

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

4.1 Matériels et méthodes

4.1.1 Matériels

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

Préparation du substrat

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

4.1.2 Analyse ATG/ATD

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

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

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Analyse ATG/ATD

Suivi de la masse au cours des phases de traitement

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

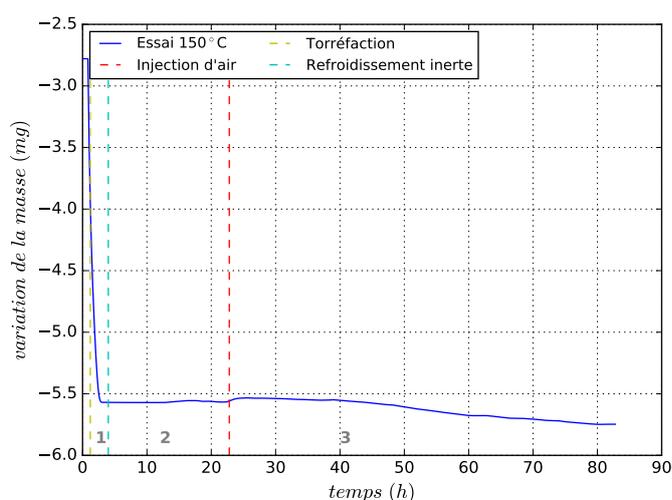


FIGURE 4.1 – Variation de la masse relevée sur la thermobalance à l'essai de référence (150°C) au cours des phases de torréfaction (1), de refroidissement inerte (2) et d'injection d'air (3) de l'échantillon

Variation de la masse durant l'auto-échauffement

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

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

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

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

Analyse du flux de chaleur durant l'auto-échauffement

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

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

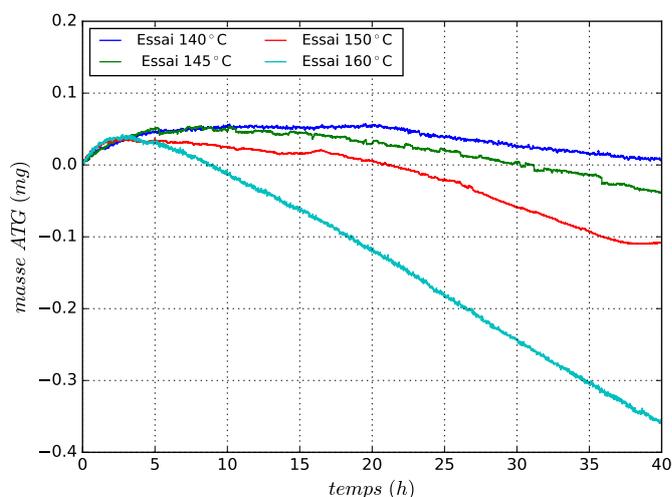


FIGURE 4.2 – Variation de la masse relevée sur la thermobalance pendant l'oxydation à basses températures (140-160°C) de l'échantillon torréfié

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

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

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

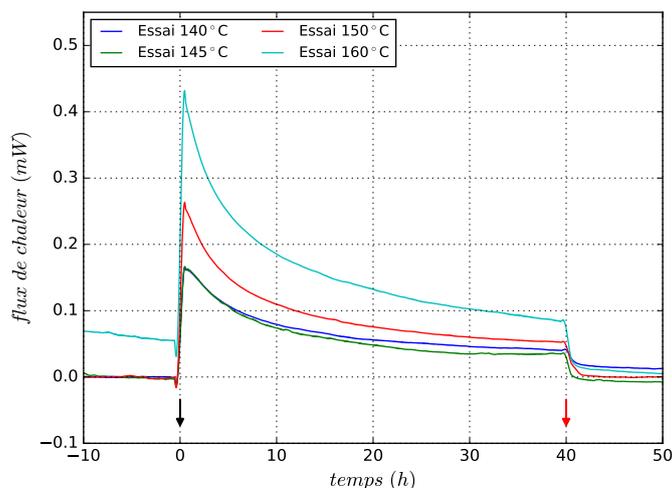


FIGURE 4.3 – Flux de chaleur mesuré par ATG/ATD pendant l'oxydation à basses températures (140-160°C) de l'échantillon torréfié

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

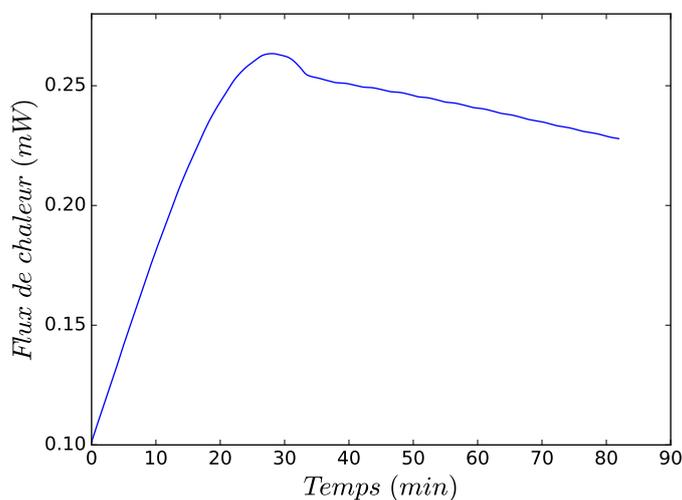


FIGURE 4.4 – Flux de chaleur mesuré par ATG/ATD pendant l'oxydation de l'échantillon torréfié à 150°C sur les 80 premières minutes (mW)

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

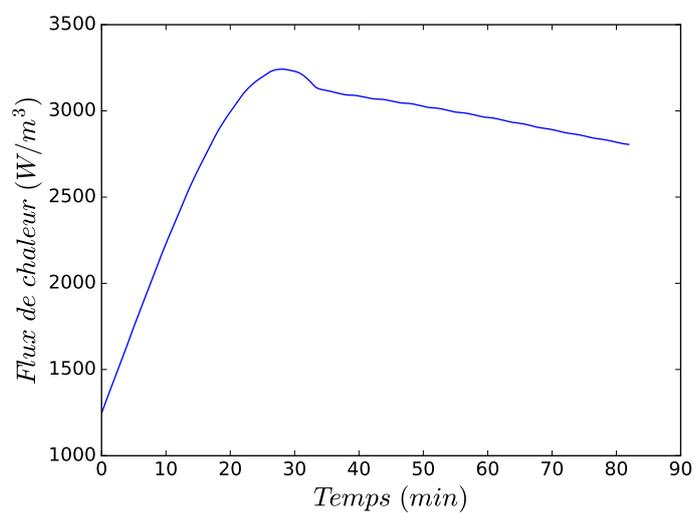


FIGURE 4.5 – Flux de chaleur mesuré par ATG/ATD pendant l'oxydation de l'échantillon torréfié à 150°C sur les 80 premières minutes (W/m^3)

TROISIÈME PARTIE

Modélisation de l'auto-échauffement

Modélisation de la cinétique chimique à petite l'échelle

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

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

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

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



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

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

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

pour chaque expérimentation.

5.1.1 Formulation du modèle

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

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

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

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

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

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

5.1.2 Optimisation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2 Résultats

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

5.2.1 Paramètres cinétiques

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

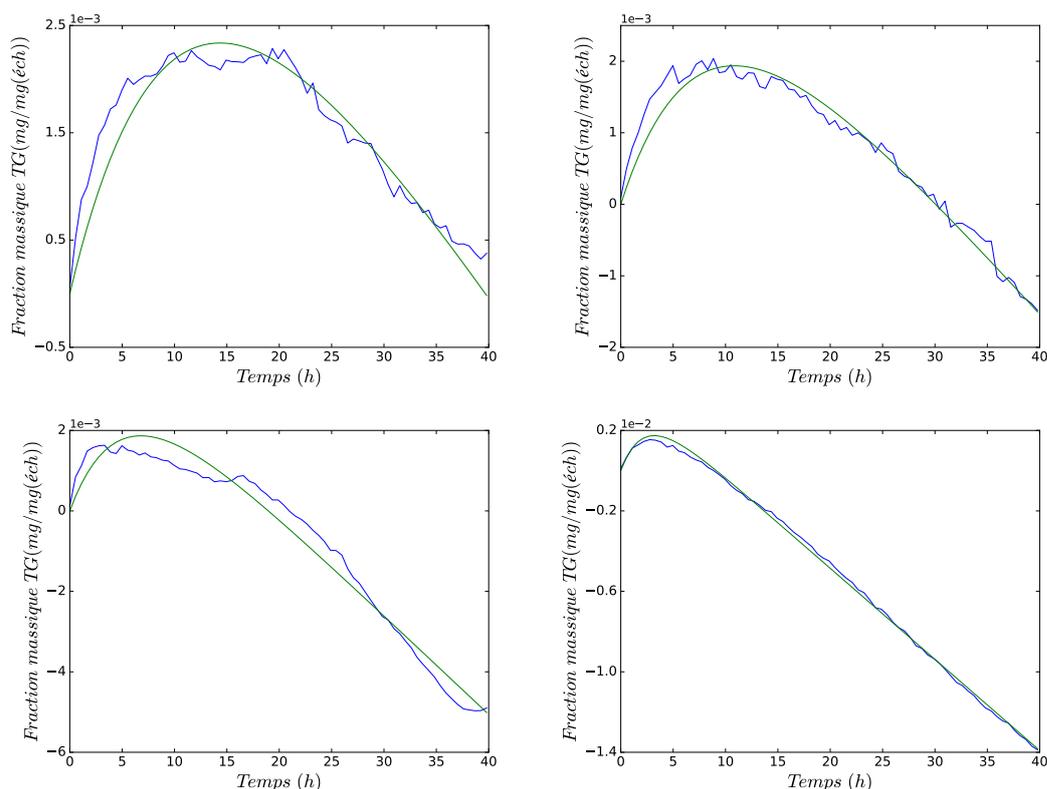


FIGURE 5.1 – Fraction de masse mesurée et calculée de l'échantillon torréfié durant l'oxydation à 140°C, 145°C, 150°C et 160°C. Courbe bleue : résultats expérimentaux, courbe verte : résultats numériques

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

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

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

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

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

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

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

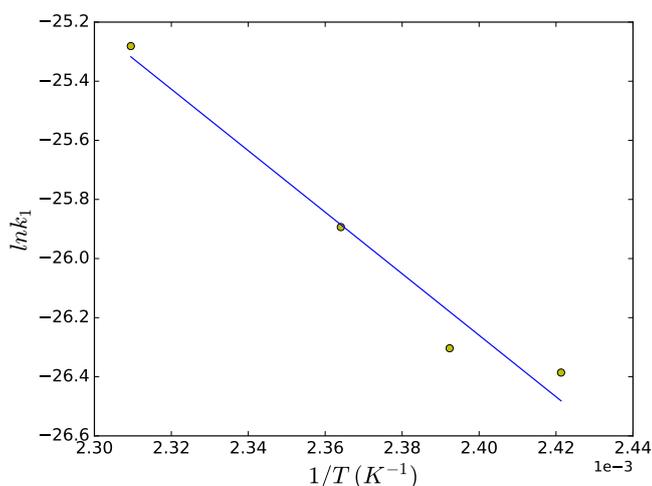


FIGURE 5.2 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus d'adsorption

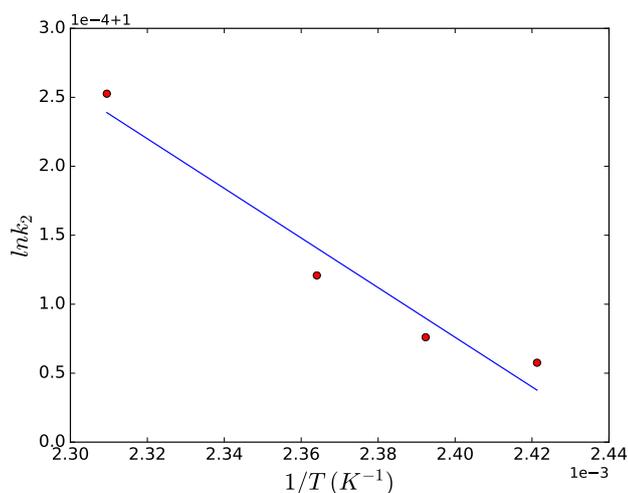


FIGURE 5.3 – Tracé de l'Arrhénius ($\ln k$ en fonction de $1/T$) du processus de décomposition thermique des complexes C-O

5.3 Conclusion

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

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

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

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

5.4.1 Modèle cinétique à deux réactions simultanées et deux réactions successives

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



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

Formulation du modèle

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

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

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

Optimisation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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