réaction d'ordre 1 par rapport à la fraction du substrat réagissant durant cette réaction (Eq. 5.4.3)

$$R_3 = -k_3 \times q'_{DBO} \quad (5.4.3)$$

Où R_3 : vitesse de réaction d'oxydation directe, k_3 : constante de réaction et q_{DBO} fraction du substrat dédiée à la réaction d'oxydation directe (Direct Burn-Off).

Optimisation

Cette approche consiste à optimiser deux fonctions objectifs pour les signaux de masse et de chaleur comme formulé dans les équations 5.4.4 et 5.4.5, respectivement. Ces fonctions sont exprimées par l'écart quadratique moyen entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques. La fraction de masse et le flux de chaleur sont estimés dans les éqt. 5.4.7 et 5.4.8.

$$f_{obj_{q_2}} = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{2exp}(t_i) - q_{2num}(t_i))^2}{n} \quad (5.4.4)$$

$$f_{obj_{\Pi_1}} = \sum_{i=1}^n \frac{(\Pi_{1exp}(t_i) - \Pi_{1num}(t_i))^2}{n} \quad (5.4.5)$$

$$\frac{dq_{2num}}{dt} = R_1 M_{O_2} + R_2 M_{CO_2} + R_3 (M_{CO_2} - M_{O_2}) \quad (5.4.6)$$

En intégrant l'équation 5.1.5, nous obtenons Eq 5.1.6 :

$$q_{2num}(t) = \int_{t_0}^t (R_1 M_{O_2} - R_2 M_{CO_2} - R_3 (M_{CO_2} - M_{O_2})) dt \quad (5.4.7)$$

Où q_{2num} est la fraction de masse retenue ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$).

$$\Pi_{1num} = R_1 \Delta H_1 + R_2 \Delta H_2 + R_3 \Delta H_3 \quad (5.4.8)$$

Avec, Π_{1exp} et Π_{1num} : terme source mesurée et théorique, ΔH_1 chaleur d'adsorption chimique, ΔH_2 chaleur de décomposition thermique et ΔH_3 chaleur d'oxydation directe.

Afin de résoudre ce problème, on pose q_0 : fraction de masse initiale dédiée à la réaction

d'oxydation directe.

Les fonctions objectifs $f_{obj_{q_2}}$ et $f_{obj_{\pi_1}}$ (Eq. 5.4.4 et 5.4.5) sont exprimées en fonction des paramètres à optimiser à l'échelle logarithmique décimale (10^{q_0} , 10^{k_1} , 10^b , 10^{k_2} , 10^{k_3} , $10^{\Delta H_1}$, $10^{\Delta H_2}$ et $10^{\Delta H_3}$ et qu'on notera q'_0 , k'_1 , b' , k'_2 , k'_3 , $\Delta H'_1$, $\Delta H'_2$ et $\Delta H'_3$, respectivement).

La même fonction *differential_evolution* de l'algorithme d'optimisation AED a été utilisée et associée aux mêmes paramètres en termes de taille de population, tolérance, de constantes de mutation et de recombinaison que dans les modèles précédents (voir tableau 5.1).

Par ailleurs, en termes de bornes, nous avons retenu les valeurs figurant dans le tableau 5.3. Un large intervalle a été initialement proposé pour toute les paramètres à chaque essai. Néanmoins, nous avons observé que pour déterminer les paramètres cinétiques selon la loi d'Arrhénius au cours du post-traitement des paramètres optimisés, il a fallu restreindre l'intervalle des bornes de certains paramètres.

	140°C	145°C	150°C	160°C
q'_0 ($mg.mg^{-1}$)	[-10, -5]	[-8, -5]	[-7, -5]	[-7, 0]
k'_1 ($mg.mg^{-1}.s^{-1}$)	[-15, -5]	[-11, -10.53]	[-10.39, -10]	[-15, 0]
b' ($mg.mg^{-1}$)	[6, 10]	[0, 10]	[0, 10]	[5, 7]
k'_2 (s^{-1})	[-10, -5]	[-7, -4]	[-7, -4]	[-7, -4]
k'_3 (s^{-1})	[-10, -4.9]	[-10, 0]	[-5, -3]	[-6, -3]
$\Delta H'_1$ (kJ/mol)	[8.5, 8.9]	[8.5, 8.9]	[8.5, 8.9]	[8.5, 8.9]
$\Delta H'_2$ (kJ/mol)	[3, 6]	[3, 6]	[3, 6]	[3, 6]
$\Delta H'_3$ (kJ/mol)	[8.477, 8.57]	[8.477, 8.57]	[8.477, 8.57]	[8.477, 8.57]

TABLE 5.3 – Bornes retenues pour les paramètres cinétique issus du modèle cinétique à deux réactions simultanées et deux réactions successives

Résultats

Le signal de masse mis en jeu pendant l'auto-échauffement à petite échelle est confronté aux résultats du modèle proposé. On remarque que les résultats du modèle correspondent bien aux données expérimentales pour le cas des essais conduits à 140°C, 145°C et 160°C avec des erreurs moyennes de 8.4×10^{-5} , 9.6×10^{-5} et 15.5×10^{-5} $mg.mg^{-1}$, respectivement. Quant à l'essai réalisé à 150°C, le modèle surestime le gain de masse résultant de l'adsorption d'oxygène avec une erreur moyenne de 45×10^{-5} $mg.mg^{-1}$. Il est à noter que la fonction d'erreur moyenne pour le signal de masse et pour le flux de chaleur est exprimée selon l'équation 5.4.9.

$$Erreur = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |x_e(t_i) - x_{th}(t_i)| \quad (5.4.9)$$

Avec, N : nombres de données sur l'échelle de temps, $x_e(t_i)$ valeur expérimentale du signal de masse ou du flux de chaleur mesurée à l'instant t_i , $x_{th}(t_i)$ valeur théorique du signal de masse ou du flux de chaleur estimée à l'instant t_i .

Par ailleurs, concernant le flux de chaleur, de légers écarts entre les valeurs mesurées et celles estimées sont observés pour les tests conduits à 140°C et à 145°C. A 150°C, l'écart est très important : le pic est estimé à plus du double de la valeur mesurée ; l'erreur moyenne est estimée à 3.8×10^{-2} mW. Néanmoins, pour le cas de l'essai mené à 160°C, les données mesurées et les estimations du modèle concordent bien (erreur moyenne = 1.3×10^{-2} mW).

On peut constater que le modèle proposé décrit de manière correcte la cinétique de la masse et le flux de chaleur du substrat pour tous les essais réalisés sauf pour celui à 150°C. Ce résultat peut être expliqué par la perturbation du signal brut relevé lié à la sensibilité de l'appareil.

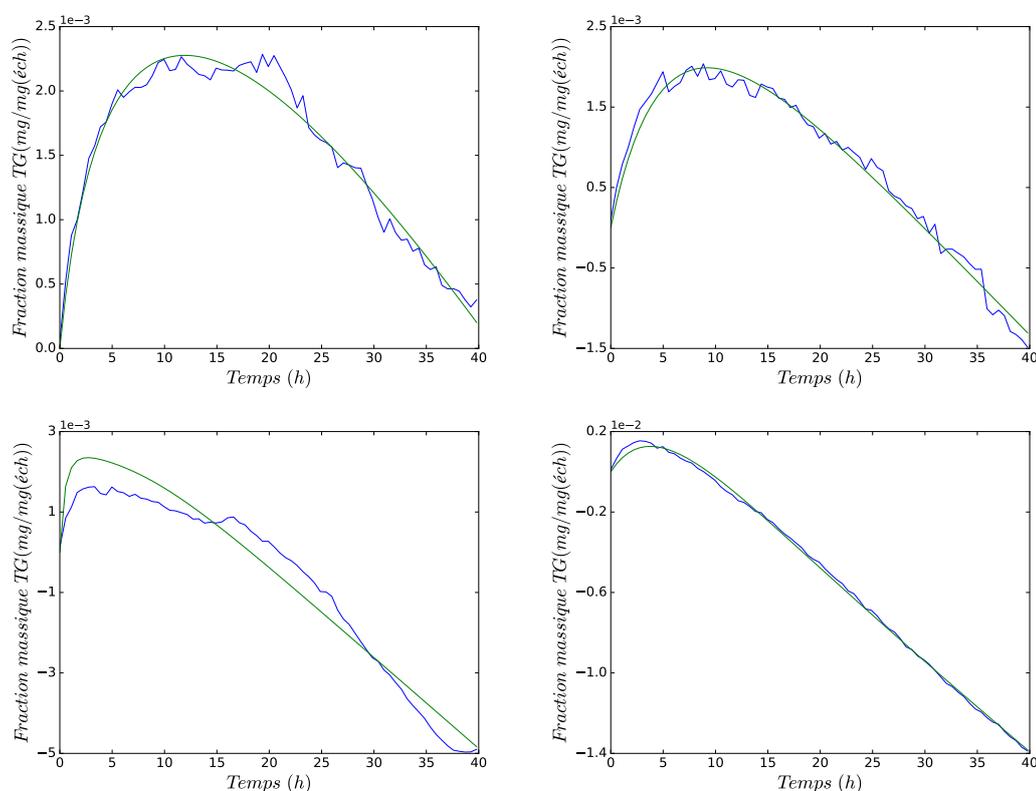


FIGURE 5.4 – Fraction de masse mesurée et calculée de l'échantillon torréfié durant l'oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques

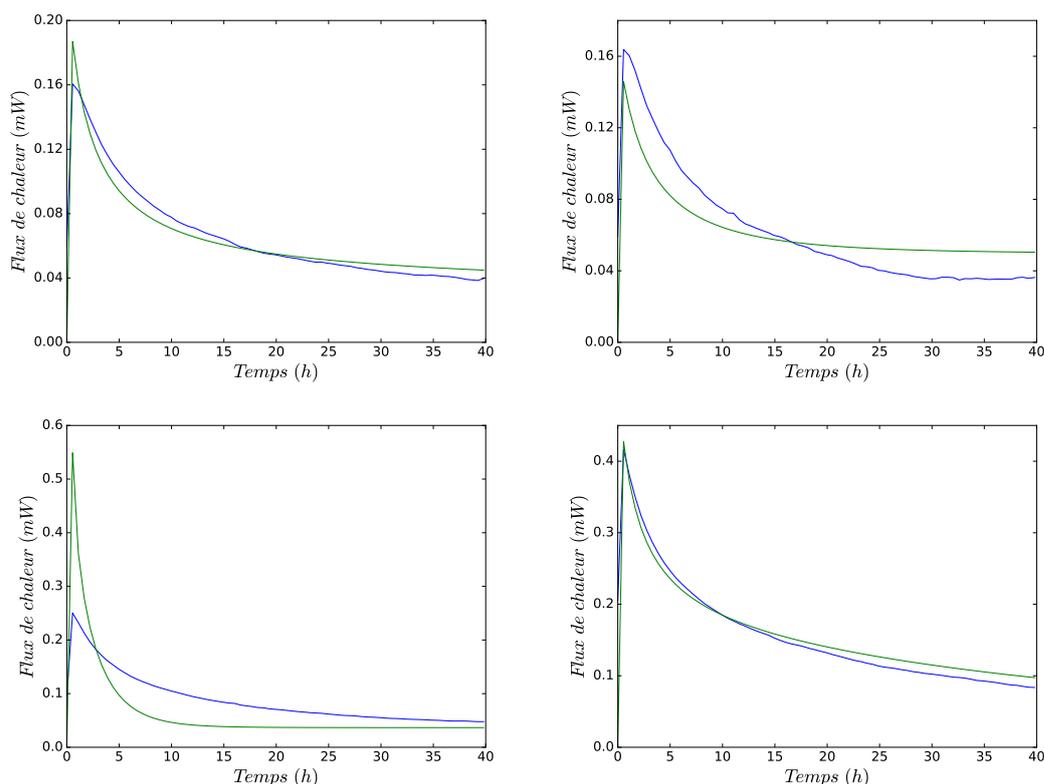


FIGURE 5.5 – Flux de chaleur mesuré et calculé durant l’oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques

Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques correspondant aux températures expérimentées sont présentés dans le tableau 5.4. On remarque que, comme le montre les résultats du modèle précédent traitant de la masse, les constantes d’adsorption et de décomposition des complexes carbone-oxygène augmentent avec l’élévation de la température. Néanmoins, la constante de réaction d’oxydation directe montre une évolution irrégulière en fonction de la température.

	140°C	145°C	150°C	160°C
k_1 ($mg.mg^{-1}.s^{-1}$)	7.647e-12	2.951e-11	4.074e-11	8.248e-11
b ($mg.mg^{-1}$)	1.328e+07	1.078e+07	7.925e+06	1.442e+06
k_2 (s^{-1})	1.640e-06	1.241e-05	2.027e-05	2.654e-05
k_3 (s^{-1})	3.248e-07	1.970e-07	1.010e-04	3.082e-05
ΔH_1 (kJ/mol)	794.328	794.328	316.228	363.988
ΔH_2 (kJ/mol)	3.887e-2	1.245e-2	6.733e-02	2.335e-02
ΔH_3 (kJ/mol)	371.535	367.906	299.916	299.916

TABLE 5.4 – Paramètres cinétique issus du modèle cinétique à deux réactions simultanées et deux réactions successives

En supposant que les constantes de réaction k_1 et k_2 suivent une loi d’Arrhénius, $\ln k_i$ est tracé en fonction de $1/T$ (figures 5.6, 5.7 et 5.8). Les énergies d’activation correspon-

dantes sont extraites : 162.7 kJ/mol et 184.6 kJ/mol, respectivement. Ces valeurs sont 3 à 4 fois supérieures aux valeurs publiées dans le cadre de l'oxydation du charbon à basses températures. La différence des conditions opératoires de réalisation des essais d'oxydation peut justifier cet écart. Ceci pourrait également être expliqué par le fait qu'on ait un substrat moins réactif que le charbon. Par conséquent l'énergie d'activation requise serait plus importante.

La non-linéarité des points représentant le processus d'oxydation directe prouve que la loi d'Arrhénius n'est pas valide ($E_a = 412.6$ kJ/mol). La constante d'Elovich b révèle une tendance linéaire décroissante en fonction de la température.

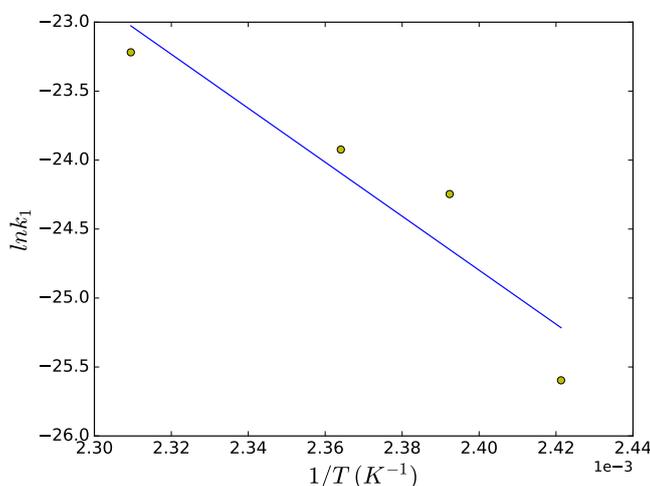


FIGURE 5.6 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus d'adsorption

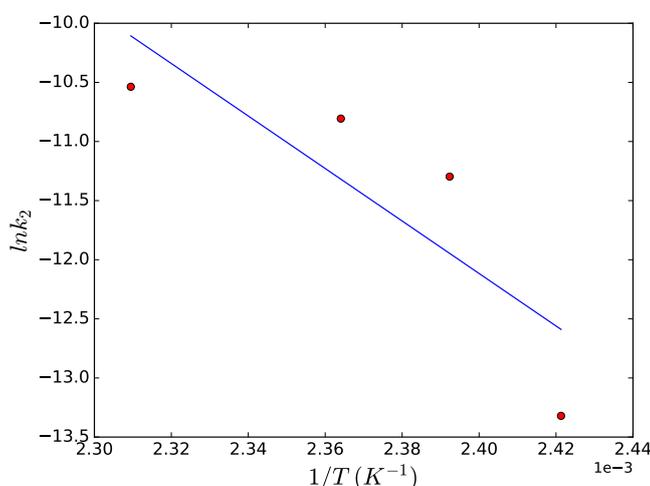


FIGURE 5.7 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus de décomposition thermique des complexes C-O

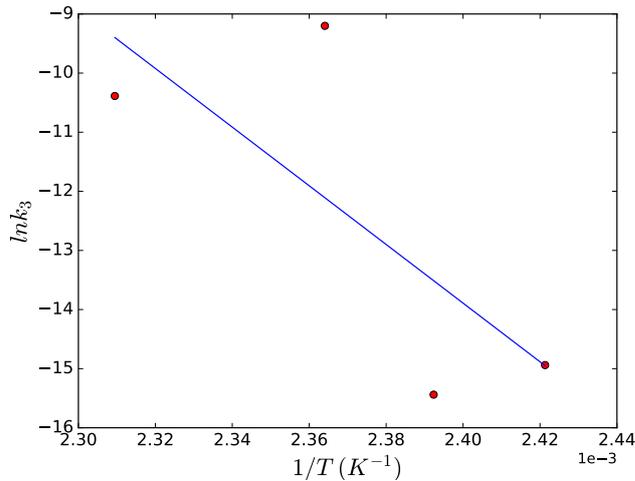


FIGURE 5.8 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus d'oxydation directe

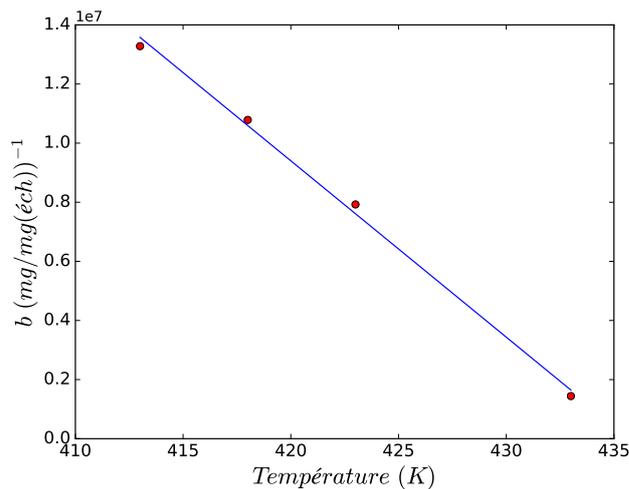


FIGURE 5.9 – Évolution de la constante d'Elovich b en fonction de la température

Les chaleurs de réactions estimées varient en fonction de la température. En effet, la chaleur d'adsorption est comprise entre 316 et 794 kJ/mol, pouvant dépasser la valeur maximale proposée dans la littérature de l'oxydation du charbon à basses températures (418 kJ/mol).

La chaleur de décomposition des complexes carbone-oxygène évaluée est plus faible et variable avec la température (entre 1.245×10^{-2} et 6.733×10^{-2}). Néanmoins, pour l'oxydation directe, la chaleur de réaction est estimée entre 300 et 370 kJ/mol correspondant aux valeurs proposées par Kaji et al. [43] (entre 300 et 379 kJ/mol d'oxygène).

Le modèle cinétique présenté ici assure une description plus complète que le modèle précédent en estimant à la fois le signal de masse et le flux de chaleur. Néanmoins, un

paramètres à optimiser							
q'_0	A'_1	Ea'_1	b'	A'_2	Ea'_2	A'_3	Ea'_3
[-10, 0]	[5, 9.7]	[0, 5.3]	[5, 8]	[15, 18]	[0, 5.3]	[10, 46]	[0, 5.6]

TABLE 5.5 – Bornes retenues pour les paramètres cinétiques (uniques pour toutes les températures testées) issus du modèle cinétique à deux réactions simultanées et deux réactions successives

écart considérable est relevé pour l'essai réalisé à 150°C entre les données expérimentale et les estimations du modèle. Cet écart pourrait être lié à la perturbation du signal de masse du fait la sensibilité de l'appareil d'ATG/ATD. Par ailleurs, l'exploitation des paramètres cinétiques optimisés montre que les chaleurs de réaction d'adsorption et de décomposition sont très variables à différentes températures. De plus, la chaleur d'adsorption est supérieure aux valeurs présentées dans la littérature du charbon.

C'est pourquoi, nous proposons d'unifier les paramètres cinétiques et les chaleurs de réaction pour toutes les températures. Pour ce faire, le même jeu d'équations est implémenté en supposant que les constantes de réaction associées aux trois mécanismes d'oxydation suivent une loi d'Arrhénius.

Les fonctions objectifs $f_{obj_{q_3}}$ et $f_{obj_{\Pi_2}}$ (Eq. 5.4.10, 5.4.11) sont retenues et exprimées en fonction des paramètres à optimiser à l'échelle logarithmique décimale (10^{q_0} , 10^{A_1} , 10^{Ea_1} , 10^b , 10^{A_2} , 10^{Ea_2} , 10^{A_3} et 10^{Ea_3} qu'on notera q'_0 , A'_1 , Ea'_1 , b' , A'_2 , Ea'_2 , A'_3 et Ea'_3 , respectivement).

$$f_{obj_{q_3}} = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{3exp}(t_i) - q_{3num}(t_i))^2}{n} \quad (5.4.10)$$

$$f_{obj_{\Pi_2}} = \sum_{i=1}^n \frac{(\Pi_{2exp}(t_i) - \Pi_{2num}(t_i))^2}{n} \quad (5.4.11)$$

La même fonction *differential_evolution* de l'algorithme d'optimisation AED a été utilisée et associée aux mêmes paramètres en termes de taille de population, tolérance, de constantes de mutation et de recombinaison que dans les modèles précédents (voir tableau 5.1). Concernant les bornes, nous avons retenus les valeurs présentées dans le tableau 5.5.

Les paramètres cinétiques sont optimisés et les chaleurs de réaction sont fixées manuellement de sorte à minimiser l'écart entre les résultats expérimentaux et numériques. Nous avons retenu des chaleurs de réactions d'adsorption et d'oxydation directe du même ordre de grandeur que les valeurs proposées dans la littérature (550 kJ/mol et 263 kJ/mol, respectivement). La chaleur de décomposition des complexes carbone-oxygène est fixée à 4×10^{-2} kJ/mol. Cette valeur est contenue dans l'intervalle des valeurs optimisées à

différentes température dans le modèle précédent.

En termes de quantité de substrat mise en jeu, les résultats numériques confrontés aux données expérimentales sont présentés, pour chaque température, dans la figure 5.10. On remarque que le modèle capte bien les tendances de gain et de perte de masse avec un écart notamment pour les essais réalisés à 140°C et 160°C.

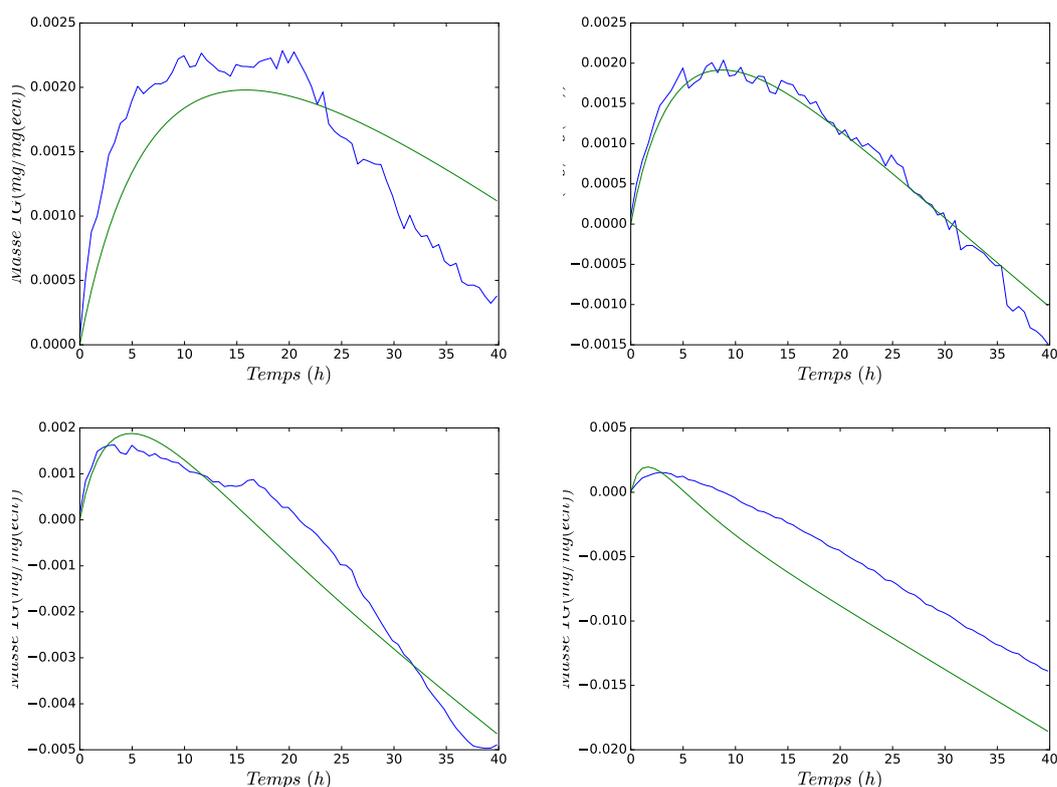


FIGURE 5.10 – Fraction de masse mesurée et calculée de l'échantillon torréfié durant l'oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques issus du modèle optimisant des paramètres cinétiques communs pour tous les essais réalisés à différentes températures

Les résultats du flux de chaleur (fig 5.11) montrent un léger écart entre les valeurs mesurées et optimisées. Ce dernier est plus prononcé pour l'essai conduit à 160°C.

Les valeurs optimales des énergies d'activation associées aux processus d'adsorption et de décomposition sont 128.2 kJ/mol et 184.1 kJ/mol, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles extraites de la linéarisation des constantes de réaction optimisées dans le modèle précédent. L'énergie d'activation de l'oxydation directe est trois fois inférieure à la valeur extraite précédemment (118.8 kJ/mol contre 418 kJ/mol). Ceci est expliqué par la non validité de la loi d'Arrhénius quant à la description de la constante de réaction de l'oxydation directe.

Dans le but de mieux appréhender la cinétique réactionnelle de l'auto-échauffement du bois torréfié à basses températures, il serait intéressant d'adopter une autre approche

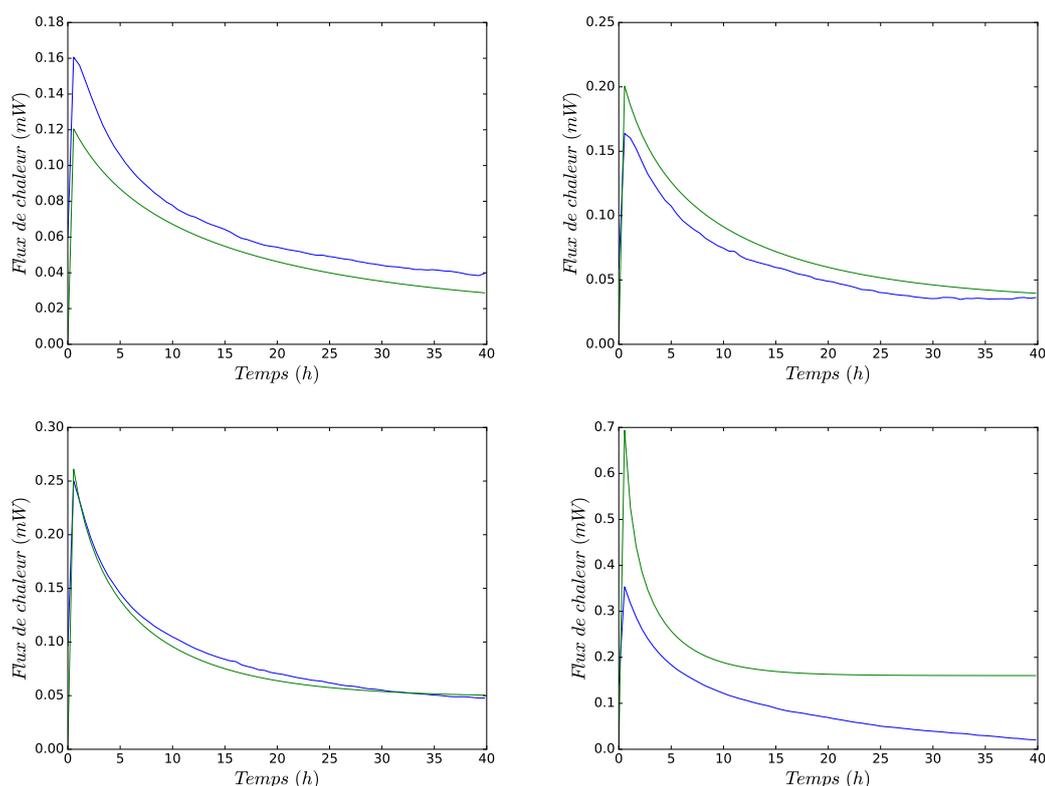


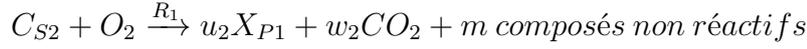
FIGURE 5.11 – Flux de chaleur mesuré et calculé durant l’oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques issus du modèle optimisant des paramètres cinétiques communs pour tous les essais réalisés à différentes températures

de modélisation. Pour ce faire, un modèle cinétique inspiré des travaux de Wang et al. [41] a été développé.

5.4.2 Modèle cinétique à trois réactions parallèles

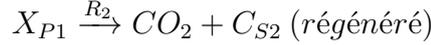
Le modèle développé ici traite de la cinétique chimique et du flux thermique, comprend trois réactions parallèles : deux réactions de consommation d’oxygène (adsorption chimique et oxydation directe) et une réaction de décomposition thermique des produits carbone-oxygène.

Simultanément, la réaction d’adsorption est principalement constituée par la formation de carboxyles. En effet, des expériences de thermolyse de complexes oxygénés soumis à l’azote pur ont démontré que la production de CO_2 est 10 fois supérieure à celle du CO . Étant donné que le CO_2 est majoritairement issu de la décomposition thermique des carboxyles, nous prendrons en compte uniquement les carboxyles. En même temps, des composés non-réactifs sont formés. De plus, une réaction impliquant l’émission de CO_2 est incluse dans le processus de chimisorption. En simplifiant ces mécanismes, nous obtenons le schéma ci-dessous :

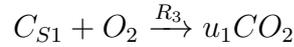


avec : X_{P1} : carboxyle, u_2 , w_2 , m : coefficients stœchiométriques associés à la réaction de chimisorption.

Les processus d'adsorption chimique et d'oxydation directe sont accompagnés par la dégradation des carboxyles en CO_2 et la régénération des sites actifs associés selon le schéma suivant :



Le schéma réactionnel du processus d'oxydation directe est présenté dans ce qui suit :



La cinétique chimique peut être formulée par trois équations correspondant à l'adsorption chimique de l'oxygène R_1 , la décomposition de ces complexes R_2 et l'oxydation directe R_3 .

En supposant que le taux de consommation de sites actifs impliqués dans la chimisorption ne dépend pas de la concentration d'oxygène présente dans le milieu, la conservation des ces sites actifs s'écrit comme suit :

$$R_1 = -k_1 C_{S2} + k_2 X_{P1} - k_2 w_2 C_{S2} \quad (5.4.12)$$

Le taux de décomposition thermique des complexes carbonés formés est exprimé dans l'équation 5.4.13.

$$R_2 = u_2 k_1 C_{S2} - k_2 X_{P1} \quad (5.4.13)$$

Une réaction d'ordre 0 est retenue pour l'oxydation directe 5.4.14.

$$R_3 = k_3 \quad (5.4.14)$$

Optimisation

Deux fonctions objectifs sont optimisées pour les signaux de masse et de chaleur comme exprimé dans les équations 5.4.15 et 5.4.16, respectivement.

$$f_{obj_{q_4}} = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{4exp}(t_i) - q_{4num}(t_i))^2}{n} \quad (5.4.15)$$

$$f_{obj_{\Pi_3}} = \sum_{i=1}^n \frac{(\Pi_{3exp}(t_i) - \Pi_{3num}(t_i))^2}{n} \quad (5.4.16)$$

La fraction de masse et le flux de chaleur estimés sont formulés dans les éqt. 5.4.17 et 5.4.18.

$$q_{4num}(t) = \int_{t_0}^t (k_2 C_{S_2} (1 - w_2) M_{O_2} - k_2 C_{S_2} w_2 (M_{CO_2} - M_{O_2}) - R_3 (M_{CO_2} - M_{O_2})) dt \quad (5.4.17)$$

Concernant le flux de chaleur, nous prenons en compte les mécanismes les plus exothermiques, à savoir, l'adsorption chimique de l'oxygène et la décomposition des produits carbonés (éqt 5.4.18).

$$\Pi_{3num}(t) = R_1 \Delta H_1 + R_2 \Delta H_2 \quad (5.4.18)$$

Les fonction objectifs $f_{obj_{q_4}}$ et $f_{obj_{\Pi_3}}$ sont exprimées en fonction des paramètres à optimiser à l'échelle logarithmique décimale (10^{k_1} , 10^{k_2} et 10^{k_3} et qu'on notera k'_1 , k'_2 et k'_3 , respectivement).

La même fonction *differential_evolution* de l'algorithme d'optimisation AED a été utilisée et associée aux mêmes paramètres en termes de taille de population, tolérance, mutation et de recombinaison que dans les modèles précédents (voir tableau 5.1).

Par ailleurs, en termes de bornes, nous avons retenu les mêmes bornes pour tous les essais et pour tous les paramètres : $[-20, 0]$ pour k'_1 , k'_2 et k'_3 , respectivement.

Résultats

L'évaluation de la quantité de réactif consommée est illustrée dans la figure 5.12. Elle est conforme aux observations à chaque essai réalisé. D'autre part, en termes de flux de chaleur (fig 5.13), les résultats du 2^{ème} modèle montrent un léger écart entre les valeurs mesurées et estimées correspondant à des erreurs moyennes acceptables à hauteur de 7.6×10^{-3} , 6.6×10^{-3} , 22.3×10^{-3} et 31.5×10^{-3} pour les essais à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C, respectivement.

Par ailleurs, pour chacun des mécanismes retenus, des valeurs des coefficients stœchiométriques et des enthalpies de réaction communes pour les différentes températures testées, ont été fixées. A l'issue d'un paramétrage manuel, les valeurs associées obtenues sont $u_2 = 0.16$, $w_2 = 0.1$, $\Delta H_1 = 848$ kJ/mol, $\Delta H_3 = 263$ kJ/mol. L'enthalpie de l'oxydation directe retenue est conforme aux valeurs publiées. Néanmoins, la chaleur d'adsorption

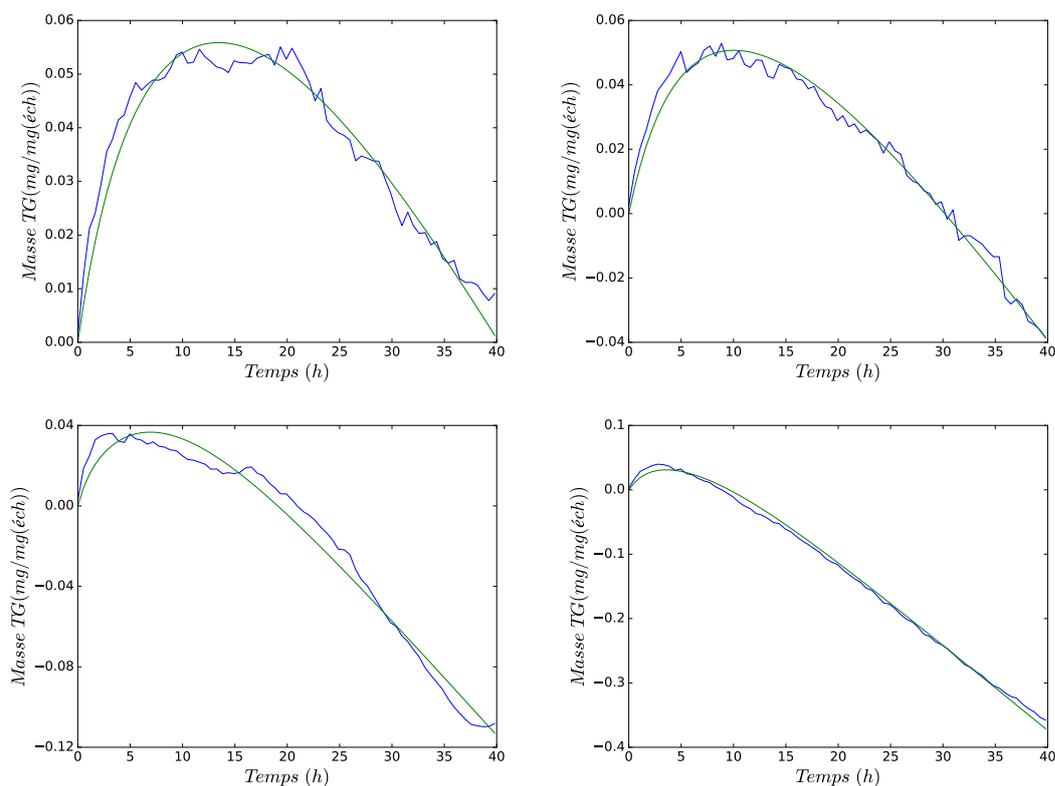


FIGURE 5.12 – Quantité de substrat mesurée et calculée durant l’oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques

proposée ici présente le double des valeurs publiées dans la littérature.

Le tableau 5.6 regroupe les constantes de réaction déterminées. Les énergies d’activation correspondants sont tirées en supposant que ces réactions suivent une loi d’Arrhénius (fig 5.14, 5.15 et 5.16). Les tracés $\ln k$ en fonction de $1/T$ sont bien linéaires pour la chimisorption et l’oxydation directe, produisant des énergies d’activation de 55.3 kJ/mol et 49.58 kJ/mol, respectivement. Celles-ci sont du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées par Wang et al. [3] (30.4 kJ/mol et 69.3 kJ/mol, respectivement). L’écart observé pourrait résulter de la différence du substrat, de la température et des conditions imposées. D’autres travaux confortent les valeurs des énergies d’activation de chimisorption évaluées (51.5-59.4 kJ/mol dans [43]).

Par ailleurs, pour le mécanisme de décomposition thermique, la faible linéarité de la courbe (fig 5.15) suggère que la loi d’Arrhénius ne convient pas à la description de cette réaction ($E_{a2} = 99.66$ kJ/mol).

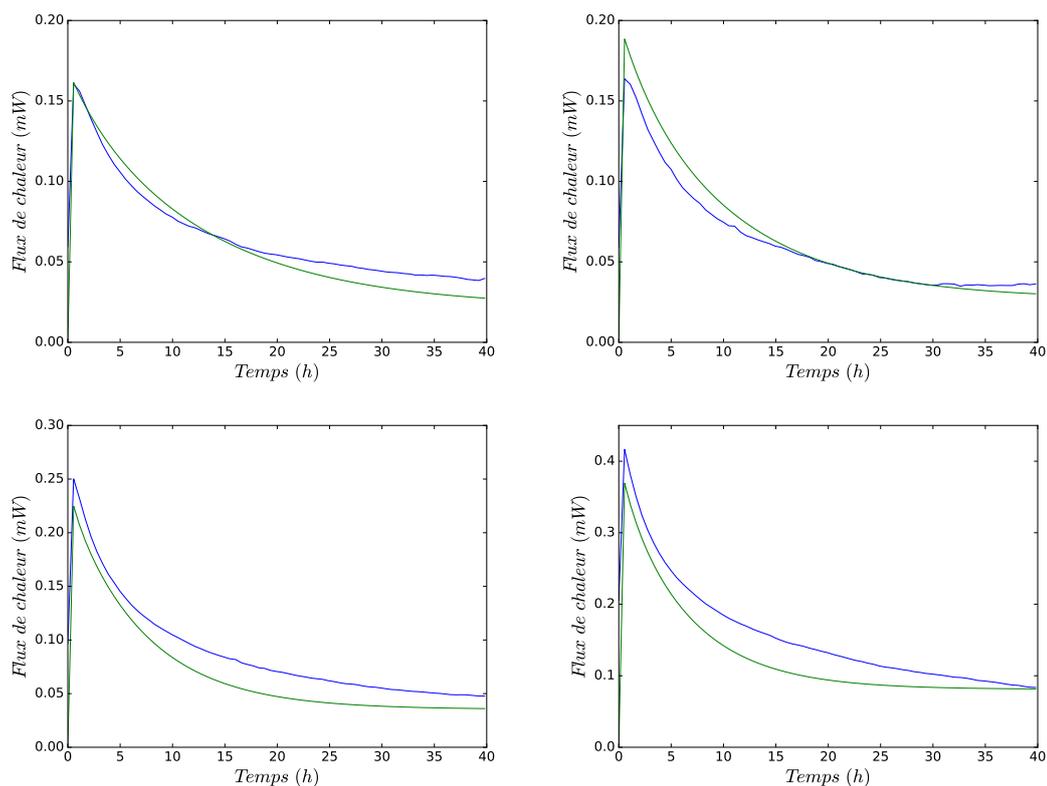


FIGURE 5.13 – Flux de chaleur mesuré et calculé durant l’oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques

	140°C	145°C	150°C	160°C
k_1 (s^{-1})	8.329e-05	8.321e-05	2.174e-04	1.53e-04
k_2 (s^{-1})	2.722e-05	3.361e-05	4.624e-05	5.247e-05
k_3 ($mg.s^{-1}$)	8.218e-11	1.018e-10	1.342e-10	3.079e-10

TABLE 5.6 – Paramètres cinétique issus du modèle cinétique à trois réactions parallèles

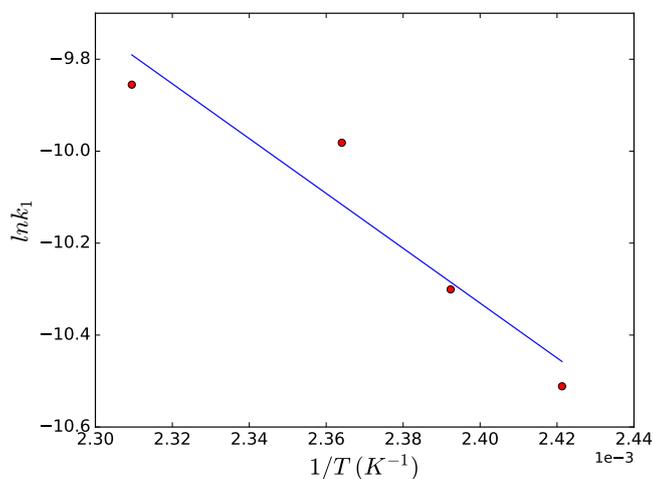


FIGURE 5.14 – Tracé de l’Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus d’adsorption

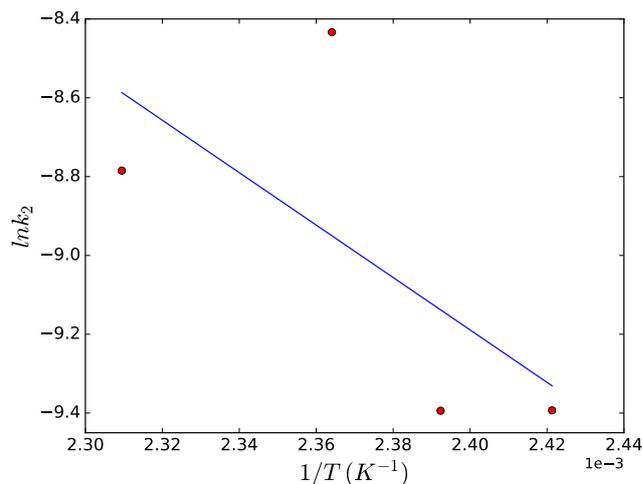


FIGURE 5.15 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus de décomposition thermique des complexes C-O

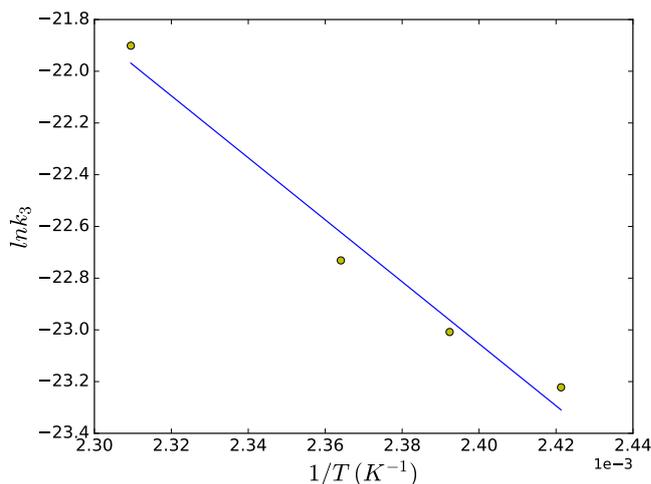


FIGURE 5.16 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus d'oxydation directe

5.4.3 Conclusion

Les modèles cinétique construits apportent une description des phénomènes exothermiques à l'origine de l'auto-échauffement du bois torréfié, en traitant à la fois des données massiques et thermiques. Trois principaux mécanismes d'auto-échauffement ont été formulés : l'adsorption chimique de l'oxygène sur la surface réactive du substrat formant des complexes carbonés, la décomposition thermique de ces complexes en dioxyde de carbone et l'oxydation directe du réactif.

Néanmoins, ces modèles montrent quelques limites dans l'estimation du flux de chaleur et de la quantité de substrat consommée. En effet, les flux de chaleurs calculés peuvent montrer un écart avec les données mesurées. De plus, cette estimation nécessite une cha-

leur d'adsorption chimique deux fois supérieure aux valeurs proposées dans la littérature. Ces résultats peuvent être expliqués par la limite de détection de l'appareil à cette échelle.

La modélisation de la cinétique réactionnelle à petite échelle a principalement permis d'identifier les mécanismes responsables de la génération de chaleur lors de l'oxydation à basse température du bois torréfié. Afin d'apporter une description plus réaliste de l'auto-échauffement, un modèle combinant les différents aspects de transferts de masse et de chaleur et la cinétique chimique de l'auto-échauffement est développé à l'échelle pilote du lit fixe traversé. Cette approche est détaillée dans le chapitre suivant.

Modélisation couplée cinétique/ transferts masse et chaleur

Un modèle alliant cinétique chimique et transfert de masse et de chaleur a été conçu afin de prédire l'auto-échauffement à l'échelle d'un lit fixe de particules de bois torréfiées traversé par un flux gazeux oxydant. Pour ce faire, le logiciel multiphysique OpenFOAM est utilisé. L'approche adoptée ainsi que les résultats obtenus sont explicités dans ce chapitre.

6.1 OpenFOAM

OpenFOAM (Open Field Operation And Manipulation) est une boîte à outils de modélisation / simulation multiphysique centré sur la dynamique des fluides. Ce logiciel open source est codé en C++. Il a la capacité de résoudre des équations aux dérivées partielles par la méthode des volumes finis. OpenFOAM traite des problèmes multiphysiques à travers plusieurs solveurs (écoulements compressibles et incompressibles, transferts thermiques, combustion ...). Il est équipé d'un mailleur permettant la construction de la géométrie du système étudié.

Le post-traitement des résultats est effectué à l'aide d'un outil de visualisation appelé ParaView. Celui-ci, produit des visuels et des graphiques permettant le traitement des résultats obtenus. Les principaux avantages d'OpenFOAM sont sa gratuité, sa performance, le fait qu'il offre la possibilité d'accéder aux sources avec une facilité de programmer les équations.

6.2 Méthodologie

Un modèle bidimensionnel d'auto-échauffement du lit de biomasse a été développé. Ce modèle couple la cinétique de création de la chaleur et son transfert conductif et convectif.

Les hypothèses retenues et les équations régissant ces phénomènes sont présentées dans ce qui suit.

6.2.1 Nombres adimensionnels

Le nombre de Biot est un nombre adimensionnel qui décrit la contribution des résistances aux transferts interne (conduction) et externe (convection) à la particule. Ce nombre est calculé selon l'équation 6.2.1 ($Bi = 0.11$).

$$Bi = h_{fs}L_c/\lambda_s = 0.11 \quad (6.2.1)$$

Où h_{fs} est le coefficient d'échange convectif entre la particule solide et la phase gazeuse formulé selon la corrélation empirique de Wakao et al [136] dans l'équation 6.2.15 et dont la valeur figure dans le tableau 6.1. La conductivité thermique du bois torréfié λ_s est tirée des travaux de Lee et al [137] sur le charbon d'érable dans la direction parallèle au flux de chaleur (tableau 3.3).

Si $Bi < 0.1$, la résistance interne conductive est faible. Ainsi, les gradient thermiques intra-particulaires sont négligeables. Étant à la limite, nous pouvons considérer que la particule est thermiquement homogène.

Le nombre de Péclet thermique correspond au rapport du transfert thermique par convection ($\rho_g c_{pg} v_g \Delta T$) sur le transfert thermique conductif ($\lambda_g \Delta T/L_c$). L'estimation du nombre de Péclet thermique permet de savoir s'il convient de modéliser le transfert dispersif [138]. Dans notre cas, nous obtenons une valeur légèrement inférieure à 1. De ce fait, dans une première approche, nous considérons que la dispersion est négligeable.

$$Pe_p = -\epsilon\rho_g c_{pg}v_g d_p/\lambda_g = 0.85 \quad (6.2.2)$$

Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension exprimant le lien entre les forces d'inertie et les forces de viscosité. Il correspond au rapport de la quantité de mouvement transférée par inertie sur celles transférée par viscosité. Le nombre de Reynolds à l'échelle du pore est évalué à 2.7 selon l'équation 6.2.3.

$$Re_p = \rho_g v_g d_p/\mu_g = 2.7 \quad (6.2.3)$$

6.2.2 Hypothèses

Les hypothèses suivantes ont été retenues :

- Le lit est considéré comme un milieu poreux homogène (faible Biot).
- Une géométrie cylindrique axisymétrique en 2D du lit est retenue.

- Le régime est transitoire et l'écoulement compressible.
- Le transport du solide est négligeable ($v_s = 0$).
- La perméabilité et la conductivité thermique du milieu sont isotropes et constantes dans le temps.
- La vitesse du gaz suit la loi de Darcy étant donné que $Re < 10$. En effet, selon Bear [139], en régime laminaire, la loi de Darcy est applicable lorsque $Re < 1$. Cependant, la borne supérieure peut être étendue jusqu'à 10.

6.2.3 Formulation du modèle

Les équations régissant l'auto-échauffement du système étudié sont implémentées dans le solveur de l'outil OpenFOAM dans lequel elles sont résolues selon une méthode ségréguée des volumes finis.

Bilans de matière

Les bilans de conservation de la phase gazeuse et de l'oxygène sont exprimés dans les équations 6.2.4 et 6.2.5. Nous considérons le transport de la phase gazeuse incluant l'oxygène et la diffusion de l'oxygène en régime transitoire. La cinétique chimique de l'auto-échauffement est associée à la consommation de l'oxygène exprimée dans les derniers termes des équations 6.2.4 et 6.2.5.

$$\frac{\partial \epsilon \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{v}) = -\epsilon y_{O_2}^n \rho_g k_{ox} \quad (6.2.4)$$

$$\frac{\partial \epsilon y_{O_2} \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (y_{O_2} \rho_g \vec{v}) = \nabla \cdot \frac{D \epsilon \rho_g}{\tau} \nabla y_{O_2} - \epsilon y_{O_2}^n \rho_g k_{ox} \quad (6.2.5)$$

La constante de vitesse k_{ox} suit une loi d'Arrhénius ($k_{ox} = A \exp(-E_a/RT_s)$) selon les paramètres cinétiques déterminés dans le chapitre 3.

En supposant que l'écoulement est compressible, la masse volumique de la phase gazeuse est exprimée selon la loi des gaz parfaits (éq. 6.2.6)

$$\rho_g = \frac{PM}{RT_g} \quad (6.2.6)$$

Bilan de quantité de mouvement

L'écoulement d'un fluide visqueux et incompressible est décrit par les équations de Navier-Stokes (Eq. 6.2.7)

$$\begin{cases} \rho\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v}\right) = \mu \Delta \vec{v} - \nabla p + \vec{f} \\ \nabla \cdot \vec{v} = 0 \end{cases} \quad (\text{fluide incompressible}) \quad (6.2.7)$$

L'accélération du fluide est décrite par le terme $\rho\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v}\right)$. Le terme \vec{f} représentant les forces extérieures agissant sur le fluide, si celui-ci est indépendant du temps, l'équilibre suivant les équations de Stokes peut être retenu (Eq. 6.2.8).

$$\begin{cases} -\mu \Delta \vec{v} = -\nabla p + \vec{f} \\ \nabla \cdot \vec{v} = 0 \end{cases} \quad (6.2.8)$$

En supposant que les forces visqueuses sont linéaires suivant la vitesse et que les forces extérieures se limitent à la force de gravité, nous obtenons l'équation 6.2.9.

$$-\overline{K}^{-1} \mu \epsilon \vec{v} + \rho \vec{g} - \nabla p = 0 \quad (6.2.9)$$

Où ϵ est la porosité et \overline{K} est le tenseur de la perméabilité. Ceci aboutit à la loi de Darcy exprimée dans l'Eq 6.2.10.

$$\vec{v} = -\frac{\overline{K}}{\mu \epsilon} (\nabla p - \rho \vec{g}) \quad (6.2.10)$$

Compte tenu de la valeur du Re du pore (< 10), nous pouvons appliquer la forme linéaire de l'équation de quantité de mouvement sans tenir compte des effets d'inertie. Par ailleurs, nous négligeons la force de gravité par rapport au gradient de pression et nous considérons le milieu traversé par le fluide comme isotrope. Ainsi, la vitesse superficielle du gaz est exprimée comme dans l'équation 6.2.11.

$$v_g = \frac{K}{\mu} \nabla P \quad (6.2.11)$$

Bilans de chaleur

En termes de conservation de la chaleur, il existe deux méthodes de modélisation des transferts thermiques en milieu poreux à l'échelle macroscopique : soit en équilibre thermique local (ETL) soit en non-équilibre thermique local (NETL). L'équilibre thermique

local est caractérisé par l'uniformité de la température entre la phase solide et la phase gazeuse. A l'opposé, en non-équilibre thermique local, deux températures différentes sont affectées à chacune de ces phases. Comme mentionné dans le chapitre 1, l'ETL est applicable lorsque les nombres Re et Da sont faibles. D'autres travaux ont démontré que l'ETL n'est pas valide en régime transitoire et dans quelques cas en régime permanent [140, 141]. De ce fait, dans notre cas, il serait plus adéquat de considérer que le système est en non-équilibre local en admettant un gradient de température entre les phases solide et gaz.

$$\frac{\partial \epsilon c_{pg} \rho_g T_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g C_{pg} T_g \vec{v}) = \lambda_{geff} \nabla^2 T_g + h_{fs} a_{fs} (T_s - T_f) \quad (6.2.12)$$

$$\frac{\partial ((1 - \epsilon) c_{ps} \rho_s) T_s}{\partial t} = k_{seff} \nabla^2 T_s + \Delta H \times \epsilon \times k_{ox} \times \rho_{O_2}^n + h_{fs} a_{fs} (T_g - T_s) \quad (6.2.13)$$

La surface spécifique dans un lit fixe est classiquement définie par le ratio de la porosité et du diamètre de la particule [73, 74] (éq. 6.2.14). Dans un lit fixe, le coefficient d'échange convectif entre les deux phases a été formulé par Wakao et al. [142] selon une corrélation empirique en fonction des nombres Re de pore et Pr (éq. 6.2.15).

$$a_{sf} = \frac{6(1 - \epsilon)}{d_p} \quad (6.2.14)$$

$$h_{sf} = \lambda_f / d_p \left(2 + 1.1 Pr^{1/3} Re_p^{0.6} \right) \quad (6.2.15)$$

6.2.4 Conditions aux limites

Les conditions aux limites ainsi que les conditions initiales retenues sont présentées dans la figure 6.1. La condition convecto-radiative admise aux parois du réacteur nécessite de déterminer le coefficient de transfert convectif dans l'espace annulaire entre la paroi du réacteur et celle du four. Dans notre cas, la paroi du réacteur est uniforme en température et celle du four est isolante, correspondant à la 3^{ème} condition aux limites pour un écoulement laminaire entièrement développé dans une conduite annulaire concentrique [143]. De plus, le nombre de Nusselt dépend du ratio de diamètre. Sachant que $D_i/D_e = 0.95 \simeq 1$, le coefficient de transfert convectif est déduit de l'équation

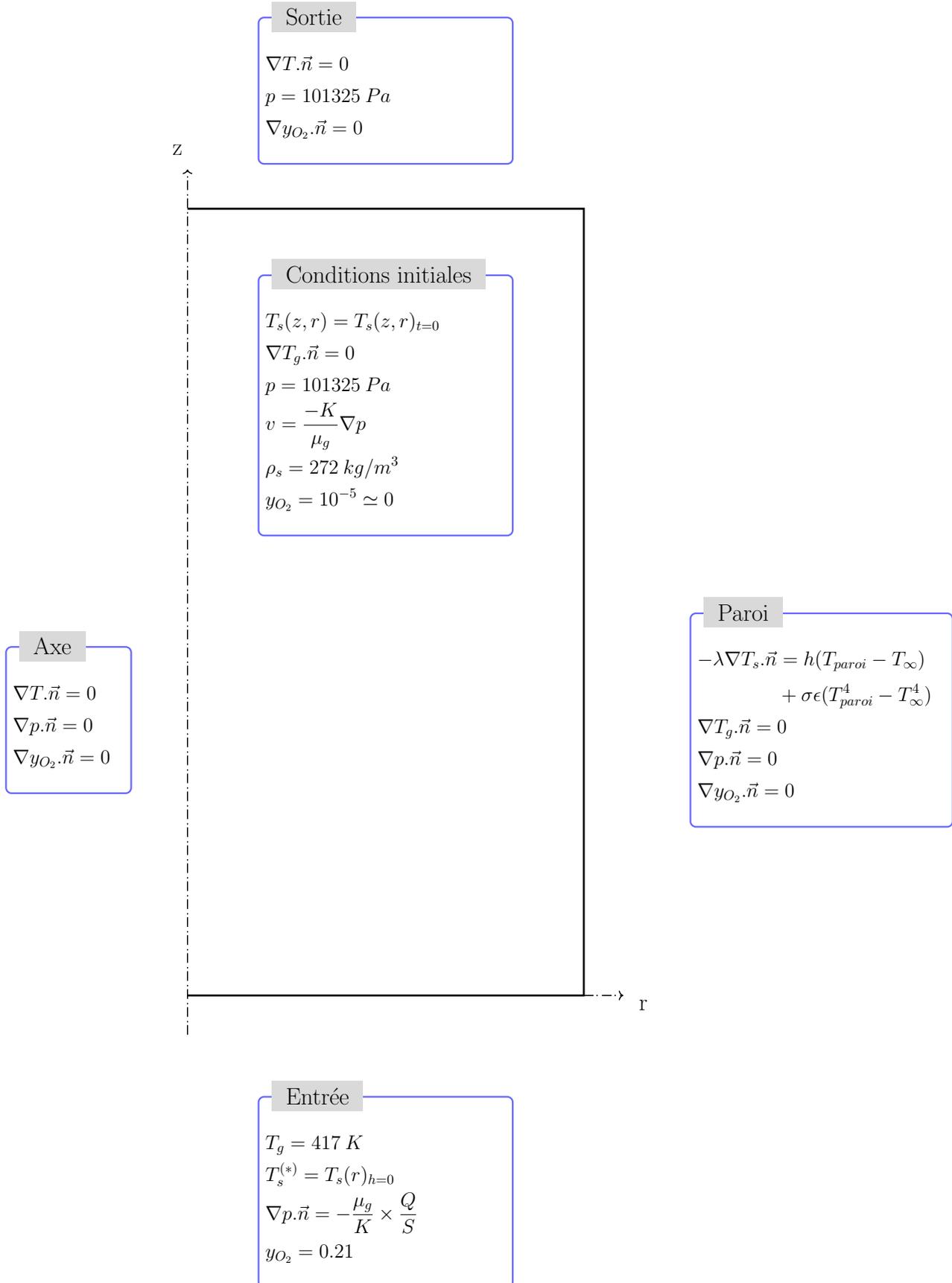


FIGURE 6.1 – Conditions aux limites et conditions initiales implémentées

6.2.16 [143].

$$Nu_i = \frac{h_i D_h}{\lambda_g} = 4.86 \quad (6.2.16)$$

Où, $D_h = D_e - D_i$ (D_h : diamètre hydraulique, D_e : diamètre du four (paroi interne isolante), D_i : diamètre du réacteur).

A l'entrée du lit, le champs de température est défini à partir des données expérimentales enregistrée au cours du temps. Quant à la condition initiale de température, le champs de température reconstruit sur la base des données mesurées a été implémenté.

6.2.5 Propriétés physiques et chimiques

Conductivité thermique et perméabilité effectives du substrat

Le lit de plaquettes de hêtre torréfié est supposé isotrope et homogène. La conductivité thermique effective comprend deux composantes : conductive et radiative (éqt. 6.2.17) [144]. Le milieu poreux étant traversé par un flux de gaz, nous retenons une conduction parallèle entre la phase gazeuse et solide [128]. La conductivité thermique effective est exprimée dans l'équation 6.2.18.

$$\lambda_{eff} = \lambda_{cond} + \lambda_{rad} \quad (6.2.17)$$

$$\lambda_{eff} = \epsilon \lambda_g + (1 - \epsilon) \left(\lambda_s + \frac{16}{3} \epsilon_{rad} \sigma d_p T_s^3 \right) \quad (6.2.18)$$

La perméabilité d'un lit fixe de particules sphériques est tirée des résultats expérimentaux de Ergun [73, 145] (éqt. 6.2.19). Dans notre cas, les plaquette de bois ne peuvent pas être considérées comme étant de géométrie sphérique. En effet, le ratio moyen de la plus grande dimension sur la plus est de estimé à 5.4. De ce fait, un facteur de correction Ψ appelé sphéricité (éqt. 6.2.20), est inclus dans l'équation. La sphéricité a été calculée dans [121] pour chacune des 365 plaquettes mesurées constituant l'échantillon représentatif et la moyenne arithmétique de ces valeurs a été estimée à 0.64.

$$K = \frac{d_p^2 \Psi^2 \epsilon^3}{150(1 - \epsilon)^2} \quad (6.2.19)$$

$$\Psi = \frac{\pi^{1/3} (6V)^{2/3}}{S} \quad (6.2.20)$$

Coefficient de diffusion de l’oxygène

Lorsqu’un fluide traverse un lit de particules inertes avec une vitesse élevée ($Re > 10$), le phénomène de diffusion massique s’amplifie pour donner lieu à une dispersion hydrodynamique. Ce phénomène comprend à la fois la diffusion moléculaire et la diffusion mécanique (convective) [146]. Le coefficient de dispersion longitudinal est classiquement 5 fois supérieur au coefficient de dispersion radial. D’autre part, à faible Reynolds ($Re < 1$), la diffusion massique est représentée par le coefficient de diffusion moléculaire. Dans le cas présent, à faible Re ($1 < Re < 10$) nous considérons que la dispersion de l’oxygène est limitée à la diffusion moléculaire selon le coefficient de diffusion moléculaire de l’oxygène (tableau 6.1).

La viscosité dynamique du gaz est décrite selon la loi de Sutherland en fonction de la température (éq. 6.2.21)

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{3/2} \frac{T_0 + S'}{T_g + S'} \quad (6.2.21)$$

Où, μ_0 est la viscosité de référence, T_g , la température du gaz, T_0 , la température de référence et S' , la température effective appelée la constante de Sutherland. Pour le cas de l’air à température et pression modérées, les valeurs des constantes sont : $\mu_0 = 1.7894 \times 10^{-5}$ kg/m/s, $T_0 = 273.11$ K et $S' = 110.56$ K [147].

Symbole	Propriété	Valeur	Dimension	Note
D	Coefficient de diffusion de l’oxygène	2×10^{-5}	m ² /s	Mesurée [148]
K	Perméabilité du lit poreux	1.208×10^{-7}	m ²	Estimée [145]
h_i	Coefficient de transfert convectif (parois réacteur/ four)	16.28	W.m ⁻² .K ⁻¹	Estimée [143]

TABLE 6.1 – Propriétés physiques complémentaires du bois et du gaz

6.3 Résultats

6.3.1 Prédiction des températures du lit pendant l’auto-échauffement selon la cinétique apparente déterminée

Dans un premier temps, nous avons retenus les paramètres cinétiques issus de l’analyse théorique présentée dans le chapitre 3. La simulation diverge au bout d’une heure.

A ce stade, les températures prédites à différentes hauteurs à l’axe du lit sont comparées aux observations expérimentales dans la figure 6.2. On remarque que les tempé-

ratures prédites dépassent largement les résultats expérimentaux. A 5 cm de hauteur, un auto-échauffement modéré de 13°C est prédit, alors que l'expérience ne montre pas d'auto-échauffement. Au delà, un fort auto-échauffement est prédit entraînant un emballement thermique maximal à 15 cm de hauteur.

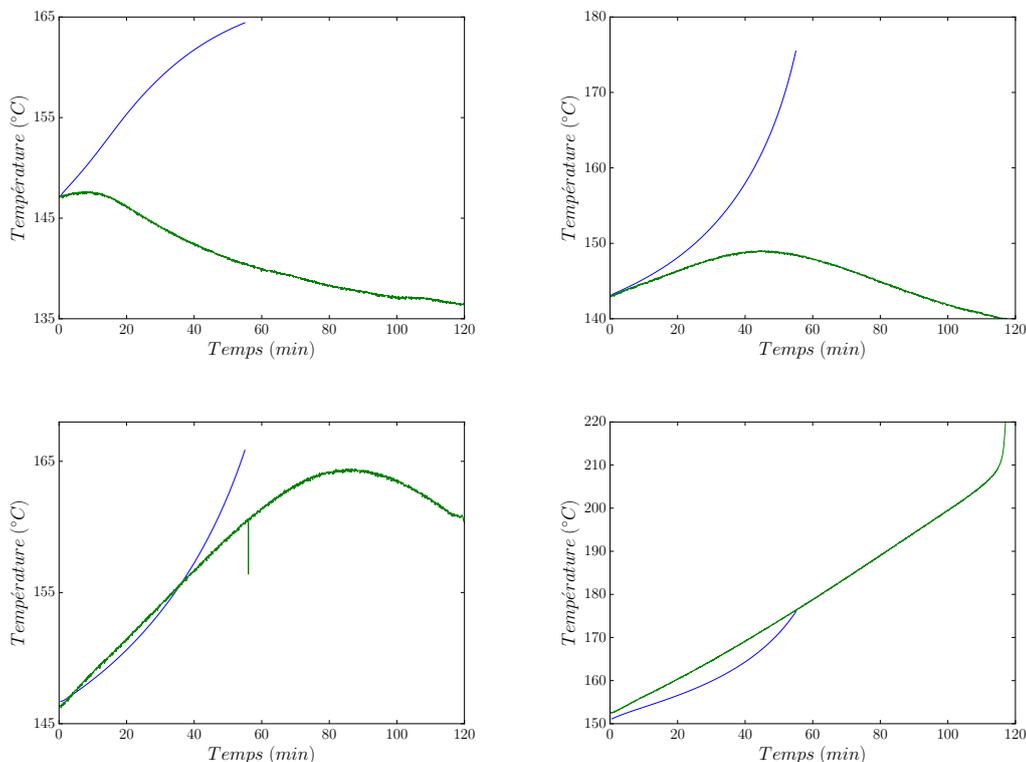


FIGURE 6.2 – Évolution de la température à différentes hauteurs (5, 15, 25, 30 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai de référence. Tracé vert : températures expérimentales, tracé bleu : températures prédites

Des simulations ont été réalisées afin d'identifier les limites du modèle conçu. Nous en avons déduit à la fois une forte sensibilité des prédictions aux paramètres cinétiques imposées ainsi qu'aux conditions initiales de température.

Une étude paramétrique faisant varier la cinétique d'auto-échauffement a montré que l'écart entre les résultats expérimentaux et numériques subsiste. Ainsi, cet écart pourrait résulter d'une description biaisée du champs initial de température. En effet, des simulations spécifiques réalisées confirment cette hypothèse : les températures prédites dépendent fortement des conditions initiales de températures.

Afin de pallier ce manque de données, deux solutions sont envisageable : soit rajouter un grand nombre de thermocouple au sein du lit, soit tester expérimentalement des débits plus élevés. La première approche permet de décrire finement le champs de température initial, quoiqu'elle exige plus de moyens. Il est donc plus intéressant de tester des débits

plus élevés afin de limiter la dépendance à la condition initiale.

Pour ce faire, l'objectif est de limiter le temps nécessaire pour évacuer la condition initiale de la température en augmentant suffisamment le débit de ventilation. En effet, si le débit est très important, le terme convectif dominera la génération de la chaleur qui sera dissipée par ce dernier. Dans ce cas, l'auto-échauffement est empêché. Ceci ne va pas dans le sens de notre approche dont le but est de créer et de caractériser l'auto-échauffement du bois. Par conséquent, nous retiendrons un débit assez faible pour pouvoir observer un auto-échauffement et assez élevé pour dissiper le plus tôt possible la condition initiale de la température.

Ainsi, il convient d'évaluer le temps nécessaire pour évacuer le champs initial de température. Pour ce faire, la vitesse d'avancée du champs initial de température est calculée sur la base de l'ETL selon l'équation 6.3.2. Nous pouvons en déduire le temps nécessaire pour évacuer le champs initial de la température qui dépend fortement du débit ventilé : environ 5 h pour un débit de ventilation de 30 NL/min et 3h30min pour un débit de 40 NL/min.

$$\rho_{lit}c_{ps}(T_g - T_s)Sdz = v_g S \rho_g c_{pg}(T_g - T_s)dt \quad (6.3.1)$$

L'équation 6.3.1 exprime l'équilibre entre la quantité de chaleur amenant le volume $S \times dz$ de la température du solide à celle du gaz entrant (coté droit de l'éqt. 6.3.1) et l'énergie transporté dans ce volume pendant dt (coté gauche de l'éqt. 6.3.1).

$$\frac{dz}{dt} = v_g \frac{\rho_g c_{pg}}{\rho_{lit} c_{ps}} \quad (6.3.2)$$

6.3.2 Modélisation de l'auto-échauffement à plus fort débits

Ajustement de la cinétique

Cette étape a consisté à identifier des paramètres cinétiques permettant de prédire, en fin d'auto-échauffement au plus haut débit expérimenté ($Q_{gaz} +$ en régime permanent), des gradients de température longitudinaux proches de ceux mesurés. Pour ce faire, nous avons testé (à la main) plusieurs jeux de paramètres cinétiques.

Le nouveau jeu de paramètres cinétique est : $E_a = 100.7$ kJ/mol et $A = 8.33 \times 10^8$ s⁻¹ ($\frac{kg}{m^3}$)⁽¹⁻ⁿ⁾.

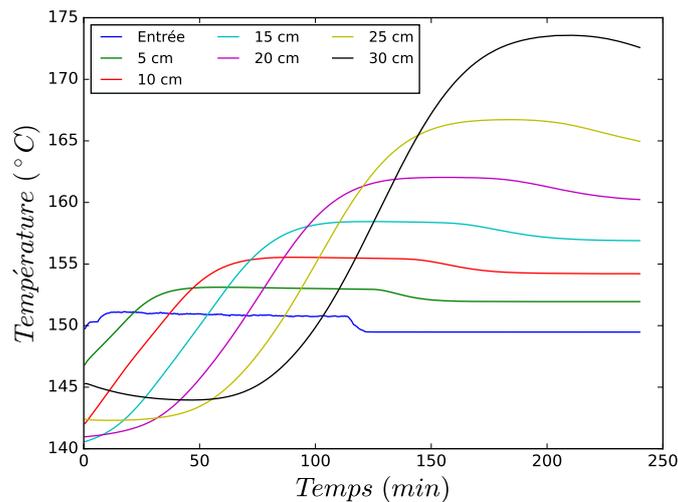


FIGURE 6.3 – Températures prédites par le modèle alimenté des paramètres cinétiques réajustés

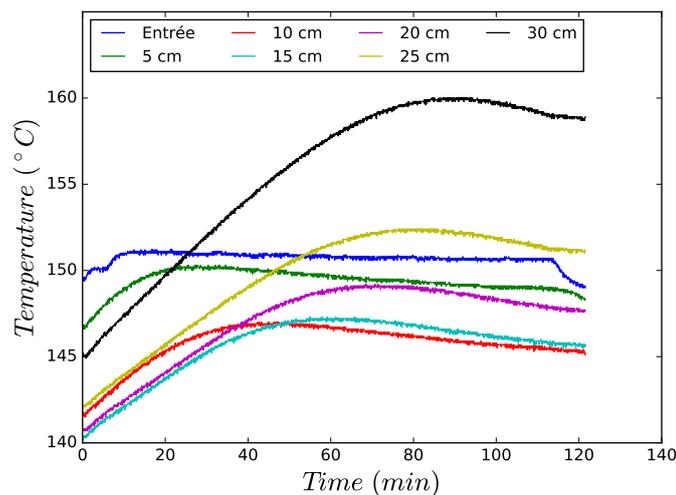


FIGURE 6.4 – Évolution de la température à différentes hauteurs pendant l'auto-échauffement à l'essai Q_{gas+}

Choix des débits d'air adéquats

La cinétique retenue a été appliquée à des débits plus élevés, de façon à créer un auto-échauffement subcritique et dissiper plus vite la condition initiale de la température. L'objectif est de tester expérimentalement ces débits pour ensuite valider une cinétique d'auto-échauffement du lit. Les simulations réalisées montrent qu'à des débits de 40 et 50 NL/min nous obtenons un auto-échauffement de 15 et 10°C en haut du lit, et des gradients croissants de température suivant la hauteur. De plus, comme il a été démontré précédemment, les temps mis en jeu pour évacuer la condition initiale de température diminuent avec le débit d'air (environ 3h30min et 3h pour des débits d'air de 40 et 50

NL/min, respectivement). Néanmoins, sous un débit de 60 NL/min, l’auto-échauffement est réduit à 8°C, avec un faible gradient longitudinal de la température. De ce fait, il convient de tester expérimentalement des débits de 40 et 50 NL/min.

Nouvelle approche expérimentale

Nous avons procédé à la même approche expérimentale selon les trois étapes précédemment explicitées (torréfaction, refroidissement inerte, injection d’air), en ventilant cette fois-ci un débit plus élevé. Cependant, des problèmes techniques au niveau de la régulation de la température du préchauffeur et du four nous ont empêché de reproduire l’étape de torréfaction.

Nous présentons dans ce qui suit les prédictions de température correspondant à l’essai où l’étape de torréfaction se rapproche le plus à celle réalisée à plus faibles débits. Le lit est torréfié autour de 230°C au lieu de 250°C (fig. 6.5). Ensuite, après la phase de refroidissement, un débit d’air de 40 NL/min est introduit dans le réacteur (essai $Q_{gas}++$). Étant donné que la torréfaction est plus légère, nous avons réajusté la cinétique d’auto-échauffement en diminuant d’un facteur 5 le facteur pré-exponentiel ($E_a = 100.7$ kJ/mol, $A = 1.67 \times 10^8 \text{ s}^{-1} (\frac{kg}{m^3})^{(1-n)}$). En effet, la baisse de l’intensité de torréfaction diminuerait la surface spécifique de la matière et réduirait, par conséquent, le facteur pré-exponentiel A.

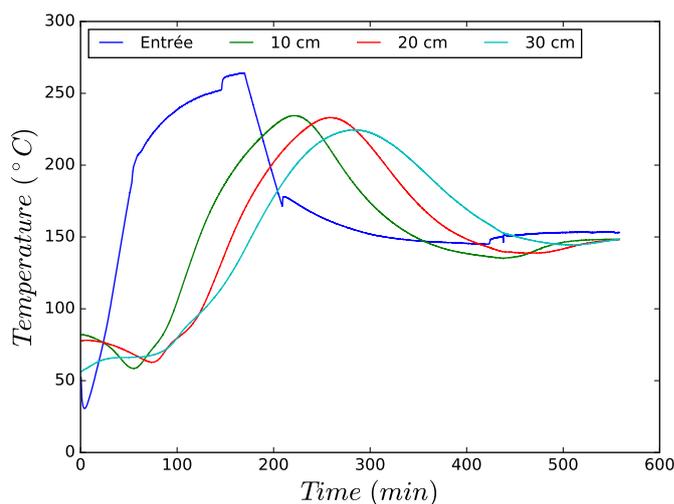


FIGURE 6.5 – Évolution de la température à différentes hauteurs (10, 20, 30 cm) durant les différentes phases expérimentées (torréfaction, refroidissement et auto-échauffement) à l’essai $Q_{gas}++$.

Par ailleurs, nous avons retenu les mêmes propriétés physico-chimiques du substrat torréfié que celles mesurées sur l’échantillon torréfié à 250°C. Cette hypothèse est contrai-

gnante dans le sens où les propriétés physico-chimiques du matériau carboné sont dépendant de l'intensité du traitement thermochimique qu'il subit.

Résultats numériques

Les résultats numériques associés sont présentés dans la figure 6.6.

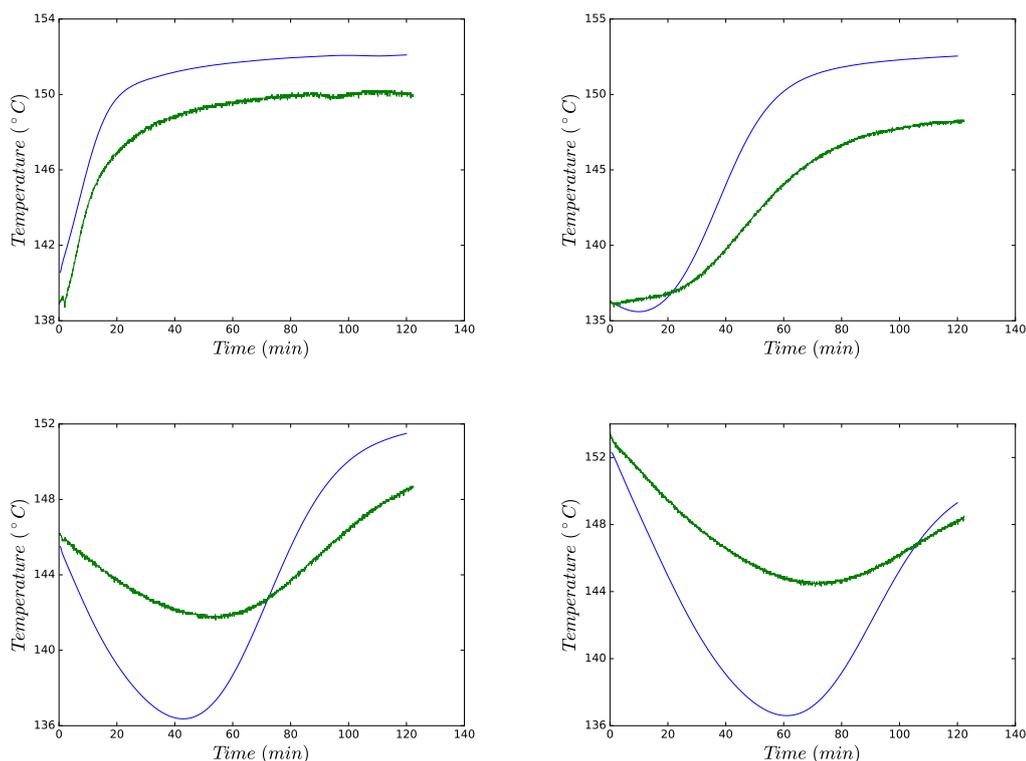


FIGURE 6.6 – Comparaison des températures expérimentales (tracé vert) et prédites (tracé bleu) à différentes hauteurs (5, 15, 25, 30 cm) pendant l'auto-échauffement à l'essai $Q_{gas} + +$.

En bas du lit (à 5 cm), la température s'élève de 10°C suite à l'introduction de l'air dans le milieu. A ce niveau, la température prédite correspond à celle mesurée avec un faible écart allant jusqu'à 3°C. A 10 cm, le modèle surévalue la température du substrat notamment au niveau de la courbure de la montée de température où l'écart atteint 10°C. Ensuite, comme dans l'expérience, la température tend à se stabiliser et l'écart est réduit à 4°C. A 15 cm, initialement, le modèle prédit une légère baisse de température pendant les 10 premières minutes précédant l'auto-échauffement. Néanmoins, l'essai réalisé montre une température quasiment constante pendant les 20 premières minutes précédant l'auto-échauffement. La même allure est observée entre résultats expérimentaux et prédictifs pendant l'auto-échauffement avec une surestimation d'environ 5°C. A partir de 20 cm de hauteur, l'auto-échauffement est précédé par une diminution de la température. Le modèle

prédit correctement cette allure quoiqu'il surestime les deux phases d'auto-échauffement et notamment la baisse de température. En haut du lit ($20 \text{ cm} \leq z \leq 30 \text{ cm}$), les résultats numériques pendant l'auto-échauffement correspondent bien aux températures enregistrées avec un écart maximal de 5°C à la fin de l'auto-échauffement.

En conclusion, le modèle conçu décrit qualitativement l'auto-échauffement d'un lit fixe de bois torréfié soumis à un flux convectif d'air.

Dans la suite, nous nous proposons d'extrapoler ce modèle à l'échelle industrielle afin d'étudier l'auto-échauffement des matériaux carbonés stockés. Nous nous y intéressons dans ce qui suit.

6.4 Simulation de l'auto-échauffement à l'échelle du silo industriel de stockage

Le modèle numérique construit a été adapté à un cas d'auto-échauffement au sein d'un silo industriel de plaquettes de bois torréfiées. L'objectif étant de se rapprocher de la réalité industrielle de la problématique d'auto-échauffement, nous simulons l'évaluation de la température du lit dans un silo de 15 tonnes, comme étudié pour le cas du charbon dans [60].

La configuration du silo choisie correspond tout aussi bien aux deux types de silos largement utilisés dans l'industrie : le silo à fond plat et le silo à fond conique. Pour le deuxième cas, nous pouvons considérer que la partie conique est de volume négligeable par rapport à la partie cylindrique. Les géométries de ces deux types de silos sont représentées dans la figure 6.7. Un système de ventilation assurerait l'aération du silo par le bas.

Nous considérons que le bois fraîchement torréfié est conduit du réacteur au silo dans lequel il est refroidi par convection forcée d'air à 20°C . On suppose que la température initiale du lit est homogène et égale à 150°C .

L'approche adoptée ici consiste à évaluer l'impact des paramètres suivants : le ratio entre la hauteur et le diamètre (h/d) du silo (à volume fixé) et le débit d'air ventilé.

Pour ce faire, nous nous sommes référés au design d'un fournisseur de silos dédiés au stockage de plaquettes de bois. Pour un même volume de 55 m^3 de lit de plaquette, trois configurations sont proposées, de diamètres variables ($D = 3, 4$ et 4.5 m) [149].

Concernant le choix des débits de ventilation, Arvavis, institut du végétal, recommande un débit d'air de ventilation compris entre 4 et $16 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \text{ de matériau})$ est recommandé pour refroidir le silo de stockage des céréales [150]. Nous avons testé un débit correspondant à la borne supérieure de la plage de débits recommandés ($20 \text{ Nm}^3/\text{min}$, soit $15 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \text{ de matériau})$).

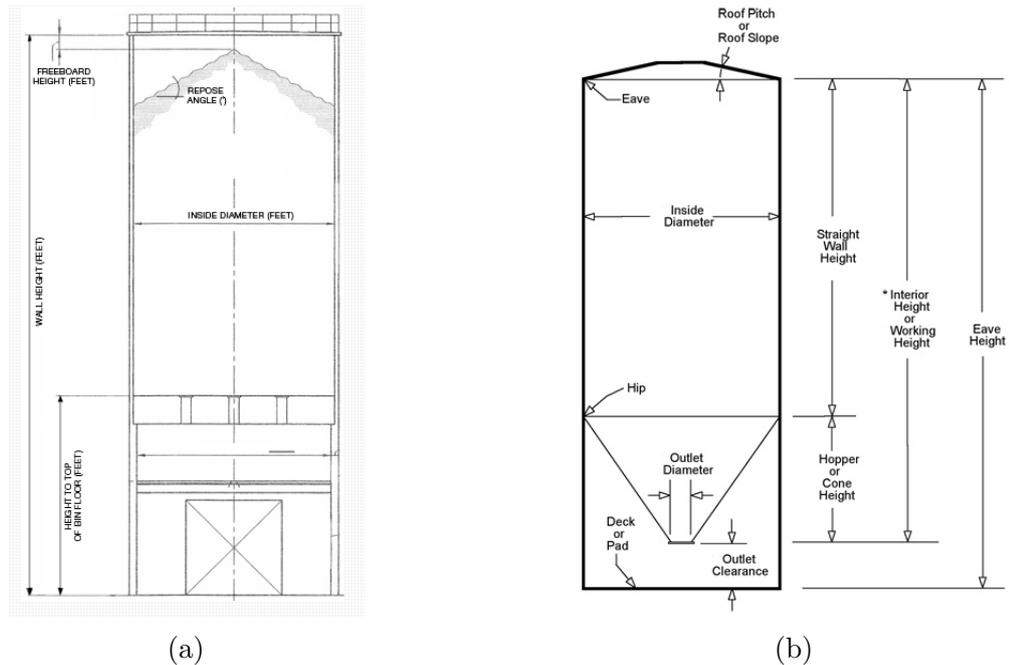


FIGURE 6.7 – Schémas de coupes transversales de silo à fond plat (a) et à fond conique (b)

m^3). Les résultats ont montré une intensification de l'auto-échauffement pouvant conduire à une auto-combustion pour les silos de 3 et 4 mètres de diamètres. Les résultats associés sont discutés ici. En considérant que ce débit n'est pas suffisamment fort pour refroidir le silo, du fait que la réactivité du substrat étudié est plus importante, nous avons retenu des débits légèrement supérieurs (allant de 19, 20 à 23 $m^3/(h \cdot m^3)$, soit 25, 27 et 30 Nm^3/min).

Des simulations des températures au sein du lit de plaquettes torréfiées sont réalisés pour chacun de ces diamètres et aux différents débit d'air retenus, sur une durée de 24h.

Pour chaque simulation réalisée à des débits allant de 25 à 30 Nm^3/min , les températures prédites montrent un auto-échauffement plus prononcé en haut du lit, notamment au niveau de l'axe. A plus faible débit (20 Nm^3/min), pour les diamètres $d = 3$ m et $d = 4$ m, un emballement thermique se produit. Il se manifeste par la formation d'un point chaud plus bas dans le lit et plus proche de la paroi.

Dans ce qui suit, on s'intéressera aux prédictions temporelles de la température correspondant à la région la plus chaude, soit, en haut à l'axe du lit de bois pour la plage de débits 25-30 Nm^3/min et au niveau des points chauds au plus bas débit (20 Nm^3/min) et diamètres $d = 3$ m et $d = 4$ m.

Pour $d = 3$ m, les températures prédites en fonction du temps sont illustrées pour chaque débit dans la figure 6.8. Sous le débit le plus élevé (30 Nm^3/min), la température augmente lentement jusqu'à 180°C au bout d'environ 21 h de ventilation, puis,

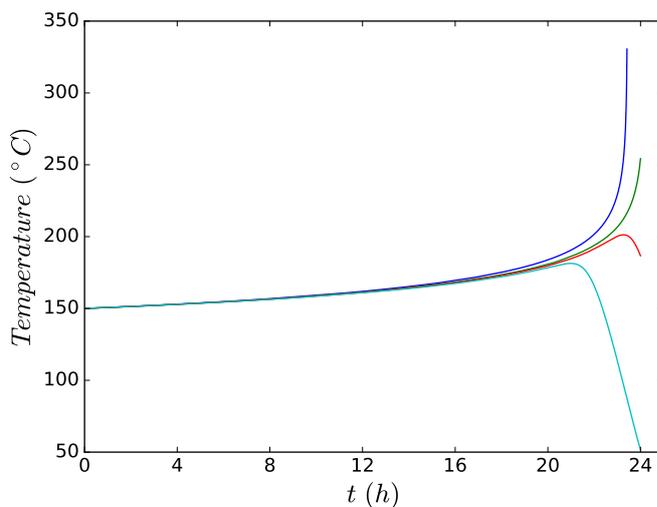


FIGURE 6.8 – Températures prédites dans la zone chaude du lit de silo de diamètre $d = 3$ m à chaque débit testé : $20 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé bleu), $25 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé vert), $27 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé rouge), $30 \text{ m}^3/\text{min}$ (tracé cyan)

elle diminue rapidement pour atteindre la température ambiante de l'air introduit. Un faible auto-échauffement de 20°C est prédit dans ces conditions. En diminuant le débit d'air, l'auto-échauffement est accentué : 50°C d'élévation de température pour un débit d'air de $27 \text{ Nm}^3/\text{min}$, au dessous de ces débits (25 et $20 \text{ Nm}^3/\text{min}$), l'intensification de l'auto-échauffement entraîne un emballement thermique qui débute après environ 22 h de ventilation sous $Q_{air} = 20 \text{ Nm}^3/\text{min}$, 30 min après, l'emballement thermique débute sous $Q_{air} = 25 \text{ Nm}^3/\text{min}$. La dépendance du comportement thermique du lit de bois en fonction du débit de ventilation est également observée en variant le rapport h/d .

En effet, pour $d = 4$ m, en ventilant aux débits suivant : 25 , 27 et $30 \text{ Nm}^3/\text{min}$, le modèle prédit une élévation de la température qui atteint 200°C , 184°C et 174°C , respectivement, suivi d'une baisse de température (voir fig 6.9). Néanmoins au plus faible débit testé ($20 \text{ Nm}^3/\text{min}$), la température ne cesse d'augmenter donnant lieu à un emballement thermique.

Par contre, dans le cas du plus large silo, pour tout débit testé, la température simulée révèle un auto-échauffement subcritique plus faible que celui observé précédemment. Les hausses de températures maximales sont estimées à 14 , 17 , 20 et 40°C pour les débits $Q_{air} = 20$, 25 , 27 , $30 \text{ Nm}^3/\text{min}$, respectivement (fig. 6.10). En effet, un débit fort permet d'évacuer l'énergie thermique créée en limitant, de ce fait, l'intensification de l'auto-échauffement.

Par ailleurs, ces résultats dévoilent une sensibilité de l'auto-échauffement au rapport h/d : sous le même débit de ventilation, l'auto-échauffement décroît en élargissant le silo de 3 à $4,5$ m. Pour un débit d'air de $25 \text{ Nm}^3/\text{min}$, à $d = 4,5$ m, le lit de bois torréfié

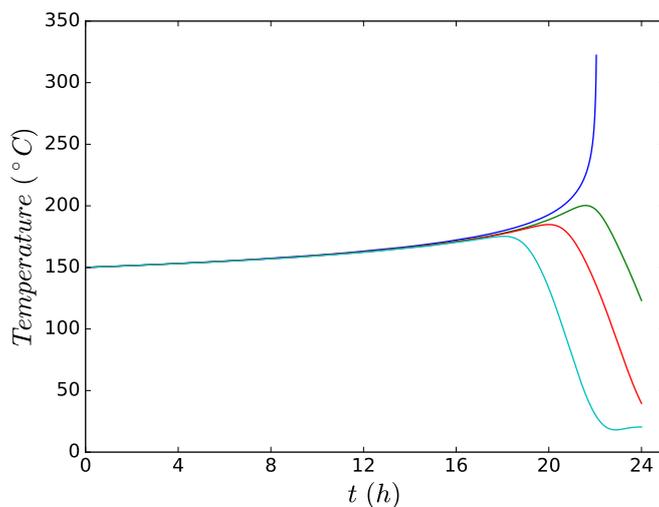


FIGURE 6.9 – Températures prédites dans la zone chaude du lit de silo de diamètre $d = 4$ m à chaque débit testé : $20 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé bleu), $25 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé vert), $27 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé rouge), $30 \text{ m}^3/\text{min}$ (tracé cyan)

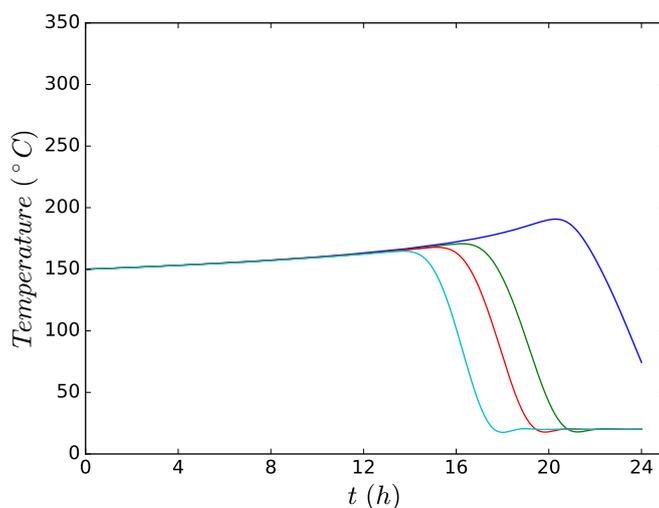


FIGURE 6.10 – Températures prédites dans la zone chaude du lit de silo de diamètre $d = 4.5$ m à chaque débit testé : $20 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé bleu), $25 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé vert), $27 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (tracé rouge), $30 \text{ m}^3/\text{min}$ (tracé cyan)

s'auto-échauffe légèrement et atteint une température de 170°C , soit, 30°C en moins qu'à $d = 4$ m et 80°C en moins en comparaison avec le silo de 3 m de diamètre dans lequel un emballement thermique a lieu. En élevant le débit d'air, cet écart baisse mais persiste. En effet, en se référant au silo de $d = 4.5$ m, le modèle prédit, pour $Q_{air} = 27 \text{ Nm}^3/\text{min}$, un échauffement plus important de 16°C et de 33°C lorsque le silo est de 4 et 3 m de diamètre, respectivement. Pour le cas du débit le plus élevé, le lit s'auto-échauffe de 12°C en plus à 4 m de diamètre et de 18°C en plus à 3 m de diamètre en comparant à l'auto-échauffement

prédit dans le silo de $d = 4.5$ m.

L'écart observé peut être lié aux pertes de chaleur aux parois. Afin de tester la validité de cette hypothèse, nous avons comparé la thermique des lits de largeurs $d = 3$ m et $d = 4$ m, en négligeant les pertes de chaleur aux parois. Les prédictions illustrées dans la figure 6.11 montrent que l'écart de température est réduit à 3°C entre les deux silos. Ainsi, l'évolution de la température en fonction du ratio h/d est principalement liée aux pertes de chaleur. Néanmoins, en augmentant le diamètre du silo, pour un volume constant, la surface latérale du silo devrait diminuer, ce qui baisserait le flux de chaleur en parois, puisque le coefficient d'échange est constant et le potentiel de transfert similaire. Ceci est en contradiction avec les résultats observés qui montrent que l'auto-échauffement est moins important dans les silos les plus larges. On a donc pas d'explication pour ce comportement.

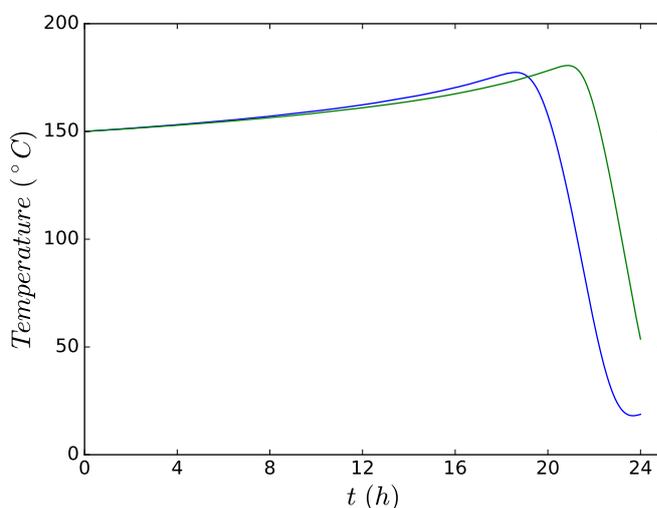


FIGURE 6.11 – Températures prédites dans la zone chaude du lit de silo de $d = 3$ m (tracé bleu) et $d = 4$ m (tracé vert) sous un débit d'air de $27 \text{ Nm}^3/\text{min}$ en négligeant les pertes thermiques aux parois

Ainsi, la configuration optimale pour réduire l'auto-échauffement dans les conditions présentes correspond au plus grands débit ($30 \text{ Nm}^3/\text{min}$) et diamètre (4.5 m) pour un volume de lit de 55 m^3 correspondant à un ratio h/d de 0.77 . Néanmoins, pour un diamètre de 4.5 m, il est plus prudent, pour des questions d'économie, de retenir le plus bas débit ($20 \text{ Nm}^3/\text{min}$). Dans ce cas, il est intéressant de déterminer une température critique à partir de laquelle l'industriel peut basculer d'un refroidissement inerte à un refroidissement sous air, plus économique. Nous avons testé des températures initiales du matériau légèrement supérieures (155°C et 160°C) pour garder les mêmes paramètres cinétiques.

Les résultats montrent que l'échauffement spontané s'accroît et donne lieu à une auto-combustion du lit de bois torréfié au bout de 16 h et 12 h de refroidissement sous air pour des températures initiales du solide de 155°C et 160°C , respectivement (fig.

6.12). Ainsi, en augmentant la température initiale du solide, le délai de combustion spontanée diminue en raison de l'accélération des réactions exothermiques. En somme, pour la configuration présentée ici, dès que le lit de bois atteint la température critique de 150°C , le silo peut être refroidi sous air au lieu de l'azote. Néanmoins, le suivi de la distribution de la température et de la concentration des gaz demeure préconisé.

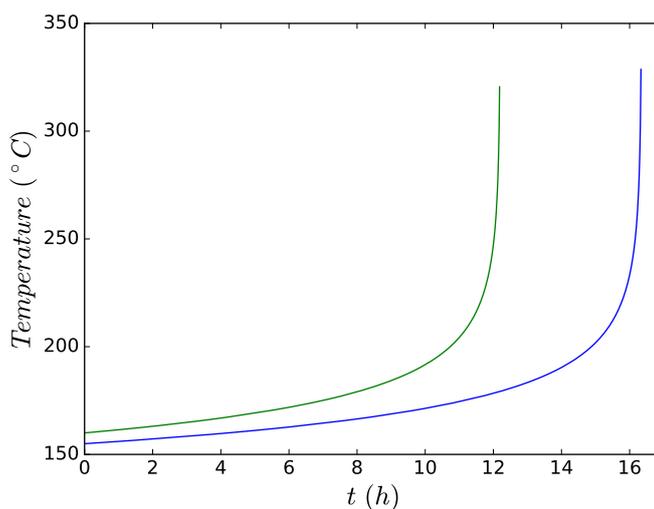


FIGURE 6.12 – Températures prédites dans la zone chaude du lit de silo de $d = 4.5$ m sous un débit d'air de $20 \text{ Nm}^3/\text{min}$ (cas optimale) pour les températures initiales du solide de 155°C (tracé bleu) et de 160°C (tracé vert)

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle numérique a été construit afin de décrire l'auto-échauffement susceptible de se produire dans un lit de biomasse prétraitée. A cette échelle, nous avons constaté une forte dépendance à la cinétique des réactions exothermiques et aux conditions initiales de température. La cinétique de la consommation d'oxygène issue de l'analyse théorique (chapitre 3) a été réajustée dans le but de se rapprocher des observations expérimentales. Afin de s'affranchir de la dépendance aux conditions initiales de température, nous avons opté pour des débits d'air plus forts qui l'évacueraient plus vite avant de créer un auto-échauffement. Ces débits ont été testés expérimentalement après la torréfaction et le refroidissement partiel du lit de plaquettes. Néanmoins, nous n'avons pas pu réaliser la torréfaction telle qu'elle a été réalisée dans les essais précédents pour cause de problèmes de régulation de la température du préchauffeur et du four.

Cependant, après réajustement du modèle, la simulation réalisée à fort débit a été confrontée à l'approche expérimentale. Elle prédit correctement la situation d'auto-échauffement

au sein d'un lit fixe de bois torréfié ventilé.

Ce modèle a finalement été extrapolé à l'échelle industrielle afin d'étudier la tendance à l'auto-échauffement au sein d'un silo de plaquettes de hêtre pendant le stockage. Nous nous sommes intéressés aux paramètres suivant : le ratio de dimensionnement h/d , le débit d'air ventilé et la température critique pour basculer sur un refroidissement sous air.

A l'issue de cette analyse, nous pouvons retenir, parmi les ratios h/d proposés par le fabricant de silos, un rapport critique ($h/d = 0.77$) permettant de minimiser l'auto-échauffement des plaquettes de bois torréfiées stockées dans le silo étudié. La variation du comportement thermique en fonction du diamètre est principalement due aux pertes thermiques en parois. Quoique, la contribution des pertes aux parois devrait produire la tendance inverse que celle attendue.

Par ailleurs, un débit d'air de refroidissement compris entre 20 et 30 Nm^3/min suffit pour éviter une situation d'emballlement thermique et limiter l'auto-échauffement.

La température du substrat stocké ne doit pas excéder 150°C au delà de laquelle un emballlement thermique est prédit (dans le cas optimal à $Q_{air} = 20 \text{ Nm}^3/\text{min}$ et $h/d = 0.77$).

QUATRIÈME PARTIE

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est de comprendre les situations d'auto-échauffement que peut rencontrer la biomasse torréfiée pendant un refroidissement oxydant. Dans un premier temps, des situations d'auto-échauffement ont été créées de façon contrôlée dans un lit fixe de plaquettes de bois torréfié de 12 L traversé par un flux de gaz oxydant. Au cours des essais réalisés, l'investigation de l'influence de paramètres critiques sur l'auto-échauffement nous amène à conclure que l'auto-échauffement du lit de bois torréfié s'accroît :

- en augmentant la fraction d'oxygène dans le milieu. En effet, une fraction d'oxygène élevée intensifie les mécanismes exothermiques issus du contact entre l'oxygène et la surface réactive du bois torréfié.
- en baissant le débit de gaz oxydant imposé. Un faible débit du gaz oxydant entraîne une combustion spontanée car l'évacuation de la chaleur générée par convection est réduite.

Par ailleurs, le terme source généré pendant l'auto-échauffement du lit de bois a été estimé sur la base du bilan de chaleur et des données thermiques. Ce modèle simplifié fournit les paramètres cinétiques apparents et la chaleur de réaction associés à l'auto-échauffement.

D'autre part, le but était d'appréhender les phénomènes exothermiques liés à l'auto-échauffement. Pour ce faire, des tests d'oxydation à basse température ont été effectués à petite échelle, en ATG/ATD. Les conclusions tirées de cette approche sont les suivantes :

- Le signal de masse montre que l'injection du gaz oxydant engendre un gain puis une perte de masse. Ceci suppose que l'adsorption chimique de l'oxygène domine la première phase. Ensuite, les mécanismes justifiant la perte de masse sont : la décomposition des complexes carbone-oxygène formés, et éventuellement l'oxydation directe étant donné que la perte de masse dépasse le gain de masse ;
- Le flux de chaleur mesuré révèle un pic exothermique dans les 30 premières minutes suivant l'introduction du gaz oxydant, et donc, parallèlement à la phase d'adsorption. Ce résultat suggère que le processus d'adsorption est le plus exothermique des processus d'oxydation du bois torréfié à basse température ;
- Le flux de chaleur mesuré à petite échelle est du même ordre de grandeur que le terme source estimé à l'échelle du lit de plaquettes dans les mêmes conditions de température et de fraction d'oxygène. Ceci met en avant le caractère intrinsèque de la réactivité des plaquette de bois torréfié.

Afin d'étayer l'existence des mécanismes abordés précédemment, des modèles décrivant la cinétique intrinsèque du substrat pendant l'auto-échauffement à l'échelle ATG/ATD ont été mis en œuvre. Dans un premier temps, un modèle cinétique a été conçu pour traiter uniquement les données massiques. Celui-ci identifie et décrit deux principaux mécanismes

réactionnels d'oxydation à basse température : l'adsorption chimique de l'oxygène et décomposition des complexes issus de cette adsorption. Ensuite, la modélisation cinétique à la fois des données massiques et thermiques a permis de formuler un troisième processus qui est l'oxydation directe. La principale limite de ces modèles concerne l'optimisation du flux de chaleur, notamment l'enthalpie d'adsorption.

Dans le but de décrire de façon réaliste la problématique d'auto-échauffement, un modèle numérique alliant la cinétique chimique aux transferts de masse et de chaleur a été développé à l'échelle pilote du lit fixe de plaquettes de bois. Ce modèle a permis de prédire de façon raisonnable la thermique du lit de bois torréfié à fort débit. Il a été ensuite extrapolé à l'échelle industrielle pour simuler le comportement thermique d'un silo de stockage subissant un auto-échauffement.

L'exploration des paramètres critiques de ratio h/d pour le volume choisi et de débit d'air de ventilation a conduit aux conclusions suivantes :

- Un ratio critique ($h/d = 0.77$) permet de limiter l'auto-échauffement du substrat stocké dans le silo. La thermique de la charge varie en fonction du diamètre (à volume constant), en raison des pertes thermiques en parois. Néanmoins, la contribution des pertes aux parois devrait produire la tendance inverse ;
- Un débit d'air de refroidissement compris entre 20 et 30 Nm^3/min suffit pour éviter une situation d'emballlement thermique et limiter l'auto-échauffement ;
- La température du substrat stocké ne doit pas excéder 150°C . Au delà, un emballlement thermique est prédit (dans le cas optimal à $Q_{air} = 20 \text{ Nm}^3/\text{min}$ et $h/d = 0.77$).

Perspectives

Les prédictions de température issues du modèle d'auto-échauffement à l'échelle pilote conçu initialement dépendent fortement des conditions initiales de température. Un modèle a donc été conçu à des débits plus élevés, réduisant la dépendance aux conditions initiales de température. Néanmoins, au cours des essais expérimentaux, des problèmes techniques nous ont empêchés de reproduire le même substrat torréfié que celui dont les propriétés physico-chimiques alimentent le modèle. De ce fait, il serait intéressant de reproduire ces essais de façon à assurer une bonne répétabilité de la torréfaction et fournir un support expérimental fiable pour valider les résultats du modèle. En effet, vu les problèmes rencontrés, nous n'avons testé qu'un seul débit élevé (40 NL/min) de gaz oxydant. Il convient de tester expérimentalement et de modéliser un autre débit plus fort encore (50 NL/min). Par ailleurs, l'influence de la fraction d'oxygène sur l'auto-échauffement à fort débit pourrait être examinée numériquement.

Dans le chapitre 4, nous avons relevé le caractère thermique intrinsèque des plaquettes de hêtre torréfiées. En effet, les termes sources qu'elles génèrent sont du même ordre de grandeur que ce soit à petite échelle en ATG/ATD ou à l'échelle pilote dans le LFT. De ce fait, l'intégration des phénomènes exothermiques observés à petite échelle dans le modèle couplé conçu pour le LFT serait envisageable. L'adsorption chimique de l'oxygène sur la surface réactive du substrat à basse température pourrait être formulée dans le modèle MDEA. Ce modèle permettrait de définir des énergies d'activation propres à chaque site actif pour décrire la chimisorption à différentes températures.

Il serait intéressant d'analyser le flux de chaleur dans un appareil de haute sensibilité, par exemple par microcalorimétrie C80. Cet appareil pourrait détecter des flux de chaleur en limite de détection en ATG/ATD et éventuellement, permettre d'identifier l'adsorption physique.

Par ailleurs, on pourrait explorer l'impact d'un arrangement local singulier des particules, créant par exemple une zone de forte masse volumique et de faible perméabilité. Pour ce faire, le modèle couplant cinétique et transferts pourrait être enrichi par une description de l'écoulement à travers l'espace interstitiel selon les équations de Navier-stokes. Il serait envisageable d'opter pour une modélisation plus fine de l'auto-échauffement en couplant un modèle CFD continu pour la phase gazeuse à un modèle discret qui décrit les transferts de masse de chaleur et les quantités de mouvement pour chaque particule. Ensuite, il serait intéressant d'extrapoler à l'échelle industrielle, d'abord, le modèle couplant la cinétique et les transferts à l'échelle pilote, puis, tester une approche plus robuste intégrant la CFD.

Bibliographie

- [1] “<https://www.iea.org/data-and-statistics> Data & Statistics.”
- [2] “<https://sandbag.org.uk/project/coal-collapse/> The Great Coal Collapse.”
- [3] H. Wang, B. Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy, “Coal oxidation at low temperatures : oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 29, pp. 487–513, Jan. 2003.
- [4] J. N. Carras and B. C. Young, “Self-heating of coal and related materials : Models, application and test methods,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 20, no. 1, pp. 1–15, 1994.
- [5] C. Di Blasi, C. Branca, F. E. Sarnataro, and A. Gallo, “Thermal Runaway in the Pyrolysis of Some Lignocellulosic Biomasses,” *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 2684–2696, Apr. 2014.
- [6] Ramírez-Gómez, “Research needs on biomass characterization to prevent handling problems and hazards in industry,” *Particulate Science and Technology*, vol. 34, pp. 432–441, July 2016.
- [7] K. Candelier, J. Dibdiakova, G. Volle, and P. Rousset, “Study on chemical oxidation of heat treated lignocellulosic biomass under oxygen exposure by STA-DSC-FTIR analysis,” *Thermochimica Acta*, vol. 644, pp. 33–42, Nov. 2016.
- [8] W. Guo, K. Trischuk, X. Bi, C. J. Lim, and S. Sokhansanj, “Measurements of wood pellets self-heating kinetic parameters using isothermal calorimetry,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 63, pp. 1–9, Apr. 2014.
- [9] T. Luangwilai, H. S. Sidhu, and M. I. Nelson, “One-dimensional spatial model for self-heating in compost piles : Investigating effects of moisture and air flow,” *Food and Bioproducts Processing*, vol. 108, pp. 18–26, Mar. 2018.
- [10] M. Escudey, A. Arias, J. Förster, N. Moraga, C. Zambra, and A. C. Chang, “Sewage Sludge Self-Heating and Spontaneous Combustion. Field, Laboratory and Numerical Studies,” *High Temperature Materials and Processes*, vol. 27, no. 5, pp. 337–346, 2011.
- [11] G. Cocchi, “The relationship between thermal diffusivity, energy of activation and temperature rise in subcritical self heating of fuels in simple geometries,” *Fuel*, vol. 158, pp. 816–825, Oct. 2015.

-
- [12] A. Vince, “Etat de l’Art des Méthodes Expérimentales d’Analyse de Risque de l’Emballement Thermique,” *INERIS, Direction des Risques Accidentels*, 2000.
- [13] J. Couillet, “Méthodes pour l’évaluation et la prévention des risques accidentels (DRA-006) : Dispersion atmosphérique (Mécanismes et outils de calcul),” *Version projet, INERIS*, 2002.
- [14] P. Nordon, B. C. Young, and N. W. Bainbridge, “The rate of oxidation of char and coal in relation to their tendency to self-heat,” *Fuel*, vol. 58, pp. 443–449, June 1979.
- [15] S. Krishnaswamy, R. D. Gunn, and P. K. Agarwal, “Low-temperature oxidation of coal. 2. An experimental and modelling investigation using a fixed-bed isothermal flow reactor,” *Fuel*, vol. 75, pp. 344–352, Feb. 1996.
- [16] D. C. Cruz Ceballos, K. Hawboldt, and R. Helleur, “Effect of production conditions on self-heating propensity of torrefied sawmill residues,” *Fuel*, vol. 160, pp. 227–237, Nov. 2015.
- [17] “Low temperature oxidation of coals : Effects of pore structure and coal composition,” *Fuel*, vol. 64, pp. 297–302, Mar. 1985.
- [18] “Comparison of the R70 self-heating rate of New Zealand and Australian coals to Suggate rank parameter,” *International Journal of Coal Geology*, vol. 64, pp. 139–144, Oct. 2005.
- [19] S. Kenouche, “Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène,” p. 93, 2016.
- [20] F. SUN, Lian-Ming and Meunier, “Adsorption. aspects théoriques,” *Techniques de l’ingénieur. Génie des procédés*, pp. J2730–1, 2003.
- [21] W. Stelte, “Guideline : storage and handling of wood pellets,” *stelte2012guideline*, 2012.
- [22] A. H. Mahmoudi, F. Hoffmann, M. Markovic, B. Peters, and G. Brem, “Numerical modeling of self-heating and self-ignition in a packed-bed of biomass using XDEM,” *Combustion and Flame*, vol. 163, pp. 358–369, Jan. 2016.
- [23] P. Perré, R. Rémond, and I. Turner, “A comprehensive dual-scale wood torrefaction model : Application to the analysis of thermal run-away in industrial heat treatment processes,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 64, pp. 838–849, Sept. 2013.
- [24] F. Ferrero, M. Malow, M. Schmidt, and U. Krause, “Computational modelling of the self-ignition process to achieve safe storage of biomass,” *Fire Engineering*, vol. 12, pp. 1–10, 2008.
- [25] H. Koseki, “Safety Evaluation and Cause Investigation of the Fire in Various Solid Biomass Fuels and Organic Rubble Pile Using High Sensitivity Calorimeters,” *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 5962–5967, Sept. 2012.

- [26] N. Murasawa, H. Koseki, Y. Iwata, and L. Gao, "Study on spontaneous ignition of stored food waste to be used for recycling," *Fire and Materials*, vol. 37, pp. 520–529, Nov. 2013.
- [27] W. Guo, *Self-heating and spontaneous combustion of wood pellets during storage*. PhD thesis, University of British Columbia, 2013.
- [28] R. Jirjis, "Effects of particle size and pile height on storage and fuel quality of comminuted *Salix viminalis*," *Biomass and Bioenergy*, vol. 28, pp. 193–201, Feb. 2005.
- [29] F. Hsieh and G. Richards, "Factors influencing chemisorption and ignition of wood chars," *Combustion and flame*, vol. 76, no. 1, pp. 37–47, 1989.
- [30] A. G. W. Bradbury and F. Shafizadeh, "Role of oxygen chemisorption in low-temperature ignition of cellulose," *Combust. Flame; (United States)*, vol. 37, Jan. 1980.
- [31] A. G. W. Bradbury and F. Shafizadeh, "Chemisorption of oxygen on cellulose char," *Carbon*, vol. 18, pp. 109–116, Jan. 1980.
- [32] M. R. Khan, C. E. Everitt, and A. P. Lui, "Modeling of oxygen chemisorption kinetics on coal char," *Combustion and Flame*, vol. 80, pp. 83–93, Apr. 1990.
- [33] M. van Blijderveen, E. A. Bramer, and G. Brem, "Modelling spontaneous ignition of wood, char and RDF in a lab-scale packed bed," *Fuel*, vol. 108, pp. 190–196, June 2013.
- [34] H.-G. Brocksiepe, "Charcoal," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, 2000.
- [35] M. J. C. van der Stelt, H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, and K. J. Ptasinski, "Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels : A review," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, pp. 3748–3762, Oct. 2011.
- [36] R. B. Bates and A. F. Ghoniem, "Modeling kinetics-transport interactions during biomass torrefaction : The effects of temperature, particle size, and moisture content," *Fuel*, vol. 137, pp. 216–229, Dec. 2014.
- [37] D. A. Granados, F. Chejne, and P. Basu, "A two dimensional model for torrefaction of large biomass particles," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 120, pp. 1–14, July 2016.
- [38] R. Rémond, I. Turner, and P. Perré, "Modeling the Drying and Heat Treatment of Lignocellulosic Biomass : 2d Effects Due to the Product Anisotropy," *Drying Technology*, vol. 28, pp. 1013–1022, July 2010.
- [39] S. M. Lim and M. Y. L. Chew, "Chemisorption And Low-Temperature Pyrolysis Of Wood Chars In Smoldering Combustion," *Fire Safety Science*, vol. 7, pp. 127–127, 2007.

- [40] J. S. Tumuluru, C. J. Lim, X. T. Bi, X. Kuang, S. Melin, F. Yazdanpanah, and S. Sokhansanj, "Analysis on Storage Off-Gas Emissions from Woody, Herbaceous, and Torrefied Biomass," *Energies*, vol. 8, pp. 1745–1759, Mar. 2015.
- [41] H. Wang, B. Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy, "Kinetic modeling of low-temperature oxidation of coal," *Combustion and Flame*, vol. 131, pp. 452–464, Dec. 2002.
- [42] H. Wang, B. Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy, "Coal oxidation at low temperatures : oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 29, no. 6, pp. 487–513, 2003.
- [43] R. Kaji, Y. Hishinuma, and Y. Nakamura, "Low temperature oxidation of coals—a calorimetric study," *Fuel*, vol. 66, pp. 154–157, Feb. 1987.
- [44] J. Zhang, T. Ren, Y. Liang, and Z. Wang, "A review on numerical solutions to self-heating of coal stockpile : Mechanism, theoretical basis, and variable study," *Fuel*, vol. 182, pp. 80–109, Oct. 2016.
- [45] F. Akgün and A. Arisoy, "Effect of particle size on the spontaneous heating of a coal stockpile," *Combustion and Flame*, vol. 99, pp. 137–146, Oct. 1994.
- [46] G. G. Karsner and D. D. Perlmutter, "Reaction regimes in coal oxidation," *AIChE Journal*, vol. 27, pp. 920–927, Nov. 1981.
- [47] T. Azhar and T. N. Arbaee, *Experimental study and numerical modelling of self-heating behaviour of torrefied and non-torrefied biomass fuels*. PhD Thesis, University of Sheffield, 2018.
- [48] L. M. Meteos, J. G. Torrent, J. C. Gómez, and N. F. Ávez, "Physical characteristics of biomass and its influence in self-combustion," *International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013*, pp. 110–110, 2013.
- [49] B. Evangelista, P. Arlabosse, A. Govin, S. Salvador, O. Bonnefoy, and J.-L. Dirion, "Reactor scale study of self-heating and self-ignition of torrefied wood in contact with oxygen," *Fuel*, vol. 214, pp. 590–596, Feb. 2018.
- [50] P. Nordon, "A model for the self-heating reaction of coal and char," *Fuel*, vol. 58, no. 6, pp. 456–464, 1979.
- [51] H. Su, F. Zhou, J. Li, and H. Qi, "Effects of oxygen supply on low-temperature oxidation of coal : A case study of Jurassic coal in Yima, China," *Fuel*, vol. 202, pp. 446–454, Aug. 2017.
- [52] Y. Zhang, Y. Li, Y. Huang, S. Li, and W. Wang, "Characteristics of mass, heat and gaseous products during coal spontaneous combustion using TG/DSC–FTIR technology," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 131, no. 3, pp. 2963–2974, 2018.

- [53] K. Wang, J. Deng, Y.-n. Zhang, and C.-p. Wang, “Kinetics and mechanisms of coal oxidation mass gain phenomenon by TG–FTIR and in situ IR analysis,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 132, pp. 591–598, Apr. 2018.
- [54] H. Fujitsuka, R. Ashida, M. Kawase, and K. Miura, “Examination of Low-Temperature Oxidation of Low-Rank Coals, Aiming at Understanding Their Self-Ignition Tendency,” *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 2402–2407, Apr. 2014.
- [55] G. Qi, D. Wang, K. Zheng, J. Xu, X. Qi, and X. Zhong, “Kinetics characteristics of coal low-temperature oxidation in oxygen-depleted air,” *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 35, pp. 224–231, May 2015.
- [56] B. Evangelista, O. Bonnefoy, A. Govin, P. Arlabosse, S. Salvador, and J.-L. Dirion, “Experimental study of self-heating phenomenon at the reactor-scale. Safety assessment of a fixed-bed filled with torrefied wood chips,” in *10th World Congress of Chemical Engineering- WCCE10* (C. Negro, F. García-Ochoa, R. Nome, and M. Graells, eds.), (Barcelone, France), p. 2448, Anque and Enginyers Industrials de catalunya and SEQUI and A IQS, Oct. 2017.
- [57] H. Wang, B. Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy, “Experimental Study on Low-Temperature Oxidation of an Australian Coal,” *Energy & Fuels*, vol. 13, pp. 1173–1179, Nov. 1999.
- [58] J. C. Edwards, “Mathematical modeling of spontaneous heating of a coalbed,” Tech. Rep. RI-9296, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA (USA), Mar. 1990.
- [59] A. Arisoy, B. B. Beamish, and E. Çetegen, “Modelling Spontaneous Combustion of Coal,” *TURKISH JOURNAL OF ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL SCIENCES*, vol. 30, pp. 193–201, July 2006.
- [60] J. Deng, Y. Xiao, Q. Li, J. Lu, and H. Wen, “Experimental studies of spontaneous combustion and anaerobic cooling of coal,” *Fuel*, vol. 157, pp. 261–269, Oct. 2015.
- [61] B. Li, G. Chen, H. Zhang, and C. Sheng, “Development of non-isothermal TGA–DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition,” *Fuel*, vol. 118, pp. 385–391, Feb. 2014.
- [62] X. D. Chen, “On Basket Heating Methods for Obtaining Exothermic Reactivity of Solid Materials,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 77, pp. 187–192, July 1999.
- [63] C. Aharoni and M. Ungarish, “Kinetics of activated chemisorption. Part 1.—The non-ellovichian part of the isotherm,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 72, pp. 400–408, Jan. 1976.
- [64] H. Wang, B. Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy, “Thermal decomposition of solid oxygenated complexes formed by coal oxidation at low temperatures,” *Fuel*, vol. 81, pp. 1913–1923, Oct. 2002.

- [65] W. F. DeGroot and F. Shafizadeh, "Influence of inorganic additives on oxygen chemisorption on cellulosic chars," *Carbon*, vol. 21, pp. 61–67, Jan. 1983.
- [66] H. Teng and C.-T. Hsieh, "Activation Energy for Oxygen Chemisorption on Carbon at Low Temperatures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 292–297, Jan. 1999.
- [67] Z. Du, A. F. Sarofim, J. P. Longwell, and C. A. Mims, "Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation," *Energy & Fuels*, vol. 5, pp. 214–221, Jan. 1991.
- [68] A. Y. Kam, A. N. Hixson, and D. D. Perlmutter, "The oxidation of bituminous COAL—II experimental kinetics and interpretation," *Chemical Engineering Science*, vol. 31, pp. 821–834, Jan. 1976.
- [69] G. G. Karsner and D. D. Perlmutter, "Model for coal oxidation kinetics. 1. Reaction under chemical control," *Fuel*, vol. 61, pp. 29–34, Jan. 1982.
- [70] A. Arisoy and B. Beamish, "Reaction kinetics of coal oxidation at low temperatures," *Fuel*, vol. 159, pp. 412–417, Nov. 2015.
- [71] J. C. Jones and S. C. Newman, "Non-Arrhenius behaviour in the oxidation of two carbonaceous substrates," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 16, pp. 223–225, May 2003.
- [72] L. Yuan and A. C. Smith, "CFD modeling of spontaneous heating in a large-scale coal chamber," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 22, pp. 426–433, July 2009.
- [73] K. Vafai and M. Sozen, "Analysis of Energy and Momentum Transport for Fluid Flow Through a Porous Bed," *Journal of Heat Transfer*, vol. 112, pp. 690–699, Aug. 1990.
- [74] A. Amiri and K. Vafai, "Analysis of dispersion effects and non-thermal equilibrium, non-Darcian, variable porosity incompressible flow through porous media," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 37, pp. 939–954, Apr. 1994.
- [75] C. K. Ho and S. W. Webb, *Gas transport in porous media*, vol. 20. Springer, 2006.
- [76] G. Amhalhel and P. Furmański, "PROBLEMS OF MODELING FLOW AND HEAT TRANSFER IN POROUS MEDIA," *Journal of Power Technologies*, vol. 85, no. 0, pp. 55–88, 1997.
- [77] H. Thunman and B. Leckner, "Thermal conductivity of wood—models for different stages of combustion," *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, pp. 47–54, July 2002.
- [78] "Thermal dispersion in a porous medium - ScienceDirect."
- [79] F. Kuwahara, A. Nakayama, and H. Koyama, "A Numerical Study of Thermal Dispersion in Porous Media," *Journal of Heat Transfer*, vol. 118, pp. 756–761, Aug. 1996.

- [80] P.-X. Jiang and Z.-P. Ren, “Numerical investigation of forced convection heat transfer in porous media using a thermal non-equilibrium model,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 22, pp. 102–110, Feb. 2001.
- [81] M. H. J. Pedras and M. J. S. de Lemos, “Thermal dispersion in porous media as a function of the solid–fluid conductivity ratio,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 51, pp. 5359–5367, Oct. 2008.
- [82] “Heat and mass transfer in packed beds N. Wakao and S. Kaguei. [electronic resource] - Version details.”
- [83] W.-H. Chen, J. Peng, and X. T. Bi, “A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, pp. 847–866, Apr. 2015.
- [84] A. Sarvaramini, G. P. Assima, and F. Larachi, “Dry torrefaction of biomass – Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 229, pp. 498–507, Aug. 2013.
- [85] J. Shankar Tumuluru, S. Sokhansanj, J. R. Hess, C. T. Wright, and R. D. Boardman, “REVIEW : A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications,” *Industrial Biotechnology*, vol. 7, pp. 384–401, Oct. 2011.
- [86] S. Proskurina, J. Heinimö, F. Schipfer, and E. Vakkilainen, “Biomass for industrial applications : The role of torrefaction,” *Renewable Energy*, vol. 111, pp. 265–274, Oct. 2017.
- [87] D. R. Nhuchhen, P. Basu, and B. Acharya, “A comprehensive review on biomass torrefaction,” *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, vol. 2014, pp. 1–56, 2014.
- [88] L.-P. Xiao, Z.-J. Shi, F. Xu, and R.-C. Sun, “Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass,” *Bioresource Technology*, vol. 118, pp. 619–623, Aug. 2012.
- [89] W. Yan, J. T. Hastings, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, and V. R. Vásquez, “Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass,” *Energy & Fuels*, vol. 24, pp. 4738–4742, Sept. 2010.
- [90] P. C. Bergman, A. R. Boersma, J. H. Kiel, M. J. Prins, K. J. Ptasinski, and F. Jansen, *Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass*. 2005.
- [91] J. Ratte, E. Fardet, D. Mateos, and J. S. Héry, “Mathematical modelling of a continuous biomass torrefaction reactor : TORSPYD™ column,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, pp. 3481–3495, Aug. 2011.
- [92] M. Brebu and C. Vasile, “Thermal degradation of lignin—a review,” *Cellulose Chemistry & Technology*, vol. 44, no. 9, p. 353, 2010.

-
- [93] T. Chen, J. Zhang, and J. Wu, “Kinetic and energy production analysis of pyrolysis of lignocellulosic biomass using a three-parallel Gaussian reaction model,” *Bioresource Technology*, vol. 211, pp. 502–508, July 2016.
- [94] R. B. Bates and A. F. Ghoniem, “Biomass torrefaction : Modeling of reaction thermochemistry,” *Bioresource Technology*, vol. 134, pp. 331–340, Apr. 2013.
- [95] J. Parikh, S. A. Channiwala, and G. K. Ghosal, “A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels,” *Fuel*, vol. 84, pp. 487–494, Mar. 2005.
- [96] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels,” *Fuel*, vol. 81, pp. 1051–1063, May 2002.
- [97] A. Demirbaş, “Relationships between lignin contents and heating values of biomass,” *Energy Conversion and Management*, vol. 42, pp. 183–188, Jan. 2001.
- [98] C.-Y. Yin, “Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses,” *Fuel*, vol. 90, pp. 1128–1132, Mar. 2011.
- [99] A. Friedl, E. Padouvas, H. Rotter, and K. Varmuza, “Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 544, no. 1, pp. 191–198, 2005.
- [100] A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, and F. Shafizadeh, “A kinetic model for pyrolysis of cellulose,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, pp. 3271–3280, June 1979.
- [101] C. Di Blasi and M. Lanzetta, “Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 40, pp. 287–303, May 1997.
- [102] J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes, and J. L. Figueiredo, “Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model,” *Fuel*, vol. 78, pp. 349–358, Feb. 1999.
- [103] M. M. Prins, “Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction,” 2005.
- [104] J. Peng, X. T. Bi, J. Lim, and S. Sokhansanj, “Development of Torrefaction Kinetics for British Columbia Softwoods,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 10, no. 1, 2012.
- [105] I. Turner, P. Rousset, R. Rémond, and P. Perré, “An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260 °C,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, pp. 715–725, Jan. 2010.
- [106] W.-H. Chen and P.-C. Kuo, “Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis,” *Energy*, vol. 36, pp. 6451–6460, Nov. 2011.

- [107] G. Varhegyi, M. J. Antal, T. Szekely, and P. Szabo, “Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse,” *Energy and Fuels*, vol. 3, pp. 329–335, May 1989.
- [108] S. Cavagnol, E. Sanz, W. Nastoll, J. F. Roesler, V. Zymala, and P. Perré, “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,” *Thermochemica Acta*, vol. 574, pp. 1–9, Dec. 2013.
- [109] S. Cavagnol, J. F. Roesler, E. Sanz, W. Nastoll, P. Lu, and P. Perré, “Exothermicity in wood torrefaction and its impact on product mass yields : From micro to pilot scale,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 93, pp. 331–339, Feb. 2015.
- [110] J. Cai, W. Wu, and R. Liu, “An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 36, pp. 236–246, Aug. 2014.
- [111] J. Cai and R. Liu, “New distributed activation energy model : Numerical solution and application to pyrolysis kinetics of some types of biomass,” *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 2795–2799, May 2008.
- [112] J. M. Cai and R. H. Liu, “Parametric study of the nonisothermal n th-order distributed activation energy model involved the Weibull distribution for biomass pyrolysis,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 89, pp. 971–975, Sept. 2007.
- [113] J. Cai, F. He, and F. Yao, “Nonisothermal n th-order DAEM equation and its parametric study—use in the kinetic analysis of biomass pyrolysis,” *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 42, no. 4, pp. 949–956, 2007.
- [114] P. Rousset, I. Turner, A. Donnot, and P. Perré, “Choix d’un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l’échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique,” *Annals of Forest Science*, vol. 63, pp. 213–229, Mar. 2006.
- [115] M. Ohliger and J. Eisert, “Efficient measurement-based quantum computing with continuous-variable systems,” *Physical Review A*, vol. 85, p. 062318, June 2012.
- [116] S. Stuart, *Ninth Symposium (International) on Combustion : At Cornell University Ithaca, New York, August 27 to September 1, 1962*. Elsevier, Sept. 2013.
- [117] H.-C. Kung and A. S. Kalelkar, “On the heat of reaction in wood pyrolysis,” *Combustion and Flame*, vol. 20, pp. 91–103, Feb. 1973.
- [118] C. A. Koufopoulos, N. Papayannakos, G. Maschio, and A. Lucchesi, “Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 69, no. 4, pp. 907–915, 1991.

-
- [119] Y. Haseli, J. A. van Oijen, and L. P. H. de Goey, “Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 90, pp. 140–154, Mar. 2011.
- [120] V. Strezov, J. A. Lucas, T. J. Evans, and L. Strezov, “Effect of heating rate on the thermal properties and devolatilisation of coal,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 78, pp. 385–397, Nov. 2004.
- [121] V. Pozzobon, J. Colin, and P. Perré, “Hydrodynamics of a packed bed of non-spherical polydisperse particles : A fully virtual approach validated by experiments,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 354, pp. 126–136, Dec. 2018.
- [122] W. Stelte, “Danish Technological Institute, RK Report,”
- [123] A. Bouzarour, V. Pozzobon, P. Perré, and S. Salvador, “Experimental study of torrefied wood fixed bed : Thermal analysis and source term identification,” *Fuel*, vol. 234, pp. 247–255, Dec. 2018.
- [124] J. Garcia Torrent, N. Fernandez Anez, L. Medic Pejic, and L. Montenegro Mateos, “Assessment of self-ignition risks of solid biofuels by thermal analysis,” *Fuel*, vol. 143, pp. 484–491, Mar. 2015.
- [125] R. Eberhart and J. Kennedy, “A new optimizer using particle swarm theory,” in *MHS’95. Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, pp. 39–43, Oct. 1995.
- [126] Y. Shi and R. C. Eberhart, “Parameter selection in particle swarm optimization,” in *Evolutionary Programming VII* (V. W. Porto, N. Saravanan, D. Waagen, and A. E. Eiben, eds.), Lecture Notes in Computer Science, pp. 591–600, Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [127] V. Pozzobon, G. Baud, S. Salvador, and G. Debenest, “Darcy Scale Modeling of Smoldering : Impact of Heat Loss,” *Combustion Science and Technology*, vol. 189, pp. 340–365, Feb. 2017.
- [128] R. S. MILLER and J. BELLAN, “Analysis of Reaction Products and Conversion Time in the Pyrolysis of Cellulose and Wood Particles,” *Combustion Science and Technology*, vol. 119, pp. 331–373, Oct. 1996.
- [129] E. W. Lemmon and R. T. Jacobsen, “Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 25, pp. 21–69, Jan. 2004.
- [130] R. Span, E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner, and A. Yokozeki, “A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 29, pp. 1361–1433, Nov. 2000.

- [131] A. J. Brainard, "Gas tables : International version second edition (SI units) Joseph H. Keenan, Jing Chao, and Joseph Kaye, John Wiley and Sons, New York, New York, 1983, 211 pp., \$37.95," *AIChE Journal*, vol. 30, no. 1, pp. 172–172, 1984.
- [132] M. W. Chase, "NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition," pp. 1–1951, 1998.
- [133] M. Itay, C. R. Hill, and D. Glasser, "A study of the low temperature oxidation of coal," *Fuel Processing Technology*, vol. 21, pp. 81–97, Feb. 1989.
- [134] J. W. Cumming, "Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy," *Fuel*, vol. 63, pp. 1436–1440, Oct. 1984.
- [135] R. Storn and K. Price, "Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for global Optimization over Continuous Spaces," *Journal of Global Optimization*, vol. 11, pp. 341–359, Dec. 1997.
- [136] N. Wakao, "Particle-to-fluid transfer coefficients and fluid diffusivities at low flow rate in packed beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 31, pp. 1115–1122, Jan. 1976.
- [137] C. K. Lee, R. F. Chaiken, and J. M. Singer, "Charring pyrolysis of wood in fires by laser simulation," *Symposium (International) on Combustion*, vol. 16, pp. 1459–1470, Jan. 1977.
- [138] M. Quintard, M. Kaviany, and S. Whitaker, "Two-medium treatment of heat transfer in porous media : numerical results for effective properties," *Advances in Water Resources*, vol. 20, pp. 77–94, Apr. 1997.
- [139] J. Bear and C. Braester, "On the Flow of Two Immiscible Fluids in Fractured Porous Media," in *Developments in Soil Science* (Iahr, ed.), vol. 2 of *Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media*, pp. 177–202, Elsevier, Jan. 1972.
- [140] A. Gandomkar and K. E. Gray, "Local thermal non-equilibrium in porous media with heat conduction," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 124, pp. 1212–1216, Sept. 2018.
- [141] L. Virto, M. Carbonell, R. Castilla, and P. J. Gamez-Montero, "Heating of saturated porous media in practice : Several causes of local thermal non-equilibrium," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, pp. 5412–5422, Nov. 2009.
- [142] N. Wakao and S. Kagei, *Heat and mass transfer in packed beds*. New York : Gordon and Breach Science Publishers, 1982.
- [143] Rohsenow, Warren M and Hartnett, James P and Cho, Young I and others, *Handbook of heat transfer*, vol. 3. McGraw-Hill New York, 1998.
- [144] H. Lu, E. Ip, J. Scott, P. Foster, M. Vickers, and L. L. Baxter, "Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle," *Fuel*, vol. 89, pp. 1156–1168, May 2010.

- [145] K. Vafai, “Convective flow and heat transfer in variable-porosity media,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 147, pp. 233–259, Oct. 1984.
- [146] J. M. P. Q. Delgado, “Longitudinal and Transverse Dispersion in Porous Media,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 85, pp. 1245–1252, Jan. 2007.
- [147] “7.3.2 Viscosity as a Function of Temperature.”
- [148] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, and G. L. Rorrer, *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. Hoboken, NJ : Wiley, 5th ed ed., 2008.
- [149] “Decagonal Silos | Cylindrical Silos Ireland.”
- [150] V. B. e. A. B. St-Pierre, N., “Ventilation et conservation des grains à la ferme,” 2014.

Abstract / Résumé

Self-heating of a ventilated bed of carbonaceous materials : the case of torrefied wood

Abstract :

Torrefaction is one of the thermo-chemical pretreatment processes of lignocellulosic biomass that facilitates both the storage and transport of the material and increases the energy value of the product. However, as the torrefied substrate is more reactive, it is more prone to spontaneous exothermic mechanisms that can lead to self-heating of the material. This issue is not well investigated in the case of torrefied wood since its industrial application is mainly in the test phase.

For this reason, this topic is further studied throughout this thesis. Indeed, the aim was to understand the phenomena responsible for the self-heating of a bed of biomass ventilated with oxidizing gas at low temperature. To do this, self-heating scenarios of torrefied wood chips were created under an oxidizing atmosphere. Pilot-scale experiments were conducted in a 12 L fixed-bed reactor. During these tests, we demonstrated that self-heating is intensified when the oxidizing gas flow rate is low and under a high oxygen fraction. In addition, the heat produced during the self-heating of the wooden bed was estimated on the basis of a heat balance and thermal data. Then, the source term was correlated to the oxygen fraction and temperature in a simplified model. The apparent kinetic parameters and heat of reaction associated with self-heating were derived from this.

On the other hand, in order to understand the exothermic phenomena characterizing self-heating, low temperature oxidation tests are carried out on a small scale (ATG/ATD). On the basis of these analyses, kinetic models were developed to distinguish and quantify the mechanisms identified experimentally. These two approaches have made it possible to highlight three main mechanisms involved in low-temperature oxidation : chemical adsorption of oxygen on the reagent, decomposition of the oxygen complexes formed during adsorption and a direct oxidation reaction.

In a more problem-oriented approach to industrial-scale self-heating, a numerical model coupling chemical kinetics and mass and heat transfers was designed at the scale of the particle bed. This model provided a reasonable prediction of the thermal performance of the torrefied wood bed under high ventilation flow. It was then extrapolated to an industrial scale to simulate the thermal behaviour of a storage silo undergoing self-heating.

Keywords : Self-heating, Torrefied wood, Source term, Heat and mass transfers, Chemical kinetics.

Auto-échauffement d'un lit ventilé de matériaux carbonés : cas du bois torréfié**Résumé :**

La torréfaction est l'un des procédés de prétraitement thermo-chimique de la biomasse lignocellulosique qui permet de faciliter le stockage et le transport du matériau, mais aussi d'augmenter la densité énergétique du produit. Néanmoins, le substrat torréfié étant plus réactif, il est plus sujet à des mécanismes exothermiques spontanés pouvant entraîner un auto-échauffement de la matière.

Dans le cadre de cette thèse, cette problématique a été étudiée pour le cas du bois torréfié. En effet, il a été question de comprendre les phénomènes responsables de l'auto-échauffement d'un lit de biomasse ventilé par un gaz oxydant à basse température. Pour ce faire, des scénarii d'auto-échauffement de plaquettes de bois torréfié ont été créés sous une atmosphère oxydante. Des expérimentations ont été conduites à l'échelle pilote dans un réacteur à lit fixe de 12 L. Au cours de ces essais, nous avons démontré que l'auto-échauffement est intensifié lorsque le débit du gaz oxydant est faible et sous une fraction d'oxygène élevée. Par ailleurs, la chaleur produite au cours de l'auto-échauffement du lit de bois a été estimée sur la base d'un bilan de chaleur et des données thermiques. Des paramètres cinétiques apparents et une chaleur de réaction associés à l'auto-échauffement ont été déduits.

D'autre part, dans le but d'appréhender les phénomènes exothermiques caractérisant l'auto-échauffement, des essais d'oxydation à basse température sont réalisés à petite échelle (en ATG/ATD). Des modèles cinétiques ont ensuite été mis en œuvre pour distinguer et quantifier les mécanismes repérés expérimentalement. Ces deux approches ont permis de mettre en avant trois principaux mécanismes intervenant lors de l'oxydation à basse température : l'adsorption chimique de l'oxygène sur le réactif, la décomposition des complexes oxygénés formés à l'adsorption et une réaction d'oxydation directe.

Dans une approche plus orientée vers des problématiques à l'échelle industrielle de l'auto-échauffement, un modèle numérique couplant cinétique chimique et transferts de matière et de chaleur a été conçu, à l'échelle du lit de particules. Ce modèle a permis de prédire de façon raisonnable la thermique du lit de bois torréfié à fort débit de ventilation. Il a été ensuite extrapolé à l'échelle industrielle pour simuler le comportement thermique d'un silo de stockage subissant un auto-échauffement.

Mots-clés : Auto-échauffement, Bois torréfié, Terme source, Transferts de chaleur et de matière, Cinétique chimique.