



**HAL**  
open science

# Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage domestique en vue de réduire leurs émissions polluantes

Amal Dhahak

► **To cite this version:**

Amal Dhahak. Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage domestique en vue de réduire leurs émissions polluantes. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0017 . tel-02130719

**HAL Id: tel-02130719**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02130719>**

Submitted on 4 Jan 2021

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Université de Lorraine  
LRGP-NANCY  
THÈSE**

Présentée à l'Université de Lorraine

École Doctorale SIMPPÉ :  
Sciences et Ingénieries des Molécules, des Produits, des procédés et de l'énergie

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)  
Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**  
**Spécialité : « Génie des Procédés, des Produits et des Molécules »**

par

**Amal DHAHAK**

---

**Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse  
dans les appareils de chauffage domestique en vue de réduire  
leurs émissions polluantes**

---

Soutenue publiquement le 28 Mars 2019 devant la Commission d'Examen

**Membres du jury**

---

Rapporteurs :	Dr. Christa Fittschen	PC2A, CNRS-Université de Lille, Lille
	Dr. Véronique Dias	Université catholique de Louvain, Louvain (Belgique)
Examineurs :	Prof. Guillaïn Mauviel	LRGP, CNRS-Université de Lorraine, Nancy
	Dr. Jaona Randrianalisoa	Université de Reims Champagne-Ardenne
	Dr. Frédérique Battin-Leclerc	LRGP, CNRS-Université de Lorraine, Nancy
	Dr. Roda Bounaceur	LRGP, CNRS-Université de Lorraine, Nancy
Invités :	Dr. Céline Le Dreff-Lorimier	CSTB, Nantes
	Mme Florence Proharam	Ingénieur ADEME, Angers



**« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès. Essayez de devenir un homme qui a de la valeur ».**

**Albert Einstein**



*Avec tout respect et amour,*

*Je dédie ce modeste travail,*

*A mon cher mari Jalloul,*

*A mes chers parents, Chedhli et Zakia,*

*A mes chères sœurs, Amani et Asma,*

*A mon cher beau-frère Hatem,*

*Amal.*



---

## **Avant-propos**

---



## Avant-propos

Les travaux effectués dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'équipe GCR (Groupe de Cinétique Radicalaire) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)-CNRS-Nancy, de l'Université de Lorraine.

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse, Madame Frédérique BATTIN-LECLERC, directrice de recherche au CNRS, pour m'avoir donnée l'opportunité de réaliser ce travail, pour ses précieux conseils et pour sa disponibilité, ainsi qu'à mon co-directeur de thèse Monsieur Roda BOUNACEUR, ingénieur de recherche au CNRS, qui m'a aidé de sortir du « cadre scolaire » par ses conseils avisés et son soutien qu'il m'a apporté tant sur le plan scientifique qu'humain tout au long de cette thèse. Les discussions fructueuses avec eux, leur encadrement de qualité et leur disponibilité, ont joué un rôle déterminant dans la réalisation de ce travail. Je remercie également Olivier HERBINET, qui a contribué dans ce travail, pour son aide et ses conseils tout au long de cette thèse.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration avec Le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) de Nantes, le co-financeur de ce travail. J'adresse mes remerciements particulièrement à Madame Céline LE DREFF-LORIMIER qui a toujours su manifester son grand intérêt pour ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) d'Angers qui a accepté de cofinancer ce projet de thèse. Je tiens à remercier Madame Florence PROHARAM (Ingénieur Biomasse Energie - Qualité de l'air, ADEME) pour le suivi scientifique de ce travail et tout le personnel de la cellule thèse ADEME pour le suivi administratif.

Je remercie chaleureusement tous les nombreux partenaires des projets PREPABOIS et AéroCAB, menés conjointement avec le CSTB et l'ADEME : Gontrand LEYSSENS, Gwenaëlle TROUVE, Valérie TSCHAMBER, Guillaume SCHIMDT du Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE), Frédéric ROBIC et Fabien BALAY du LORFALM et finalement Mélanie NICOLAS et Sylvain AGUINAGA du CSTB.

J'exprime aussi ma plus profonde gratitude envers l'équipe du professeur Tiziano FARAVELLI de l'école polytechnique de Milan (POLIMI) pour leur accueil chaleureux et leur aide.

## *Avant-propos*

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer cette thèse. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Mesdames Chritsa FITTSCHEN de l'Université de Lille et Véronique DIAS de l'Université de Louvain (Belgique) pour l'intérêt qu'elles ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je remercie également Messieurs Guillain MAUVIEL de l'Université de Lorraine et Jaona RANDRIANALISOA de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour avoir participé à ce jury en examinant mon travail de thèse. Merci également à Guillain MAUVIEL pour avoir accepté d'être le président du jury.

Un grand merci à l'ensemble de l'équipe GCR du LRGP pour leur sympathie et à tous les thésards, les post-docs et les stagiaires qui se sont succédé toutes ces années: Nicolas, Anne, Sylvain, Perizat, Yu, Xiangzan, Supahporn, Maroua, Zahraa, Sarah, Rabeb, Imene, Salima, Bilel, Omrane, Batoukhan, Camilo, Marco, Mohamed, Albert, Atef... ainsi qu'à tous qui ont croisé ma route.

Mes remerciements vont aussi à ma famille : mes parents Zakia et Chedhli, mes sœurs Amani et Asma, mon beau-frère et mon ami Hatem, qui m'ont supportée et m'encouragée quotidiennement. Merci pour votre soutien moral pendant ces années d'études. Asma, ma petite sœur, je te souhaite bon courage pour la fin de ta thèse et plein de bonheur pour la suite.

Enfin, je remercie du fond du cœur mon cher époux, Jalloul, pour son soutien indéfectible, ses sacrifices, sa compréhension et son enthousiasme à l'égard de mes travaux. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi, merci de m'avoir toujours soutenue et merci de m'avoir permis d'aller si loin. Tu as vécu cette thèse presque aussi fort que moi.

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
I. Contexte énergétique et enjeux.....	1
II. Chauffage au bois .....	6
<b>Chapitre 1 : État de l'art sur la modélisation de la dégradation thermo-chimique de la biomasse</b> .....	11
I. Composition et structure de la biomasse.....	11
I.1. Définition .....	11
I.2. Composition.....	11
I.2.a. Composition élémentaire .....	11
I.2.b. Analyse immédiate.....	12
I.2.c. Composition chimique.....	13
i. Cellulose .....	15
ii. Hémicellulose .....	15
iii. Lignine.....	16
II. Mécanismes de pyrolyse de la biomasse solide .....	17
II.1. Modèles de pyrolyse de la biomasse .....	17
II.1.a. Approche homogène.....	18
i. Mécanisme cinétique à une seule réaction globale .....	18
ii. Modèle de réactions compétitives indépendantes .....	18
iii. Mécanisme à plusieurs étapes.....	19
II.1.b. Approche mécanistique .....	19
i. Modèle à partir de réactions parallèles indépendantes.....	19
ii. Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh.....	20
iii. Modèle de Ranzi .....	21
iv. Modèles mécanistiques.....	22
II.2. Mécanismes de pyrolyse des constituants de la biomasse.....	24
II.2.a. Cellulose .....	24
II.2.b. Hémicellulose .....	29
II.2.c. Lignine.....	33
III. Mécanismes de pyrolyse et de combustion en phase gazeuse.....	37
III.1. Composés volatiles issus de la pyrolyse d'holocellulose.....	38
III.1.a. LVG.....	39
III.1.b. HAA .....	42
III.1.c. 5-HMFU .....	43

III.1.d. Furfural .....	43
III.2. Composés volatiles issus de la pyrolyse de la lignine .....	45
III.2.a. Gaïacol.....	47
III.2.b. Syringol .....	48
III.2.c. Alcool coniférylique.....	49
III.2.d. Phénol.....	50
III.2.e. Catéchol.....	50
IV. Mécanismes globaux de combustion .....	51
V. Différentes approches de couplage entre la cinétique chimique et les phénomènes physiques au cours de la combustion .....	55
V.1. Effet du transfert thermique sur la cinétique de la pyrolyse et de la combustion .....	55
V.2. Approche utilisant la mécanique des fluides numériques (CFD) .....	58
V.3. Modèles à l'échelle de la particule.....	63
V.4. Approche Equivalent Reactor Network (ERN) .....	65
VI. Conclusion de l'état de l'art .....	68
<b>Chapitre 2 : Modèle cinétique de la dévolatilisation de la biomasse .....</b>	<b>71</b>
I. Description du modèle cinétique de dévolatilisation utilisé .....	71
I.1. Description.....	71
I.2. Mécanisme .....	72
I.3. Caractérisation de la biomasse.....	76
I.4. Comparaison entre les différentes versions .....	78
I.5. Avantages et limitations .....	79
I.5.a. Avantages .....	79
I.5.b. Limitations.....	80
II. Tests du modèle cinétique de dévolatilisation utilisé .....	81
II.1. Tests du modèle cinétique de dévolatilisation sur les résultats du projet PREPABOIS	81
II.1.a. Présentation du projet PREPABOIS (2015-2017).....	81
II.1.b. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation	81
II.2. Tests du modèle cinétique de dévolatilisation sur les résultats de la littérature .....	84
II.2.a. Cas d'ATG/DTG.....	84
II.2.b. Cas de pyrolyse primaire .....	93
III. Conclusion du chapitre 2.....	98
<b>Chapitre 3 : Modèle cinétique des réactions secondaires et/ou combustion des goudrons</b>	<b>99</b>
I. Structure de BioPOx .....	99

I.1.	Description du modèle cinétique développé .....	99
I.2.	Mécanisme d'oxydation de l'hydroxyacétaldéhyde (HAA) .....	101
II.	Validation du modèle cinétique développé .....	104
II.1.	Composés clés de la pyrolyse de la biomasse : holocellulose .....	104
II.1.a.	HAA .....	105
II.1.b.	Furane, MF et DMF .....	108
II.1.c.	Furfural .....	111
II.1.d.	5-méthylfurfural .....	112
II.1.e.	LVG .....	114
II.1.f.	5-HMFU .....	116
II.2.	Composés clés de la pyrolyse de la biomasse: lignine .....	117
II.2.a.	Anisole .....	117
II.2.b.	Gaïacol .....	120
II.2.c.	Phénol .....	124
II.3.	Composés clés pour la formation des HAP .....	124
II.3.a.	Acétylène .....	124
II.3.b.	Benzène .....	125
II.3.c.	Ethylbenzène .....	126
II.3.d.	Toluène .....	128
II.4.	Biomasse et ses constituants .....	128
II.4.a.	Bois de pin .....	128
II.4.b.	Bois de cèdre .....	130
II.4.c.	Cellulose .....	131
III.	Conclusion du chapitre 3 .....	132
<b>Chapitre 4 : Couplage entre un modèle de transfert thermique et un modèle cinétique détaillé .....</b>		<b>135</b>
I.	Description de deux projets PREPABOIS et AéroCAB .....	134
I.1.	PREPABOIS .....	134
I.2.	AéroCAB (2018-2019) .....	136
II.	Modélisation du fonctionnement d'un appareil de chauffage au bois par une approche expérimentale liée à un réseau de réacteurs (approche ERN) .....	138
II.1.	Modélisation de la pyrolyse du bois (PSR 1 sur Figure 151) .....	139
II.2.	Modélisation de la combustion primaire (PSR 2 sur Figure 151) .....	140
II.3.	Modélisation de la combustion secondaire (PSR3 sur Figure 151) .....	140
II.4.	Modélisation des réactions chimiques dans le déflecteur (PFR 1 sur Figure 151) .....	141

II.5. Modélisation des réactions chimiques dans le conduit de fumées (PFR 2 sur Figure 151)	141
III. Développement d'un modèle thermique simplifié au sein de la bûche .....	142
III.1. Description du modèle .....	142
III.2. Hypothèses considérées .....	143
III.3. Bilan de conservation de chaleur dans la bûche .....	144
III.4. Condition aux limites et condition initiale .....	144
III.5. Résolution numérique du bilan thermique .....	146
IV. Couplage entre le modèle thermique et le modèle cinétique .....	147
IV.1. Détermination de la température de flamme .....	148
IV.2. Résolution du réseau complet.....	149
V. Validation du modèle global : Combustion de bois de charme et de hêtre dans un insert	150
V.1. Discrétisation des bûches .....	150
V.2. Propriétés physico-chimiques des essences de bois utilisées .....	150
V.3. Paramètres utilisée dans le réseau de réacteur (ERN) .....	151
V.3.a. Température de flamme d'initiation .....	152
V.3.b. Durée d'exposition de la bûche à la flamme .....	152
V.3.c. Paramètres des éléments de l'ERN .....	153
V.4. Comparaison avec les résultats du projet PREPABOIS .....	153
V.4.a. Evolution de la température au sein de l'ERN .....	155
V.4.b. Suivi des polluants .....	155
i. CO et CO <sub>2</sub> .....	156
ii. Composés azotés.....	156
iii. Précurseurs de suies .....	157
iv. Composés phénoliques.....	158
v. Aldéhydes et cétones.....	159
vi. Traceurs de la combustion du bois .....	160
VI. Simulations de la combustion de différentes essences de bois .....	161
VI.1. Essences de bois utilisées .....	161
VI.2. Résultats .....	162
VI.2.a. Evolution de la température .....	162
VI.2.b. Suivi des polluants .....	164
i. CO et CO <sub>2</sub> .....	164
ii. NO et NO <sub>2</sub> .....	165
iii. Précurseurs de suies .....	166

VII. Analyse de sensibilité par l'approche de Morris .....	166
VII.1. Approche utilisée .....	167
VII.1.a. Principe .....	167
VII.1.b. Paramètres d'entrée étudiés .....	168
VII.1.c. Paramètres de sortie.....	169
VII.2. Résultats .....	169
VII.2.a. Effets des différents paramètres sur la température de flamme .....	169
VII.2.b. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire de CO dans les fumées 170	
VII.2.c. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire de CO <sub>2</sub> dans les fumées 171	
VII.2.d. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire d'O <sub>2</sub> dans les fumées..	171
VII.2.e. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire de NO dans les fumées 172	
VIII. Conclusion du chapitre 4.....	173
<b>Conclusion et perspectives</b> .....	176
Publications et communications au cours de la thèse .....	181
Références .....	189
Annexes .....	213
Liste des figures .....	219
Liste des tableaux.....	229



## Liste des symboles

### *Lettres latines*

A : Facteur pré-exponentiel dans l'expression de la constante de vitesse selon la loi d'Arrhénius ( $[\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}]^{p-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Bi : Nombre de Biot

Cp : Capacité thermique de la biomasse ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

dp : Diamètre de la particule de biomasse (m)

Ea : Energie d'activation ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

F : Facteur de forme

H : Humidité moyenne sur brut (%)

h : Coefficient de convection thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )

k : Constante de vitesse d'une réaction élémentaire d'ordre p exprimée selon la loi d'Arrhénius modifiée  $k = AT^n \exp(Ea / RT)$  ( $[\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}]^{p-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

L : Longueur caractéristique (m)

m : Masse (kg)

n : Coefficient de température dans l'expression de la constante de vitesse selon la loi d'Arrhénius

Py<sup>I</sup> : Premier nombre de pyrolyse

Py<sup>II</sup> : Deuxième nombre de pyrolyse

Qt : Chaleur (W)

R : Constante des gaz parfaits ( $1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou  $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

S : Surface ( $\text{m}^2$ )

T : Température (K ou °C)

wt, wt% : Fraction massique

x, x% : Fraction molaire

(x,y) : Coordonnées cartésiennes

## *Lettres grecques*

$\tau$  : Temps de séjour (sec)

$\phi$  : Richesse :  $\phi = \frac{\left(\frac{\text{masse de combustible}}{\text{masse air}}\right)_{\text{réel}}}{\left(\frac{\text{masse de combustible}}{\text{masse air}}\right)_{\text{stoéchiométrique}}}$

$\lambda$  : Rapport d'équivalence (air/fuel) :  $\lambda = \frac{1}{\phi}$

$\lambda_t$  : Conductivité thermique de la biomasse ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$\rho$  : Masse volumique de la biomasse ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$\sigma$  : Constante de Stefan-Boltzmann ( $5,670374 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ )

$\varepsilon$  : Emissivité de la particule

$\varphi$  : Propriété physico-chimique qui peut être la masse volumique, la conductivité, la capacité calorifique ou autre

$\alpha$  : Diffusivité thermique ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

## *Indices*

bc : Condition au limite ; *boundary condition*

C : Char

f : Flamme

G : Gaz

L : Liquide

p : Particule

## *Opérateurs*

$\nabla$  : Gradient

## Liste des abréviations

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

AIE : Agence internationale de l'énergie

ATG : Analyse thermogravimétrique

BioPOx : *Biomass Pyrolysis and Oxidation*

Char : Résidu solide carboné

CFD : Mécanique des fluides numérique ; *computational fluid dynamics*

COC : Composés organiques condensables

COP : Conférence des parties ; *conference of the parties*

COV : Composés organiques volatils

COVNM : Composés organiques volatils non méthaniques

CSTB : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

CSTR : Réacteur agité continu ; *continuous stirred-tank reactor*

daf : Base sèche sans minéraux ; *dry ash free*

DMF : 2,5-diméthylfurane

DTG : Dérivé thermogravimétrique

DTS : Distribution des temps de séjour

ERN : *Equivalent reactor network* ; réseaux de réacteurs équivalents

Exp : Expérimental

FEM : Méthode des éléments finis ; *Finite Element Method*

GES : Gaz à effet serre

HAA : Hydroxyacétaldéhyde

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycliques

5-HMFU : 5-hydroxyméthyl-furfural

JSR : Réacteur parfaitement agité par jets gazeux ; jet stirred reactor

LGRE : Laboratoire gestion des risques et environnement

LVG : Lévoglucosan

Max : Valeur maximale

MF : 2-méthylfurane

Min : Valeur minimale

Mod : Modélisation

Moy : Valeur moyenne

Mt : Million de tonnes

Mtep : Millions de tonnes équivalent pétrole

PaSR : Réacteur partiellement agité ; *partially stirred reactor*

PDE : Equation différentielle partielle ; *partial differential equation*

PFR : Réacteur à écoulement piston ; *plug flow reactor*

PM<sub>10</sub> : Particules en suspension dans l'air dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 micromètres ; *particulate matter with aerodynamic diameter below 10 micrometers*

PCS : Pouvoir calorifique supérieur

PSR : Réacteur parfaitement agité ; *perfectly stirred reactor*

ONU : Organisation des nations Unies

tep : Tonnes équivalent pétrole

---

## **Introduction générale**

---



## **I. Contexte énergétique et enjeux**

### ***Pourquoi la consommation d'énergie augmente dans le monde ?***

Depuis longtemps, l'énergie a joué, sous ses différentes formes, un rôle essentiel pour satisfaire tous les besoins humains et assurer le développement et la prospérité de l'humanité. L'énergie constitue un vrai enjeu vital mondial, vu que la demande énergétique ne cesse de croître à cause, en autres, de la hausse de la population mondiale et la croissance économique, surtout dans les pays en développement. Selon l'Organisation des Nations Unies (ONU), la population mondiale devrait atteindre 9,8 milliards en 2050 [1]. Ce facteur démographique contribue à la hausse de la demande énergétique mondiale (figure 1) qui devrait augmenter de l'ordre de 30% en 2040, selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) [2].

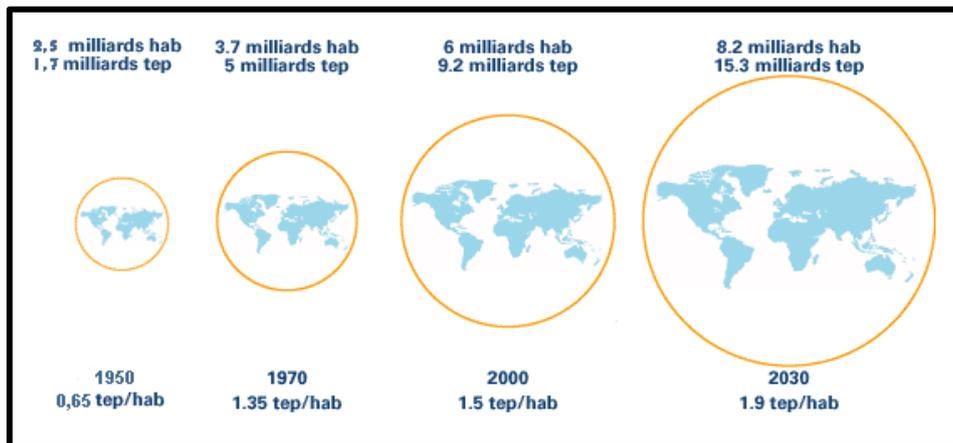


Figure 1 : Evolution de la demande énergétique (exprimée en tonnes équivalent pétrole) et la croissance de la population mondiale (exprimée par habitants) entre 1950 et 2030 [3].

### ***Quelle est la part des énergies fossiles dans la demande énergétique mondiale ?***

Malgré l'augmentation de la demande mondiale en énergies renouvelables, les combustibles fossiles traditionnels, comme le pétrole, le gaz et le charbon, sont toujours omniprésents et continuent d'occuper une place majoritaire dans les sources d'énergie (figure 2). Ils représentent plus de 80 % de l'approvisionnement mondial en énergie primaire en 2015 [4]. Le pétrole reste toujours la source d'énergie la plus consommée, notamment dans le secteur du transport.

## Introduction

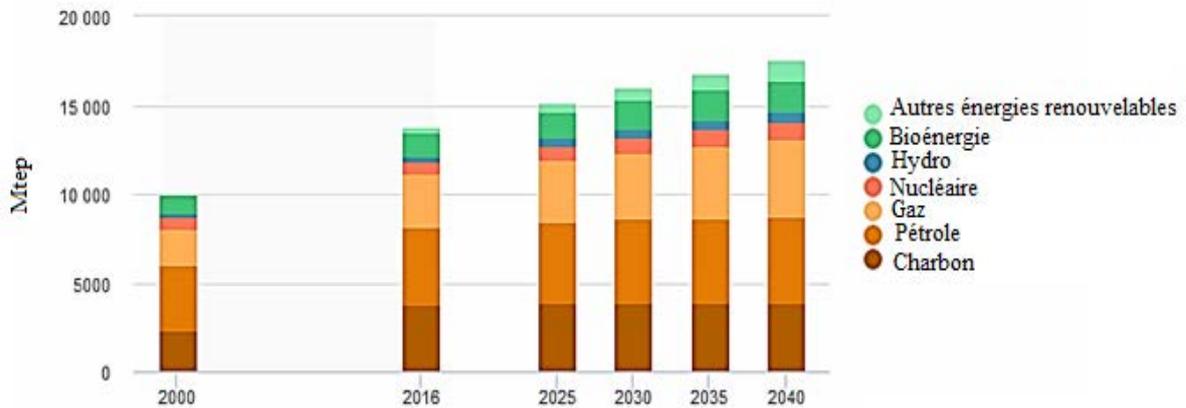


Figure 2 : Demande en énergie primaire (exprimée en Mtep) entre 2000 et 2040 [5].

### *Quels sont les problèmes des ressources fossiles?*

Ce type de ressources n'est pas inépuisable. D'autre part, les énergies fossiles sont inégalement réparties et inégalement consommées dans le monde, comme le montre la figure 3. La production et le coût de ces combustibles, notamment le pétrole, qui sont toujours en fluctuation, rendent légitime les interrogations sur l'avenir de la demande énergétique mondiale.

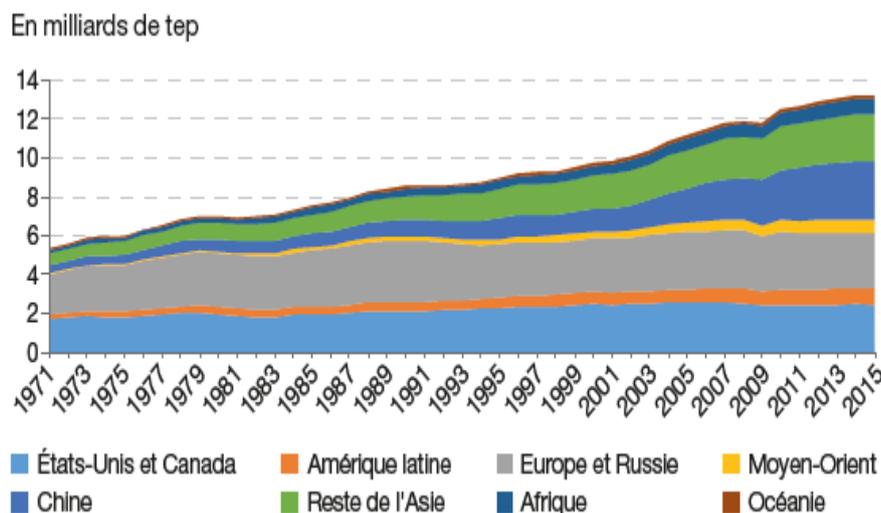


Figure 3 : Répartition de la consommation mondiale d'énergie primaire par zone géographique [4].

Les émissions de dioxyde de carbone, le gaz à effet serre (GES) le plus problématique, provoquée par la combustion, sont passées de 15 458 Mt en 1973 à 32 294 Mt en 2015 (figure 4) [6].

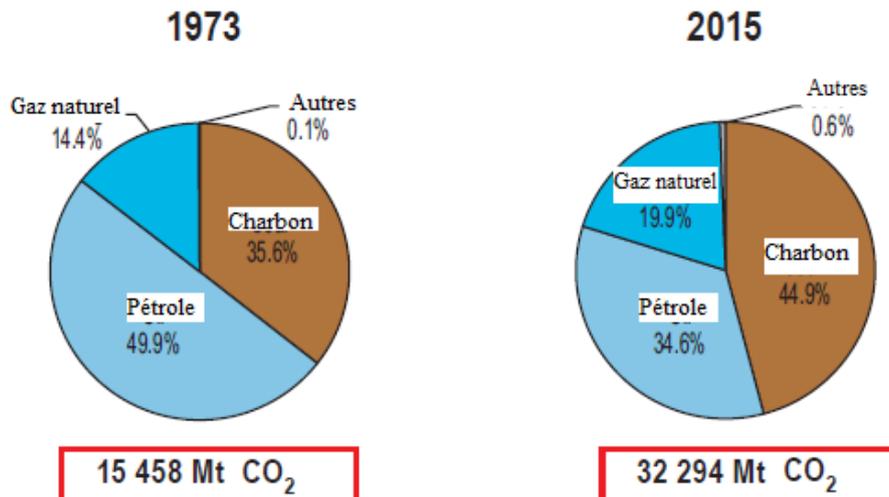


Figure 4 : Évolution des émissions de CO<sub>2</sub> (en million de tonnes, Mt) dues à la combustion de différents types d'énergie entre 1973 et 2015 [6].

La concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère a considérablement augmentée avec une croissance moyenne de 2 ppm / an au cours des dix dernières années [7]. Des augmentations significatives sont également remarquées pour les émissions de méthane (CH<sub>4</sub>) et d'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O). Cette augmentation est considérée comme l'un des principaux facteurs du réchauffement climatique.

### ***Quelles sont les solutions alternatives ?***

Pour assurer les besoins énergétiques d'une population en croissance, il faut produire une énergie renouvelable, propre, durable et facilement accessible par toutes les populations. Plusieurs sommets internationaux (Kyoto 1997, Copenhague 2009, Rio 2012, Paris 2015) ont proposé des politiques énergétiques pour rationaliser la demande, encourager l'utilisation des énergies renouvelables et surtout prendre les mesures nécessaires pour contrôler et diminuer les émissions des GES. Lors du sommet international à Paris en décembre 2015 (COP 21 [8]), la communauté mondiale a élaboré le premier accord international sur le climat qui implique tous les pays, développés et en développement. C'est dans ce contexte que l'exploitation des énergies renouvelables et notamment celle des bio-ressources comme la biomasse, telle la filière bois-énergie, présente un fort intérêt.

***Quels sont les avantages de la filière biomasse ?***

Jusqu'à la fin du XVIIème siècle, le bois était la première source d'énergie utilisée par l'homme. La filière biomasse représente aujourd'hui une voie très prometteuse, qui apparaît comme une solution durable et positive, du moins sur certains points. Elle est définie comme étant l'ensemble des processus de production permettant de convertir la matière brute en produit fini facilement valorisable [9]. En plus de son utilisation industrielle, le bois peut servir pour produire de la chaleur et/ou de l'électricité, en exploitant les gisements de bois issus des forêts ou les déchets l'industrie forestière, ce qui permet de valoriser au mieux les produits de la forêt, comme le montre la figure 5.

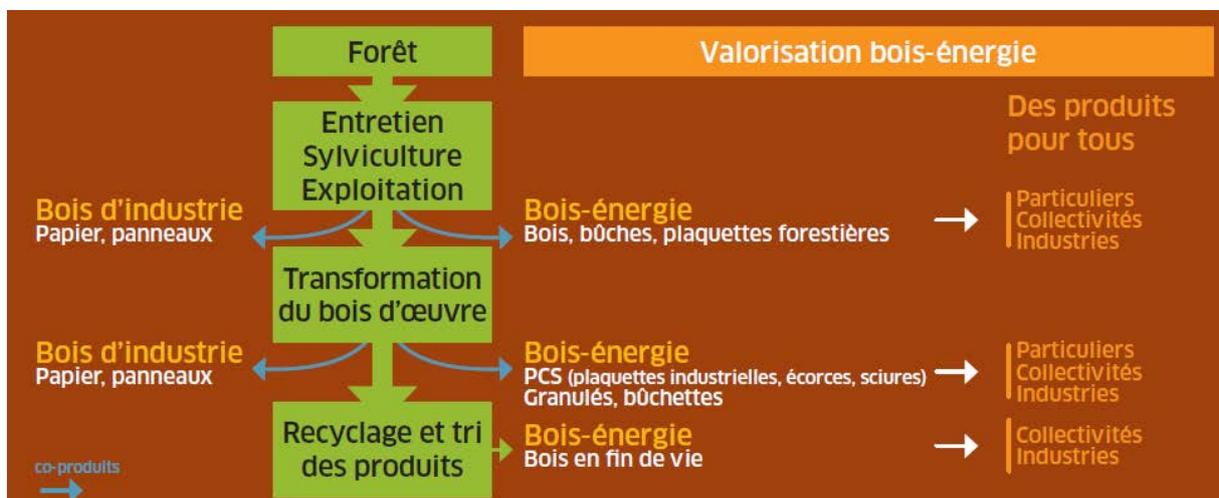


Figure 5 : Valorisation bois-énergie [10].

Cette filière présente plusieurs intérêts : un premier intérêt économique dans le contexte de la hausse durable du prix des énergies fossiles ; un deuxième intérêt social car cela permet de valoriser les ressources locales qui peuvent potentiellement créer de l'emploi, notamment en France et en Europe et un dernier intérêt écologique car l'utilisation de l'énergie-bois permet de réduire les émissions des GES et de respecter ainsi les engagements européens et français en termes de qualité d'air. En effet, la biomasse constitue une ressource renouvelable et abondante à faible coût de carbone. Elle fonctionne comme une sorte de stock naturel de CO<sub>2</sub> comme le montre la figure 6. Le CO<sub>2</sub> émis par la combustion de biomasse sera réabsorbé par la végétation durant la photosynthèse. Le cycle de carbone peut donc être qualifié de quasi-neutre (aux opérations de transformation et transport).

## Introduction

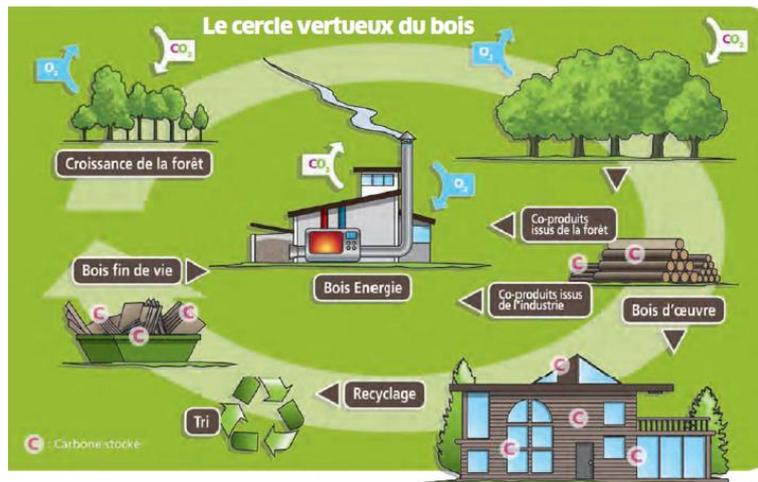


Figure 6 : Cycle du carbone [10].

### ***Quels sont les inconvénients de l'énergie-biomasse?***

Au-delà de ses avantages indéniables, l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie présente quelques limitations. Vu sa diversité, la préparation et l'acheminement de cette bioénergie n'est pas toujours évident. Les prix de ce type d'énergie ont tendance à augmenter de plus en plus. En effet, les procédés de conversion de biomasse, comme la combustion et la méthanisation, sont chers. Plus les frais de fonctionnement de ces industries sont élevés, plus l'énergie produite sera chère. De plus, l'emploi de ces ressources naturelles nécessite beaucoup d'attention. Utiliser le bois, par exemple, dans les appareils de chauffage nécessite de contrôler la qualité et les conditions de stockage de ce dernier. La surexploitation de la biomasse forestière peut provoquer une déforestation importante, ce qui constitue un vrai enjeu écologique. En comparant la biomasse aux autres sources d'énergie, le rendement énergétique de la biomasse reste assez faible. Mal contrôlée, la combustion du bois peut dégager dans l'air différents polluants, ce qui présente un risque sanitaire non-négligeable.

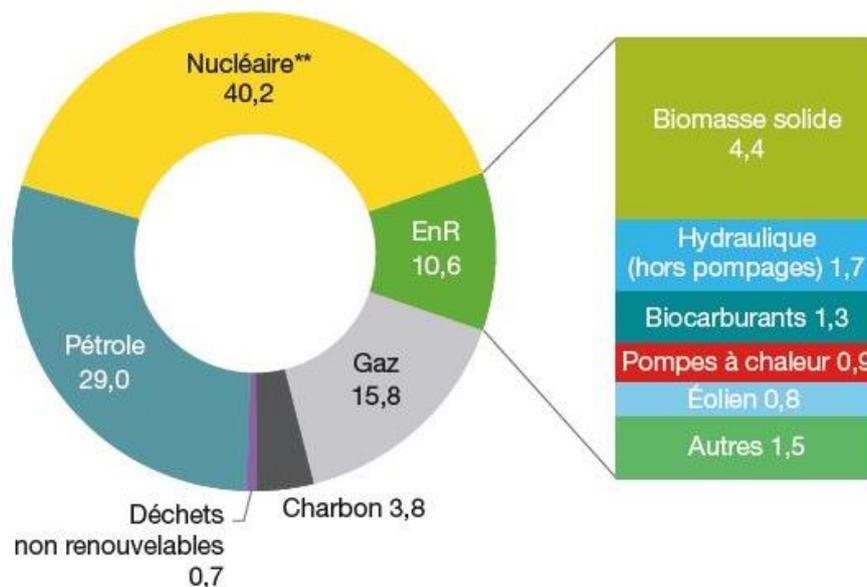
L'utilisation de cette bioénergie représente, aujourd'hui, un véritable enjeu écologique et économique, pour trouver le bon compromis entre les avantages et les inconvénients de cette source d'énergie. C'est le cas de la combustion de la biomasse en général, et le bois en particulier, dans les appareils de chauffage, qui nécessite de trouver un bon compromis entre le rendement thermique de l'énergie-biomasse et les émissions polluantes.

## II. Chauffage au bois

Le bois est la première source d'énergie thermique renouvelable en France comme le montre la figure 7.

**TOTAL : 250 MTEP EN 2017**

En % (données corrigées des variations climatiques)



\* EnR : énergies renouvelables.

\*\* Correspond pour l'essentiel à la production nucléaire, déduction faite du solde exportateur d'électricité. On inclut également la production hydraulique issue des pompes réalisés par l'intermédiaire de stations de transfert d'énergie, mais cette dernière demeure marginale, comparée à la production nucléaire.

\*\*\* Hydraulique hors pompage.

Figure 7 : Répartition de la consommation d'énergie primaire en France en 2017 [4].

Vu son intérêt indéniable pour la lutte contre le changement climatique, l'utilisation de bois en tant que combustible, a conduit à une augmentation du nombre des appareils de chauffage utilisant ce type de biomasse.

La combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage permet de transformer la matière hydrocarbonée en présence d'oxygène principalement en énergie sous forme de chaleur, en produits gazeux (idéalement H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) et en résidus solides comme le montre la figure 8. La pyrolyse constitue la première étape de la combustion. Au cours de cette phase, la biomasse se décompose en donnant un résidu carboné et en dégageant des matières volatiles qui vont subir une oxydation homogène par l'oxygène de l'air. Le résidu carboné se transforme en présence d'oxygène par des réactions d'oxydation hétérogènes.

## Introduction

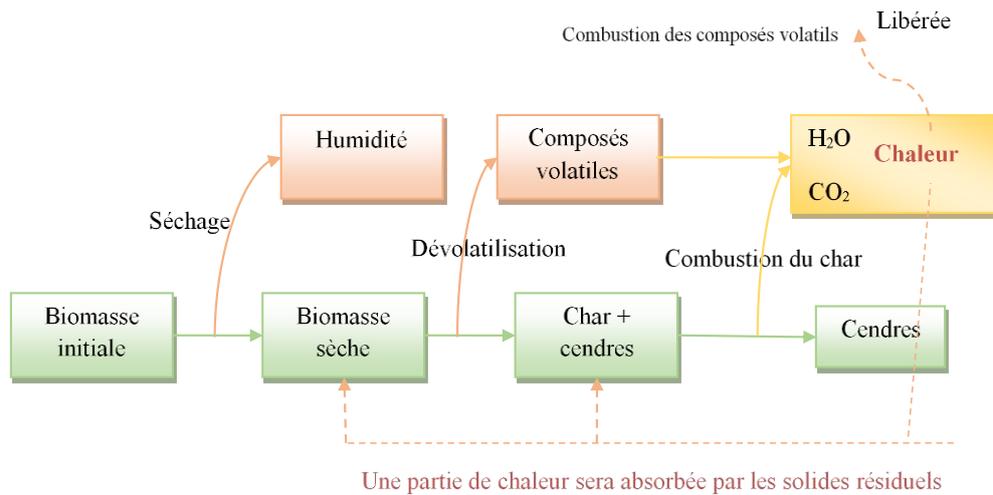


Figure 8 : Combustion de la biomasse [11].

Quoiqu'ils réduisent significativement les émissions de GES, les systèmes de chauffage résidentiels par combustion de la biomasse constituent une source non négligeable d'émissions de particules fines et de polluants gazeux comme le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), les oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ), les Composés Organiques Volatiles (COV) [12] et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)[13]–[17], qui peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. La géométrie de la chambre de combustion, la composition initiale et les propriétés de la biomasse, ainsi que les conditions opératoires (température, pression, vitesse de chauffe...) sont des facteurs qui impactent la formation de ces composés indésirables.

La figure 9 montre que le chauffage au bois en France, contribue à hauteur de 11% des émissions des  $\text{NO}_x$ , 27% des émissions particulaires ( $\text{PM}_{10}$ ), 47% des émissions des COV et 17% des émissions des  $\text{SO}_x$ .

Le tableau 1 compare les facteurs d'émission de polluants émis pour différents types de combustibles. Cette comparaison montre que le bois émet plus de CO,  $\text{NO}_x$  et de particules que les autres combustibles.

Le type d'appareil de chauffage (cheminée à foyer ouvert, insert, poêle de masse, chaudière...), son mode de fonctionnement ainsi que les caractéristiques du combustible (essence (résineux, feuillus), mise en forme (granulés, plaquettes, bûches) et les propriétés physico-chimiques (composition, humidité, minéraux, pouvoir calorifique...)) jouent un rôle important dans la formation des émissions polluantes ([13], [18]).

## Introduction



Figure 9 : Principaux polluants atmosphériques et particulaires et leurs sources en France [19].

Tableau 1 : Émissions de polluants pour différents types de combustibles dans les installations de combustion de puissance inférieure à 50 MW (Source : CITEPA 2003) [20].

Polluant (g/GJ)	Type de combustible				
	Houille	Fioul lourd	Fioul domestique	Gaz naturel	Bois
SO <sub>2</sub>	618	819	95	0,5	20
NO <sub>x</sub>	160	170	100	60	200
CO	200	15	15	19	250
COVNM	15	3	1,5	4	4,9
CH <sub>4</sub>	15	3	1,5	4	3,2
Particules	100	48	3	0	100
HAP	1,9.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	0	0	8.10 <sup>-3</sup>

## Introduction

De nombreuses pistes d'amélioration sont envisageables pour rendre les appareils de chauffage au bois plus performants. Ces optimisations peuvent concerner l'optimisation énergétique de la combustion, le contrôle de la qualité de bois utilisé et l'amélioration des performances environnementales de ces installations par la réduction des émissions polluantes.

Dans ce contexte, le label « flamme verte » de qualité des appareils de chauffage au bois a été créé en 2002 par les fabricants et soutenu par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) [21]. Pour obtenir ce label (figure 10), les appareils de chauffage utilisant le bois, doivent répondre à une charte de qualité qui exige des hautes performances énergétiques et environnementales. Le nombre d'étoiles dépend de ces performances.



Figure 10 : Label flamme verte [22].

Grâce à ce label, les fabricants des appareils de chauffage à bois deviennent de plus en plus exigeants en termes d'émissions polluantes, comme le montre le tableau 2. Les émissions de CO et de particules fines ont été significativement réduites depuis 2015. Avec des équipements très performants, la consommation de bois peut diminuer tout en gardant la même qualité de chauffage.

Pour respecter les contraintes réglementaires d'émissions de plus en plus exigeantes, il est donc nécessaire de trouver un moyen pour mieux comprendre la formation des polluants dans les appareils de chauffage utilisant la biomasse, pour pouvoir les contrôler.

Ainsi, le but de la présente thèse, menée conjointement avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et co-financée par l'ADEME, est de développer un modèle global de combustion du bois dans les appareils de chauffage domestique. L'approche retenue consiste à considérer à la fois une cinétique chimique détaillée, permettant de comprendre et de suivre la formation et l'évolution des polluants, et également les phénomènes physiques qui peuvent avoir lieu au cours de la combustion notamment le transfert thermique.

## Introduction

Tableau 2 : Evolutions des critères Flamme verte entre 2000 et 2015 [21].

Critères Flamme Verte	Avant l'an 2000	Depuis 2015
Rendement énergétique	<b>Appareils indépendants</b> Maximum de 40 %  <b>Chaudières</b> Environ 60 %	<b>Appareils indépendants</b> Minimum de 70 %  <b>Chaudières</b> Minimum de 80 % ( chargement manuel)  Minimum de 85 % (chargement automatique)
Monoxyde de carbone (CO)	<b>Appareils indépendants</b> Plus de 1 %  <b>Chaudières</b> 0,64 % (chargement manuel)  0,40 % (chargement automatique)	<b>Appareils indépendants</b> Maximum de 0,3 %  <b>Chaudières</b> 0,06 % (chargement manuel)  0,04 % (chargement automatique)
Particules fines (PM)	<b>Appareils Indépendants*</b> 500 mg/Nm3 à 13 % d'O2  <b>Chaudières**</b> 180 mg/Nm3 (chargement manuel)  180 mg/Nm3 (chargement automatique)	<b>Appareils indépendants*</b> 90 mg/Nm3 à 13 % d'O2  <b>Chaudières**</b> 60 mg/Nm3 (chargement manuel)  40 mg/Nm3 (chargement automatique)

\*Valeurs exprimées à 13 % d'O2 selon les normes des produits en vigueur

\*\*Valeurs exprimées à 10 % d'O2 selon la norme NF EN 303.5

Ce manuscrit est subdivisé en quatre parties. Le premier chapitre présente un état de l'art sur les différentes approches utilisées dans la littérature pour modéliser la dégradation thermo-chimique de la biomasse. La description et la validation des modèles cinétiques de dévolatilisation de la biomasse et des réactions secondaires et/ou combustion des goudrons sont, respectivement, présentés dans les chapitres 2 et 3. Le quatrième chapitre est consacré au développement du modèle de transfert thermique, à son couplage avec le modèle cinétique ainsi qu'à la validation du modèle global sur des résultats expérimentaux concernant des émissions gazeuses (CO, CO<sub>2</sub>, NO) obtenues dans un insert à bois.

---

# Chapitre 1 : État de l'art sur la modélisation de la dégradation thermochimique de la biomasse

---

---

*I. Composition et structure de la biomasse*

*II. Mécanismes de pyrolyse de la biomasse solide*

*III. Mécanismes de pyrolyse et de combustion en phase gazeuse*

*IV. Mécanismes globaux de combustion*

*V. Différentes approches de couplage entre la cinétique chimique et les phénomènes physiques au cours de la combustion*

---



Ce chapitre présente quelques généralités sur la biomasse et décrit les principaux mécanismes cinétiques de la dégradation thermique du bois, soit en phase solide, on parle alors de la pyrolyse de la biomasse, soit en phase gazeuse, on parle alors de réactions secondaires et combustion. Une présentation de travaux issus de la littérature sur le transfert thermique au cours de la combustion de la biomasse fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

## **I. Composition et structure de la biomasse**

### **I.1. Définition**

On appelle biomasse l'ensemble des matières organiques d'origine végétale ou animale. Au sens large, elle désigne la masse totale de la matière vivante [23]. Il existe plusieurs types de biomasses telle que [24]:

- le bois (sous forme de bûches « *logs* », de granulés « *pellets* » ou de plaquettes « *chips* ») et ses sous-produits ;
- la biomasse herbacée ou agricole ;
- la biomasse aquatique ;
- les déchets animaux ou humains.

### **I.2. Composition**

La biomasse est caractérisée par trois types de composition : élémentaire, immédiate et chimique [25].

#### **I.2.a. Composition élémentaire**

La biomasse est constituée essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène avec une faible quantité de soufre et d'azote [26], comme le montre le tableau 3. Elle peut être représentée par la formule chimique générale suivante :  $C_xH_yO_zN_tS_u$ . Le bois et la biomasse ligneuse contient 0,1-0,7% d'azote et 0,01-0,42% de soufre [27]. Ces deux éléments sont généralement négligés et la formule chimique générale de la biomasse sera considérée de la forme suivante :  $C_xH_yO_z$ .

La biomasse lignocellulosique, représentant la matière végétale sèche [23] est caractérisée aussi par une faible teneur massique en minéraux (1% pour le bois) [28]. Les principaux constituants inorganiques sont : le potassium, le calcium, le sodium, le silicium, le phosphore et le chlore [23]. Ils peuvent avoir un effet sur la dégradation thermique de la biomasse [29]–[34].

Tableau 3 : Composition élémentaire et formule chimique de quelques biomasses lignocellulosiques (adapté de [23]).

N°	Biomasse	Analyse élémentaire (%)					Formule chimique				
		C	H	O	N	S	x	y	z	t	u
<b>Bois et biomasse ligneuse</b>											
1	Bois de hêtre	46,9	6,2	45,9	0,3	0,7	3,90	6,2	2,86	0,02	0,02
2	Bois de bouleau	48,4	5,6	45,8	0,2	-	4,03	5,6	2,86	0,01	-
3	Bois dur (moyenne)	48,6	6,2	41,1	0,4	-	4,05	6,2	2,56	0,02	-
4	Bois d'épicéa	48,3	6,3	44,6	0,4	0,4	4,02	6,3	2,78	0,02	0,01
5	Bois de Subabul (Leucaena leucocephala)	48,2	5,9	45,1	0,0	-	4,01	5,9	2,81	0	-
6	Bois tendre (moyenne)	52,1	6,1	41,0	0,2	-	3,25	6,1	2,56	0,01	-
<b>Déchets agricoles</b>											
7	Coquille de noisette	52,3	6,5	26,8	5,2	9,2	4,35	6,5	1,67	0,37	0,28
8	Bagasse	43,8	5,8	47,1	0,4	-	3,65	5,8	2,94	0,02	-
9	Tige de maïs	43,8	5,7	48,9	0,9	0,1	3,65	5,7	3,05	0,06	0,028
10	Bagasse de canne à sucre	45,1	6,0	42,7	0,3	-	3,75	6,0	2,66	0,02	-

La composition élémentaire de certaines biomasses est inférieure à 100, à cause de la non-quantification du soufre et des minéraux.

### **I.2.b. Analyse immédiate**

Ce type de composition, qui constitue la technique d'analyse la plus simple et la plus utilisée, permet de déterminer [23], comme le montre le tableau 4:

(a) L'humidité : La biomasse ligneuse peut contenir jusqu'à 60% d'eau et le bois, même après séchage, peut encore contenir en moyenne de 10 à 15% d'humidité [27]. Deux formes d'humidité peuvent être identifiées [35] :

- L'humidité intrinsèque, qui caractérise la teneur en eau dans la biomasse sans l'influence des effets météorologiques,
- L'humidité extrinsèque, qui est la teneur en eau dans la biomasse en tenant compte de l'influence des conditions météorologiques pendant la collecte sur la biomasse.

(b) La teneur en matières volatiles qui représente les composants de la biomasse, à l'exception de l'eau, libérés sous forme de gaz et de vapeurs à haute température en l'absence d'oxygène.

(c) La quantité de carbone fixe qui constitue la fraction non volatile de la biomasse.

(d) La teneur en cendres représentant le résidu inorganique trouvé après la combustion.

La composition approximative de la biomasse peut être déterminée par une analyse thermogravimétrique [36].

Tableau 4 : Analyse immédiate de quelques biomasses lignocellulosiques (adapté de [23]).

N°	Biomasse	Analyse approximative (%)			
		Humidité	Matières volatiles	Carbone fixe	Cendres
<b>Bois et biomasse ligneuse</b>					
1	Bois de hêtre	9,7	85,9	13,4	0,4-0,7
2	Bois de bouleau	11,13	78,7	20,9	0,3
3	Bois dur (moyenne)	7,8	72,3	25,0	2,7
4	Bois d'épicéa	8,4	83,5	16,1	0,5
5	Bois de Subabul (Leucaena leucocephala)	8,8	85,6	-	0,9
6	Bois tendre (moyenne)	8,8	70,0	28,1	1,7
<b>Déchets agricoles</b>					
7	Coquille de noisette	9,0	69,3	28,3	4,3
8	Bagasse	-	84,2	-	2,9
9	Tige de maïs	-	-	-	7,4
10	Bagasse de canne à sucre	8,5	84,0	1,6	4,5-9,0

La composition approximative de certaines biomasses est différente de 100. En effet, ces paramètres ont été déterminés expérimentalement par des analyses thermogravimétriques.

### **I.2.c. Composition chimique**

La biomasse est un matériau complexe constitué principalement d'un mélange de biopolymères : cellulose, hémicellulose, lignine, avec en plus la présence d'extractibles [37]. Ces derniers ont des effets importants sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du bois. Les terpènes, les tanins, les acides gras, les huiles et les résines sont des exemples d'extractibles [38]. Il existe deux catégories d'extractibles : d'une part, les hydrophiles qui sont solubles dans l'eau et les solvants fortement polaires et d'autre part les hydrophobes qui sont solubles dans les solvants apolaires ou faiblement polaires.

Généralement, la biomasse lignocellulosique est représentée par un mélange de trois composés: cellulose, hémicellulose et lignine [23] dont les teneurs varient d'une biomasse à une autre, comme l'indique le tableau 5. La teneur en cellulose peut atteindre 40 à 60% en masse, alors que celle d'hémicellulose varie entre 15 et 30%. Quant à la lignine, sa fraction varie entre 10 et 25% [39].

Tableau 5 : Composition chimique de quelques biomasses lignocellulosiques (adapté de [23]).

N°	Biomasse	Composition chimique (%)		
		Cellulose	Hémicellulose	Lignine
<b>Bois et biomasse ligneuse</b>				
1	Bois de hêtre	45,8	31,8	21,9
2	Bois de bouleau	25,7	40,0	15,7
3	Bois dur (moyenne)	45,2	31,3	21,7
4	Bois d'épicéa	50,8	21,2	27,5
5	Bois de Subabul (Leucaena leucocephala)	39,8	24,0	24,7
6	Bois tendre (moyenne)	45,8	24,4	28,0
<b>Déchets agricoles</b>				
7	Coquille de noisette	22,9	15,7	51,5
8	Bagasse	41,3	22,6	18,3
9	Tige de maïs	22,82	43,01	15,59
10	Bagasse de canne à sucre	32,0-44,0	27,0-32,0	19,0-24,0

La composition chimique de certaines biomasses est inférieure 100, car les extractives et l'humidité n'ont pas été considérés.

La figure 11 montre bien la structure du bois : la cellulose se trouve principalement à l'intérieur de la fibre alors que les parois extérieures sont constituées de lignine et d'hémicellulose.

Le bois et la biomasse ligneuse peuvent être classés en deux catégories : le bois tendre ou résineux (sapin, pin, épicéa, cèdre...) qui provient de conifères et de gymnospermes (plantes à ovules nus) et le bois dur ou feuillus (chêne, peuplier, saule...) provenant de plantes angiospermes (plantes à ovules enclos) [40]. Le bois tendre est moins dense que le bois dur. Ce dernier est caractérisé par une structure microscopique uniforme. Ce type de bois est caractérisé par une teneur en lignine relativement élevée [41].

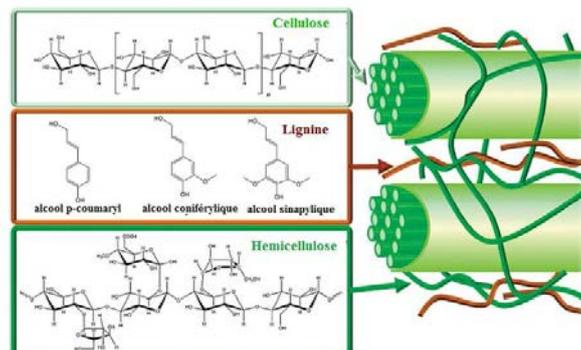


Figure 11 : Structure du bois [37].

**i. Cellulose**

La cellulose, comme l'indique la figure 12, est un polymère régulier d'unités  $\beta$ -D-glucose ( $C_6H_{10}O_5$ ) reliés par des liaisons de type  $\beta$  (1-4) caractérisé par un degré de polymérisation moyen et par une structure cristalline [42].

Elle représente le principal composant du bois [43]. Grâce à la simplicité de sa structure chimique, la cellulose constitue un matériau idéal pour étudier la décomposition de la biomasse lignocellulosique [44].

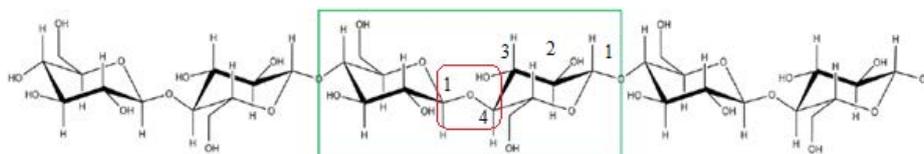


Figure 12 : Structure de la cellulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  et celle de cellobiose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (encadré)(adapté de[45]).

**ii. Hémicellulose**

Les hémicelluloses représentent une classe de polymères très variée à cause de la présence de différents monomères et branchements. On peut désigner par hémicellulose tout polysaccharide ramifié à basse masse molaire (masse moléculaire moyenne  $< 30\ 000\ g/mol$ ) [46].

Les monomères sont soit des pentoses (sucres en  $C_5$ ) représentés principalement par les xylanes ( $C_5H_8O_4$ ) ou des hexoses (sucres en  $C_6$ ) dont les principaux représentants sont les glucomannanes [47].

L'hémicellulose dans les feuillus est principalement composée de xylane (15-30%) et de glucomannane (1-5%), tandis que l'hémicellulose dans les résineux contient du galactoglucomannane et du glucomannane (15-25%), du xylane et de l'arabinoxylane (7-10%) [48]. En général, parmi les différents types d'hémicellulose, le xylane (figure 13) est le plus abondant [49].

L'association cellulose-hémicellulose prend le nom d'holocellulose dont les différents monomères sont représentés par la figure 14. En raison de sa structure amorphe, l'hémicellulose est moins stable que la cellulose [50].

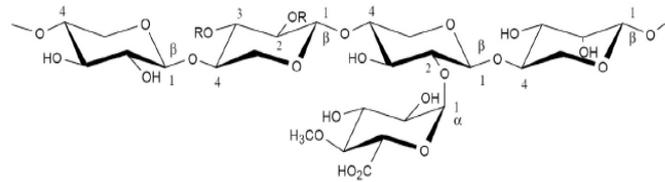


Figure 13 : Structure de l'hémicellulose (polymère de xylane :  $(C_5H_8O_4)_n$ ) [24].

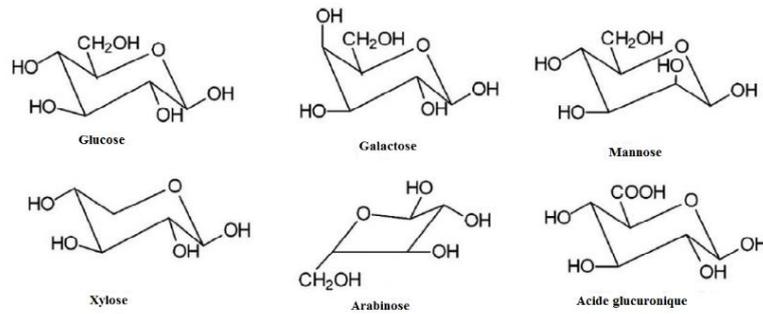


Figure 14 : Monomères de l'holocellulose [24].

### iii. Lignine

La lignine est le deuxième composant le plus abondant dans la biomasse [51]. Elle peut être décrite comme étant une macromolécule caractérisée par la présence de cycles aromatiques, de substituants cycliques et d'hétéroatomes [52].

C'est un composé complexe (figure 15) et amorphe constitué de motifs phénoliques liés de diverses manières, tels que l'hydroxyphényle (unité H), le guaiacyle (unité G) et le syringyle (unité S) comme le montre la figure 16 [53].

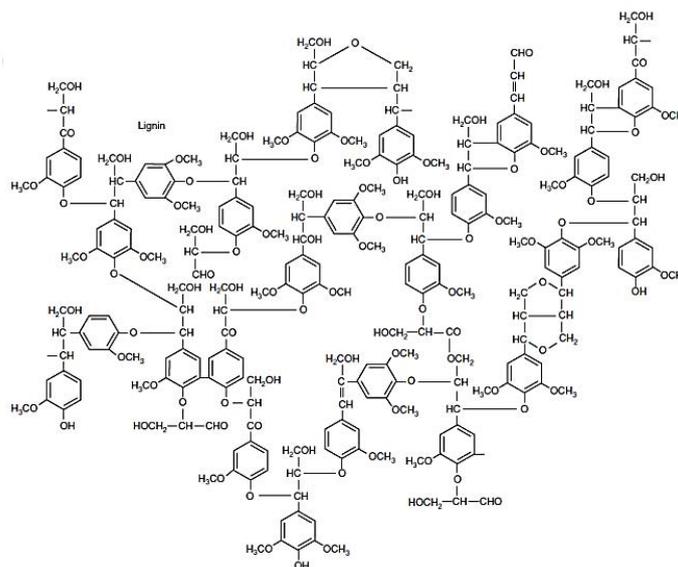


Figure 15 : Exemple de la structure chimique de la lignine [54].

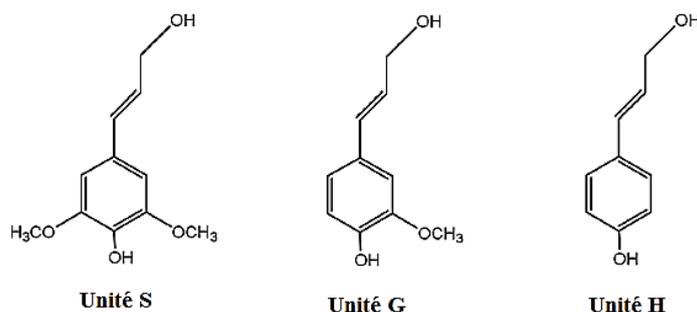


Figure 16 : Unités structurales de lignine [55].

La composition de la lignine peut être différente selon le type de bois. Pour les résineux, la lignine se compose presque exclusivement d'unités de guaiacyle (G), tandis que pour les feuillus, la lignine est formée par un grand nombre d'unités de syringyle (S) [56].

## **II. Mécanismes de pyrolyse de la biomasse solide**

La pyrolyse est l'étape initiale de la combustion. La compréhension de ce processus est donc essentielle, ce qui justifie l'abondance de travaux dans ce domaine dans la littérature. Les rendements et les sélectivités des différents produits de pyrolyse dépendent non seulement des paramètres chimiques, mais aussi des transferts de chaleur et de matière à l'échelle du réacteur et/ou de la particule (granulés, plaquettes, bûches...)

Plusieurs travaux dans la littérature proposent des modèles de pyrolyse, soit pour la biomasse, soit pour l'un de ses constituants.

### **II.1. Modèles de pyrolyse de la biomasse**

La pyrolyse se réalise généralement en deux étapes [26], [57]:

- *La pyrolyse primaire* : au cours de laquelle le solide se décompose en gaz non condensables, en vapeurs condensables et en résidu carboné (char) ;
- *La pyrolyse secondaire* : cette étape englobe des réactions homogènes telles que le craquage et la repolymérisation des gaz et des vapeurs condensables résultant de la pyrolyse primaire ainsi que des réactions hétérogènes comme les réactions « gaz-char ».

Étant donné que la biomasse est un mélange complexe, sa dégradation thermique met en jeu un ensemble de réactions parallèles et/ou en série qui est difficile à décrire. Dans la littérature, deux approches simplifiées sont généralement proposées pour décrire les transformations au cours de la pyrolyse :

- L'approche homogène : la biomasse est considérée comme un solide homogène ;
- L'approche mécanistique : elle prend en compte la contribution de chaque composé de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) dans le mécanisme global.

### **II.1.a.Approche homogène**

Selon cette approche, une ou quelques réactions chimiques globales sont suffisantes pour décrire la dévolatilisation du bois.

#### **i. Mécanisme cinétique à une seule réaction globale**

Ce type de mécanisme représente le schéma réactionnel le plus simplifié appliqué à la dégradation de la biomasse dans la littérature comme le montre la figure 17 [58]–[63]. Ce type de mécanisme est généralement utilisée pour modéliser la perte en masse par pyrolyse ou par une analyse thermogravimétrique [64].



Figure 17 : Schéma de décomposition du bois en une seule étape [64].

Il est également utilisé pour faciliter le couplage entre la cinétique chimique et les phénomènes physiques, comme par exemple dans le cas des approches CFD (*Computational Fluid Dynamics*) [61], [63].

#### **ii. Modèle de réactions compétitives indépendantes**

On peut trouver dans la littérature des schémas réactionnels en une seule étape qui produisent de façon compétitive du char, des liquides et des gaz comme le montre la figure 18.

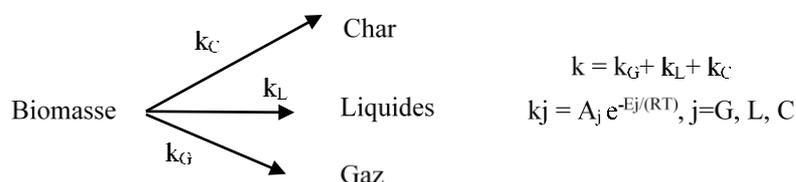


Figure 18 : Schéma de décomposition du bois par des réactions compétitives [65].

$k_C$ ,  $k_L$  et  $k_G$  sont les constantes de vitesse associées respectivement à la formation du char, des liquides et des gaz. La constante globale de décomposition de bois  $k$  est la somme des trois.

Le principal avantage de ce schéma réactionnel est que l'on peut prédire les rendements en charbon, en goudron et en gaz permanent, ce qui n'était pas le cas avec le premier modèle (à une seule réaction). Généralement, ce type de modèle est couplé à des réactions secondaires des goudrons liquides formés lors de la pyrolyse [66]–[70].

### iii. Mécanisme à plusieurs étapes

Des mécanismes à plusieurs étapes sont aussi proposés dans la littérature. Les produits de la première étape de pyrolyse se décomposent pour donner des produits secondaires, comme le montre la figure 19.

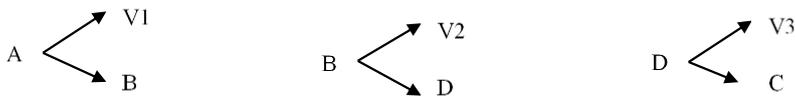


Figure 19 : Mécanisme à plusieurs étapes de pyrolyse [71].

A représente la biomasse, B et D sont des solides intermédiaires, V1, V2 et V3 sont des composés volatils et C est le char.

### II.1.b. Approche mécanistique

Selon cette approche, le comportement pyrolytique de la biomasse est déduit à partir de celui de ses composants majeurs.

### i. Modèle à partir de réactions parallèles indépendantes

Nombreux sont les travaux [72]–[74] qui ont modélisé la décomposition thermique du bois par des réactions parallèles indépendantes représentant respectivement la dégradation de la cellulose, d'hémicellulose et de la lignine, comme le montre la figure 20. Ce mécanisme permet une meilleure prédiction de la composition des produits de pyrolyse. Il peut être appliqué à une variété de biomasses, puisque la teneur en cellulose, hémicellulose et lignine diffère d'un type à un autre. L'un des inconvénients majeurs de ce schéma réactionnel est qu'il néglige l'interaction entre les différents composés.

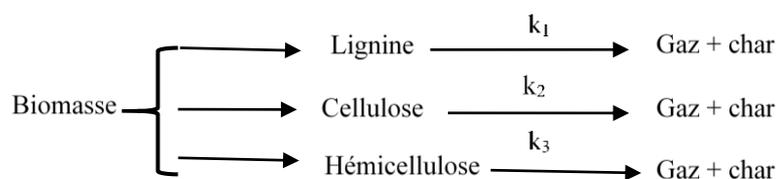


Figure 20 : Dégradation des composants de bois (cellulose, hémicellulose et lignine) par trois réactions parallèles [65].

Un outil très utilisé pour étudier la dégradation des différents composés de la biomasse est la courbe de perte de masse. Cette courbe est obtenue par analyse thermogravimétrique (ATG). Comme le montre la figure 21, plusieurs étapes peuvent être distinguées lors de la dégradation thermique de bois de sapin, sous air, étudiée par Popova *et al.* [75]. La dévolatilisation du bois peut être représentée par la superposition de celle de la lignine, de la cellulose et d'hémicellulose. La dégradation thermique des hémicelluloses est plus rapide que celle de la cellulose et de la lignine [76]. Pour des températures inférieures à 200°C, la perte en masse est due à l'évaporation de l'eau [77].

D'après plusieurs études d'ATG dans la littérature, l'hémicellulose est le premier composé qui se décompose (entre 200 et 375°C), suivi par la cellulose (entre 275 et 380°C), alors que la décomposition de la lignine se fait sur une large plage de températures (180-550 °C) [77].

Sous air, le pic de la dévolatilisation est suivi par celui de la combustion de charbon.

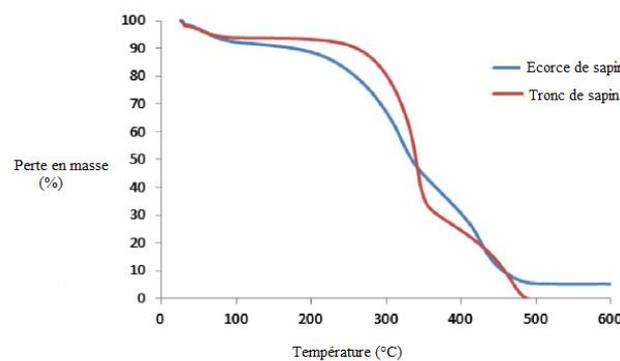


Figure 21 : Courbe de perte de masse de sapin (écorce et tronc) sous air [75].

## ii. Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh

Le schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh a été développé pour la première fois pour étudier la pyrolyse de la cellulose seule [78] mais a été appliqué pour les autres composés [65]. Selon ce mécanisme, la biomasse se transforme en un solide intermédiaire dit « actif » qui va se dégrader en produits gazeux, liquides et résidu solide, comme le montre la figure 22. Il comporte des réactions primaires et secondaires [64].



Figure 22 : Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh [64].

### iii. Modèle de Ranzi

En 2008, l'équipe du professeur Ranzi de l'école polytechnique de Milan est la première à proposer un mécanisme semi-détaillé en plusieurs étapes pour simuler la pyrolyse de la biomasse [79]. Ce modèle a été progressivement mis à jour [80]–[85]. Ce modèle permet de déterminer la composition et les rendements massiques des différents produits de pyrolyse. Pour ce modèle, la biomasse est un mélange de cellulose, hémicellulose et lignine. Chaque constituant est représenté par une espèce de référence comme l'indique la figure 23. La cellulose est représentée par son monomère ( $C_6H_{10}O_5$ ). Le xylane ( $C_5H_8O_4$ ) est le monomère choisi pour l'hémicellulose. La lignine, ayant une structure complexe, est représentée par trois composés de référence LIGC, LIGH, et LIGO (plus riche en C, H et O, respectivement). En supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre ces composés, la pyrolyse du bois ne peut être que le résultat des dégradations de ces cinq composés modèles, comme le montre le tableau 6. Cette dernière hypothèse a été vérifiée par plusieurs études dans la littérature [40].

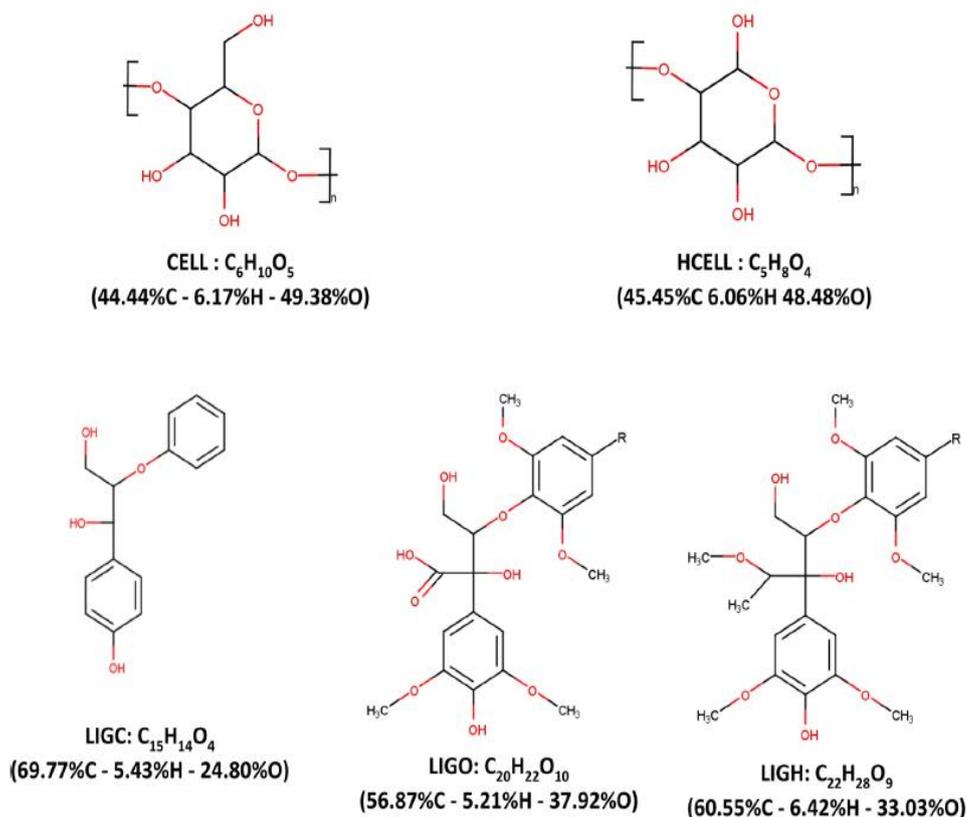


Figure 23 : Espèces de référence représentant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [83].

Le schéma cinétique proposé par ce modèle adopte la méthode de « *lumping* » c'est-à-dire à la fois le regroupement des composés semblables et des réactions pour décrire de façon satisfaisante la dégradation d'une variété de biomasses.

Tableau 6 : Schéma cinétique de la dégradation de la biomasse [79].

Réactions	k : Constantes de vitesse [s <sup>-1</sup> ]
<b>Cellulose</b>	
CELL → CELLA	$8 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{46000}{RT}\right)$
CELLA → 0,95 HAA + 0,25 glyoxal + 0,20 CH <sub>3</sub> CHO + 0,20 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O + 0,25 HMFU + 0,20 CO <sub>2</sub> + 0,15 CO + 0,1 CH <sub>4</sub> + 0,9H <sub>2</sub> O + 0,65 char	$1 \times 10^9 \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$
CELLA → LVG	$4T \exp\left(-\frac{10000}{RT}\right)$
CELL → 5 H <sub>2</sub> O + 6 char	$8 \times 10^7 \exp\left(-\frac{32000}{RT}\right)$
<b>Hémicellulose</b>	
HCE → 0,4 HCE1 + 0,6 HCE2	$1 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right)$
HCE1 → 2,5 H <sub>2</sub> + 0,125 H <sub>2</sub> O + CO + CO <sub>2</sub> + 0,5 CH <sub>2</sub> O + 0,25 CH <sub>3</sub> OH + 0,125 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 2 char	$3 \times 10^9 \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right)$
HCE1 → XYLAN	$3T \exp\left(-\frac{11000}{RT}\right)$
HCE2 → 1,5 H <sub>2</sub> + 0,125 H <sub>2</sub> O + 0,2 CO <sub>2</sub> + 0,7 CH <sub>2</sub> O + 0,25 CH <sub>3</sub> OH + 0,125 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 0,8 G{CO <sub>2</sub> } + 0,8 G{COH <sub>2</sub> } + 2 char	$1 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{33000}{RT}\right)$
<b>Lignine</b>	
LIGC → 0,35 LIG <sub>CC</sub> + 0,1 pCoumaryle + 0,08 phénol + 1,49 H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 1,32 G{COH <sub>2</sub> } + 7,05 char	$4 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{48500}{RT}\right)$
LIGH → LIG <sub>OH</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	$2 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{37500}{RT}\right)$
LIGO → LIG <sub>OH</sub> + CO <sub>2</sub>	$1 \times 10^9 \exp\left(-\frac{25500}{RT}\right)$
LIG <sub>CC</sub> → 0,3 pCoumaryle + 0,2 phénol + 0,35 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 1,2 H <sub>2</sub> + 0,7 H <sub>2</sub> O + 0,25 CH <sub>4</sub> + 0,25 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0,5 G{CO} + 1,3 G{COH <sub>2</sub> } + 7,5 char	$5 \times 10^6 \exp\left(-\frac{31500}{RT}\right)$
LIG <sub>OH</sub> → LIG + 0,5 H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> OH + G{CO} + 1,5 G{COH <sub>2</sub> } + 5 char	$10^{13} \exp\left(-\frac{49500}{RT}\right)$
LIG → C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	$8 \times 10^1 \times T \exp\left(-\frac{12000}{RT}\right)$
LIG → 0,7 H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 0,2 CH <sub>2</sub> O + 0,5 CO + 0,2 CH <sub>2</sub> O + 0,4 CH <sub>3</sub> OH + 0,2 CH <sub>3</sub> CHO + 0,2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> + 0,4 CH <sub>4</sub> + 0,5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + G{CO} + 0,5 G{COH <sub>2</sub> } + 6 char	$1,2 \times 10^9 \times \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$

#### iv. Modèles mécanistiques

Les modèles mécanistiques permettent d'étudier la dégradation thermique de la biomasse à l'échelle moléculaire en superposant les sous-mécanismes de décomposition de chacun de ses composants (cellulose, hémicellulose et lignine). Le principe de ces modèles est de déterminer les différentes voies réactionnelles possibles de décomposition individuelle de chacun des biopolymères de la biomasse.

Horton *et al.* [86] ont développé un modèle mécanistique complet de pyrolyse de biomasse. Ce modèle a été validé sur des résultats expérimentaux de la littérature. Deux étapes ont été nécessaires pour développer le modèle :

- Déterminer la structure et la composition chimique de la biomasse en utilisant un logiciel interne : La cellulose et l'hémicellulose sont représentés par des polymères linéaires (le polymère de  $\alpha$ -glucose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> et le polymère du xylan) alors que deux polymères sont choisis pour représenter la lignine, le composant de la biomasse le plus complexe, comme le montre la figure 24.
- Identifier les différentes voies réactionnelles de décomposition de cellulose, d'hémicellulose et de lignine : Ces voies sont générées automatiquement à l'aide des logiciels internes.

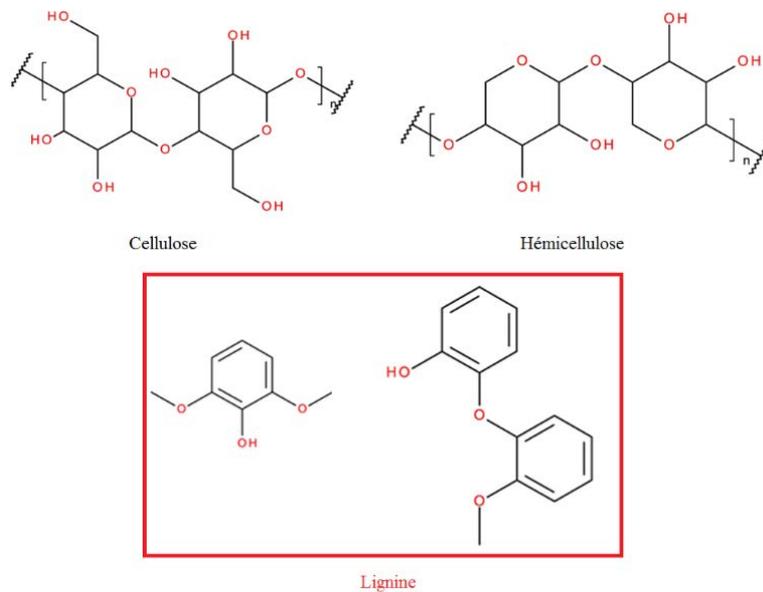


Figure 24 : Espèces choisies pour représenter la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (adapté de [86]).

Le groupe du professeur Broadbelt, du département de génie chimique et biologique de l'université Northwestern, a développé des modèles mécanistiques pour la pyrolyse rapide de la cellulose [87]–[89] et d'hémicellulose [90]. Les différents mécanismes de pyrolyse de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine seront décrits avec plus de détails dans la suite de cette première partie.

## II.2. Mécanismes de pyrolyse des constituants de la biomasse

La pyrolyse des constituants de la biomasse, à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature.

### II.2.a. Cellulose

La cellulose représente, vu sa structure bien définie, un constituant idéal pour une étude de pyrolyse de la biomasse [45]. Dans les différents travaux publiés dans la littérature, les auteurs proposent de nombreux schémas réactionnels. Broido et Weinstein [91] ont été les premiers à considérer deux voies réactionnelles compétitives (figure 25) pour décrire la pyrolyse de la cellulose [92].

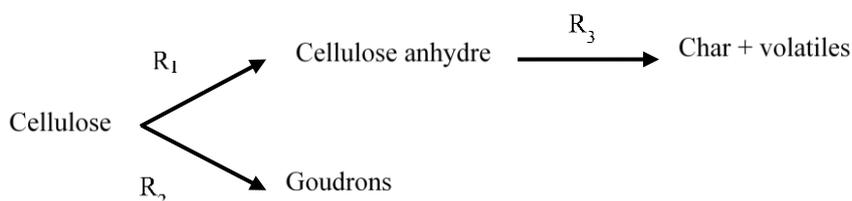


Figure 25 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Broido et Weinstein [91].

Le modèle cinétique de Broido-Shafizadeh (B-S) [93] est l'un des premiers schémas réactionnels les plus utilisés dans la littérature. Il a été développé en modifiant le schéma proposé par Broido et Weinstein en introduisant un nouveau composé intermédiaire : la cellulose active comme le montre la figure 26. Selon ce modèle, la cellulose se transforme en cellulose active qui se décompose par deux voies compétitives pour former les goudrons par la réaction  $R_2$  et les composés gazeux et le résidu solide par la réaction  $R_3$ .

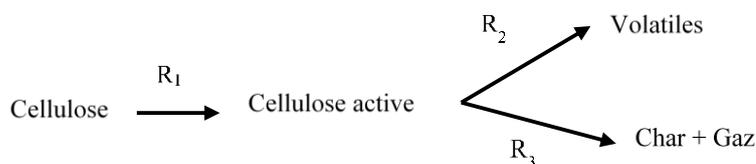


Figure 26 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Shafizadeh *et al.* [93].

Richter et Rein [92] ont résumé les modèles cinétiques développés dans la littérature qui se basent dans la plupart des cas sur le modèle de Broido et Weinstein soit en gardant ou en négligeant la présence d'un composé intermédiaire, comme le montre la figure 27. Le schéma cinétique de Broido-Nelson (B-N) [94] est conçu pour modéliser la dégradation de la cellulose dans des conditions isothermes. Selon ce modèle, la cellulose se décompose directement (sans

former un solide intermédiaire) en des composés liquides, gazeux et solides. Les deux premières étapes dans le schéma cinétique de Broido-Kiltzer (B-K) [95] et celui d'Agrawal [96], où la cellulose se transforme en solide intermédiaire et en goudrons, sont identiques. La dégradation de solide intermédiaire formé se fait respectivement, en une seule étape pour le mécanisme de B-K et en deux étapes dans le mécanisme d'Agrawal.

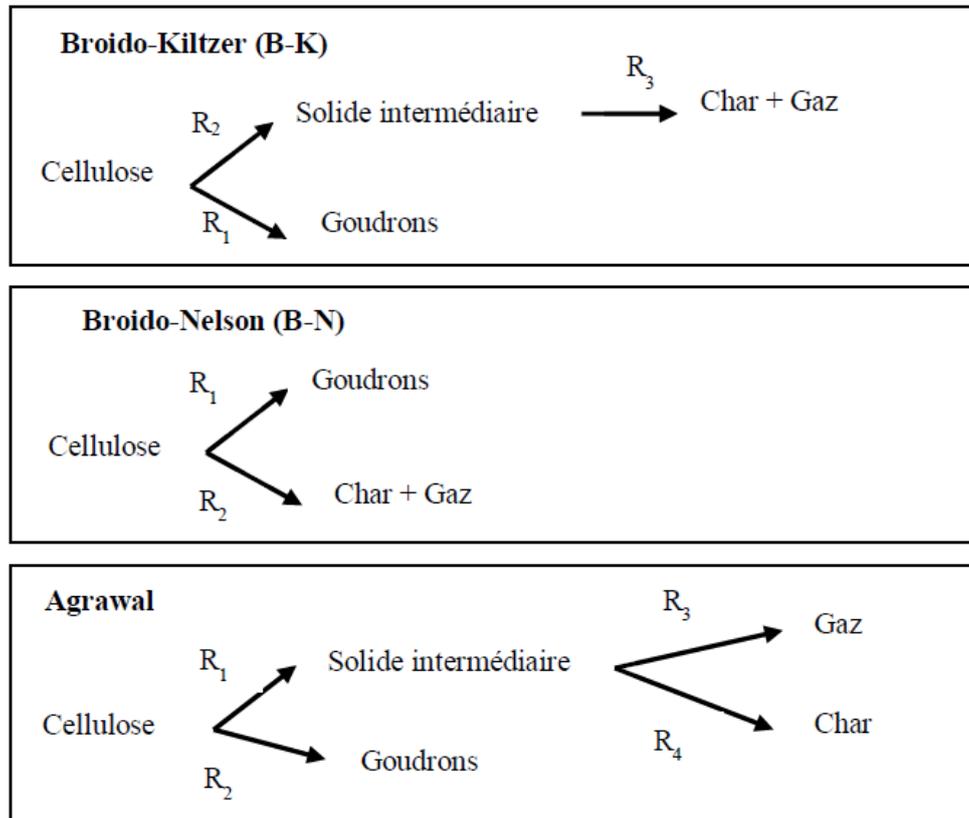


Figure 27 : Modèles cinétiques de pyrolyse de la cellulose décrits par Richter et Rein [92].

La figure 28 montre d'autres mécanismes cinétiques de pyrolyse de la cellulose listés par Wang *et al.* [40]. Selon le schéma cinétique A [97], la première étape de la décomposition de la cellulose se fait, par deux voies. La cellulose active, formée par la première voie, se décompose par trois réactions compétitives, pour former les produits gazeux, l'eau, le char et les goudrons primaires. Ces derniers se transforment en gaz ( $R_6$ ) et en goudrons secondaires ( $R_7$ ). Pour le modèle B [98], la cellulose se transforme en cellulose active qui se décompose par deux réactions pour donner les goudrons ( $R_2$ ) et les composés gazeux et le char ( $R_3$ ). Selon le schéma cinétique C [99], la cellulose se transforme directement par trois voies compétitives en gaz, goudrons et char.

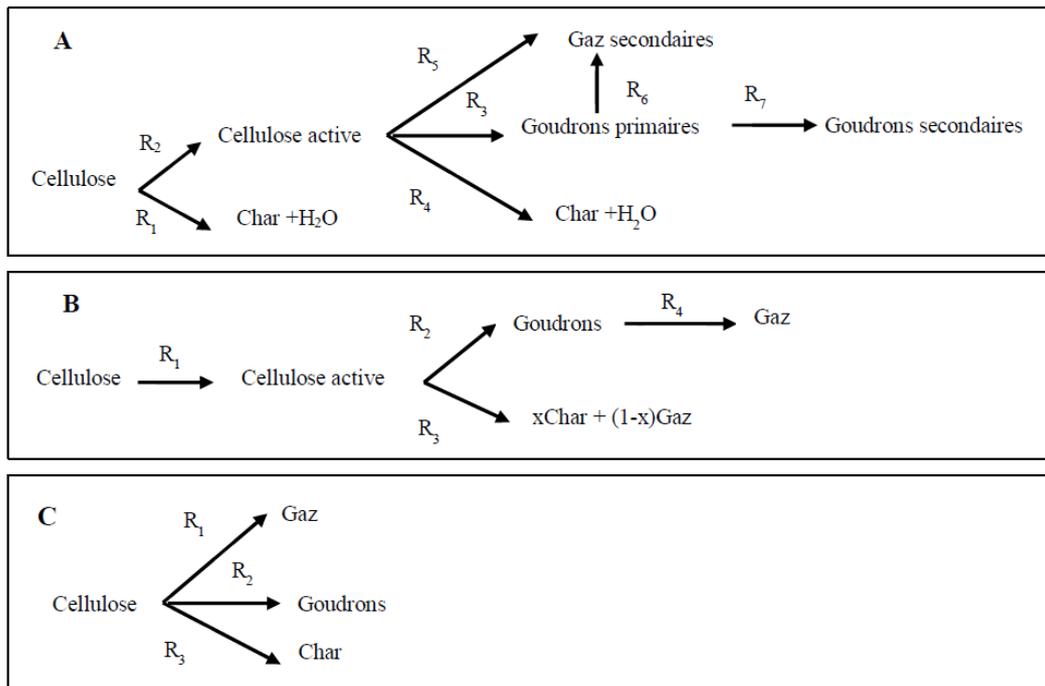


Figure 28 : Schémas de décomposition de la cellulose listés par Wang *et al.* [40].

Lin *et al.* [45] ont proposé dans leur étude un nouveau modèle de pyrolyse de la cellulose comme le montre la figure 29. La première étape de ce modèle comporte deux réactions. La première réaction est la décomposition de la cellulose en eau et en cellulose anhydre. L'autre réaction est la dépolymérisation de la cellulose en des petits fragments. Ces derniers se décomposent par deux voies.

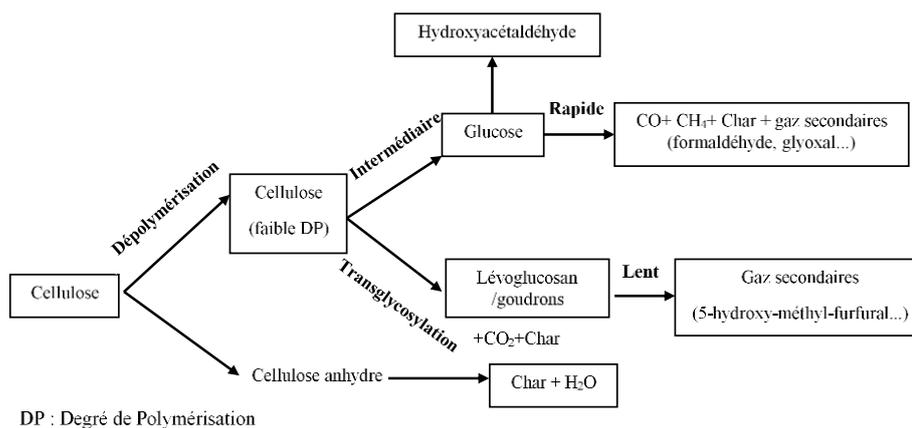


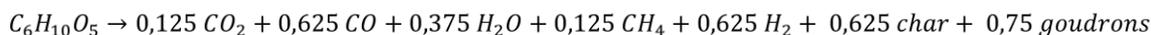
Figure 29 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Lin *et al.* [45].

La première voie conduit à la formation du glucose, choisi comme espèce intermédiaire, alors que les goudrons, dont le lévoglucosan est le produit majeur, sont formés par la deuxième voie.

Le glucose se transforme principalement en CO, CH<sub>4</sub> et gaz secondaires tels que le formaldéhyde et le glyoxal alors que le lévoglucosan se décompose en produits secondaires tel que le 5-hydroxyméthyl-furfural (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)

Mätzing *et al.* [100] ont représenté la pyrolyse de la cellulose par deux réactions comme le montre la figure 30. Le lévoglucosan (LVG : 1,2-anhydro-R-D-glucopyranose, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) a été choisi comme composé modèle des goudrons. Sa décomposition engendre la formation de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>.

Cellulose :



Goudrons :

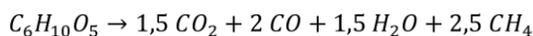


Figure 30 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Mätzing *et al.* [100].

Le schéma réactionnel le plus complexe développé dans la littérature pour modéliser la pyrolyse de la cellulose (tableau 6) est celui de Ranzi *et al.* [79]. Il a été testé dans des conditions isothermes et non isothermes [81]. Ce mécanisme comporte quatre réactions. La première étape est la formation de la cellulose active (CELLA).

Cette dernière se décompose par deux voies compétitives: une réaction de dépolymérisation en bout de chaîne menant à former le LVG et des réactions de  $\beta$ -scission à l'intérieur de la chaîne du polymère. Des réactions radicalaires et moléculaires successives sont responsables de la formation d'autres produits typiques de la pyrolyse de la cellulose tels que l'hydroxy-acétaldéhyde (HAA: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), le glyoxal (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le 5-hydroxyméthyl-furfural (5-HMFU : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), le méthanol CH<sub>3</sub>OH et le formaldéhyde CH<sub>2</sub>O.

A la différence du modèle de Ranzi, Vinu et Broadbelt [88] ont proposé en 2012 un modèle cinétique mécanistique de pyrolyse de la cellulose, qui a été amélioré en 2014 par Zhou *et al.* [89]. Comme le montre la figure 31, ce modèle est construit sur la base d'un mécanisme concerté permettant de spécifier les différentes voies pour la décomposition de la cellulose, la décomposition des composés intermédiaires et la formation de produits à faible masse moléculaire (HAA, méthyl glyoxal, 5-HMFU, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO....). Ce type de modèles fournit

une meilleure compréhension de la nature des réactions concurrentes de la pyrolyse rapide de la cellulose ainsi que des différentes espèces produites.

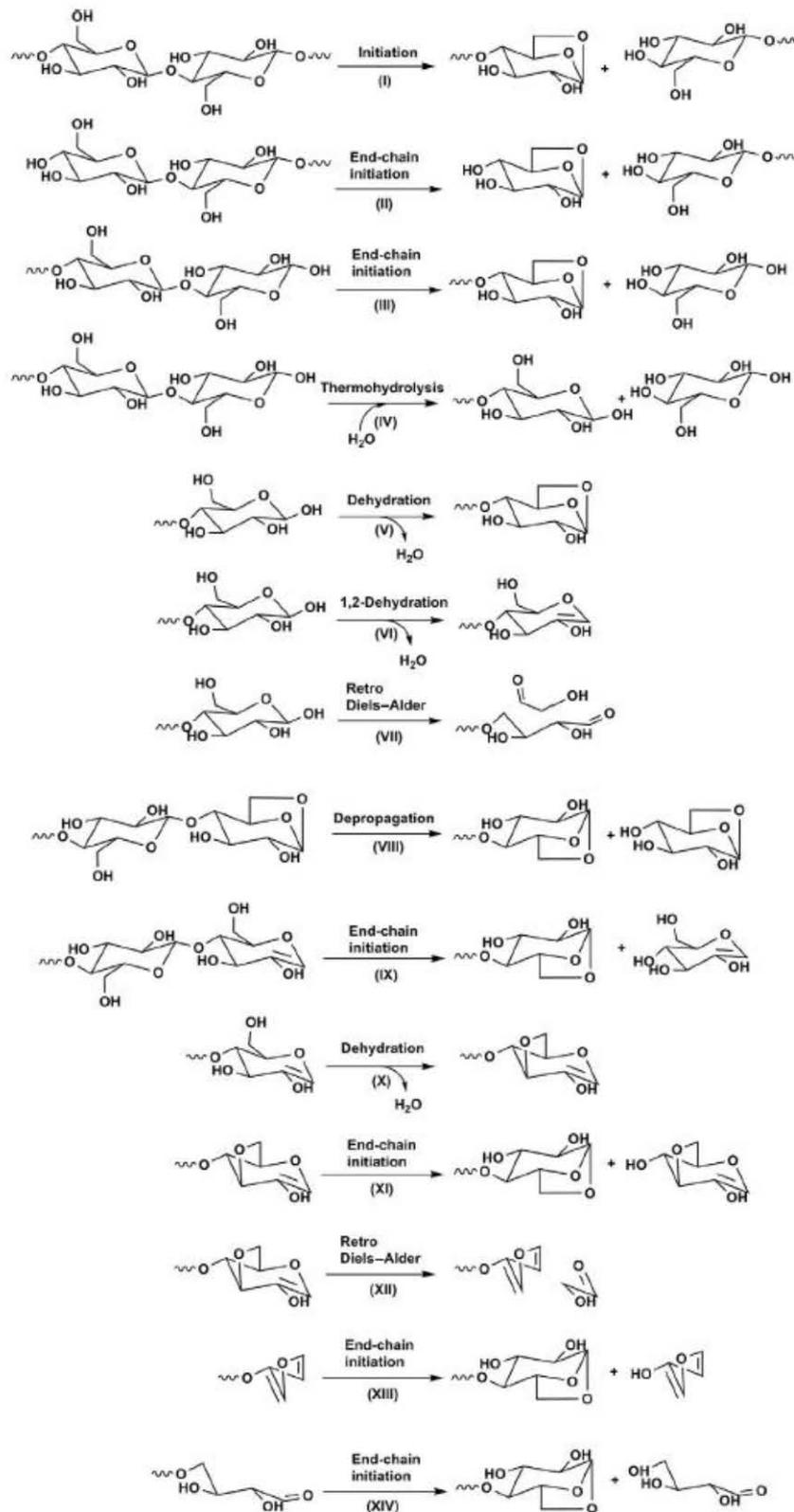


Figure 31 : Mécanisme de pyrolyse de la cellulose proposé par Zhou *et al.* [101].

Le LVG est toujours le produit majeur de la pyrolyse de la cellulose [102]–[106]. Son rendement massique peut atteindre 59% [107]. C'est pour cela que le LVG a été considéré comme un composé modèle des goudrons [108]. Sa formation prédomine principalement aux basses températures. La production de LVG diminue si la température dépasse 530 °C [109]. Parmi les produits majeurs de la pyrolyse de cellulose, on trouve également le HAA et le 5-HMFU qui constituent respectivement 6.7% et 2.8% en masse des produits dans l'étude de Mayes *et al.* [110].

Selon le modèle mécanistique de pyrolyse de la cellulose développé par Horton *et al.* [86], la dépolymérisation de ce polysaccharide se fait par deux voies réactionnelles, l'hydrolyse et la thermolyse, qui aboutissent à la conversion de la cellulose en glucose et en LVG (figure 32).

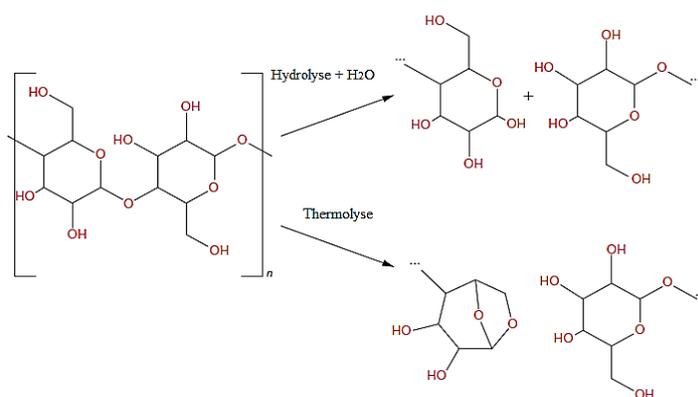


Figure 32 : Voies de dépolymérisation de la cellulose (adapté de [86]).

### **II.2.b. Hémicellulose**

L'hémicellulose a une structure plus complexe que la cellulose [111]. Elle est aussi le polymère le moins stable thermiquement de tous les polymères du bois [112]. C'est pour cela qu'il y a peu d'études qui ont été menées sur sa pyrolyse [113]. Les xylanes sont les monomères les plus réactifs et les plus sensibles aux réactions de dégradation et de déshydratation entre 200 et 260°C [114]. Ils ont été utilisés comme composés modèles d'hémicellulose [115]–[121].

La décomposition de l'hémicellulose commence à une température inférieure à celle à laquelle la cellulose se dégrade [122]. D'après les analyses thermogravimétriques, la décomposition thermique des xylanes se produit principalement à des températures comprises entre 200 et 350 °C [123]. La pyrolyse des xylanes forme généralement de 20 à 30% de résidu solide et de 10 à 20% de composés gazeux. La quantité de résidu solide produite par la pyrolyse d'hémicellulose est plus importante que celle produite par la dégradation de la cellulose [124]. Les gaz produits

sont constitués de CO et de CO<sub>2</sub>, qui sont les composés majeurs, ainsi que de H<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [125].

La plupart des modèles cinétiques existants dans la littérature pour décrire la pyrolyse d'hémicellulose sont des modèles globaux comportant une ou plusieurs réactions. La figure 33 montre que la formation de composés volatils et de char au cours de la pyrolyse d'hémicellulose peut être décrite par deux réactions en parallèles.

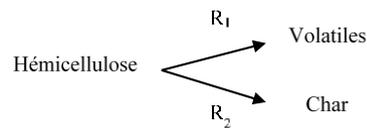


Figure 33 : Schéma de décomposition d'hémicellulose proposé en une seule étape [125].

Le mécanisme de Broido-Shafizadeh peut être utilisé pour modéliser la pyrolyse d'hémicellulose comme le montre la figure 22. La première étape consiste à transformer l'hémicellulose en hémicellulose active qui sera décomposée en goudrons, gaz et char. Ce mécanisme prend en compte le craquage secondaire des goudrons.

Un schéma en deux étapes a été proposé par Di Blasi [126] en supposant que l'hémicellulose est un polymère du xylane comme le montre la figure 34. La formation compétitive de matières volatiles et un solide intermédiaire constitue la première étape. Il s'agit d'une réaction rapide (< 573 K). La deuxième étape est une réaction plus lente se réalisant à des températures supérieures à 573 K. Elle aboutit à la formation du charbon et du gaz à partir du solide intermédiaire.

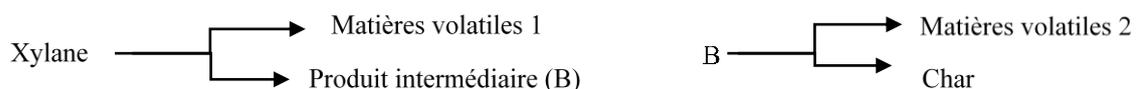


Figure 34 : Schéma de décomposition de l'xylane proposé par Di Blasi [126].

Branca *et al.* [127] ont développé le premier modèle cinétique global de pyrolyse du glucomannane choisi comme composé modèle d'hémicellulose, comme le montre la figure 35.

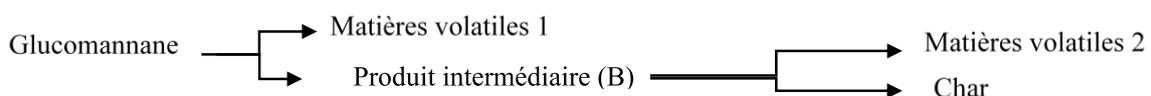
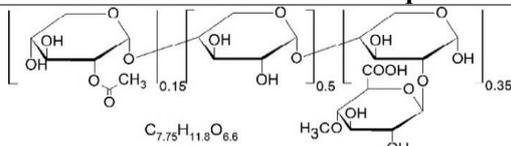
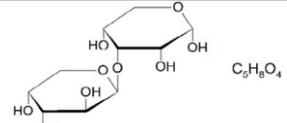
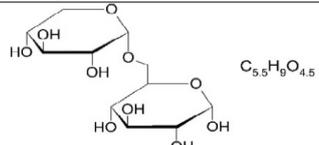
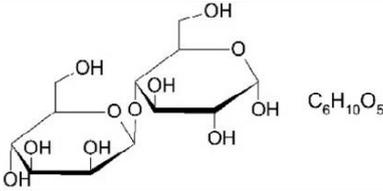
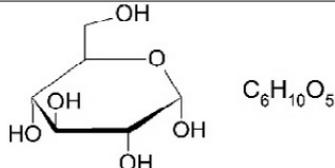


Figure 35 : Schéma de décomposition du glucomannane proposé par Branca *et al.* [127].

Les mécanismes cinétiques basés sur des réactions globales ne permettent pas de prédire la composition des goudrons et des gaz formés. D'où vient la nécessité de développer des mécanismes détaillés. Dans ce contexte, le modèle cinétique développé par l'équipe de Ranzi [79], [82], représenté par le tableau 6, fait appel à deux espèces intermédiaires HCE1 et HCE2. Ces derniers sont impliqués dans des réactions de décomposition successives. Le monomère du xylane, obtenu par la dégradation du HCE1 seulement, est le composé majeur du goudron. Pour mieux décrire la formation des composés volatils et la libération des gaz, une nouvelle notion est utilisée : les pseudo-espèces métaplastiques. Ces composés sont piégés dans la phase condensée et / ou dans la matrice solide, et sont susceptibles de libérer les produits gazeux. L'espèce HCE est considérée comme un polymère du xylane.

En se basant sur le modèle de Ranzi [83], Dussan *et al.* [48] ont développé un nouveau mécanisme cinétique semi-détaillé de pyrolyse d'hémicellulose en tenant compte de la présence de différents polymères. Cinq composés modèles ont été choisis pour représenter l'hémicellulose comme le montre le tableau 7. Le modèle développé est constitué de 32 réactions et 40 espèces.

Tableau 7 : Composés modèles d'hémicellulose utilisés dans le mécanisme de Dussan *et al.* [48].

Noms utilisés	Composés modèles	Structures et formules chimiques
<b>GAX</b>	Xylane (groupes acétyle et acide 4-méthyl-D-glucuronique)	 $C_{7.75}H_{11.8}O_{6.6}$
<b>XAR</b>	Arabinoxylane	 $C_9H_8O_4$
<b>GXY</b>	Xyloglucane	 $C_{5.5}H_8O_{4.5}$
<b>MGL</b>	Glucomannane / Galactomannane	 $C_6H_{10}O_5$
<b>GLN</b>	$\beta$ -glucane	 $C_6H_{10}O_5$

Horton *et al.* [86] ont développé un modèle mécanistique de pyrolyse d'hémicellulose. L'étape de dépolymérisation se fait par deux voies réactionnelles, l'hydrolyse et la thermolyse, permettant de convertir le polymère d'unité xylane en xylose et en anhydroxylopyranose (figure 36). Ces derniers vont subir des réactions de craquage thermique pour former des hydrocarbures légers.

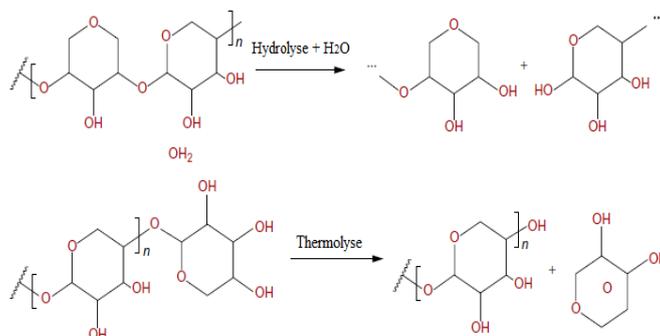


Figure 36 : Voies de dépolymérisation de l'hémicellulose (adapté de [86]).

Récemment, Zhou *et al.* [90] ont développé un nouveau modèle mécanistique pour étudier la pyrolyse rapide d'hémicellulose extraite de tiges de maïs, formée majoritairement de monomères d'arabinoxylane, comme le montre la figure 37.

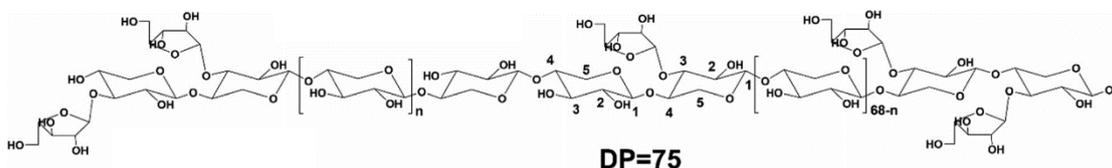


Figure 37 : Structure de l'hémicellulose extraite de tiges de maïs [90].

DP : Degré de Polymérisation.

Ce modèle est formé de 504 réactions et contient 114 espèces. La pyrolyse de l'hémicellulose donne des sucres anhydres, des composés furaniques, des produits gazeux comme le CO<sub>2</sub> et le CO, de l'eau, du char et des espèces de faible masse moléculaire comme le furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), le glycéraldéhyde (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), le méthylglyoxal (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), le HAA, l'acétol (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)... La figure 38 décrit les réactions de pyrolyse de l'arabinoxylane et de ses dérivés. Les réactions d'amorçage de l'arabinoxylane peuvent se produire à l'une ou l'autre extrémité de la chaîne de l'hémicellulose, donnant une chaîne plus courte et une espèce intermédiaire dimérique (réactions I et II). Le mécanisme comprend la formation de 1,2-anhydroxylopyranose à partir de la décomposition de la chaîne du polymère (réactions V et VI). La formation de xylose par

thermo-hydrolyse (réaction VII) a été aussi considérée. Cette espèce peut subir diverses réactions pour former d'autres produits.

L'utilisation des modèles mécanistiques permet d'avoir des informations détaillées à l'échelle moléculaire qui sont difficiles à obtenir expérimentalement.

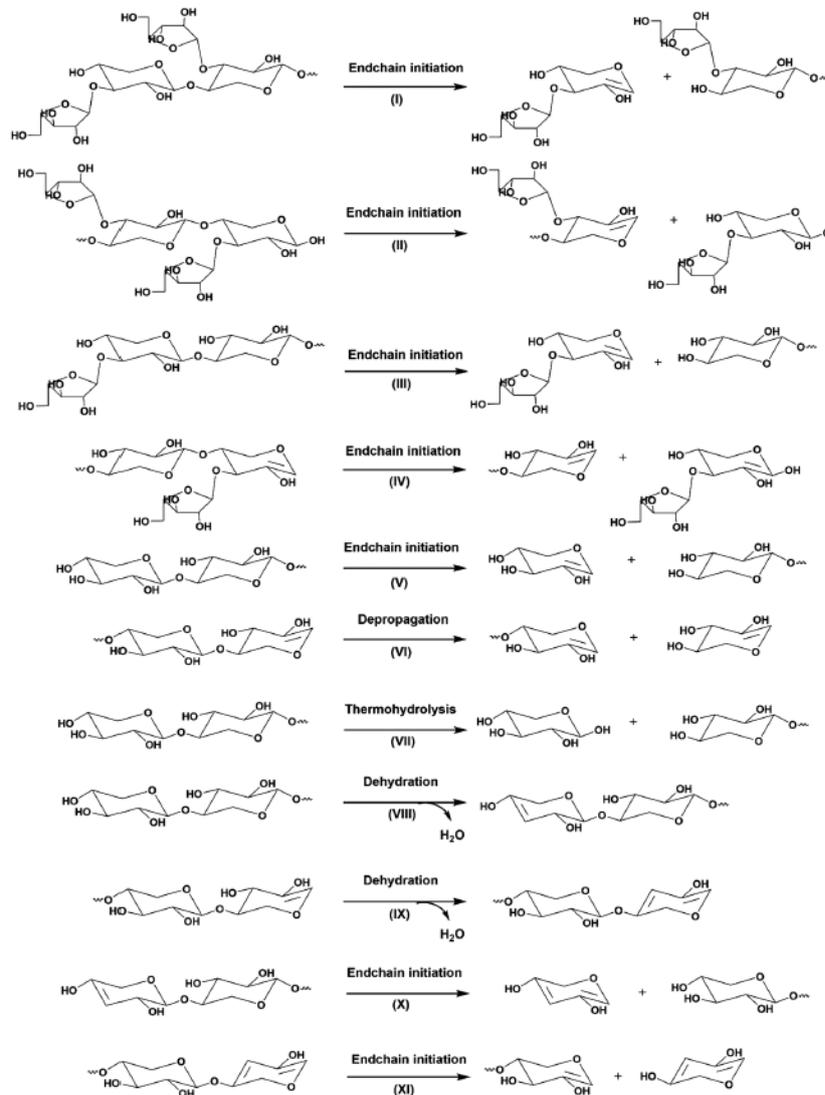


Figure 38 : Mécanisme de pyrolyse d'hémicellulose proposé par Zhou *et al.*

[90].

### II.2.c.Lignine

La lignine est le composé le plus complexe du bois avec ses différentes liaisons chimiques et structures, comme le montre la figure 39. La lignine est le premier composé du bois qui se décompose à des températures vers 110-200 °C. A ces températures, il s'agit de réactions de condensation. La dégradation réelle ne commence qu'entre 300-550 °C [128].

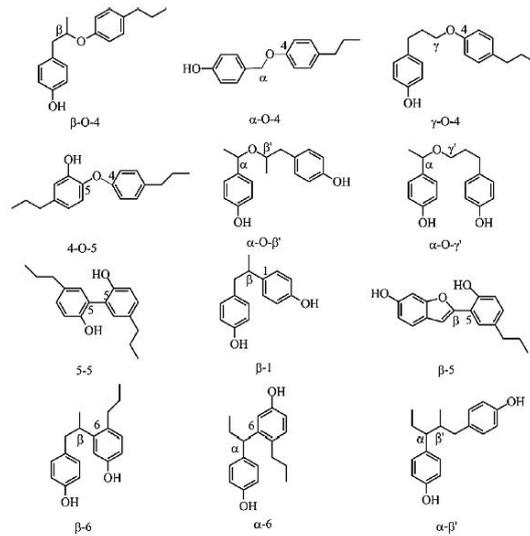


Figure 39 : Diverses liaisons chimiques dans la structure de la lignine [40].

Trouver la relation entre les mécanismes de dévolatilisation de la lignine au cours de la dégradation de la biomasse et sa structure représente un vrai challenge, vu la présence de plusieurs fonctions chimiques et la difficulté d'isoler la lignine sans altérer sa structure [129]. C'est pour cela que, son mécanisme de dégradation est généralement représenté par une ou plusieurs réactions globales comme le montrent les figures 40 et 41 :



Figure 40 : Décomposition de la lignine par une seule réaction.

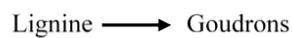
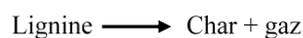


Figure 41 : Mécanisme de décomposition de la lignine développé par Antal *et al.* [26].

Selon le modèle représenté sur la figure 40, le char et les gaz sont formés, à basses températures (inférieures à 500 °C) alors que les goudrons sont formés à hautes températures. Ces espèces vont subir d'autres réactions de craquage. Pour des vitesses de chauffage très élevées, la lignine se décompose pour donner des gaz et des vapeurs réactives [26].

Comme pour la cellulose et l'hémicellulose, le mécanisme de Broido-Shafizadeh peut être utilisé pour modéliser la pyrolyse de la lignine comme le montre la figure 22.

La figure 42 montre le mécanisme cinétique de la pyrolyse de la lignine développé par Xu *et al.* [130]. Ce mécanisme est constitué par trois réactions parallèles pour former trois types de produits : résidu solide, gaz et goudrons. Le goudron produit est constitué principalement des composés phénoliques. Pour cette raison, il a été représenté par trois groupes de produits phénoliques, à savoir le phénol, le gaïacol et le syringol.

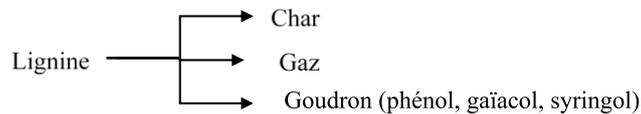


Figure 42 : Schéma de décomposition de la lignine proposé par Xu *et al.* [130].

Ranzi *et al.* [79] ont développé un modèle de pyrolyse semi-détaillé de la lignine. Les pseudo-composés LIGC, LIGH et LIGO se décomposent, en libérant des gaz et en formant des intermédiaires qui seront impliqués dans des réactions de substitution, d'addition et de réticulation. Le schéma cinétique complet de la décomposition de la biomasse est donné par le tableau 6.

Un modèle semi-détaillé de la pyrolyse de la lignine a été développé par Hough *et al.* [131] en utilisant les trois pseudo-composés : LIGC, LIGO et LIGH développés par Ranzi *et al.* [79]. Ce modèle a été utilisé par Furutani *et al.* [51] pour prédire la composition des produits primaires au cours de la pyrolyse de différents types de lignine dans un réacteur tubulaire à des températures entre 500 et 950 °C.

Récemment, Dussan *et al.* [132] ont représenté, dans leur mécanisme cinétique, la structure de la lignine par quatre pseudo-composés représentés sur la figure 43. Ces espèces ont été choisies en tenant compte de deux critères : La composition élémentaire de la lignine et les fractions molaires d'hydroxyphényle (unité H), de guaiacyle (unité G) et de syringyle (unité S). Une méthode a été développée pour déterminer la composition en ces pseudo-composés à partir de la composition élémentaire de la lignine étudiée.

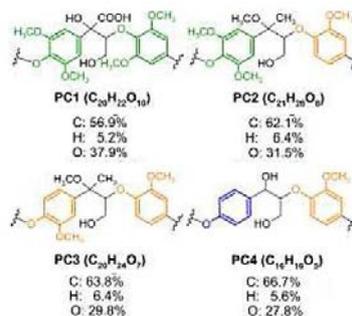


Figure 43 : Pseudo-composés utilisés pour représenter la structure chimique de la lignine dans le modèle cinétique de pyrolyse développé par Dussan *et al.* [132].

Le tableau 8 montre le mécanisme semi-détaillé proposé par Dussan *et al.* [132] pour la pyrolyse des pseudo-composés représentant la lignine. Pour le sous-mécanisme du premier pseudo-composé PC1, un intermédiaire actif (PC1 active) est formé par la réaction 1. Sa dégradation par les deux réactions 3 et 4 permet de former des produits aromatiques primaires ou secondaires.

Tableau 8 : Réactions impliquées dans le mécanisme de pyrolyse des pseudo-composés de la lignine, développé par Dussan *et al.* [132].

Réactions	Réactifs	Produits
<b>Pseudo-composé 1</b>		
1	PC1→	1 PC1 active
2	PC1→	0.4 CH <sub>2</sub> O + 0.85 CO + 0.5 CO <sub>2</sub> + 1.46 H <sub>2</sub> O + 0.2 CH <sub>4</sub> + 0.76 G(CH <sub>4</sub> ) + 0.59 G(CO <sub>2</sub> ) + 3.8 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.76 G(CH <sub>3</sub> OH) + 0.95 G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) + 0.55 G(CO) + 9.69 CHAR
3	PC1 active →	1.3 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> + 0.42 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.05 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O + 0.05 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> + 1.02 H <sub>2</sub> O + 1.08 CO + 0.83 CO <sub>2</sub>
4	PC1 active →	0.62 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 0.2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O + 0.1 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> + 0.475 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.05 HMWL - HW + 0.025 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O + 0.18 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 0.1 HCOOH + 1.2 CH <sub>3</sub> OH + 1.5 H <sub>2</sub> O + 1.26 CO + 0.7 CO <sub>2</sub> + 0.275 G(CH <sub>4</sub> ) + 0.455 G(CO <sub>2</sub> ) + 0.18 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.695 G(CO) + 4.055 CHAR
<b>Pseudo-composé 2</b>		
1	PC2→	1 PC2 active + 0.2 H <sub>2</sub> O + 0.2 CH <sub>2</sub> O + 0.3 CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + 0.1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 0.6 G(H <sub>2</sub> ) + 0.1 CO + 0.15 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.3 CH <sub>4</sub>
2	PC2→	0.35 CH <sub>2</sub> O + 0.7 CO + 0.4 CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O + 0.3 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.5 CH <sub>4</sub> + 1.7 G(CH <sub>4</sub> ) + 0.55 G(H <sub>2</sub> ) + 0.5 G(CO <sub>2</sub> ) + 1.8 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.65 G(CH <sub>3</sub> OH) + 1 G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) + 0.7 G(CO) + 11.1 CHAR
3	PC2 active →	0.324 C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> + 0.37 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + 0.787 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> + 0.139 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.046 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O + 0.464 H <sub>2</sub> O + 0.1375 CH <sub>4</sub> + 0.37 CO + 0.215 CO <sub>2</sub> + 0.17 G(CO <sub>2</sub> ) + 0.302 G(CO) + 2.108 CHAR
4	PC2 active →	0.38 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 0.255 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> + 0.45 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O + 0.031 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + 0.2 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.088 HMWL - HW + 0.1557 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O + 0.104 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 0.052 HCOOH + 0.747 CH <sub>3</sub> OH + 0.08 CO + 0.068 CO <sub>2</sub> + 0.02 CH <sub>4</sub> + 1.19 H <sub>2</sub> O + 0.1 G(H <sub>2</sub> ) + 0.65 G(CO <sub>2</sub> ) + 0.1 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.05 G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) + 0.793 G(CO) + 4.229 CHAR
<b>Pseudo-composé 3</b>		
1	PC3→	1 PC3 active + 0.2 H <sub>2</sub> O + 0.2 CH <sub>2</sub> O + 0.3 CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + 0.1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 0.6 G(H <sub>2</sub> ) + 0.1 CO + 0.15 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.3 CH <sub>4</sub>
2	PC3→	0.2 CH <sub>2</sub> O + 0.6 CO + 0.45 CO <sub>2</sub> + 2.5 H <sub>2</sub> O + 0.35 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.6 CH <sub>4</sub> + 1.75 G(CH <sub>4</sub> ) + 0.3 G(H <sub>2</sub> ) + 0.2 G(CO <sub>2</sub> ) + 1.2 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.4 G(CH <sub>3</sub> OH) + 0.8 G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) + 0.8 G(CO) + 11.5 CHAR
3	PC3 active →	0.65 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + 0.25 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> + 1 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.25 H <sub>2</sub> O + 0.45 CO <sub>2</sub> + 0.15 CO + 2.7 CHAR
4	PC3 active →	0.2 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> + 0.35 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 0.805 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O + 0.05 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + 0.12 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.032 HMWL - HW + 0.093 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O + 0.3 CH <sub>4</sub> + 0.02 HCOOH + 0.93 H <sub>2</sub> O + 0.36 CH <sub>3</sub> OH + 0.082 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 0.167 CO + 0.135 CO <sub>2</sub> + 0.1265 G(H <sub>2</sub> ) + 0.455 G(CO <sub>2</sub> ) + 0.239 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.05 G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) + 0.751 G(CO) + 3.747 CHAR
<b>Pseudo-composé 4</b>		
1	PC4→	1 PC4 active
2	PC4→	0.05 CH <sub>2</sub> O + 3 H <sub>2</sub> O + 0.45 CO + 0.3 CO <sub>2</sub> + 0.35 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0.6 CH <sub>4</sub> + 0.5 G(CH <sub>4</sub> ) + 0.85 G(H <sub>2</sub> ) + 0.5 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.1 G(CH <sub>3</sub> OH) + 0.25 G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) + 0.3 G(CO) + 12 CHAR
3	PC4 active →	0.393 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> + 0.142 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 0.044 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O + 0.147 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> + 0.491 C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> + 0.240 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.083 CH <sub>4</sub> + 0.6215 H <sub>2</sub> O + 0.08 CO <sub>2</sub> + 0.11 CO + 0.2 G(CO <sub>2</sub> ) + 0.34 G(CO) + 2.716 CHAR
4	PC4 active →	0.12 C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> + 0.3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + 1.028 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O + 0.05 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> + 0.009 HMWL + 0.045 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O + 0.099 CH <sub>4</sub> + 0.5945 H <sub>2</sub> O + 0.184 CO <sub>2</sub> + 0.132 CO + 0.135 CH <sub>3</sub> OH + 0.045 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 0.06 G(CH <sub>4</sub> ) + 0.2 G(H <sub>2</sub> ) + 0.426 G(CO <sub>2</sub> ) + 0.38 G(CO <sub>2</sub> H) + 0.06 G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) + 0.7 G(CO) + 2.898 CHAR

### III. Mécanismes de pyrolyse et de combustion en phase gazeuse

La conversion biochimique de la biomasse ou de l'un de ses constituants implique un grand nombre de réactions élémentaires qui engendrent plusieurs composés volatiles. Ces composés peuvent subir des décompositions successives ou des réactions de combustion en phase gazeuse, comme le montre la figure 44.

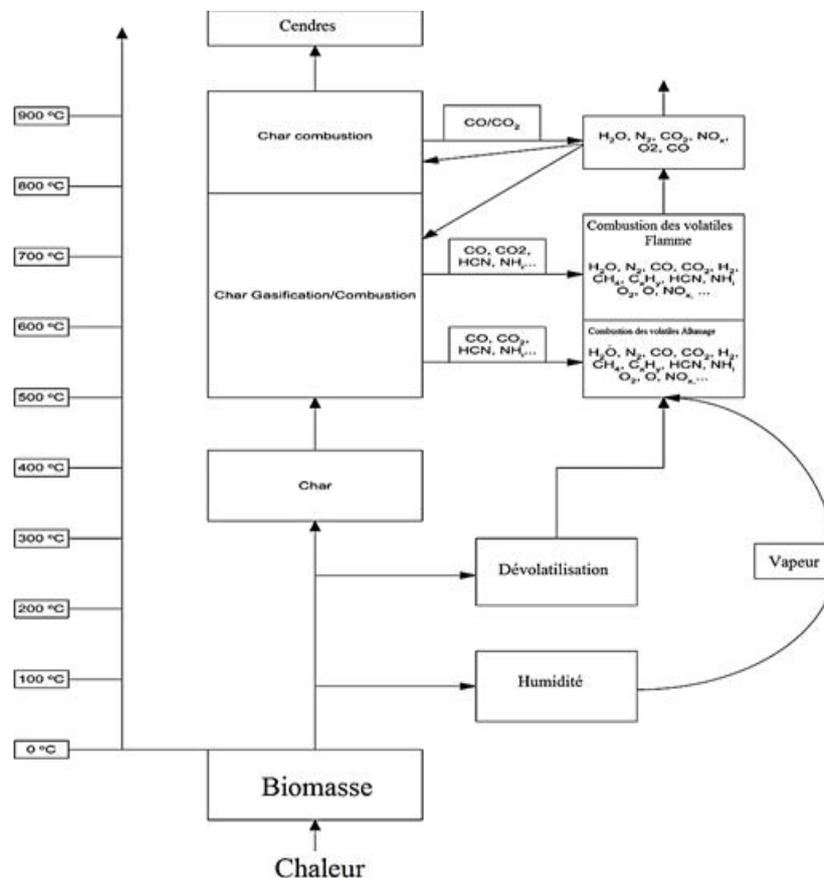


Figure 44 : Description schématique du processus de combustion d'un copeau de bois [133].

Ces réactions jouent un rôle significatif dans la compréhension du mécanisme cinétique global de pyrolyse et de combustion. L'étude des réactions secondaires est l'objet de plusieurs travaux dans la littérature qui peuvent être classés en études expérimentales [120], [134]–[136], numériques [82], [130] ou expérimentales/numériques [51], [57], [109], [137]–[139].

Pour tenir compte de la présence des réactions secondaires, il faut élargir le schéma cinétique de la pyrolyse primaire en introduisant les réactions primaires de propagation des nouvelles espèces libérées par la dégradation de la biomasse. Il s'agit généralement de réactions d'initiation, d'arrachement d'atomes d'hydrogène et de réactions de décomposition successives des composés volatils qui donnent naissance à des produits intermédiaires.

### III.1. Composés volatils issus de la pyrolyse d'holocellulose

La pyrolyse de la cellulose consiste en deux étapes : primaire et secondaire, comme le montre la figure 45. Au cours de la première étape la cellulose se décompose par une série de réactions de dépolymérisation et de déshydratation qui produisent un liquide intermédiaire puis des produits volatils [140].

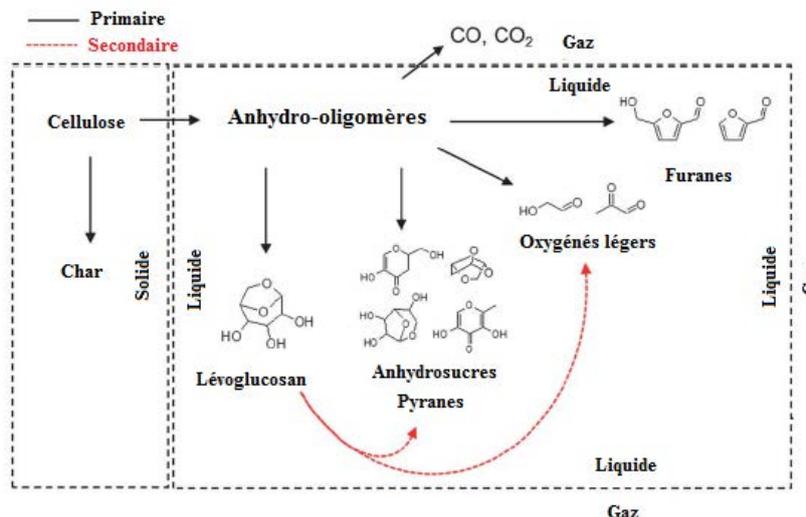


Figure 45 : Pyrolyse primaire et secondaire de la cellulose [140].

Les composés majeurs de la phase liquide résultant de pyrolyse des holocelluloses sont représentés par la figure 46.

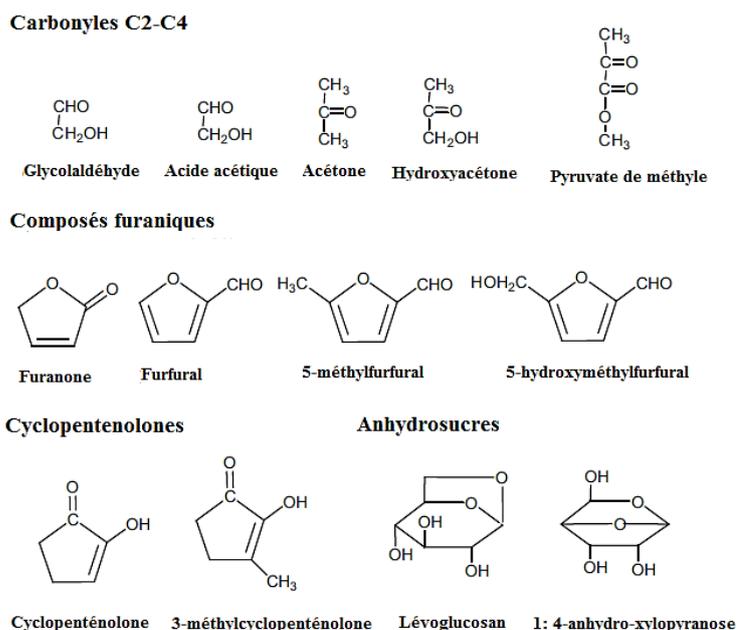


Figure 46 : Composés oxygénés majeurs de la phase liquide obtenue par pyrolyse des holocelluloses [105].

Les voies de formation des composés oxygénés au cours de la pyrolyse d'hémicellulose sont difficiles à étudier, vu la présence de plusieurs monomères.

La décomposition de certains composés modèles choisis pour représenter les goudrons primaires issus de la pyrolyse d'holocellulose est décrite dans la suite de ce paragraphe.

### III.1.a. LVG

Le LVG est le produit majeur de la pyrolyse de la cellulose. Il peut subir plusieurs réactions de décomposition qui ont été étudiées soit expérimentalement [141]–[146] ou théoriquement [108], [147], [148].

Kawamoto *et al.* [149] ont prouvé, en étudiant expérimentalement, la pyrolyse de LVG, que les composés volatiles à faible masse moléculaire (furfural  $C_5H_4O_2$ , 5-méthylfurfural  $C_6H_6O_2$ ...) sont formés par la décomposition de cette espèce clé comme l'indique la figure 47. Les polysaccharides, produits par des réactions de polymérisation par ouverture de cycle, se décomposent pour former le char.

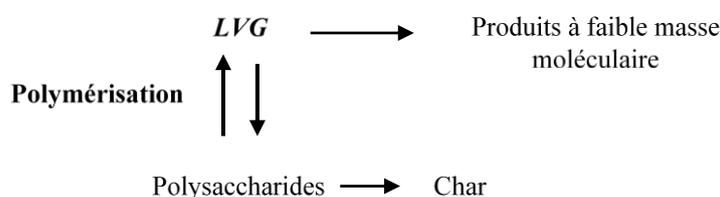


Figure 47 : Schéma de la décomposition de LVG proposé par Kawamoto *et al.* [149].

La figure 48 représente les différentes voies pyrolytiques de dégradation du LVG proposées par Hosoya *et al.* [150]. Le LVG liquide est soumis à deux processus compétitifs : la volatilisation et la polymérisation.

Le LVG gaz obtenu se décompose en gaz non condensable (principalement CO et CO<sub>2</sub>). La polymérisation de LVG liquide conduit à la formation de char via les intermédiaires polysaccharides. Au cours de ce processus, des produits condensables à faible masse moléculaire (furfural, 5-HMFU, glycolaldéhyde, hydroxyacétone, acide acétique, acide formique, etc.) sont formés et libérés en phase vapeur.

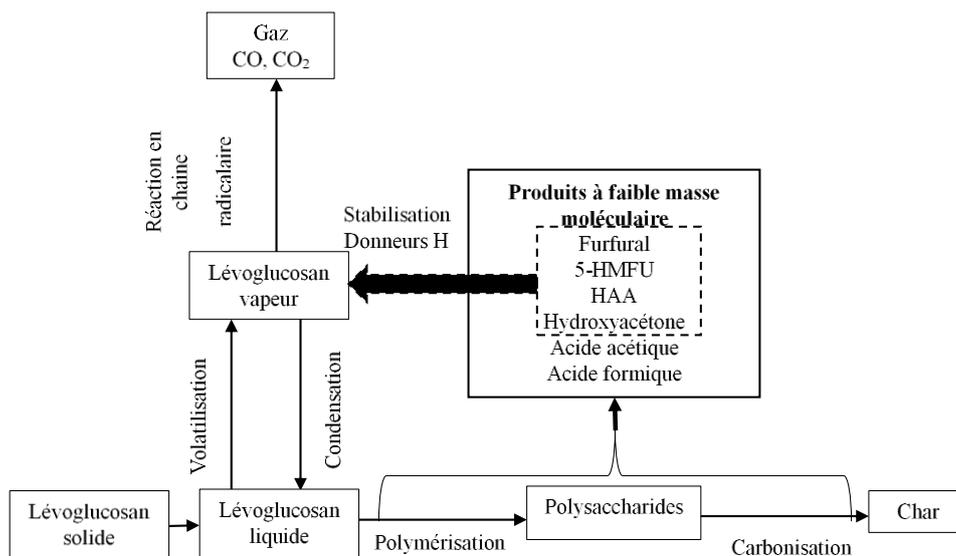


Figure 48 : Différentes voies pyrolytiques de dégradation du lévoglucosan proposées par Hosoya *et al.* [150].

D'après l'étude de Zhang *et al.* [147], la pyrolyse du LVG peut se faire soit par la rupture des liaisons C-O, soit par la rupture des liaisons C-C ou par déshydratation comme le montre la figure 49.

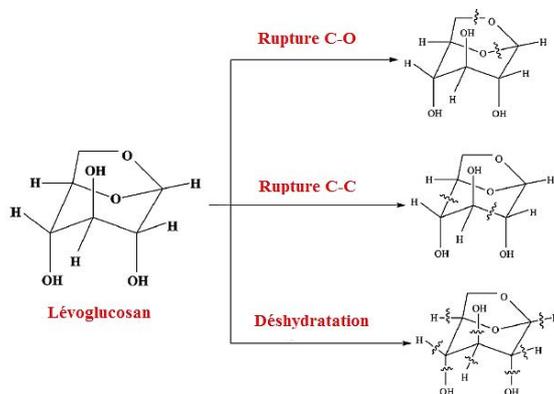


Figure 49 : Différentes voies pyrolytiques de dégradation du LVG proposées par Zhang *et al.* [147].

La figure 50 représente les neuf voies possibles de décomposition du LVG selon Zhang *et al.* [147] : Les deux voies 1 et 2 par rupture des liaisons C-O, la voie 3 par rupture des liaisons C-C et finalement les voies 4-9 par déshydratation.

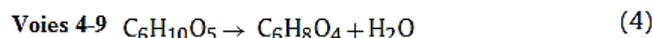
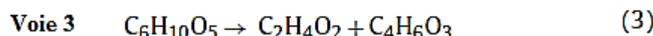
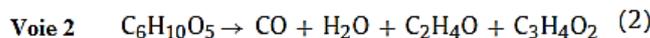
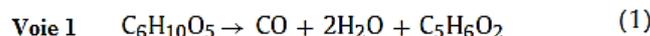


Figure 50 : Réactions de pyrolyse du LVG proposées par Zhang *et al.* [147].

Huang *et al.* [148] ont montré que la première étape de pyrolyse du LVG est la formation d'un solide intermédiaire non cyclique qui se décompose par quatre voies pour former des composés plus légers (figure 51).

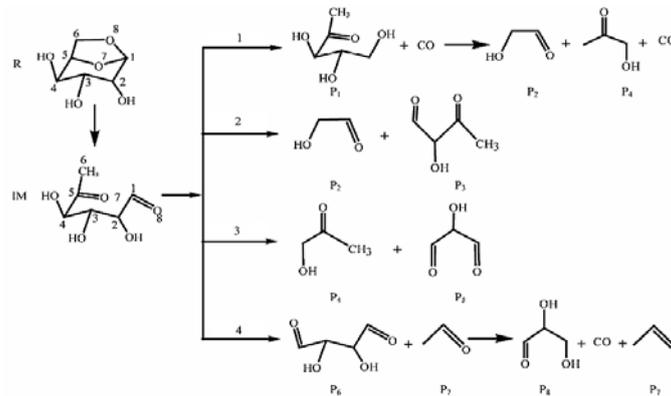


Figure 51 : Différentes voies pyrolytiques de dégradation du LVG proposées par Huang *et al.* [148].

Bai *et al.* [151] ont montré dans leur étude que le LVG liquide formé lors de la pyrolyse de la cellulose peut subir deux processus simultanés concurrents, à savoir, l'évaporation et la polymérisation. En effet, le LVG qui s'évapore s'échappe de la zone de pyrolyse à haute température tandis que le LVG qui se polymérise reste piégé dans la zone de pyrolyse et se décompose en produits volatils à faible masse moléculaire tels que le furfural, le furane et l'acide acétique. La figure 52 représente le schéma cinétique proposé par Bai *et al.* [151] pour la décomposition du LVG.

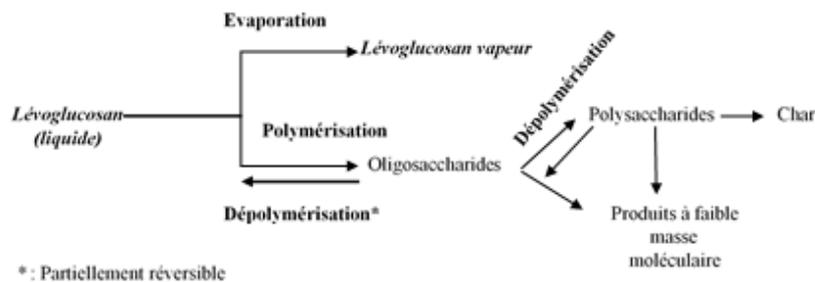


Figure 52 : Schéma de pyrolyse primaire et secondaire de la cellulose proposé par Bai *et al.* [151].

La figure 53 présente les différentes voies de décomposition du LVG proposées par Shen et Gu [109]. La voie (2) permet d'obtenir le HAA et l'acétol. L'ouverture de cycle du LVG suivie d'une réaction héli-acétal entre C-2 et C-5 peut produire des dérivés du furane, comme le 5-hydroxyméthyl-furfural à travers la voie (4).

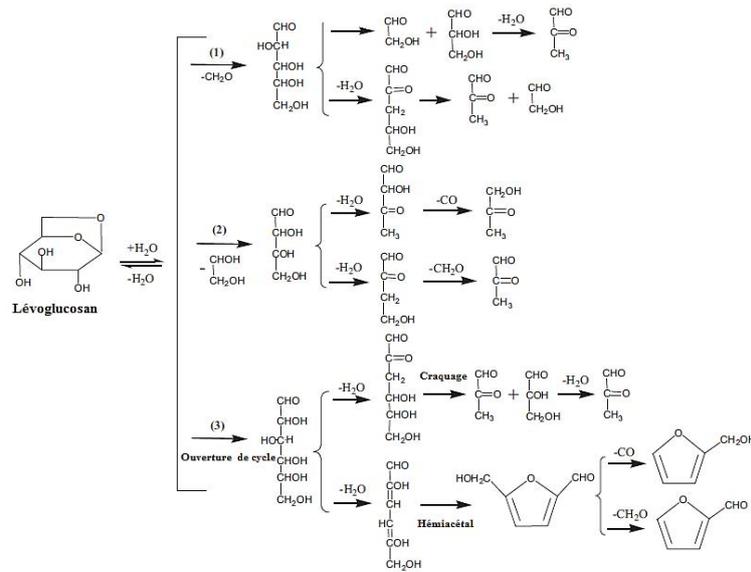


Figure 53 : Schéma de décomposition de LVG proposé par Shen *et al.* [105].

### III.1.b. HAA

Le HAA est aussi un des composés typiques les plus importants de la pyrolyse d'holocellulose. Il peut être produit directement par la décomposition de cellulose, d'hémicellulose ou du LVG [111]. Sa pyrolyse n'a pas été beaucoup étudiée par rapport à celle du LVG.

Shin *et al.* [141] ont étudié la pyrolyse du HAA, choisi comme composé modèle de la pyrolyse de la cellulose, dans un réacteur tubulaire, pour des températures entre 500 et 750°C, comme le montre la figure 54.

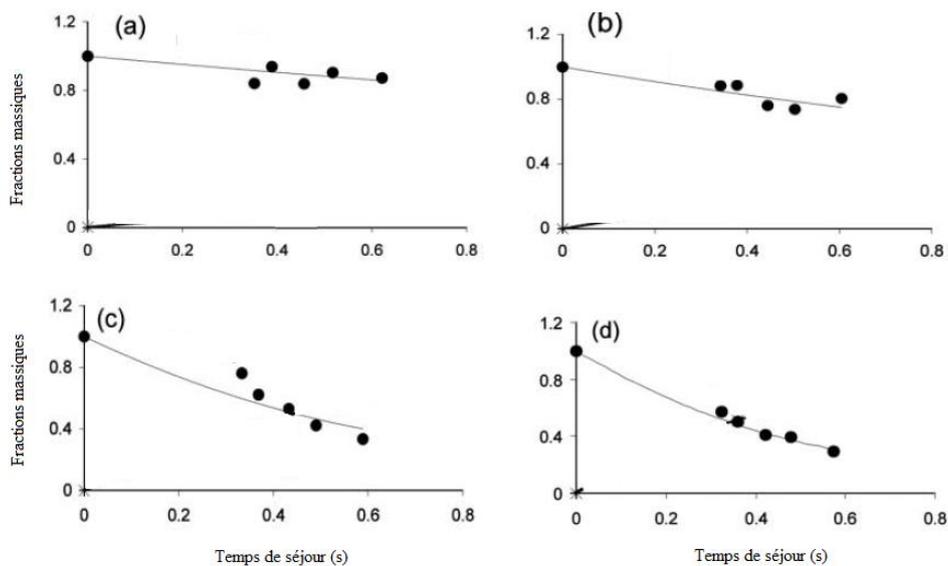


Figure 54 : Profil de la fraction massique du HAA en fonction du temps de séjour au cours de sa pyrolyse dans un réacteur tubulaire pour différentes températures : (a) 625°C, (b) 650 °C, (c) 675°C et (d) 700 °C [141].

### III.1.c. 5-HMFU

Le 5-hydroxyméthyl-furfural (5-HMFU) est aussi un produit primaire typique de la dégradation de la biomasse. Sa pyrolyse a été étudiée par Shin *et al.* [141] dans un réacteur tubulaire en quartz quasi isotherme, où la température varie de 500 à 750 °C, comme le montre la figure 55.

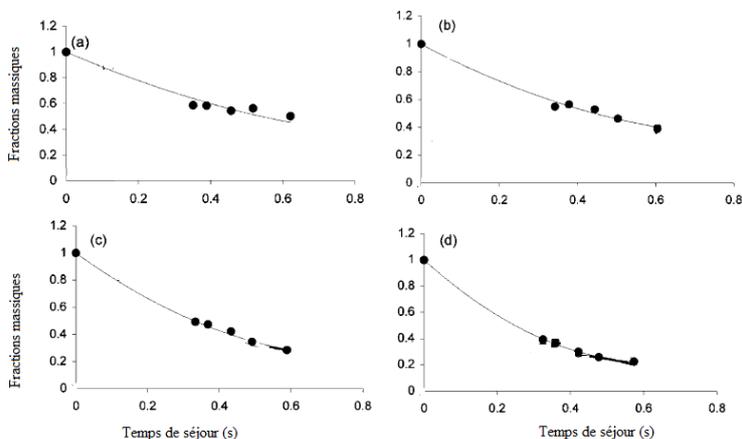


Figure 55 : Profil de la fraction massique du 5-HMFU en fonction du temps de séjour au cours de sa pyrolyse dans un réacteur tubulaire pour différentes températures : (a) 625°C, (b) 650 °C, (c) 675°C et (d) 700 °C [141].

Le mécanisme de dégradation du 5-HMFU englobe deux types de réactions : moléculaire et radicalaire. Selon ces deux voies, le 5-hydroxyméthyl-furfural forme le furfural ( $C_5H_4O_2$ ) [105] qui à son tour, via un arrachement d'atome d'hydrogène et la formation de CO, forme du furane.

### III.1.d. Furfural

Le furfural est un composé modèle du goudron de pyrolyse d'holocellulose étudié par Zhang *et al.* [152]. Sa décomposition sous atmosphère inerte et oxydante a été réalisée dans un réacteur tubulaire. La dégradation thermique de furfural commence à 500 °C et s'achève vers 800 °C, comme le montre la figure 56.

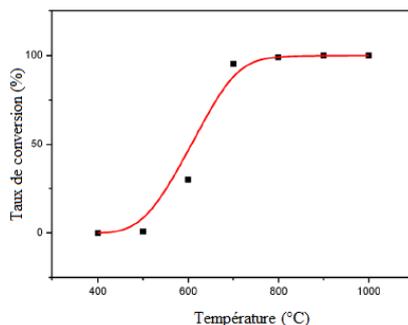


Figure 56 : Pyrolyse du furfural dans un réacteur tubulaire [152].

Un mécanisme de conversion du goudron a été développé en se basant sur des mécanismes de pyrolyse des composés clés déjà existants dans la littérature sauf pour le 2-méthoxyphénol et le furfural et leurs dérivés. Le furfural pourrait se décomposer en furane et en CO par une réaction d'amorçage unimoléculaire.

La décomposition thermique du furfural ( $C_5H_4O_2$ ) a été étudiée par Vasiliou *et al.* [153] en utilisant un réacteur tubulaire pour des températures entre 1200-1800 K. Ils ont identifié les premières étapes de pyrolyse de furfural. En effet, le furfural subit une décomposition unimoléculaire pour former le furane et le CO, comme le montre la figure 57. La décomposition séquentielle du furane conduit à la production de nouvelles espèces comme :  $HC\equiv CH$ ,  $CH_2CO$ ,  $CH_3C\equiv CH$ ,  $CO...$

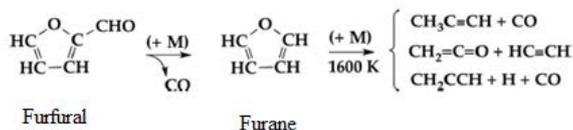


Figure 57 : Premières étapes de décomposition thermique de furfural proposé par Vasiliou *et al.* [153].

Très récemment, Vermeire *et al.* [154] ont étudié expérimentalement et théoriquement la pyrolyse du furfural dans un réacteur agité par jets gazeux à la pression atmosphérique pour des températures allant de 900 à 1100 K et un temps de séjour de l'ordre de 2 secondes.

La dégradation de furfural commence à 900K. Les principaux produits de pyrolyse du furfural, comme le montre la figure 58, sont le CO, le CO<sub>2</sub>, le  $\alpha$ -pyrone, le 3-furaldéhyde, le furane, le propyne, le propadiène, l'acétylène, le méthane et le benzène.

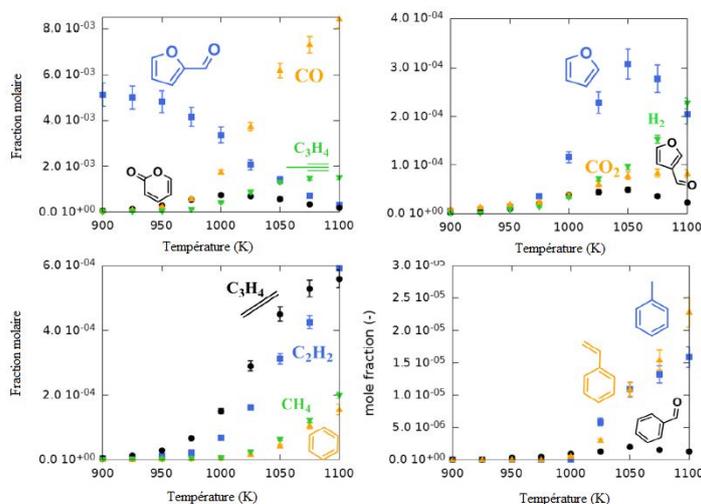


Figure 58 : Principaux produits de pyrolyse du furfural [154].

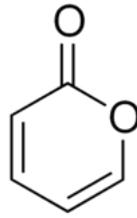


Figure 59 : Structure du  $\alpha$ -pyrone.

### III.2. Composés volatiles issus de la pyrolyse de la lignine

La pyrolyse de la lignine produit essentiellement des composés phénoliques, comme le montre la figure 60.

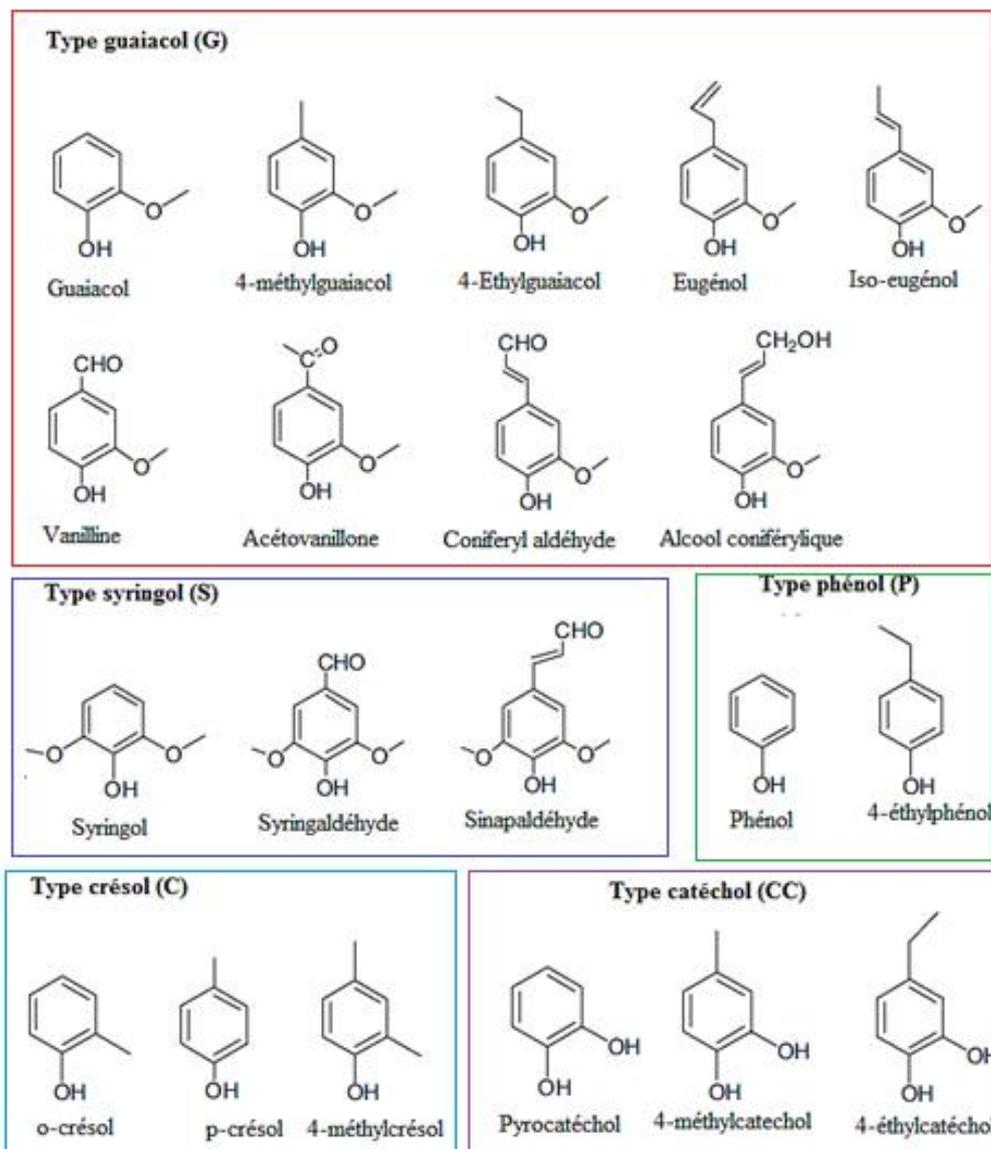


Figure 60 : Composés oxygénés majeurs de la phase liquide obtenue par pyrolyse de lignine [105].

Comme l'indique la figure 61, la formation de composés de type phénol et de type crésol peut être due à la déméthoxylation de composés de type gaïacol ou de type syringol, alors que les composés de type catéchol sont principalement produits par la réaction de déméthylation [105].

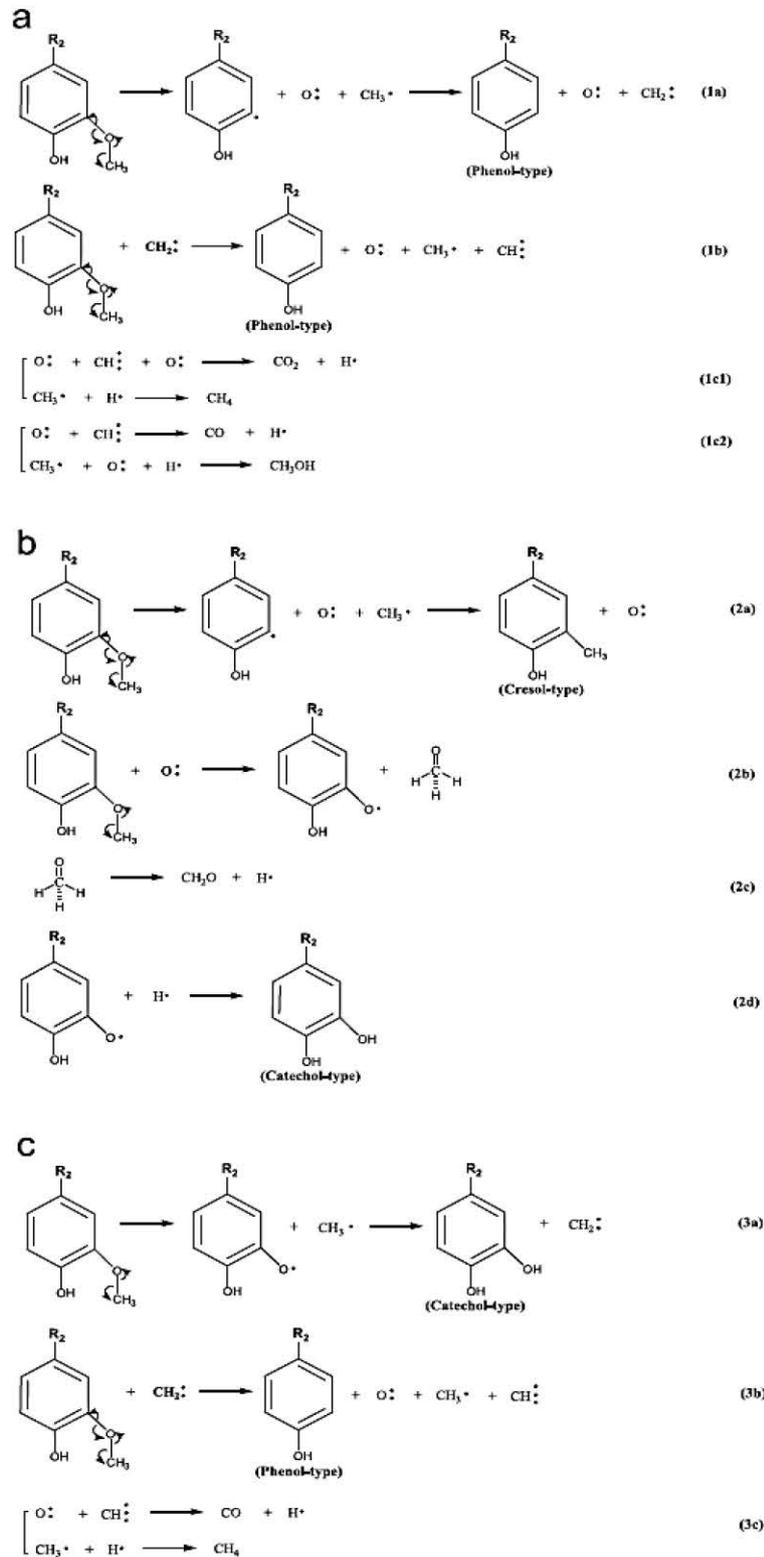


Figure 61 : Voies chimiques possibles pour former, à partir des composés de type gaïacol, des composés de type : (a) phénol, (b) crésol, (c) catéchol [155].

### III.2.a. Gaïacol

La dégradation thermique du gaïacol a été beaucoup plus étudiée que celle des autres monomères pour trois raisons : (1) sa molécule contient les deux groupes hydroxyle et méthoxyle ; (2) la formation des autres type de composés peut se faire à partir des composés de type gaïacol ; (3) le gaïacol se trouve dans toutes les bio-huiles dérivant de la pyrolyse de différentes types de biomasse (résineux, feuillus et plantes herbacées) [156].

Scheer *et al.* [157] ont étudié la pyrolyse de gaïacol dans un réacteur tubulaire. La décomposition initiale de cette molécule, comme le montre la figure 62, se fait par la perte du radical méthyle.

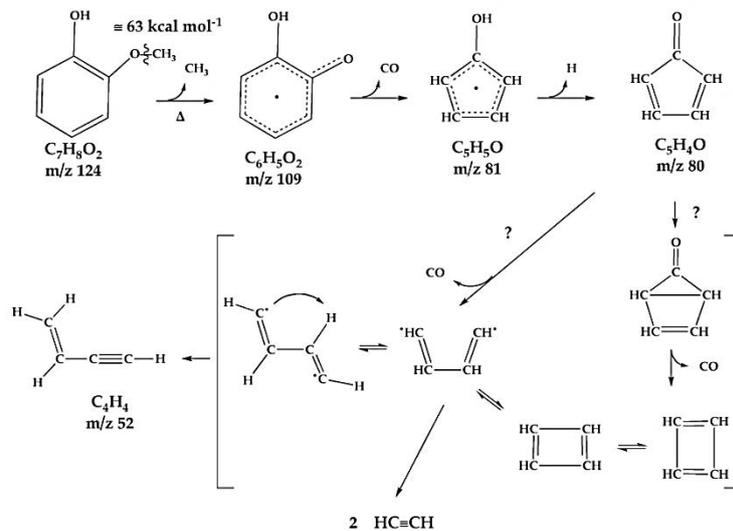


Figure 62 : Mécanisme de dégradation thermique du gaïacol développé par Scheer *et al.* [157].

Zhang *et al.* [152] montre que la première étape de décomposition du gaïacol est la rupture des liaisons  $-OCH_3$  et  $O-CH_3$  (réaction 1 tableau 9). Les radicaux libres comme l'atome d'hydrogène peuvent attaquer la molécule de gaïacol pour former de nouvelles espèces comme le méthanol (réaction 4). Le furane peut être formé par la réaction de décomposition unimoléculaire de furfural (réaction 5).

Tableau 9 : Cinétique de la décomposition initiale du gaïacol ( $[A] = s^{-1}$ ,  $[T] = K$ , et  $[E_a] = \text{cal/mol}$ ) [152].

	A	n	$E_a$
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{HOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (1)	$1.00 \times 10^{13}$	0	0
$\text{HOC}_6\text{H}_4 + \text{OCH}_3 \rightleftharpoons \text{HOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (2)	$1.00 \times 10^{13}$	0	0
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CH}_3$ (3)	$2.492 \times 10^4$	2.50	25700
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ (4)	$2.492 \times 10^4$	2.50	25700

Nguyen *et al.* [158] ont développé un modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du gaïacol en tant que composé modèle de la lignine. Ils ont montré également que la pyrolyse du gaïacol est principalement initiée par la rupture de la liaison O-CH<sub>3</sub> pour former du méthane, de l'éthane, du monoxyde de carbone et de l'hydroxycyclopentadiényle.

### III.2.b. Syringol

Asmadi *et al.* [159] ont comparé la dégradation thermique de syringol avec celle de gaïacol dans une ampoule fermée. Ils ont confirmé que la première étape de pyrolyse de ces deux composés se fait par la rupture de la liaison O-CH<sub>3</sub>, à des températures supérieures à 400 °C. La formation du coke et des gaz (principalement CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) est plus importante dans le cas de la pyrolyse du syringol. Cela peut être dû à la présence de deux groupes OCH<sub>3</sub> dans le syringol et d'un seul dans le gaïacol. La figure 63 représente le mécanisme de pyrolyse du syringol.

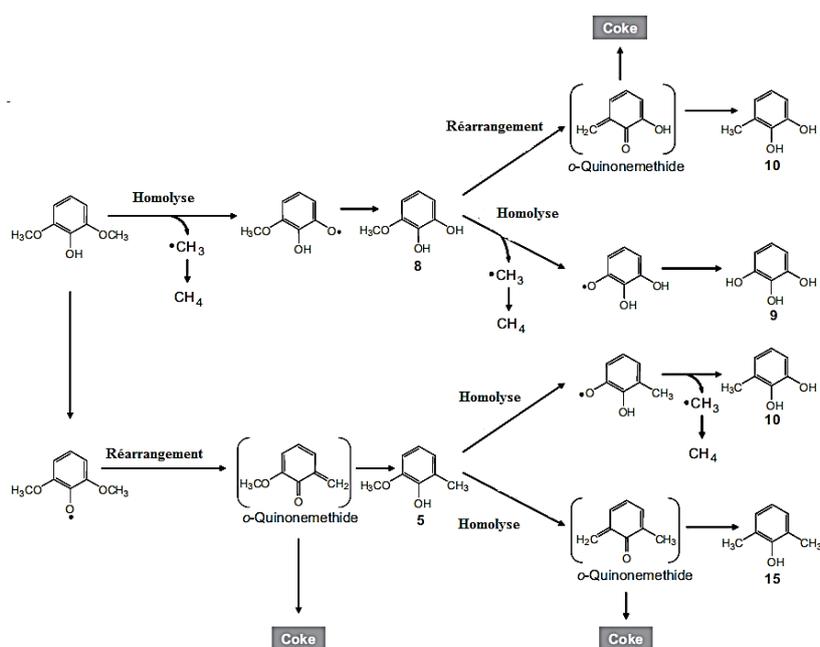


Figure 63 : Mécanisme de dégradation thermique du syringol développé par Asmadi *et al.* [159].

D'après ce mécanisme, les voies de décomposition du syringol sont :

- Voie 1 (rupture de la liaison O-CH<sub>3</sub>) : Syringol → 3-méthoxycatéchol (8) → pyrogallol (9) ;
- Voie 2 (réarrangement) : Syringol → méthoxy-6-méthylphénol (5) → 2,6-xylénol (15);

Le 3-méthylcatéchol (10) est produit par les deux voies.

### III.2.c. Alcool coniférylique

La pyrolyse de l'alcool coniférylique, qui est l'un des composés primaires les plus importants de la pyrolyse des lignines de type G, a été étudiée par Kotake *et al.* [160]. Le coniferyl aldéhyde, l'alcool dihydroconiférylique, l'isoeugénol, le 4-vinylguaïacol et l'isomère cis de l'alcool coniférylique sont les produits à faible masse moléculaire identifiés. Les mécanismes de formation de ces composés sont représentés sur la figure 64.

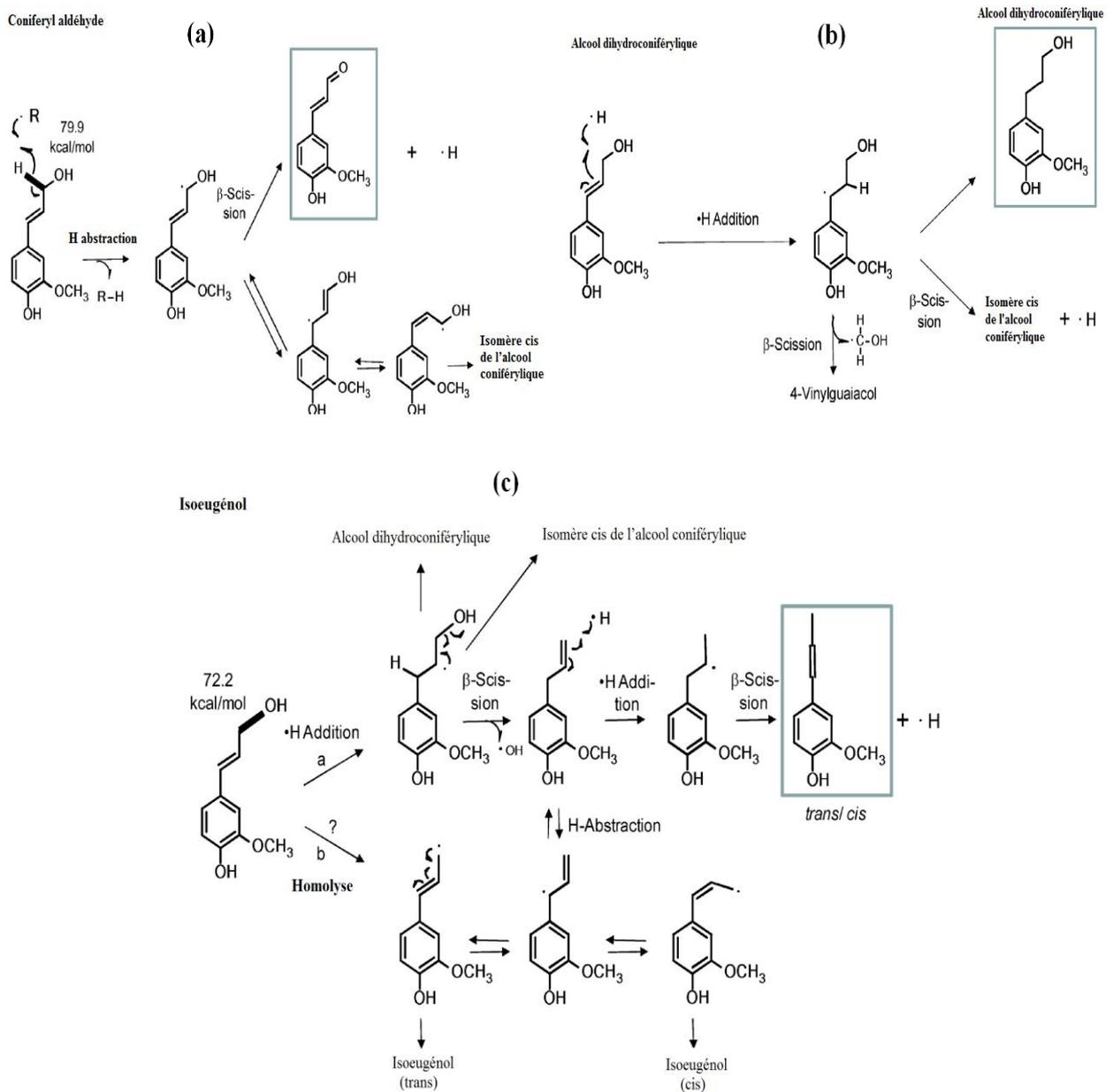
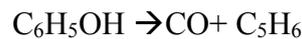


Figure 64 : Mécanisme de dégradation thermique de l'alcool coniférylique développé par Kotake *et al.* [160] : (a) Voies de formation de coniferyl aldéhyde et de l'isomère cis de l'alcool coniférylique ; (b) Voies de formation de l'alcool dihydroconiférylique ; (c) Voies de formation de l'isoeugénol.

### III.2.d. Phénol

Le phénol et ses dérivés sont des monomères avec des groupes hydroxyle. Étudier leurs mécanismes de dégradation permet d'identifier l'influence du groupe hydroxyle phénolique sur l'activité du cycle aromatique ainsi que sur les autres groupes fonctionnels de la molécule de la lignine [156].

Brezinsky *et al.* [161] ont étudié la pyrolyse et l'oxydation de phénol dans un réacteur tubulaire pour différentes conditions opératoires. Le monoxyde de carbone (CO) et le cyclopentadiène (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) sont les composés majeurs de pyrolyse. Ils sont formés par la réaction suivante :



Dans le cas d'oxydation, les composés majeurs sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'acétylène, le cyclopentadiène, le benzène, le 1,3-butadiène, l'éthène et le méthane.

### III.2.e. Catéchol

En se basant sur les résultats de leur étude expérimentale de pyrolyse du catéchol dans un réacteur tubulaire à deux étages pour des températures entre 650 et 950°C, Yang *et al.* [162] ont déterminé les voies de décomposition de cette espèce (figure 65). Les produits majeurs de pyrolyse du catéchol sont le 1,4-butadiène et le CO.

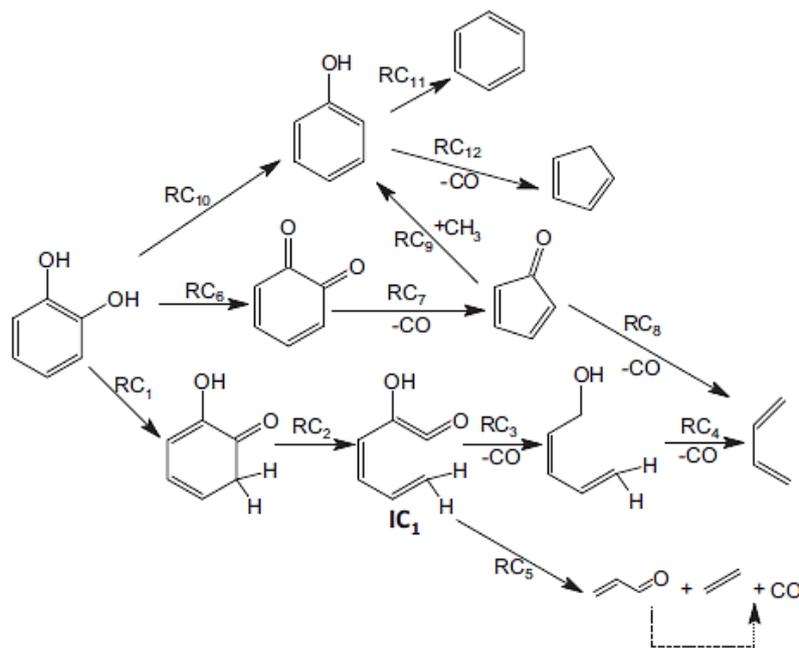


Figure 65 : Mécanisme de dégradation thermique du catéchol développé par Yang *et al.* [162].

#### IV. Mécanismes globaux de combustion

L'étude de la décomposition du bois dans des environnements oxydants est un problème peu étudié dans la littérature, par rapport à la pyrolyse. Les mécanismes cinétiques doivent être couplés aux phénomènes de transfert de chaleur et de masse afin de fournir une description détaillée du procédé. La combustion de la biomasse englobe plusieurs étapes : le séchage, la pyrolyse et la combustion homogène des produits volatils, et la combustion hétérogène de char [163].

Vu que la combustion de la biomasse est un phénomène complexe, multi-composés, multiphasiques et multi-échelles [140], plusieurs études ont décrit sa chimie d'une façon simplifiée, par une seule réaction globale. La figure 66 montre un exemple de schéma réactionnel de combustion en une seule étape où la biomasse est représentée par sa composition élémentaire [164].

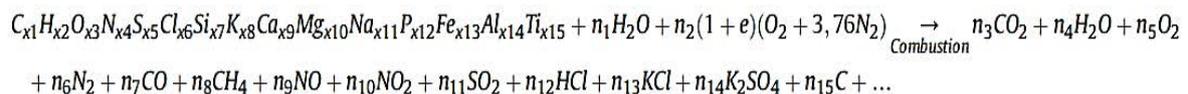


Figure 66 : Réaction globale de combustion de la biomasse [164].

Un mécanisme cinétique en deux étapes a été proposé par Shen *et al.* [165] et Gil *et al.* [166] pour représenter respectivement, la combustion de la biomasse d'une part et celle du char d'autre part, comme le montre la figure 67.

**Etape 1 :**



**Etape 2 :**



Figure 67 : Mécanisme cinétique de combustion de la biomasse en deux étapes [166].

Pérez *et al.* [167] ont développé un schéma réactionnel formé par trois réactions indépendantes pour représenter respectivement la combustion de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine couplée à une quatrième réaction représentant l'oxydation du charbon, comme le montre la figure 68.

**Combustion de la biomasse :**



**Combustion du char :**



Avec  $i=1,2$  et  $3$

Figure 68 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Pérez *et al.* [167].

Branca *et al.* [168] ont proposé un mécanisme permettant de décrire simultanément la pyrolyse et la combustion du char. Le schéma réactionnel est formé par cinq réactions parallèles indépendantes comme le montre la figure 69 :

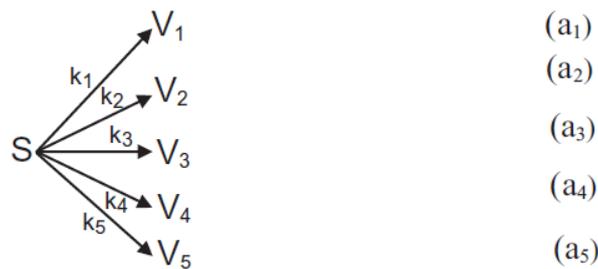


Figure 69 : Mécanisme de pyrolyse du bois et de combustion du char [168].

S est l'échantillon de la biomasse solide qui va produire les composés volatiles  $V_i$  ( $i = 1$  à  $5$ ). Les réactions a1-a3 correspondent à la pyrolyse du solide et les réactions a4-a5 correspondent à la combustion du char.

Dans leur modèle représenté sur la figure 70, Wang *et al.* [169] ont considéré deux réactions parallèles simultanées : une réaction globale décrivant la combustion de la biomasse et deux réactions individuelles représentant l'oxydation, respectivement des composés volatils et du char.



Figure 70 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Wang *et al.* [169].

Navarrete Cereijo *et al.* [163] ont modélisé la combustion de la biomasse en considérant ces trois étapes, à savoir, le séchage, la pyrolyse et l'oxydation du char. Cinq réactions ont été utilisées pour représenter la décomposition de la biomasse en goudron, en composés volatiles et en char, ainsi que les réactions des goudrons formés comme le montre la figure 71. La combustion du char a été modélisée en considérant sa réaction directe avec l'oxygène et ses réactions avec le dioxyde de carbone et l'eau.

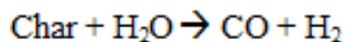
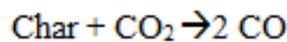
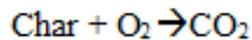
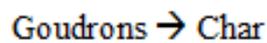
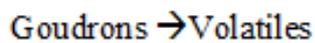
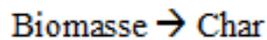
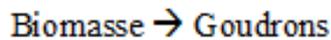
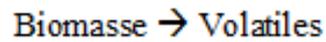


Figure 71 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Navarrete Cereijo *et al.* [163].

Une approche similaire a été utilisée par Mätzing *et al.* [100] pour modéliser la combustion de la biomasse dans un réacteur à lit fixe avec un mécanisme de pyrolyse plus détaillé en considérant la dévolatilisation de la cellulose, d'hémicellulose et de la lignine comme le montre la figure 72.

Le lévoglucosan est choisi comme composé modèle des goudrons formés. Les constantes de vitesse de différentes réactions sont données par le tableau 10.

Les mécanismes cinétiques de combustion de la biomasse proposés dans la littérature restent toujours incapables de décrire avec détails la chimie réelle du processus. De plus, la cinétique de la combustion peut être influencée par des phénomènes physiques notamment le transfert thermique.

**Cellulose**

- (1)  $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 0,5 CO_2 + 2,5 CO + 1,5 H_2O + 0,5 CH_4 + 2,5 H_2 + 2,5$   
 (2)  $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 0,125 CO_2 + 0,625 CO + 0,375 H_2O + 0,125 CH_4 + 0,625 H_2 + 0,625 \text{ char} + 0,75 \text{ goudrons}$

**Hémicellulose**

- (3)  $C_5H_8O_4 \rightarrow 0,5 CO_2 + 2 CO + H_2O + 0,5 CH_4 + 2 H_2 + 2 \text{ char}$

**Lignine**

- (4)  $C_{10}H_{10}O_4 \rightarrow 0,75 CO_2 + 2,5 CO + 2,45 H_2O + 0,5 CH_4 + 0,1 H_2 + 4,3 \text{ char}$

**Goudrons**

- (5)  $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 1,5 CO_2 + 2 CO + 2,5 CH_4$

**Réactions homogènes en phase gazeuse**

- (6)  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$   
 (7)  $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$   
 (8)  $CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$   
 (9)  $H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$   
 (10)  $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$   
 (11)  $CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$   
 (12)  $C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$   
 (13)  $C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2 CO + 2 H_2$

**Réactions hétérogènes du char**

- (14)  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$   
 (15)  $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$   
 (16)  $C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$   
 (17)  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

Figure 72 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Mätzing *et al.* [100].

Tableau 10 : Constantes de vitesse du mécanisme cinétique de combustion proposé par Mätzing *et al.* [100].

Réaction	$k_0^*$	$E_a$ (kJ/mol)
1	$2 \times 10^8$	132
2	$3 \times 10^{13}$	195
3	$1 \times 10^7$	105
4	$1,5 \times 10^7$	192
5	$2 \times 10^7$	122
6	$2,75 \times 10^9$	84
7	Voir ci-dessous**	Voir ci-dessous**
8	$1,3 \times 10^{14}$	125,54
9	$2,5 \times 10^{16}$	167,4
10	$1,585 \times 10^{13}$	24
11	$4,4 \times 10^8$	125,6
12	$1,585 \times 10^{13}$	24
13	$4,4 \times 10^8$	125,6
14	$1,6 \times 10^7$	220
15	$3,5 \times 10^6$	220
16	$7 \times 10^5$	160
17	$9 \times 10^4$	225

\* L'unité de  $k_0$  d'une réaction élémentaire d'ordre p exprimée est :  $[cm^{-3}.mol^{-1}]^{p-1}.s^{-1}$

\*\* :  $k_7 = k_6/K_p$  avec  $\ln K_p = -3,413 + 3659/T$

## V. Différentes approches de couplage entre la cinétique chimique et les phénomènes physiques au cours de la combustion

### V.1. Effet du transfert thermique sur la cinétique de la pyrolyse et de la combustion

Le modèle cinétique se compose d'un mécanisme décrivant à la fois les réactions en phase solide et les réactions secondaires en phase gazeuse comme le montre la figure 73. Afin de fournir un modèle détaillé et « réaliste » de la combustion de la biomasse, les mécanismes cinétiques doivent être couplés à des modèles des phénomènes de transport de masse et de chaleur [26], [28], [65], [170], [171].

En fonction des conditions opératoires, le procédé peut être contrôlé soit par les processus physiques soit par les processus chimiques soit par les deux à la fois comme le montre la figure 74.

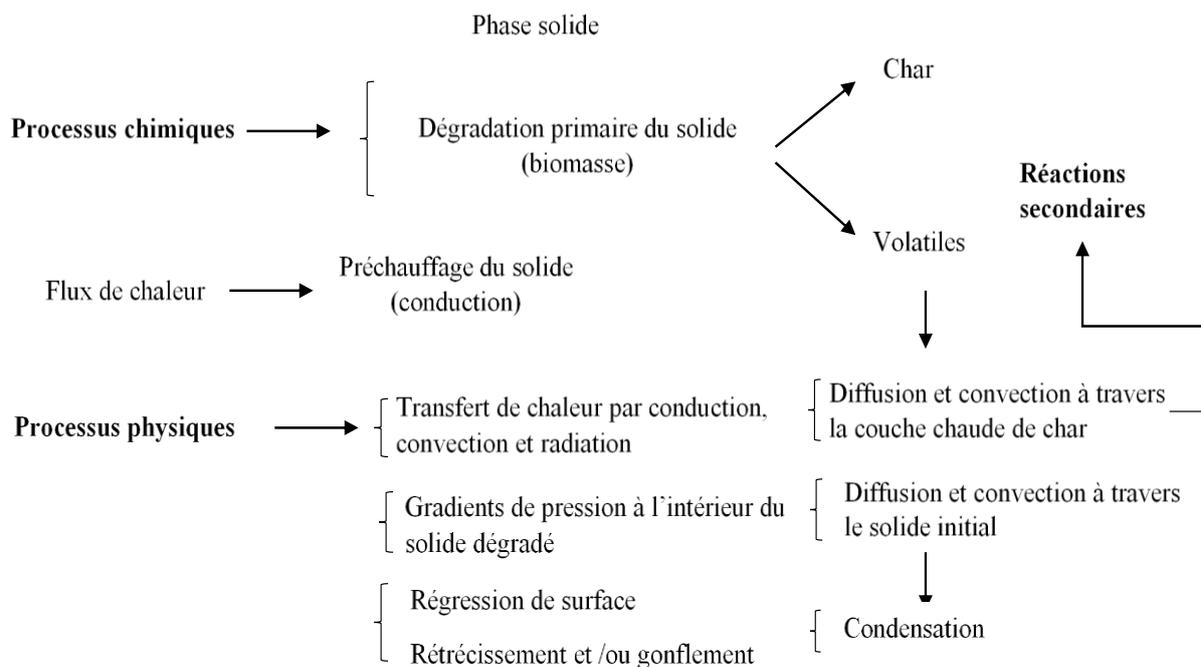


Figure 73 : Phénomènes chimiques et physiques intervenant dans la combustion de la biomasse [26].

La taille et les propriétés physico-chimiques des particules de la biomasse ont un impact important sur le comportement de la pyrolyse [81].

Trois nombres adimensionnels sont utilisés dans ce contexte : le nombre de Biot  $Bi$  et les deux nombres de pyrolyse  $Py^I$  et  $Py^{II}$  décrits par les équations (1), (2) et (3) respectivement [172].

$$Bi = \frac{hL}{\lambda_t} \quad (1)$$

$$Py^I = \frac{\lambda_t}{\rho C_p L^2 k} \quad (2)$$

$$Py^{II} = \frac{h}{\rho C_p L k} \quad (3)$$

Avec :

H : Coefficient de convection thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

K : Constante de vitesse de pyrolyse ( $\text{s}^{-1}$ ),

$d_p$  : Diamètre de la particule de biomasse (m),

$\lambda_t$  : Conductivité thermique de la biomasse ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

$\rho$  : Masse volumique de la biomasse ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),

$C_p$  : Capacité thermique de la biomasse ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

L : Longueur caractéristique (distance entre le milieu du transfert de chaleur et le centre de la particule) (m).

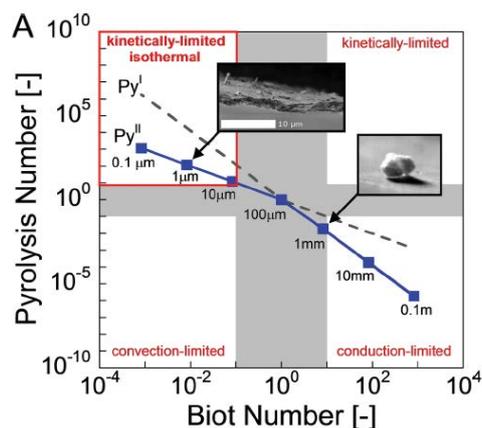


Figure 74 : Diagramme des nombres de pyrolyse en fonction du nombre de Biot [172].

Le nombre de Biot exprime la concurrence entre la conduction et la convection. Les deux nombres de pyrolyse expriment, respectivement, la compétition entre la cinétique chimique et la conduction ( $Py^I$ ), et entre la cinétique chimique et la convection ( $Py^{II}$ ).

Pour des grandes vitesses de chauffe et des faibles conductivités thermiques des grosses particules, le nombre de Biot est supérieur à 1. Généralement, les particules de biomasse ont des diamètres équivalents de l'ordre de 1 à 10 cm avec des nombres de Biot entre 1 et 10 dans les conditions typiques de combustion [173].

Pour les fines particules, la pyrolyse est contrôlée par la cinétique chimique. Les particules thermiquement épaisses ont des gradients significatifs de température et de masse.

Donc, pour étudier la pyrolyse des grosses particules, il faut tenir compte : du transfert de chaleur, des réactions chimiques, du transport des espèces à l'intérieur de la particule, et des changements des propriétés physiques (conductivité, porosité, etc.) tout au long de la transformation de la biomasse [174].

Les différents échanges thermiques sont régis soit par un mode, soit par une combinaison de trois modes de transfert de chaleur, à savoir la conduction, la convection et le rayonnement.

Une représentation généralisée de la chaleur reçue par n'importe quel composant du système considéré est donnée par les équations (4), (5), (6) et (7) [175].

$$\pm Q_{total} = \pm Q_{conduction} \pm Q_{convection} \pm Q_{rayonnement} \quad (4)$$

$$Q_{conduction} = \lambda_t S_{conduction} \left( \frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \quad (5)$$

$$Q_{convection} = h S_{convection} \Delta T \quad (6)$$

$$Q_{rayonnement} = F S_{rayonnement} \varepsilon \sigma (T_{max}^4 - T_{min}^4) \quad (7)$$

Avec :

$Q_{total}$  : Chaleur nette totale (W),

$Q_{conduction}$  : Chaleur échangée par conduction (W),

$Q_{convection}$  : Chaleur échangée par convection (W),

$Q_{rayonnement}$  : Chaleur échangée par rayonnement (W),

S : Surface (m<sup>2</sup>),

$\lambda_t$  : Conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),

h : Coefficient de transfert de chaleur par convection (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>),

T : Température (K),

F : Facteur de forme,

$\varepsilon$  : Emissivité de la particule,

$\sigma$  : Constante de Stefan-Boltzmann (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-4</sup>),

+ : Energie gagnée,

- : Energie perdue.

Trois approches peuvent être utilisées pour modéliser la combustion de la biomasse, en couplant la cinétique chimique et le transfert de chaleur, à savoir, la mécanique des fluides numérique (*Computational Fluid Dynamics* : CFD), les modèles à l'échelle particule et les réseaux de réacteurs équivalents (*Equivalent Reactor Network* : ERN).

## **V.2. Approche utilisant la mécanique des fluides numériques (CFD)**

La modélisation utilisant la mécanique des fluides numérique (*Computational Fluid Dynamics* : CFD) est l'approche la plus utilisée pour modéliser globalement la combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage (poêle, insert, chaudière...) et les installations industrielles, en raison de la complexité du problème et de l'interaction entre plusieurs disciplines (la cinétique chimique, la mécanique des fluides et les transferts massique et thermique) [65]. En général, les modèles CFD sont couplés à des mécanismes cinétiques très simplifiés.

Sand *et al.* [68] ont simulé numériquement le processus de pyrolyse d'une bûche de bois de bouleau sèche et humide dans un four cylindrique. Le modèle tient compte du transfert de chaleur convectif, conducteur et radiatif. Ils ont utilisé un mécanisme à deux étapes pour modéliser la décomposition thermique de la bûche comme le montre la figure 75.

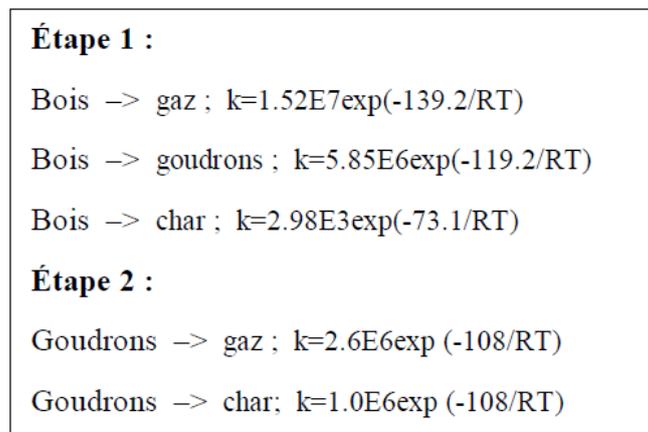


Figure 75 : Mécanisme de pyrolyse proposé par Sand *et al.* [68].

Cette étude s'est intéressée à la fois à la bûche et à son environnement constitué par les gaz produits. Ils ont validé leur modèle sur les travaux de Larfeldt *et al.* [58] qui ont pyrolysé une bûche de bois de bouleau. La bûche a un diamètre de 50 mm et une hauteur de 300 mm. Elle est chauffée jusqu'à ce que le centre du bois atteigne la même température que le gaz environnant. La comparaison entre les températures à la surface et à l'intérieur de la bûche, simulées et mesurées en sept positions radiales différentes, est représentée sur la figure 76.

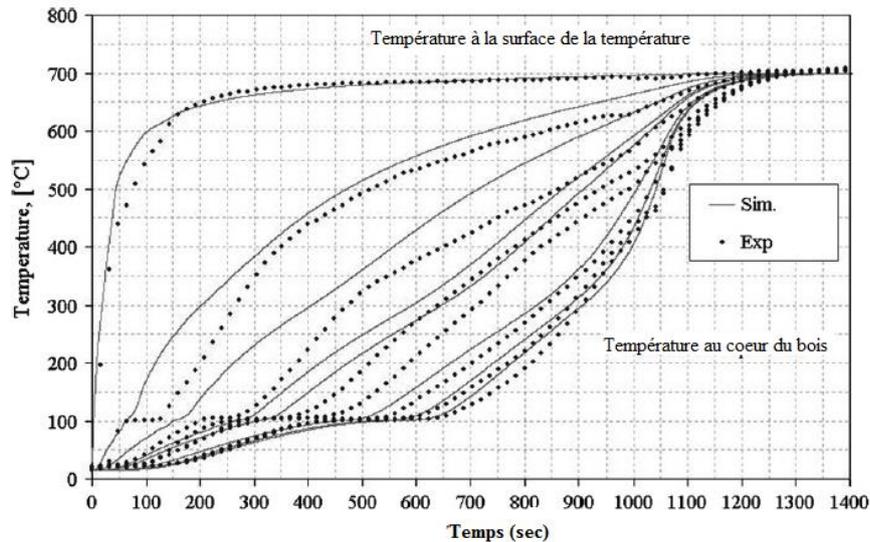


Figure 76 : Comparaison entre les températures mesurées et simulées en différentes positions radiales entre l'intérieur et la surface de la bûche [68].

Porterio *et al.* [176] ont développé un modèle CFD pour étudier la combustion de la biomasse dans une chaudière domestique à granulés. Ils ont utilisé trois réactions globales pour modéliser la dévolatilisation du bois sec en gaz, goudron et char, une réaction globale pour décrire l'oxydation du char et cinq réactions globales pour décrire l'oxydation en phase gazeuse des composés volatils, considérés comme un mélange de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, comme le montre la figure 77.

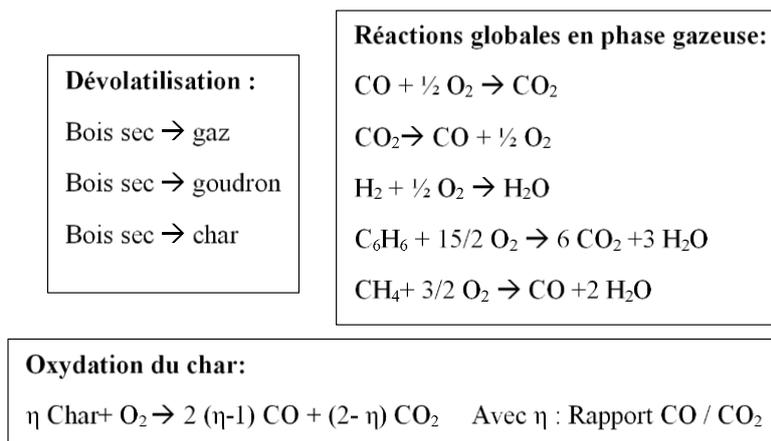


Figure 77 : Mécanismes cinétiques de pyrolyse et de combustion utilisés par Porterio *et al.* [176].

Les figures 78 et 79 montrent respectivement la répartition de la température et de la fraction molaire de CO dans la chaudière.

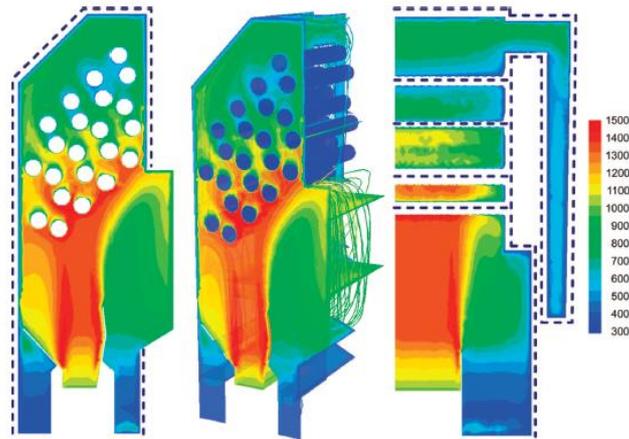


Figure 78 : Répartition de la température [K] à l'intérieur de la chaudière [176].

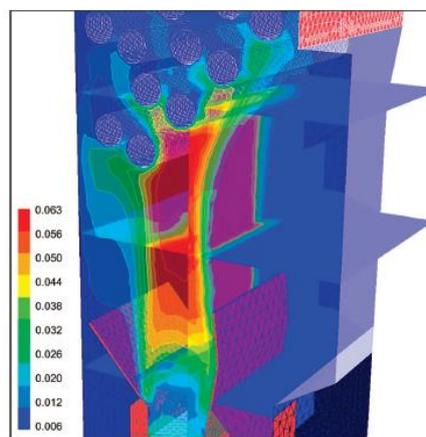


Figure 79 : Répartition de la fraction molaire de CO dans la chaudière [176].

Kausley et Pandit [170] ont réalisé une étude détaillée de la combustion de combustibles solides dans un poêle domestique, représentée sur la figure 80, en décrivant tous les processus chimiques et physiques prenant place lors de la combustion.

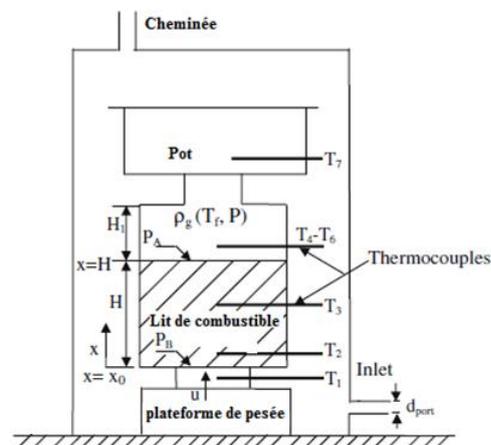


Figure 80 : Schéma de poêle domestique utilisé par Kausley et Pandit [170].

Deux régimes considérés au cours du développement des modèles : le régime permanent et le régime transitoire. Le premier permet de calculer la température de flamme et sa propagation à l'intérieur du poêle. Le modèle instationnaire implique tous les processus intervenant simultanément ou séquentiellement au cours de la combustion tels que l'évaporation de l'eau contenue dans le bois, la dévolatilisation, la pyrolyse et les réactions homogènes et hétérogènes de combustion. Il permet de déterminer les profils de température à différents endroits à l'intérieur du poêle (10 et 60 mm de la base du poêle) et la perte de masse du combustible, comme le montre la figure 81.

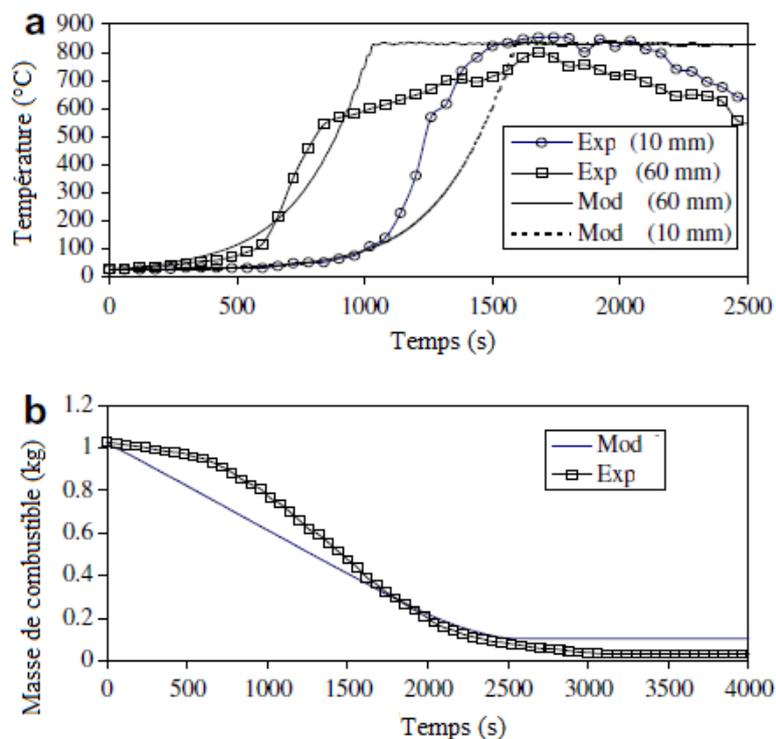


Figure 81 : (a) Profils de température à différents endroits à l'intérieur du poêle ; (b) Perte de masse du combustible [170].

Une réaction globale a été utilisée pour modéliser la pyrolyse de la biomasse. La combustion des composés volatils a été représentée par trois réactions globales.

Tabet *et al.* [177] ont utilisé la modélisation CFD pour estimer les émissions de CO et de CO<sub>2</sub> d'appareils de chauffage domestique à biomasse. Le bois est décrit comme étant un lit de particules subdivisé en trois couches qui représentent le séchage, la pyrolyse et la combustion du char, comme le montre la figure 82. Deux réactions globales compétitives ont été utilisées pour modéliser la dévolatilisation de la biomasse en composés volatils légers, en composés volatils lourds et en deux résidus.

Le modèle global de poêle a été obtenu en couplant le modèle de lit et le modèle cinétique. La figure 83 représente la répartition de la température à l'intérieur de poêle étudié.

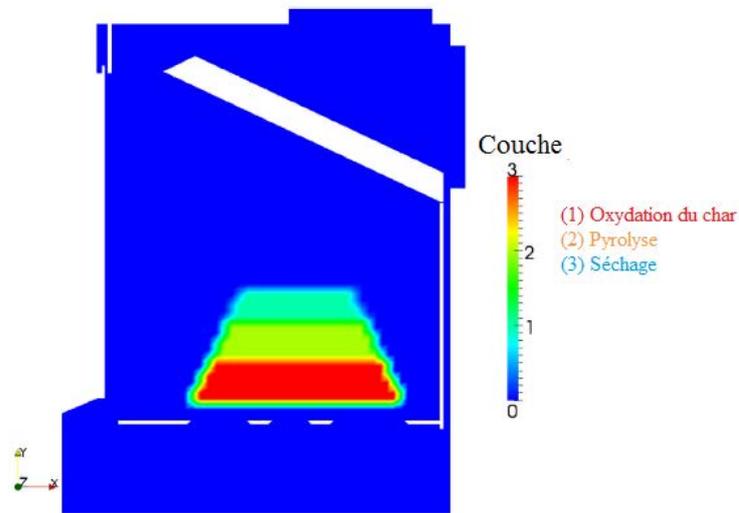


Figure 82 : Différentes couches formant le lit de bois [177].

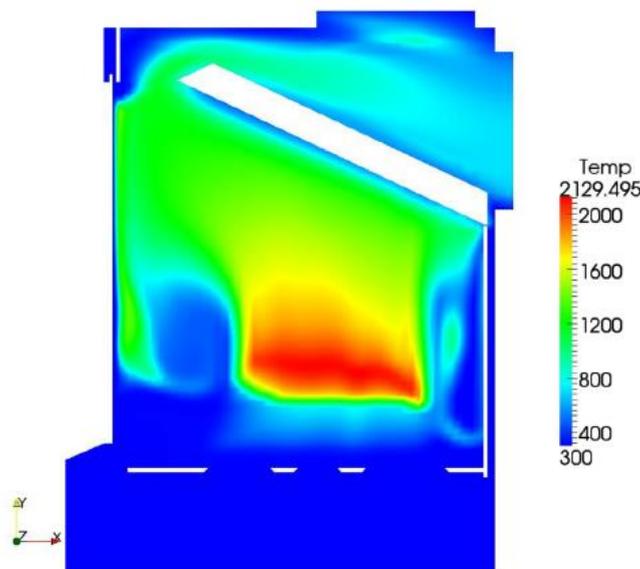


Figure 83 : Répartition de la température à l'intérieur de poêle [177].

L'approche CFD est un outil utile et pratique pour modéliser les phénomènes physiques qui peuvent avoir lieu au cours de la combustion. Cependant, comme le montrent les exemples précédents, cette approche implique toujours l'utilisation de modèles cinétiques très peu détaillés pour représenter la chimie complexe impliquée par la combustion de la biomasse. Ce qui ne permet pas une prédiction détaillée des polluants. De plus, elle demande un temps de calcul important.

### V.3. Modèles à l'échelle de la particule

Basés sur les bilans de matière et d'énergie, les modèles à l'échelle de la particule s'intéressent aux phénomènes intraparticulaires qui peuvent avoir lieu au sein de la particule, tels que le transfert de chaleur, les réactions chimiques, le transfert de masse ainsi que le changement des propriétés physico-chimiques de la particule (porosité, conductivité, masse, forme ....) lors de la dégradation thermique de la biomasse.

Lu *et al.* [178] ont étudié la combustion de particules de peuplier de différentes formes (plaque, sphère et cylindre). La dévolatilisation du bois a été décrite par un mécanisme cinétique en deux étapes, alors que la combustion en phase gazeuse a été représentée par trois réactions d'oxydation des espèces volatiles majeures ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{C}_6\text{H}_{6,2}\text{O}_{0,2}$  qui représentent les hydrocarbures). Des équations de transfert de chaleur, de masse et de quantité de mouvement ont été établies pour les deux phases solide et gazeuse. Le modèle développé a été utilisé pour étudier le comportement de la flamme résultante de la combustion d'une particule de biomasse, comme le montre la figure 84.

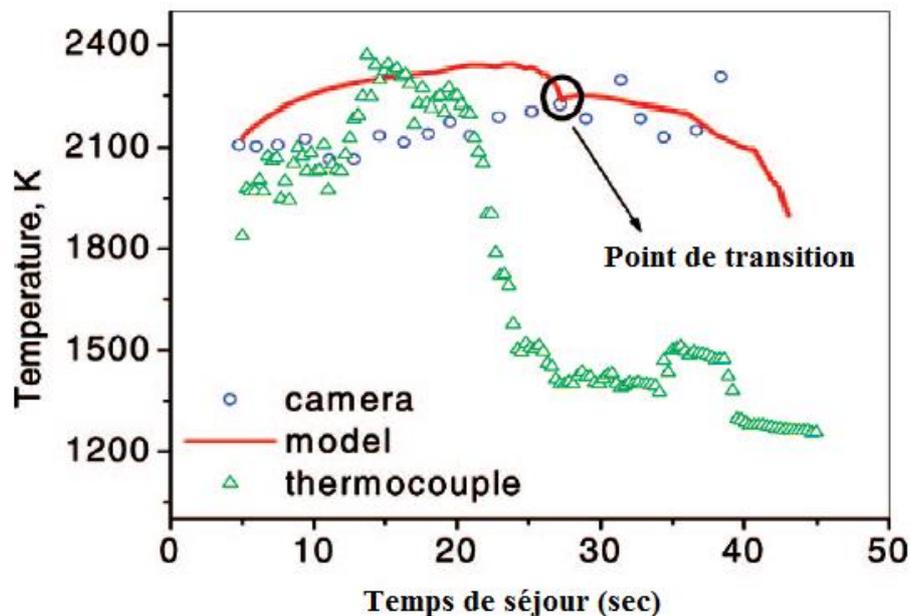


Figure 84 : Variation de la température de la flamme en fonction du temps de séjour lors de la combustion d'une particule sphérique de 9,5 mm de diamètre. [178].

La combustion d'une particule cylindrique de biomasse a été étudiée expérimentalement et numériquement par Yang *et al.* [61]. Les équations de transport ont été écrites pour la phase gazeuse, la phase solide et l'humidité. La dévolatilisation de la biomasse a été représentée par une seule réaction globale. Les composés volatils ont été représentés par la formule chimique suivante  $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_l$ .

Le modèle mathématique développé permet de prédire le comportement de particules de différentes tailles et d'estimer les émissions gazeuses au cours de la combustion, comme le montre la figure 85.

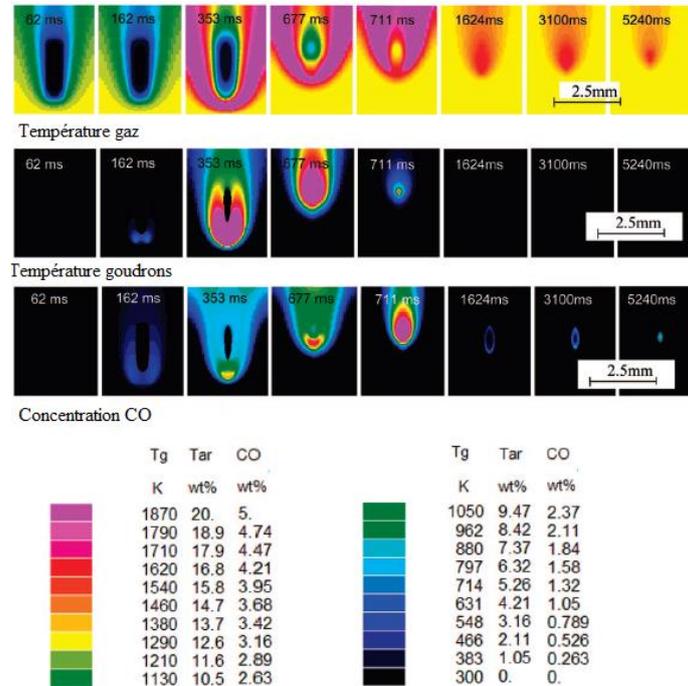


Figure 85 : Températures de gaz et de goudron et concentration de CO simulés par le modèle développé par Yang *et al.* [61] lors de la combustion d'une particule de biomasse.

Mason *et al.* [179] ont étudié la combustion de particules de différents types de bois dans un brûleur. Chaque particule a été découpée en une forme grossièrement cuboïde / cylindrique de dimensions allant de 0,5 mm à 4 mm. Les transferts de chaleur convectifs et radiatifs décrits par l'équation (8) permettent de réchauffer la particule.

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{S_p}{m_p c_p} [h(T_f - T_p) + \varepsilon_p \sigma (T_R^4 - T_p^4)] \quad (8)$$

Avec :

$T_p$  : Température de la particule (K),

$T_f$  : Température de flamme (K),

$T_R$  : Température de la surface enveloppante (K),

$t$  : Temps (s),

$m_p$  : Masse de la particule (kg),

$S_p$  : Surface de la particule ( $m^2$ ),

$C_p$  : Capacité calorifique de la particule ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ),

$\varepsilon_p$  : Emissivité de la particule,

$\sigma$  : Constante de Stefan-Boltzmann ( $W.m^{-2}.K^{-4}$ ),

$h$  : Coefficient de transfert convectif pour une particule dans un flux de gaz chaud en mouvement ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ).

L'approche à l'échelle de la particule permet de déterminer le profil de la température au sein de la particule et d'estimer les émissions de quelques composés notamment le CO et le CO<sub>2</sub>. Mais cette approche ne peut pas être la méthode appropriée pour modéliser la formation de polluants lors de la combustion de la biomasse dans les poêles et les systèmes industriels complexes. En effet, cette approche est basée sur l'utilisation de réactions chimiques globales, ce qui ne permet pas de suivre et prédire l'évolution des différents produits émis.

#### **V.4. Approche Equivalent Reactor Network (ERN)**

La modélisation basée sur des réseaux de réacteurs idéaux (*Equivalent Reactor Network* : ERN) est une approche alternative à la modélisation à l'échelle de la particule ou de l'appareillage global par CFD. Cette approche est basée sur une approche physique plus simplifiée, mais permet une modélisation chimique beaucoup plus détaillée. L'ERN peut être couplé à l'approche CFD pour optimiser les systèmes industriels complexes [180]–[182].

Niksa *et al.* [183] ont utilisé l'approche ERN, comme représenté sur la figure 86, pour prédire les émissions des oxydes d'azote au cours de la co-combustion de biomasse et de charbon dans un four.

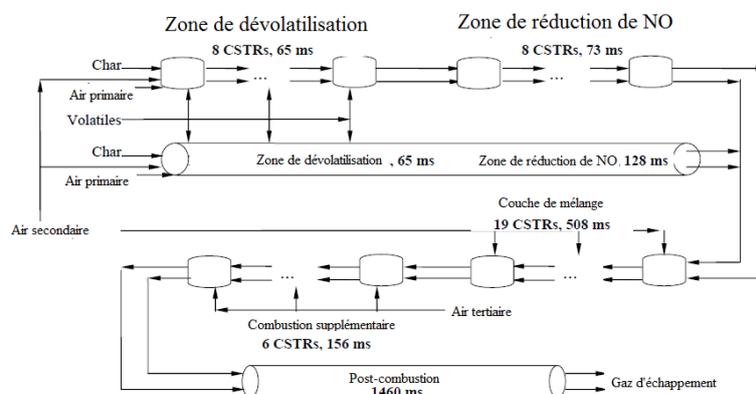


Figure 86 : Réseau de réacteurs équivalents développé par Niksa *et al.* [183] pour modéliser la co-combustion de biomasse dans un four.

Un réseau de réacteurs agités idéaux continus (*Continuous Stirred-Tank Reactor* : CSTR) a été construit en se basant sur les résultats d'une étude CFD préliminaire qui permet d'identifier les différentes zones du four étudié. Le mécanisme cinétique des réactions en phase gazeuse comprend 444 réactions élémentaires et 66 espèces. La variation de la fraction massique de quelques composés gazeux ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ ), incluant des produits azotés ( $\text{NO}$ ,  $\text{HCN}$  et  $\text{NH}_3$ ), en fonction du temps de séjour est représentée sur la figure 87.

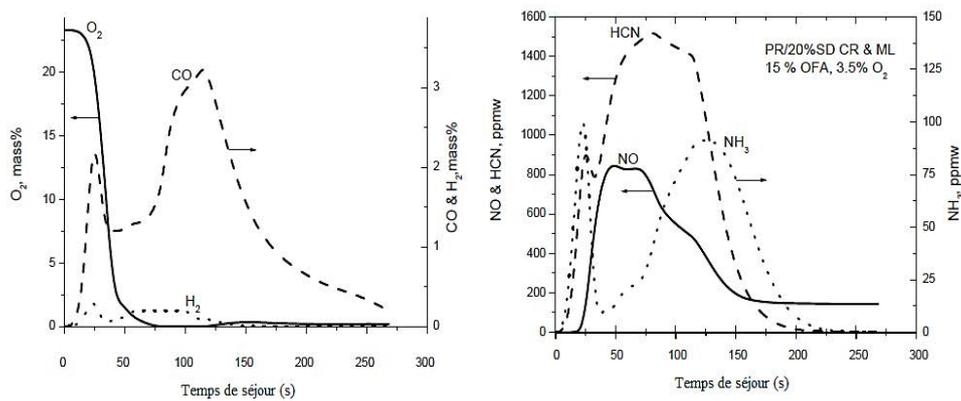


Figure 87 : Variation de la fraction massique des composés gazeux en fonction du temps de séjour [183].

Une approche ERN a été également utilisée par Stark *et al.* [184] pour modéliser la gazéification de la biomasse ligneuse dans un réacteur à lit fluidisé, afin de prévoir la formation et l'évolution des espèces produites. L'ERN, comme le montre la figure 88, est composé d'un CSTR et d'un réacteur à écoulement piston (*Plug Flow Reactor* : PFR) pour représenter respectivement le lit de biomasse et la phase gazeuse. Ils ont utilisé un mécanisme semi-détaillé de la littérature [173] pour représenter la dévotilisation du bois et les réactions des produits volatils en phase gazeuse, ce qui permet de suivre la formation et l'évolution de plusieurs composés gazeux comme le montre la figure 89.

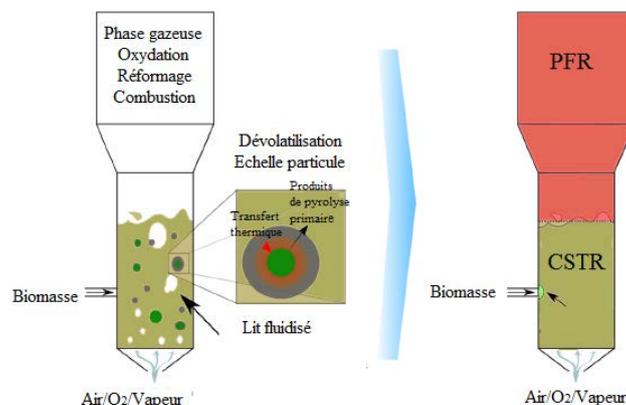


Figure 88 : Réseau de réacteurs équivalents développé par Stark *et al.* [184] pour modéliser la gazéification de biomasse dans un réacteur à lit fluidisé.

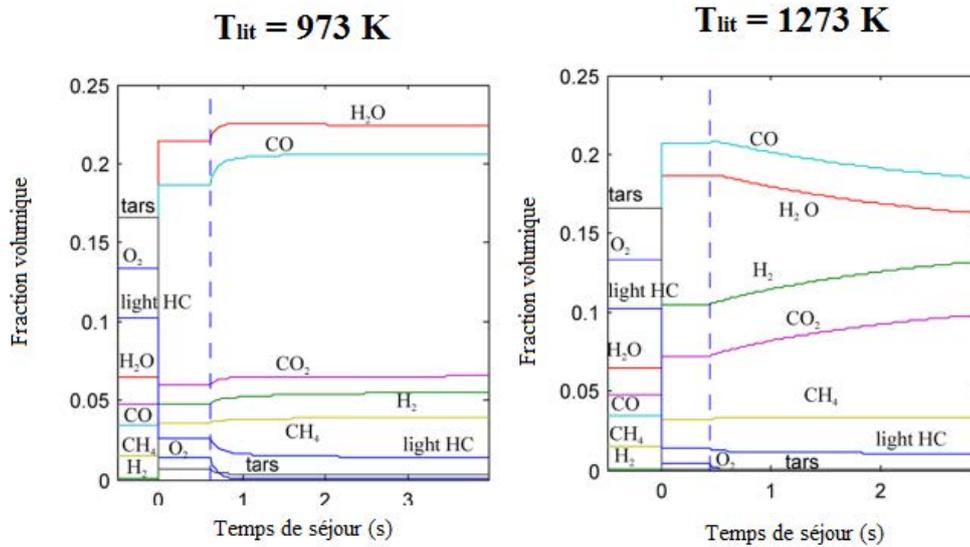


Figure 89 : Prédiction des fractions volumiques des composés gazeux majeurs [184].

Afin d'optimiser les paramètres opérationnels d'un gazéificateur de biomasse à flux entraîné, Andersson *et al.* [185] ont développé un modèle ERN formé par deux CSTR représentant la pyrolyse et la zone de flamme et deux PSR (*Perfectly Stirred Reactor* : PSR) pour les deux zones de recirculation (figure 90). La pyrolyse a été représentée par une seule réaction globale, tandis que les réactions en phase gazeuse ont été décrites par neuf réactions globales. La figure 91 montre la variation des rendements en différents composés gazeux avec le rapport masse d'oxygène sur la masse de biomasse.

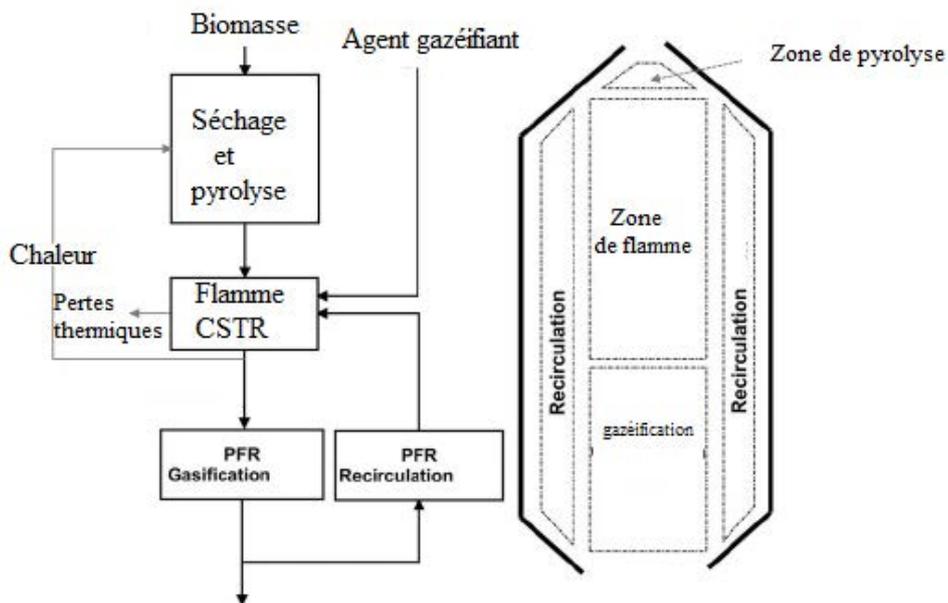


Figure 90 : Réseau de réacteurs équivalents développé par Andersson *et al.* [185] pour modéliser un gazéificateur de biomasse à flux entraîné.

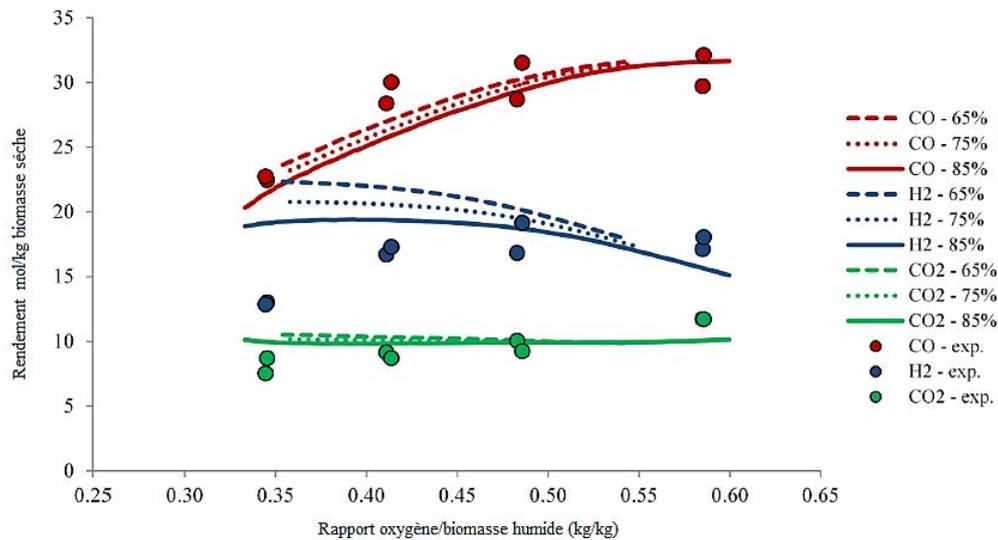


Figure 91 : Rendements en différents composés gazeux selon le taux de recyclage [185].

L'approche ERN permet de modéliser, d'une façon simplifiée, l'aéroulque dans des systèmes complexes au cours de la dégradation thermochimique de la biomasse. En utilisant des mécanismes cinétiques détaillés, cette approche permet de suivre et prédire la formation des polluants.

## **VI. Conclusion de l'état de l'art**

La description complète de la dégradation thermique de la biomasse est très complexe. Il s'agit d'un problème multi-composé, multi-phase et multi-échelle. Le bois est un mélange de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et d'autres composés. Sa décomposition donne un grand nombre d'espèces liquides, gazeuses et solides. Durant la combustion, ces composés vont subir des réactions secondaires pour donner naissance à d'autres espèces.

Nombreux sont les modèles cinétiques de pyrolyse de la biomasse proposés dans la littérature. En général, les modèles cinétiques globaux permettent une certaine compréhension de la cinétique de la pyrolyse de la biomasse, mais sans prédire, en détails, la formation des différents produits. De plus, l'utilisation de ce type de modèles ne permet pas d'avoir d'informations détaillées en termes de voies réactionnelles.

Le mécanisme cinétique semi-détaillé développé par l'équipe du professeur Ranzi, peut être considéré comme le modèle le plus sophistiqué à ce jour pour étudier la pyrolyse de la biomasse et prédire les rendements et la composition du gaz, du goudron et des résidus solides produits.

Récemment, des modèles mécanistiques ont été développés pour étudier la pyrolyse des constituants de la biomasse notamment la cellulose. Ce type d'approches permet d'obtenir des

informations à l'échelle moléculaire et d'identifier les différentes voies de décomposition des polymères constituant la biomasse. Néanmoins, ces mécanismes sont générés par des logiciels et des outils internes, ce qui rend difficile leur utilisation par d'autres chercheurs.

Pour prendre en compte l'effet des réactions secondaires en phase gazeuse des composés volatils produits au cours de la pyrolyse de la biomasse, il faut coupler le schéma cinétique de la dévolatilisation aux réactions de décomposition des goudrons primaires. Étant donné le grand nombre de produits formés, des composés modèles ou «*surrogates*» sont choisis pour représenter les goudrons issus, soit de la pyrolyse de l'holocellulose (LVG, HAA, HMFU, furfural...), soit de la pyrolyse de la lignine (phénol, gaïacol, anisole...).

La combustion du bois est peu étudiée dans la littérature, par rapport à sa pyrolyse. Les mécanismes cinétiques d'oxydation de la biomasse proposés sont généralement constitués par une ou plusieurs réactions globales qui ne représentent pas la chimie complexe impliquée par la combustion de la biomasse. Pour prédire avec précision la formation des polluants, il faut faire recours à des mécanismes cinétiques de combustion du bois plus détaillés

Différents phénomènes physiques (transfert de chaleur, diffusion, écoulement...) peuvent également intervenir dans la combustion de la biomasse. Un modèle global de combustion de bois nécessite, alors, à la fois un schéma cinétique détaillé et un modèle de transfert thermique.

Les approches CFD sont très utilisées dans la littérature, pour étudier l'écoulement au cours de la combustion de la biomasse. Ces approches, gourmandes en temps de calcul, utilisent généralement des mécanismes cinétiques peu détaillés qui ne permettent pas de suivre la formation des polluants.

L'approche compartimentale, basée sur le développement des réseaux de réacteurs idéaux équivalents (ERN *Equivalent Reactor Network*) a été également utilisée pour modéliser la dégradation thermique de la biomasse, notamment au cours de la gazéification. Cette approche qui modélise l'aérodynamique dans des systèmes plus ou moins complexes d'une façon simplifiée, permet de prendre en compte une chimie plus réaliste.

Ce présent travail a pour objectif de développer un modèle global de la combustion du bois dans les appareils de chauffage domestique. Pour ce faire, un modèle cinétique détaillé est développé pour représenter à la fois la dévolatilisation de la biomasse et les réactions secondaires en phase gazeuse des composés volatils émis au cours de la pyrolyse primaire. Le modèle cinétique de pyrolyse utilisé est celui de l'équipe du professeur Ranzi [82], qui peut

être considéré comme le mécanisme le plus complexe à ce jour pour décrire la dévolatilisation de la biomasse. Différents tests sur des points expérimentaux issus de la littérature sont réalisés pour connaître les limitations de ce modèle. La description du modèle de pyrolyse primaire, les hypothèses adoptées et les différents tests font l'objet du chapitre 2. A ce modèle de dévolatilisation, un modèle de pyrolyse secondaire et de combustion est ajouté. Ce modèle est composé essentiellement par des mécanismes d'oxydation des *surrogates* choisis pour représenter les composés volatils issus de la pyrolyse d'holocellulose (cellulose-hémicellulose) et de la lignine. Le mécanisme global ainsi développé, BioPOx (Biomass Pyrolysis and Oxidation) est validé sur un grand nombre de points expérimentaux de la littérature. La structure de ce modèle BioPOx ainsi que les différents tests effectués sont décrits au chapitre 3.

Afin de modéliser la combustion d'une bûche de bois dans un poêle, le modèle cinétique global, BioPOx, est couplé à un modèle de transfert de chaleur simplifié. L'approche ERN, permettant l'utilisation d'une chimie détaillée en simplifiant le modèle d'écoulement, est adoptée au cours de ce travail pour modéliser le fonctionnement d'un insert à bûche, représenté par un réseau de réacteurs chimiques idéaux.

Le modèle global qui considère à la fois une cinétique chimique détaillée et le transfert thermique est validé sur des résultats expérimentaux sur les émissions gazeuses obtenues dans un insert à bois. La description du modèle thermique, son couplage avec le modèle cinétique BioPOx, ainsi que la validation du modèle global sont abordés dans le chapitre 4.

---

## **Chapitre 2 : Modèle cinétique de la dévolatilisation de la biomasse**

---

---

*I. Description du modèle cinétique de dévolatilisation utilisé*

*II. Tests du modèle cinétique de dévolatilisation utilisé*

---



Ce chapitre est consacré à la description du modèle cinétique de dévolatilisation de la biomasse utilisé dans le présent travail. Les différents tests de ce modèle sur des résultats expérimentaux issus de la littérature font l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

## **I. Description du modèle cinétique de dévolatilisation utilisé**

Pour décrire la dévolatilisation de la biomasse, un modèle cinétique issu de la littérature est utilisé. Ce modèle a été développé par l'équipe de professeur Ranzi de l'école polytechnique de Milan [82].

### **I.1. Description**

Le modèle de l'équipe professeur Ranzi [79] est le premier mécanisme cinétique semi-détaillé à plusieurs étapes proposé dans la littérature pour la pyrolyse de la biomasse. L'écriture de ce mécanisme adopte la méthode de « lumping » qui consiste à regrouper, à la fois des composés semblables et des réactions similaires.

Selon le modèle de Debiagi *et al.* [82], la version utilisée dans ce travail, la biomasse est caractérisée comme étant un mélange de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de substances extractibles. Des espèces de référence sont choisies pour chaque constituant, comme le montre la figure 92. La cellulose (CELL) est représentée par le monomère de glucose ( $C_6H_{10}O_5$ ). Le xylane ( $C_5H_8O_4$ ) est le monomère choisi pour représenter l'hémicellulose (HCE). La lignine, ayant la structure la plus complexe, est représentée par trois espèces de référence, LIGC ( $C_{15}H_{14}O_4$ ), LIGH ( $C_{22}H_{28}O_9$ ) et LIGO ( $C_{20}H_{22}O_{10}$ ), respectivement, plus riches en C, H et O. Les substances extractibles hydrophobes (solubles dans les solvants apolaires ou faiblement polaires) sont représentées par l'espèce de référence triglycérides (TGL :  $C_{57}H_{100}O_7$ ) alors que les tanins condensés (CTANN :  $C_{15}H_{12}O_7$ ) sont choisis pour représenter les extractibles hydrophiles (solubles dans l'eau et les solvants fortement polaires).

La procédure de caractérisation, qui consiste à déterminer à partir de la composition élémentaire de la biomasse, la composition biochimique en termes des composés de référence, sera présentée dans la suite de texte.

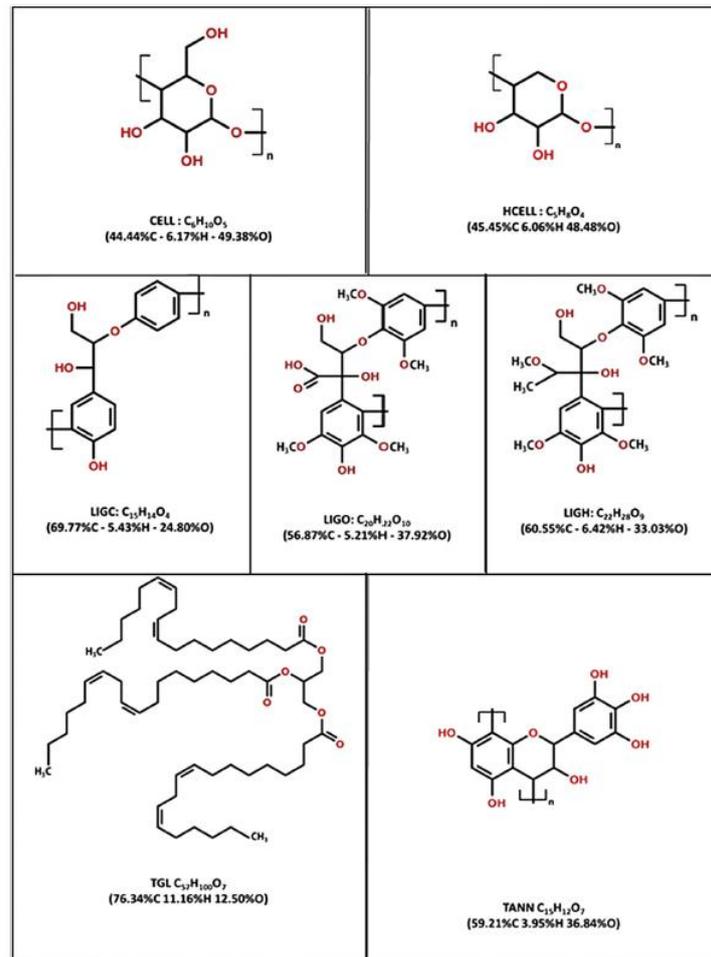


Figure 92: Espèces de référence utilisées pour la caractérisation de la biomasse par Debiagi *et al.* [82].

## I.2. Mécanisme

Le schéma cinétique proposé par Debiagi *et al.* [82] est composé par 27 réactions (tableau 11) et implique 45 espèces. Les composés considérés dans ce mécanisme sont présentés dans le tableau 12. 19 espèces ont été choisies pour représenter les composés volatils. 5 gaz permanents et 21 solides sont impliqués dans ce mécanisme.

Les trois constituants de la biomasse sont décomposés selon différents sous-mécanismes, comme le montre le tableau 11.

La cellulose se transforme, selon deux réactions compétitives, soit en un intermédiaire actif (CELLA) par la réaction d'activation (1), soit en eau et en char par la réaction (4).

Généralement, c'est la réaction (1) qui prédomine, alors que la contribution de la réaction (4) est plus importante aux basses températures, ce qui conduit à des rendements en charbon plus élevés. Une fois la cellulose active (CELLA) formée, elle est presque instantanément

consommée par fragmentation du cycle (réaction 2) pour former des composés volatils (HAA, HMFU, glyoxal, méthanol...), des gaz permanents (CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et du char, ou par transglycosylation (réaction 3) pour produire du lévoglucosan (LVG). La formation de ce dernier prédomine à faibles températures.

L'activation de l'hémicellulose engendre la formation de deux solides intermédiaires HCE1 et HCE2 (réaction 5). HCE1 se décompose par trois voies compétitives : deux réactions de fragmentation (réactions 6 et 7) qui donnent naissance à des goudrons et des gaz accompagnés de la formation de char et la réaction (8) qui permet de produire du xylane (XYLAN). La décomposition de HCE2 par la réaction (9) forme des espèces de faibles masses moléculaires comme le HAA, le formaldéhyde, l'acide formique et le phénol, accompagnée par la formation de char et la libération de composés gazeux.

La dégradation de la lignine se fait sur un large intervalle de température. C'est pour cela que son sous-mécanisme de pyrolyse comporte plusieurs étapes (réactions 10→17). Le schéma cinétique de pyrolyse de la lignine correspond à celui des trois pseudo-composés, à savoir, LIGC, LIGH et LIGO. LIGC se décompose suivant la réaction (10), donnant naissance à un nouveau solide intermédiaire (LIG<sub>CC</sub>). Ce dernier se décompose par la réaction (13) en des composés volatils comme le p-coumaryle, le phénol, le HAA et le formaldéhyde, en des produits gazeux et en des espèces métaplastiques. La décomposition de LIGH et de LIGO, respectivement par les deux réactions (11) et (12), produit le solide intermédiaire LIG<sub>OH</sub>, qui se décompose par la réaction (14). Un des produits de cette réaction est le solide intermédiaire LIG qui se décompose selon trois voies compétitives. La première voie (réaction 15) permet de former des composés phénoliques comme C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> et l'anisole. Les deux autres voies (réactions 16 et 17) correspondent à la fragmentation de LIG en espèces volatils, gazeuses et solides.

Les espèces de référence choisies pour représenter les substances extractibles hydrophobes (TGL : triglycérides) et hydrophiles (TANN : tannins) se décomposent selon les réactions (18→20).

Les espèces métaplastiques (G{CO<sub>2</sub>}, G{CO}, G{H<sub>2</sub>}, G{CH<sub>4</sub>}, G{C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>}, G{CH<sub>3</sub>OH} et G{COH<sub>2</sub>}) sont des pseudo-espèces piégées dans la phase condensée et/ou dans la matrice solide. Ces espèces sont susceptibles d'être libérées sous forme de composants gazeux, avec des constantes de vitesse appropriées (réactions 21→27).

Tableau 11 : Schéma cinétique de la dégradation de la biomasse [82].

Réactions	k : constantes de vitesse [s <sup>-1</sup> ]
<b>Cellulose</b>	
(1) CELL → CELLA	$1,5 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{47000}{RT}\right)$
(2) CELLA → 0,45 HAA + 0,20 glyoxal + 0,10 CH <sub>3</sub> CHO + 0,25 HMFU + 0,30 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO + 0,15 CH <sub>3</sub> OH + 0,4 CH <sub>2</sub> O + 0,31 CO <sub>2</sub> + 0,05 H <sub>2</sub> + 0,83 H <sub>2</sub> O + 0,02 HCOOH + 0,2 G{CH <sub>4</sub> } + 0,05 G{H <sub>2</sub> } + 0,61 char	$2 \times 10^6 \exp\left(-\frac{19100}{RT}\right)$
(3) CELLA → LVG	$4 \times T \exp\left(-\frac{10000}{RT}\right)$
(4) CELL → 5 H <sub>2</sub> O + 6 char	$6,5 \times 10^7 \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right)$
<b>Hémicellulose</b>	
(5) HCE → 0,58 HCE1 + 0,42 HCE2	$1 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{31000}{RT}\right)$
(6) HCE1 → 0,025 H <sub>2</sub> O + 0,5 CO <sub>2</sub> + 0,025 HCOOH + 0,5 CO + 0,8 CH <sub>2</sub> O + 0,125 phénol + 0,1 CH <sub>3</sub> OH + 0,25 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0,125 G{H <sub>2</sub> } + 0,275 G{CO <sub>2</sub> } + 0,4 G{COH <sub>2</sub> } + 0,45 G{CH <sub>3</sub> OH} + 0,325 G{CH <sub>4</sub> } + 0,875 char	$1,2 \times 10^9 \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$
(7) HCE1 → 0,25 H <sub>2</sub> O + 0,8 CO <sub>2</sub> + 0,05 HCOOH + 0,1 CO + 0,15 G{CO} + 0,15 G{CO <sub>2</sub> } + 0,2 G{H <sub>2</sub> } + 0,3 CH <sub>2</sub> O + 1,2 G{COH <sub>2</sub> } + 0,625 G{CH <sub>4</sub> } + 0,375 G{C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } + 0,875 char	$1,5 \times 10^{-1} \times T \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$
(8) HCE1 → XYLAN	$3T \exp\left(-\frac{11000}{RT}\right)$
(9) HCE2 → 0,2 H <sub>2</sub> O + 0,175 CO + 0,275 CO <sub>2</sub> + 0,5 CH <sub>2</sub> O + 0,1 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 0,2 HAA + 0,025 HCOOH + 0,25 G{CH <sub>4</sub> } + 0,3 G{CH <sub>3</sub> OH} + 0,275 G{C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } + 0,4 G{CO <sub>2</sub> } + 0,925 G{COH <sub>2</sub> } + char	$5 \times 10^9 \exp\left(-\frac{33000}{RT}\right)$
<b>Lignine</b>	
(10) LIGC → 0,35 LIG <sub>CC</sub> + 0,1 pCoumaryle + 0,08 phénol + 0,41 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + 0,7 G{COH <sub>2</sub> } + 0,3 CH <sub>2</sub> O + 0,32 CO + 0,495 G{CH <sub>4</sub> } + 5,735 char	$1,33 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{48500}{RT}\right)$
(11) LIGH → LIG <sub>OH</sub> + 0,5 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO + 0,5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 0,25 HAA	$6,7 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{37500}{RT}\right)$
(12) LIGO → LIG <sub>OH</sub> + CO <sub>2</sub>	$3,3 \times 10^8 \exp\left(-\frac{25500}{RT}\right)$
(13) LIG <sub>CC</sub> → 0,3 pCoumaryle + 0,2 phénol + 0,35 HAA + 0,7 H <sub>2</sub> O + 0,65 G{CH <sub>4</sub> } + 0,6 G{C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } + G{COH <sub>2</sub> } + 0,4 CO + 0,4 G{CO} + 6,75 char	$1,67 \times 10^6 \exp\left(-\frac{31500}{RT}\right)$
(14) LIG <sub>OH</sub> → LIG + 0,9 H <sub>2</sub> O + 0,1 CH <sub>4</sub> + 0,6 CH <sub>3</sub> OH + 0,1 G{H <sub>2</sub> } + 0,3 G{CH <sub>3</sub> OH} + 0,05 CO <sub>2</sub> + 0,55 CO + 0,6 G{CO} + 0,05 HCOOH + 0,85 G{COH <sub>2</sub> } + 0,35 G{CH <sub>4</sub> } + 0,2 G{C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } + 4,15 char	$10^8 \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$
(15) LIG → C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> + 0,3 anisole + 0,3 CO + 0,3 G{CO} + 0,3 CH <sub>3</sub> CHO	$4 \times T \exp\left(-\frac{12000}{RT}\right)$
(16) LIG → 0,95 H <sub>2</sub> O + 0,2 CH <sub>2</sub> O + 0,4 CH <sub>3</sub> OH + CO + 0,2 CH <sub>4</sub> + 0,05 HCOOH + 0,45 G{CO} + 0,5 G{COH <sub>2</sub> } + 0,4 G{CH <sub>4</sub> } + 0,65 G{C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } + 0,2 CH <sub>3</sub> CHO + 0,2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO + 5,5 char	$4 \times 10^8 \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$
(17) LIG → 0,6 H <sub>2</sub> O + 0,4 CO + 0,2 CH <sub>4</sub> + 0,4 CH <sub>2</sub> O + 0,4 G{CO} + 0,5 G{C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> } + 0,4 G{CH <sub>3</sub> OH} + 2 G{COH <sub>2</sub> } + 6 char	$8,3 \times 10^{-2} \times T \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right)$
<b>Extractibles</b>	
(18) TGL → C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O + 3 acide linoléique	$7 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{45700}{RT}\right)$
(19) CTANN → phénol + ITANN	$5 \times 10^1 \exp\left(-\frac{11000}{RT}\right)$
(20) ITANN → 6 char + 3 CO + 3 H <sub>2</sub> O	$1,5 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{6100}{RT}\right)$
<b>Métoplastiques</b>	
(21) G{CO <sub>2</sub> } → CO <sub>2</sub>	$1 \times 10^6 \exp\left(-\frac{24000}{RT}\right)$
(22) G{CO} → CO	$5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right)$

(23) $G\{COH_2\} \rightarrow CO + H_2$	$5 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{71000}{RT}\right)$
(24) $G\{H_2\} \rightarrow H_2$	$5 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{75000}{RT}\right)$
(25) $G\{CH_4\} \rightarrow CH_4$	$5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{71667}{RT}\right)$
(26) $G\{CH_3OH\} \rightarrow CH_3OH$	$2 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right)$
(27) $G\{C_2H_4\} \rightarrow C_2H_4$	$5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{71667}{RT}\right)$

Tableau 12 : Liste des espèces impliquées dans le modèle de pyrolyse de Debiagi *et al.* [82].

Espèce	Nom	Formule chimique
<b>Solides</b>		
<b>Primaires</b>		
CELL	Cellulose	$C_6H_{10}O_5$
HCE	Hémicellulose	$C_5H_8O_4$
LIGC	Lignine riche en carbone	$C_{15}H_{14}O_4$
LIGH	Lignine riche en hydrogène	$C_{22}H_{28}O_9$
LIGO	Lignine riche en oxygène	$C_{20}H_{22}O_9$
TGL	Triglycérides	$C_{57}H_{100}O_7$
CTANN	Tanins condensés	$C_{15}H_{12}O_7$
<b>Solides intermédiaires</b>		
CELLA	Cellulose active	$C_6H_{10}O_5$
HCE1	Hémicellulose active1	$C_5H_8O_4$
HCE2	Hémicellulose active2	$C_5H_8O_4$
LIG	Lignine	$C_{11}H_{12}O_4$
LIG <sub>CC</sub>	Lignine riche en carbone 2	$C_{15}H_{14}O_4$
LIG <sub>OH</sub>	Lignine riche en OH	$C_{19}H_{22}O_8$
char	Résidu solide	C
<b>Métaplastiques</b>		
G{CO <sub>2</sub> }	Dioxyde de carbone piégé	CO <sub>2</sub>
G{CO}	monoxyde de carbone piégé	CO
G{H <sub>2</sub> }	Dihydrogène piégé	H <sub>2</sub>
G{CH <sub>4</sub> }	méthane piégé	CH <sub>4</sub>
G{C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> }	Éthylène piégé	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
G{CH <sub>3</sub> OH}	Méthanol piégé	CH <sub>4</sub> O

<b>G{COH<sub>2</sub>}</b>	COH <sub>2</sub> piégé	CH <sub>2</sub> O
<b>Composés volatils</b>		
<b>HAA</b>	Hydroxyacétaldéhyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<b>glyoxal</b>	Glyoxal	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>	Acétaldéhyde	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
<b>HMFU</b>	5-hydroxyméthyl-furfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO</b>	Propanal	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	Méthanol	CH <sub>4</sub> O
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	Formaldéhyde	CH <sub>2</sub> O
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Eau	H <sub>2</sub> O
<b>HCOOH</b>	Acide formique	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>LVG</b>	Lévoglucosan	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
<b>phénol</b>	Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
<b>XYLAN</b>	Xylane	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	Éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
<b>pCoumaryle</b>	pCoumaryle :4- (3-hydroxy-1-propényl) phénol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
<b>C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub></b>	3- (4-hydroxy-3,5-diméthoxyphényl) acrylaldéhyde	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
<b>anisole</b>	Anisole	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b>	Acroléine	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O
<b>acide linoléique</b>	Acide linoléique	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
<b>ITANN</b>	Acide trimellitique	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
<b>Gaz permanents</b>		
<b>H<sub>2</sub></b>	Dihydrogène	H <sub>2</sub>
<b>CO</b>	Monoxyde de carbone	CO
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>
<b>CH<sub>4</sub></b>	Méthane	CH <sub>4</sub>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	Éthylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

### **I.3. Caractérisation de la biomasse**

Dans une première approche, les substances extractibles ne sont pas considérées, car elles représentent moins de 10% en masse totale de la biomasse [79]. Par la suite, les composés de référence représentant la biomasse, seront : CELL, HCELL, LIGC, LIGH et LIGO.

La caractérisation de la biomasse est une étape préliminaire très importante. En effet, dans la littérature et les bases de données, on trouve toujours la composition élémentaire de la biomasse sous forme de sa teneur en C, H, O et parfois en N, S et Cl [186]. Ce type de composition n'est pas applicable dans les modèles cinétiques. La détermination de la composition en cellulose, hémicellulose et lignine appelée la composition biochimique, à partir de la composition élémentaire dérive des bilans atomiques [83]. Les composés de référence (CELL, HCE, LIGC, LIGH et LIGO) sont reportés avec trois mélanges de référence (RM-1, RM-2 et RM-3) dans le diagramme H/C, représenté par la figure 93. Ces mélanges sont définis, en utilisant statistiquement les rapports les plus probables, comme-suit :

- RM-1: Holocellulose = 60% CELL + 40% HCE
- RM-2 : Mélange riche en LIGH = 80% LIGH + 20% LIGC
- RM-3 : Mélange riche en LIGO= 80% LIGO + 20% LIGC

La biomasse est ainsi représentée comme la combinaison de ces trois mélanges caractérisés par trois paramètres dits de séparation ou « splitting parameters » ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ ) :

$$\text{Biomasse} = \alpha \text{ RM-1} + \beta \text{ RM-2} + \gamma \text{ RM-3}$$

Ces paramètres sont considérés comme le degré de liberté de la procédure de caractérisation, puisqu'ils permettent de réduire les cinq espèces de référence en ces trois mélanges. Le rapport cellulose / hémicellulose est égal, par défaut, à 1,5. Cette valeur peut être modifiée lorsque des données expérimentales sont disponibles. Ainsi la valeur par défaut de  $\alpha$  est 0,6. De même,  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent être modifiés pour tenir compte de biomasses riches en H ou en O. Comme indiqué précédemment, cette méthode de caractérisation ne tient pas compte de la présence des composés extractibles et des minéraux.

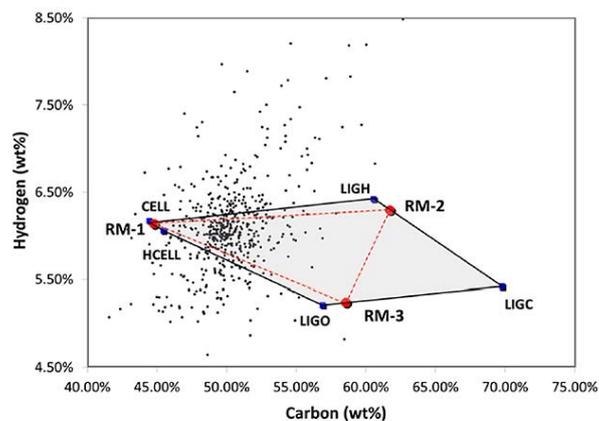


Figure 93 : Caractérisation de la biomasse : diagramme teneur en hydrogène (H%) versus teneur en carbone (C%) [83].

À titre d'exemple, pour le bois de pin ayant une composition élémentaire H/C/O = 51,08/6,07/42,83 (base sèche ; *daf* : *dry ash free*), la composition biochimique massique est la suivante :

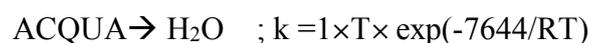
CELL = 47,73%; HCE = 21,43%; LIGH = 8,02%; LIGO = 14,84% et LIGC = 7,98%.

Les compositions élémentaire et chimique (en termes d'espèces de référence) de différentes biomasses sont regroupées dans une base de données construite à l'école polytechnique de Milan (POLIMI) [83].

#### **I.4. Comparaison entre les différentes versions**

Développé en 2008 [79], le mécanisme cinétique de POLIMI, a subi plusieurs mises à jour [80]–[85].

Le tableau 13 présente une comparaison entre les différentes versions du modèle de dévolatilisation entre 2008 et 2016. Le nombre de réactions a passé de 18 en 2008 à 27 en 2016. La version de 2015 est la seule version qui contient la réaction d'évaporation d'humidité :



ACQUA est l'humidité à l'état solide existante initialement dans la biomasse.

La présence des substances extractibles n'a été considérée que dans les mécanismes de 2015 et 2016.

Trois espèces métaplastiques seulement ont été utilisées dans le mécanisme de 2008, à savoir, G{CO<sub>2</sub>}, G{CO} et G{COH<sub>2</sub>}. De nouveaux composés métaplastiques ont été ajoutés au fur et à mesure.

Les dernières versions du modèle de dévolatilisation, celle de 2017 [84] et celle de 2018 [85], qui ne font pas l'objet de ce travail, ont considéré d'autres pseudo-composés pour représenter l'hémicellulose pour faire la différence entre les hémicelluloses dans les bois tendres et les bois durs.

Tableau 13 : Comparaison entre les différentes versions du modèle de dévolatilisation entre 2008 et 2016.

	2008	2014a	2014b	2015	2016
<b>Présence des extractibles</b>	-	-	-	+	+
<b>Évaporation de l'humidité</b>	-	-	-	+	-
<b>Nombre de réactions</b>	18	25	24	29	27
<b>Nombre d'espèces</b>	36	40	40	47	45
<b>Nombre d'espèces métaplastiques</b>	3	7	7	7	7
<b>Références</b>	[79]	[80]	[81]	[83]	[82]

+: Présence  
-: Absence

## **I.5. Avantages et limitations**

Le modèle de pyrolyse de la biomasse proposé par l'équipe de professeur Ranzi est l'un des mécanismes les plus détaillés dans la littérature. Néanmoins, ce modèle, en général, et la version de 2016 en particulier, présente quelques limitations.

### **I.5.a. Avantages**

Basé sur des schémas mécanistiques semi-détaillés, le mécanisme cinétique de l'équipe de Ranzi permet non seulement de prédire le rendement en résidu solide, en goudron et en gaz, mais aussi de prédire le rendement en plusieurs produits gazeux (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>...) et liquides (LVG, HAA, 5-HMFU...). En offrant une caractérisation détaillée des produits de pyrolyse, ce mécanisme peut être appliqué dans des conditions isothermes et non isothermes [81]. Ce modèle a été validé principalement sur plusieurs exemples d'analyse thermogravimétrique du bois et ses constituants pour évaluer la perte en masse et sur des cas de pyrolyse rapide [187].

### **I.5.b.Limitations**

Les schémas cinétiques proposés pour chaque constituant ne reflètent pas complètement l'ensemble des réactions existantes au cours de la pyrolyse de la biomasse. Des schémas plus détaillés seraient nécessaires pour une description précise. Le schéma de pyrolyse d'hémicellulose est basé sur celui de la pyrolyse du xylane, qui peut être un bon représentant pour l'hémicellulose des bois durs mais pas pour celle des autres types de biomasse (les résineux par exemple).

Les interactions entre les constituants de la biomasse ne sont pas prises en compte dans le modèle. Ces interactions ont été étudiées par Zhang *et al.*[188]. Ils ont montré que, dans les conditions de pyrolyse rapide, les interactions cellulose–hémicellulose et cellulose–lignine peuvent être négligées dans le cas de la biomasse ligneuse. Dans le cas de la biomasse herbacée, l'effet des interactions cellulose-lignine n'est pas négligeable. En effet, ces interactions diminuent le rendement en lévoglucosan et augmente celui des composés de faibles masses moléculaires et les composés furaniques.

La présence d'azote, de soufre et des minéraux dans la biomasse initiale est également négligée dans ce modèle. La teneur en minéraux a un effet parfois significatif sur la pyrolyse de la biomasse [29]–[34]. Vu que la biomasse lignocellulosique est caractérisée par une faible teneur massique en minéraux, égale à 1% dans le cas du bois [28] et que peu de connaissances soit disponibles sur l'influence de ces minéraux sur la combustion, l'effet des minéraux sera négligé dans le cadre de ce travail.

Les réactions d'oxydation du char ne sont pas directement incluses dans le mécanisme de Debiagi *et al.* [82]. Ces réactions ont un rôle important dans la modélisation des analyses thermogravimétriques (ATG) sous une atmosphère oxydante. Nous avons ajoutés ces réactions, présentées sur le tableau 14, au mécanisme initial de Debiagi *et al.* [82].

Tableau 14 : Réactions d'oxydation de char [173]. Les paramètres de la constante de vitesse [ $k=AT^n \exp(-Ea/RT)$ ] sont donnés en mol, s et cal.

Réactions	A	n	Ea
(1) Char+O <sub>2</sub> =>CO <sub>2</sub>	1.2e+10	0.0	32300.0
(2) Char+0.5O <sub>2</sub> =>CO	2.5e+11	0.0	38200.0
(3) Char+H <sub>2</sub> O=>CO + H <sub>2</sub>	2.5e+09	0.0	52000.0

Les réactions hétérogènes intraparticulaires entre les espèces volatiles émises et le solide résiduel n'ont pas été considérées [189].

Pour mieux connaître les points forts et les faiblesses du modèle de Debiagi *et al.* [82], différents tests ont été réalisés. Ces tests sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

## **II. Tests du modèle cinétique de dévolatilisation utilisé**

Le modèle de dévolatilisation développé par Debiagi *et al.* [82] complété avec les réactions du tableau 14 a été testé à la fois sur des résultats obtenus dans le cadre du projet PREPABOIS et sur des résultats issus de la littérature. Toutes les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel CHEMKIN-PRO. Les analyseurs thermogravimétriques et les réacteurs à lit fixe sont modélisés, respectivement, par des réacteurs parfaitement agités (PSR : *Perfectly Stirred Reactor*) et des réacteurs pistons (PFR : *Plug Flow Reactor*).

### **II.1. Tests du modèle cinétique de dévolatilisation sur les résultats du projet PREPABOIS**

#### **II.1.a. Présentation du projet PREPABOIS (2015-2017)**

Le projet PREPABOIS, cofinancé par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et mené avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et le Laboratoire Gestion des Risques et Environnement (LGRE), a pour objectif d'optimiser la combustion de bois dans les appareils de chauffage domestique en conditions réelles de fonctionnement, en étudiant l'effet de la nature (essence, composition chimique, taille, humidité, cendres...), la forme (granulés et bûches) et la préparation du bois (écorçage, lavage...) sur les émissions polluantes gazeuses (CO, CO<sub>2</sub>, COV et HAP) et particulaires [190]. Parmi les mesures réalisées dans le cadre de ce projet, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été menées à l'échelle de la sciure. Ces analyses permettent de caractériser les essences de bois utilisés en déterminant leurs compositions approximatives.

#### **II.1.b. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation**

Des expériences d'ATG sous atmosphère oxydante (air) ont été réalisées au LGRE pour une vitesse de chauffe égale à 5 °C.min<sup>-1</sup> et des températures de 30 à 700 °C, en utilisant trois essences de bois : hêtre, chêne et sapin.

Les propriétés physiques et chimiques des essences de bois utilisées sont données dans l'étude de Schmidt *et al.* [191]. Le tableau 15 et la figure 94 donnent les compositions élémentaires et chimiques de ces bois.

Tableau 15 : Caractérisation des essences de bois utilisées : compositions élémentaires, humidité et taux de cendres [191].

Bois	Élémentaire (wt%)						Propriétés	
	C	H	N	S	O	Indéterminé	Humidité moyenne sur brut (%)	Taux de cendres moyen sur sec (%)
<b>Sapin</b>	48,9	6,0	<0,1	<0,03	41,8	<3,3	24,6	0,36
<b>Chêne</b>	48,5	5,9	<0,1	<0,03	42,7	<2,9	36,3	0,81
<b>Hêtre</b>	48,3	6,0	<0,1	<0,03	43,5	<2,2	41,4	1,40

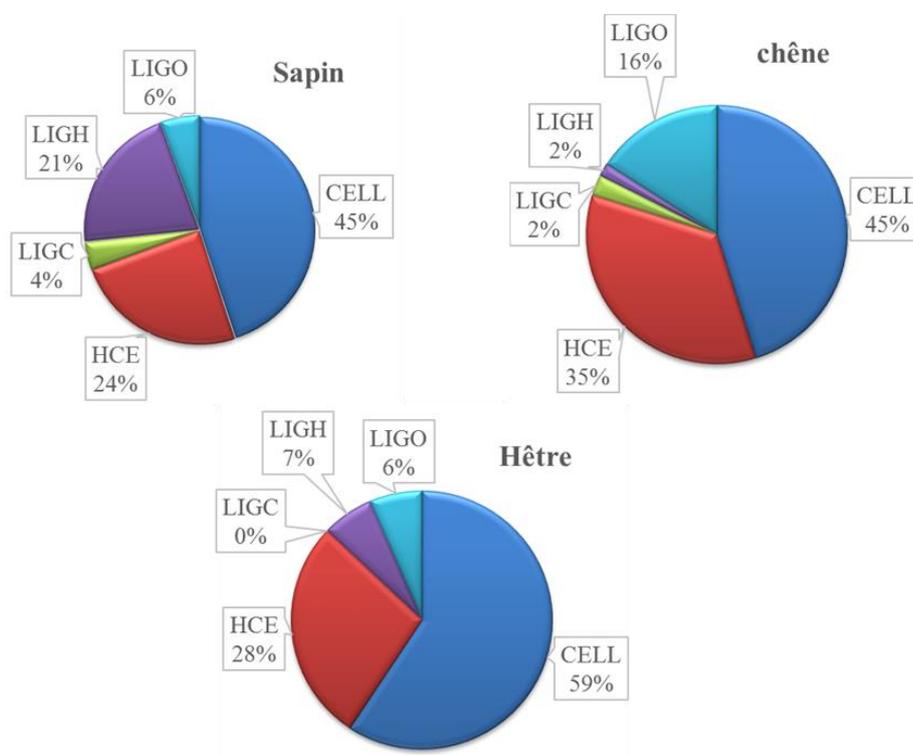


Figure 94 : Compositions chimiques des essences de bois utilisées.

La figure 95 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux de la perte en masse sous air des différents bois et les résultats de simulation obtenus à l'aide du modèle de Debiagi *et al.* [82].

Pour les courbes d'ATG, la faible surestimation observée en dessous de 300 °C, est due au fait que l'évaporation de l'eau pendant l'étape de séchage est négligée. La cohérence entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation est bonne pour les différentes essences de bois étudiées, malgré que le modèle surestime légèrement le résidu solide vu que les réactions hétérogènes des espèces métoplastiques sous atmosphère oxydante n'ont pas été considérées.

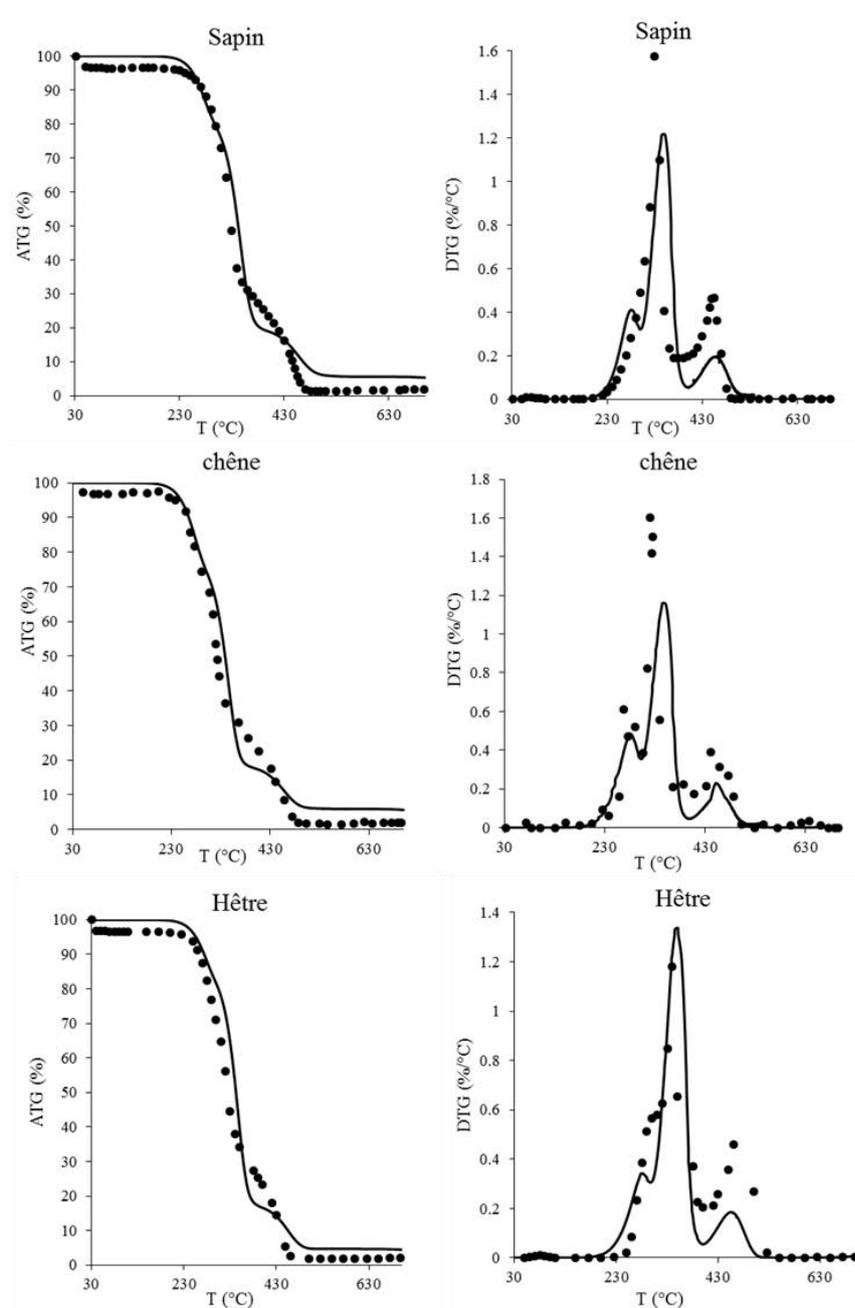


Figure 95 : Courbes d'ATG et de DTG obtenues pour les bois de hêtre, de sapin et de chêne sous air à 5 °C / min. Comparaison entre les données expérimentales fournies par le LGRE (symboles) et les simulations (lignes continues).

Les courbes de DTG (Dérivé Thermo-Gravimétrique) permettent de déterminer les vitesses de perte en masse en fonction de la température. Trois étapes peuvent être distinguées comme le montrent les trois pics: la dévotilisation de l'hémicellulose entre 200 et 300 °C, la dévotilisation de la cellulose, entre 300 et 350 °C et la dévotilisation de la lignine accompagnée de l'oxydation de char entre 400 et 500 °C.

Le modèle de dévolatilisation a été également comparé aux résultats de plusieurs études expérimentales de la littérature.

## **II.2. Tests du modèle cinétique de dévolatilisation sur les résultats de la littérature**

Les différents tests du modèle sur les résultats de la littérature sont résumés dans le tableau 16. Ces tests ont été réalisés pour 10 cas de pyrolyse primaire et d'ATG du bois ou de ses constituants.

Les études expérimentales 1, 2 et 6 ont déjà été modélisées dans la littérature, tandis que les études expérimentales 3-5 et 7-10 sont simulées pour la première fois dans ce travail.

### **II.2.a. Cas d'ATG/DTG**

La vitesse de chauffe, la température et la nature de l'atmosphère sont les paramètres clés pour étudier la dégradation thermique du bois et de ses constituants.

#### **i. Effet de la température et la vitesse de chauffe**

Plusieurs travaux dans la littérature ont étudié la dégradation thermique de la biomasse par analyse thermogravimétrique.

Jakab *et al.* [192] ont effectué l'analyse thermogravimétrique, sous argon, de six types de lignines à une vitesse de chauffe égale à 20 °C.min<sup>-1</sup>. La gamme de températures utilisée est assez large (de 200 à 900 °C), pour bien étudier les différentes étapes de la décomposition de la lignine. Nous ne considérons que deux types de lignines : extraits de picea abies et d'Arachis hypogaea. Les compositions de ces deux lignines sont données dans le tableau 17

Tableau 17 : Compositions élémentaire et chimique des lignines utilisés dans l'étude de Jakab *et al.* [192] (*prises de* [193]).

Type	Élémentaire (wt)			Chimique (x)		
	C	H	O	LIGC	LIGH	LIGO
<b>Picea abies</b>	0,634	0,06	0,306	0,5794	0,2856	0,135
<b>Arachis hypogaea</b>	0,631	0,057	0,312	0,6075	0,1272	0,2653

La figure 96 montre le bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation pour les deux lignines. Le résidu solide peut atteindre 40 wt%. Cela est fortement lié aux groupes méthoxy contenus dans les espèces de référence (LIGC, LIGH et LIGO).

Chapitre 2 : Modèle cinétique de la dévolatilisation de la biomasse

Tableau 16 : Différents tests du modèle de dévolatilisation avec des résultats de la littérature et les conditions opératoires utilisées. P: simulé pour la première fois.

N°	Étude expérimentale	Réacteur	Composé étudié	Atmosphère	Température (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Simulations précédentes
1	[192]	ATG	Lignine	Ar	200-900	20	[79], [84], [132], [193]
2	[194]	ATG	Bois de pin, cellulose et hémicellulose	N <sub>2</sub>	300-720	5, 20, 40 et 80	[79], [81], [84], [193]
3	[165]	ATG	4 bois: pin, bouleau, tremble	Air	40-800	10 et 100	P
4	[195]	ATG	Lignine	He, He + 7%, 20%, 60% O <sub>2</sub>	20-800	20	P
5	[196]	ATG	Cellulose	He, He + 7%, 20%, 60% O <sub>2</sub>	50-800	20	P
6	[197]	ATG (DTG)	Cellulose, xylane	N <sub>2</sub>	T <sub>finale</sub> = 600	10	[48]
7	[123]	ATG	Hémicellulose	He, He + 7%, 20%, 60% O <sub>2</sub>	20-800	20	P
8	[198]	Lit fixe et ATG	3 biomasses: Miscanthus, sapin de Douglas, chêne	Ar	20- T <sub>finale</sub> = 280, 300, 320, 350, 400 and 500	5	P
9	[199]		Miscanthus et cellulose		T <sub>finale</sub> = 500		P
10	[200]	Lit fixe	Bois de peuplier	N <sub>2</sub>	400, 450, 500, 550 et 600	10, 30 et 50	P

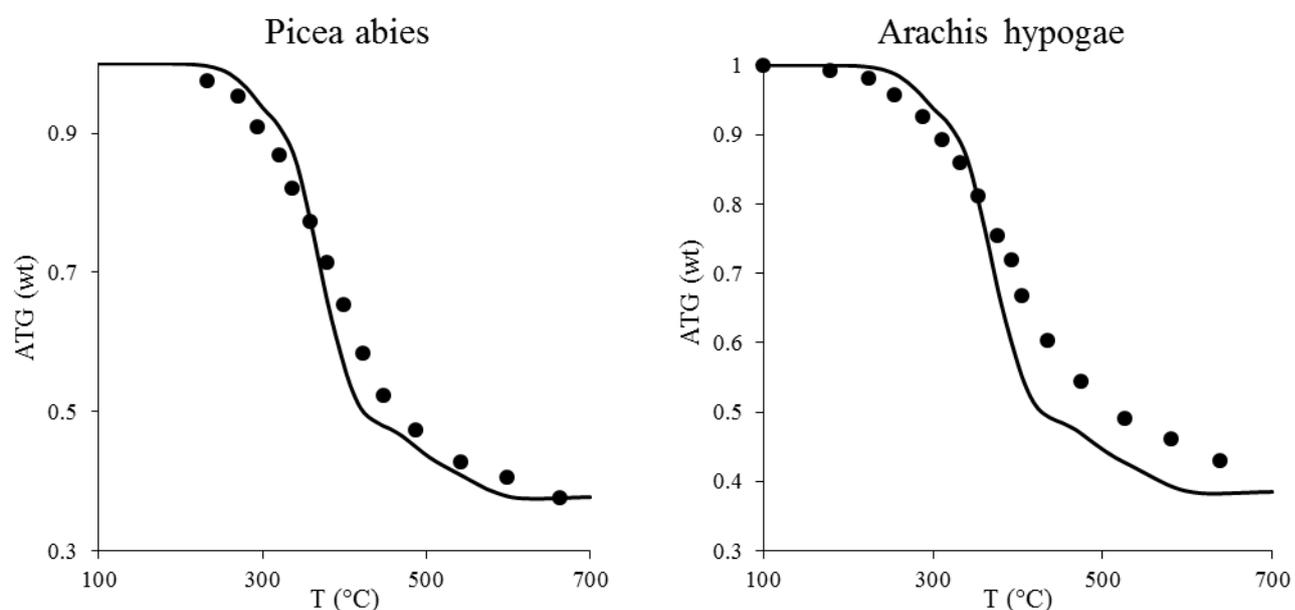


Figure 96 : Courbes d'ATG sous argon de deux lignines. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [192]) et les simulations (lignes continues).

Williams et Besler [194] ont étudié l'effet de la vitesse de chauffe sur la dégradation de bois de pin, de cellulose et d'hémicellulose sous atmosphère inerte (azote). Quatre vitesses de chauffe ont été utilisées : 5, 20, 40 et 80 °C.min<sup>-1</sup>. Les compositions élémentaire, approximative et chimique du bois de pin sont données dans le tableau 18. Les différentes comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulations sont présentées sur les figures 97, 98 et 99.

Tableau 18 : Compositions élémentaire, approximative et chimique du bois de pin utilisé dans l'étude de Williams et Besler [194].

Élémentaire (wt%)					Approximative (wt%)			Chimique (wt%)				
C	H	N	O	S	Humidité	Volatiles	Cendres	CELL	HCE	LIGC	LIGH	LIGO
48,2	5,9	0,1	45,7	<0,1	7	92,2	0,8	0,477	0,214	0,08	0,08	0,148

Dans le cas de la cellulose, l'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations est bon, notamment pour les faibles vitesses de chauffe (5 et 20 °C.min<sup>-1</sup>), comme le montre la figure 97.

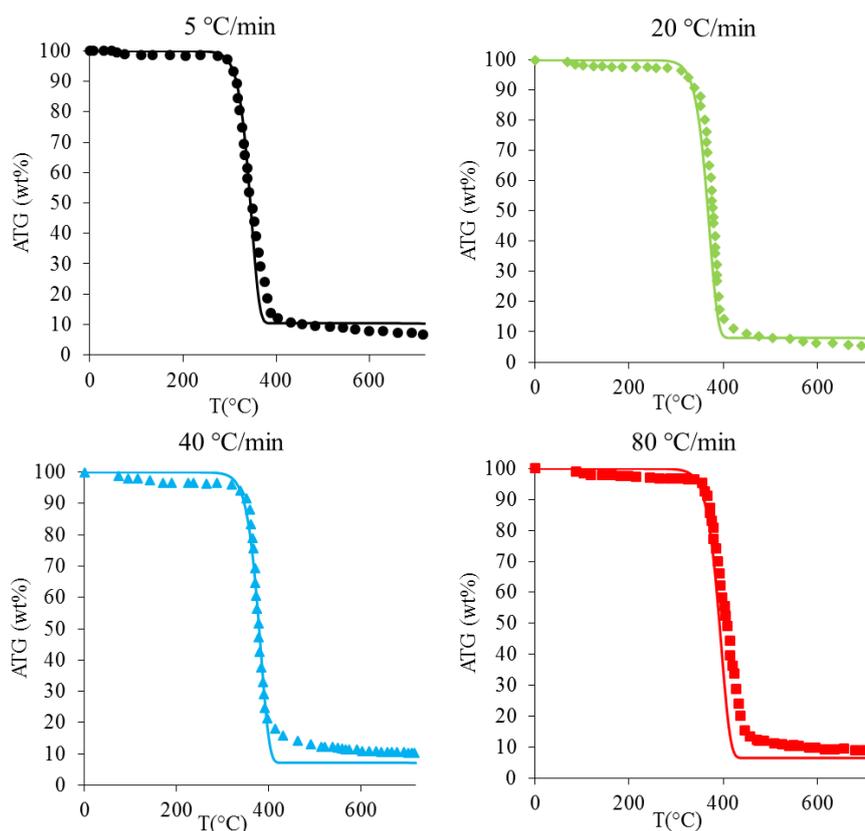


Figure 97 : Courbes d'ATG de cellulose sous azote. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [194] et les simulations (lignes continues).

La dégradation d'hémicellulose, considérée comme un polymère de xylane, commence à des températures assez faibles, comme le montre la figure 98. Sa décomposition forme plus de résidu solide (20 wt%) que dans le cas de la cellulose (5 à 10% wt). L'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations est satisfaisant.

La figure 98 présente la perte en masse de bois de pin en fonction de la température pour les différentes vitesses de chauffe utilisées. La décomposition expérimentale de ce résineux est légèrement plus lente que les résultats de la simulation. Les observations de Williams et Besler [194] ont montré que même une faible concentration de cendres (0,8 wt%) peut avoir un effet (catalyseur ou inhibiteur) sur la dévolatilisation de la biomasse.

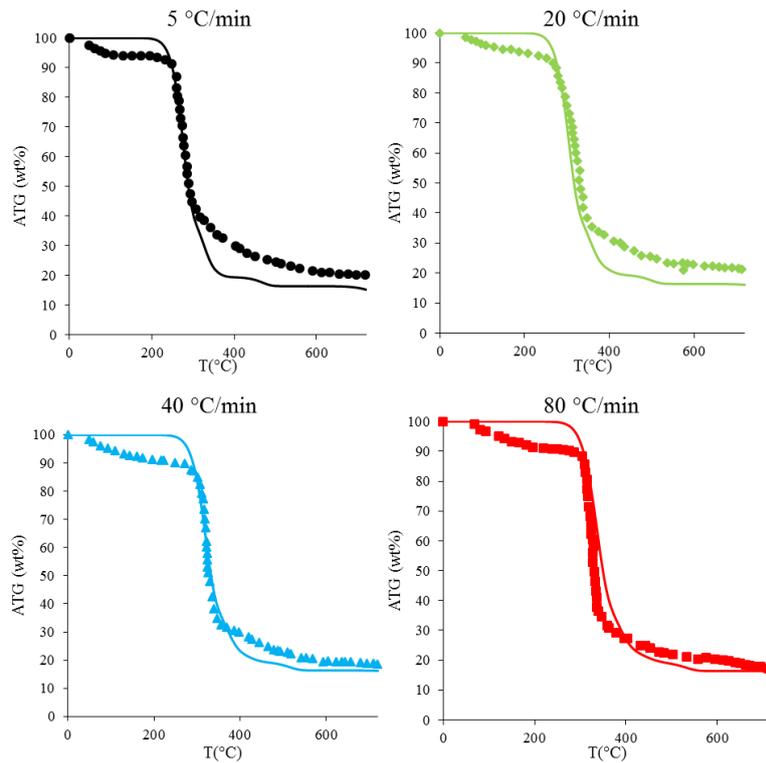


Figure 98 : Courbes d'ATG d'hémicellulose sous azote. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [194]) et les simulations (lignes continues).

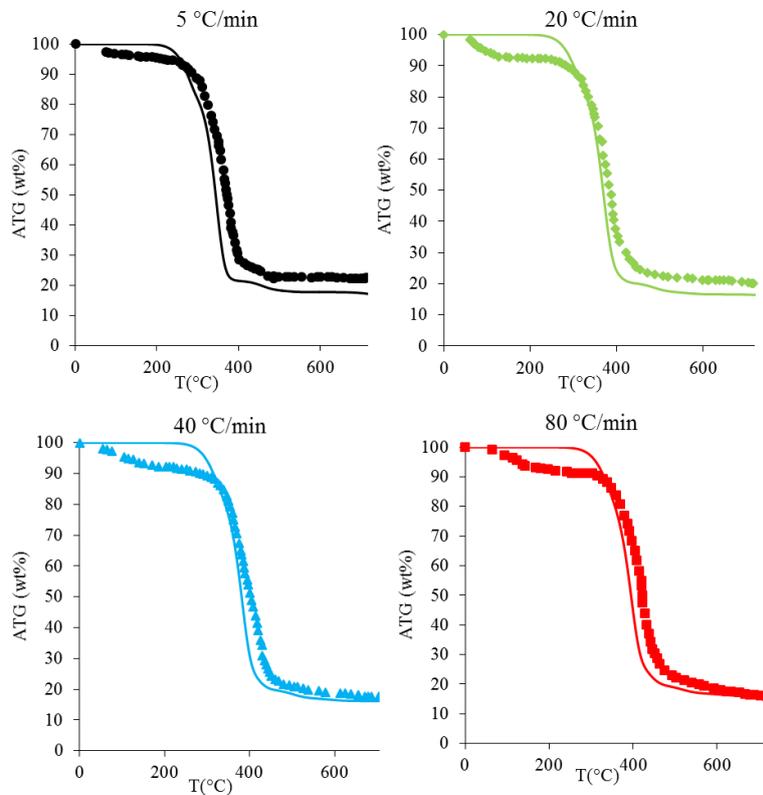


Figure 99 : Courbes d'ATG de bois de pin sous azote. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [194]) et les simulations (ligne continue).

L'effet de la vitesse de chauffe a été également étudié par Shen *et al.*[165] en utilisant deux types de bois : un résineux (bois de pin) et trois feuillus (bois de bouleau, bois de tremble et bois de chêne), dont les compositions élémentaires, approximatives et chimiques sont données dans le tableau 19. La figure 100 montre la dégradation thermique de ces biomasses sous air pour 10 et 100 °C.min<sup>-1</sup>.

Tableau 19 : Compositions élémentaires, approximatives et chimiques des bois utilisés dans l'étude de Shen *et al.* [165].

Bois	Élémentaire (wt%)					Approximative (wt%)			Chimique (wt%)				
	C	H	N	O	S	Humidité	Volatiles	Cendres	CELL	HCE	LIGC	LIGH	LIGO
<b>Pin</b>	41,89	4,5	0,22	40,19	/	12,9	71,49	0,3	0,446	0,347	0,032	0,022	0,154
<b>Tremble</b>	45,84	5,22	0,36	39,97	0,01	8,19	80,37	0,41	0,567	0,274	0,000	0,051	0,108
<b>Bouleau</b>	44,41	3,48	0,27	36,65	/	11,39	74,36	0,76	0,526	0,271	0,000	0,099	0,104
<b>Chêne</b>	45,37	5,03	0,28	41,29	0,01	8,78	76,82	0,24	0,451	0,347	0,026	0,017	0,159

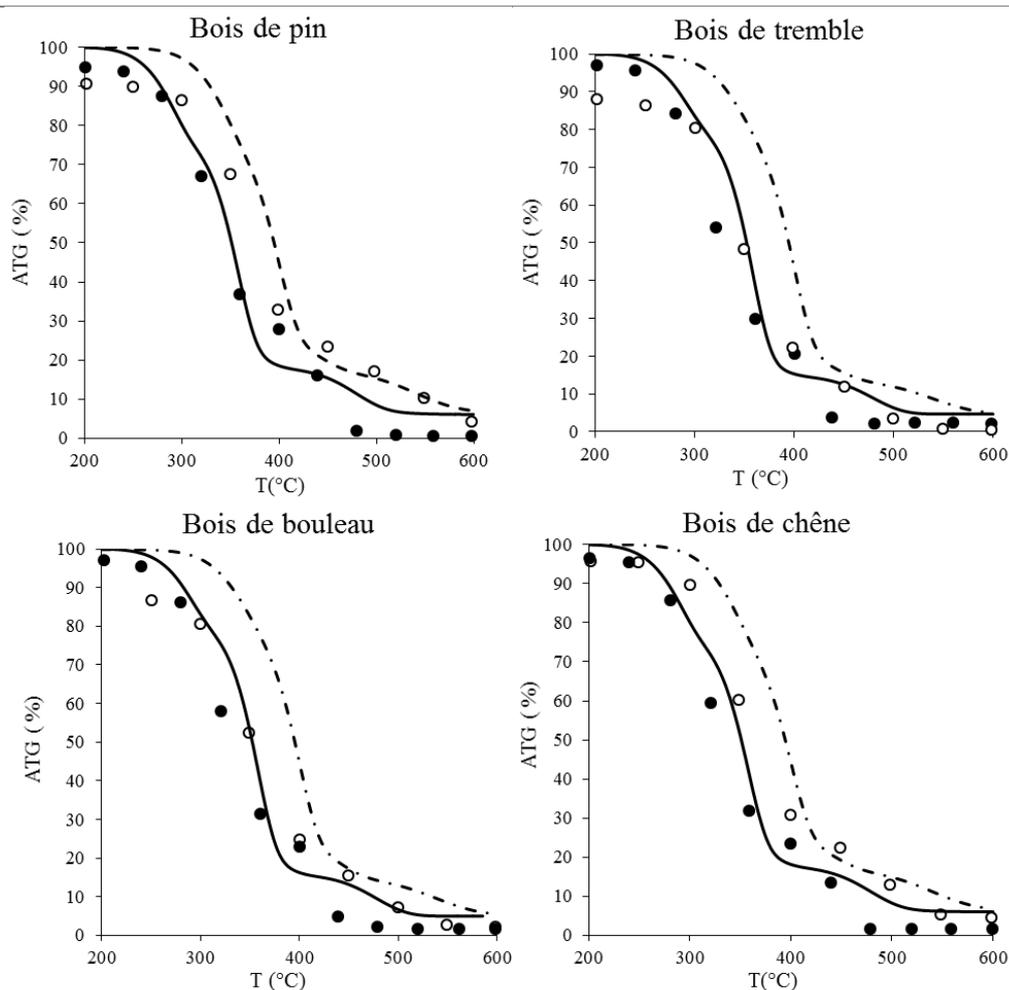


Figure 100 : Courbes d'ATG de bois de pin, de tremble, de bouleau et de chêne sous air. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [165] et les simulations (lignes).

Pour la dégradation des différents bois étudiés à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ , les résultats de la simulation sont satisfaisants, tandis qu'à  $100\text{ °C.min}^{-1}$ , ces résultats sont plus lents que ceux obtenus expérimentalement, pour les températures supérieures à  $400\text{ °C}$ . Cela est dû au fait que le modèle de Debiagi *et al.* [82] a été optimisé sur des faibles vitesses de chauffe.

La figure 101 compare les résultats de simulation aux mesures expérimentales de Werner *et al.* [197] qui ont étudié la dégradation thermique de la cellulose pure et du xylane sous atmosphère inerte (azote), pour une vitesse de chauffe de  $10\text{ °C.min}^{-1}$ . L'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations est satisfaisant dans le cas de xylane et reste acceptable pour la cellulose.

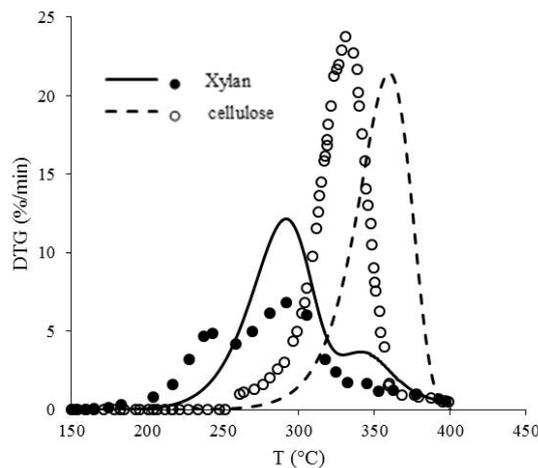


Figure 101 : Courbes de DTG de cellulose et de xylane sous azote à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [197]) et les simulations (lignes).

La nature de l'atmosphère joue un rôle primordial dans la dégradation thermique de la biomasse et ses constituants. Cette influence fait l'objet de la partie suivante.

## **ii. Effet de la nature de l'atmosphère**

Afin de voir l'effet de l'ajout d'air ou d'oxygène sur les ATG, plusieurs travaux ont étudié la décomposition de la biomasse et ses constituants sous une atmosphère oxydante.

### ***Biomasse***

La figure 102 présente une comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux de dégradation thermique du bois de chêne, respectivement sous air (résultats obtenus dans le cadre du projet PREPABOIS) et sous azote (résultats de l'étude de Le Brech *et al.* [201]). La

différence entre les deux courbes se produit principalement à des températures élevées ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ) où le char réagit avec l'oxygène de l'air selon les réactions présentées dans le tableau 14.

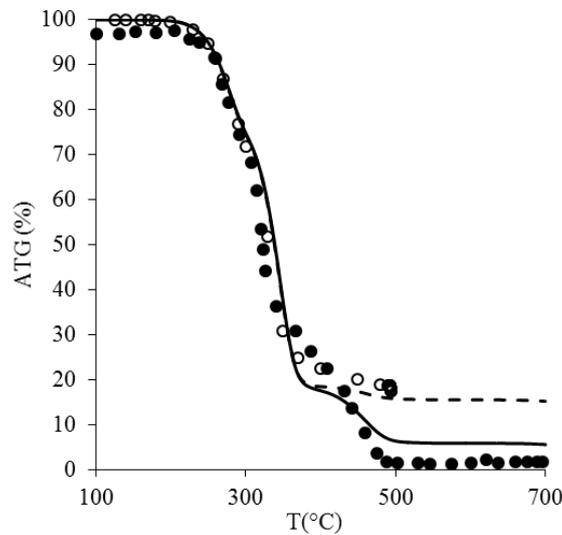


Figure 102 : Courbes d'ATG du bois de chêne à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles pleins: résultats sous air de PREPABOIS; symboles vides: résultats sous azote de Le Brech *et al.* [201]) et les simulations (ligne continue: sous air, ligne pointillée: sous azote).

### Cellulose

La dégradation de la cellulose sous atmosphère inerte (He) et oxydante (He+7%  $\text{O}_2$ , He+20%  $\text{O}_2$  et He+60%  $\text{O}_2$ ) a été étudiée par thermogravimétrie par Shen *et al.* [196], comme le montre la figure 103.

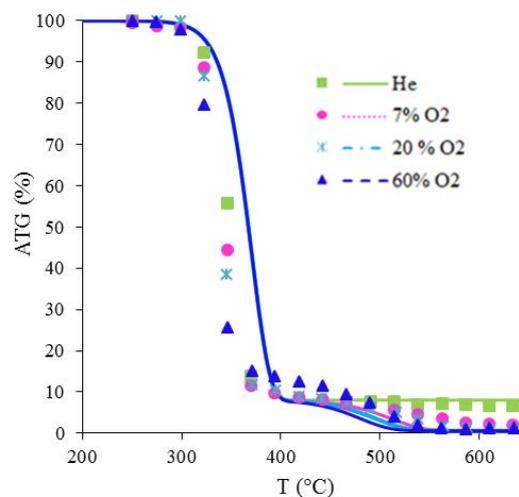


Figure 103 : Courbes d'ATG de cellulose sous différentes atmosphères inerte et oxydantes à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [196]) et les simulations (lignes).

Deux étapes ont été observées pour les ATG sous atmosphère oxydante : une première étape commune entre les différentes atmosphères ( $T < 400$  °C) et une seconde étape correspondant à l'oxydation du char renforcée par la concentration en oxygène. Globalement, grâce au modèle utilisé, un bon accord a été trouvé entre les résultats expérimentaux et les simulations sous les différentes atmosphères.

### ***Hémicellulose***

Les mêmes étapes ont été retrouvées dans l'étude de la décomposition de l'hémicellulose effectuée par Shen *et al.* [123]. En effet, les courbes de perte de masse sous les différentes atmosphères étudiées (100%He , He+7% O<sub>2</sub>, He+20% O<sub>2</sub> et He+60% O<sub>2</sub>) représentées sur la figure 104, peuvent être divisées en deux étapes principales : (1) l'étape à basses températures qui correspond au craquage thermique de l'hémicellulose, et (2) l'étape à hautes températures où le char réagit avec l'oxygène. La cohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations est bonne à faibles températures. Le modèle sous-estime le résidu solide, sous atmosphère neutre et le sur-estime sous les atmosphères oxydantes.

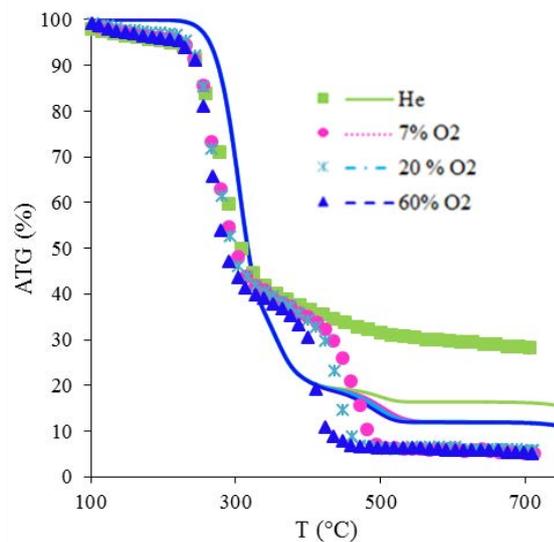


Figure 104 : Courbes d'ATG de l'hémicellulose sous différentes atmosphères inerte et oxydantes à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [123]) et les simulations (lignes).

### ***Lignine***

Shen *et al.* [195] ont étudié la dégradation de la lignine sous atmosphère inerte (He) et oxydante (He+7% O<sub>2</sub> et He+20% O<sub>2</sub>), comme le montre la figure 105.

Une seule étape significative a été observée pour la décomposition de la lignine sous hélium (He), tandis qu'une autre étape, représentant l'oxydation du char, est apparue sous les atmosphères oxydantes.

L'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations est satisfaisant. Notons que la lignine n'est pas pure. Sa composition dépend du procédé de son extraction à partir de la biomasse.

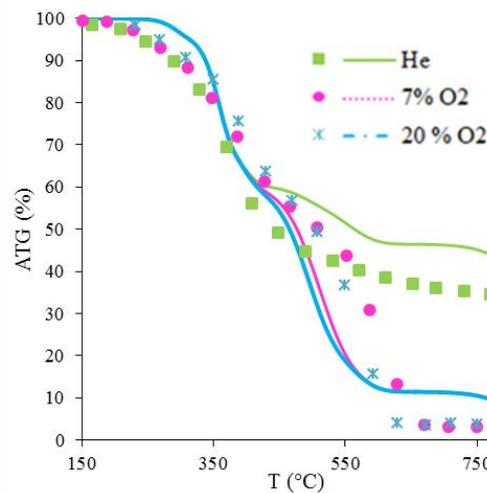


Figure 105 : Courbes d'ATG de la lignine sous différentes atmosphères inerte et oxydantes à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [195]) et les simulations (lignes).

Le modèle de Debiagi *et al.* [82], complété avec les réactions du tableau 14, peut également être utilisé pour prédire les rendements en produits obtenus lors de la pyrolyse du bois.

### **II.2.b. Cas de pyrolyse primaire**

Le modèle de dévolatilisation a été testé sur les résultats de trois cas de pyrolyse primaire de la littérature. L'une de ces études est celle de Le Brech *et al.* [198], qui ont réalisé la pyrolyse de deux types de bois : chêne et sapin de Douglas dans un réacteur à lit fixe. Les compositions chimiques des essences de bois utilisées sont données par le tableau 20.

Tableau 20 : Compositions chimiques (wt) des bois utilisés dans l'étude de Le Brech *et al.* [198].

Type	CELL	HCE	LIGC	LIGH	LIGO
Chêne	0,45	0,35	0,03	0,02	0,16
Sapin de Douglas	0,40	0,22	0,10	0,26	0,02
Miscanthus	0,47	0,38	0,01	0,02	0,12

La figure 106a montre le bon accord entre les simulations et les résultats expérimentaux concernant la perte en masse au cours de la pyrolyse lente de deux biomasses. Les rendements en goudrons, en solides et en gaz sont illustrés sur la figure 106b.

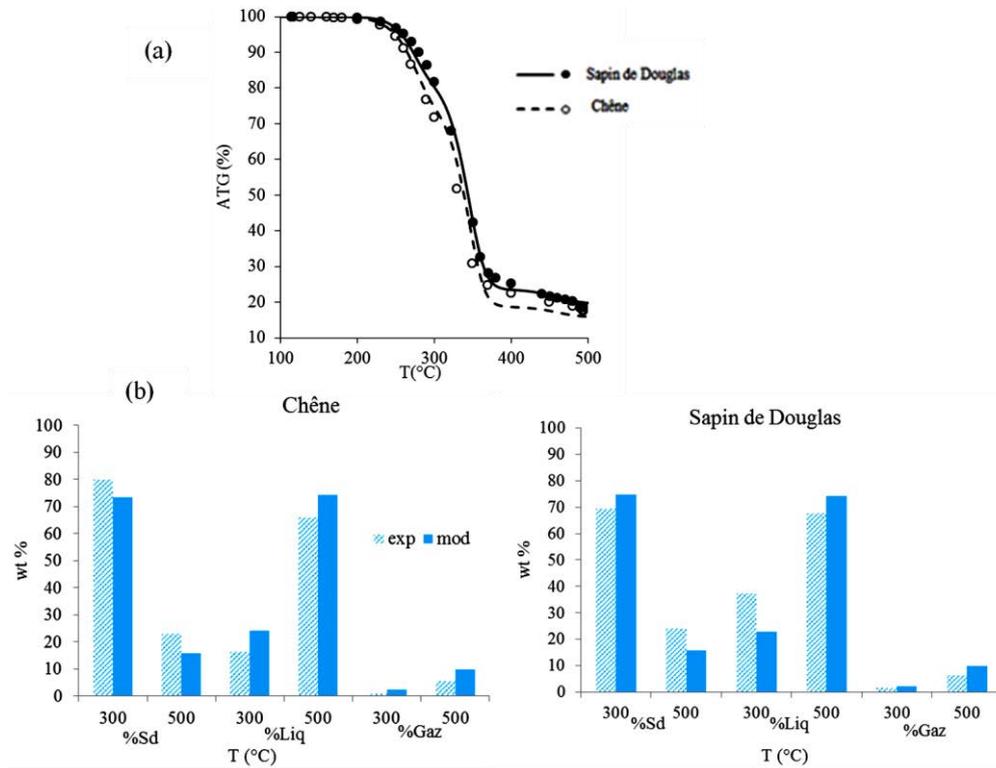


Figure 106 : Pyrolyse lente du bois de sapin de Douglas et de chêne : (a) perte en masse (symboles : [198] ; lignes : simulations) (b) rendements en goudrons (%liq), en solides (%sd) et en gaz (%gaz).

Pour la même étude, la figure 107 compare les résultats de simulation de l'évolution des fractions massiques de CO et de CO<sub>2</sub> (les principaux produits gazeux) avec la température aux résultats expérimentaux. A 500 °C, le modèle surestime la fraction massique de CO et de CO<sub>2</sub> le sapin de Douglas. Pour le chêne, le modèle surestime la fraction de CO à 500 °C.

En utilisant le même montage expérimental, Le Brech *et al.* [198] ont également mené une étude sur la pyrolyse de miscanthus. Sa composition chimique est donnée dans le tableau 20. La perte en masse pour une vitesse de chauffe de 5°C.min<sup>-1</sup> et les rendements en goudrons, en solides et en gaz sont présentés sur la figure 108. Le modèle sous-estime la fraction du résidu solide et surestime celle du liquide.

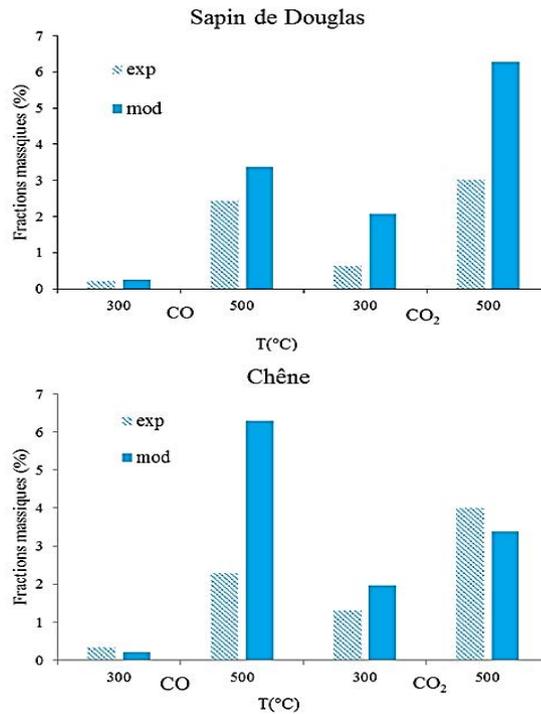


Figure 107 : Pyrolyse lente du bois de sapin de Douglas et de chêne : Évolution des fractions massiques de CO et de CO<sub>2</sub> en fonction de la température.

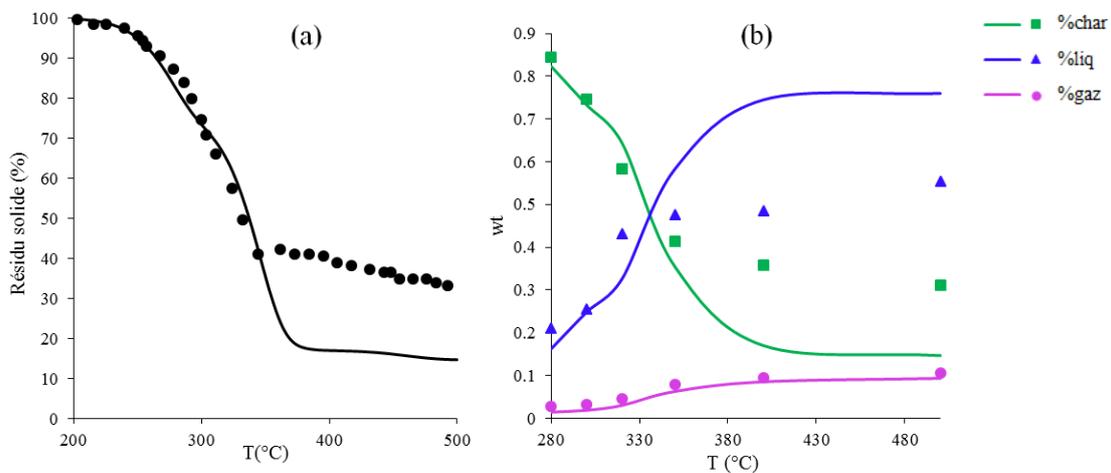


Figure 108 : Pyrolyse lente du miscanthus : (a) perte en masse ; (b) rendements en goudrons, en solides et en gaz (symboles : [198] ; lignes : simulations).

Comme le montre la figure 108, Le Brech *et al.* [198] ont également analysé les rendements en produits gazeux tels que le CO<sub>2</sub> (figure 109a), CO (figure 109b) et CH<sub>4</sub> (figure 109c), ainsi que pour l'un des goudrons primaires, le phénol (figure 109d).

Les prévisions du modèle concernant la formation de CO<sub>2</sub> pendant la pyrolyse du miscanthus sont très satisfaisantes, tandis que la fraction massique de CO et celle de CH<sub>4</sub> sont sous-estimées

pour les hautes températures. La comparaison entre les prévisions expérimentales et le modèle de la formation de phénol montre un accord raisonnable à basses températures (<360 °C).

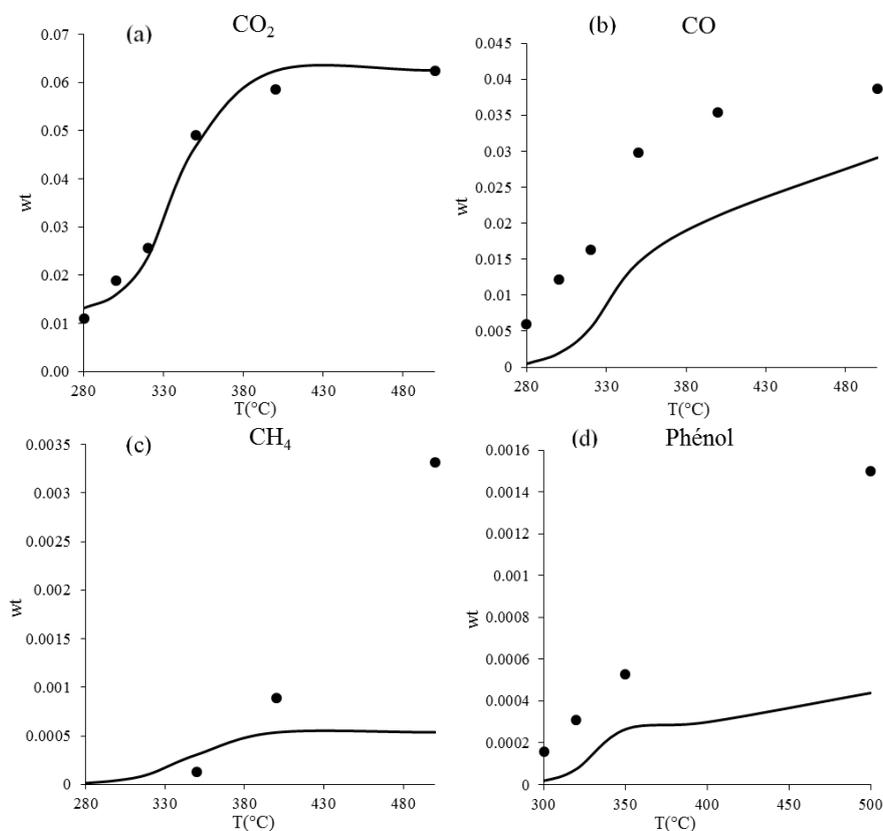


Figure 109 : Pyrolyse lente du miscanthus : rendements en (a) CO<sub>2</sub> ; (b) CO ; (c) CH<sub>4</sub> ; (d) phénol (symboles : [198] ; lignes : simulations).

Chen *et al.* [200] ont étudié l'effet de la température et la vitesse de chauffe (10, 30 et 50 °C.min<sup>-1</sup>) sur la pyrolyse de bois de peuplier dans un réacteur à lit fixe. La figure 110 représente la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations pour l'évolution des fractions molaires des composés gazeux majeurs (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>), en fonction de la température, pour deux vitesses de chauffe 10 et 50 °C.min<sup>-1</sup>. Les résultats expérimentaux et ceux de la simulation sont très cohérents, en ce qui concerne la formation de CO<sub>2</sub>.

Le modèle surestime légèrement la fraction molaire de CO, en particulier aux températures les plus élevées. Par contre, le modèle sous-estime fortement la fraction de CH<sub>4</sub> et celle de H<sub>2</sub>.

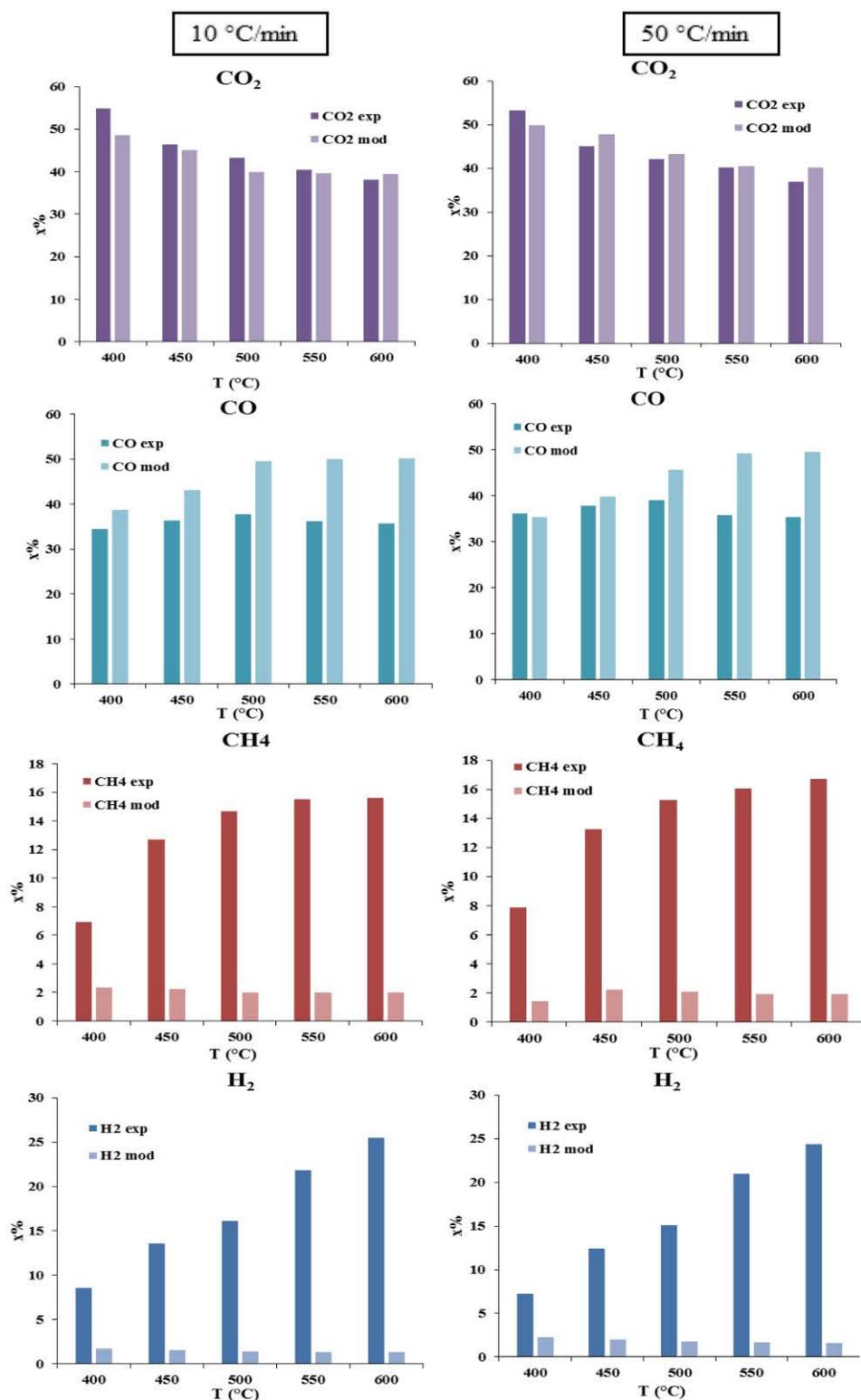


Figure 110 : Pyrolyse du bois de peuplier : Évolution des fractions molaires des composés gazeux majeurs (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>), en fonction de la température, pour deux vitesses de chauffe 10 et 50 °C.min<sup>-1</sup> (les données expérimentales appartiennent à [200] ).

### **III. Conclusion du chapitre 2**

Ce chapitre a permis de présenter le modèle de Debiagi *et al.* [82], complété par les réactions de combustion de char, qui est le mécanisme cinétique utilisé dans le présent travail, pour décrire la pyrolyse de la biomasse. Bien que ce modèle soit l'un des mécanismes les plus détaillés dans la littérature pour l'étude de la dévolatilisation de la biomasse, ce modèle présente quelques limitations, notamment pour les hautes vitesses de chauffe, comme le montre les tests effectués, en utilisant une large gamme de températures (de 20 à 900 °C) et de vitesses de chauffe (de 5 à 100 °C.min<sup>-1</sup>).

Ce mécanisme de dévolatilisation a été testé sur des résultats d'ATG obtenus dans le cadre du projet PREPABOIS et sur dix études d'ATG et de pyrolyse issues de la littérature. Les différentes comparaisons montrent que le modèle de Debiagi *et al.* [82], complété par un sous-mécanisme de combustion du char, est capable de reproduire, de façon satisfaisante, les résultats expérimentaux des ATG pour le bois et ses constituants, sous atmosphère inerte ou oxydante à des vitesses de chauffage faibles à modérées. Dans les travaux futurs, ce mécanisme de pyrolyse devrait être optimisé afin de mieux reproduire les résultats obtenus avec des vitesses de chauffage élevées. Cette optimisation ne fait pas l'objet de cette thèse. Pour faire la différence entre les résineux et les feuillus, d'autres représentants des hémicelluloses devraient être ajoutés.

Les rendements en produits de pyrolyse primaire comme le CO et le CO<sub>2</sub> peuvent également être raisonnablement reproduits jusqu'à des températures modérées. Pour les températures élevées, l'effet des réactions en phase gazeuse ne peut pas être négligé. Dans le chapitre 3, le mécanisme de dévolatilisation sera couplé à des mécanismes de dégradation des « *surrogates* » choisis pour représenter les goudrons primaires. Le modèle global sera validé sur de nombreux résultats expérimentaux issus de la littérature.

---

## **Chapitre 3 : Modèle cinétique des réactions secondaires et/ou combustion des goudrons**

---

---

*I. Structure de BioPOx*

*II. Validation du modèle cinétique développé*

---



Ce chapitre présente un nouveau modèle cinétique de combustion du bois prenant en compte en particulier les réactions en phase gazeuse des goudrons produits par la dévolatilisation de la biomasse comme l'hydroxyacétaldéhyde, le furane et ses dérivés, l'anisole, le furfural et le gaïacol. La formation de ces goudrons est décrite selon le mécanisme semi-détaillé issu de la littérature décrit dans le chapitre 2. Le modèle de combustion en phase gazeuse des goudrons a été construit en compilant différents mécanismes de la littérature déjà proposés pour ces espèces, à l'exception de l'hydroxyacétaldéhyde pour lequel un nouveau mécanisme d'oxydation a été écrit.

Le nouveau modèle cinétique détaillé de la combustion de la biomasse, BioPOx (*Biomass Pyrolysis and Oxidation*), permet de représenter à la fois la dévolatilisation de la biomasse et les réactions secondaires de combustion en phase gazeuse des espèces émises au cours de la pyrolyse primaire. Ce modèle a été validé sur une large gamme de résultats expérimentaux issus de la littérature, obtenus pour la pyrolyse et la combustion de la biomasse et ses constituants, la dégradation des « *surrogates* » choisis pour représenter les goudrons produits à partir de la pyrolyse de la biomasse et les composés clés pour la formation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

## **I. Structure de BioPOx**

Le mécanisme cinétique détaillé, BioPOx, a été développé, au format Chemkin. Il comprend deux parties :

- Un mécanisme semi-détaillé pour décrire la pyrolyse de la biomasse (cf. chapitre II) ;
- Un mécanisme détaillé de la combustion en phase gazeuse des espèces volatiles émises au cours de la phase de la dévolatilisation de la biomasse, décrit ci-après.

### **I.1. Description du modèle cinétique développé**

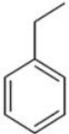
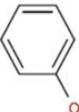
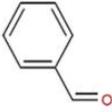
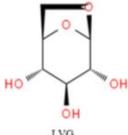
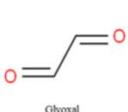
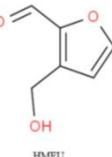
Comme le montre le tableau 21, le modèle de combustion de BioPOx contient quatre sous-mécanismes cinétiques :

- Un sous-mécanisme utilisé pour décrire la combustion des hydrocarbures, y compris les composés aromatiques (tels que le benzène et le toluène) et les composés oxygénés (tels que les aldéhydes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et le phénol) [202],
- Un sous-mécanisme cinétique pour la formation des oxydes d'azote NO<sub>x</sub> [203],

- Des sous-mécanismes cinétiques détaillés de la combustion d'espèces volatiles choisies comme *surrogates* des goudrons primaires de la biomasse. Ces composés sont représentés dans le tableau 21,
- Des mécanismes cinétiques semi-détaillés proposés par Debiagi *et al.* [82] pour décrire la pyrolyse du lévoglucosan (LVG), du glyoxal et de l'hydroxyméthylfurfural (5-HMFU).

Au total, le modèle BioPOx (dévolatilisation + pyrolyse secondaire en phase gazeuse et combustion) est composé de 721 espèces et 5127 réactions.

Tableau 21 : Structure du modèle de la combustion en phase gazeuse de BioPOx.

Combustion des hydrocarbures	Formation thermique de NOx	Combustion des surrogates des goudrons primaires	Pyrolyse secondaire d'autres espèces volatiles
[202]	[203]	Tableau 22	[82]
<p>Mécanismes détaillés d'oxydation des hydrocarbures C<sub>0</sub>-C<sub>8</sub> (par exemple l'éthylbenzène) et des composés oxygénés, notamment les composés aromatiques (le phénol, le benzaldéhyde...).</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  Ethylbenzene         </div> <div style="text-align: center;">  Phenol         </div> <div style="text-align: center;">  Benzaldéhyde         </div> </div>	<p>Mécanisme détaillé de formation d'oxydes d'azote NOx.</p>	<p>Mécanismes détaillés de la combustion d'espèces volatiles choisies comme <i>surrogates</i> des goudrons de biomasse.</p>	<p>Mécanismes semi-détaillés de la pyrolyse du LVG, du glyoxal et de 5-HMFU.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  LVG         </div> <div style="text-align: center;">  Glyoxal         </div> <div style="text-align: center;">  HMFU         </div> </div>

Le tableau 22 présente les espèces volatiles choisies comme *surrogates* des goudrons produits au cours de la dévolatilisation de la biomasse. L'holocellulose (association de cellulose et d'hémicellulose) est la source principale d'hydroxyacétaldéhyde (HAA), de 5-méthylfurfural (5-HMFU), de furfural et de furane et de ses dérivés. L'anisole et le gaïacol sont parmi les principaux composés clés de la pyrolyse de la lignine.

Tableau 22 : Espèces volatiles choisies comme *surrogates* des goudrons de biomasse.

Espèces (nom dans le mécanisme)	Nom chimique	Formule	Structure	Sous-mécanisme
HOCHO	Acide formique	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		[204]
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acide acétique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		[204]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Hydroxyacétaldéhyde (HAA)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		Présente étude
Furan	Furane	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O		[205]
MF	2-méthylfurane	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O		[205]
DMF	2,5-diméthylfurane	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O		[205]
furylCHO	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		[206]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	Anisole	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O		[207]
MF-CHO	5-méthylfurfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		[206]
guaiacol	Gaïacol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		[208]

À l'exception du HAA pour lequel un nouveau mécanisme d'oxydation a été écrit, les mécanismes cinétiques utilisés pour les différentes espèces volatiles sont issus de la littérature, comme l'indique le tableau 22.

## **I.2. Mécanisme d'oxydation de l'hydroxyacétaldéhyde (HAA)**

Bien que l'hydroxyacétaldéhyde (HAA) soit l'un des produits les plus importants de la pyrolyse de l'holocellulose, sa dégradation n'a pas été beaucoup étudiée dans la littérature. Le modèle le plus détaillé disponible dans la littérature est celui de Debiagi *et al.* [82]. Pour mieux décrire sa décomposition, nous avons développé un nouveau mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse et l'oxydation du HAA qui se compose de 29 réactions élémentaires, comme le montre le tableau 23.

Les données thermodynamiques de ce modèle, ont été calculées, à l'aide du logiciel THERGAS [209] qui se base sur les méthodes d'additivité de groupes proposées par Benson [210]. Les constantes de vitesse ont été déterminées par analogie avec celles de réactions similaires (voir les notes en bas du tableau 23).

Les radicaux vinyloxy et hydroxyle sont formés par rupture de la liaison HO-C (réaction 1), tandis que la rupture de la liaison C-C (réaction 2) conduit à la formation des radicaux formyle (CHO) et CH<sub>2</sub>OH. Les radicaux hydroxyle-vinoxy (R100HOCHCHO) et l'atome H sont obtenus par rupture de la liaison OC-H (réaction 3). Les réactions (4) et (5) produisent les radicaux R101OCH<sub>2</sub>CHO et R102HOCH<sub>2</sub>CO en rompant respectivement les liaisons H-OCCH et HOCC-H.

Les radicaux R100HOCHCHO, R101OCH<sub>2</sub>CHO et R102HOCH<sub>2</sub>CO sont obtenus par des réactions de métathèse (réactions 6 à 16), impliquant les atomes H et les radicaux hydroxyle, méthyle, formyle et CH<sub>2</sub>OH. Les radicaux R100HOCHCHO, R101OCH<sub>2</sub>CHO et R102HOCHO peuvent réagir entre eux par isomérisation par transfert de H interne (réaction 17- 19).

Les radicaux R103HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O et R104HOCHCHOH sont obtenus par addition d'atome H sur la liaison C = O (réactions 20 et 21).

R100HOCHCHOH peut réagir en cassant une liaison C-H pour former le glyoxal (réaction 22).

R101OCH<sub>2</sub>CHO réagit par  $\beta$ -scission en cassant une liaison C-C pour donner le radical formaldéhyde et le CHO (réaction 23) et en cassant une liaison C-H pour former le glyoxal (réaction 24).

Le radical R102HOCHO peut réagir selon trois voies :

- Par  $\beta$ -scission, pour produire du CO et le radical CH<sub>2</sub>OH (réaction 25), qui peut facilement former le formaldéhyde,
- Par  $\beta$ -scissions, par rupture d'une liaison CO pour donner un radical cétène (CH<sub>2</sub>CO) et OH (réaction 26),
- Par  $\beta$ -scissions, en rompant une liaison CH pour former du glyoxal (réaction 27).

Tableau 23 : Mécanisme primaire d'oxydation du HAA. Les constantes de vitesse ( $k = AT^n \exp(E_a / RT)$ ) sont données en mol, s et cal.

Réaction	A	n	E <sub>a</sub>	Références
<b>Amorçages unimoléculaires</b>				
(1) OH+CH <sub>2</sub> CHO=C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	6.0e+13	0.0	0.0	Estimé <sup>a</sup>
(2) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> = CHO+CH <sub>2</sub> OH	1.5e+15	0.0	79100.0	Estimé <sup>b</sup>
(3) H+R100HOCHCHO =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.0e+14	0.0	0.0	Estimé <sup>c</sup>
(4) H+R101OCH <sub>2</sub> CHO =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.0e+14	0.0	0.0	Estimé <sup>c</sup>
(5) H+R102HOCH <sub>2</sub> CO =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.0e+14	0.0	0.0	Estimé <sup>c</sup>
<b>Métathèses</b>				
(6) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +H = R100HOCHCHO+H <sub>2</sub>	3.0e+14	0.0	10000.0	Estimé <sup>d</sup>
(7) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +H = R101OCH <sub>2</sub> CHO+H <sub>2</sub>	4.2e+06	2.1	4900.0	Estimé <sup>e</sup>
(8) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +H = R102HOCH <sub>2</sub> CO+H <sub>2</sub>	4.0e+13	0.0	4200.0	Estimé <sup>e</sup>
(9) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +OH = R100HOCHCHO+H <sub>2</sub> O	1.0e+13	0.0	2000.0	Estimé <sup>d</sup>
(10) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +OH = R101OCH <sub>2</sub> CHO+H <sub>2</sub> O	5.4e+05	2.0	-340.0	Estimé <sup>e</sup>
(11) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +OH = R102HOCH <sub>2</sub> CO+H <sub>2</sub> O	4.2e+12	0.0	5000.0	Estimé <sup>e</sup>
(12) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> = R100HOCHCHO+CH <sub>4</sub>	4.0e+12	0.0	11000.0	Estimé <sup>d</sup>
(13) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> = R101OCH <sub>2</sub> CHO+CH <sub>4</sub>	6.7e+08	3.1	6935.0	Estimé <sup>e</sup>
(14) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> = R102HOCH <sub>2</sub> CO+CH <sub>4</sub>	2.0e-06	5.6	2500.0	Estimé <sup>e</sup>
(15) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +CHO = R102HOCH <sub>2</sub> CO+HCHO	2.0e-06	5.6	2500.0	Estimé <sup>e</sup>
(16) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> OH = R102HOCH <sub>2</sub> CO+CH <sub>3</sub> OH	2.0e-06	5.6	2500.0	Estimé <sup>e</sup>
<b>Isomérisations des radicaux issus du réactif par métathèse</b>				
(17) R101OCH <sub>2</sub> CHO = R100HOCHCHO	6.5e+11	1.0	33400.0	Estimé <sup>f</sup>
(18) R100HOCHCHO = R102HOCH <sub>2</sub> CO	3.2e+11	1.0	30100.0	Estimé <sup>f</sup>
(19) R101OCH <sub>2</sub> CHO = R102HOCH <sub>2</sub> CO	1.9e+12	1.0	27600.0	Estimé <sup>f</sup>
<b>Additions sur le réactif</b>				
(20) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +H = R103HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2.0e+14	0.0	23300.0	Estimé <sup>g</sup>
(21) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> +H = R104HOCH <sub>2</sub> CHOH	3.0e+13	0.0	38000.0	Estimé <sup>g</sup>
<b>β-scission de R100HOCHCHO</b>				
(22) R100HOCHCHO = CHOCHO+H	3.0e+13	0.0	34800.0	Estimé <sup>h</sup>
<b>β-scissions de R101OCH<sub>2</sub>CHO</b>				
(23) R101OCH <sub>2</sub> CHO = HCHO+CHO	8.0e+13	0.0	21500.0	Estimé <sup>d</sup>
(24) R101OCH <sub>2</sub> CHO = CHOCHO+H	2.0e+14	0.0	23300.0	Estimé <sup>d</sup>
<b>β-scissions de R102HOCH<sub>2</sub>CO</b>				
(25) B <sub>2</sub> CO+R <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH = R102HOCH <sub>2</sub> CO	5.0e+11	0.0	6900.0	Estimé <sup>a</sup>
(26) CH <sub>2</sub> CO+OH = R102HOCH <sub>2</sub> CO	5.4e+12	0.0	00000.0	Estimé <sup>a</sup>
(27) CHOCHO+H = R102HOCH <sub>2</sub> CO	7.5e+12	1.0	1450.0	Estimé <sup>d</sup>
<b>β-scission de R103HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b>				
(28) R103HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O = CH <sub>2</sub> OH+HCHO	8.0e+13	0.0	21500.0	Estimé <sup>d</sup>
<b>β-scission de R104HOCH<sub>2</sub>CHOH</b>				
(29) R104HOCH <sub>2</sub> CHOH => OH+CH <sub>3</sub> CHO	6.1e+11	0.0	23600.0	Estimé <sup>g</sup>

a: Constante de vitesse prise égale à celle de la réaction CH<sub>3</sub>+OH=CH<sub>3</sub>OH proposée par Baulch *et al.* [211].

b: Constante de vitesse prise égale à celle la réaction d'amorçage unimoléculaire de l'acétaldéhyde proposée par Yasunaga *et al.* [212].

c: Constante de vitesse prise égale à celle de la recombinaison des atomes de H avec les radicaux alkyle proposée par Allara et Shaw [213].

d: Constante de vitesse prise égale, par analogie, à celle de la réaction similaire dans le cas de la pyrolyse de l'acétaldéhyde proposée par Yasunaga *et al.* [212].

e: Constante de vitesse prise égale, par analogie, à celle de la réaction similaire dans le cas de la pyrolyse ou de l'oxydation de méthanol ou de l'acétaldéhyde proposée par Baulch *et al.* [211].

f: Constante de vitesse calculée à l'aide du logiciel KINGAS [214].

g: Constante de vitesse prise égale, par analogie, à celle de la réaction similaire dans le cas de l'oxydation de l'éthanol proposée par Tran *et al.* [215].

h: Constante de vitesse égale, par analogie, à celle de la réaction similaire dans le cas de l'oxydation de l'éthanol proposée par Tran *et al.* [215]: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH=H+CH<sub>3</sub>CHO.

La rupture de liaison C-C par  $\beta$ -scission du radical R103HOC2H4O engendre la formation du formaldéhyde et d'un radical CH2OH (réaction 28). Le radical R104HOCHCHOH peut réagir par  $\beta$ -scission en cassant une liaison C-C pour former un radical acétaldéhyde et un radical OH (réaction 29).

## **II. Validation du modèle cinétique développé**

Le modèle BioPOx a été validé sur 21 études issues de la littérature sur la pyrolyse et de combustion en phase gazeuse :

- de composés clés de la pyrolyse de la biomasse : HAA, furane et ses dérivés, furfural, 5-méthylfurfural, LVG, 5-HMFU, anisole, gaïacol et phénol,
- de composés clés pour la formation des HAP (benzène, éthylbenzène, toluène, acétylène ...),
- de la biomasse et de ses constituants.

Les différentes validations sont résumées dans le tableau 24. Les études expérimentales 1-5, 7-12, 14-19 et 21 ont déjà été modélisées dans la littérature, tandis que les études expérimentales 6, 13 et 20 sont simulées pour la première fois dans ce travail. A notre connaissance, BioPOx est le seul modèle mécanistique permettant la modélisation de l'ensemble des composés du tableau 24 à travers un unique modèle cinétique.

Toutes les simulations sont faites à l'aide du logiciel CHEMKIN-PRO<sup>®</sup>. Les réacteurs tubulaires ont été modélisés par des réacteurs pistons (PFR : *Plug Flow Reactor*). Des réseaux de réacteurs pistons ont été utilisés pour représenter les réacteurs tubulaires à deux étages et l'installation formée par un réacteur à lit fluidisé en série avec un réacteur tubulaire. Les réacteurs sphériques et les réacteurs agités par jet (JSR : *Jet Stirred Reactor*) ont été modélisés comme des réacteurs parfaitement agités (PSR : *Perfectly Stirred Reactor*). Quant à l'ampoule fermée utilisée par Asmadi *et al.* [159], elle a été modélisée par un réacteur BATCH.

Plus de détails sur le logiciel CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> sont disponibles en annexe A.

### **II.1. Composés clés de la pyrolyse de la biomasse : holocellulose**

Cette partie est consacrée à la validation du modèle BioPOx sur la décomposition, sous atmosphère inerte ou oxydante, des *surrogates* des goudrons produits au cours de la pyrolyse d'holocellulose. Le premier exemple de ces composés est le HAA.

### II.1.a. HAA

La figure 111 montre la comparaison entre les résultats obtenus avec BioPOx et les résultats expérimentaux pour la décomposition du HAA dans un réacteur tubulaire isotherme à différentes températures : 625, 650, 675 et 700 °C [141]. Ces résultats expérimentaux, qui sont les seuls disponibles pour la décomposition de HAA pur, ont déjà été modélisés par Debiagi *et al.* [82].

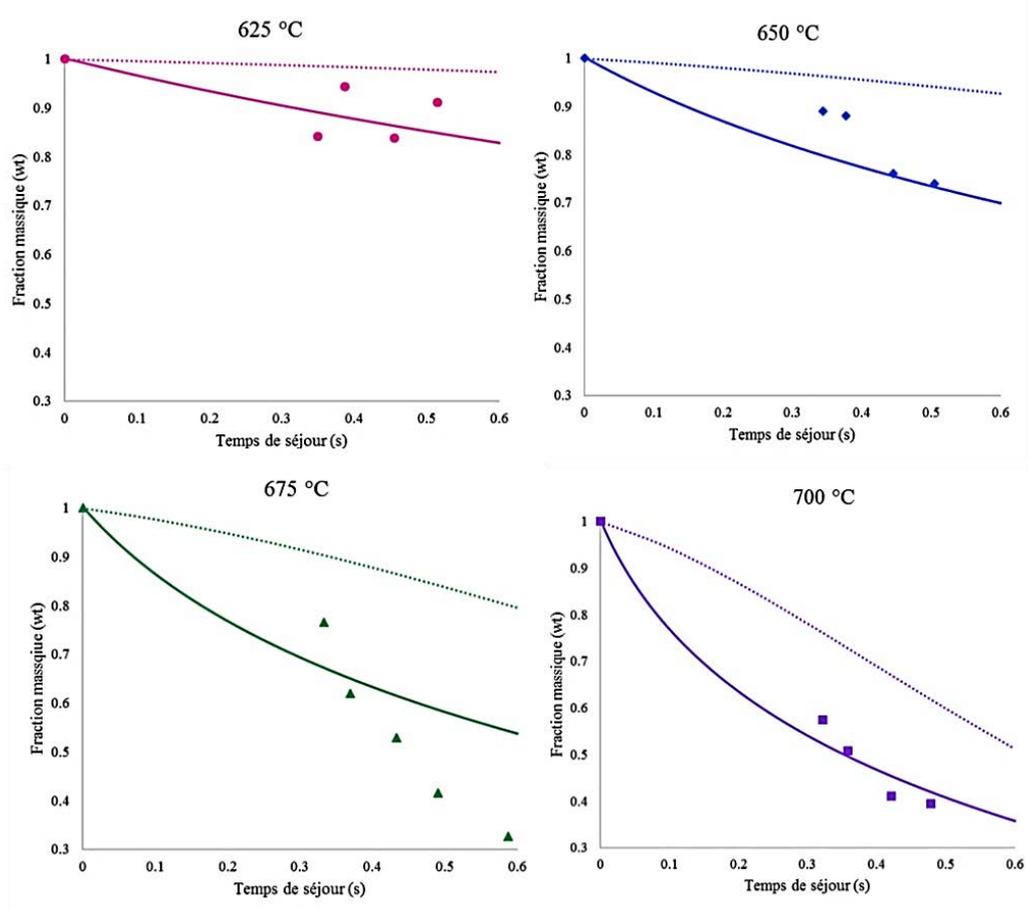


Figure 111 : Pyrolyse de HAA : Comparaisons entre les simulations (modèle BioPOx : lignes continues, modèle de Debiagi *et al.* [82] : lignes discontinues) et les données expérimentales[141] (symboles).

Grâce au nouveau sous-mécanisme de pyrolyse et d'oxydation de HAA proposé, les résultats de notre simulation semblent en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que ceux en utilisant le modèle de Debiagi *et al.* [82]. Des améliorations pourront être envisagées lorsque de nouvelles données expérimentales seront disponibles.

Chapitre 3 : Modèle cinétique des réactions secondaires et/ou combustion des goudrons

Tableau 24 : Différentes validations du modèle BioPOx sur des résultats de la littérature et les conditions opératoires utilisées.  
P: simulé pour la première fois.

N°	Composé étudié	Étude expérimentale	Processus	Réacteur	Température (°C)	Pression (kPa)	Temps de séjour (sec)	Richesse	Simulations précédentes
<b>Composés clés de la pyrolyse de la biomasse : holocellulose (cellulose-hémicellulose)</b>									
1	HAA	[141]	Pyrolyse	Tubulaire	625, 650, 675 et 700	/	/	/	[79], [82]
2	Furane, MF et DMF	[205]	Oxydation	Tubulaire	397-897	100	/	~ 0,5 ; 1 et 2	[205]
3		[216]	Pyrolyse	Tubulaire	827-1327	4	/	/	[216]
4	Furfural	[152]	Pyrolyse	Tubulaire	100-1000	101,3	/	/	[152]
5	5-méthylfurfural	[206]	Pyrolyse	JSR	400-850	106,7	2	/	[206]
			Oxydation		400-725			0,8	
6	LVG	[146]	Pyrolyse	Tubulaire à deux étages	400-900	/	0,8-1,4	/	P
7		[141]	Pyrolyse	Tubulaire	625, 650, 675 et 700	/	/	/	[79], [82]
8	5-HMFU	[141]	Pyrolyse	Tubulaire	625, 650, 675 et 700	/	/	/	[79], [82]
<b>Composés clés de la pyrolyse de la biomasse : lignine</b>									
9	Anisole	[207]	Pyrolyse et oxydation	JSR	400-900	106,7	2	1	[207]
10		[152]	Pyrolyse	Tubulaire	100-1000	101,3	/	/	[152]
11	Gaiacol	[152]	Pyrolyse	Tubulaire	100-1000	101,3	/	/	[152]
12		[206], [208]	Pyrolyse	JSR	250-625	106,7	2	1	[206], [208]
13		[159]	Pyrolyse	Ampoule fermée	400-600	/	40-600	/	P
14	Phénol	[217]	Pyrolyse	Tubulaire	627-1177	/	165/T(K)	/	[217]
			Oxydation				115/T(K)	7,84E-4	

Chapitre 3 : Modèle cinétique des réactions secondaires et/ou combustion des goudrons

<b>Composés clés pour la formation des HAP</b>									
15	Acétylène	[218]	Oxydation	JSR	327-827	101,3	/	0,5 ; 1 ; 2 et 3	[218]
16	Ethylbenzène	[219]	Pyrolyse	Tubulaire	850-1500	4 ; 20 et 101,3	/	/	[219]
			oxydation	Sphere	726-943 ; 726- 1105 et 824- 1125	/	0,12 et 0,15	0,5 ; 1 et 1,5	
17	Benzène	[217]	Oxydation	Tubulaire	627-1177	/	Jeu 1 : 178/T(K) Jeu 2 : 187/T(K)	Jeu 1 : $\lambda =$ 1,04 Jeu 2 : $\lambda =$ 48,3	[217], [220]
18	Toluène	[152]	Pyrolyse	Tubulaire	100-1000	101,3	/	/	[152]
<b>Biomasse et ses constituants</b>									
19	Bois de cèdre	[138]	Pyrolyse et oxydation partielle des espèces volatiles	Tubulaire à deux étages	700 et 800	/	/	/	[138]
20	Bois de pin	[221]	Pyrolyse et réactions secondaires des espèces volatiles	Réacteurs à lit fluidisé et tubulaire en série	500	/	Lit fluidisé 1,5 sec	/	P
21	Cellulose	[222]	Pyrolyse et réactions secondaires des espèces volatiles	Tubulaire à deux étages	700, 750 et 800	/	6	/	[222]

### **II.1.b. Furane, MF et DMF**

Le deuxième exemple de *surrogates* des goudrons produits au cours de la pyrolyse d'holocellulose est le furane et ses dérivés : le 2-méthylfurane (MF) et le 2,5-diméthylfurane (DMF). Deux études expérimentales sur la pyrolyse et l'oxydation de furane et ses dérivés, issues de la littérature, ont été utilisées pour valider le modèle BioPOx : Tran *et al.* [205] et Cheng *et al.* [216].

#### **i. Résultats de l'étude de Tran *et al.* [205]**

Nous avons testé le modèle BioPOx, sur les travaux de Tran *et al.* [205] qui ont étudié l'oxydation du furane et de ses dérivés (MF et DMF) dans un réacteur tubulaire pour trois richesses : 0.5, 1 et 2, comme l'indiquent les figures 112, 113 et 114.

La figure 112 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux d'oxydation du furane obtenus par Tran *et al.* [205], les résultats de simulation en utilisant respectivement le sous-mécanisme de Tran *et al.* [205] et le modèle BioPOx. La cohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations n'a pas été détériorée en ajoutant les autres parties du modèle BioPOx. Pour certains produits d'oxydation du furane, comme l'acétylène et l'acroléine, une meilleure cohérence a été trouvée entre les expériences et les résultats de simulation en utilisant le modèle BioPOx.

Pour l'oxydation du MF, comme le montre la figure 113, l'accord entre les résultats de simulation en utilisant le modèle BioPox et le mécanisme de Tran *et al.* [205] est bon pour la consommation du MF et tout aussi acceptable pour la formation du furfural.

Comme le montre la figure 114 dans le cas du DMF, la cohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations n'a pas été détériorée en ajoutant les autres parties du modèle BioPOx. Pour certains produits d'oxydation du DMF, comme l'éthane ou le formaldéhyde, l'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations est même meilleur en utilisant le modèle BioPOx.

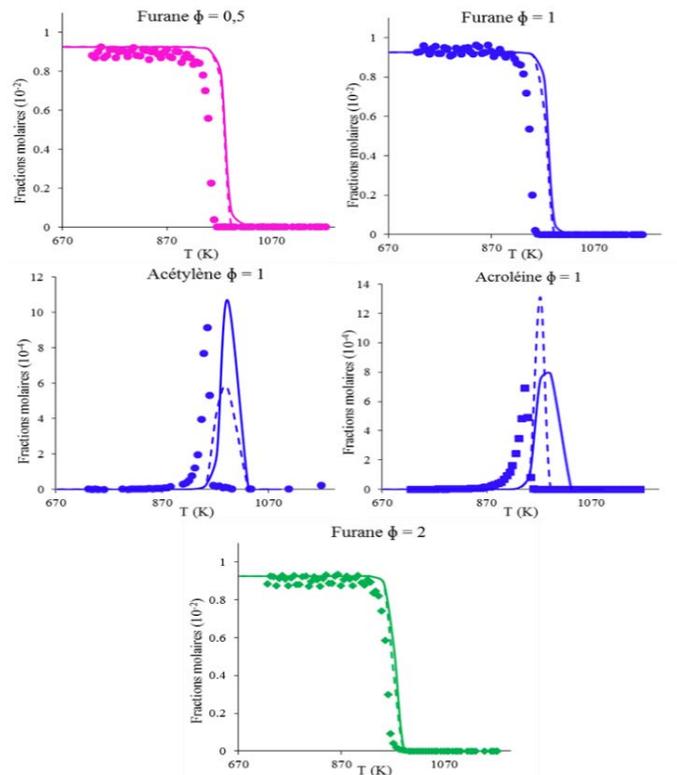


Figure 112 : Oxydation du furane à trois richesses différentes (0,5 ; 1 et 2) : Consommation du furane et formation d'acétylène et d'acroléine (pour  $\phi=1$ ). Les points expérimentaux correspondent à ceux de [205]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran *et al.* [205] : discontinues).

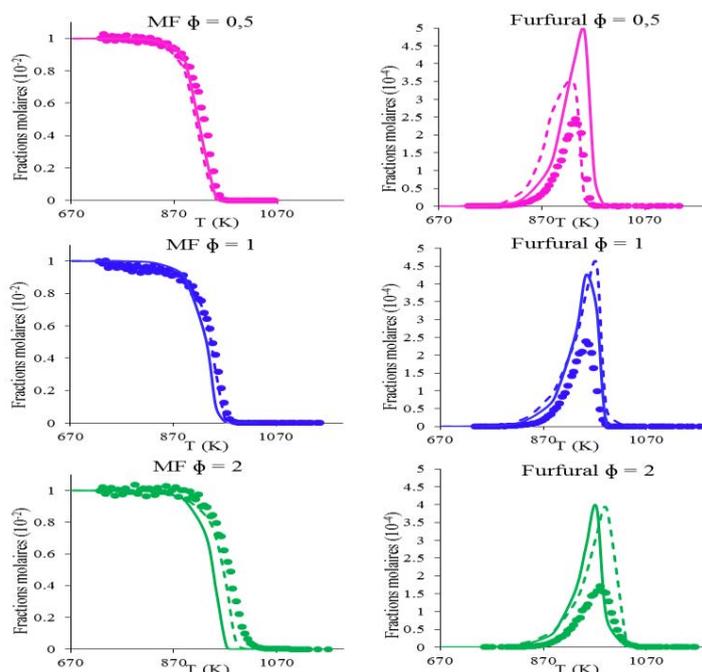


Figure 113 : Oxydation du MF à trois richesses différentes (0,5 ; 1 et 2) : Consommation du MF et formation de furfural. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [205]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran *et al.* [205] : discontinues).

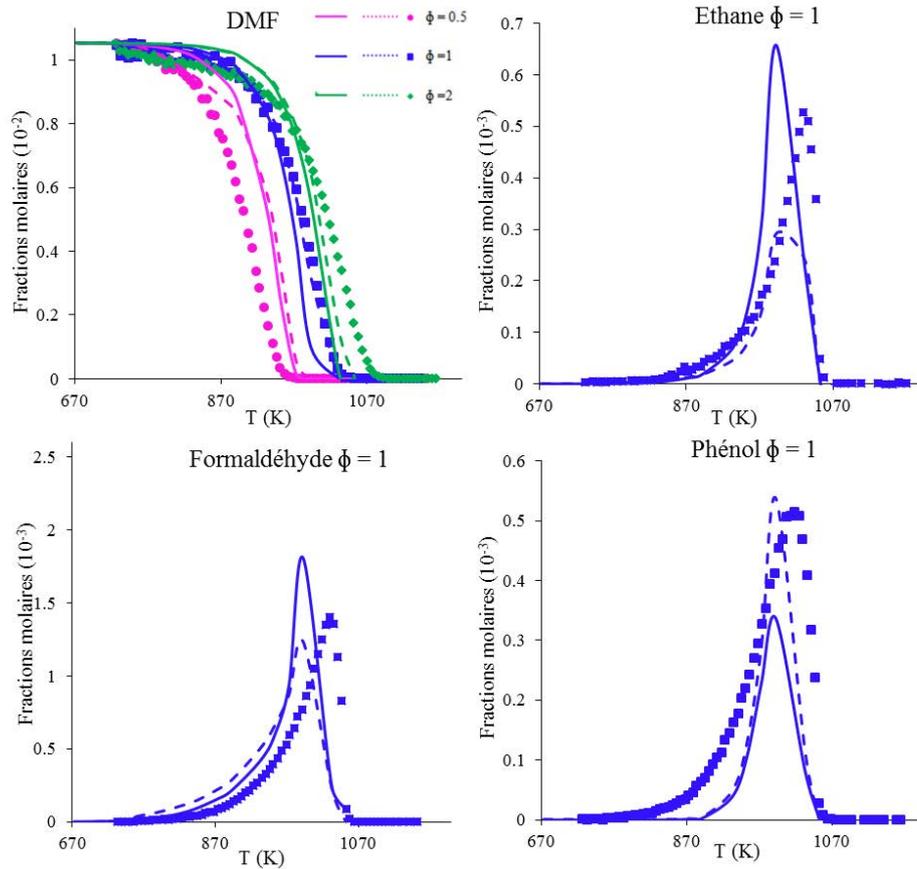


Figure 114 : Oxydation du DMF à trois richesses différentes (0,5 ; 1 et 2) : Consommation du DMF et formation d'éthane, de formaldéhyde et de phénol (pour  $\phi=1$ ). Les points expérimentaux correspondent à ceux de [205]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran *et al.* [205] : discontinues).

## ii. Résultats de l'étude de Cheng *et al.* [216]

La deuxième étude expérimentale sur la pyrolyse du furane, utilisée pour valider le modèle BioPOx est celle de Cheng *et al.* [216]. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations, pour la pyrolyse du furane dans un réacteur tubulaire et la formation des produits, est représentée sur la figure 115. L'accord entre le modèle BioPOx et les points expérimentaux est bon aux basses températures (<1300 K). Aux hautes températures, la dégradation du furane, qu'elle soit simulée en utilisant le modèle BioPOx ou celui de Tran *et al.* [205], est plus rapide que la décomposition déterminée expérimentalement.

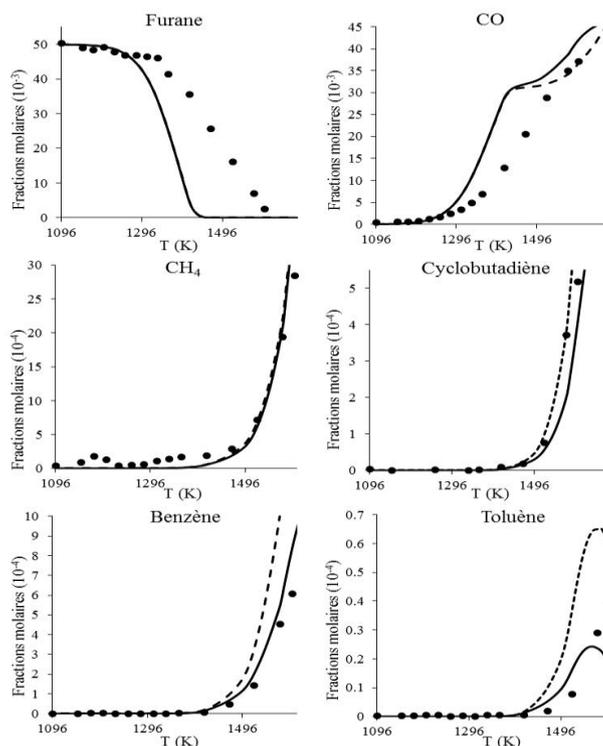


Figure 115 : Pyrolyse du furane. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [216]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran *et al.* [205] : discontinues).

### II.1.c. Furfural

La pyrolyse du furfural dans un réacteur tubulaire, pour des températures de 100 à 1000 °C, a été étudiée par Zhang *et al.* [152]. L'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation est meilleur en utilisant le modèle BioPOx, comme le montre la figure 116.

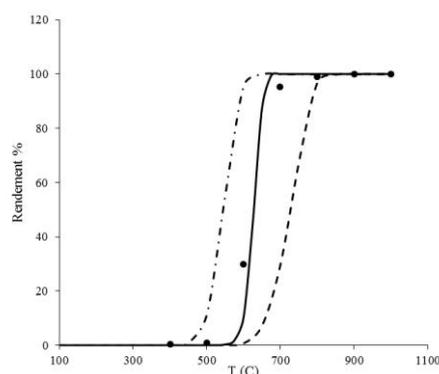


Figure 116 : Pyrolyse du furfural. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [152] et les simulations en utilisant le modèle BioPOx (lignes continues) ; en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]) (lignes discontinues) et en utilisant le modèle de Zhang *et al.* [152](lignes mixtes).

### **II.1.d. 5-méthylfurfural**

Le 5-méthylfurfural est l'un des *surrogates* provenant de la pyrolyse de la cellulose. Sa décomposition n'a pas été beaucoup étudiée dans la littérature. La pyrolyse et l'oxydation de cette espèce dans un JSR, sous une pression de 800 torr et avec un temps de séjour de 2 sec, ont été étudiées pour la première fois par Nowakowska [206]. La figure 117 montre le bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats des simulations obtenus avec le modèle BioPOx qui utilise le sous-mécanisme cinétique de Nowakowska [206]. Pour vérifier que la cohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations n'a pas été détérioré en ajoutant les autres parties du modèle BioPOx, nous avons comparé les résultats de simulation en utilisant, respectivement, le modèle BioPOx et le mécanisme de Nowakowska [206].

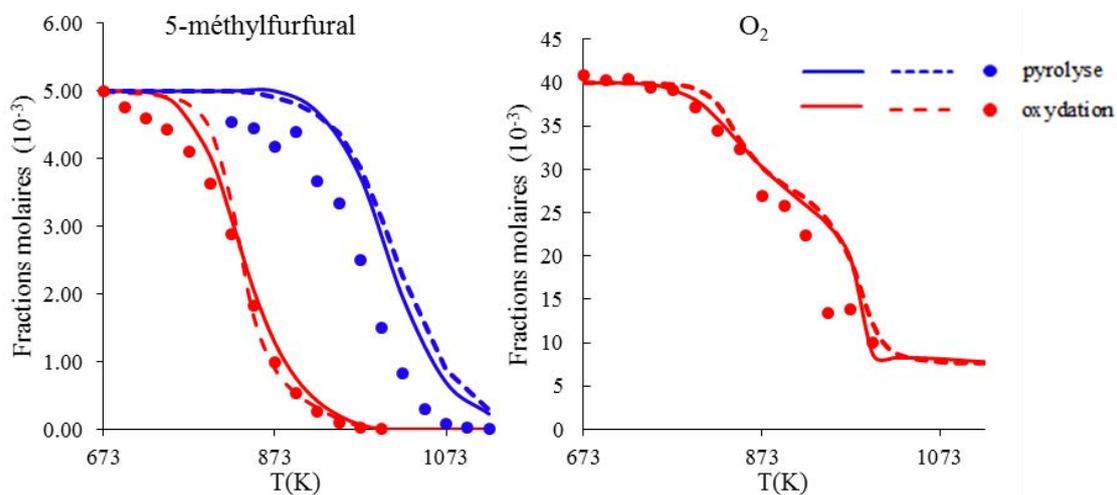


Figure 117 : Pyrolyse et oxydation du 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires des réactifs. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.

Une cohérence légèrement meilleure a été même constatée entre les points expérimentaux et les résultats issus du modèle BioPOx pour certains produits comme CO, CO<sub>2</sub>, l'acétylène les composés furanniques, le furfural, l'éthylbenzène et le styrène, comme le montrent les figures 118, 119 et 120.

Les axes secondaires dans les figures 118, 119 et 120 correspondent aux résultats obtenus lors de l'oxydation du 5-méthylfurfural.

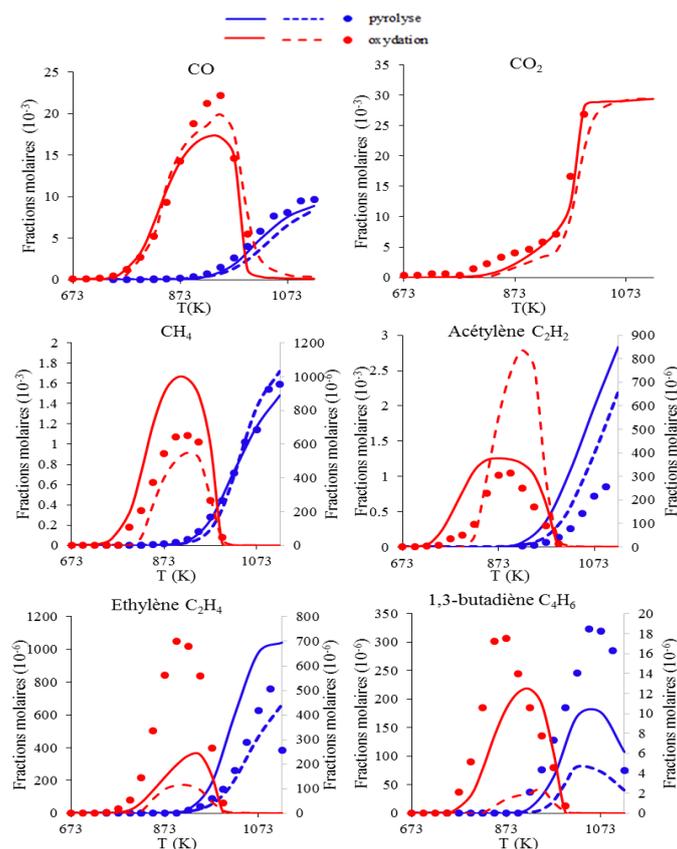


Figure 118 : Pyrolyse et oxydation du 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires des produits gazeux. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.

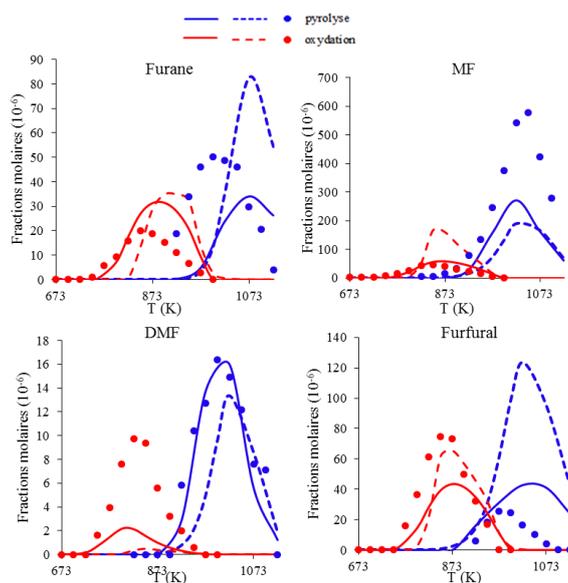


Figure 119 : Pyrolyse et oxydation de 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires de furane et ses dérivés et le furfural. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.

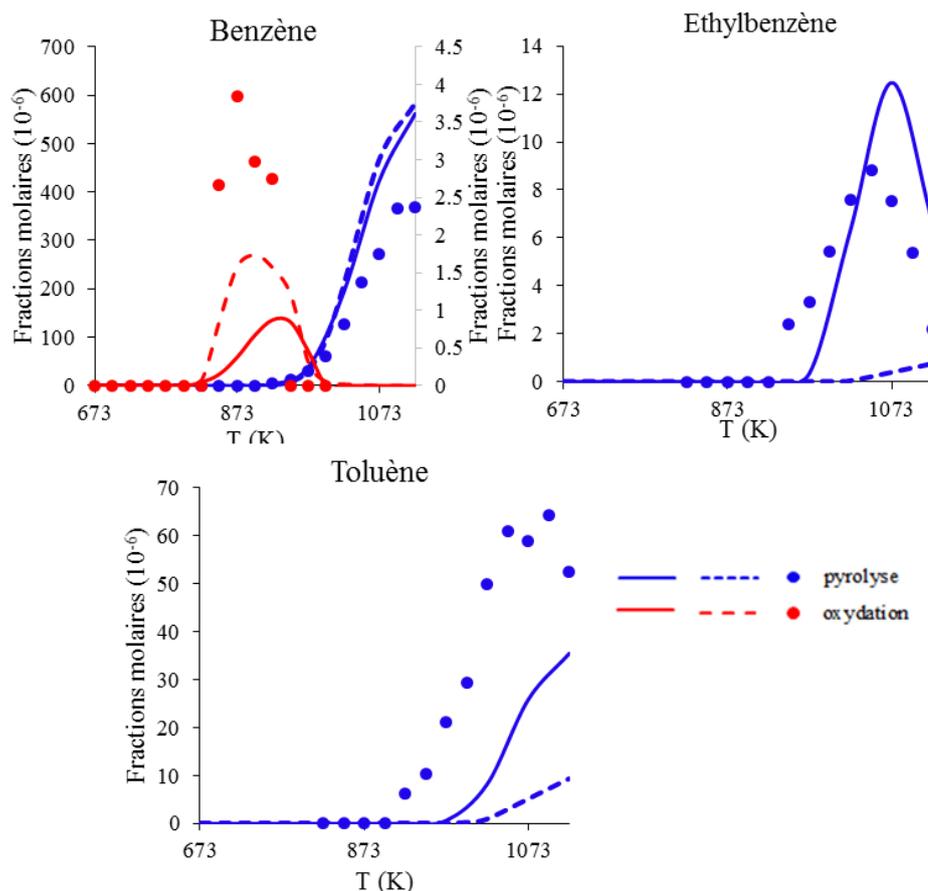


Figure 120 : Pyrolyse et oxydation du 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires des produits aromatiques. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.

### II.1.e. LVG

Le LVG est l'un des produits majeurs issus de la pyrolyse de la cellulose. Sa décomposition a été étudiée par Fukutome *et al.* [146]. Pour ce faire, ils ont utilisé un réacteur tubulaire à deux étages pour réaliser l'évaporation du LVG liquide et la pyrolyse de la vapeur obtenue. La température dans l'évaporateur est fixée à 200 °C. Pour l'étage dédié à la pyrolyse du LVG, les températures sont comprises entre 400 et 900 °C.

Comme le montre la figure 121, la cohérence entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation, est très bonne pour la consommation de LVG, la formation de  $\text{CO}_2$  et la formation du méthanol et acceptable pour les autres produits de sa pyrolyse ( $\text{CO}$ , formaldéhyde, acide formique et acétaldéhyde).

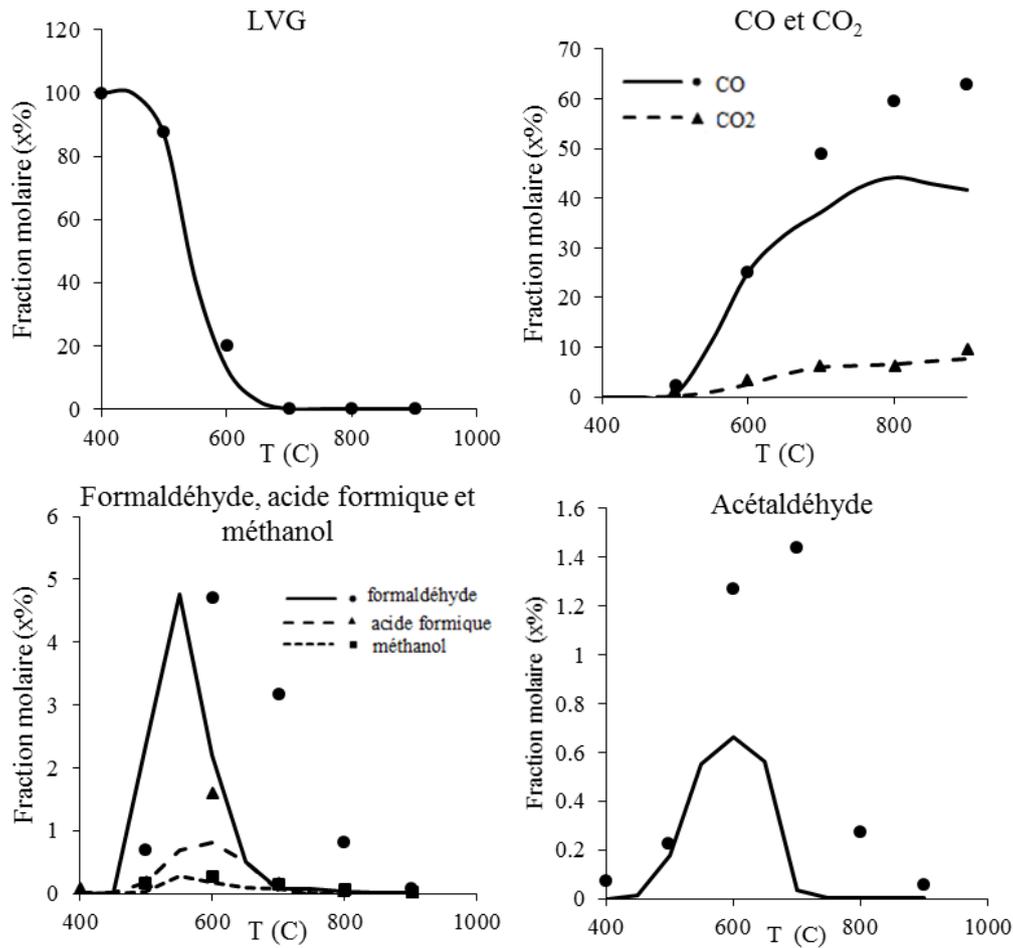


Figure 121 : Pyrolyse du LVG : Comparaisons entre les simulations (lignes) et les données expérimentales [146] (symboles).

La pyrolyse du LVG a été également étudiée expérimentalement, par Shin *et al.* [141], dans un réacteur tubulaire.

La comparaison entre les résultats de simulation avec le modèle BioPOx et le modèle de Debiagi *et al.* [82] et les résultats expérimentaux à différentes températures (625, 650, 675 et 700 °C) est présentée sur la figure 122.

Pour les différentes températures, le modèle BioPOx représente plutôt mieux la consommation du LVG. L'accord entre les résultats de simulation avec le modèle BioPOx et les résultats expérimentaux est meilleur à basses températures (625 et 650 °C).

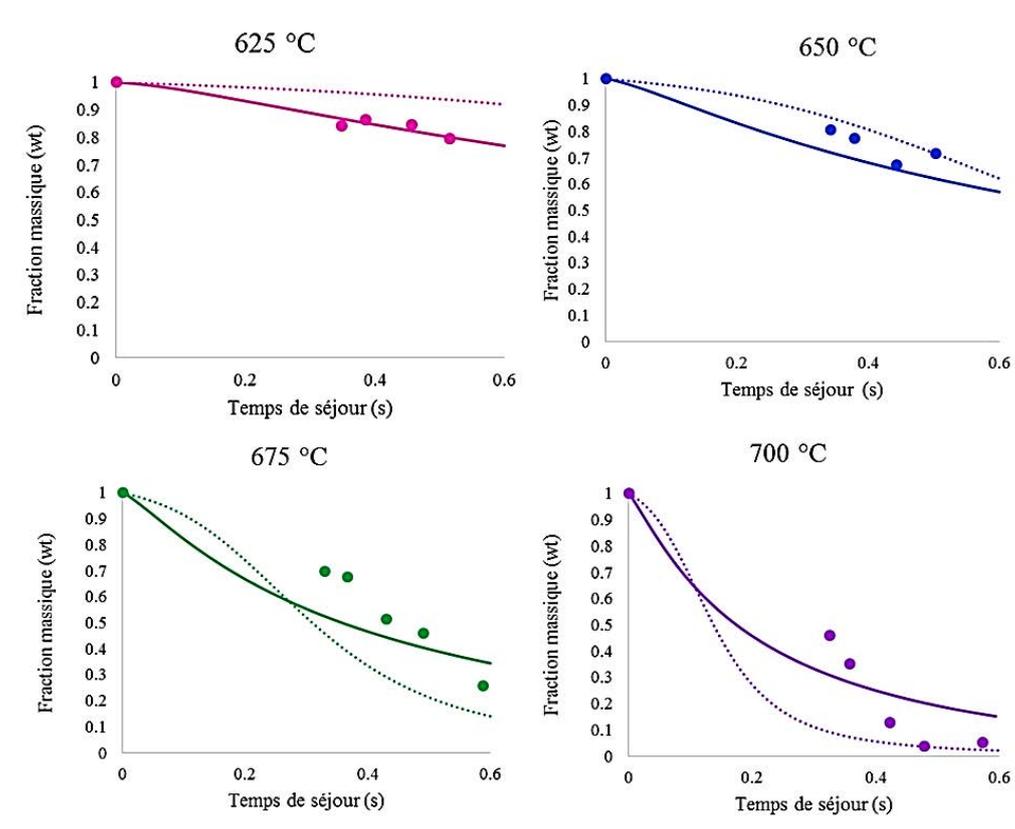


Figure 122 : Pyrolyse du LVG : Comparaisons entre les simulations (modèle BioPOx: lignes continues, modèle de Debiagi *et al.* [82]: lignes discontinues) et les données expérimentales [141] (symboles).

### II.1.f. 5-HMFU

Le 5-hydroxyméthyl-furfural (5-HMFU) est l'un des autres produits primaires typiques de la dégradation de la biomasse.

Shin *et al.* [141] ont étudié la pyrolyse de ce goudron dans un réacteur tubulaire, où la température varie de 500 à 750 °C. L'évolution de la fraction massique de 5-HMFU en fonction du temps de séjour est représentée sur la figure 123.

La vitesse de dégradation simulée avec le modèle BioPOx et le modèle de Debiagi *et al.* [82] est plus lente que les résultats expérimentaux. Des améliorations sont alors nécessaires pour mieux prédire la décomposition de 5-HMFU. Noter que les résultats de Shin *et al.* [141], sont les seules données expérimentales disponibles dans la littérature sur la dégradation non-catalytique du 5-HMFU.

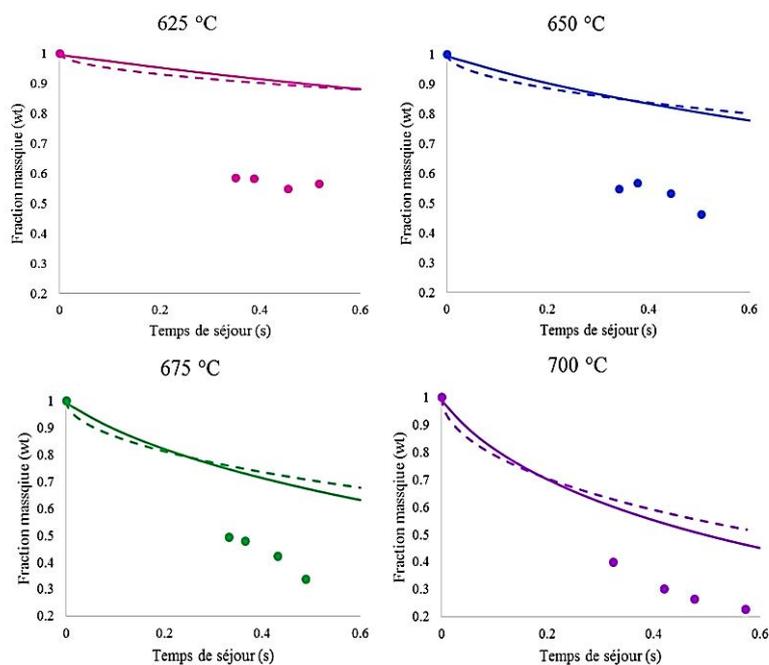


Figure 123 : Pyrolyse du 5-HMFU: Comparaisons entre les simulations (modèle BioPOx : lignes continues, modèle de Debiagi *et al.* [82] : lignes discontinues) et les données expérimentales [141] (symboles).

Les résultats présentés montrent que, dans la plupart des cas, pour les principaux *surrogates* des goudrons produits par la pyrolyse de l'holocellulose, les comparaisons entre les résultats expérimentaux et le modèle BioPOx montrent un accord raisonnable.

## **II.2. Composés clés de la pyrolyse de la biomasse: lignine**

Trois *surrogates* ont été choisis pour représenter les goudrons produits au cours de la pyrolyse de lignine, à savoir, l'anisole, le gaiacol et le phénol.

### **II.2.a. Anisole**

L'anisole, également appelé méthoxybenzène ( $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ ), a été choisi comme composé représentatif des goudrons de pyrolyse de la lignine. Sa décomposition sous atmosphère inerte et oxydante, a été étudiée par Nowakowska *et al.* [207] dans un réacteur agité idéal (JSR), sous une pression de 800 torr et avec un temps de séjour de 2 sec.

La figure 124 présente la comparaison entre les simulations à l'aide du modèle BioPOx et du mécanisme de Nowakowska *et al.* [207] et les résultats expérimentaux de la pyrolyse et de l'oxydation de l'anisole. La cohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations n'a pas été détériorée en ajoutant les autres parties du modèle BioPOx. L'accord entre les points

expérimentaux et les résultats du modèle BioPOx est meilleur qu'avec le mécanisme de Nowakowska *et al.* [207] pour certains produits ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , acroléine..), comme le montrent les figures 125 et 126. Les axes secondaires dans ces figures (125 et 126) correspondent aux résultats obtenus lors de l'oxydation de l'anisole.

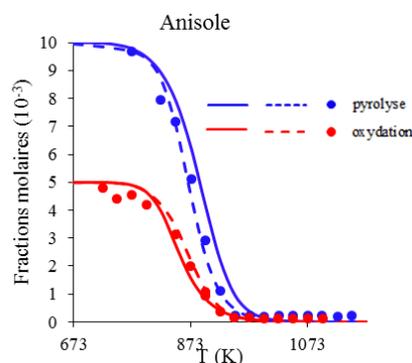


Figure 124 : Pyrolyse et oxydation de l'anisole. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [207]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska *et al.* [207] : lignes discontinues.

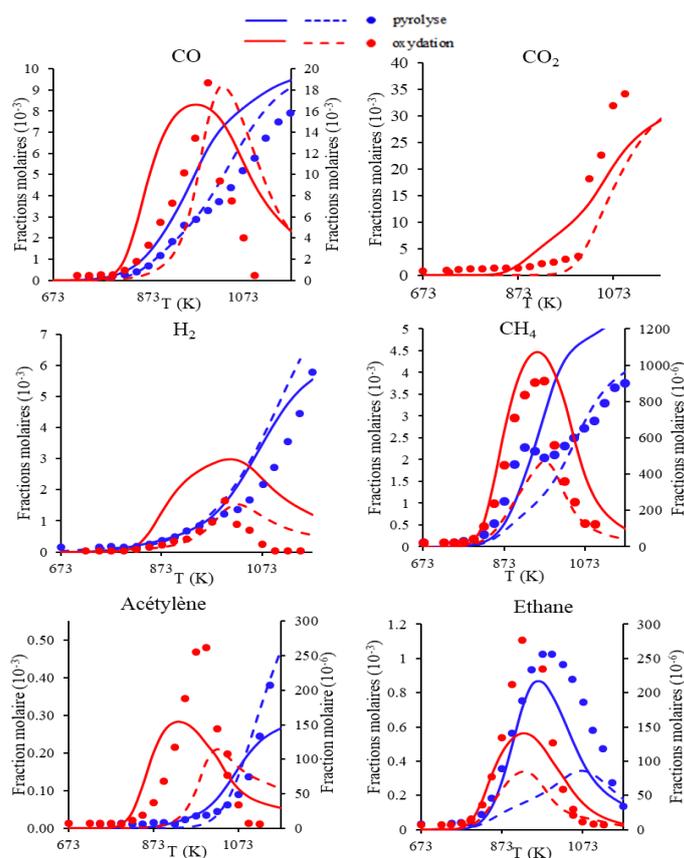


Figure 125 : Pyrolyse et oxydation de l'anisole : Evolution des fractions molaires des produits gazeux. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [207]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska *et al.* [207] : lignes discontinues.

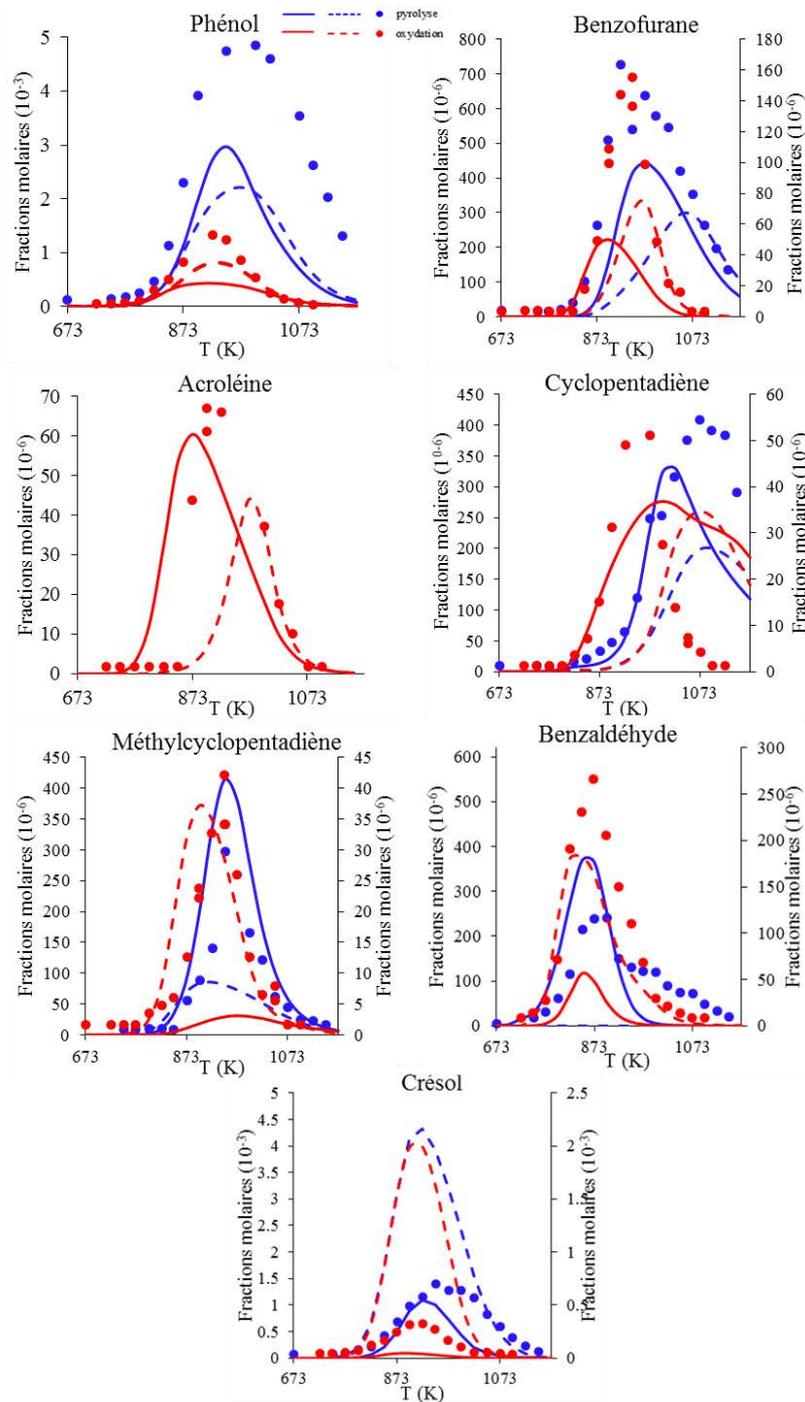


Figure 126 : Pyrolyse et oxydation de l'anisole : Evolution des fractions molaires des produits volatils. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [207]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska *et al.* [207] : lignes discontinues.

Le modèle BioPox a également été validé sur les résultats expérimentaux obtenus par Zhang *et al.* [152] sur la pyrolyse de l'anisole dans un réacteur tubulaire.

Comme le montre la figure 127, l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation en utilisant le modèle BioPOx est satisfaisant et même légèrement meilleur qu'avec le modèle de Zhang *et al.* [152].

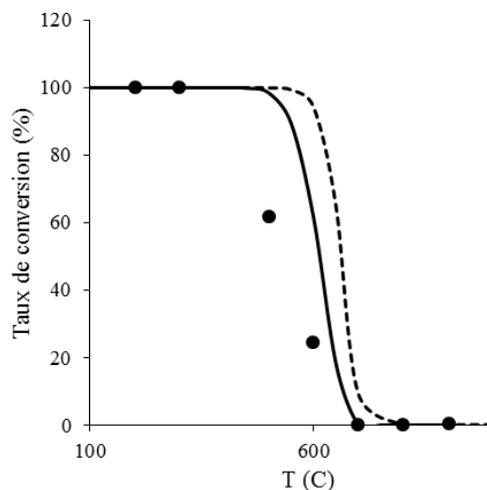


Figure 127 : Pyrolyse de l'anisole. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues et les simulations en utilisant le modèle de Zhang *et al.* [152] : lignes discontinues.

## **II.2.b. Gaïacol**

Le gaïacol, également appelé 2-méthoxyphénol, est un autre exemple de produits clés issus de la lignine. La pyrolyse et /ou l'oxydation de cette espèce ont été étudiées par Nowakowska *et al.* [208], Zhang *et al.* [152] et Asmadi *et al.* [159].

### **i. Résultats de l'étude de Nowakowska *et al.* [208]**

La pyrolyse et l'oxydation en condition stœchiométrique du gaïacol ont été étudiées par Nowakowska *et al.* [208] dans un JSR, sous une pression de 800 torr et avec un temps de séjour de 2 sec.

La figure 128 présente la comparaison entre les résultats de simulations à l'aide du modèle BioPOx et du mécanisme de Nowakowska *et al.* [208] et les résultats expérimentaux. La cohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations n'a pas été détériorée en ajoutant les autres parties du modèle BioPOx. Un meilleur accord entre les points expérimentaux et les résultats du modèle BioPOx a été trouvé pour certains produits comme l'acétaldéhyde, comme le montrent les figures 129 et 130. Les axes secondaires dans ces figures (129 et 130) correspondent aux résultats obtenus lors de l'oxydation du gaïacol.

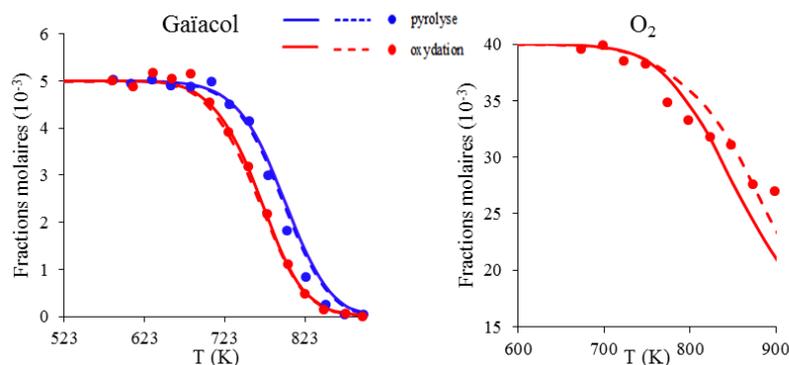


Figure 128 : Pyrolyse et oxydation du gaïacol : Evolution des fractions molaires des réactifs. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [208]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska *et al.* [208] : lignes discontinues.

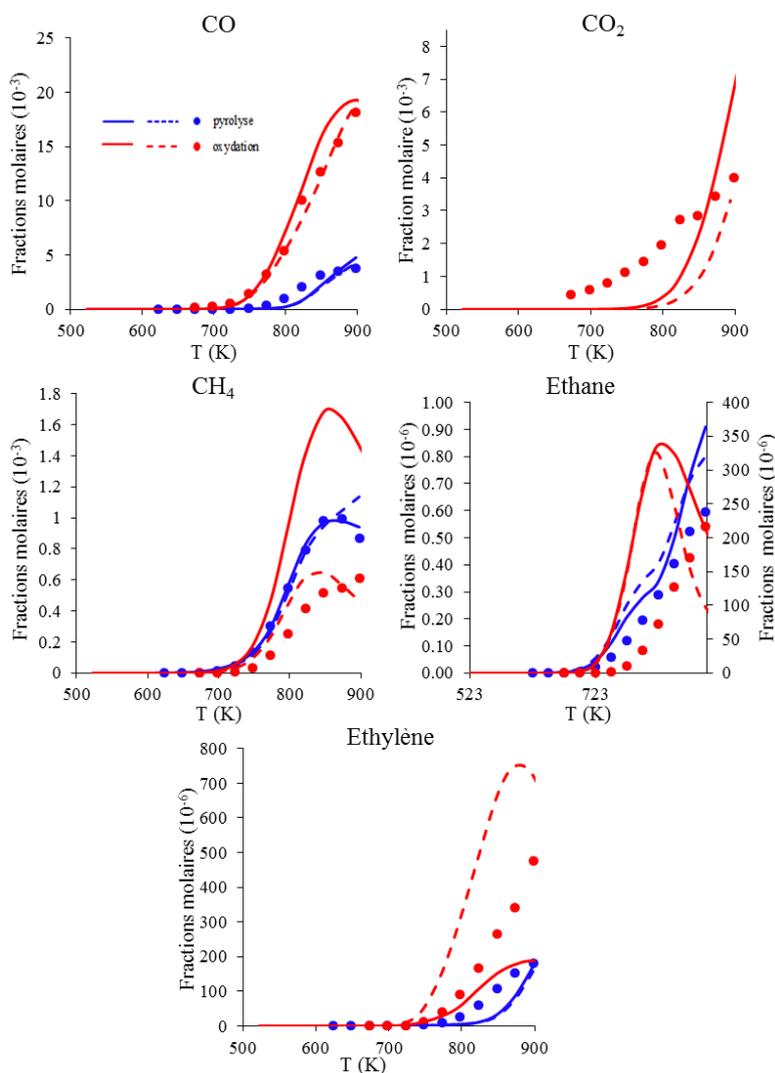


Figure 129 : Pyrolyse et oxydation du gaïacol : Evolution des fractions molaires des produits gazeux. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [208]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska *et al.* [208] : lignes discontinues.

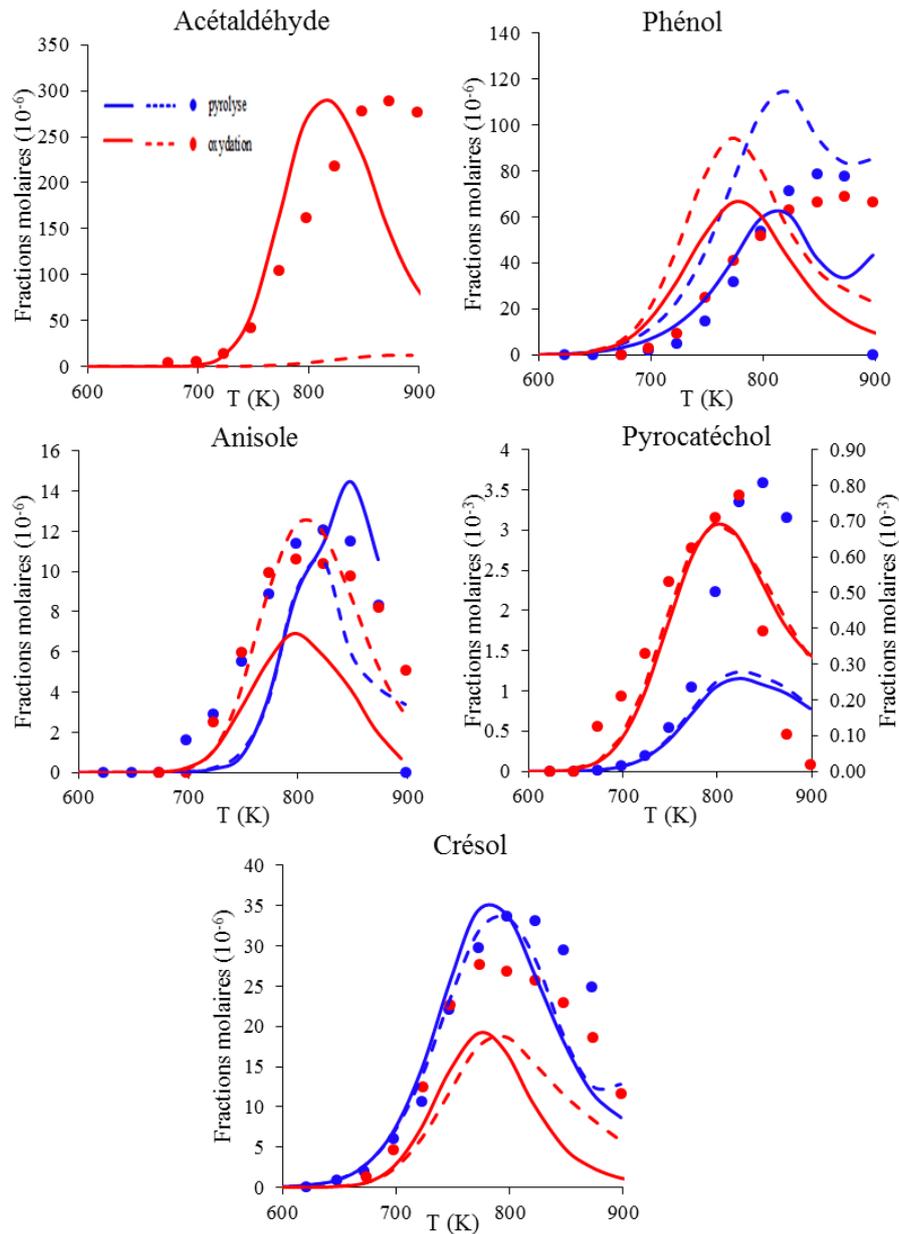


Figure 130 : Pyrolyse et oxydation du gaïacol : Evolution des fractions molaires des produits phénoliques. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [208]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska *et al.* [208] : lignes discontinues.

## ii. Résultats de l'étude de Zhang *et al.* [152]

La pyrolyse du gaïacol a été réalisée par Zhang *et al.* [152] dans un réacteur tubulaire. La figure 131 montre le bon accord obtenu entre les résultats expérimentaux et les simulations à l'aide du modèle BioPOx.

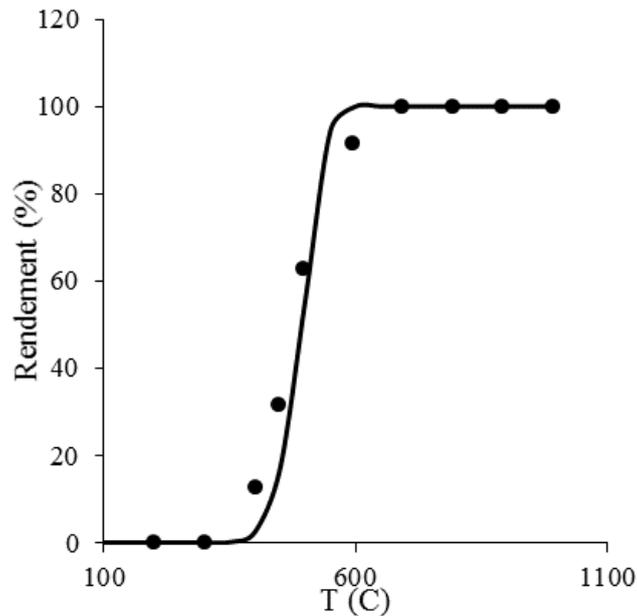


Figure 131 : Pyrolyse du gaïacol. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Zhang *et al.* [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes.

### iii. Résultats de l'étude Asmadi *et al.* [159]

La pyrolyse du gaïacol dans une ampoule fermée, pour une température égale à 600 °C, a été étudiée par Asmadi *et al.* [159]. Les résultats expérimentaux et les résultats de simulations sont tout à fait cohérents, comme le montre la figure 132.

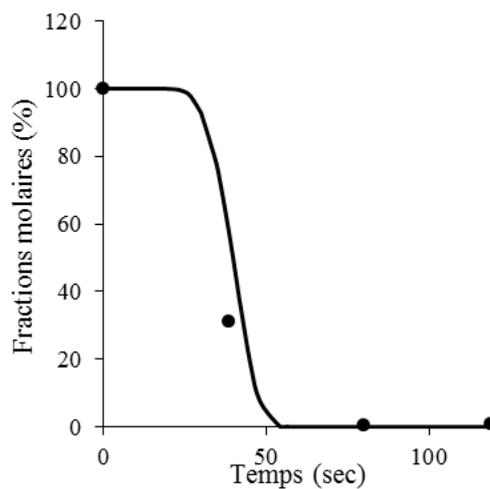


Figure 132 : Pyrolyse du gaïacol. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Zhang *et al.* [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes.

### **II.2.c. Phénol**

Le phénol est l'un des produits importants de la dégradation des lignines. Sa pyrolyse et son oxydation en mélange très pauvre ont été étudiés expérimentalement dans un réacteur tubulaire par Alzueta *et al.* [217].

La variation de la fraction de CO et de CO<sub>2</sub> en fonction de la température est représentée sur la figure 133. L'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats issus du modèle BioPOx est meilleur en pyrolyse mais reste acceptable en oxydation.

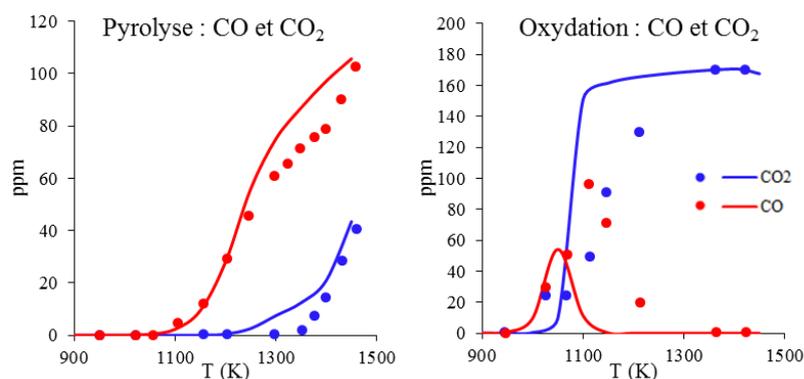


Figure 133 : Pyrolyse et oxydation du phénol. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [217]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx sont en lignes continues.

### **II.3. Composés clés pour la formation des HAP**

La pyrolyse et la combustion de composés clés pour la formation des HAP ont également été étudiées avec le modèle BioPOx. Quatre espèces ont été choisies : l'acétylène, le benzène, l'éthylbenzène et le toluène.

#### **II.3.a. Acétylène**

L'acétylène est le plus léger des composés clés les plus importants pour la formation des HAP. La figure 134 présente la comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux concernant la consommation d'acétylène et la production d'éthylène au cours de l'oxydation de l'acétylène étudiée dans un JSR par Wang *et al.* [218], pour différentes richesses (0,5 ; 1 ; 2 et 3).

Les résultats des simulations issus de BioPOx dans les conditions pauvres et stœchiométriques sont satisfaisants, tandis que la dégradation expérimentale de l'acétylène en mélange riche obtenue par les simulations est plus rapide que celle obtenue expérimentalement.

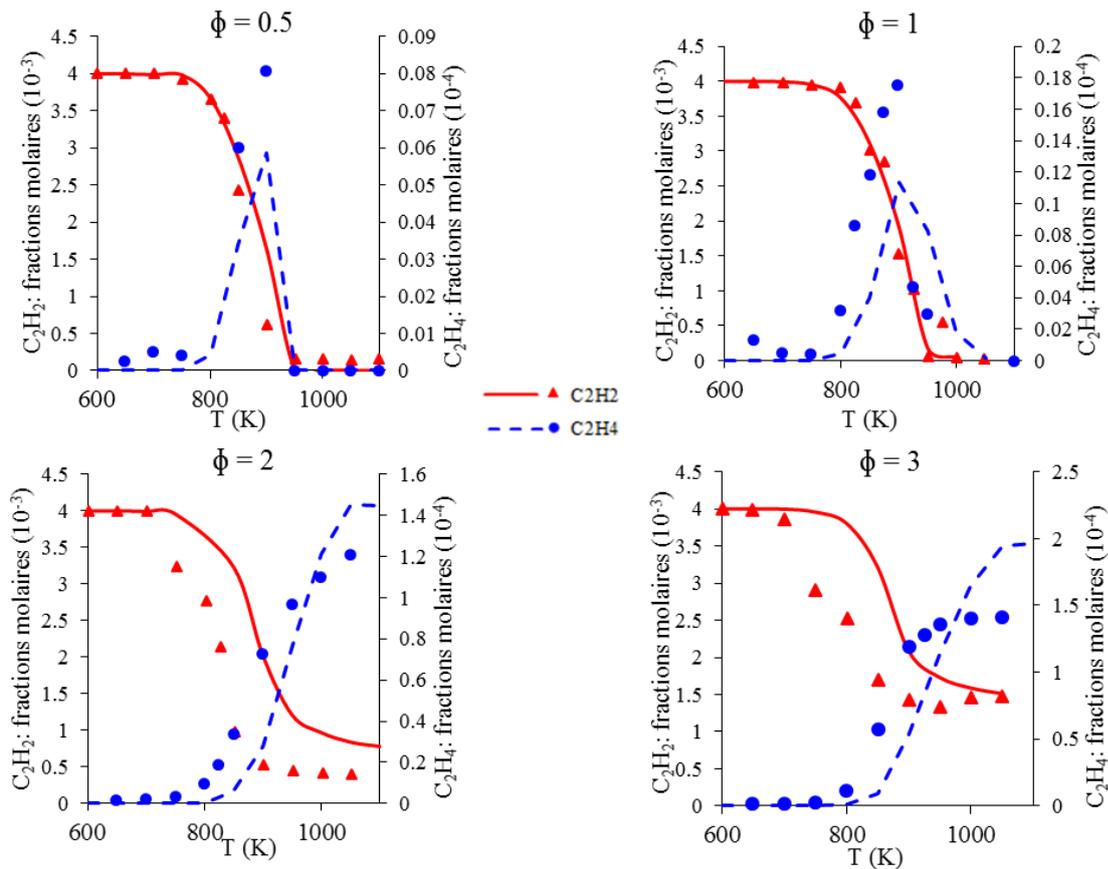


Figure 134 : Oxydation de l'acétylène : Consommation de l'acétylène et formation de l'éthylène. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [218]. Les lignes représentent les simulations en utilisant le modèle BioPOx.

### II.3.b. Benzène

L'oxydation du benzène a été étudiée dans un réacteur tubulaire par Alzueta *et al.* [217], en utilisant deux jeux différents de conditions opératoires (temps de séjour, température et  $\lambda$ ), comme le montre le tableau 24.

La variation de la fraction de benzène, de CO et de  $CO_2$  en fonction de la température est représentée sur la figure 135. L'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations à l'aide du modèle BioPOx est meilleur en condition stœchiométrique (jeu 1) et acceptable en mélange très pauvre (jeu 2).

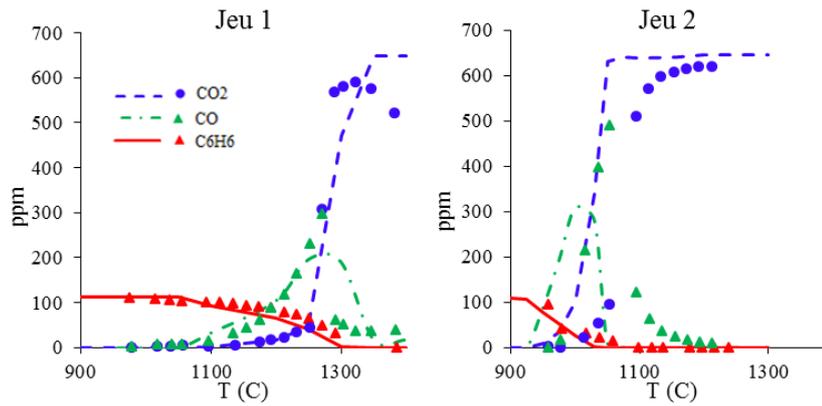


Figure 135 : Oxydation du benzène : Consommation du benzène et formation de CO et de CO<sub>2</sub>. Les points expérimentaux correspondent à [217].

### II.3.c. Ethylbenzène

L'effet de la pression sur la pyrolyse de l'éthylbenzène dans un réacteur tubulaire et l'effet de la richesse sur son oxydation dans un JSR ont été étudiés par Yuan *et al.* [219].

#### i. Résultats de pyrolyse

Comme le montre la figure 136, l'accord est satisfaisant entre les simulations et les résultats expérimentaux obtenus pour la dégradation d'éthylbenzène et la formation des produits majeurs comme le benzène et le toluène.

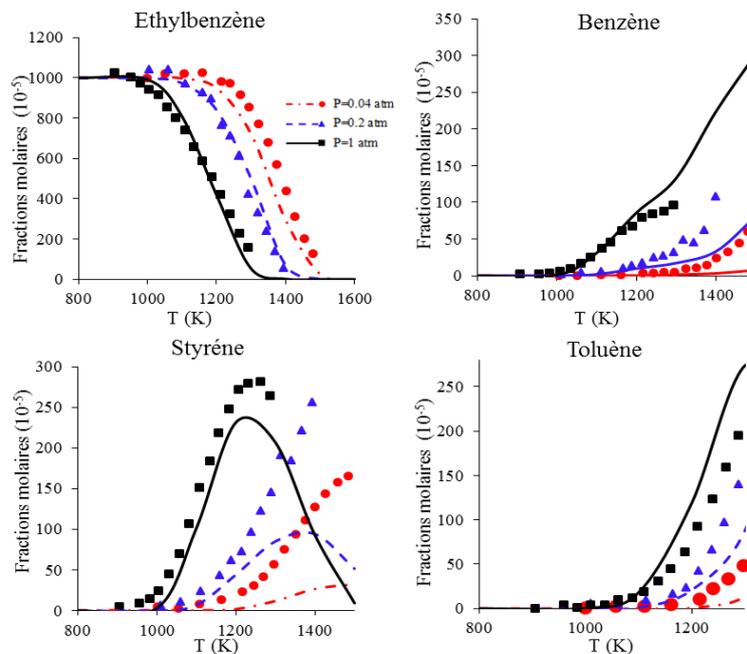


Figure 136 : Pyrolyse de l'éthylbenzène : Consommation de l'éthylbenzène et formation des composés aromatiques. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [219].

## ii. Résultats de l'oxydation

L'oxydation de l'éthylbenzène dans un JSR a été réalisée en mélange riche ( $\phi = 1,5$ ), stœchiométrique ( $\phi = 1$ ) et pauvre ( $\phi = 0,5$ ). La figure 137 représente la variation de la fraction molaire d'éthylbenzène et d'oxygène en fonction de la température. L'accord est satisfaisant entre les simulations et les résultats expérimentaux obtenus pour la consommation d'oxygène en mélange stœchiométrique et riche. Pour l'éthylbenzène, les dégradations obtenues par les simulations sont plus rapides que les dégradations expérimentales, sauf en mélange riche ( $\phi = 1,5$ ).

Comme le montre la figure 138, les simulations à l'aide du modèle BioPOx sont cohérentes avec les résultats expérimentaux pour la formation de  $\text{CO}_2$ , de toluène et de styrène. Par contre, le modèle sous-estime la fraction molaire de benzène.

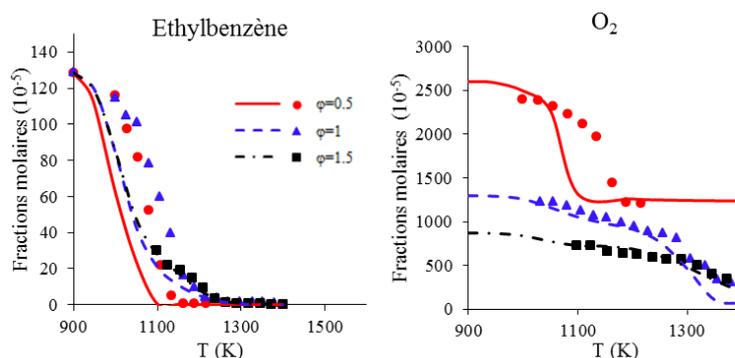


Figure 137 : Oxydation de l'éthylbenzène : Evolution des fractions molaires des réactifs. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [219].

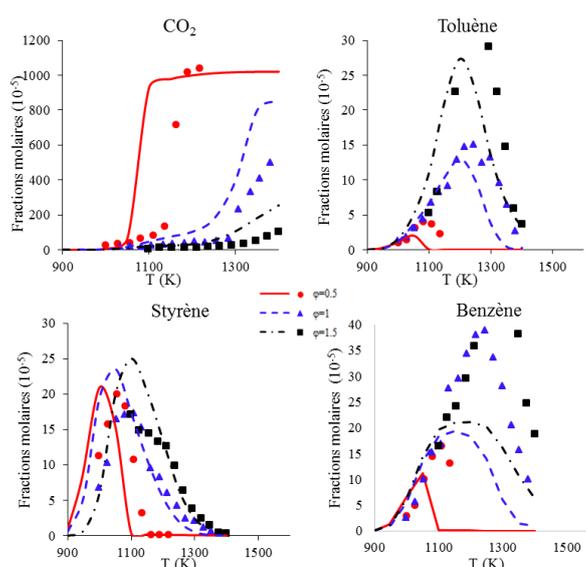


Figure 138 : Oxydation de l'éthylbenzène : Evolution des fractions molaires des produits. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [219].

### **II.3.d. Toluène**

Le dernier exemple des composés clés pour la formation des HAP est le toluène. Sa pyrolyse a été étudiée par Zhang *et al.* [152] dans un réacteur tubulaire. La figure 139 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations à l'aide de modèle BioPOx dont l'accord est globalement satisfaisant.

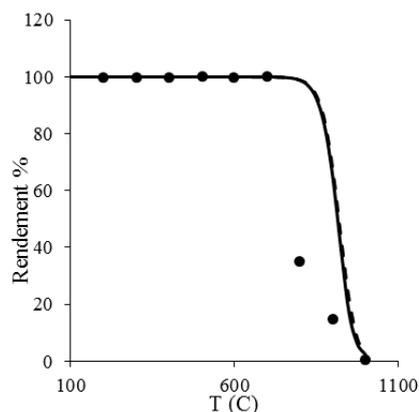


Figure 139 : Pyrolyse du toluène. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; les simulations en utilisant le modèle Zhang *et al.* [152]: lignes discontinues.

## **II.4. Biomasse et ses constituants**

Le modèle BioPOx a également été validé sur trois études de pyrolyse et d'oxydation du bois et de la cellulose.

### **II.4.a. Bois de pin**

La pyrolyse primaire de bois de pin dans un réacteur à lit fluidisé à 500 °C et les réactions secondaires en phase gazeuse des composés volatils produits dans un réacteur formé de quatre tubes, ont été étudiées par Hoekstra *et al.* [221]. La composition chimique du bois étudié est fournie dans le tableau 25.

Tableau 25 : Composition chimique du bois de pin (en fractions massiques).

<b>CELL</b>	<b>HCE</b>	<b>LIGC</b>	<b>LIGH</b>	<b>LIGO</b>
54,02	28,85	0,00	10,50	6,63

Un réseau de réacteurs idéaux, formé par un PSR pour modéliser la phase de la pyrolyse primaire et quatre PFR en série pour représenter les réactions de craquage, a été utilisé pour modéliser l'installation expérimentale de Hoekstra *et al.* [221], comme l'indique la figure 140.

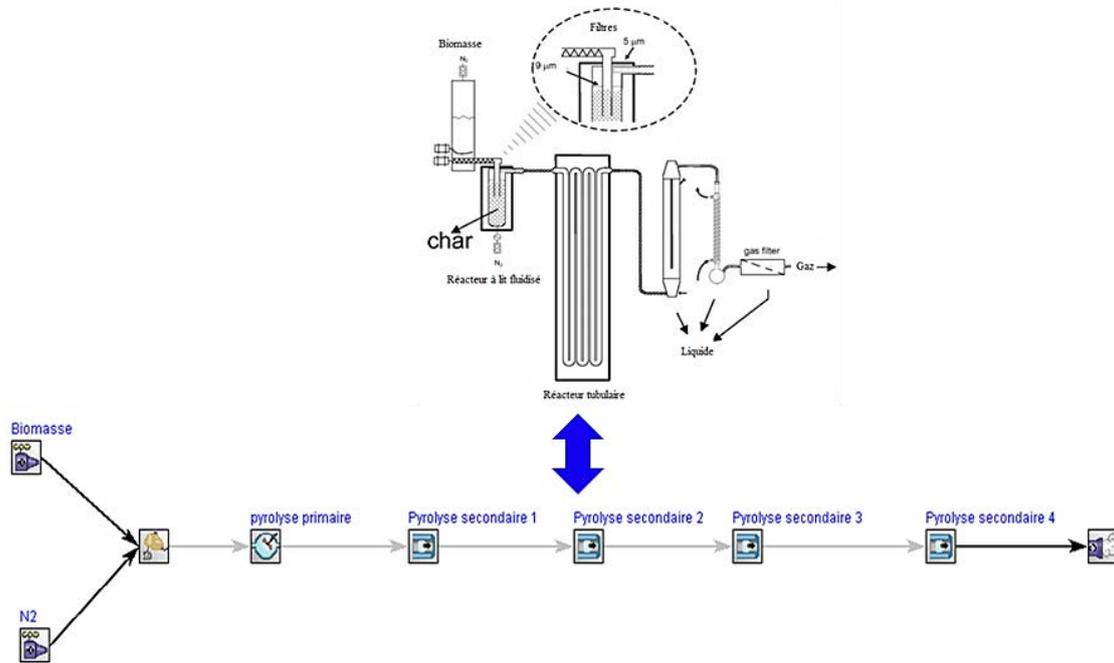


Figure 140 : Modélisation sous CHEMKIN-PRO du réacteur à lit fluidisé couplé à un réacteur tubulaire (formé de quatre tubes) utilisé par Hoekstra *et al.* [221].

L'évolution de la fraction massique de CO en fonction du temps de séjour en réacteur tubulaire est représentée sur la figure 141. Un bon accord a été trouvé entre les simulations et les résultats expérimentaux.

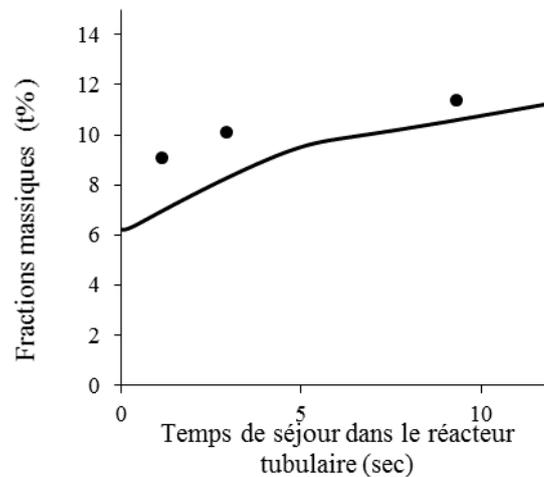


Figure 141 : Evolution de la fraction massique de CO en fonction du temps de séjour en réacteur tubulaire. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Hoekstra *et al.* [221].

### II.4.b. Bois de cèdre

Le modèle BioPOx a été validé également sur les travaux de Thimthong *et al.* [138] qui ont étudié la pyrolyse de bois de cèdre, ainsi que l'oxydation partielle des composés volatils produits à deux températures différentes (700 °C et 800 °C) dans un réacteur tubulaire à deux étages. Ce réacteur a été modélisé à l'aide d'un réseau de réacteurs reliant un PSR pour la pyrolyse primaire à un PFR pour l'oxydation, comme le montre la figure 142. Les compositions élémentaire et chimique du bois de cèdre sont données sur la figure 143.

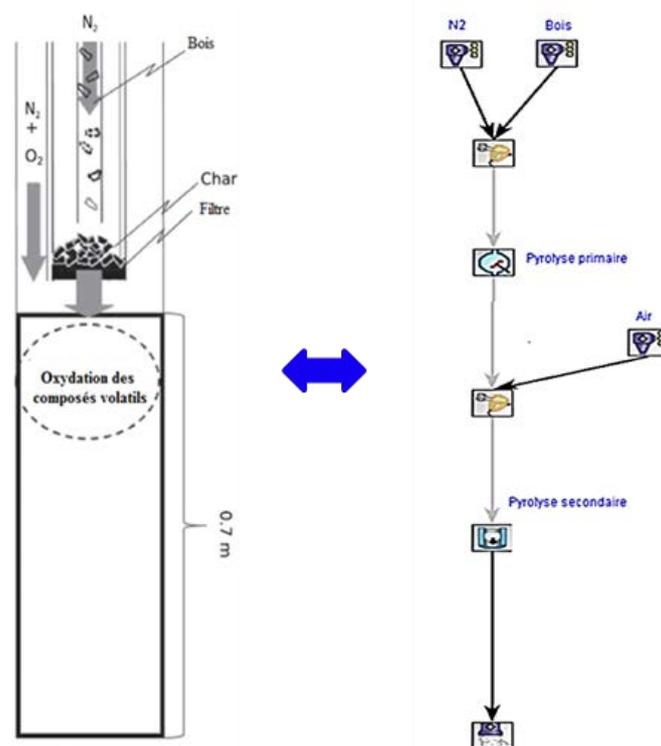


Figure 142 : Modélisation sous CHEMKIN-PRO® du réacteur tubulaire à deux étages utilisé par Thimthong *et al.* [138].

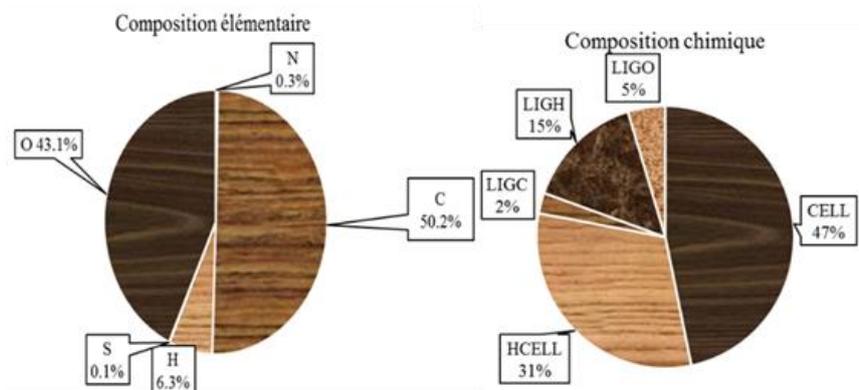


Figure 143 : Compositions élémentaire et chimique du bois de cèdre (en fractions massiques) utilisé par Thimthong *et al.* [138].

La figure 144 montre l'évolution des fractions massiques des principaux gaz (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) en fonction du temps de séjour, à 700 °C et 800 °C. Globalement, un accord acceptable est trouvé entre les simulations et les résultats expérimentaux.

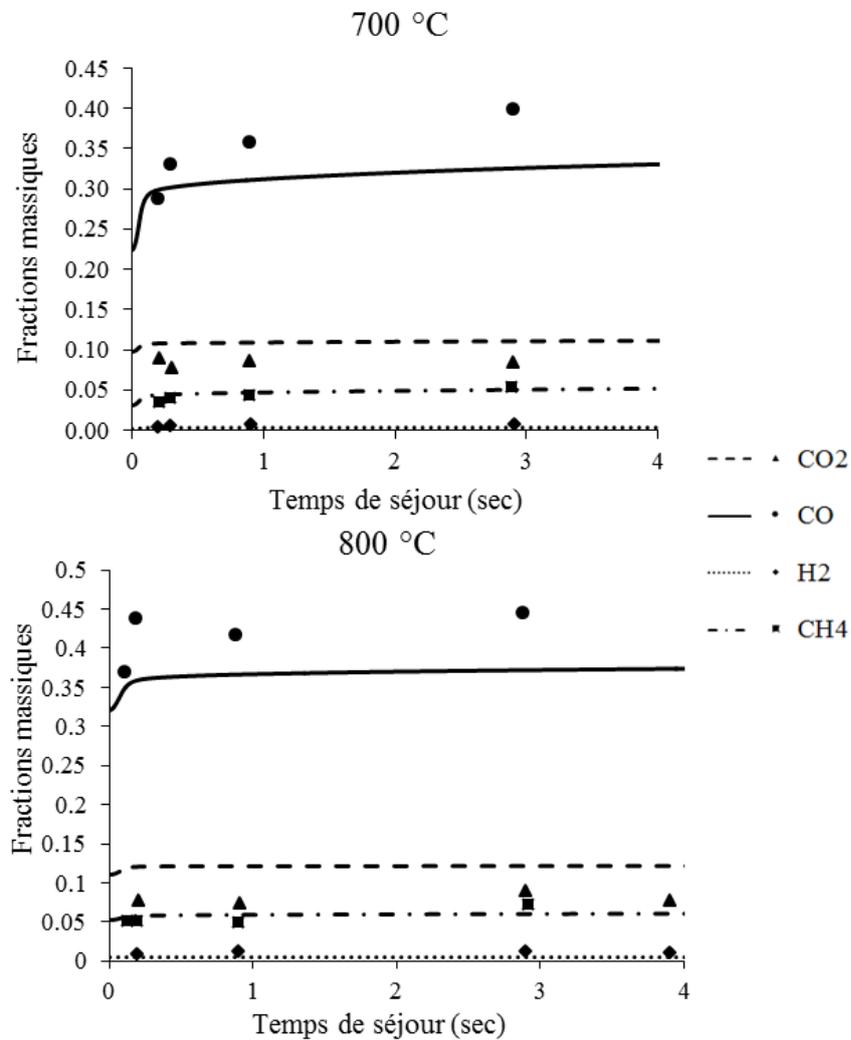


Figure 144 : Evolution des fractions massiques des principaux gaz en fonction du temps de séjour. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Thimthong *et al.* [138].

### **II.4.c. Cellulose**

La pyrolyse de la cellulose a été étudiée à trois températures différentes (700 °C, 750 °C et 800 °C) dans un réacteur tubulaire à deux étages (figure 139) par Norinaga *et al.* [137]. La figure 145 montre un accord acceptable entre les résultats expérimentaux et les simulations pour les principaux produits en fonction du temps de séjour.

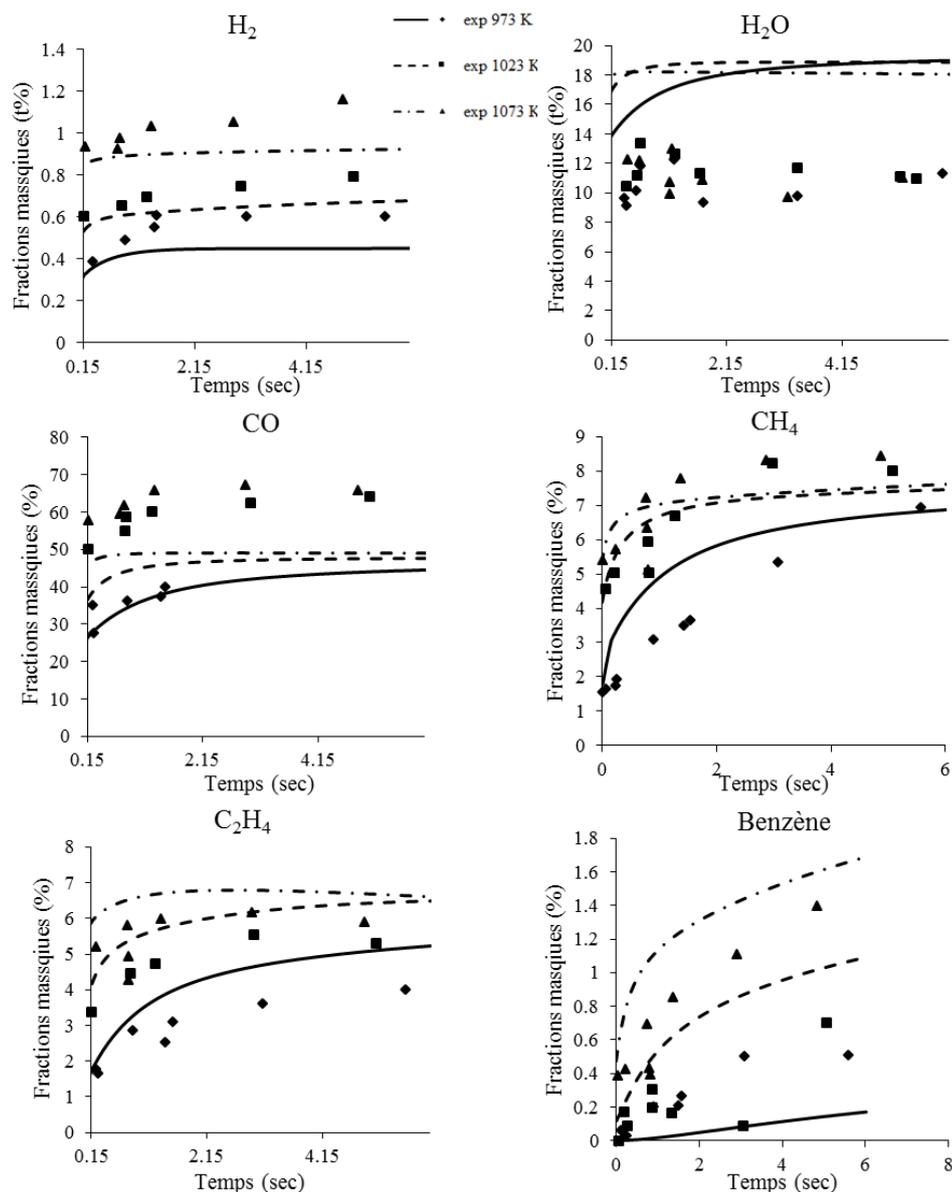


Figure 145 : Evolution des fractions massiques des principaux produits en fonction du temps de séjour. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [137].

### III. Conclusion du chapitre 3

La première partie de ce chapitre présente le nouveau modèle cinétique de pyrolyse et de combustion de la biomasse, BioPOx, développé au cours de cette thèse, en s'intéressant particulièrement à certains composés clés qui jouent un rôle important au cours de la dégradation du bois. Un nouveau mécanisme cinétique détaillé d'oxydation a été proposé pour l'hydroxyacétaldéhyde (HAA), l'un des produits les plus importants de la pyrolyse de l'holocellulose.

À notre connaissance, le modèle BioPOx est le mécanisme le plus détaillé et le plus complet de la dégradation de la biomasse existant dans la littérature. Contrairement aux modèles cinétiques globalisés existants, le modèle BioPOx est constitué de 721 espèces et 5127 réactions, dont 5098 réactions élémentaires en phase gazeuse.

Afin de valider le modèle BioPOx, ce dernier a été comparé aux résultats expérimentaux de pyrolyse et de combustion de biomasse, de composés clés de la pyrolyse de biomasse et de composés clés pour la formation des HAP (soit au total un jeu de 21 données expérimentales issues de la littérature). Les différentes comparaisons montrent que le modèle BioPOx permet de prédire les résultats obtenus pour une large gamme de dispositifs expérimentaux (tubulaire, réacteur agité, lit fluidisé, ampoule fermée...) et conditions de fonctionnement (températures de 100 °C à 1327 °C, richesses de 0,5 à 3 et pressions de 4 kPa à 106,7 kPa).

Les deux chapitres 2 et 3 ont donné lieu à un article intitulé « *Development of a detailed kinetic model for the combustion of biomass* » publié dans le journal « *Fuel* ».

Le modèle BioPOx peut être amélioré en développant un mécanisme de dévolatilisation plus détaillé que celui de Debiagi *et al.* [82], en s'inspirant de modèles mécanistiques, basés sur des calculs théoriques [87]–[90].

La deuxième partie du modèle BioPOx, composée par des mécanismes d'oxydation des *surrogates* issus de la pyrolyse de la biomasse, nécessite plus de développement, en considérant d'autres espèces volatiles et en développant des mécanismes détaillés d'oxydation pour certains composés clés notamment le lévoglucosan, l'hydroxyméthylfurfural et le glyoxal.

Pour les températures élevées et les grosses particules de biomasse, les phénomènes physiques tels que les transferts de chaleur et de masse ne peuvent pas être négligés. Pour prédire les émissions de polluants provenant des appareils de chauffage domestique à bois, le modèle cinétique BioPOx doit donc être couplé à un modèle thermique ceci fera l'objet du chapitre 4. Le but est d'obtenir un modèle global robuste permettant de modéliser la combustion de bois en tenant compte de la cinétique chimique et des phénomènes physiques.



---

# Chapitre 4 : Couplage entre un modèle de transfert thermique et un modèle cinétique détaillé

---

---

*I. Description de deux projets PREPABOIS et AéroCAB*

*II. Modélisation du fonctionnement d'un appareil de chauffage au bois par une approche expérimentale liée à un réseau de réacteurs (approche ERN)*

*III. Développement d'un modèle thermique simplifié au sein de la bûche*

*IV. Couplage entre le modèle thermique et le modèle cinétique*

*V. Validation du modèle global : Combustion de bois de charme dans un insert*

*VI. Simulations de la combustion de différentes essences de bois*

*VII. Analyse de sensibilité par l'approche de Morris*

---



Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle global de combustion de bois dans les appareils de chauffage domestiques dans le but de pouvoir prédire les polluants. Ce modèle considère deux volets : une cinétique chimique détaillée décrite dans les deux chapitres précédents et un transfert thermique simplifié.

Pour bien comprendre les phénomènes se déroulant lors de la combustion de bois, nous avons choisi de travailler à l'échelle d'une macro-particule en étudiant le transfert thermique dans une bûche. Ce choix est justifié pour deux raisons. En effet, travailler à l'échelle de la particule, nous permet d'obtenir un profil de la température à l'intérieur de la bûche, difficile à déterminer expérimentalement, et d'étudier l'influence de ce gradient de température sur la cinétique des réactions de pyrolyse.

La difficulté de ce travail est de pouvoir modéliser le fonctionnement d'un appareil de chauffage au bois en couplant un modèle simplifié de transfert de chaleur dans une bûche au mécanisme cinétique détaillé *BioPOx* (Biomass Pyrolysis and Oxidation) décrit dans les chapitres précédents. Pour ce faire, l'aéraulique au sein de l'appareil de chauffage sera représentée par un réseau de réacteurs idéaux représentant à la fois la pyrolyse primaire et la combustion des espèces gazeuses émises.

Les paramètres utilisés lors de cette modélisation se basent sur les résultats du projet AéroCAB [223] et les données obtenues lors du projet PREPABOIS [190]. Ces deux projets sont co-financés par l'ADEME et menés conjointement avec le CSTB.

## **I. Description de deux projets PREPABOIS et AéroCAB**

Deux projets sur la combustion du bois dans appareils de chauffage domestique ont été menés avec le CSTB et l'ADEME en parallèle à ces travaux de thèse.

### **I.1. PREPABOIS**

L'objectif principal du projet PREPABOIS, présenté dans le chapitre 2, est d'optimiser la combustion du bois dans les appareils de chauffage domestique en conditions réelles de fonctionnement [190]. Ce projet permet d'étudier l'impact de plusieurs paramètres sur la qualité de la combustion en termes émissions polluantes gazeuses (CO, CO<sub>2</sub>, COV et HAP) et particulaires, tels que :

- L'effet de la nature du bois : essence, composition chimique, taille, humidité... ;
- La forme du bois : granulés et bûches ;

➤ La préparation du bois : écorçage et lavage.

A l'échelle de la bûche, deux essences de bois durs ont été utilisées : le bois de charme et le bois de hêtre. Les tests de combustion, à l'échelle d'un équipement domestique alimenté en bûches en conditions réelles de fonctionnement, ont été réalisés sur la plateforme d'essais du LGRE (figure 146) pour le bois de charme et sur celle de la société LORFLAM pour le bois de hêtre.

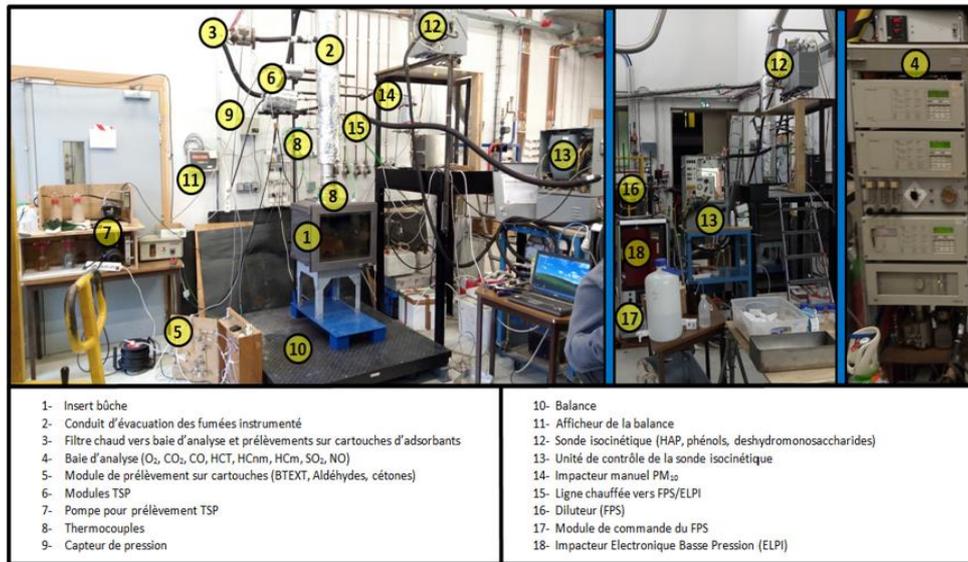


Figure 146 : Plateforme de combustion du LGRE [190].

L'insert utilisé pour les deux essences de bois étudiées (charme et hêtre) est celui de la société LORFLAM XP68-IN, représenté sur la figure 147.

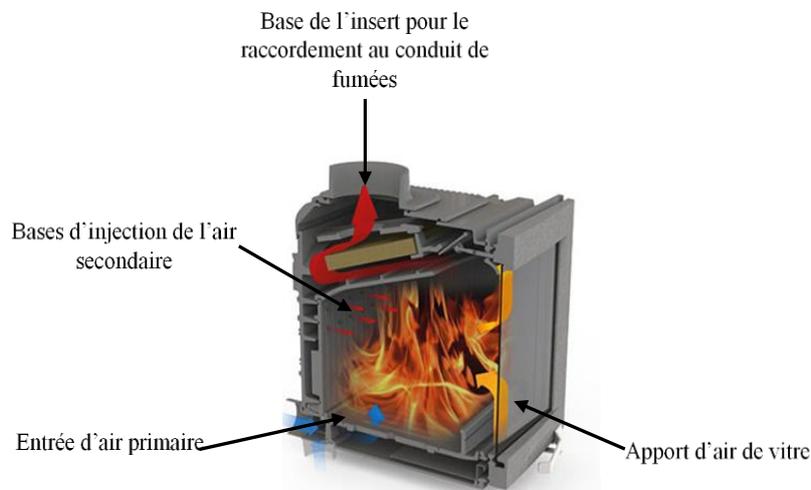


Figure 147 : Insert à bois de LORFLAM (insert XP68-IN)[190].

L'apport d'air de vitre est négligé dans le cadre de ce travail.

Les compositions élémentaires et chimiques des essences de bois utilisées sont données par le tableau 26.

Tableau 26 : Compositions élémentaire et chimique du bois.

Essence de bois	C	H	O	N	S	CELL <sup>1</sup>	HCE <sup>1</sup>	LIGO <sup>1</sup>	LIGC <sup>1</sup>	LIGH <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>
Charme	47,9	6,1	44,8	0,12	<0,03	54,16	36,10	0,21	1,86	7,67	12,3
Hêtre	47,5	6,1	43,3	0,1	<0,03	52,39	34,93	2,07	1,71	8,90	6,5

<sup>1</sup> Composition molaire (%).

<sup>2</sup> Humidité moyenne sur brut (%).

## I.2. AéroCAB (2018-2019)

Le projet AéroCAB a pour objectif de modéliser l'aéroulque dans un appareil de chauffage au bois, en vue de mieux gérer la répartition des entrées d'air et optimiser l'évacuation des fumées et ainsi de réduire les émissions polluantes [223]. Le montage expérimental utilisé est représenté sur la figure 148.

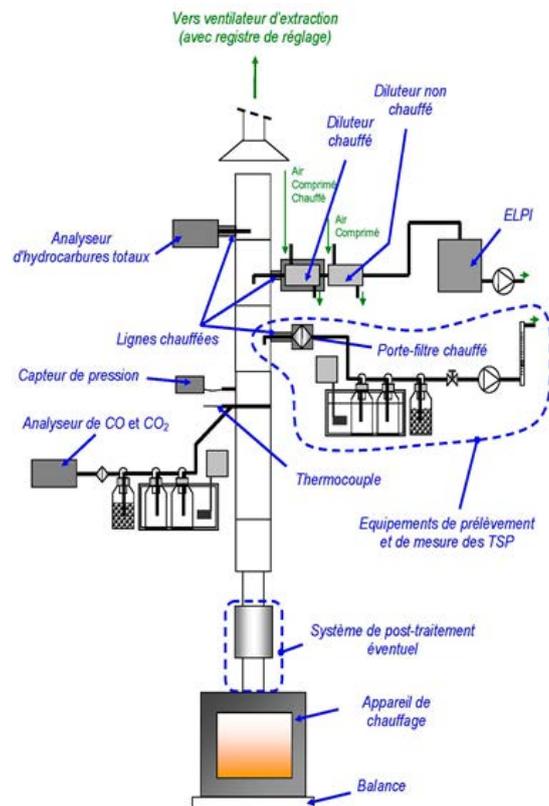


Figure 148 : Montage expérimental utilisé dans AéroCAB [224].

Dans ce but, des mesures expérimentales sur un insert à bois de Distribution des Temps de Séjour (DTS), effectuées par suivi d'un gaz traceur (le krypton), ont été comparées aux résultats de modélisation en utilisant deux approches de modélisation différentes : une approche compartimentale en utilisant un réseau de réacteurs équivalents (ERN) et une approche CFD. Les émissions polluantes gazeuses (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COV, HAP...) et particulaires générées par l'appareil de chauffage au bois, ont été également mesurées.

Dans ce travail, on ne s'intéresse qu'à l'approche compartimentale qui permet de construire un modèle de DTS à partir de courbes de traçage expérimentales (signaux de DTS obtenus expérimentalement), sous des conditions particulières, en utilisant le logiciel DTS PRO<sup>®</sup> [225]. Le lecteur pourra trouver les résultats de la modélisation par l'approche CFD dans les différents rapports ADEME du projet AéroCAB [223]. Le logiciel DTS PRO<sup>®</sup> permet de modéliser des écoulements solide, liquide et gazeux en continu dans différents équipements. En fonction d'un signal d'entrée, type Dirac ou échelon, le logiciel DTS PRO permet à partir d'un réseau de réacteurs idéaux, de calculer le signal DTS de sortie. Comme le montre la figure 149, la comparaison entre les DTS expérimentales et les DTS déterminées par l'approche systémique à un fonctionnement en allure nominale est satisfaisante.

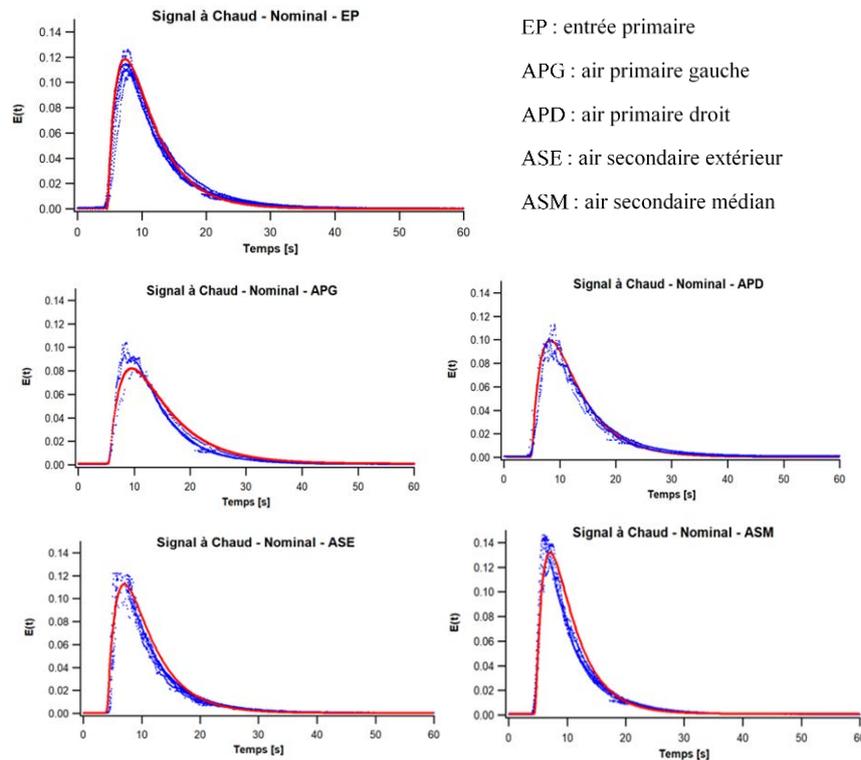


Figure 149 : Comparaison entre les DTS expérimentales et les DTS déterminées par l'approche systémique au sein de l'insert XP68 IN de LORFLAM ( à chaud, allure nominale) [223].

On ne montre ici que les résultats de cette étude réalisée en parallèle de cette thèse, le lecteur trouvera toutes les informations nécessaires au développement de tel modèle dans le rapport AéroCAB [223].

La figure 150 représente la cartographie obtenue de la DTS dans l'insert.

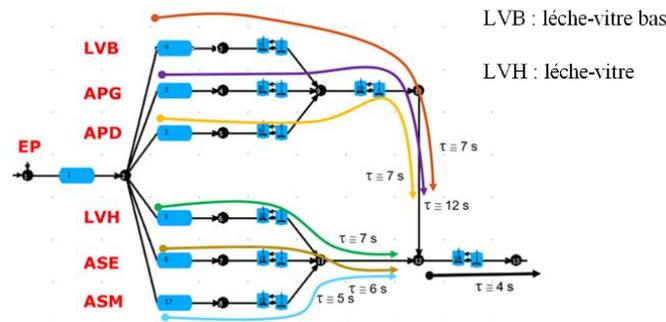


Figure 150 : Cartographie des DTS et des temps de séjour ( $\tau$ ) dans les lignes déterminées par l'approche systémique au sein de l'insert XP68 IN de LORFLAM [223].

Avec :

 : Réacteur à écoulement piston (PFR : *Plug Flow Reactor*),

 : Réacteur parfaitement agité avec « *back mixing* »,

$\tau$  : Temps de séjour (s).

Les résultats du projet AéroCAB permettent d'ajuster certains paramètres utilisés lors de la modélisation d'un insert à bois grâce à un réseau de réacteurs.

## **II. Modélisation du fonctionnement d'un appareil de chauffage au bois par une approche expérimentale liée à un réseau de réacteurs (approche ERN)**

Comme le montre la figure 151, dans notre approche, l'insert XP68 IN de LORFLAM est décomposé, selon la topologie de l'écoulement, en cinq compartiments qui sont modélisés comme cinq réacteurs idéaux (trois réacteurs 0D parfaitement agités (PSR : *Perfectly Stirred Reactor*) et deux réacteurs 1D à écoulement piston (PFR : *Plug Flow Reactor*)) en série au sein desquels la simulation chimique est réalisée à l'aide du logiciel CHEMKIN-PRO [226]. Deux entrées d'air primaire (pour la combustion primaire) et secondaire (pour la combustion secondaire) sont considérées.

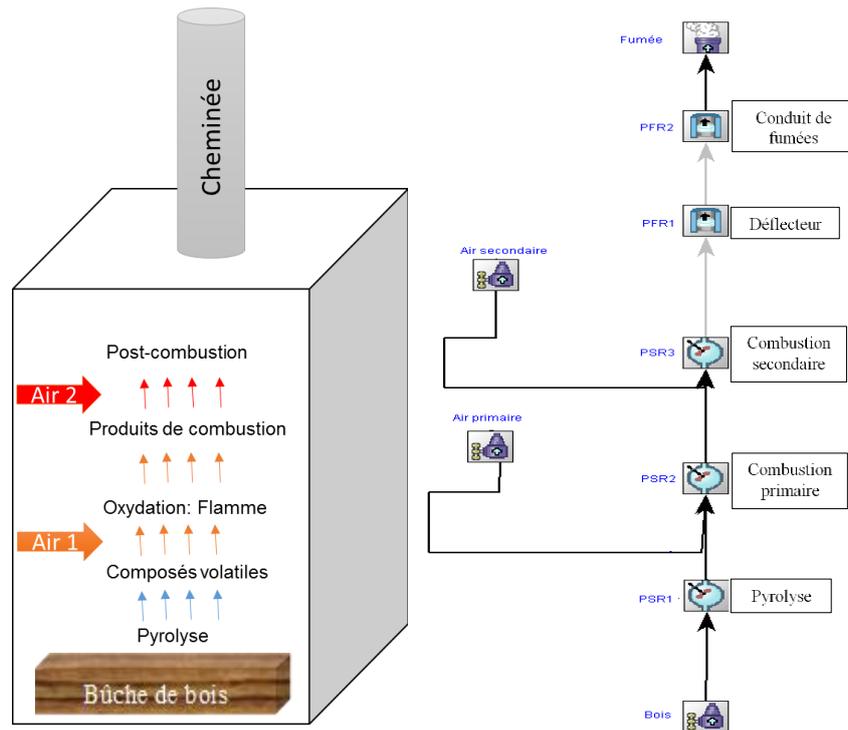


Figure 151 : Principe de construction du réseau de réacteurs (ERN) utilisé dans cette étude : Découpage de l'appareil de chauffage en réacteurs idéaux.

Les cinq réacteurs idéaux utilisés sont décrits ci-dessous.

## **II.1. Modélisation de la pyrolyse du bois (PSR 1 sur Figure 151)**

Plusieurs travaux dans la littérature ont modélisé la pyrolyse primaire de la biomasse en utilisant un réacteur parfaitement agité (PSR) ([184], [185], [227]) ou un réacteur partiellement agité (PaSR) [228].

En s'inspirant de ces études, le premier élément du réseau de réacteurs est un PSR qui modélise la pyrolyse d'une fine couche de bois à la surface de la bûche.

La température à l'entrée de ce réacteur est la température moyenne dans la couche considérée ; elle est déterminée après résolution du bilan thermique dans la bûche. La température en sortie est obtenue après résolution du bilan enthalpique en tenant compte de l'endothermicité de la réaction de pyrolyse et des pertes thermiques dues à l'évaporation de l'humidité. La valeur de ces pertes thermiques est estimée à 22 cal /sec, pour une bûche entière, selon l'étude de Gogoi et Baruah [175]. Les données thermodynamiques pour les espèces solides, incluant l'eau présente initialement dans le bois (ACQUA), sont issues de l'étude de Corbetta *et al.* [81].

L'alimentation de PSR 1 est composée du bois avec un taux d'humidité donné. La sortie de ce réacteur est un mélange de composés volatils qui vont se mélanger avec l'air dans le deuxième élément du réseau, PSR 2. En supposant que la pyrolyse de la couche supérieure de la bûche est une réaction quasi-instantanée ([185], [229]), on pourra considérer que le temps de séjour dans PSR 1 peut varier entre 0.001 et 1 s.

## **II.2. Modélisation de la combustion primaire (PSR 2 sur Figure 151)**

Le second élément, PSR 2, simule l'oxydation des composés volatils par l'oxygène de l'air. Le choix de ce type de réacteur a été basé sur des études issues de la littérature et sur les résultats des mesures de distribution du temps de séjour (DTS) au sein de l'appareil de chauffage réalisées lors du projet AéroCAB. Ces résultats ont montré un fort caractère parfaitement agité de l'écoulement dans la chambre de combustion [223]. Dans la littérature, Anderson *et al.* [185] ont utilisé un PSR pour modéliser la zone de flamme d'un gazéificateur. Pour prédire les émissions de NO<sub>x</sub> dans les turbines à gaz, Fichet *et al.* [230] ont représenté également les zones de combustion par des réacteurs PSR.

La température à l'entrée de ce réacteur est celle à la sortie de PSR 1. La température de sortie de ce PSR est obtenue par la résolution du bilan enthalpique. Les calculs effectués lors du projet AéroCAB montrent que la combustion primaire se fait en mélange riche. En effet, la répartition des débits d'air montre que l'air primaire et l'air secondaire constituent, respectivement, 12 % et 38 % du débit d'air total. La richesse dans cette zone peut varier entre 1 et 3. Nous considérons que le temps de séjour du mélange gazeux dans la zone de flamme est très court, de l'ordre de 0,01 ms.

Le transfert de chaleur par rayonnement de la flamme, produite par la combustion des composés volatils dans PSR 2, vers la bûche de bois engendre l'augmentation de la température à la surface de la bûche et assure l'énergie nécessaire à sa pyrolyse. Ainsi, la température de sortie de ce réacteur permet de déterminer la température de flamme, qui est une entrée du bilan thermique dans la bûche, ainsi que la composition du mélange de composés volatils résiduels en entrée du troisième élément du réseau, PSR 3.

## **II.3. Modélisation de la combustion secondaire (PSR3 sur Figure 151)**

La post-combustion, ou double combustion, est modélisée dans le troisième PSR. Le rôle de cette zone est de brûler les composés volatils résiduels issus de PSR 2 grâce à l'ajout d'une seconde arrivée d'air (préchauffé). Ce réacteur est considéré comme isotherme à la température

moyenne du poêle estimée à 750 K, d'après les premiers résultats du projet AéroCAB. Nous considérons que le temps séjour dans PSR 3 est compris entre 1 s et 10 s. Les premiers calculs du projet AéroCAB ayant montrés que la combustion secondaire se fait en mélange pauvre, l'entrée d'air secondaire est réglée en fixant la richesse du PSR 3 sur une plage de 0,1 à 1. Le mélange résultant entre dans PFR 1.

#### **II.4. Modélisation des réactions chimiques dans le déflecteur (PFR 1 sur Figure 151)**

Le quatrième élément du réseau est un réacteur à écoulement piston (PFR1) qui représente le déflecteur. Le déflecteur assure l'échappement des gaz de combustion par le haut d'appareil tout en assurant deux rôles principaux : empêcher l'évacuation rapide des gaz et augmenter la température dans la chambre de combustion. En assurant ces deux fonctions, le déflecteur peut améliorer la qualité de la combustion [231].

La température à l'entrée de ce réacteur est la température moyenne du poêle, estimée à 750 K (la température de sortie de PSR 3). La température en sortie est obtenue après résolution du bilan enthalpique, en considérant des pertes thermiques estimées à 0.12 cal/(sec.cm). D'après les premiers résultats du projet AéroCAB, le temps de séjour dans PFR 1 est de l'ordre de 0.04 s. Le mélange résultant entre dans PFR 2.

#### **II.5. Modélisation des réactions chimiques dans le conduit de fumées (PFR 2 sur Figure 151)**

Le conduit de fumées est représenté par le cinquième réacteur, PFR 2. Cet élément permet l'évacuation des fumées vers l'extérieur. D'après les premiers résultats obtenus dans AéroCAB, le temps de séjour dans PFR 2 est de l'ordre de 9 msec.

La température à l'entrée de ce réacteur est celle en sortie de PFR 1. La température en sortie est obtenue après résolution du bilan enthalpique en tenant compte des pertes thermiques (chaleur dégagée par les gaz chauds vers l'extérieur) estimées à 0,02 cal/(sec.cm), pour que la température en sortie de ce dernier réacteur soit proche de la température des fumées mesurées expérimentalement.

Le tableau 27 résume les différents paramètres utilisés pour chaque réacteur du réseau.

Tableau 27 : Paramètres utilisés pour chaque réacteur du réseau.

Réacteur	Zone	Alimentation	T entrée	T sortie	Temps de séjour $\tau$ (sec)	Richesse $\phi$	Perte de chaleur* (cal/ sec) ou (cal/sec.cm)
PSR 1	Pyrolyse	Bois	T1	T2	$10^{-3} - 1$	-	0 - 22
PSR 2	Oxydation	Espèces volatiles à la sortie de PSR1 + air primaire	T2	T3	$10^{-5} - 1$	1 - 3,3	-
PSR 3	Post-combustion	Espèces volatiles à la sortie de PSR2 + air secondaire	T3	T4	1 - 10	0,1 - 1	-
PFR 1	Défecteur	sortie de PSR3	T4	T5	0,04	Pas de nouvelle entrée d'air	0,12
PFR 2	Cheminée	sortie de PFR1	T5	T6	$8,65 \cdot 10^{-3}$	Pas de nouvelle entrée d'air	0,02

\*La perte de chaleur QLOS est exprimée en cal/sec pour les PSR et en cal/(sec.cm) pour les PFR.

La réalisation de ces simulations nécessite de connaître la température à la surface de la bûche (température d'entrée de PSR 1). Un code sous MATLAB® a été développé pour résoudre le bilan de chaleur au sein de la bûche comme décrit dans la partie III. La résolution de ce bilan de chaleur nécessite de connaître la température de flamme obtenue lors de la combustion des composés volatils dans PSR 2. Cette température, est déterminée, par une méthode itérative, décrite dans la partie IV, en simulant les deux zones de pyrolyse (PSR 1) et de combustion primaire (PSR 2), en utilisant le modèle cinétique détaillé BioPOx.

### **III. Développement d'un modèle thermique simplifié au sein de la bûche**

Cette partie consiste à étudier le transfert thermique, d'une façon simplifiée, au sein d'une macro-particule, qui est la bûche de bois. Le modèle thermique développé permet de déterminer le profil de la température à l'intérieur de la bûche.

#### **III.1. Description du modèle**

Nous considérons une bûche dont la face supérieure est exposée à un flux de chaleur par rayonnement, noté  $Q_{top}$ , venant de la flamme produite par la combustion des composés gazeux libérés, comme le montre la figure 152. Lors de la combustion de bois, quatre étapes sont observées :

- Le séchage du bois,
- La pyrolyse,
- La combustion homogène : l'oxydation des composés gazeux par l'air,
- La combustion hétérogène : les réactions des résidus solides avec l'oxygène.

Dans le cas des bûches, ces étapes se déroulent simultanément.

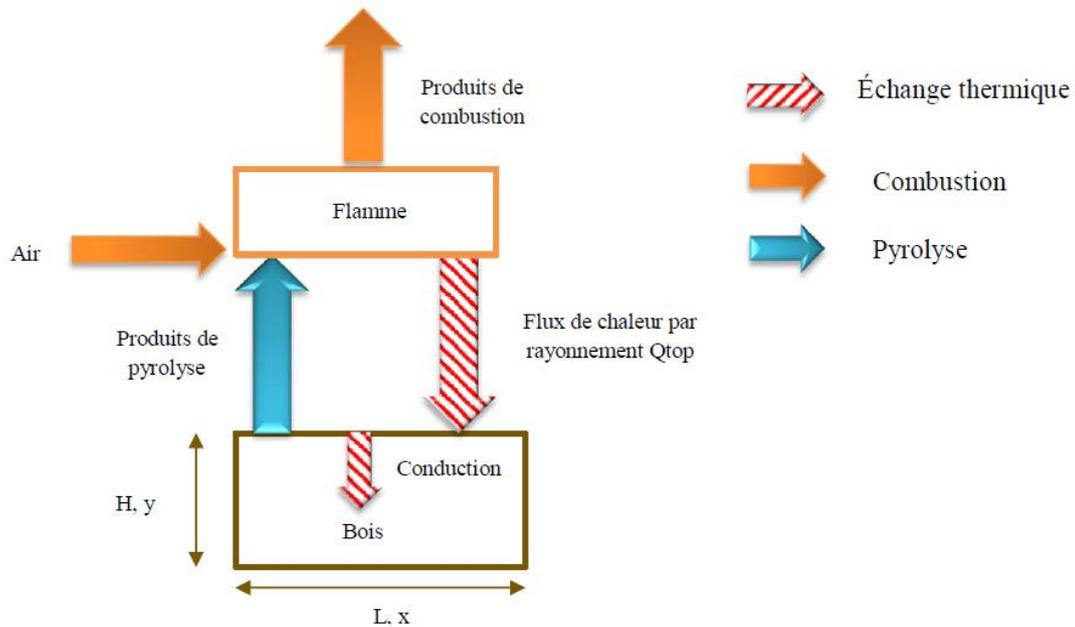


Figure 152 : Combustion d'une bûche de bois.

### **III.2. Hypothèses considérées**

L'étude du transfert thermique dans une bûche de bois, en tenant compte de l'hétérogénéité de ce matériau ainsi que de l'ensemble des phénomènes qui peuvent avoir lieu, est très complexe. Pour simplifier ce problème, nous avons considéré les hypothèses suivantes :

- La bûche de bois est supposée être parallélépipédique avec une hauteur  $H$ , une largeur  $L$  et une épaisseur  $e$ . Les transferts de chaleur selon l'épaisseur et la largeur de la bûche sont supposés négligeables : le problème qui en résulte peut être considéré en 1D,
- La combustion est considérée comme « homogène » : la forme, la masse, les dimensions et les propriétés physiques de la bûche restent constantes ( $m$ ,  $\lambda_t$ ,  $\rho$ ,  $C_p$ ...),
- Le transfert de chaleur par convection entre les composés gazeux produits au cours de la pyrolyse et le résidu solide est supposé négligeable.

### **III.3. Bilan de conservation de chaleur dans la bûche**

En tenant compte des hypothèses précédemment décrites, le bilan de conservation de chaleur dans la bûche de bois s'écrit de la façon suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda_t \nabla^2(T) = 0 \quad (9)$$

En coordonnées cartésiennes, l'équation (9) devient :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda_t \left( \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (10)$$

Avec :

$\rho$  : Masse volumique du bois ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$C_p$  : Chaleur spécifique du bois ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),

$\lambda_t$  : Conductivité thermique du bois ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),

$T$  : Température (K),

$t$  : Temps (s).

Nous considérons que seule la couche supérieure de la bûche est réactive. Le reste de la bûche est censé être non réactif lors de l'écriture de bilan de conservation de chaleur dans la bûche. Cela permet de découpler les phénomènes chimiques (enthalpies de réaction, prise en compte dans le PSR 1) et physiques (transfert de chaleur) et d'obtenir l'équation (10) avec seulement deux termes. La mise en équation de ce bilan comporte deux termes. Le premier est un terme d'accumulation de la chaleur qui caractérise la capacité thermique moyenne du bois. Le deuxième terme décrit le transfert de la chaleur par conduction selon la loi de Fourier.

### **III.4. Condition aux limites et condition initiale**

La pyrolyse de la biomasse est l'étape qui précède la combustion des composés volatils produits par cette pyrolyse. Au cours de cette phase, le bois, qui est initialement à la température du poêle, se décompose sous l'effet de la chaleur en formant des résidus solides et en dégageant des composés gazeux. La combustion de ces derniers par l'oxygène de l'air est accompagnée par la formation d'une flamme. La chaleur obtenue par le rayonnement de cette flamme ( $Q_{\text{top}}$ ) sert à chauffer la couche supérieure de la bûche et à fournir l'énergie nécessaire pour entretenir

sa pyrolyse. La température à la surface augmente et la chaleur se propage vers les autres couches par conduction.

L'équation de la chaleur (10) est une équation différentielle partielle du second ordre (*Partial Differential Equation*, PDE) par rapport aux coordonnées spatiales. Des conditions aux limites sont nécessaires afin de spécifier les interactions entre la bûche de bois et l'environnement extérieur.

Il existe trois types de conditions aux limites pour ce type de problématique :

- Dirichlet : la température est fixée à l'une des limites comme le montre l'équation (11).

$$T(y, t)|_{bc} = T_{bc} \text{ ou } T_{bc}(t) \quad (11)$$

Avec :

$T_{bc}$  : Température à cette limite (K). Elle peut être constante ou fonction du temps.

- Neumann : pour ce type de conditions, le flux de chaleur est fixé à la limite précisée. Ces conditions aux limites ont la forme suivante (pour le cas bidimensionnel) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)|_{bc} = Q_{bc} \text{ ou } Q_{bc}(t) \quad (12)$$

Avec :

$Q_{bc}$  : Flux de chaleur à cette limite. Il peut être constant ou fonction du temps.

- Mixtes : Des conditions aux limites mixtes, comme leur nom l'indique, sont un mélange des conditions aux limites de type Dirichlet et de type Neumann.

Dans notre cas, le bilan de conservation de chaleur dans la bûche de bois (équation 10) est couplé à une condition aux limites au niveau de la couche supérieure de type Neumann (équation 13) et à une condition initiale (équation 14):

$$\text{Pour } y = H, -\lambda_t \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right) = Q_{\text{top}} = \varepsilon\sigma(T_f^4 - T^4(H, t)) \quad (13)$$

$$\text{à } t = 0 \text{ sec, } T(y, 0) = T_{\text{insert}} \quad (14)$$

Avec :

$Q_{top}$  : Flux de chaleur par rayonnement de la flamme ( $W.m^{-2}$ ), calculé selon la loi de Stefan-Boltzmann,

$\varepsilon$  : Emissivité du bois,

$\sigma$  : Constante de Stefan-Boltzmann ( $W.m^{-2}.K^{-4}$ ),

$T_f$  : Température de flamme (K),

$T_{insert}$  : Température moyenne de l'insert (K).

### **III.5. Résolution numérique du bilan thermique**

La résolution numérique du bilan thermique, par MATLAB<sup>®</sup>, permet de déterminer la température en tout point de la bûche, discrétisée à chaque instant  $t$ . La procédure de calcul MATLAB<sup>®</sup> comporte plusieurs étapes :

➤ Définir la géométrie étudiée :

La bûche de bois est modélisée comme étant un matériau continu de forme parallélépipédique.

➤ Créer le maillage :

La discrétisation de la bûche se fait selon les deux directions (x,y). Le maillage, généré automatiquement par MATLAB<sup>®</sup>, est de type triangulaire dont chaque élément a une hauteur égale à  $h_{max}$ .

➤ Définir les coefficients de la PDE :

L'équation de la chaleur est une PDE parabolique, dont la forme générale, selon le formalisme MATLAB, est donnée par l'équation (15) :

$$d \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(c\nabla T) + aT = f \quad (15)$$

En comparant les deux équations (10) et (15), nous pouvons en déduire que :

$d = \rho C_p$  ;

$c = \lambda_t$  ;

$a = 0$  ;

$f = 0$ .

➤ Préciser les conditions aux limites et les conditions initiales :

Pour le formalisme MATLAB<sup>®</sup>, les conditions aux limites de type Neumann sont définies comme suit :

$$\vec{n} \cdot (c\nabla T) + qT = g \quad (16)$$

Avec :

$\vec{n}$  : Normale à la limite considérée.

Dans ce travail, les paramètres  $q$  et  $g$  sont données par les deux équations (17) et (18):

$$q = \varepsilon\sigma T^3 \quad (17)$$

$$g = \varepsilon\sigma T_f^4 \quad (18)$$

➤ Résolution de la PDE et visualisation des résultats :

La résolution du bilan thermique se fait par la méthode des éléments finis (FEM : *Finite Element Method*). Elle consiste à découper l'espace en des domaines appelés « éléments finis » et déterminer une solution dite « approchée » sur un domaine d'espace bien déterminé.

#### **IV. Couplage entre le modèle thermique et le modèle cinétique**

Le couplage entre la cinétique chimique et le transfert de chaleur est réalisé en couplant les deux logiciels CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> et MATLAB<sup>®</sup>. Ce couplage permet de résoudre le bilan thermique dans la bûche (partie III) pour déterminer la température moyenne de la couche à la surface de la bûche ( $T_1$ ), de modéliser les réacteurs présents dans le réseau de réacteurs en pilotant les simulations effectuées par CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> et finalement d'exploiter les résultats, comme le montre la figure 153.

Plus de détails sur le couplage MATLAB<sup>®</sup> et CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> sont disponibles en annexe A.

L'un des objectifs du couplage entre la cinétique chimique et le transfert de chaleur est de pouvoir déterminer la température de flamme, qui est difficilement mesurable.

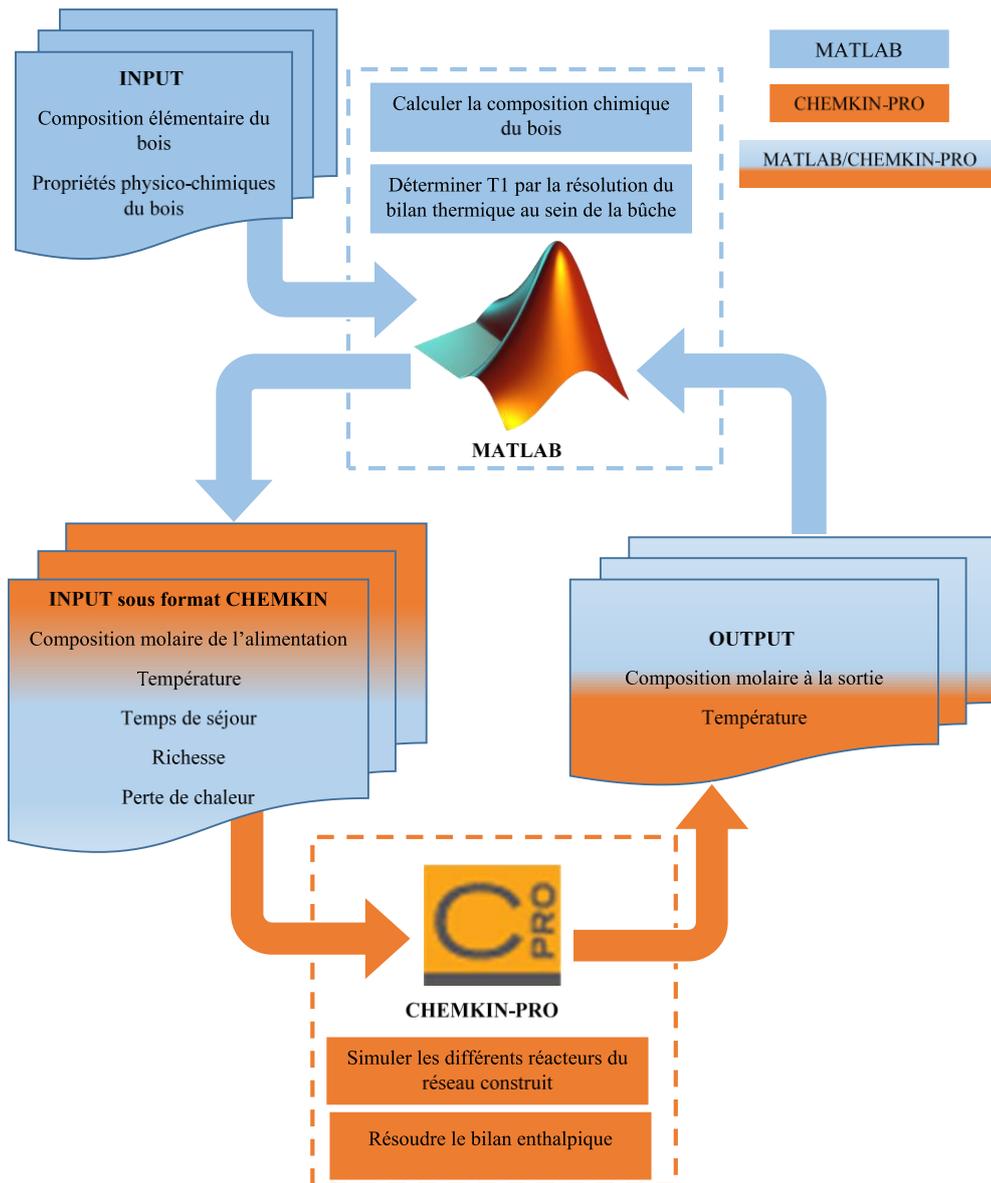


Figure 153 : Couplage de deux logiciels CHEMKIN-PRO® et MATLAB®.

#### **IV.1. Détermination de la température de flamme**

Une méthode de résolution itérative a été développée sous MATLAB®. Les étapes du calcul consistent à :

1. Donner une première estimation de la température de flamme, notée  $T_0$ ,
2. Déterminer la température moyenne de la couche à la surface de la bûche,  $T_1$ , par la résolution du bilan thermique dans la bûche.

Cette température sert comme température d'entrée pour le réacteur de pyrolyse,

3. Déterminer la température,  $T_2$ , à la sortie du réacteur de pyrolyse,
4. Déterminer la température,  $T_3$ , à la sortie du réacteur d'oxydation où se forme la flamme,
5. Comparer  $T_3$  à  $T_0$  : Si  $T_3$  est sensiblement égale à la température de flamme estimée  $T_0$ , la procédure est arrêtée. Sinon,  $T_3$  sera la nouvelle valeur de la température de flamme et les simulations doivent être refaites jusqu'à atteindre la condition d'arrêt ( $\leq 1$  K) comme le montre la figure 154.

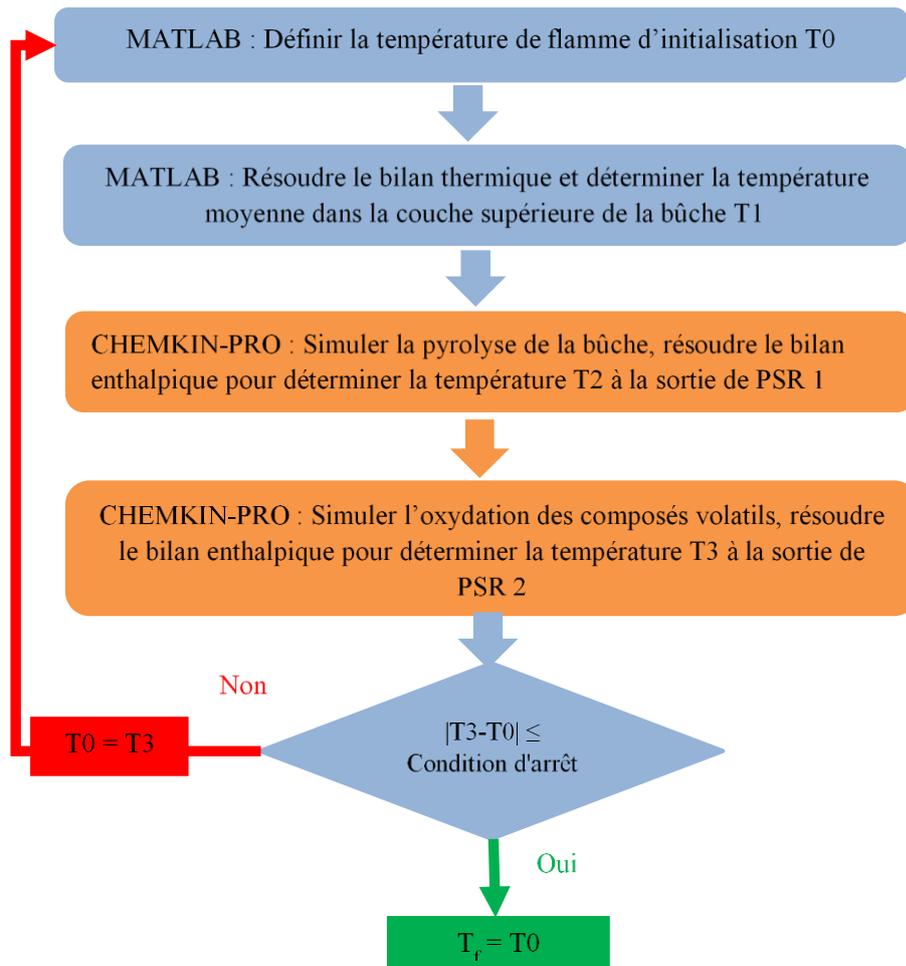


Figure 154 : Détermination de la température de flamme par une méthode itérative.

## **IV.2. Résolution du réseau complet**

Une fois que la température de flamme est déterminée, la simulation de tous les éléments de l'ERN construit (à savoir PSR 1-PSR 2-PSR 3-PFR 1-PFR 2) permet de suivre le processus de combustion de bois et déterminer les températures et les fractions des produits gazeux à la sortie de chaque réacteur. La simulation de PFR 2, qui représente la cheminée, permet d'obtenir la température et la composition des fumées.

## **V. Validation du modèle global : Combustion de bois de charme et de hêtre dans un insert**

Le modèle développé au cours de cette étude a été validé sur les résultats du projet PREPABOIS sur les émissions gazeuses d'un insert à bois réel. Ce modèle permet aussi de prédire les fractions molaires des principaux polluants gazeux attendus.

### **V.1. Discrétisation des bûches**

Toutes les bûches de bois sont supposées avoir une épaisseur de 24 mm et une largeur de 150 mm. Conformément aux données d'essais, la longueur des bûches de charme est égale à 330 mm alors que celle des bûches de hêtre est égale à 300 mm. Le maillage triangulaire est généré automatiquement par MATLAB<sup>®</sup>, comme le montre la figure 155. Chaque maille a une hauteur  $h_{max}$  égale à 5 mm.

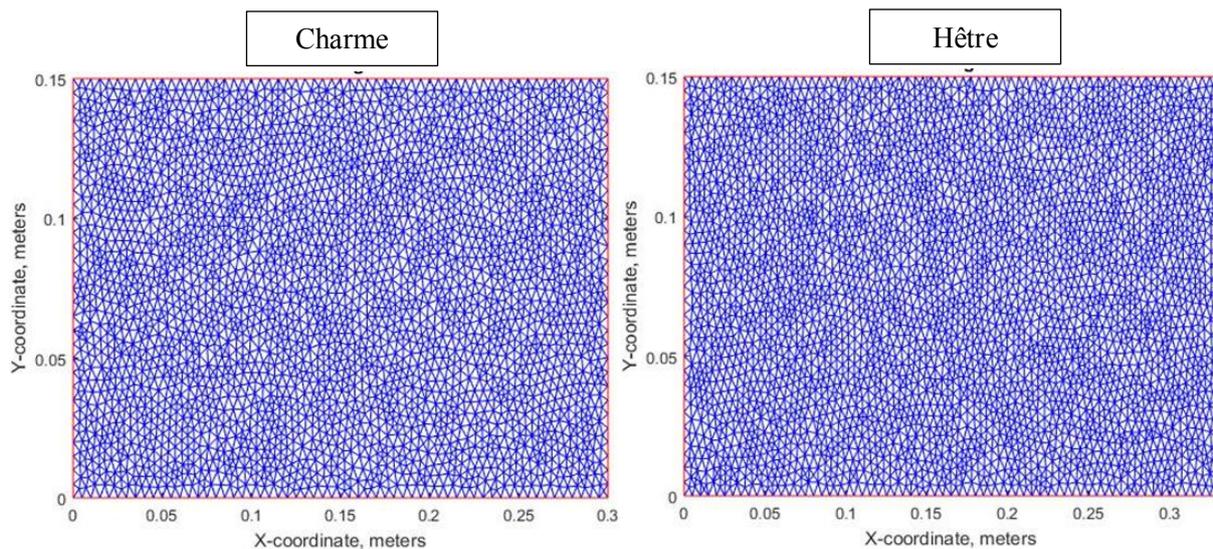


Figure 155 : Discrétisation de la bûche.

### **V.2. Propriétés physico-chimiques des essences de bois utilisées**

Pralat *et al.* [232] ont proposé la masse volumique et la conductivité thermique du bois de charme. La capacité thermique utilisée pour cette essence de bois a été proposée par Barbanera *et al.* [233]. Les propriétés physico-chimiques du bois de hêtre et du char sont issues par Bruch *et al.* [234].

Sadhukhan *et al.* [235] ont proposé une corrélation (équation 19) pour calculer les propriétés physico-chimiques du bois en tenant compte de la présence de résidu carboné (char).

$$\varphi = \varphi_{bois} * wt + (1 - wt) * \varphi_{char} \quad (19)$$

Avec

$\varphi$  : Propriété physico-chimique qui peut être la masse volumique, la conductivité, la capacité calorifique ou autre,

$wt$  : Fraction massique de bois dans le mélange bois-char.

La fraction massique  $wt$  vaut 0,9 pour les deux essences de bois. Cette valeur est obtenue en réalisant la simulation de PSR 1 à la température moyenne de l'insert. Les propriétés physico-chimiques du charme, du hêtre et de leur char sont données par les deux tableaux 28 et 29.  $\alpha$  est la diffusivité thermique du bois, déterminée par l'équation (20).

$$\alpha = \frac{\lambda_t}{\rho c_p} \quad (20)$$

Tableau 28 : Propriétés physico-chimiques du bois de charme.

	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_t$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Bois</b>	790	1620	0,23	-
<b>Char</b>	200	1500	0,10	-
<b>Calculé (éq 19)</b>	783,12	1618,60	0,19	1,56E-07

Tableau 29 : Propriétés physico-chimiques du bois de hêtre.

	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_t$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Bois</b>	750	2200	0,35	-
<b>Char</b>	200	1500	0,09	-
<b>Calculé (éq 19)</b>	747,324	2196,59	0.34	2,12E-07

### V.3.Paramètres utilisés dans le réseau de réacteur (ERN)

Certains paramètres sont liés à la méthode itérative permettant de déterminer la température de flamme comme la température de flamme d'initiation  $T_0$  et la durée d'exposition de la bûche à la flamme. Les autres paramètres correspondent aux conditions opératoires de chaque élément de l'ERN construit.

### **V.3.a. Température de flamme d'initiation**

Dans ce travail, la température de flamme d'initiation  $T_0$  est de l'ordre de 2500 K.

### **V.3.b. Durée d'exposition de la bûche à la flamme**

Pour la résolution du bilan thermique, le régime choisi est transitoire. La température à la surface de la bûche augmente rapidement alors que les autres couches nécessitent plus de temps pour se réchauffer. La température moyenne de la couche supérieure de la bûche notée,  $T_1$ , est représentée pour les deux essences de bois sur la figure 156, en fonction du temps d'exposition à la flamme.

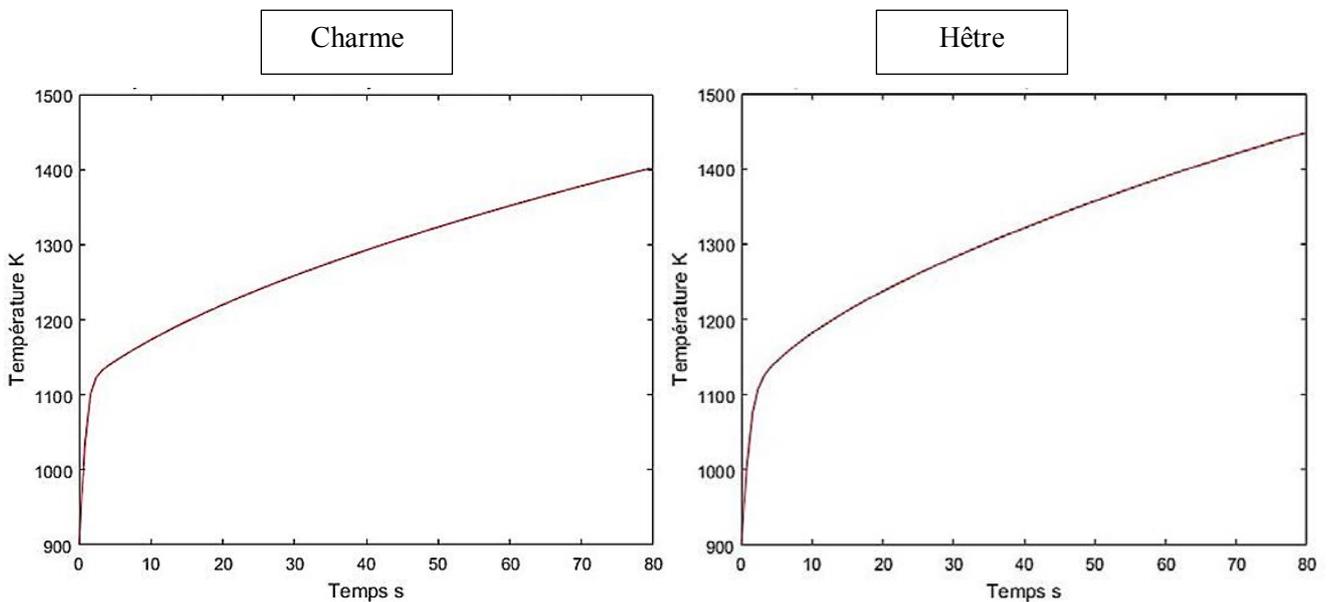


Figure 156 : Évolution de la température moyenne de la couche supérieure de la bûche avec une durée d'exposition de la bûche à la flamme égale à 80 s pour une température de flamme de l'ordre de 2500 K.

La température dans la couche supérieure du bois de hêtre augmente plus rapidement que pour le bois de charme. En effet, la diffusivité thermique du charme est plus importante que celle du hêtre, comme le montre les deux tableaux 28 et 29.

La durée d'exposition de la bûche à la flamme choisie dans ce travail est égale à 80 secondes. Ce paramètre correspond au temps numérique minimal nécessaire pour obtenir une température dans la couche supérieure de la bûche suffisante pour former la flamme.

### **V.3.c. Paramètres des éléments de l'ERN**

Tous les paramètres optimisés pour simuler les différents éléments de l'ERN construit, sont résumés dans le tableau 30. Le temps de séjour dans chaque réacteur, les richesses et la perte de chaleur sont optimisés pour reproduire les résultats expérimentaux obtenus lors du projet PREPABOIS dans le cas de la combustion d'une bûche de charme, tout en restant dans la gamme des valeurs issues des premiers résultats du projet AéroCAB.

La richesse moyenne (entre la combustion et la post-combustion) vaut  $\approx 1,1$ .

Tableau 30 : Paramètres optimisés des éléments de l'ERN.

Réacteur	Zone	Temps de séjour $\tau$ (sec)	Richesse $\phi$	Perte de chaleur (cal/ sec) ou (cal/sec.cm)*
PSR 1	Pyrolyse	0,06	-	1,5
PSR 2	Oxydation	$2,10 \cdot 10^{-4}$	2,1	-
PSR 3	Post-combustion	8	0,17	-
PFR 1	Défecteur	0,04	Pas de nouvelle entrée d'air	0,12
PFR 2	Cheminée	$8,65 \cdot 10^{-3}$	Pas de nouvelle entrée d'air	0,02

\*La perte de chaleur est exprimée en cal/sec pour les PSR et en cal/(sec.cm) pour les PFR.

### **V.4. Comparaison avec les résultats du projet PREPABOIS**

En tenant compte de différents paramètres résumés dans le tableau 30, les températures de flamme trouvées pour le bois de charme et celui de hêtre sont respectivement de 1955,8 K et 1981,4 K. La température de flamme obtenue lors de la combustion d'une bûche de hêtre est plus importante que celle obtenue lors de la combustion d'une bûche de charme. Cela peut être justifié par le taux d'humidité du bois de charme (12,3%) qui est plus élevé que celui du bois de hêtre (6,5%).

Comme discuté ci-après, ces températures de flamme sont compatibles avec les résultats trouvés dans la littérature.

Les températures adiabatiques des flammes issues de la combustion de biomasse sèche varient entre 2000 et 2700 K [236].

Thornock *et al.* [237] ont étudié l'effet de l'ajout de l'oxygène sur la combustion de biomasse. La forme, l'intensité et la température de la flamme ont été examinées en utilisant une caméra numérique à deux couleurs. La température de flamme obtenue en ajoutant 2 kg/h d'oxygène est de l'ordre de 2100 K. Panahi *et al.* [238] ont utilisé une température de flamme de 2250 K dans leur modèle thermique développé à l'échelle de la particule pour étudier la combustion de miscanthus et de bois de hêtre. Liu *et al.* [239] ont étudié l'oxydation des gaz dérivant de plusieurs biomasses. Pour le bois de pin, la température de flamme résultant de la combustion des gaz produits par l'air est égale à 2119 K.

Le tableau 31 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle concernant les fractions molaires de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NO à la sortie de PFR 2 obtenues, respectivement, pour la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.

Les résultats expérimentaux correspondent aux moyennes des résultats obtenus pour deux essais (charge nominale).

L'optimisation des paramètres a été effectuée, à la main, dans le cas du charme sur les teneurs des émissions en O<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. En gardant ces mêmes paramètres, l'accord entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle reste satisfaisant pour le hêtre. Pour les deux essences de bois utilisées, la fraction de NO obtenu par le modèle est inférieure à la valeur expérimentale, puisque l'azote dans la composition initiale du bois n'est pas considéré.

Tableau 31 : Fractions molaires de de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NO dans la fumée.

Fraction molaire (x%)	Charme				Hêtre			
	Fumée (PFR 2)				Fumée (PFR 2)			
	Espèces	Expérimentale			Modèle	Expérimentale		
Moy		Min	Max	Moy		Min	Max	
O <sub>2</sub>	13,37	13,39	13,39	8,87	12,56	12,5	12,6	8,9
CO*	0,19	0,17	0,20	0,15	0,13	0,09	0,16	0,08
CO <sub>2</sub>	7,63	7,5	7,8	9,99	11,74	11,7	11,8	10,14
NO*	0,0024	0,002	0,0027	0,00013	0,0041	0,003	0,004	0,0002

\*Corrigé à 13% d'O<sub>2</sub>

Le tableau 32 compare les températures des fumées et les temps de séjour globaux (sans considérer la pyrolyse primaire) obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux dans le cas de la combustion de charme.

Tableau 32 : Comparaison des températures des fumées et les temps de séjour globaux (sans considérer la pyrolyse primaire) obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux dans le cas de la combustion de charme.

	Expérimentale	Modèle
$T_{\text{fumée}}(\text{K})$	523,15	552,81
Temps de séjour (AéroCAB) (s)	9-10	8,26

#### **V.4.a. Evolution de la température au sein de l'ERN**

Les températures à la sortie de chaque réacteur du réseau sont obtenues par la résolution des bilans enthalpiques en considérant les pertes thermiques, à l'aide du logiciel CHEMKIN-PRO®. L'évolution de la température à la sortie de chaque zone, obtenue par le modèle, au cours de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre est représentée sur la figure 157.

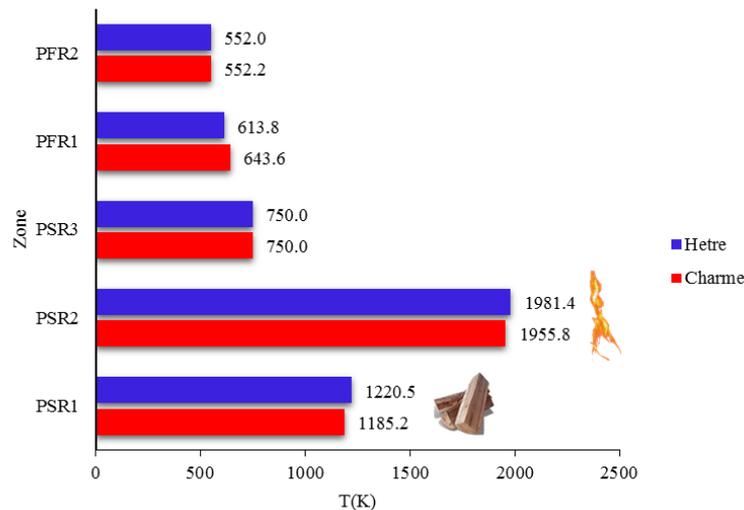


Figure 157 : Évolution de la température à la sortie de chaque réacteur au cours de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.

#### **V.4.b. Suivi des polluants**

Le mécanisme cinétique détaillé BioPOX a été construit afin de pouvoir suivre la formation et l'évolution de plusieurs familles de polluants comme le CO, le CO<sub>2</sub>, les oxydes d'azote, les BTEXT (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes, Triméthylbenzène), les composés phénoliques (phénol, gaïacol ...), les aldéhydes (acétaldéhyde, formaldéhyde..), les cétones, et le LVG, considéré comme un traceur atmosphérique de la combustion de la biomasse [240].

**i. CO et CO<sub>2</sub>**

L'évolution des fractions molaires de CO et de CO<sub>2</sub> à la sortie de chaque zone est représentée sur la figure 158. Dans les mêmes conditions opératoires, le bois de hêtre émet plus de CO<sub>2</sub> et moins de CO dans les fumées, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus lors du projet PREPABOIS.

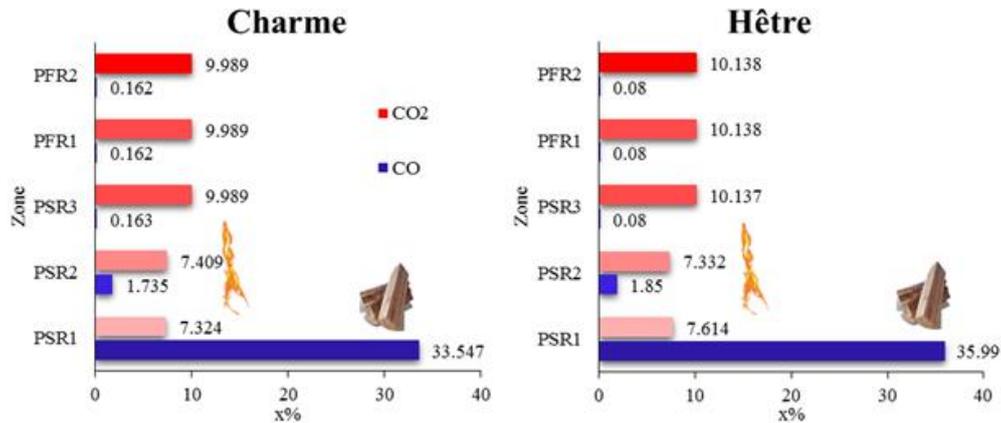


Figure 158 : Evolution des fractions molaires de CO et de CO<sub>2</sub> obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et celle de hêtre.

**ii. Composés azotés**

Les émissions des composés azotés (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HCN, HONO et HNO<sub>2</sub>) lors de la combustion des deux essences de bois utilisées sont représentées sur la figure 159.

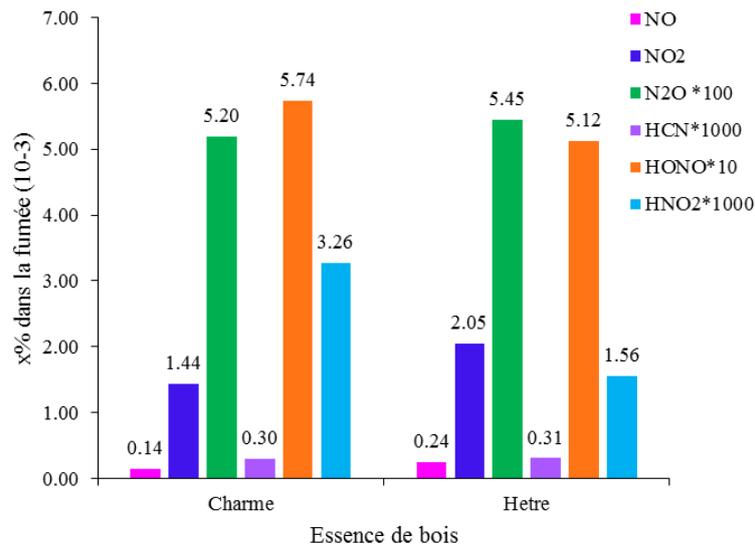


Figure 159 : Fractions molaires de NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, HCN, HONO et HNO<sub>2</sub> obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.

Les deux essences de bois émettent la même quantité de  $N_2O$ , d'acide nitreux HONO et de HCN. La combustion du bois de charme émet moins de  $NO_2$  et de NO et plus de  $HNO_2$  que celle du bois de hêtre. Cette conclusion est cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus lors du projet PREPABOIS, où la combustion du bois de hêtre émet presque le double de la quantité de NO (41 ppm) émise par la combustion du bois de charme (24 ppm).

Notons que pour mieux comparer les émissions des composés azotés, il faudra considérer l'azote contenu dans le bois.

### iii. Précurseurs de suies

Un des problèmes majeurs de la combustion est la formation de particules de suie. Cette formation est liée à la formation des HAP. En effet, la coalescence de ces molécules cycliques de masses molaires importantes peut engendrer la formation et la croissance des particules de suie.

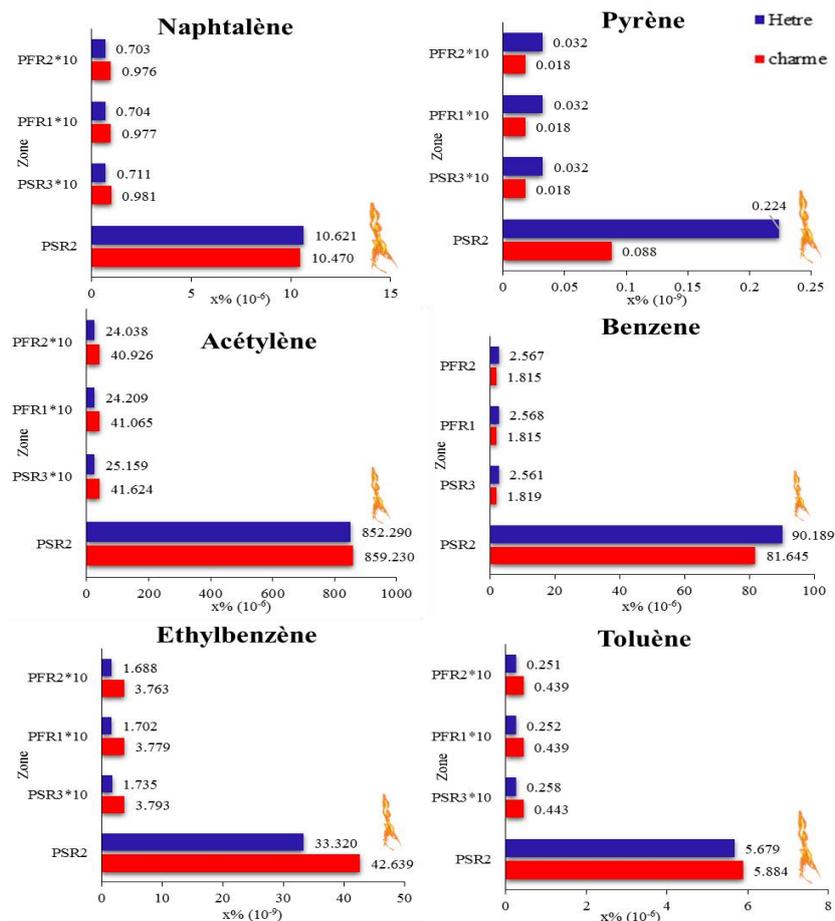


Figure 160 : Evolution des fractions molaires de quelques HAP (naphtalène et pyrène) et des composés clés pour la formation de ces espèces (acétylène, benzène, éthylbenzène, toluène) obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.

La figure 160 représente l'émission de quelques HAP (naphtalène et pyrène), ainsi que l'émission des composés clés pour la formation de ces espèces. Les fractions molaires de toutes les espèces diminuent d'une façon significative en passant de PSR 2 à PSR 3. D'où l'intérêt de la zone de post-combustion, qui permet de brûler les composés volatils résiduels.

Au total, les émissions des composés clés pour la formation des HAP sont plus élevées dans le cas du bois de charme. Par conséquent, la combustion de bois de charme émet plus de composés HAP (naphtalène + pyrène) que celle de bois de hêtre. Cette conclusion est cohérente avec les résultats expérimentaux du projet PREPABOIS, où les combustions du bois de charme et du bois de hêtre émettent, respectivement 0,056 et 0,03 ppm de composés HAP (naphtalène + pyrène). Comme dans nos prédictions, les mesures du projet PREPABOIS montre que le benzène est de loin le composé aromatique formé en plus grande quantité.

#### **iv. Composés phénoliques**

La formation dans l'ERN des composés phénoliques comme le phénol, le gaïacol et le pyrocatechol, peuvent être suivie grâce au mécanisme cinétique BioPOx.

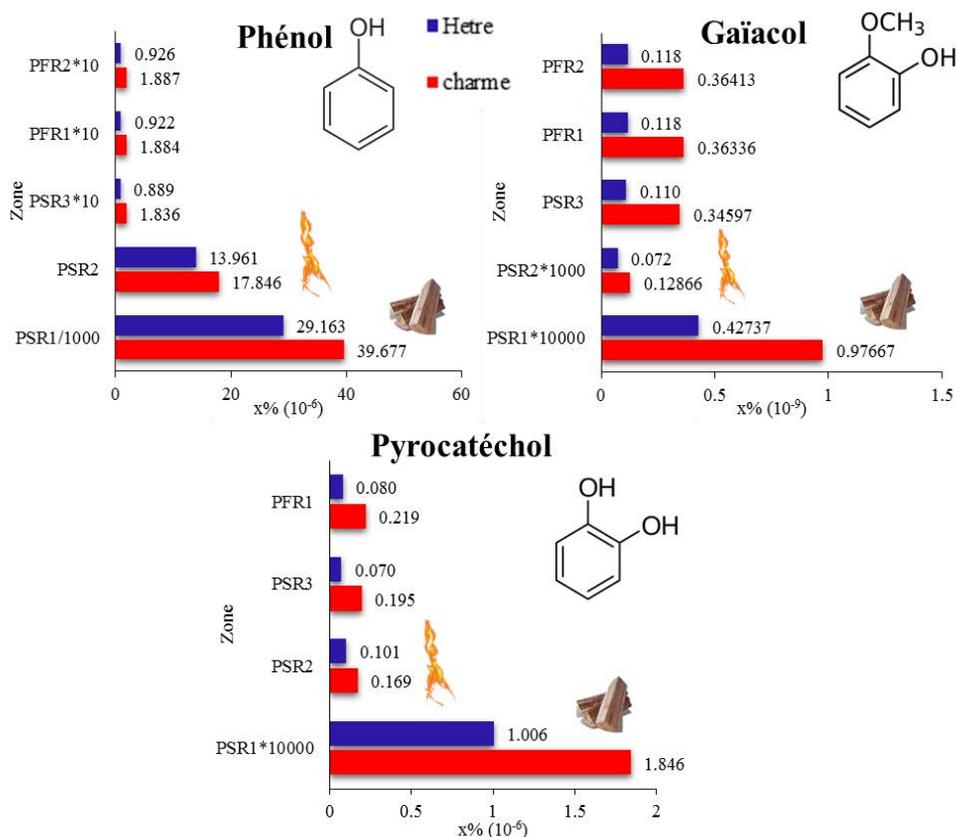


Figure 161 : Fractions molaires des composés phénoliques obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.

Comme le montre la figure 161, la combustion de la bûche de charme émet plus de composés phénoliques que celle de la bûche de hêtre. En effet, la température de flamme obtenue dans le cas de hêtre est supérieure à celle obtenue par la combustion de charme, ce qui assure plus d'énergie pour le craquage thermique des composés volatils.

Il est surprenant de noter que, contrairement aux hydrocarbures aromatiques, la concentration en gaïacol et en pyrocatechol augmente durant la post-combustion.

### v. Aldéhydes et cétones

Concernant les émissions d'aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde et benzaldéhyde) et cétones (acroléine et acétone), elles sont représentées sur la figure 162. Le bois de charme émet plus d'aldéhydes et de cétones que le hêtre.

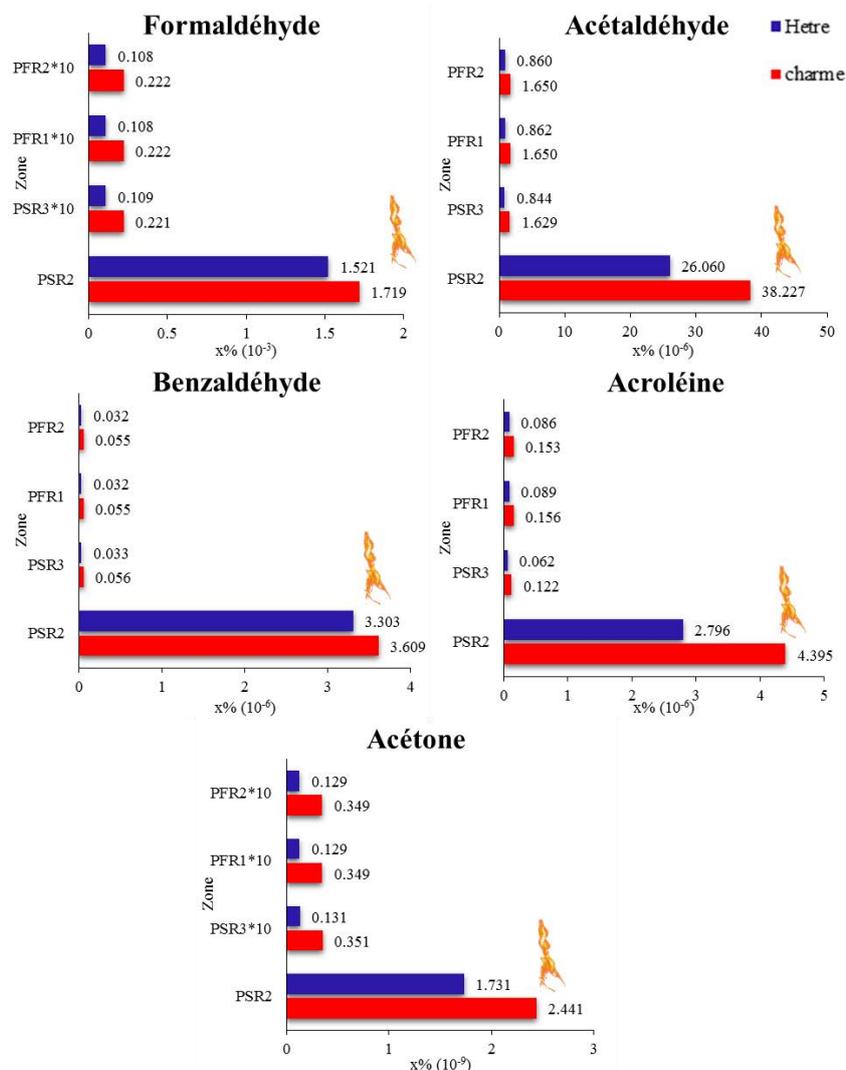


Figure 162 : Fractions molaires des aldéhydes et des cétones obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.

**vi. Traceurs de la combustion du bois**

La figure 163 représente les fractions molaires des composés clés de la pyrolyse de la biomasse, comme le LVG, le LVG anhydre (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>), le HAA, le HMFU, le glyoxal et le xylane, à la sortie de PSR 1. Dans le cas du bois de charme, on forme plus de composés volatils, car sa teneur en holocellulose (90,2) est plus élevée que celle du bois de hêtre (87,3).

L'évolution de la fraction molaire du LVG, considéré comme un traceur atmosphérique de la combustion de la biomasse, et de certaines espèces volatiles comme le HAA et le HMFU dans les différents réacteurs de l'ERN, est représentée sur la figure 164. Le bois de charme émet plus d'espèces volatiles que le bois de hêtre.

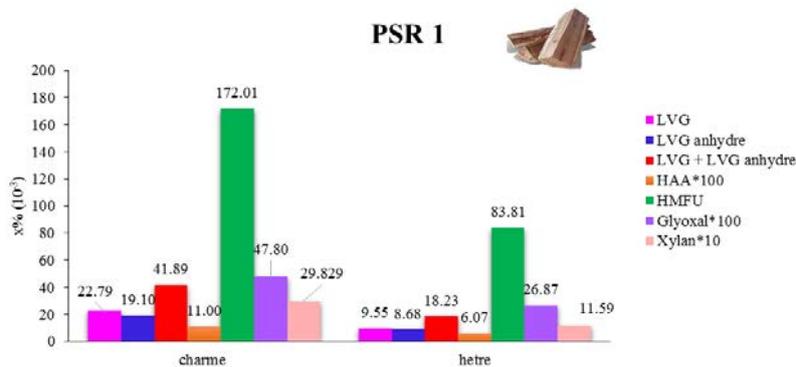


Figure 163 : Fractions molaires des composés clés de la pyrolyse de la biomasse, à la sortie de PSR 1.

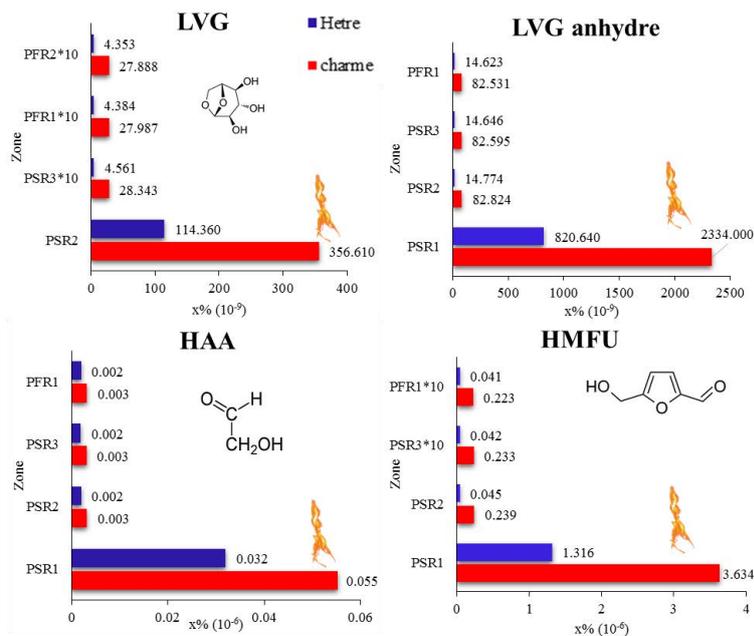


Figure 164 : Fractions molaires des composés clés de la pyrolyse de la biomasse obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.

## **VI. Simulations de la combustion de différentes essences de bois**

Le modèle est également testé sur une autre essence de bois dur comme le chêne, très recommandé en tant que bois de chauffage, vu son rendement thermique élevé. En effet, à un même taux d'humidité, plus la dureté de bois est élevée, plus il dégagera de la chaleur et brûlera lentement. Une autre essence de bois résineux comme le sapin, a été également, étudiée. L'utilisation de ce type de bois, qui génère beaucoup des résines, n'est pas très recommandée dans les appareils de chauffage, pour ne pas l'encrasser. Les résineux, ayant un pouvoir calorifique plus faible, brûlent plus vite et peuvent donc être utilisés pour la phase d'allumage.

### **VI.1. Essences de bois utilisées**

Nous avons considéré une bûche de chêne, une bûche de charme et deux bûches de sapin, de mêmes dimensions que la bûche de hêtre. La bûche de chêne, la bûche de charme et la première bûche de sapin ont le même taux d'humidité que celle du hêtre, alors que la deuxième bûche de sapin a un taux d'humidité égal à 26,2%.

Les compositions élémentaires (obtenues dans le projet PREPABOIS) et chimiques sont données par le tableau 33. La teneur en soufre est inférieure à 0,03.

Tableau 33 : Composition élémentaire et chimique du bois de chêne, de charme et de sapin.

<b>Essence de bois</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>/</b>	<b>CELL<sup>1</sup></b>	<b>HCE<sup>1</sup></b>	<b>LIG-O<sup>1</sup></b>	<b>LIG-C<sup>1</sup></b>	<b>LIG-H<sup>1</sup></b>	<b>H<sup>2</sup></b>
<b>Chêne</b>	46,3	5,7	40,9	<0,1	<7,1	51,47	34,32	1,69	2,84	9,86	6,5
<b>Sapin 1</b>	48,9	6,2	43,5	0,3	1,1	49,11	32,74	3,66	2,17	12,32	26,2
<b>Sapin 2</b>	48,9	6,2	43,5	0,3	1,1	49,11	32,74	3,66	2,17	12,32	6,5
<b>Charme 2</b>	47,9	6,1	44,8	0,12	1	54,16	36,10	0,21	1,86	7,67	6,5

<sup>1</sup> Composition molaire (%).

<sup>2</sup> Humidité moyenne sur brut (%).

/ : Indéterminé

Galgano *et al.* [62] ont proposé la masse volumique, la capacité calorifique et la conductivité d'une particule cylindrique de chêne de 1,9 cm de diamètre et de 12,7 cm de longueur et de son résidu charbonneux.

Les propriétés physico-chimiques du sapin et de son résidu charbonneux sont estimées à partir de l'étude de Haseli *et al.* [241].

Les propriétés physico-chimiques du chêne, du sapin et de leurs chars sont données par les tableaux 34 et 35. Les propriétés du mélange bois-char sont calculées à l'aide de l'équation (19).

Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques du bois de chêne.

	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_t$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b>Bois</b>	670	1338	0,213
<b>Char</b>	125	1750	0,105
<b>Calculé (éq 19)</b>	667,025	1340,249	0,212

Tableau 35 : Propriétés physico-chimiques du bois de sapin.

	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_t$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b>Bois</b>	502	3000	0,4
<b>Char</b>	50	1500	0,2
<b>Calculé sapin 1 (éq 19)</b>	500,69	2995,68	0,39
<b>Calculé sapin 2 (éq 19)</b>	501,04	2996,82	0,39

## **VI.2. Résultats**

Grâce au modèle développé, nous avons pu suivre l'évolution de la température et des polluants au sein de chaque réacteur de l'ERN construit.

### **VI.2.a. Evolution de la température**

La figure 165 représente l'évolution de la température à la sortie de chaque zone au cours de la combustion d'une bûche de sapin 1, de sapin 2, de charme 1, de charme 2, de hêtre et de chêne.

Pour un même taux d'humidité (6,5%), la température de flamme est plus élevée dans le cas du sapin 2 que dans le cas du chêne, du hêtre et du charme 2. En effet, la diffusivité thermique du bois de sapin 2 est plus élevée, comme le montre le tableau 36. Nous avons remarqué que la température de flamme pour ces essences augmente avec la teneur de lignine, comme l'indique la figure 166. En effet, les produits de la dégradation de la lignine ont un pouvoir calorifique supérieur (PCS) élevés.

Pour une même essence de bois, la température de flamme est plus élevée dans le cas du sapin 2 (le moins humide) que pour le sapin 1. Les mêmes observations restent valables pour le charme 1 (le plus humide) et le charme 2.

Une partie d'énergie de rayonnement de la flamme, est utilisée pour évaporer l'humidité, ce qui conduit à la diminution de la chaleur dédiée au craquage thermique des composés volatils. D'où l'intérêt d'utiliser un bois sec pour le chauffage.

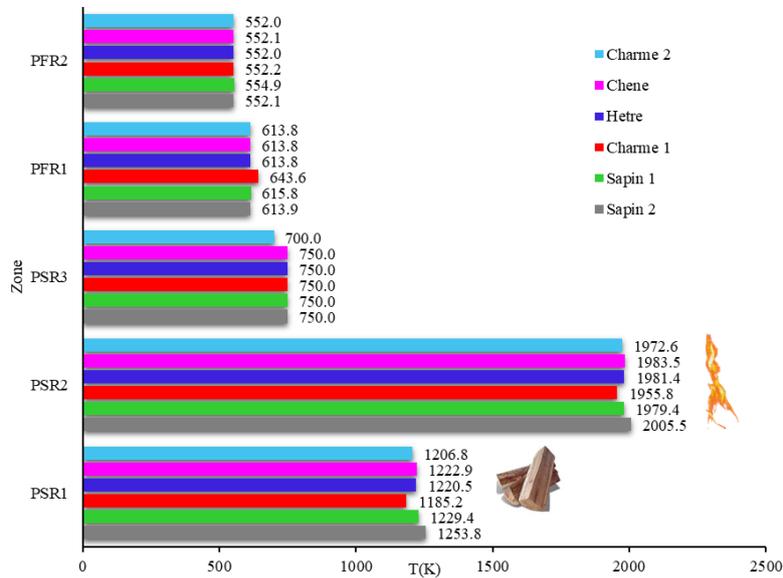


Figure 165: Évolution de la température à la sortie de chaque réacteur au cours de la combustion des bûches de bois utilisées.

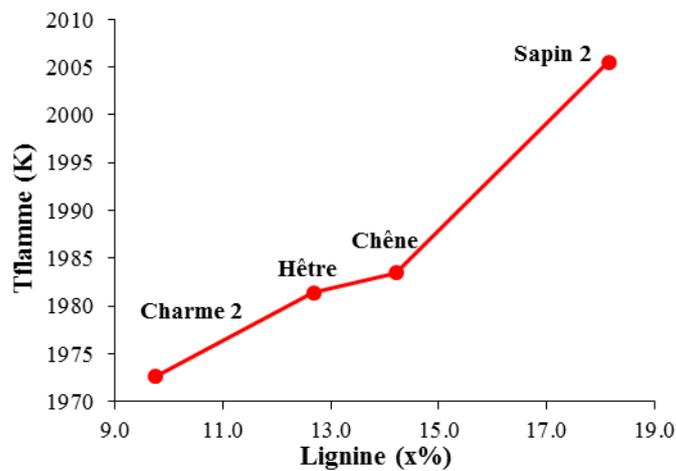


Figure 166 : Évolution de la température de flamme en fonction de la teneur en lignine pour le charme 2, le chêne, le hêtre et le sapin 2.

Tableau 36 : Diffusivité thermique du bois du hêtre, du chêne, du charme 2 et du sapin 2.

Bois	$\alpha$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (K)
Hêtre	2.12E-07	1981,4
Chêne	2.37E-07	1983,5
Charme 2	1.80E-07	1972,6
Sapin 2	2.66E-07	2005,5

## VI.2.b. Suivi des polluants

### i. CO et CO<sub>2</sub>

La figure 167 compare les émissions de CO et de CO<sub>2</sub> dans le cas de la combustion des différentes bûches étudiées.

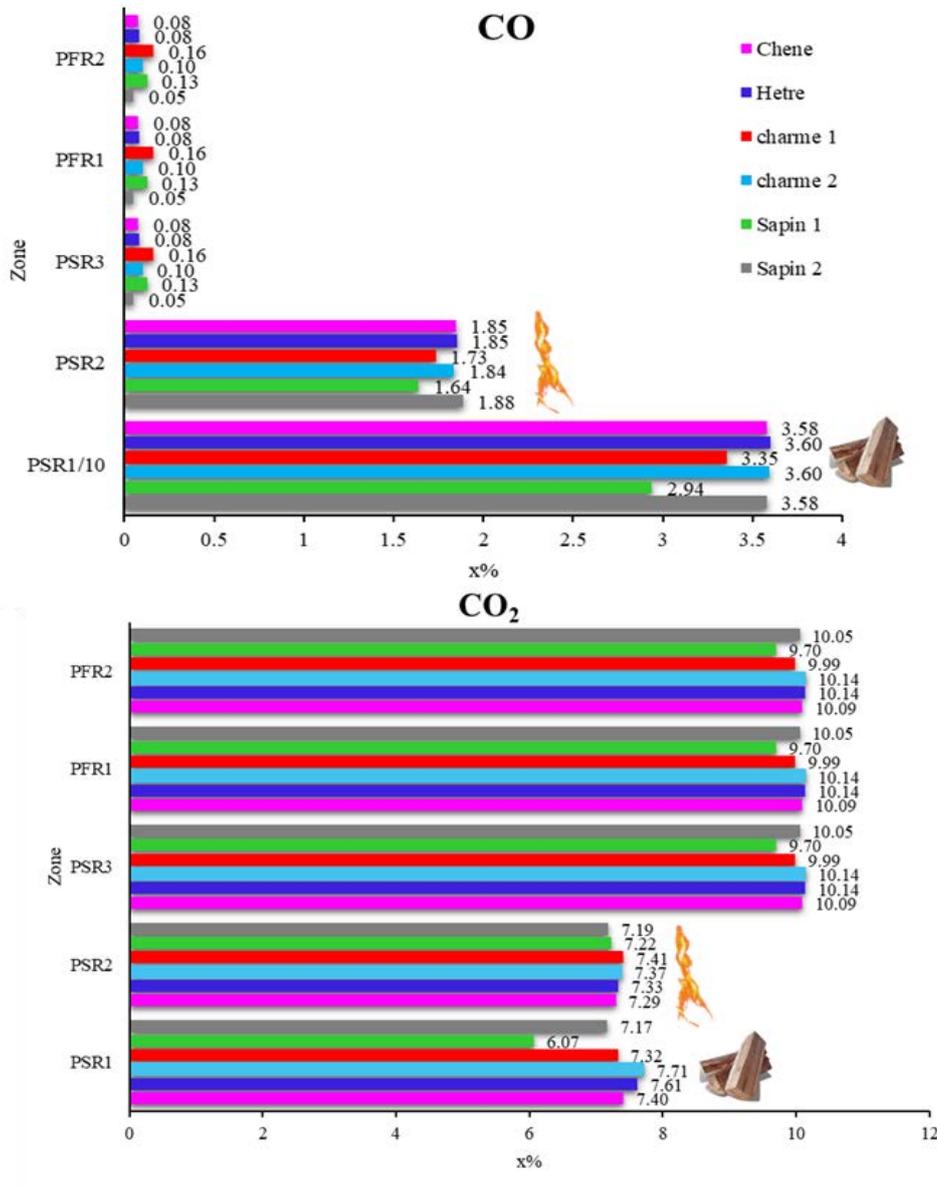


Figure 167 : Évolution des fractions molaires de CO et de CO<sub>2</sub> obtenues lors de la combustion de différentes bûches utilisées.

Les résultats du projet PREPABOIS montre que le bois de sapin 1 émet 0,38 % de CO et 8,43 % de CO<sub>2</sub> (fractions molaires corrigées à 13%O<sub>2</sub>). L'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats issus du modèle développé est moins bon dans le cas des résineux, plus riches en substances extractives, dont la présence est négligée dans le cadre de ce travail.

Les différentes essences de bois peuvent être classées selon l'émission de CO et de CO<sub>2</sub> dans les fumées, dans l'ordre décroissant suivant :

CO : Charme 1 > Sapin 1 > Charme 2 > Hêtre > Chêne > Sapin 2

CO<sub>2</sub> : Charme 2 > Hêtre > Chêne > Sapin 2 > Charme 1 > Sapin 1

Pour un même taux d'humidité (6,5%), l'ordre devient :

CO : Charme 2 > Hêtre > Chêne > Sapin 2

CO<sub>2</sub> : Charme 2 > Hêtre > Chêne > Sapin 2

Pour une même essence de bois, le sapin le plus humide (26,2%) et le charme le plus humide (12,3%) émettent plus de CO que le sapin et le charme les moins humides (6,5%).

Pour un même taux d'humidité (6,5%), le charme 2 émet plus de CO dans les fumées que le hêtre, le chêne et le sapin 2.

Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Kistler *et al.* [16] qui a montré que les émissions de CO sont plus importantes dans le cas de la combustion de bûches de bois dur que dans le cas des résineux. Ozgen *et al.* [242] ont montré dans leurs travaux que la combustion d'une bûche de hêtre émet plus de CO que celle d'une bûche de sapin de même humidité ( $\approx 11\%$ ).

## ii. NO et NO<sub>2</sub>

La figure 168 représente les fractions molaires de NO et de NO<sub>2</sub> dans les fumées. Le bois de sapin 2, ayant la température de flamme la plus élevée, émet plus d'oxydes d'azote que les autres essences de bois testées.

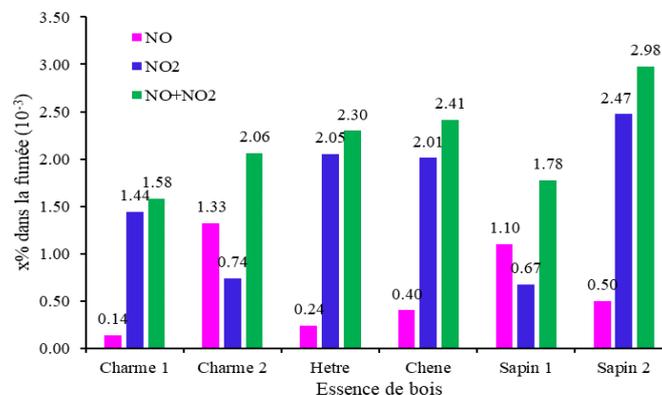


Figure 168 : Fractions molaires de NO et de NO<sub>2</sub> obtenues lors de la combustion de différentes essences de bois.

### iii. Précurseurs de suies

La figure 169 représente l'émission de naphthalène et de pyrène ainsi que des composés clés pour la formation des HAP (acétylène, benzène, éthylbenzène et toluène). Le sapin 1 et le charme 1, les deux bois les plus humides, émettent plus de précurseurs de suies que les autres essences de bois.

Pour mieux comparer les émissions polluantes de différents types de bois (résineux ou feuillus), il faudra considérer les autres composés de bois, notamment les substances extractibles. La teneur et le type de ces substances peuvent varier d'un bois à un autre. En général, les bois tendres sont plus riches en substances extractives, constituées majoritairement de terpènes et d'acides gras [83]. Les substances extractibles contenues, en faible quantité, dans les bois durs sont principalement constituées d'acides gras [83]. De plus la structure et la réactivité des hémicelluloses sont différentes entre les résineux et les feuillus [27], [28]. D'autres représentants des hémicelluloses devraient être ajoutés au mécanisme de dévolatilisation utilisé dans ce travail.

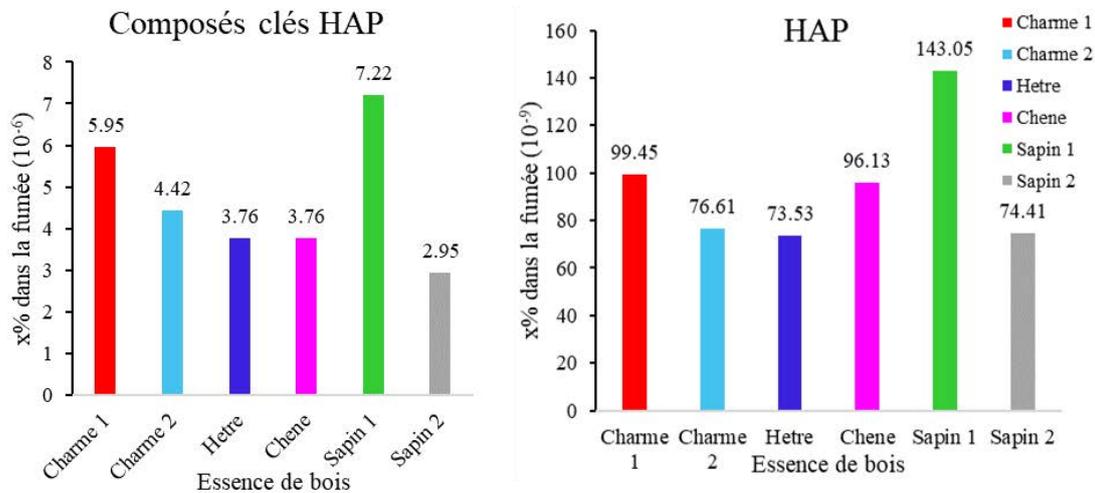


Figure 169 : Fractions molaires de quelques HAP (naphtalène et pyrène) et des composés clés pour la formation de ces espèces obtenues dans les fumées.

## VII. Analyse de sensibilité par l'approche de Morris

Afin d'étudier l'influence des paramètres de l'ERN sur la température de flamme et les émissions polluantes, une étude de sensibilité est menée. L'essence utilisée est le bois de charme, sur laquelle, les paramètres ont été optimisés.

## VII.1. Approche utilisée

### VII.1.a. Principe

Pour réaliser l'analyse paramétrique, nous avons utilisé l'approche de Morris [245]. Comme le montre la figure 170, cette approche est l'une des méthodes de criblage (*screening*), qui permet d'étudier l'influence de chaque paramètre d'entrée dans son domaine de variabilité sur la sortie du modèle. Son principe consiste à répéter  $r$  fois un plan de simulation OAT (One factor at A Time) aléatoirement.  $r$  est compris entre 5 et 10 [246].

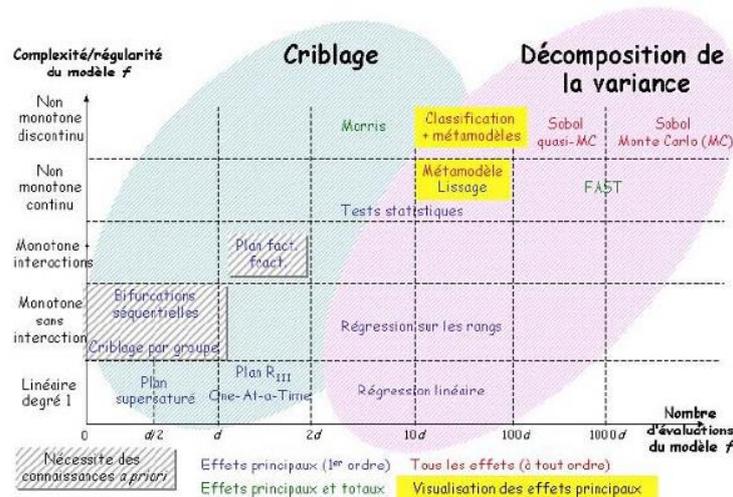


Figure 170 : Classification des méthodes d'analyse de sensibilité [246].

L'approche de Morris permet de classer les paramètres d'entrée, selon leurs effets, en trois catégories [246] :

- Paramètres ayant des effets négligeables,
- Paramètres ayant des effets linéaires et sans interaction avec les autres paramètres d'entrée,
- Paramètres ayant des effets non linéaires et/ou avec interaction avec les autres paramètres d'entrée.

Cette approche consiste à calculer un effet élémentaire pour chaque paramètre d'entrée  $X_j$ . Pour ce faire, il faut dans un premier temps, discrétiser le domaine de variabilité de chaque paramètre d'entrée. La largeur de discrétisation est notée  $\Delta X_j$ . Le démarrage des simulations se fait en choisissant un vecteur de départ aléatoire. Un paramètre d'entrée est sélectionné. Le vecteur de départ se déplace selon soit  $+\Delta X_j$  ou  $-\Delta X_j$ . Ce déplacement permet de calculer un effet élémentaire, pour la variable  $X_j$  durant l'expérience  $i$ , comme le montre l'équation 21.

$$E_j^i = \frac{y(X_1, \dots, X_j \pm \Delta X_j, \dots, X_{NE}) - y(X_1, \dots, X_j, \dots, X_{NE})}{\Delta X_j} \quad (21)$$

Avec :

$N_E$  : Nombre de paramètres d'entrée.

Une nouvelle variable d'entrée est sélectionnée parmi les  $N_E - 1$  restantes, ce qui permet d'estimer un nouvel effet élémentaire. La condition d'arrêt est d'obtenir un effet élémentaire pour chaque paramètre.

Une fois les  $r$  simulations effectuées, deux caractéristiques peuvent être calculées, pour chaque paramètre d'entrée:

$$\mu_j^* = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^{NE} |E_j^{*i}| \quad (22)$$

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^{NE} (|E_j^{*i}| - \mu_j^*)^2 \quad (23)$$

Avec :

$E_j^{*i}$  : Effet élémentaire normé de  $E_j^i$  rapport à la valeur médiane.

$\mu_j^*$  : Sensibilité de la variable  $X_j$ .

**Plus  $\mu_j^*$  est élevée, plus l'entrée est influente.**

L'indice  $\sigma_j$  permet de caractériser la non-linéarité et l'interaction de différents paramètres d'entrée. **Plus  $\sigma_j$  est élevée par rapport à  $\mu_j^*$ , plus l'hypothèse de la non-linéarité et/ ou l'interaction entre la variable  $X_j$  et les autres paramètres est pertinente.**

### **VII.1.b. Paramètres d'entrée étudiés**

Nous avons étudié les sept paramètres d'entrée qui ont servi à l'optimisation précédente, à savoir :

1. Le temps de séjour dans PSR 1 :  $\tau_{PSR1}$ ,
2. Le temps de séjour dans PSR 2 :  $\tau_{PSR2}$ ,
3. Le temps de séjour dans PSR 3 :  $\tau_{PSR3}$ ,
4. La perte de chaleur dans PSR 1 :  $Q_{LOSPSR1}$ ,
5. Le rapport d'équivalence  $\lambda$  (air/fuel) dans PSR 2 :  $\lambda_{PSR2}$ ,

6. Le rapport d'équivalence  $\lambda$  (air/fuel) dans PSR 3:  $\lambda$  PSR3,
  7. La température dans le PSR 3 : qui peut varier entre 500 et 1000 K.
- Les plages de variabilité de chaque entrée sont données dans le tableau 27.

### **VII.1.c. Paramètres de sortie**

Comme sortie du modèle, nous avons choisi cinq paramètres :

1. La température de flamme :  $T_f$ ,
2. La fraction molaire de CO dans la fumée :  $x_{CO}$ ,
3. La fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la fumée:  $x_{CO_2}$ ,
4. La fraction molaire d'O<sub>2</sub> dans la fumée :  $x_{O_2}$ ,
5. La fraction molaire de NO dans la fumée :  $x_{NO}$ .

### **VII.2. Résultats**

Dix répétitions ont été faites. Ce qui nous a permis de calculer  $\mu_j^*$  et  $\sigma_j$  pour chaque paramètre d'entrée. Le classement des paramètres d'entrée se fait selon leur influence sur les différents paramètres de sortie, mesurée par la moyenne des effets  $\mu_j^*$ .

Si le rapport  $(\sigma_j/\mu_j^*)$  est supérieur à 1, l'hypothèse de la non-linéarité et/ ou l'interaction entre la variable  $X_j$  et les autres paramètres est pertinente. Par la suite du texte, nous avons utilisés les légendes suivantes :

  $(\sigma_j/\mu_j^*)$  est supérieur à 1 : Non-linéarité et/ ou l'interaction entre la variable  $X_j$  et les autres paramètres.

  $(\sigma_j/\mu_j^*)$  est inférieur à 1 : Pas de non-linéarité et/ ou l'interaction entre la variable  $X_j$  et les autres paramètres.

 Pas d'effet.

#### **VII.2.a. Effets des différents paramètres sur la température de flamme**

Comme le montre le tableau 37, les paramètres  $\tau_{PSR1}$  et  $\tau_{PSR2}$  ont des effets non linéaires et/ou avec interactions sur la température de flamme. Les paramètres d'entrée peuvent être

classés, selon leur influence sur  $T_f$  mesurée par la moyenne des effets  $\mu_j^*$ , par ordre décroissant :

$$\lambda\text{PSR2} > \tau\text{PSR1} > \text{QLOSPSR1} > \tau\text{PSR2}$$

Le temps de séjour ( $\tau\text{PSR3}$ ), la température ( $\text{TPSR3}$ ) et la richesse ( $\lambda\text{PSR3}$ ) dans le PSR3 n'ont pas d'influence sur la température de flamme.

Tableau 37 : Effets des paramètres d'entrée sur la température de flamme obtenus par la méthode de Morris.

$T_f$			
	$\mu_j^*$	$\sigma_j$	rapport $\sigma_j/\mu_j^*$
$\tau\text{PSR1}$	0,01	0,01	1,11 
$\tau\text{PSR2}$	0,0009	0,001	1,24 
$\tau\text{PSR3}$	0	0	- 
$\text{QLOSPSR1}$	0,002	0,0006	0,24 
$\lambda\text{PSR2}$	0,34	0,19	0,57 
$\lambda\text{PSR3}$	0	0	- 
$\text{TPSR3}$	0	0	- 

### VII.2.b. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire de CO dans les fumées

Selon les résultats présentés dans le tableau 38, nous pouvons conclure que les paramètres  $\tau\text{PSR1}$ ,  $\tau\text{PSR2}$ ,  $\tau\text{PSR3}$ ,  $\tau\text{PSR3}$  et  $\lambda\text{PSR3}$  ont des effets non linéaires et/ou avec interactions sur la fraction de CO. Le classement par ordre décroissant d'influence des paramètres d'entrée, mesurée par la moyenne des effets  $\mu_j^*$ , est:

$$\lambda\text{PSR2} > \tau\text{PSR1} > \tau\text{PSR2} > \text{QLOSPSR1} > \tau\text{PSR3} > \lambda\text{PSR3} > \text{TPSR3}.$$

Tableau 38 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction de CO dans les fumées, obtenus par la méthode de Morris.

$x_{\text{CO}}$			
	$\mu_j^*$	$\sigma_j$	rapport $\sigma_j/\mu_j^*$
$\tau\text{PSR1}$	1,06	2,67	2,50 
$\tau\text{PSR2}$	0,63	1,70	2,67 
$\tau\text{PSR3}$	0,014	0,016	1,14 
$\text{QLOSPSR1}$	0,04	0,04	0,85 
$\lambda\text{PSR2}$	9,23	8,22	0,89 
$\lambda\text{PSR3}$	0,012	0,012	1,03 
$\text{TPSR3}$	0,006	0,004	0,73 

**VII.2.c. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans les fumées**

D'après les résultats présentés dans le tableau 39, tous les paramètres sauf  $\lambda_{PSR3}$  et  $TPSR3$  ont des effets non linéaires et/ ou avec interaction avec les autres paramètres, sur la fraction de CO<sub>2</sub>.

Le classement par ordre décroissant d'influence des paramètres d'entrée, mesurée par la moyenne des effets  $\mu_j^*$ , est:

$$\lambda_{PSR2} > \tau_{PSR1} > \tau_{PSR2} > QLOSPSR1 > \lambda_{PSR3} > \tau_{PSR3} > TPSR3.$$

Tableau 39 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction de CO<sub>2</sub> dans les fumées, obtenus par la méthode de Morris.

CO <sub>2</sub>			
	$\mu_j^*$	$\sigma_j$	rapport $\sigma_j/\mu_j^*$
<b><math>\tau_{PSR1}</math></b>	0,05	0,10	1,87 
<b><math>\tau_{PSR2}</math></b>	0,02	0,055	2,71 
<b><math>\tau_{PSR3}</math></b>	0,0004	0,0005	1,15 
<b>QLOSPSR1</b>	0,008	0,017	1,99 
<b><math>\lambda_{PSR2}</math></b>	1,311	1,82	1,38 
<b><math>\lambda_{PSR3}</math></b>	0,007	0,007	0,92 
<b>TPSR3</b>	0,0001	0,0001	0,74 

**VII.2.d. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire d'O<sub>2</sub> dans les fumées**

Les résultats présentés dans le tableau 40 montrent que les paramètres  $\tau_{PSR1}$ ,  $\tau_{PSR2}$  et  $\tau_{PSR3}$  ont des effets non linéaires et/ou avec interactions avec les autres paramètres, sur la fraction d'O<sub>2</sub>.

Tableau 40 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction d'O<sub>2</sub> dans la fumée, obtenus par la méthode de Morris.

O <sub>2</sub>			
	$\mu_j^*$	$\sigma_j$	rapport $\sigma_j/\mu_j^*$
<b><math>\tau_{PSR1}</math></b>	0.08	0.23	2,81 
<b><math>\tau_{PSR2}</math></b>	0,05	0,13	2,34 
<b><math>\tau_{PSR3}</math></b>	0,0005	0,0007	1,29 
<b>QLOSPSR1</b>	0,0008	0,0006	0,87 
<b><math>\lambda_{PSR2}</math></b>	2,57	1,13	0,44 
<b><math>\lambda_{PSR3}</math></b>	0,02	0,02	0,91 
<b>TPSR3</b>	0,0002	0,0002	0,80 

Selon leur influence sur la fraction d'O<sub>2</sub> mesurée par la moyenne des effets  $\mu_j^*$ , les paramètres peuvent être classés :

$$\lambda_{\text{PSR2}} > \lambda_{\text{PSR3}} > \tau_{\text{PSR3}} > \tau_{\text{PSR2}} > \text{QLOSPSR1} > \tau_{\text{PSR1}},$$

### **VII.2.e. Effets de différents paramètres sur la fraction molaire de NO dans les fumées**

Tous les paramètres sauf QLOSPSR1 et  $\tau_{\text{PSR2}}$  ont des effets non linéaires et/ou avec interactions avec les autres paramètres, sur la fraction de NO, comme le montre le tableau 41.

Tableau 41 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction de NO dans les fumées, obtenus par la méthode de Morris.

NO			
	$\mu_j^*$	$\sigma_j$	rapport $\sigma_j/\mu_j^*$
<b><math>\tau_{\text{PSR1}}</math></b>	0,51	1,40	2,71 
<b><math>\tau_{\text{PSR2}}</math></b>	0,41	0,83	1,99 
<b><math>\tau_{\text{PSR3}}</math></b>	0,0004	0,0005	1,11 
<b>QLOSPSR1</b>	0,01	0,009	0,46 
<b><math>\lambda_{\text{PSR2}}</math></b>	2,23	2,07	0,93 
<b><math>\lambda_{\text{PSR3}}</math></b>	0,007	0,008	1,10 
<b>TPSR3</b>	0,0002	0,0002	1,07 

Selon leur influence sur la fraction de NO, les paramètres peuvent être classés :

$$\lambda_{\text{PSR2}} > \tau_{\text{PSR1}} > \tau_{\text{PSR2}} > \text{QLOSPSR1} > \lambda_{\text{PSR3}} > \tau_{\text{PSR3}} > \text{TPSR3},$$

L'analyse paramétrique a montré que la plupart des paramètres, notamment les temps de séjour dans chaque réacteur, ont des effets non linéaires et/ou avec interactions sur la température de flamme et sur les fractions molaires de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NO dans les fumées,

La richesse dans le PSR 2,  $\tau_{\text{PSR2}}$ , est le paramètre le plus influent sur la température de flamme et sur les fractions molaires de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NO dans les fumées.

L'approche de Morris est une première étape dans l'analyse de sensibilité qui permet d'identifier les paramètres d'entrée les plus influents, mais elle ne différencie pas entre la non-linéarité des effets et les interactions entre les paramètres. Cette approche devrait être complétée par des méthodes d'analyse de sensibilité plus exhaustives.

## **VIII. Conclusion du chapitre 4**

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle de transfert thermique, à l'échelle de la particule, au cours de la combustion dans un insert à bois. Ce modèle est basé sur l'écriture du bilan de conservation de chaleur dans une bûche de bois. Le couplage entre le mécanisme cinétique BioPOx et le modèle de transfert de chaleur développé est fait grâce à un code MATLAB® permettant de déterminer la température de flamme  $T_f$  ainsi que la composition chimique en différents points de l'insert. Ce dernier est représenté par un réseau de réacteurs idéaux en série (ERN).

Ce modèle global permet de reproduire les résultats expérimentaux des émissions gazeuses (CO, CO<sub>2</sub>, NO) mesurées sur un insert, en utilisant les caractéristiques du bois de charme et du bois de hêtre, employés dans le cadre du projet PREPABOIS. Les premiers résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du projet AéroCAB ont permis d'affiner le modèle global.

Le modèle permet aussi de prédire les émissions de composés BTEXT, phénoliques, aldéhydiques et des sucres comme le LVG, en reproduisant de façon prometteuse les tendances expérimentales obtenues lors du projet PREPABOIS.

Le modèle a été testé sur d'autres essences de bois comme le chêne et le sapin. Nous avons constaté que pour un même taux d'humidité, le charme émet plus de CO dans les fumées que le hêtre, le chêne et le sapin. Ces observations sont cohérentes avec des résultats publiés dans la littérature. Pour un même taux d'humidité, les émissions des HAP sont plus élevées dans le cas de la combustion d'une bûche de chêne. Pour avoir une meilleure compréhension des émissions polluantes, il faudra considérer les autres composés du bois comme les autres monomères des hémicelluloses, les substances extractibles et les minéraux.

A long terme, le modèle développé au cours de cette thèse, peut être utilisé comme un outil pour optimiser l'utilisation de bois dans les appareils de chauffage domestique. Trois scénarios sont envisageables :

1. Fixer l'essence de bois et chercher les conditions opératoires optimales de l'appareil de chauffage qui assurent un bon compromis entre le rendement thermique et les émissions polluantes ;
2. Fixer les conditions opératoires de l'appareil de chauffage et chercher l'essence de bois permettant de garantir un bon compromis entre le rendement thermique et les émissions polluantes ;

3. Fixer l'essence de bois et les conditions opératoires et optimiser l'aéroulque au sein de l'appareil de chauffage en proposant d'autres configurations de réseaux (ERN) qui assurent un bon compromis entre le rendement thermique et les émissions polluantes.

D'après les résultats de l'analyse paramétrique par l'approche de Morris, la majorité des paramètres, notamment les temps de séjour, ont des effets non linéaires et/ou avec interactions sur la température de flamme et sur les fractions molaires de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NO dans les fumées,

Le rapport d'équivalence  $\lambda$  (air/fuel) dans PSR 2,  $\lambda_{PSR2}$ , est le paramètre le plus influent sur la température de flamme et sur les fractions molaires de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NO dans les fumées. Dans les futurs travaux, l'approche de Morris devrait être complétée par des méthodes d'analyse de sensibilité plus exhaustives, qui différencient entre la non-linéarité des effets et les interactions entre les paramètres.



---

## **Conclusion et perspectives**

---



## Conclusion et perspectives

Pour faire face aux problèmes actuels liés à l'épuisement des énergies fossiles et à l'augmentation des émissions de gaz à effet serre, les énergies conventionnelles sont remplacées peu à peu par des énergies renouvelables, telle que la biomasse. L'utilisation de la biomasse dans les appareils de chauffage domestique est largement répandue en France et en Europe. Pour autant, une combustion mal contrôlée peut-être alors la source de polluants particulaires et gazeux.

L'optimisation du fonctionnement des appareils de chauffage au bois nécessite une meilleure compréhension de la chimie de la formation de ces polluants dans de tels équipements. Le développement de modèles cinétiques détaillés impliquant les réactions chimiques responsables de la formation de polluants est particulièrement important.

Cette thèse a permis de développer un modèle global de la combustion du bois dans les appareils de chauffage domestique. Ce modèle est basé sur un mécanisme cinétique détaillé représentant à la fois la dévolatilisation de la biomasse et les réactions en phase gazeuse des espèces volatiles émises au cours de la pyrolyse primaire.

L'état de l'art effectué au cours de cette thèse, a mis en lumière l'abondance de modèles cinétiques développés pour étudier la pyrolyse de la biomasse dans la littérature. Il s'agit soit de mécanismes globaux, semi-détaillés ou mécanistiques. Cette recherche bibliographique a permis de choisir le modèle cinétique développé par l'équipe du professeur Ranzi, qui est un mécanisme semi-détaillé en plusieurs étapes, pour modéliser la pyrolyse primaire de la biomasse dans notre étude. Une base de données a été construite en regroupant les principales études expérimentales sur la pyrolyse et l'oxydation de la biomasse, de ses constituants et des *surrogates* choisis pour représenter les goudrons issus de la dévolatilisation de la biomasse.

Comparée à la pyrolyse, peu d'études ont été publiées sur la modélisation cinétique de la combustion de biomasse. La majorité des modèles cinétiques proposés dans la littérature sont des mécanismes globaux ou peu détaillés, permettant une certaine compréhension de la cinétique de la dégradation de la biomasse, mais sans prédire, en détails, la formation et l'évolution des différents polluants. Il a ainsi été nécessaire de développer un mécanisme cinétique de combustion du bois plus détaillé et plus complet.

Pour prendre en compte l'effet des phénomènes physiques sur la combustion du bois, le modèle global de combustion nécessite à la fois un modèle cinétique détaillé et un modèle de transfert thermique. L'état de l'art a présenté les différentes approches utilisées pour modéliser la

## Conclusion et perspectives

combustion de la biomasse comme l'approche CFD (*Computational Fluid Dynamics* ; la mécanique des fluides numérique) et l'approche ERN (*Equivalent Reactor Network* ; réseaux de réacteurs équivalents).

La modélisation CFD, très gourmande en temps de calcul, ne peut utiliser en général que des mécanismes cinétiques réduits, donc moins précis dans la suivie de la formation des polluants.

L'approche compartimentale est basée sur le développement de réseaux de réacteurs équivalents. Cette approche, permet de modéliser la combustion dans des systèmes plus ou moins complexes d'une façon simplifiée, en couplant une chimie détaillée à un modèle de transfert thermique, en simplifiant l'aéroulque. C'est pour cela, que cette approche a été adoptée au cours de ce travail pour modéliser le fonctionnement d'un insert à bûche, représenté par un réseau de réacteurs chimiques idéaux. Partant du principe que c'est la chimie qui pilote tout, nous avons préféré de modéliser de façon réduite l'écoulement au moyen d'un réseau de réacteurs couplé à une chimie véritablement détaillée pour suivre au mieux la formation des polluants.

En utilisant la base de données issue de l'état d'art et les résultats du projet PREPABOIS, le modèle de dévolatilisation de la biomasse retenu, complété par un sous-mécanisme de combustion du char, a été testé sur différents cas d'analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte et oxydante, ainsi que sur des cas de pyrolyse primaire. Pour les analyses thermogravimétriques, les tests effectués ont montré que le modèle permet de reproduire raisonnablement les résultats expérimentaux des ATG pour le bois et ses constituants, notamment pour les vitesses de chauffe faibles à modérées. Jusqu'à des températures modérées, les rendements en produits issus de la pyrolyse primaire de la biomasse et ses constituants, peuvent aussi être reproduits, d'une façon satisfaisante avec une adéquation plus ou moins précise selon les composés et les études considérées. Néanmoins, à hautes températures, l'effet des réactions secondaires en phase gazeuse devient non négligeable.

Au cours de cette thèse, un nouveau modèle cinétique détaillé, BioPOx, a été développé au format CHEMKIN, en couplant le mécanisme cinétique de pyrolyse de la biomasse décrit ci-dessus, à des mécanismes de dégradation des *surrogates* choisis pour représenter les goudrons issus de la pyrolyse de l'holocellulose (comme l'hydroxyacétaldéhyde, le 5-méthylfurfural, le furfural et le furane et ses dérivés) ou produits par la décomposition de la lignine (tels que l'anisole et le guaïacol). Un nouveau mécanisme d'oxydation de l'hydroxyacétaldéhyde (HAA) a été développé au cours de cette thèse.

## Conclusion et perspectives

Le modèle BioPOx est constitué de 5127 réactions, dont 5098 réactions élémentaires en phase gazeuse, et implique 721 espèces. À notre connaissance, c'est le mécanisme le plus détaillé et le plus complet de la combustion de la biomasse existant dans la littérature.

Le modèle BioPOx a été validé sur 21 études expérimentales de la littérature portant sur la pyrolyse et la combustion de la biomasse et ses constituants, la dégradation des goudrons produits à partir de la pyrolyse de la biomasse et la dégradation de composés clés pour la formation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

D'après les différentes comparaisons réalisées, grâce au modèle BioPOx, les résultats obtenus sous différentes conditions opératoires (températures de 100 °C à 1327 °C, richesses de 0,5 à 3 et pressions de 4 kPa à 106,7 kPa), en utilisant une large gamme de dispositifs expérimentaux (réacteur tubulaire, réacteur agité, lit fluidisé, ampoule fermée...), peuvent être prédits d'une façon satisfaisante avec une adéquation plus au moins précise selon les composés et les études considérées. Néanmoins, il apparaît que pour les hautes températures et les grosses particules de biomasse, l'effet des phénomènes physiques tels que le transfert de chaleur ne peut plus être négligé.

Le modèle cinétique BioPOx a été couplé à un modèle de transfert de chaleur simplifié, pour modéliser la combustion d'une bûche de bois dans un insert. Le modèle thermique développé à l'échelle de la particule, permet de déterminer le profil de la température dans les différentes couches de la bûche, de la surface vers la profondeur, et d'étudier l'influence du gradient de température sur la cinétique de pyrolyse.

Le couplage entre la cinétique chimique et le transfert de chaleur a été réalisé en couplant les deux logiciels CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> et MATLAB<sup>®</sup>. Ce couplage permet, entre autres, d'obtenir la température de flamme, dont la détermination expérimentale précise demande des techniques spécifiques.

L'aéraulique de l'appareil de chauffage est représentée par un réseau de réacteurs idéaux (ERN) représentant à la fois la dévolatilisation de la biomasse et la combustion des espèces gazeuses émises.

Le modèle global a été validé sur les résultats expérimentaux obtenus lors du projet PREPABOIS. Certains paramètres de l'ERN, comme les temps de séjour et les richesses, ont été optimisés selon les résultats et les observations du projet AéroCAB, dans le cas de la combustion d'une bûche de charme. En gardant ces mêmes paramètres, l'accord entre les

## Conclusion et perspectives

résultats expérimentaux et ceux du modèle reste acceptable pour la combustion d'une autre essence de bois : le hêtre. La combustion d'autres essences de bois comme le sapin et le chêne a été également étudiée. Pour un même taux d'humidité, le charme émet plus de CO que le hêtre, le chêne et le sapin. Ces observations sont cohérentes avec des résultats de la littérature.

Une analyse de sensibilité en utilisant l'approche de Morris a été effectuée pour identifier les paramètres les plus influents sur les résultats du modèle. Cette analyse a montré que les temps de séjour dans les différentes zones ont des effets non linéaires et/ou avec interactions sur la température de flamme et sur les fractions molaires de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et NO dans les fumées et que la richesse dans le réacteur dédié à la combustion est le paramètre le plus influent.

\*\*\*\*\*

Plusieurs perspectives de recherche peuvent être proposées pour étendre ce travail. Elles consistent à améliorer certains points, au niveau du modèle cinétique de la combustion de la biomasse, du modèle du transfert thermique et du modèle ERN et aux possibilités d'utilisation de l'outil ainsi obtenu.

### ➤ *Concernant le modèle cinétique*

Le modèle cinétique de pyrolyse primaire utilisé dans cette étude est un mécanisme semi-détaillé, qui est peu adapté pour les vitesses de chauffe élevées, comme le montrent les différents tests réalisés. Une optimisation de ce modèle permettrait de limiter ce problème. En outre, les données thermodynamiques des espèces solides utilisées dans ce modèle sont des premières estimations fournies par l'équipe du Professeur Ranzi et devront être déterminées avec plus de rigueur.

Pour mieux comprendre la cinétique de pyrolyse de la biomasse solide, il serait intéressant de développer un mécanisme plus détaillé en s'inspirant de modèles mécanistiques, basés sur des calculs théoriques, tels que les mécanismes récemment développés par l'équipe du Professeur Broadbelt [87]–[90].

La deuxième partie du modèle BioPOx, est composée par des mécanismes d'oxydation des *surrogates* issus de la pyrolyse de la biomasse. Cette partie nécessite des développements complémentaires en considérant d'autres espèces volatiles, comme le syringol et la vanilline.

Des mécanismes détaillés d'oxydation devront être construits, notamment pour le lévoglucosan, l'hydroxyméthylfurfural, le glyoxal...

Le manque des données expérimentales fiables pour valider ces modèles de combustion de composés volatils est l'un des challenges à résoudre pour modéliser la dégradation de certaines espèces comme le lévoglucosan, l'hydroxyactéldéhyde, l'hydroxyméthylfurfural ou le glyoxal.

➤ ***Concernant le modèle thermique au sein de la bûche***

Le modèle thermique développé nécessite des améliorations pour qu'il soit plus réaliste, en considérant le changement de forme, de masse et de propriétés physico-chimiques de la bûche de bois au cours des différentes phases de la combustion. Ce modèle thermique nécessiterait d'être couplé à un modèle de transfert de matière dans les différentes phases.

➤ ***Concernant le modèle ERN***

Le réseau de réacteurs idéaux développé au cours de cette thèse pour modéliser la combustion dans un insert à bûche, est une première approche extrêmement simplifiée. Pour obtenir un modèle plus prédictif, cette approche devra être étendue en considérant un réacteur additionnel pour l'oxydation du résidu solide formé lors de la pyrolyse du bois, en considérant des flux de recirculation entre les différentes zones pour modéliser la turbulence, et surtout en considérant les bilans de matière (consommation du bois, entrées d'air) et d'énergie (production de chaleur). L'étude de l'aéraulique dans les appareils de chauffage nécessite ainsi plus d'intérêt, en considérant les différentes entrées d'air ainsi que leur distribution dans la chambre de combustion.

L'optimisation des paramètres utilisés pour valider le modèle sur les données expérimentales a été fait à la main. Une optimisation numérique est fortement recommandée.

Réduire le modèle cinétique BioPOx pour l'utiliser dans les approches CFD reste aussi envisageable, mais la qualité de la prédiction chimique s'en trouvera nécessairement limitée.

➤ ***Possibilités d'utilisation du modèle obtenu***

Comme l'a montré le chapitre 4 de cette thèse, un modèle cinétique/thermique du type de celui développé durant ce travail serait à même de prédire de façon détaillée les émissions polluantes et leurs voies chimique de formation (facilement identifiables grâce au logiciel CHEMKIN-PRO®) dans le cas de tout dispositif de combustion du bois ; ceci sous réserve, que les modifications citées ci-avant soit apportées pour améliorer la réalité physique du modèle ERN

### Conclusion et perspectives

et que des validations complémentaires du modèle soit réalisées grâce à une caractérisation plus détaillée des composés formés au cours de la combustion du bois.

A long terme, l'outil développé et amélioré, peut être utilisé pour optimiser l'utilisation de bois dans les appareils de chauffage domestique. L'optimisation peut se faire selon trois scénarios envisageables :

- Soit en fixant l'essence de bois et chercher les conditions opératoires « idéales » de l'appareil de chauffage qui assurent un bon compromis entre le rendement thermique et les émissions polluantes ;
- Soit en fixant les conditions opératoires et chercher l'essence de bois « idéale » permettant de garantir un bon compromis entre le rendement thermique et les émissions polluantes.
- Soit en fixant l'essence de bois et les conditions opératoires et optimiser l'aéroulque au sein de l'appareil de chauffage en développant d'autres configurations plus complexes de réseaux (ERN) qui assurent un bon compromis entre le rendement thermique et les émissions polluantes.

Une analyse de sensibilité plus exhaustive du modèle devrait être effectuée pour différencier entre les interactions et la non-linéarité des effets des différents paramètres étudiés.

---

**Publications et communications au cours de la  
thèse**

---



## **Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture**

A. Dhahak, R. Bounaceur, C. Le Dreff-Lorimier, G. Schmidt, G. Trouve, F. Battin-Leclerc, Development of a detailed kinetic model for the combustion of biomass, Fuel, 242, 2019, 756-774.

## **Communications orales**

Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage domestique en vue de réduire leurs émissions polluantes, journées thématiques combustion de biocarburants, de la biomasse et de ses dérivés (Villeneuve d'Ascq, France), 7 et 8 novembre 2017. A. Dhahak, R. Bounaceur, C. Le Dreff-Lorimier, F. Battin-Leclerc.

Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage domestique en vue de réduire leurs émissions polluantes, journée des doctorants Air de l'ADEME, (Paris, France), Juin 2018. A. Dhahak, R. Bounaceur, C. Le Dreff-Lorimier, F. Battin-Leclerc.

## **Communications par poster**

Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse dans les appareils de Chauffage domestique en vue de réduire leurs émissions polluantes, A. Dhahak, R. Bounaceur, C. Le Dreff-Lorimier, F. Battin-Leclerc, 16<sup>ème</sup> congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nancy (France), juillet 2017.

Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse dans les appareils de Chauffage domestique en vue de réduire leurs émissions polluantes, A. Dhahak, R. Bounaceur, C. Le Dreff-Lorimier, F. Battin-Leclerc. Journée des doctorants CSTB, Paris (France), janvier 2019.



---

## Références

---



## Bibliographie

- [1] “<http://www.un.org/fr/sections/issues-depth/population/index.html>.” .
- [2] International Energy Agency, “World Energy Outlook 2016,” 2016.
- [3] “<http://www.astronoo.com/fr/articles/empreinte-ecologique.html>.” .
- [4] Service de la donnée et des études statistiques (SDES), “Chiffres clés de l’énergie — Édition 2018,” 2018.
- [5] International Energy Agency, “Energy Access Outlook 2017: From poverty to prosperity,” 2017.
- [6] International Energy Agency, “Key world energy statistics,” 2017.
- [7] International Energy Agency, “CO2 Emissions from Fuel Combustion 2017 - Highlights,” *Int. Energy Agency*, vol. 1, pp. 1–162, 2017.
- [8] “<https://www.apc-paris.com/cop-21>.” .
- [9] J. F. Bontoux, “La filière bois-énergie,” 2010.
- [10] Chiffres clés du bois-énergie en France, “Le bois , la première des énergies renouvelables,” 2013.
- [11] J. Li, M. C. Paul, P. L. Younger, I. Watson, M. Hossain, and S. Welch, “Prediction of high-temperature rapid combustion behaviour of woody biomass particles,” *Fuel*, vol. 165, pp. 205–214, 2016.
- [12] M. L. Karlsson, “Volatile organic compounds - emissions from biomass combustion,” in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A. V. Bridgwater, Ed. 1993, pp. 1522–1532.
- [13] A. Williams, J. M. Jones, L. Ma, and M. Pourkashanian, “Pollutants from the combustion of solid biomass fuels,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 113–137, 2012.
- [14] M. M. Roy and K. W. Corscadden, “An experimental study of combustion and emissions of biomass briquettes in a domestic wood stove,” *Appl. Energy*, vol. 99, pp. 206–212, 2012.
- [15] F. Fachinger, F. Drewnick, R. Gieré, and S. Borrmann, “How the user can influence particulate emissions from residential wood and pellet stoves : Emission factors for

## Bibliographie

- different fuels and burning conditions,” vol. 158, pp. 216–226, 2017.
- [16] M. Kistler, C. Schmidl, E. Padouvas, H. Giebl, J. Lohninger, R. Ellinger, H. Bauer, and H. Puxbaum, “Odor, gaseous and PM 10 emissions from small scale combustion of wood types indigenous to Central Europe,” *Atmos. Environ.*, vol. 51, pp. 86–93, 2012.
- [17] F. Klauser, M. Schwabl, M. Kistler, I. Sedlmayer, N. Kienzl, A. Weissinger, C. Schmidl, W. Haslinger, and A. Kasper-Giebl, “Development of a compact technique to measure benzo(a)pyrene emissions from residential wood combustion, and subsequent testing in six modern wood boilers,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 111, pp. 288–300, 2018.
- [18] V. Tschamber, T. Gwenaëlle, G. Leyssens, C. Le Dreff-Lorimier, J. L. Jaffrezo, P. Genevray, D. Dewaele, F. Cazier, S. Labbé, and S. Postel, “Domestic Wood Heating Appliances with Environmental High Performance : Chemical Composition of Emission and Correlations between Emission Factors and Operating Conditions,” *Energy & Fuels*, vol. 30, pp. 7241–7255, 2016.
- [19] ADEME, “La pollution de l’air en 10 questions.”
- [20] ADEME, “Combustion du bois et qualité de l’air,” 2007.
- [21] “[www.flammeverte.org](http://www.flammeverte.org).” .
- [22] “<https://www.ademe.fr/particuliers-eco-citoyens/habitation/construire/chauffage-climatisation/chauffage-bois>.” .
- [23] V. Dhyani and T. Bhaskar, “A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Renew. Energy*, vol. 129, pp. 695–716, 2018.
- [24] A. Anca-Couce, “Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 53, pp. 41–79, 2016.
- [25] Y. D. Singh, P. Mahanta, and U. Bora, “Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production,” *Renew. Energy*, vol. 103, pp. 490–500, 2017.
- [26] A. Sharma, V. Pareek, and D. Zhang, “Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1081–1096, 2015.

## Bibliographie

- [27] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass," *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, 2010.
- [28] C. Di Blasi, "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 47–90, 2008.
- [29] R. Fahmi, A. V. Bridgwater, L. I. Darvell, J. M. Jones, N. Yates, S. Thain, and I. S. Donnison, "The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow," *Fuel*, vol. 86, no. 10–11, pp. 1560–1569, 2007.
- [30] D. J. Nowakowski and J. M. Jones, "Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 83, no. 1, pp. 12–25, 2008.
- [31] C. Di Blasi, A. Galgano, and C. Branca, "Influences of the chemical state of alkaline compounds and the nature of alkali metal on wood pyrolysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 7, pp. 3359–3369, 2009.
- [32] P. R. Patwardhan, J. A. Satrio, R. C. Brown, and B. H. Shanks, "Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4646–4655, 2010.
- [33] I. Y. Eom, K. H. Kim, J. Y. Kim, S. M. Lee, H. M. Yeo, I. G. Choi, and J. W. Choi, "Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 3437–3444, 2011.
- [34] Y. Le Brech, T. Ghislain, S. Leclerc, M. Bouroukba, L. Delmotte, N. Brosse, C. Snape, P. Chaimbault, and A. Dufour, "Effect of Potassium on the Mechanisms of Biomass Pyrolysis Studied using Complementary Analytical Techniques," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 8, pp. 863–872, 2016.
- [35] P. Mckendry, "Energy production from biomass ( part 1 ): overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. July 2001, pp. 37–46, 2002.
- [36] B. Velázquez-Martí, J. Gaibor-Chávez, Z. Niño-Ruiz, and E. Cortés-Rojas, "Development of biomass fast proximate analysis by thermogravimetric scale," *Renew. Energy*, vol. 126, pp. 954–959, 2018.

## Bibliographie

- [37] W. J. Liu, W. W. Li, H. Jiang, and H. Q. Yu, "Fates of Chemical Elements in Biomass during Its Pyrolysis," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 9, pp. 6367–6398, 2017.
- [38] J. E. White, W. J. Catallo, and B. L. Legendre, "Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 1–33, 2011.
- [39] D. Chen, A. Gao, K. Cen, J. Zhang, X. Cao, and Z. Ma, "Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin," *Energy Convers. Manag.*, vol. 169, no. 17, pp. 228–237, 2018.
- [40] S. Wang, G. Dai, H. Yang, and Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33–86, 2017.
- [41] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, and T. Welton, "Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 550–583, 2013.
- [42] W. Wang, Y. Shi, Y. Cui, and X. Li, "Catalytic fast pyrolysis of cellulose for increasing contents of furans and aromatics in biofuel production," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 131, no. October 2017, pp. 93–100, 2018.
- [43] Z. Zhang, M. Zhu, and D. Zhang, "Pyrolysis Characteristics of Cellulose Isolated from Selected Biomass Feedstocks using a Thermogravimetric Analyser," *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 636–641, 2017.
- [44] M. Zheng, Z. Wang, X. Li, X. Qiao, W. Song, and L. Guo, "Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics," *Fuel*, vol. 177, pp. 130–141, 2016.
- [45] T. Lin, E. Goos, and U. Riedel, "A sectional approach for biomass: Modelling the pyrolysis of cellulose," *Fuel Process. Technol.*, vol. 115, pp. 246–253, 2013.
- [46] H. B. Goyal, D. Seal, and R. C. Saxena, "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 2, pp. 504–517, 2008.
- [47] J. B. Wooten, J. I. Seeman, and M. R. Hajaligol, "Observation and characterization of cellulose pyrolysis model," *Energy & Fuels*, vol. 18, no. 1, pp. 1799–1807, 2004.
- [48] K. Dussan, S. Dooley, and R. Monaghan, "Integrating compositional features in model

## Bibliographie

- compounds for a kinetic mechanism of hemicellulose pyrolysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 328, pp. 943–961, 2017.
- [49] T. Li, J. Remón, P. S. Shuttleworth, Z. Jiang, J. Fan, J. H. Clark, and V. L. Budarin, “Controllable production of liquid and solid biofuels by doping-free, microwave-assisted, pressurised pyrolysis of hemicellulose,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 144, pp. 104–113, 2017.
- [50] J. Yu, N. Paterson, J. Blamey, and M. Millan, “Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Fuel*, vol. 191, pp. 140–149, 2017.
- [51] Y. Furutani, S. Kudo, J. Hayashi, and K. Norinaga, “Predicting molecular composition of primary product derived from fast pyrolysis of lignin with semi-detailed kinetic model,” *Fuel*, vol. 212, no. October 2017, pp. 515–522, 2018.
- [52] Z. Hou, C. A. Bennett, M. T. Klein, and P. S. Virk, “Approaches and software tools for modeling lignin pyrolysis,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 1, pp. 58–67, 2010.
- [53] K. A. Jung, S. H. Woo, S. R. Lim, and J. M. Park, “Pyrolytic production of phenolic compounds from the lignin residues of bioethanol processes,” *Chem. Eng. J.*, vol. 259, pp. 107–116, 2015.
- [54] D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, and S. Jeelani, “Extraction and characterization of lignin from different biomass resources,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 26–32, 2015.
- [55] L. Shao, X. Zhang, F. Chen, and F. Xu, “Fast pyrolysis of Kraft lignins fractionated by ultrafiltration,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, no. October, pp. 27–34, 2017.
- [56] B. G. Diehl, N. R. Brown, C. W. Frantz, and M. R. Lumadue, “Effects of pyrolysis temperature on the chemical composition of refined softwood and hardwood lignins,” *Carbon N. Y.*, vol. 60, pp. 531–537, 2013.
- [57] J. F. Peters, S. W. Banks, A. V. Bridgwater, and J. Dufour, “A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus,” *Appl. Energy*, vol. 188, pp. 595–603, 2017.
- [58] J. Larfeldt, B. Leckner, and M. C. Melaaen, “Modelling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, no. 6, pp. 507–514, 2000.

## Bibliographie

- [59] A. Galgano, C. Di Blasi, A. Horvat, and Y. Sinai, “Experimental validation of a coupled solid- and gas-phase model for combustion and gasification of wood logs,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 2223–2232, 2006.
- [60] R. K. K. Yuen, G. H. Yeoh, G. De Vahl Davis, and E. Leonardi, “Modelling the pyrolysis of wet wood - I. Three-dimensional formulation and analysis,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 50, no. 21–22, pp. 4371–4386, 2007.
- [61] Y. . Yang, V. N. Sharifi, J. Swithenbank, L. Ma, L. I. Darvell, J. M. Jones, M. Pourkashanian, and A. Williams, “Combustion of a Single Particle of Biomass,” *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 8, pp. 306–316, 2008.
- [62] A. Galgano, C. Di Blasi, S. Ritondale, and A. Todisco, “Numerical simulation of the glowing combustion of moist wood by means of a front-based model,” *Fire Mater.*, no. 38, pp. 639–658, 2014.
- [63] Y. Ding, C. Wang, and S. Lu, “Modeling the pyrolysis of wet wood using FireFOAM,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 98, pp. 500–506, 2015.
- [64] S. Papari and K. Hawboldt, “A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 1580–1595, 2015.
- [65] I. Haberle, Ø. Skreiberg, J. Łazar, and N. E. L. Haugen, “Numerical models for thermochemical degradation of thermally thick woody biomass, and their application in domestic wood heating appliances and grate furnaces,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 63, pp. 204–252, 2017.
- [66] M. G. Grønli and M. C. Melaaen, “Mathematical Model for Wood Pyrolysis Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions,” *Energy & Fuels*, vol. 14, no. 4, pp. 791–800, 2000.
- [67] K. M. Bryden and M. J. Hagge, “Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle,” *Fuel*, vol. 82, pp. 1633–1644, 2003.
- [68] U. Sand, J. Sandberg, J. Larfeldt, and R. Bel Fdhila, “Numerical prediction of the transport and pyrolysis in the interior and surrounding of dry and wet wood log,” *Appl. Energy*, vol. 85, no. 12, pp. 1208–1224, 2008.
- [69] A. K. Sadhukhan, P. Gupta, and R. K. Saha, “Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 81, no. 2, pp. 183–192,

## Bibliographie

- 2008.
- [70] K. Kwiatkowski, K. Bajer, A. Celińska, M. Dudyński, J. Korotko, and M. Sosnowska, “Pyrolysis and gasification of a thermally thick wood particle - Effect of fragmentation,” *Fuel*, vol. 132, pp. 125–134, 2014.
- [71] C. Branca and C. Di Blasi, “Global interinsic kinetics of wood oxidation,” *Fuel*, vol. 83, no. 1, pp. 81–87, 2004.
- [72] J. F. González, J. M. Encinar, J. L. Canito, E. Sabio, and M. Chacón, “Pyrolysis of cherry stones: Energy uses of the different fractions and kinetic study,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 67, no. 1, pp. 165–190, 2003.
- [73] R. Radmanesh, Y. Courbariaux, J. Chaouki, and C. Guy, “A unified lumped approach in kinetic modeling of biomass pyrolysis,” *Fuel*, vol. 85, no. 9, pp. 1211–1220, 2006.
- [74] A. G. Barneto, J. A. Carmona, J. E. M. Alfonso, and R. S. Serrano, “Simulation of the thermogravimetry analysis of three non-wood pulps,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 9, pp. 3220–3229, 2010.
- [75] E. Popova, A. Chernov, P. Maryandyshev, A. Brillard, D. Kehrlı, G. Trouvé, V. Lyubov, and J. F. Brillhac, “Thermal degradations of wood biofuels , coals and hydrolysis lignin from the Russian Federation : Experiments and modeling,” *Bioresour. Technol.*, vol. 218, pp. 1046–1054, 2016.
- [76] M. Becidan, Ø. Skreiberg, and J. E. Hustad, “Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, no. 1, pp. 207–213, 2007.
- [77] S. S. Kim, J. Kim, Y. H. Park, and Y. K. Park, “Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 24, pp. 9797–9802, 2010.
- [78] F. Shafizadeh and A. . G. W. Bradbury, “Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 5, pp. 1431–1442, 1979.
- [79] E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, and S. Sommariva, “Chemical kinetics of biomass pyrolysis,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4292–4300, 2008.

## Bibliographie

- [80] E. Ranzi, M. Corbetta, F. Manenti, and S. Pierucci, "Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 110, pp. 2–12, 2014.
- [81] M. Corbetta, A. Frassoldati, H. Bennadji, K. Smith, M. J. Serapiglia, G. Gauthier, T. Melkior, E. Ranzi, and E. M. Fisher, "Pyrolysis of Centimeter-Scale Woody Biomass Particles: Kinetic Modeling and Experimental Validation," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 1–6, 2014.
- [82] P. E. A. Debiagi, G. Gentile, M. Pelucchi, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, and E. Ranzi, "Detailed kinetic mechanism of gas-phase reactions of volatiles released from biomass pyrolysis," *Biomass and Bioenergy*, vol. 93, pp. 60–71, 2016.
- [83] P. E. A. Debiagi, C. Pecchi, G. Gentile, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, and E. Ranzi, "Extractives Extend the Applicability of Multistep Kinetic Scheme of Biomass Pyrolysis," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 10, pp. 6544–6555, 2015.
- [84] E. Ranzi, P. E. A. Debiagi, and A. Frassoldati, "Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Formation. Note I: Kinetic Mechanism of Biomass Pyrolysis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 2867–2881, 2017.
- [85] P. E. A. Debiagi, G. Gentile, A. Cuoci, A. Frassoldati, E. Ranzi, and T. Faravelli, "A Predictive Model of Biochar Formation and Characterization," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no. May, pp. 0–1, 2018.
- [86] S. R. Horton, R. J. Mohr, Y. Zhang, F. P. Petrocelli, and M. T. Klein, "Molecular-Level Kinetic Modeling of Biomass Gasification," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 1647–1661, 2016.
- [87] L. J. Broadbelt and J. Pfaendtner, "Lexicography of kinetic modeling of complex reaction networks," *AIChE J.*, vol. 51, no. 8, pp. 2112–2121, 2005.
- [88] R. Vinu and L. J. Broadbelt, "A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil composition," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 12, pp. 9808–9826, 2012.
- [89] X. Zhou, M. W. Nolte, H. B. Mayes, B. H. Shanks, and L. J. Broadbelt, "Experimental and Mechanistic Modeling of Fast Pyrolysis of Neat Glucose-Based Carbohydrates. 1. Experiments and Development of a Detailed Mechanistic Model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 34, pp. 13274–13289, Aug. 2014.

## Bibliographie

- [90] X. Zhou, W. Li, R. Mabon, and L. J. Broadbelt, "A mechanistic model of fast pyrolysis of hemicellulose," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 1240–1260, 2018.
- [91] A. Broido and M. Weinstein, "Low Temperature Isothermal Pyrolysis of Cellulose," *Proc. Third Int. Conf. Therm. Anal. Davos, Switzerland, August 1971*, vol. 3, pp. 285–296, 1972.
- [92] F. Richter and G. Rein, "Pyrolysis kinetics and multi-objective inverse modelling of cellulose at the microscale," *Fire Saf. J.*, vol. 91, no. February, pp. 191–199, 2017.
- [93] A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, and F. Shafizadeh, "A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 3271–3280, 1979.
- [94] A. Broido and M. A. Nelson, "Char yield on pyrolysis of cellulose," *Combust. Flame*, vol. 24, no. C, pp. 263–268, 1975.
- [95] F. J. Kilzer and A. Broido, "Speculations on the nature of cellulose pyrolysis," *Pyrolytics*, vol. 2, no. April 1964, pp. 151–163, 1965.
- [96] R. K. Agrawal, "Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose II. The modified kilzer-broid model," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 66, no. 3, pp. 413–418, 1988.
- [97] C. A. Koufopoulos, A. Lucchesi, and G. Maschio, "Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 67, no. 1, pp. 75–84, 1989.
- [98] R. S. Miller and J. Bellan, "A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 126, no. 1–6, pp. 97–137, Jul. 1997.
- [99] R. K. Agrawal, "Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 66, no. 3, pp. 403–412, 1988.
- [100] H. Mätzing, H. J. Gehrman, H. Seifert, and D. Stapf, "Modelling grate combustion of biomass and low rank fuels with CFD application," *Waste Manag.*, vol. 78, pp. 686–697, 2018.
- [101] X. Zhou, M. W. Nolte, B. H. Shanks, and L. J. Broadbelt, "Experimental and Mechanistic Modeling of Fast Pyrolysis of Neat Glucose-based Carbohydrates . Part 2 : Validation and Evaluation of the Mechanistic Model," pp. 1–16, 2014.

## Bibliographie

- [102] C. Tessini, M. Vega, N. Müller, L. Bustamante, D. von Baer, A. Berg, and C. Mardones, “High performance thin layer chromatography determination of cellobiosan and levoglucosan in bio-oil obtained by fast pyrolysis of sawdust,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 24, pp. 3811–3815, 2011.
- [103] X. Zhang, J. Li, W. Yang, and W. Blasiak, “Formation mechanism of levoglucosan and formaldehyde during cellulose pyrolysis,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 8, pp. 3739–3746, 2011.
- [104] X. Zhang, W. Yang, and W. Blasiak, “Kinetics of levoglucosan and formaldehyde formation during cellulose pyrolysis process,” *Fuel*, vol. 96, pp. 383–391, 2012.
- [105] D. Shen, W. Jin, J. Hu, R. Xiao, and K. Luo, “An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 761–774, 2015.
- [106] J. Wang, Q. Wei, J. Zheng, and M. Zhu, “Effect of pyrolysis conditions on levoglucosan yield from cotton straw and optimization of levoglucosan extraction from bio-oil,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 122, pp. 294–303, 2016.
- [107] J. Q. Wang, J. L. Zheng, J. T. Wang, and Z. M. Lu, “A separation and quantification method of levoglucosan in biomass pyrolysis,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 113, no. January, pp. 266–273, 2018.
- [108] X. Zhang, W. Yang, and W. Blasiak, “Kinetics study on thermal dissociation of levoglucosan during cellulose pyrolysis,” *Fuel*, vol. 109, pp. 476–483, 2013.
- [109] D. K. Shen and S. Gu, “The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 24, pp. 6496–6504, 2009.
- [110] H. B. Mayes, M. W. Nolte, G. T. Beckham, B. H. Shanks, and L. J. Broadbelt, “The alpha-bet(a) of glucose pyrolysis: Computational and experimental investigations of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan formation reveal implications for cellulose pyrolysis,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 6, pp. 1461–1473, 2014.
- [111] Q. Lu, H. Y. Tian, B. Hu, X. Y. Jiang, C. Q. Dong, and Y. P. Yang, “Pyrolysis mechanism of holocellulose-based monosaccharides: The formation of hydroxyacetaldehyde,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 15–26, 2016.
- [112] Y. Luo, Z. Li, X. Li, X. Liu, J. Fan, J. H. Clark, and C. Hu, “The production of furfural

## Bibliographie

- directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review,” *Catal. Today*, no. May, pp. 0–1, 2018.
- [113] X. Huang, D. Cheng, F. Chen, and X. Zhan, “Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study,” *Renew. Energy*, vol. 96, no. 3, pp. 490–497, 2016.
- [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,” *EDP Sci.*, vol. 63, no. 4, pp. 213–229, 2006.
- [115] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D. H. Lee, and D. T. Liang, “In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin,” *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 388–393, Jan. 2006.
- [116] D. K. Shen, S. Gu, and A. V. Bridgwater, “Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, no. 2, pp. 199–206, 2010.
- [117] D. K. Shen, S. Gu, and A. V. Bridgwater, “The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 1, pp. 39–45, 2010.
- [118] T. Qu, W. Guo, L. Shen, J. Xiao, and K. Zhao, “Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 18, pp. 10424–10433, 2011.
- [119] S. Wang, B. Ru, H. Lin, and Z. Luo, “Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles,” *Bioresour. Technol.*, vol. 143, pp. 378–383, 2013.
- [120] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, and A. A. Lappas, “A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 143–150, 2014.
- [121] H. Zhou, Y. Long, A. Meng, S. Chen, Q. Li, and Y. Zhang, “A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 34, pp. 26509–26516, 2015.

## Bibliographie

- [122] J. Y. Yeo, B. L. F. Chin, J. K. Tan, and Y. S. Loh, “Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics,” *J. Energy Inst.*, pp. 1–11, 2017.
- [123] D. Shen, L. Zhang, J. Xue, S. Guan, Q. Liu, and R. Xiao, “Thermal degradation of xylan-based hemicellulose under oxidative atmosphere,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 127, pp. 363–371, 2015.
- [124] F. X. Collard and J. Blin, “A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014.
- [125] X. Zhou, W. Li, R. Mabon, and L. J. Broadbelt, “A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis,” *Energy Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 52–79, 2017.
- [126] C. Di Blasi and C. Branca, “Kinetics of Primary Product Formation from Wood Pyrolysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 23, pp. 5547–5556, Nov. 2001.
- [127] C. Branca, C. Di Blasi, C. Mango, and I. Hrablay, “Products and kinetics of glucomannan pyrolysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 14, pp. 5030–5039, 2013.
- [128] T. Kan, V. Strezov, and T. J. Evans, “Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 126–1140, 2016.
- [129] J. Kibet, L. Khachatryan, and B. Dellinger, “Molecular products and radicals from pyrolysis of lignin,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 23, pp. 12994–13001, 2012.
- [130] M. Xu, L. Khachatryan, J. Kibet, and S. Lomnicki, “Lumped kinetic modeling of isothermal degradation of lignin under conventional pyrolytic and oxidative conditions,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 127, no. January 2016, pp. 377–384, 2017.
- [131] B. R. Hough, D. T. Schwartz, and J. Pfaendtner, “Detailed Kinetic Modeling of Lignin Pyrolysis for Process Optimization,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 34, pp. 9147–9153, 2016.
- [132] K. Dussan, S. Dooley, and R. F. D. Monaghan, “A model of the chemical composition and pyrolysis kinetics of lignin,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 000, pp. 1–8, 2018.
- [133] A. A. Khan, W. de Jong, P. J. Jansens, and H. Spliethoff, “Biomass combustion in

## Bibliographie

- fluidized bed boilers: Potential problems and remedies,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 1, pp. 21–50, 2009.
- [134] P. Morf, P. Hasler, and T. Nussbaumer, “Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips,” *Fuel*, vol. 81, pp. 843–853, 2002.
- [135] P. Mellin, W. Yang, and X. Yu, “Comprehensive Secondary Pyrolysis in Fluidized-bed Fast Pyrolysis of Biomass, a Fluid Dynamics Based Modelling Effort,” *Phys. Procedia*, vol. 66, pp. 281–284, 2015.
- [136] C. Branca, C. Di Blasi, and A. Galgano, “Chemical characterization of volatile products of biomass pyrolysis under significant reaction-induced overheating,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 119, pp. 8–17, 2016.
- [137] K. Norinaga, T. Shoji, S. Kudo, and J. I. Hayashi, “Detailed chemical kinetic modelling of vapour-phase cracking of multi-component molecular mixtures derived from the fast pyrolysis of cellulose,” *Fuel*, vol. 103, pp. 141–150, 2013.
- [138] N. Thimthong, S. Appari, R. Tanaka, K. Iwanaga, S. Kudo, J. Hayashi, T. Shoji, and K. Norinaga, “Kinetic modeling of non-catalytic partial oxidation of nascent volatiles derived from fast pyrolysis of woody biomass with detailed chemistry,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 159–167, 2015.
- [139] H. Bennadji, L. Khachatryan, and S. M. Lomnicki, “Kinetic Modeling of Cellulose Fractional Pyrolysis,” *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 3, pp. 3436–3446, 2018.
- [140] M. S. Mettler, D. G. Vlachos, and P. J. Dauenhauer, “Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 7797–7809, 2012.
- [141] E. J. Shin, M. R. Nimlos, and R. J. Evans, “Kinetic analysis of the gas-phase pyrolysis of carbohydrates,” *Fuel*, vol. 80, no. 12, pp. 1697–1709, Oct. 2001.
- [142] H. Kawamoto, H. Morisaki, and S. Saka, “Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolytic production from cellulosic biomass,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 247–251, 2009.
- [143] X. Bai, P. Johnston, and R. C. Brown, “An experimental study of the competing processes of evaporation and polymerization of levoglucosan in cellulose pyrolysis,” *J.*

## Bibliographie

- Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 99, pp. 130–136, 2013.
- [144] X. Bai and R. C. Brown, “Modeling the physiochemistry of levoglucosan during cellulose pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 363–368, 2014.
- [145] W. Lv, Q. Zhang, C. Wang, T. Wang, J. Long, and Y. Xu, “Interaction among bio-oil model components during oxidative degradation,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 77, pp. 135–146, 2015.
- [146] A. Fukutome, H. Kawamoto, and S. Saka, “Processes forming Gas, Tar, and Coke in Cellulose Gasification from Gas-Phase Reactions of Levoglucosan as Intermediate,” *ChemSusChem*, vol. 8, no. 13, pp. 2240–2249, 2015.
- [147] X. Zhang, W. Yang, and W. Blasiak, “Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 96, pp. 110–119, 2012.
- [148] J. Huang, C. Liu, G. Zeng, Y. Xie, H. Tong, and W. Li, “A density functional theory study on the mechanism of levoglucosan pyrolysis,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 40, no. 7, pp. 807–815, 2012.
- [149] H. Kawamoto, M. Murayama, and S. Saka, “Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: Polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation,” *J. Wood Sci.*, vol. 49, no. 5, pp. 469–473, 2003.
- [150] T. Hosoya, H. Kawamoto, and S. Saka, “Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid / solid-phases,” vol. 83, pp. 64–70, 2008.
- [151] X. Bai, P. Johnston, S. Sadula, and R. C. Brown, “Role of levoglucosan physiochemistry in cellulose pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 99, pp. 58–65, 2013.
- [152] R. Zhang, S. Zhao, and Y. Luo, “Experimental and Modeling Investigation on the Effect of Intrinsic and Extrinsic Oxygen on Biomass Tar Decomposition,” *Energy & Fuels*, vol. 31, pp. 8665–8673, 2017.
- [153] A. K. Vasiliou, J. H. Kim, T. K. Ormond, K. M. Piech, K. N. Urness, A. M. Scheer, D. J. Robichaud, C. Mukarakate, M. R. Nimlos, J. W. Daily, Q. Guan, H. H. Carstensen, and G. B. Ellison, “Biomass pyrolysis: Thermal decomposition mechanisms of furfural

## Bibliographie

- and benzaldehyde,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 10, 2013.
- [154] F. H. Vermeire, H. H. Carstensen, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, G. B. Marin, and K. M. Van Geem, “The thermal decomposition of furfural: Molecular chemistry unraveled,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 000, pp. 1–8, 2018.
- [155] D. K. Shen, S. Gu, K. H. Luo, S. R. Wang, and M. X. Fang, “The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 6136–6146, 2010.
- [156] L. Yang, K. Seshan, and Y. Li, “A review on thermal chemical reactions of lignin model compounds,” *Catal. Today*, vol. 298, pp. 276–297, 2017.
- [157] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, and G. B. Ellison, “Thermal decomposition mechanisms of the methoxyphenols: Formation of phenol, cyclopentadienone, vinylacetylene, and acetylene,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 46, pp. 13381–13389, 2011.
- [158] T. T. P. Nguyen, T. V. T. Mai, and L. K. Huynh, “Detailed kinetic modeling of thermal decomposition of guaiacol – A model compound for biomass lignin,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 112, no. November 2016, pp. 45–60, 2018.
- [159] M. Asmadi, H. Kawamoto, and S. Saka, “Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 1, pp. 88–98, 2011.
- [160] T. Kotake, H. Kawamoto, and S. Saka, “Pyrolysis reactions of coniferyl alcohol as a model of the primary structure formed during lignin pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 573–584, 2013.
- [161] K. Brezinsky, M. Pecullan, and I. Glassman, “Pyrolysis and Oxidation of Phenol,” *J. Phys. Chem.*, vol. 102, pp. 8614–8619, 1998.
- [162] H. Yang, Y. Furutani, S. Kudo, J. Hayashi, and K. Norinaga, “Experimental investigation of thermal decomposition of dihydroxybenzene isomers : Catechol , hydroquinone , and resorcinol,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 321–329, 2016.
- [163] G. Navarrete Cereijo, P. Curto-Risso, and W. A. Bizzo, “Simplified model and simulation of biomass particle suspension combustion in one-dimensional flow applied to bagasse boilers,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 99, pp. 38–48, 2017.

## Bibliographie

- [164] G. Wielgosiński, P. Łechtańska, and O. Namiecińska, “Emission of some pollutants from biomass combustion in comparison to hard coal combustion,” *J. Energy Inst.*, vol. 90, no. 5, pp. 787–796, 2017.
- [165] D. K. Shen, S. Gu, K. H. Luo, A. V. Bridgwater, and M. X. Fang, “Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment,” *Fuel*, vol. 88, no. 6, pp. 1024–1030, 2009.
- [166] M. V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, “Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 14, pp. 5601–5608, 2010.
- [167] A. Pérez, M. A. Martín-Lara, A. Gálvez-Pérez, M. Calero, and A. Ronda, “Kinetic analysis of pyrolysis and combustion of the olive tree pruning by chemical fractionation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 249, no. August 2017, pp. 557–566, 2018.
- [168] C. Branca and C. Di Blasi, “A unified mechanism of the combustion reactions of lignocellulosic fuels,” *Thermochim. Acta*, vol. 565, pp. 58–64, 2013.
- [169] G. Wang, J. Zhang, J. Shao, and S. Ren, “Characterisation and model fitting kinetic analysis of coal/biomass co-combustion,” *Thermochim. Acta*, vol. 591, pp. 68–74, 2014.
- [170] S. B. Kausley and A. B. Pandit, “Modelling of solid fuel stoves,” *Fuel*, vol. 89, no. 3, pp. 782–791, 2010.
- [171] B. Moghtaderi, “The state-of-the-art in pyrolysis modelling of lignocellulosic solid fuels,” *Fire Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–34, 2006.
- [172] M. S. Mettler, S. H. Mushrif, A. D. Paulsen, A. D. Javadkar, D. G. Vlachos, and P. J. Dauenhauer, “Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: Conversion of cellulose to furans and small oxygenates,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5414–5424, 2012.
- [173] E. Ranzi, S. Pierucci, P. C. Aliprandi, and S. Stringa, “Comprehensive and detailed kinetic model of a traveling grate combustor of biomass,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 9, pp. 4195–4205, 2011.
- [174] C. Di Blasi, “Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 121–140, 2009.

## Bibliographie

- [175] B. Gogoi and D. C. Baruah, “Steady state heat transfer modeling of solid fuel biomass stove: Part 1,” *Energy*, vol. 97, pp. 283–295, 2016.
- [176] J. Porteiro, J. Collazo, D. Patiño, E. Granada, J. C. M. Gonzalez, and J. L. Míguez, “Numerical modeling of a biomass pellet domestic boiler,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 2, pp. 1067–1075, 2009.
- [177] F. Tabet, V. Fichet, and P. Plion, “A comprehensive CFD based model for domestic biomass heating systems,” *J. Energy Inst.*, vol. 89, no. 2, pp. 199–214, 2016.
- [178] H. Lu, W. Robert, G. Peirce, B. Ripa, and L. L. Baxter, “Comprehensive study of biomass particle combustion,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2826–2839, 2008.
- [179] P. E. Mason, L. I. Darvell, J. M. Jones, M. Pourkashanian, and A. Williams, “Single particle flame-combustion studies on solid biomass fuels,” *Fuel*, vol. 151, pp. 21–30, 2015.
- [180] T. Faravelli, L. Bua, A. Antifora, L. Tognotti, and E. Ranzi, “A new procedure for predicting NO<sub>x</sub> emissions from furnaces,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 613–618, 2001.
- [181] M. Falcitelli, S. Pasini, N. Rossi, and L. Tognotti, “CFD+reactor network analysis: An integrated methodology for the modeling and optimisation of industrial systems for energy saving and pollution reduction,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 22, no. 8, pp. 971–979, 2002.
- [182] M. Falcitelli, S. Pasini, and L. Tognotti, “Modelling practical combustion systems and predicting NO<sub>x</sub> emissions with an integrated CFD based approach,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 26, pp. 1171–1183, 2002.
- [183] S. Niksa, G. Liu, L. G. Felix, P. V. Bush, and D. M. Boylan, “Predicting NO<sub>x</sub> emissions from biomass cofiring,” in *28th Int. Technical Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems*, Coal Technology Assoc., Clearwater, Fl, 2003.
- [184] A. K. Stark, R. B. Bates, Z. Zhao, and A. F. Ghoniem, “Prediction and validation of major gas and tar species from a reactor network model of air-blown fluidized bed biomass gasification,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 4, pp. 2437–2452, 2015.
- [185] J. Andersson, K. Umeki, E. Furusjö, K. Kirtania, and F. Weiland, “Multiscale Reactor Network Simulation of an Entrained Flow Biomass Gasifier: Model Description and

## Bibliographie

- Validation,” *Energy Technol.*, vol. 5, no. 8, pp. 1484–1494, 2017.
- [186] J. Shen, S. Zhu, X. Liu, H. Zhang, and J. Tan, “The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 5, pp. 983–987, 2010.
- [187] A. Anca-Couce, R. Mehrabian, R. Scharler, and I. Obernberger, “Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 687–696, 2014.
- [188] J. Zhang, Y. S. Choi, C. G. Yoo, T. H. Kim, R. C. Brown, and B. H. Shanks, “Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 293–301, 2015.
- [189] J. Blondeau and H. Jeanmart, “Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 41, pp. 107–121, 2012.
- [190] G. Leysens, “PREPABOIS rapport final,” 2017.
- [191] G. Schmidt, G. Trouvé, G. Leysens, C. Schönnenbeck, P. Genevray, F. Cazier, D. Dewaele, C. Vandenbilcke, E. Faivre, Y. Denance, and C. Le Dreff-Lorimier, “Wood washing: Influence on gaseous and particulate emissions during wood combustion in a domestic pellet stove,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 174, no. October 2017, pp. 104–117, 2018.
- [192] E. Jakab, O. Faix, F. Till, and T. Szekely, “Thermogravimetry / mass spectrometry within the scope of an international study of six lignins round robin test,” *Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 35, no. 95, 1995.
- [193] T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, and E. Ranzi, “Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 3, pp. 290–301, 2010.
- [194] P. T. Williams and S. Besler, “The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass,” vol. 1481, no. 96, pp. 6–7, 1996.
- [195] D. Shen, J. Hu, R. Xiao, H. Zhang, S. Li, and S. Gu, “Online evolved gas analysis by Thermogravimetric-Mass Spectroscopy for thermal decomposition of biomass and its components under different atmospheres : Part I . Lignin,” *Bioresour. Technol.*, vol.

- 130, pp. 449–456, 2013.
- [196] D. Shen, J. Ye, R. Xiao, and H. Zhang, “TG-MS analysis for thermal decomposition of cellulose under different atmospheres,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, no. 1, pp. 514–521, 2013.
- [197] K. Werner, L. Pommer, and M. Broström, “Thermal decomposition of hemicelluloses,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 110, pp. 130–137, 2014.
- [198] Y. Le Brech, L. Jia, S. Cissé, G. Mauviel, N. Brosse, and A. Dufour, “Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 117, pp. 334–346, 2016.
- [199] Y. Le Brech, J. Raya, L. Delmotte, N. Brosse, R. Gadiou, and A. Dufour, “Characterization of biomass char formation investigated by advanced solid state NMR,” *Carbon N. Y.*, vol. 108, pp. 165–177, 2016.
- [200] D. Chen, Y. Li, K. Cen, M. Luo, H. Li, and B. Lu, “Pyrolysis polygeneration of poplar wood : Effect of heating rate and pyrolysis temperature,” *Bioresour. Technol.*, vol. 218, pp. 780–788, 2016.
- [201] Y. Le Brech, L. Cissé, G. Mauviel, N. Brosse, and A. Dufour, “Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis,” *Elsevier B.V.*, 2015.
- [202] B. Husson, M. Ferrari, O. Herbinet, S. S. Ahmed, P. A. Glaude, and F. Battin-Leclerc, “New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation,” in *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, vol. 34, pp. 325–333.
- [203] Y. Song, L. Marrodán, N. Vin, O. Herbinet, E. Assaf, C. Fittschen, A. Stagni, T. Faravelli, M. U. Alzueta, and F. Battin-Leclerc, “The sensitizing effects of NO<sub>2</sub> and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 000, pp. 1–9, 2018.
- [204] F. Battin-Leclerc, A. A. Konnov, J. L. Jaffrezo, and M. Legrand, “To better understand the formation of short-chain acids in combustion systems,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 180, no. 2, pp. 343–370, 2008.
- [205] L. S. Tran, Z. Wang, H. H. Carstensen, C. Hemken, F. Battin-leclerc, and K. Kohse-höinghaus, “Comparative experimental and modeling study of the low- to moderate-

## Bibliographie

- temperature oxidation chemistry of 2, 5-dimethylfuran, 2-methylfuran, and furan,” *Combust. Flame*, vol. 181, pp. 251–269, 2017.
- [206] M. Nowakowska, “Conversion thermique des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse,” Université de Lorraine, 2014.
- [207] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, and P. A. Glaude, “Detailed kinetic study of anisole pyrolysis and oxidation to understand tar formation during biomass combustion and gasification,” *Combust. Flame*, vol. 161, no. 6, pp. 1474–1488, 2014.
- [208] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, and P. A. Glaude, “Kinetic Study of the Pyrolysis and Oxidation of Guaiacol,” *J. Phys. Chem. A*, p. acs.jpca.8b06301, 2018.
- [209] C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, and G. M. Côme, “THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase,” *J. Chim. Phys.*, vol. 5, pp. 1154–1178, 1995.
- [210] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O’NEAL, A. S. Rodgers, R. Shaw, and R. Walsh, “Additivity rules for the estimation of thermochemical properties,” *Chem. Rev.*, vol. 69, no. 3, pp. 279–324, 1969.
- [211] D. L. Baulch, M. J. Pilling, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, J. Troe, R. W. Walker, and J. Warnatz, “Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 23, no. 6, pp. 847–848, 1994.
- [212] K. Yasunaga, S. Kubo, H. Hoshikawa, T. Kamesawa, and Y. Hidaka, “Shock-Tube and Modeling Study of Acetaldehyde Pyrolysis and Oxidation,” *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, pp. 73–102, 2008.
- [213] D. L. Allara and R. Shaw, “A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 9, pp. 523–559, 1980.
- [214] V. Bloch-Michel, “KINGAS: software for the estimation of kinetic data based on Benson’s method,” Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1995.
- [215] L. S. Tran, P. A. Glaude, and F. Battin-Leclerc, “An experimental study of the structure of laminar premixed flames of ethanol/methane/oxygen/argon,” *Combust. Explos.*

## Bibliographie

- Shock waves*, vol. 49, no. 1, pp. 11–18, 2013.
- [216] Z. Cheng, Y. Tan, L. Wei, L. Xing, J. Yang, L. Zhang, Y. Guan, B. Yan, G. Chen, and D. Y. C. Leung, “Experimental and kinetic modeling studies of furan pyrolysis : Fuel decomposition and aromatic ring formation,” *Fuel*, vol. 206, pp. 239–247, 2017.
- [217] M. U. Alzueta, P. Glarborg, and K. Dam-johansen, “Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of Benzene,” *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 32, pp. 498–522, 2000.
- [218] B. Wang, Y. Liu, J. Weng, and P. Glarborg, “New insights in the low-temperature oxidation of acetylene,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 1, pp. 355–363, 2017.
- [219] W. Yuan, Y. Li, G. Pengloan, C. Togbé, P. Dagaut, and F. Qi, “A comprehensive experimental and kinetic modeling study of ethylbenzene combustion,” vol. 166, pp. 255–265, 2016.
- [220] C. Saggese, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, and E. Ranzi, “A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of benzene,” *Combust. Flame*, vol. 160, no. 7, pp. 1168–1190, 2013.
- [221] E. Hoekstra, R. J. M. Westerhof, W. Brilman, W. P. M. V. Swaaij, S. R. A. Kersten, K. J. A. Hogendoorn, and M. Windt, “Heterogeneous and Homogeneous Reactions of Pyrolysis Vapors from Pine Wood,” *Wiley Online Libr.*, vol. 58, no. 9, 2012.
- [222] K. Norinaga, T. Shoji, S. Kudo, and J. Hayashi, “Detailed chemical kinetic modelling of vapour-phase cracking of multi-component molecular mixtures derived from the fast pyrolysis of cellulose,” *Fuel*, vol. 103, pp. 141–150, 2013.
- [223] C. LE Dreff Lormier, S. Aguinaga, R. Bounaceur, O. Herbinet, and F. Battin-Leclerc, “Projet AéroCAB – Modélisation simplifiée de l’Aéraulique dans un appareil de Chauffage Au Bois – Rapport intermédiaire. 65p. Contrat n° 1703C0029,” 2018.
- [224] C. Le Dreff-lorimier, G. Trouve, and V. Tschamber, “Évaluation de solutions de réduction des émissions polluantes d’appareils de chauffage au bois ( Projet ReduPo Bois ),” *Pollut. ATMOSPHERIQUE N° 217*, no. 1, pp. 1–17.
- [225] “DTSPRO V4.2, J. P. LECLERC, B. ANTOINE, PROGEPI LSGC – CNRS – ENSIC, Nancy, 2000.” .

## Bibliographie

- [226] “ANSYS CHEMKIN 17.0 (15151), ANSYS Reaction Design: San Diego, 2016.” .
- [227] A. K. Stark, C. Altantzis, R. B. Bates, and A. F. Ghoniem, “Towards an advanced reactor network modeling framework for fluidized bed biomass gasification: Incorporating information from detailed CFD simulations,” *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 409–424, 2016.
- [228] K. Weber, T. Li, T. Løvås, C. Perlman, L. Seidel, and F. Mauss, “Stochastic reactor modeling of biomass pyrolysis and gasification,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 592–601, 2017.
- [229] P. Arora, A. F. A. Hoadley, S. M. Mahajani, and A. Ganesh, “Compartment model for a dual fluidized bed biomass gasifier,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 117, pp. 274–286, 2017.
- [230] V. Fichet, M. Kanniche, P. Plion, and O. Gicquel, “A reactor network model for predicting NO<sub>x</sub> emissions in an industrial natural gas burner,” *Fuel*, vol. 89, pp. 2202–2210, 2010.
- [231] R. naturelles Canada, “Le guide au chauffage au bois résidentiel,” 2002.
- [232] K. Prałat, “Research on Thermal Conductivity of the Wood and Analysis of Results Obtained by the Hot Wire Method,” *Exp. Tech.*, no. 2, 2014.
- [233] M. Barbanera, E. Lascaro, D. Foschini, F. Cotana, and C. Buratti, “Optimization of bioethanol production from steam exploded hornbeam wood ( *Ostrya carpinifolia* ) by enzymatic hydrolysis,” *Renew. Energy*, vol. 124, pp. 136–143, 2018.
- [234] C. Bruch, B. Peters, and T. Nussbaumer, “Modeling Wood Combustion Under Fixed Bed Conditions,” *Fuel*, vol. 82, no. 6, pp. 729–738, 2003.
- [235] A. K. Sadhukhan, P. Gupta, and R. K. Saha, “Modelling of pyrolysis of large wood particles,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 12, pp. 3134–3139, 2009.
- [236] B. . Jenkins, L. . Baxter, T. . Miles, and T. . Miles, “Combustion properties of biomass,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 54, no. 1–3, pp. 17–46, 1998.
- [237] J. Thornock, D. Tree, Y. Xue, V. Sadasivuni, and R. Tsiava, “Impact of selective oxygen injection on NO, LOI, and flame luminosity in a fine particle, swirl-stabilized wood flame,” in *8th US National Combustion Meeting 2013*, 2013, vol. 4.

## Bibliographie

- [238] A. Panahi, Y. A. Levendis, N. Vorobiev, and M. Schiemann, “Direct observations on the combustion characteristics of Miscanthus and Beechwood biomass including fusion and spherodization,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 166, pp. 41–49, 2017.
- [239] C. Liu, B. Yan, G. Chen, and X. S. Bai, “Structures and burning velocity of biomass derived gas flames,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 542–555, 2010.
- [240] N. Pissot, J. L. Besombes, E. Leoz-garziandia, and J. L. Jaffrezo, “Impact de la combustion du bois sur la qualité de l’air ambiant de quatre villes de France : évaluation de l’approche par traceurs organiques,” 2009.
- [241] Y. Haseli, J. A. Van Oijen, and L. P. H. De Goey, “A simplified pyrolysis model of a biomass particle based on infinitesimally thin reaction front approximation,” *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3230–3243, 2012.
- [242] S. Ozgen, S. Becagli, V. Bernardoni, S. Caserini, D. Caruso, L. Corbella, M. Dell, P. Fermo, R. Gonzalez, G. Lonati, S. Signorini, R. Tardivo, E. Tosi, G. Valli, R. Vecchi, and M. Marinovich, “Analysis of the chemical composition of ultra fine particles from two domestic solid biomass fired room heaters under simulated real-world use,” *Atmos. Environ.*, vol. 150, pp. 87–97, 2017.
- [243] M. G. Grønli, G. Vrhgyi, and C. Di Blasi, “Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 17, pp. 4201–4208, 2002.
- [244] A. Anca-Couce and I. Obernberger, “Application of a detailed biomass pyrolysis kinetic scheme to hardwood and softwood torrefaction,” *Fuel*, vol. 167, pp. 158–167, 2016.
- [245] M. D. Morris, “Factorial Sampling Plans for Preliminary Computational Experiments,” *Technometrics*, vol. 33, no. 2, pp. 161–174, 1991.
- [246] B. Iooss, “Revue sur l’analyse de sensibilité globale de modèles numériques,” *J. la Soc. Française Stat. Soc. Française Stat. Soc. Math. Fr.*, vol. 152, no. 1, pp. 1–23, 2011.



---

## **Annexes**

---



## Annexe A : CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> et le couplage avec MATLAB<sup>®</sup>

### I. CHEMKIN-PRO<sup>®</sup>

Les simulations réalisées dans ces travaux de thèse ont été effectuées avec le logiciel CHEMKIN-PRO<sup>®</sup>. Ce logiciel permet de modéliser une cinétique chimique dans différents types de réacteurs utilisés pour une large gamme d'applications. Il assure la résolution numérique des bilans de matière et d'énergie dans différents types de réacteurs idéaux comme les réacteurs parfaitement agités (PSR), les réacteurs pistons (PFR), réacteurs continus (CSTR), etc ; la liste détaillée et la description de ces réacteurs peut être retrouvée dans [1].

La structure du CHEMKIN-PRO<sup>®</sup>, comme le montre la figure 1, est subdivisée en quatre parties [2] :

1. L'interpréteur « *Gas-Phase Kinetics Pre-processor* » : qui permet de compiler le modèle cinétique constitué d'un premier fichier correspondant au mécanisme cinétique (au format *.inp*) et d'un deuxième fichier contenant les données thermodynamiques (au format *.dat*). Pour modéliser certaines réactions comme des réactions de flamme, un troisième fichier avec des données de transport et/ou de surface est nécessaire ;
2. Les fichiers liens « *Gas-Phase Kinetics Link File* » : il s'agit des fichiers de sortie (*.asc*) créés par l'interpréteur avec les informations nécessaires à la simulation de réacteur considéré ;
3. La bibliothèque contenant les sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse « *Gas-Phase Kinetics Library* » : Elle contient plus de 150 sous-programmes qui renvoient des informations sur les éléments, les espèces, les réactions, les équations d'état, les propriétés thermodynamiques et les taux de production de produits chimiques ;
4. L'application « *CHEMKIN Application* » : Ce bloc a comme entrée un fichier qui permet de spécifier les conditions opératoires de réacteur choisi (volume, température, pression, temps de séjour, composition d'alimentation...) et les paramètres d'intégration (régime transitoire ou non, temps total...). Ce fichier, ayant un format spécifique, utilise des mots-clés pour chaque paramètre. Il fait partie des « *Application Input* », représenté sur la figure 1.

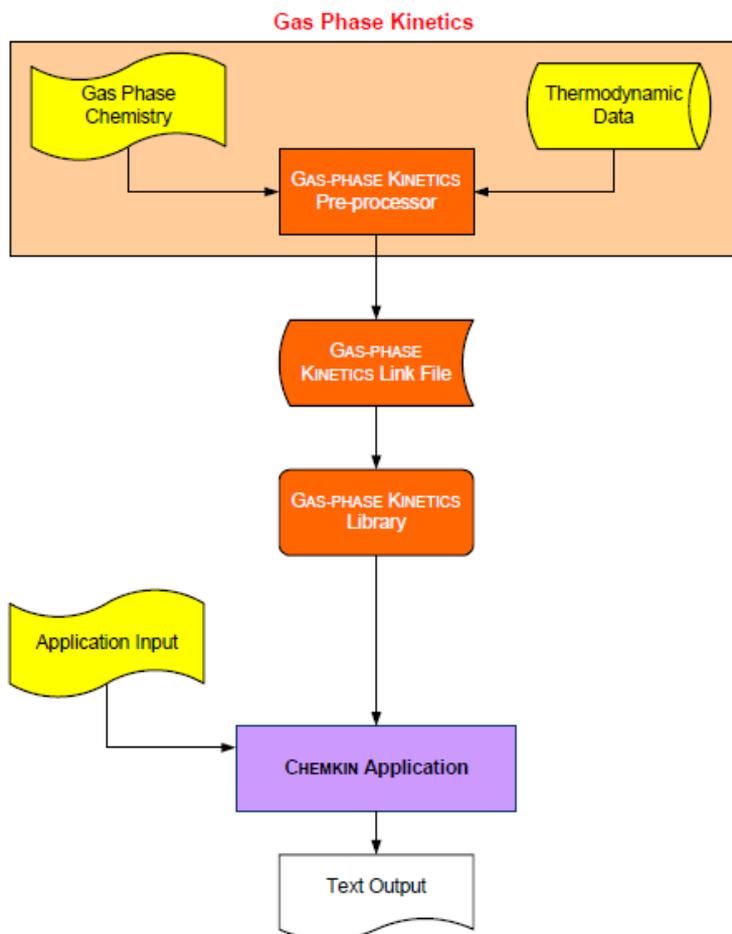


Figure 1 : Structure du logiciel CHEMKIN-PRO® [2].

Le logiciel CHEMKIN-PRO® peut être couplé à d'autres logiciels comme MATLAB® ou Python® ou piloté par des langages de programmation comme le FORTRAN.

## II. Couplage CHEMKIN-PRO® et MATLAB®

Pour pouvoir coupler le logiciel CHEMKIN-PRO® à d'autres logiciels comme MATLAB®, il est nécessaire de ne pas utiliser directement l'interface CHEMKIN-PRO® pour lancer le calcul, mais d'utiliser plutôt des fichiers textes et des fenêtres de commande. Ces dernières seront exécutées à travers MATLAB®. Pour ce faire, plusieurs fonctions MATLAB® ont été créées, qui permettent de :

- Lire des fichiers externes contenant les différentes conditions opératoires utilisées,
- Créer des fichiers inputs pour CHEMKIN-PRO<sup>®</sup>: type de réacteur, température, pression, composition, richesse, perte de chaleur,...
- Exécuter les commandes nécessaires pour lancer CHEMKIN-PRO<sup>®</sup>,
- Traiter et exploiter les résultats.

## II.1. Etapes à suivre

Pour lancer le logiciel CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> à travers des fenêtres de commande sous MATLAB<sup>®</sup>, il faut tout d'abord créer un dossier (qui sera le répertoire de travail) contenant :

- Le mécanisme cinétique,
- Les données thermodynamiques,
- Le fichier « *chemkindata.dtd* » qui est modèle de solution pour CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> : ce fichier est indispensable pour pouvoir exécuter le « *run chemkin processor* ». Son schéma d'accès est :  
" C:\Program Files\Reaction\chemkin15151\_win64\data"
- Les fichiers INPUT avec les différentes conditions opératoires utilisées : ces fichiers peuvent être créés et modifiés en utilisant MATLAB<sup>®</sup>

Une fois le répertoire de travail créé, il faut suivre les étapes suivantes:

1. Créer les variables d'environnement de CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> dans le répertoire de travail :  
"C:\ProgramFiles\Reaction\chemkin15151\_win64\bin\run\_chemkinpro\_env\_setup.bat"

2. Lancer le Gas-Phase Kinetics Pre-processor pour compiler le modèle cinétique :  
"C:\ProgramFiles\Reaction\chemkin15151\_win64\bin\chem.exe" -i Meca.inp -o Resultat.out -d Thermo.dat"

Meca.inp et Thermo.dat correspondent correspondant aux deux fichiers du mécanisme cinétique et des données thermodynamiques.

3. Lancer l'exécutable du code PSR (ou autre code selon le type de réacteur choisi) :

- Créer le fichier des inputs (input\_PSR.inp) : contenant les différentes conditions opératoires du réacteur (température, pression, composition, perte de chaleur...)
- Lancer le code CHEMKIN-PSR :

"C:\ProgramFiles\Reaction\chemkin15151\_win64\bin\CKReactorGenericPSR.exe"-i input\_PSR.inp -o chemkin\_psr.out"

4. Post-traitement des résultats:

- Lancer « *Getsolution* » : pour convertir le fichier de sortie (difficile à lire directement) à un format « .ckcsv » constitué par des lignes, plus facile à lire et exploiter ;

"C:\Program Files\Reaction\chemkin15151\_win64\bin\GetSolution.exe"

- Lancer « *CKSolnTranspose* » : pour convertir le fichier du format « .ckcsv » en un fichier du format « .csv », rangé par colonnes, compatible avec les autres logiciels du traitement des données comme Microsoft Excel®, comme le montre la figure 2.

"C:\Program Files\Reaction\chemkin15151\_win64\bin\CKSolnTranspose.exe" -i CKSoln.ckcsv"

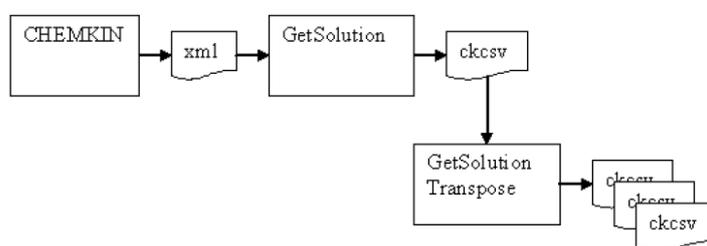


Figure 2 : Fichiers d’entrée et de sortie de l’exécutable « *Getsolution* » [3].

Plus de détails sur les arguments des exécutables « *Getsolution* » et « *CKSolnTranspose* » sont disponibles plus bas dans le texte.

La spécification des différents fichiers se fait par des lignes de commande comme le montre la figure 3. Il faut mettre « i » pour les fichiers d’entrée ou « o » pour les fichiers de sortie, avant le nom du fichier (avec son extension).

Flag	File Description	Default File Name	Required?	Program Used By
-i	Input	--	Required	All pre-processors, All program executables
-o	Output	--	Required	All pre-processors, All program executables
-d	Data	--	Required	All pre-processors
-c	Gas-phase Linking	chem.asc	Optional	All pre-processors, All program executables

Figure 3 : Spécification des fichiers par les lignes de commande [1].

## II.2. Différentes modes d’utilisation de « *Getsolution* »

Deux modes d’exécution de « *Getsolution* » sont possibles :

- Utiliser directement les arguments optionnels de « *Getsolution* », représentés sur la figure 4 ;

Argument	Description
-help	GetSolution will display the help information.
-listonly	GetSolution will create a <i>CKSolnList.txt</i> file for user selections. For more details about <i>CKSolnList.txt</i> , see text below.
-nosen	GetSolution will skip the sensitivity data in XML solution file.
-norop	GetSolution will skip the rate-of-production data in XML solution file.
-mass	GetSolution will use mass fraction instead of mole fraction for species composition (by default mole fraction is used).
-all	GetSolution will export all species data sets including those consisting of only zero values (by default the all-zero data sets are skipped).
-p	GetSolution will specify a preference file that holds preferred units.
preference_file	The name of the preference file used with the -p argument. You will need to use the full path if the file is not in the working directory.
XML_zipfile	The name of the XML solution file, which must contain a .zip suffix. You must use the full path if the file is not in the working directory. If a file is not specified, the <i>XMLdata.zip</i> file located in your working directory will be used.
abbreviation_file	The name of a text file containing abbreviations of all variable names, which must contain a .csv suffix. This allows you to change the default labels of the variables used in the output file's data rows. You will need to use the full path if the file is not in the working directory. An example file named <i>abbreviations.csv</i> is provided in the <i>data</i> directory of your Chemkin installation.

Figure 4 : Arguments de l'exécutable « *Getsolution* » [3].

- Utiliser l'argument « *listonly* » de « *Getsolution* » pour créer et modifier le fichier contenant les préférences désirées, qui porte, par défaut le nom « *CKSolnList.txt* » :  

```
"C:\Program Files\Reaction\chemkin15151_win64\bin\GetSolution.exe" -listonly "
```

La section initiale du fichier « *CKSolnList.txt* » permet de gérer les sélections qui concernent. Trois options sont possibles :

VARIABLE VAR ALL / NONE - sélectionne toutes les variables ou aucune

VARIABLE SEN ALL / NONE - sélectionnez toutes les sensibilités ou aucune

VARIABLE ROP ALL / NONE - sélectionne tous les taux de production ou aucun

Il existe également des options de sélection par variable:

VARIABLE var\_name var\_flag sen\_flag rop\_flag

Avec :

var\_name est le nom de la variable ;

var\_flag est la valeur de la variable ;

sen\_flag est la sensibilité de la variable ;

rop\_flag est le taux de production de la variable.

Exemple : VARIABLE temperature 1 1 0

0 - ne peut pas être sélectionné ;

1 - est déjà sélectionné, peut être désélectionné ;

3 - est déjà désélectionné, peut être sélectionné.

### II.3. Arguments de « *CKSolnTranspose* »

L'exécutable « *CKSolnTranspose* » possède trois arguments optionnels :

- -help : permet d'afficher l'aide correspondante à cet exécutable ;
- - column : permet d'indiquer le nombre maximal des colonnes pour les fichiers de sortie. Ce nombre ne doit pas dépasser 256.  
Par défaut, cette valeur est égale à 100.
- - CKSolnFile : correspond au nom du fichier de sortie. Le nom par défaut est « *CKSoln.ckcsv* ».

### Bibliographie:

- [1] R. Design, "Getting Started with ANSYS Chemkin Chemkin ® Software," no. January.
- [2] R. Design, "Application Programming Interface Manual ANSYS Chemkin ® Software," no. January. pp. 1–230, 2016.
- [3] C. V. Manual, "Chemkin Visualization Manual ANSYS Chemkin ® Software," no. January. pp. 1–64, 2016.

---

## Liste des figures

---



Figure 1 : Evolution de la demande énergétique (exprimée en tonnes équivalent pétrole) et la croissance de la population mondiale (exprimée par habitants) entre 1950 et 2030 [3].	1
Figure 2 : Demande en énergie primaire (exprimée en Mtep) entre 2000 et 2040 [5].	2
Figure 3 : Répartition de la consommation mondiale d'énergie primaire par zone géographique [4].	2
Figure 4 : Évolution des émissions de CO <sub>2</sub> (en million de tonnes, Mt) dues à la combustion de différents types d'énergie entre 1973 et 2015 [6].	3
Figure 5 : Valorisation bois-énergie [10].	4
Figure 6 : Cycle du carbone [10].	5
Figure 7 : Répartition de la consommation d'énergie primaire en France en 2017 [4].	6
Figure 8 : Combustion de la biomasse [11].	7
Figure 9 : Principaux polluants atmosphériques et particulaires et leurs sources en France [19].	8
Figure 10 : Label flamme verte [22].	9
Figure 11 : Structure du bois [37].	14
Figure 12 : Structure de la cellulose (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> et celle de cellobiose C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (encadré)(adapté de[45]).	15
Figure 13 : Structure de l'hémicellulose (polymère de xylane : (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ) [24].	16
Figure 14 : Monomères de l'holocellulose [24].	16
Figure 15 : Exemple de la structure chimique de la lignine [54].	16
Figure 16 : Unités structurelles de lignine [55].	17
Figure 17 : Schéma de décomposition du bois en une seule étape [64].	18
Figure 18 : Schéma de décomposition du bois par des réactions compétitives [65].	18
Figure 19 : Mécanisme à plusieurs étapes de pyrolyse [71].	19
Figure 20 : Dégradation des composants de bois (cellulose, hémicellulose et lignine) par trois réactions parallèles [65].	19
Figure 21 : Courbe de perte de masse de sapin (écorce et tronc) sous air [75].	20
Figure 22 : Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh [64].	20
Figure 23 : Espèces de référence représentant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [83].	21
Figure 24 : Espèces choisies pour représenter la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (adapté de [86]).	23
Figure 25 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Broido et Weinstein [91].	24
Figure 26 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Shafizadeh <i>et al.</i> [93].	24
Figure 27 : Modèles cinétiques de pyrolyse de la cellulose décrits par Richter et Rein [92].	25
Figure 28 : Schémas de décomposition de la cellulose listés par Wang <i>et al.</i> [40].	26
Figure 29 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Lin <i>et al.</i> [45].	26
Figure 30 : Schéma de décomposition de la cellulose proposé par Mätzing <i>et al.</i> [100].	27
Figure 31 : Mécanisme de pyrolyse de la cellulose proposé par Zhou <i>et al.</i> [101].	28
Figure 32 : Voies de dépolymérisation de la cellulose (adapté de [86]).	29
Figure 33 : Schéma de décomposition d'hémicellulose proposé en une seule étape [125].	30
Figure 34 : Schéma de décomposition de l'xylane proposé par Di Blasi [126].	30
Figure 35 : Schéma de décomposition du glucomannane proposé par Branca <i>et al.</i> [127].	30
Figure 36 : Voies de dépolymérisation de l'hémicellulose (adapté de [86]).	32
Figure 37 : Structure de l'hémicellulose extraite de tiges de maïs [90].	32

Figure 38 : Mécanisme de pyrolyse d'hémicellulose proposé par Zhou <i>et al.</i> [90].	33
Figure 39 : Diverses liaisons chimiques dans la structure de la lignine [40].	34
Figure 40 : Décomposition de la lignine par une seule réaction.	34
Figure 41 : Mécanisme de décomposition de la lignine développé par Antal <i>et al.</i> [26].	34
Figure 42 : Schéma de décomposition de la lignine proposé par Xu <i>et al.</i> [130].	35
Figure 43 : Pseudo-composés utilisés pour représenter la structure chimique de la lignine dans le modèle cinétique de pyrolyse développé par Dussan <i>et al.</i> [132].	35
Figure 44 : Description schématique du processus de combustion d'un copeau de bois [133].	37
Figure 45 : Pyrolyse primaire et secondaire de la cellulose [140].	38
Figure 46 : Composés oxygénés majeurs de la phase liquide obtenue par pyrolyse des holocelluloses [105].	38
Figure 47 : Schéma de la décomposition de LVG proposé par Kawamoto <i>et al.</i> [149].	39
Figure 48 : Différentes voies pyrolytiques de dégradation du lévoglucosan proposées par Hosoya <i>et al.</i> [150].	40
Figure 49 : Différentes voies pyrolytiques de dégradation du LVG proposées par Zhang <i>et al.</i> [147].	40
Figure 50 : Réactions de pyrolyse du LVG proposées par Zhang <i>et al.</i> [147].	40
Figure 51 : Différentes voies pyrolytiques de dégradation du LVG proposées par Huang <i>et al.</i> [148].	41
Figure 52 : Schéma de pyrolyse primaire et secondaire de la cellulose proposé par Bai <i>et al.</i> [151].	41
Figure 53 : Schéma de décomposition de LVG proposé par Shen <i>et al.</i> [105].	42
Figure 54 : Profil de la fraction massique du HAA en fonction du temps de séjour au cours de sa pyrolyse dans un réacteur tubulaire pour différentes températures : (a) 625°C, (b) 650 °C, (c) 675°C et (d) 700 °C [141].	42
Figure 55 : Profil de la fraction massique du 5-HMFU en fonction du temps de séjour au cours de sa pyrolyse dans un réacteur tubulaire pour différentes températures : (a) 625°C, (b) 650 °C, (c) 675°C et (d) 700 °C [141].	43
Figure 56 : Pyrolyse du furfural dans un réacteur tubulaire [152].	43
Figure 57 : Premières étapes de décomposition thermique de furfural proposé par Vasiliou <i>et al.</i> [153].	44
Figure 58 : Principaux produits de pyrolyse du furfural [154].	44
Figure 59 : Structure du $\alpha$ -pyrone.	45
Figure 60 : Composés oxygénés majeurs de la phase liquide obtenue par pyrolyse de lignine [105].	45
Figure 61 : Voies chimiques possibles pour former, à partir des composés de type gâicol, des composés de type : (a) phénol, (b) crésol, (c) catéchol [155].	46
Figure 62 : Mécanisme de dégradation thermique du gâicol développé par Scheer <i>et al.</i> [157].	47
Figure 63 : Mécanisme de dégradation thermique du syringol développé par Asmadi <i>et al.</i> [159].	48

Figure 64 : Mécanisme de dégradation thermique de l'alcool coniférylique développé par Kotake <i>et al.</i> [160] : (a) Voies de formation de coniferyl aldéhyde et de l'isomère cis de l'alcool coniférylique ; (b) Voies de formation de l'alcool dihydroconiférylique ; (c) Voies de formation de l'isoeugénol. ....	49
Figure 65 : Mécanisme de dégradation thermique du catéchol développé par Yang <i>et al.</i> [162]. ....	50
Figure 66 : Réaction globale de combustion de la biomasse [164]. ....	51
Figure 67 : Mécanisme cinétique de combustion de la biomasse en deux étapes [166]. ....	51
Figure 68 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Pérez <i>et al.</i> [167]. ....	52
Figure 69 : Mécanisme de pyrolyse du bois et de combustion du char [168]. ....	52
Figure 70 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Wang <i>et al.</i> [169]. ....	52
Figure 71 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Navarrete Cereijo <i>et al.</i> [163]. ....	53
Figure 72 : Mécanisme cinétique de combustion proposé par Mätzing <i>et al.</i> [100]. ....	54
Figure 73 : Phénomènes chimiques et physiques intervenant dans la combustion de la biomasse [26]. ....	55
Figure 74 : Diagramme des nombres de pyrolyse en fonction du nombre de Biot [172]. ....	56
Figure 75 : Mécanisme de pyrolyse proposé par Sand <i>et al.</i> [68]. ....	58
Figure 76 : Comparaison entre les températures mesurées et simulées en différentes positions radiales entre l'intérieur et la surface de la bûche [68]. ....	59
Figure 77 : Mécanismes cinétiques de pyrolyse et de combustion utilisés par Porterio <i>et al.</i> [176]. ....	59
Figure 78 : Répartition de la température [K] à l'intérieur de la chaudière [176]. ....	60
Figure 79 : Répartition de la fraction molaire de CO dans la chaudière [176]. ....	60
Figure 80 : Schéma de poêle domestique utilisé par Kausley et Pandit [170]. ....	60
Figure 81 : (a) Profils de température à différents endroits à l'intérieur du poêle ; (b) Perte de masse du combustible [170]. ....	61
Figure 82 : Différentes couches formant le lit de bois [177]. ....	62
Figure 83 : Répartition de la température à l'intérieur de poêle [177]. ....	62
Figure 84 : Variation de la température de la flamme en fonction du temps de séjour lors de la combustion d'une particule sphérique de 9,5 mm de diamètre. [178]. ....	63
Figure 85 : Températures de gaz et de goudron et concentration de CO simulés par le modèle développé par Yang <i>et al.</i> [61] lors de la combustion d'une particule de biomasse. ....	64
Figure 86 : Réseau de réacteurs équivalents développé par Niksa <i>et al.</i> [183] pour modéliser la co-combustion de biomasse dans un four. ....	65
Figure 87 : Variation de la fraction massique des composés gazeux en fonction du temps de séjour [183]. ....	66
Figure 88 : Réseau de réacteurs équivalents développé par Stark <i>et al.</i> [184] pour modéliser la gazéification de biomasse dans un réacteur à lit fluidisé. ....	66
Figure 89 : Prédiction des fractions volumiques des composés gazeux majeurs [184]. ....	67
Figure 90 : Réseau de réacteurs équivalents développé par Andersson <i>et al.</i> [185] pour modéliser un gazéificateur de biomasse à flux entraîné. ....	67
Figure 91 : Rendements en différents composés gazeux selon le taux de recyclage [185]. ....	68

Figure 92: Espèces de référence utilisées pour la caractérisation de la biomasse par Debiagi <i>et al.</i> [82].	72
Figure 93 : Caractérisation de la biomasse : diagramme teneur en hydrogène (H%) versus teneur en carbone (C%) [83].	77
Figure 94 : Compositions chimiques des essences de bois utilisées.	82
Figure 95 : Courbes d'ATG et de DTG obtenues pour les bois de hêtre, de sapin et de chêne sous air à 5 °C / min. Comparaison entre les données expérimentales fournies par le LGRE (symboles) et les simulations (lignes continues).	83
Figure 96 : Courbes d'ATG sous argon de deux lignines. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [192] et les simulations (lignes continues).	86
Figure 97 : Courbes d'ATG de cellulose sous azote. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [194] et les simulations (lignes continues).	87
Figure 98 : Courbes d'ATG d'hémicellulose sous azote. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [194] et les simulations (lignes continues).	88
Figure 99 : Courbes d'ATG de bois de pin sous azote. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [194] et les simulations (ligne continue).	88
Figure 100 : Courbes d'ATG de bois de pin, de tremble, de bouleau et de chêne sous air. Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [165] et les simulations (lignes).	89
Figure 101 : Courbes de DTG de cellulose et de xylane sous azote à 10°C.min <sup>-1</sup> . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [197] et les simulations (lignes).	90
Figure 102 : Courbes d'ATG du bois de chêne à 5°C.min <sup>-1</sup> . Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles pleins: résultats sous air de PREPABOIS; symboles vides: résultats sous azote de Le Brech <i>et al.</i> [201]) et les simulations (ligne continue: sous air, ligne pointillée: sous azote.	91
Figure 103 : Courbes d'ATG de cellulose sous différentes atmosphères inerte et oxydantes à 20°C.min <sup>-1</sup> . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [196] et les simulations (lignes).	91
Figure 104 : Courbes d'ATG de l'hémicellulose sous différentes atmosphères inerte et oxydantes à 20°C.min <sup>-1</sup> . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [123] et les simulations (lignes).	92
Figure 105 : Courbes d'ATG de la lignine sous différentes atmosphères inerte et oxydantes à 20°C.min <sup>-1</sup> . Comparaison entre les données expérimentales (symboles : [195]) et les simulations (lignes).	93
Figure 106 : Pyrolyse lente du bois de sapin de Douglas et de chêne : (a) perte en masse (symboles : [198] ; lignes : simulations) (b) rendements en goudrons (%liq), en solides (%sd) et en gaz (%gaz).	94
Figure 107 : Pyrolyse lente du bois de sapin de Douglas et de chêne : Évolution des fractions massiques de CO et de CO <sub>2</sub> en fonction de la température.	95
Figure 108 : Pyrolyse lente du miscanthus : (a) perte en masse ; (b) rendements en goudrons, en solides et en gaz (symboles : [198] ; lignes : simulations).	95
Figure 109 : Pyrolyse lente du miscanthus : rendements en (a) CO <sub>2</sub> ; (b) CO ; (c)CH <sub>4</sub> ; (d) phénol (symboles : [198] ; lignes : simulations).	96

Figure 110 : Pyrolyse du bois de peuplier : Évolution des fractions molaires des composés gazeux majeurs (CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> et H <sub>2</sub> ), en fonction de la température, pour deux vitesses de chauffe 10 et 50 °C.min <sup>-1</sup> (les données expérimentales appartiennent à [200]).	97
Figure 111 : Pyrolyse de HAA : Comparaisons entre les simulations (modèle BioPOx : lignes continues, modèle de Debiagi <i>et al.</i> [82] : lignes discontinues) et les données expérimentales[141] (symboles).	105
Figure 112 : Oxydation du furane à trois richesses différentes (0,5 ; 1 et 2) : Consommation du furane et formation d'acétylène et d'acroléine (pour $\phi=1$ ). Les points expérimentaux correspondent à ceux de [205]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran <i>et al.</i> [205] : discontinues).	109
Figure 113 : Oxydation du MF à trois richesses différentes (0,5 ; 1 et 2) : Consommation du MF et formation de furfural. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [205]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran <i>et al.</i> [205] : discontinues).	109
Figure 114 : Oxydation du DMF à trois richesses différentes (0,5 ; 1 et 2) : Consommation du DMF et formation d'éthane, de formaldéhyde et de phénol (pour $\phi=1$ ). Les points expérimentaux correspondent à ceux de [205]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran <i>et al.</i> [205] : discontinues).	110
Figure 115 : Pyrolyse du furane. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [216]. Les simulations sont en lignes (en utilisant le modèle BioPOx : continues ; en utilisant le mécanisme de Tran <i>et al.</i> [205] : discontinues).	111
Figure 116 : Pyrolyse du furfural. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [152] et les simulations en utilisant le modèle BioPOx (lignes continues) ; en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]) (lignes discontinues) et en utilisant le modèle de Zhang <i>et al.</i> [152](lignes mixtes).	111
Figure 117 : Pyrolyse et oxydation du 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires des réactifs. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.	112
Figure 118 : Pyrolyse et oxydation du 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires des produits gazeux. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.	113
Figure 119 : Pyrolyse et oxydation de 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires de furane et ses dérivés et le furfural. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.	113
Figure 120 : Pyrolyse et oxydation du 5-méthylfurfural : Evolution des fractions molaires des produits aromatiques. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [206]). Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska [206]): lignes discontinues.	114
Figure 121 : Pyrolyse du LVG : Comparaisons entre les simulations (lignes) et les données expérimentales [146] (symboles).	115

Figure 122 : Pyrolyse du LVG : Comparaisons entre les simulations (modèle BioPOx: lignes continues, modèle de Debiagi <i>et al.</i> [82]: lignes discontinues) et les données expérimentales [141] (symboles).....	116
Figure 123 : Pyrolyse du 5-HMFU: Comparaisons entre les simulations (modèle BioPOx : lignes continues, modèle de Debiagi <i>et al.</i> [82] : lignes discontinues) et les données expérimentales [141] (symboles). .....	117
Figure 124 : Pyrolyse et oxydation de l'anisole. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [207]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska <i>et al.</i> [207] : lignes discontinues.....	118
Figure 125 : Pyrolyse et oxydation de l'anisole : Evolution des fractions molaires des produits gazeux. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [207]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska <i>et al.</i> [207] : lignes discontinues.....	118
Figure 126 : Pyrolyse et oxydation de l'anisole : Evolution des fractions molaires des produits volatils. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [207]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska <i>et al.</i> [207] : lignes discontinues.....	119
Figure 127 : Pyrolyse de l'anisole. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues et les simulations en utilisant le modèle de Zhang <i>et al.</i> [152] : lignes discontinues. ....	120
Figure 128 : Pyrolyse et oxydation du gaïacol : Evolution des fractions molaires des réactifs. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [208]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska <i>et al.</i> [208] : lignes discontinues. ....	121
Figure 129 : Pyrolyse et oxydation du gaïacol : Evolution des fractions molaires des produits gazeux. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [208]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska <i>et al.</i> [208] : lignes discontinues.....	121
Figure 130 : Pyrolyse et oxydation du gaïacol : Evolution des fractions molaires des produits phénoliques. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [208]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; Les simulations en utilisant le mécanisme de Nowakowska <i>et al.</i> [208] : lignes discontinues.....	122
Figure 131 : Pyrolyse du gaïacol. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Zhang <i>et al.</i> [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes. ....	123
Figure 132 : Pyrolyse du gaïacol. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Zhang <i>et al.</i> [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes. ....	123
Figure 133 : Pyrolyse et oxydation du phénol. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [217]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx sont en lignes continues. ....	124
Figure 134 : Oxydation de l'acétylène : Consommation de l'acétylène et formation de l'éthylène. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [218]. Les lignes représentent les simulations en utilisant le modèle BioPOx. ....	125
Figure 135 : Oxydation du benzène : Consommation du benzène et formation de CO et de CO <sub>2</sub> . Les points expérimentaux correspondent à [217]. ....	126

Figure 136 : Pyrolyse de l'éthylbenzène : Consommation de l'éthylbenzène et formation des composés aromatiques. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [219].	126
Figure 137 : Oxydation de l'éthylbenzène : Evolution des fractions molaires des réactifs. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [219].	127
Figure 138 : Oxydation de l'éthylbenzène : Evolution des fractions molaires des produits. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [219].	127
Figure 139 : Pyrolyse du toluène. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [152]. Les simulations en utilisant le modèle BioPOx : lignes continues ; les simulations en utilisant le modèle Zhang <i>et al.</i> [152]: lignes discontinues.	128
Figure 140 : Modélisation sous CHEMKIN-PRO du réacteur à lit fluidisé couplé à un réacteur tubulaire (formé de quatre tubes) utilisé par Hoekstra <i>et al.</i> [221].	129
Figure 141 : Evolution de la fraction massique de CO en fonction du temps de séjour en réacteur tubulaire. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Hoekstra <i>et al.</i> [221].	129
Figure 142 : Modélisation sous CHEMKIN-PRO <sup>®</sup> du réacteur tubulaire à deux étages utilisé par Thimthong <i>et al.</i> [138].	130
Figure 142 : Compositions élémentaire et chimique du bois de cèdre (en fractions massiques) utilisé par Thimthong <i>et al.</i> [138].	130
Figure 144 : Evolution des fractions massiques des principaux gaz en fonction du temps de séjour. Les points expérimentaux correspondent à ceux de Thimthong <i>et al.</i> [138].	131
Figure 145 : Evolution des fractions massiques des principaux produits en fonction du temps de séjour. Les points expérimentaux correspondent à ceux de [137].	132
Figure 146 : Plateforme de combustion du LGRE [190].	135
Figure 147 : Insert à bois de LORFLAM (insert XP68-IN)[190].	135
Figure 148 : Montage expérimental utilisé dans AéroCAB [224].	136
Figure 149 : Comparaison entre les DTS expérimentales et les DTS déterminées par l'approche systémique au sein de l'insert XP68 IN de LORFLAM ( à chaud, allure nominale) [223].	137
Figure 150 : Cartographie des DTS et les temps de séjour ( $\tau$ ) dans les lignes déterminés par l'approche systémique au sein de l'insert XP68 IN de LORFLAM [223].	138
Figure 151 : Principe de construction du réseau de réacteurs (ERN) utilisé dans cette étude : Découpage de l'appareil de chauffage en réacteurs idéaux.	139
Figure 152 : Combustion d'une bûche de bois.	143
Figure 153 : Couplage de deux logiciels CHEMKIN-PRO <sup>®</sup> et MATLAB <sup>®</sup> .	148
Figure 154 : Détermination de la température de flamme par une méthode itérative.	149
Figure 155 : Discrétisation de la bûche.	150
Figure 156 : Évolution de la température moyenne de la couche supérieure de la bûche avec une durée d'exposition de la bûche à la flamme égale à 80 s pour une température de flamme de l'ordre de 2500 K.	152
Figure 157 : Évolution de la température à la sortie de chaque réacteur au cours de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.	155
Figure 158 : Evolution des fractions molaires de CO et de CO <sub>2</sub> obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et celle de hêtre.	156
Figure 159 : Fractions molaires de NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, HCN, HONO et HNO <sub>2</sub> obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre.	156

Figure 160 : Evolution des fractions molaires de quelques HAP (naphtalène et pyrène) et des composés clés pour la formation de ces espèces (acétylène, benzène, éthylbenzène, toluène) obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre. ....	157
Figure 161 : Fractions molaires des composés phénoliques obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre. ....	158
Figure 162 : Fractions molaires des aldéhydes et des cétones obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre. ....	159
Figure 163 : Fractions molaires des composés clés de la pyrolyse de la biomasse, à la sortie de PSR 1. ....	160
Figure 164 : Fractions molaires des composés clés de la pyrolyse de la biomasse obtenues lors de la combustion d'une bûche de charme et d'une bûche de hêtre. ....	160
Figure 165: Évolution de la température à la sortie de chaque réacteur au cours de la combustion des bûches de bois utilisées. ....	163
Figure 167 : Évolution des fractions molaires de CO et de CO <sub>2</sub> obtenues lors de la combustion de différentes bûches utilisées. ....	164
Figure 168 : Fractions molaires de NO et de NO <sub>2</sub> obtenues lors de la combustion de différentes essences de bois. ....	165
Figure 169 : Fractions molaires de quelques HAP (naphtalène et pyrène) et des composés clés pour la formation de ces espèces obtenues dans les fumées. ....	166
Figure 170 : Classification des méthodes d'analyse de sensibilité [246]. ....	167

---

## Liste des tableaux

---



Tableau 1 : Émissions de polluants pour différents types de combustibles dans les installations de combustion de puissance inférieure à 50 MW (Source : CITEPA 2003) [20].	8
Tableau 2 : Evolutions des critères Flamme verte entre 2000 et 2015 [21].	10
Tableau 3 : Composition élémentaire et formule chimique de quelques biomasses lignocellulosiques (adapté de [23]).	12
Tableau 4 : Analyse immédiate de quelques biomasses lignocellulosiques (adapté de [23]).	13
Tableau 5 : Composition chimique de quelques biomasses lignocellulosiques (adapté de [23]).	14
Tableau 6 : Schéma cinétique de la dégradation de la biomasse [79].	22
Tableau 7 : Composés modèles d'hémicellulose utilisés dans le mécanisme de Dussan <i>et al.</i> [48].	31
Tableau 8 : Réactions impliquées dans le mécanisme de pyrolyse des pseudo-composés de la lignine, développé par Dussan <i>et al.</i> [132].	36
Tableau 9 : Cinétique de la décomposition initiale du gaïacol ( $[A] = s^{-1}$ , $[T] = K$ , et $[Ea] = \text{cal/mol}$ ) [152].	47
Tableau 10 : Constantes de vitesse du mécanisme cinétique de combustion proposé par Mätzing <i>et al.</i> [100].	54
Tableau 11 : Schéma cinétique de la dégradation de la biomasse [82].	74
Tableau 12 : Liste des espèces impliquées dans le modèle de pyrolyse de Debiagi <i>et al.</i> [82].	75
Tableau 13 : Comparaison entre les différentes versions du modèle de dévolatilisation entre 2008 et 2016.	79
Tableau 14 : Réactions d'oxydation de char [173]. Les paramètres de la constante de vitesse $[k = AT^n \exp(-Ea/RT)]$ sont donnés en mol, s et cal.	80
Tableau 15 : Caractérisation des essences de bois utilisées : compositions élémentaires, humidité et taux de cendres [191].	82
Tableau 17 : Compositions élémentaire et chimique des lignines utilisés dans l'étude de Jakab <i>et al.</i> [192] ( <i>prises de</i> [193]).	84
Tableau 16 : Différents tests du modèle de dévolatilisation avec des résultats de la littérature et les conditions opératoires utilisées. P: simulé pour la première fois.	85
Tableau 18 : Compositions élémentaire, approximative et chimique du bois de pin utilisé dans l'étude de Williams et Besler [194].	86
Tableau 19 : Compositions élémentaires, approximatives et chimiques des bois utilisés dans l'étude de Shen <i>et al.</i> [165].	89

Tableau 20 : Compositions chimiques (wt) des bois utilisés dans l'étude de Le Brech <i>et al.</i> [198].	93
Tableau 21 : Structure du modèle de la combustion en phase gazeuse de BioPOx.	100
Tableau 22 : Espèces volatiles choisies comme <i>surrogates</i> des goudrons de biomasse.	101
Tableau 23 : Mécanisme primaire d'oxydation du HAA. Les constantes de vitesse ( $k = AT^n \exp(Ea / RT)$ ) sont données en mol, s et cal.	103
Tableau 24 : Différentes validations du modèle BioPOx sur des résultats de la littérature et les conditions opératoires utilisées. P: simulé pour la première fois.	106
Tableau 25 : Composition chimique du bois de pin (en fractions massiques).	128
Tableau 26 : Compositions élémentaire et chimique du bois.	136
Tableau 27 : Paramètres utilisés pour chaque réacteur du réseau.	142
Tableau 28 : Propriétés physico-chimiques du bois de charme.	151
Tableau 29 : Propriétés physico-chimiques du bois de hêtre.	151
Tableau 30 : Paramètres optimisés des éléments de l'ERN.	153
Tableau 31 : Fractions molaires de de CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> et NO dans la fumée.	154
Tableau 32 : Comparaison des températures des fumées et les temps de séjour globaux (sans considérer la pyrolyse primaire) obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux dans le cas de la combustion de charme.	155
Tableau 33 : Composition élémentaire et chimique du bois de chêne, de charme et de sapin.	161
Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques du bois de chêne.	162
Tableau 35 : Propriétés physico-chimiques du bois de sapin.	162
Tableau 36 : Diffusivité thermique du bois du hêtre, du chêne, du charme 2 et du sapin 2.	163
Tableau 37 : Effets des paramètres d'entrée sur la température de flamme obtenus par la méthode de Morris.	170
Tableau 38 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction de CO dans les fumées, obtenus par la méthode de Morris.	170
Tableau 39 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction de CO <sub>2</sub> dans les fumées, obtenus par la méthode de Morris.	171
Tableau 40 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction d'O <sub>2</sub> dans la fumée, obtenus par la méthode de Morris.	171
Tableau 41 : Effets des paramètres d'entrée sur la fraction de NO dans les fumées, obtenus par la méthode de Morris.	172

## **Modélisation chimique détaillée de la combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage domestique en vue de réduire leurs émissions polluantes**

Cette thèse vise à comprendre et à modéliser les mécanismes chimiques de combustion de la biomasse dans les appareils de chauffage domestiques afin de réduire les émissions polluantes. Dans ce but, un modèle global de combustion a été développé. Ce modèle considère à la fois une cinétique chimique détaillée et le transfert thermique.

La première partie de ce travail a consisté à développer un modèle cinétique permettant de représenter la dévolatilisation de la biomasse ainsi que les réactions secondaires de combustion en phase gazeuse des espèces émises au cours de la pyrolyse primaire. Selon le modèle cinétique de pyrolyse utilisé, la biomasse est caractérisée comme étant un mélange de trois constituants dits de référence : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Pour connaître les limitations du modèle étudié, il a été testé sur plusieurs cas de pyrolyse primaire. Un modèle de pyrolyse secondaire et de combustion a été ajouté au modèle représentant la pyrolyse primaire. Ce modèle secondaire est composé de mécanismes d'oxydation pour les produits formés par la pyrolyse, comme l'hydroxyacétaldéhyde, le furane et ses dérivés, l'anisole, le furfural, le gáiacol... Ce modèle secondaire, ainsi que le nouveau modèle global développé, BioPOx (Biomass Pyrolysis and Oxidation), ont été testés sur un grand nombre de points expérimentaux.

Dans une seconde partie, le modèle cinétique considérant à la fois la pyrolyse primaire et le craquage thermique des espèces gazeuses émises, est couplé à un modèle de transfert de chaleur simplifié afin de modéliser la combustion d'une bûche de bois dans un poêle représenté par un réseau de réacteurs chimiques idéaux. Le modèle global, couplant les parties cinétique et thermique, permet de reproduire des résultats expérimentaux sur des émissions gazeuses (CO, CO<sub>2</sub>, NO) obtenues dans un poêle à bois.

Mots clés : Biomasse, Combustion, Emissions polluantes, Modélisation, Cinétique, Réseau de réacteurs (ERN).

\*\*\*\*\*

## **Detailed chemical modeling of biomass combustion in domestic heating appliances in order to reduce their polluting emissions**

This thesis aims to understand and model the chemical mechanisms of biomass combustion in domestic heating appliances to reduce polluting emissions. For this purpose, a global model of combustion has been developed. This model considers both detailed chemical kinetics and heat transfer.

The first part of this work consisted of developing a kinetic model to represent the devolatilization of biomass as well as the secondary gas phase combustion reactions of the species emitted during primary pyrolysis. According to the used kinetic model of pyrolysis, the biomass is characterized as a mixture of three so-called reference constituents: cellulose, hemicellulose and lignin. To know the limitations of the studied model, it has been tested on several cases of primary pyrolysis. A model of secondary pyrolysis and combustion was added to the model representing primary pyrolysis. This secondary model is composed of oxidation mechanisms for products formed by pyrolysis, such as hydroxyacetaldehyde, furan and its derivatives, furfural, anisole, guaiacol ... This secondary model, as well as the new global model developed BioPOx (Biomass Pyrolysis and Oxidation) have been tested on a large number of experimental results.

In a second part, the kinetic model considering both the primary pyrolysis and the thermal cracking of the emitted gaseous species, is coupled to a simplified model of heat transfer to model the combustion of a log of wood in a stove represented by a network of ideal chemical reactors. The global model, coupling the kinetic and thermal parts, reproduces experimental results on gaseous emissions (CO, CO<sub>2</sub>, NO) obtained in a wood stove.

Keywords: Biomass, Combustion, Pollutant emission; Modelling, Kinetic; Equivalent Reactor Network (ERN).