Modélisation de la cinétique chimique à petite l'échelle

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

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

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

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

$$C_{s_{ad}} + O_2 \xrightarrow{R_1} (Carbone - O_2) \xrightarrow{R_2} CO_2 + C_{s_{ad}} (régénéré)$$
 (5.1.1)

Avec : $C_{s_{ad}}$: sites actifs dédiés à l'adsorption chimique et Carbone-O₂ complexe oxygéné formé suite à l'adsorption chimique.

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

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

5.1.1 Formulation du modèle

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

$$R_1 = k_1 exp(-b \times q'_{carbone-O_2}) \tag{5.1.2}$$

Avec R_1 : vitesse d'adsorption (mol.mg⁻¹.s⁻¹), k_1 et b : constantes d'Elovich, q'_{carbone-O₂} : fraction de complexes carbone-oxygène (mol.mg⁻¹ (d'échantillon initial torréfié)).

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

$$R_2 = -k_2 \times q'_{carbone-O_2} \tag{5.1.3}$$

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

5.1.2 Optimisation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Paramètres de l'algorithme							
Bornes			Taille de la population	Tolérance	Mutation	Recombinaison	
k'_1	b′	\mathbf{k}_2'	rame de la population	rolerance	Mutation	necomoniaison	
[-15, 0]	[-2, 0]	[-15, 0]	50	0.01	[0.5, 1]	0.7	

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

5.2 Résultats

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

5.2.1 Paramètres cinétiques

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



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

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

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

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

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

$$k_i = A \exp(-\frac{E}{RT_i}) \tag{5.2.1}$$

Ainsi, $\ln k_i$ est tracé en fonction de $1/T_i$ (figures 5.2 et 5.3). La linéarité des courbes résultantes conforte l'hypothèse retenue. De ce fait, les énergies d'activation correspondant aux mécanismes réactionnels d'auto-échauffement sont déterminées. L'énergie d'activation associée à l'adsorption chimique est estimée de 86.53 kJ/mol. Celle-ci est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation déterminée à l'échelle du LFT (99.8 kJ/mol). De même, cette énergie d'activation est du même ordre de grandeur que les valeurs proposées dans la littérature et mentionnées dans le chapitre 1, allant de 13 à 67 kJ/mol. La borne supérieure est attribuée au bois prétraité à 300°C et soumis à l'air à de basses températures (74, 109 et 139°C). L'énergie d'activation estimée ici est légèrement supérieure en raison de la différence des conditions opératoires et de la réactivité du substrat entre le cas présent et les travaux publiés. Quant à l'énergie d'activation du processus de décomposition, elle est estimée à 1.5×10^{-2} kJ/mol. Elle est donc trop faible pour dépendre de la température.



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



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

5.3 Conclusion

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

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

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

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

5.4.1 Modèle cinétique à deux réactions simultanées et deux réactions successives

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

$$C_{s1} + O_2 \xrightarrow{R_3} CO_2 \tag{5.4.1}$$

$$C_{s2} + O_2 \xrightarrow{R_1} (Carbon - O_2) \xrightarrow{R_2} CO_2 + C_{s2} (régénéré)$$
 (5.4.2)

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

Formulation du modèle

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

$$R_3 = -k_3 \times q'_{DBO} \tag{5.4.3}$$

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

Optimisation

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

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

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

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

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

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

Où q_{2num} est la fraction de masse retenue (mg.mg⁻¹).

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

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

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

d'oxydation directe.

Les fonctions objectifs $f_{obj_{q_2}}$ et $f_{obj_{\Pi_1}}$ (Eq. 5.4.4 et 5.4.5) sont exprimées en fonction des paramètres à optimiser à l'échelle logarithmique décimale $(10^{q_0}, 10^{k_1}, 10^b, 10^{k_2}, 10^{k_3}, 10^{\Delta H_1}, 10^{\Delta H_2}$ et $10^{\Delta H_3}$ et qu'on notera q'_0 , k'_1 , b', k'_2 , k'_3 , $\Delta H'_1$, $\Delta H'_2$ et $\Delta H'_3$, respectivement).

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

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

	$140^{\circ}\mathrm{C}$	$145^{\circ}\mathrm{C}$	$150^{\circ}\mathrm{C}$	$160^{\circ}\mathrm{C}$
$q'_0 \ (mg.mg^{-1})$	[-10, -5]	[-8, -5]	[-7, -5]	[-7, 0]
$k'_1 \ (mg.mg^{-1}.s^{-1})$	[-15, -5]	[-11, -10.53]	[-10.39, -10]	[-15, 0]
$b' (mg.mg^{-1})$	[6, 10]	[0, 10]	[0, 10]	[5, 7]
$k'_2 (s^{-1})$	[-10, -5]	[-7, -4]	[-7, -4]	[-7, -4]
$k'_3 (s^{-1})$	[-10, -4.9]	[-10, 0]	[-5,-3]	[-6, -3]
$\Delta H_1' \ (kJ/mol)$	[8.5, 8.9]	[8.5, 8.9]	[8.5, 8.9]	[8.5, 8.9]
$\Delta H_2' \; (kJ/mol)$	[3, 6]	[3, 6]	[3, 6]	[3, 6]
$\Delta H'_3 \; (kJ/mol)$	[8.477, 8.57]	[8.477, 8.57]	[8.477, 8.57]	[8.477, 8.57]

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

Résultats

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

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

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

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

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



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



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

Paramètres cinétiques

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

	$140^{\circ}\mathrm{C}$	$145^{\circ}\mathrm{C}$	$150^{\circ}\mathrm{C}$	$160^{\circ}\mathrm{C}$
$k_1 \ (mg.mg^{-1}.s^{-1})$	7.647e-12	2.951e-11	4.074e-11	8.248e-11
$b~(mg.mg^{-1})$	1.328e + 07	1.078e + 07	7.925e + 06	1.442e + 06
$k_2 \ (s^{-1})$	1.640e-06	1.241e-05	2.027 e-05	2.654 e- 05
$k_3 (s^{-1})$	3.248e-07	1.970e-07	1.010e-04	3.082e-05
$\Delta H_1 \ (kJ/mol)$	794.328	794.328	316.228	363.988
$\Delta H_2 \ (kJ/mol)$	3.887e-2	1.245e-2	6.733e-02	2.335e-02
$\Delta H_3 \ (kJ/mol)$	371.535	367.906	299.916	299.916

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

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

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

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



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



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



FIGURE 5.8 – Tracé de l'Arrhénius (l
nken fonction de 1/T) du processus d'oxydation directe



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

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

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

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

paramètres à optimiser							
q'_0	A'_1	Ea'_1	b′	A'_2	Ea_2'	A'_3	Ea'_3
[-10, 0]	[5, 9.7]	[0, 5.3]	[5, 8]	[15, 18]	[0, 5.3]	[10, 46]	[0, 5.6]

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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



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

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

5.4.2 Modèle cinétique à trois réactions parallèles

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

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

$$C_{S2} + O_2 \xrightarrow{R_1} u_2 X_{P1} + w_2 CO_2 + m \ composés \ non \ réactifs$$

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

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

$$X_{P1} \xrightarrow{R_2} CO_2 + C_{S2} (régénéré)$$

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

$$C_{S1} + O_2 \xrightarrow{R_3} u_1 CO_2$$

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

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

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

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

$$R_2 = u_2 k_1 C_{S2} - k_2 X_{P1} \tag{5.4.13}$$

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

$$R_3 = k_3 \tag{5.4.14}$$

Optimisation

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

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

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

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

$$q_{4num}(t) = \int_{t_0}^t (k_2 C_{S2}(1 - w_2) M_{O_2} - k_2 C_{S2} w_2 (M_{CO_2} - M_{O_2}) - R_3 (M_{CO_2} - M_{O_2})) dt$$
(5.4.17)

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

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

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

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

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

Résultats

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

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



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

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

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

Par ailleurs, pour le mécanisme de décomposition thermique, la faible linéarité de la courbe (fig 5.15) suggère que la loi d'Arrhénius ne convient pas à la description de cette réaction (Ea₂ = 99.66 kJ/mol).



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

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

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



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



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



FIGURE 5.16 – Tracé de l'Arrhénius (l
nken fonction de 1/T) du processus d'oxydation directe

5.4.3 Conclusion

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

Néanmoins, ces modèles montrent quelques limites dans l'estimation du flux de chaleur et de la quantité de substrat consommée. En effet, les flux de chaleurs calculés peuvent montrer un écart avec les données mesurées. De plus, cette estimation nécessite une chaleur d'adsorption chimique deux fois supérieure aux valeurs proposées dans la littérature. Ces résultats peuvent être expliqués par la limite de détection de l'appareil à cette échelle.

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