



HAL
open science

Développement d'outils pour l'optimisation des procédés de valorisation thermique de la biomasse : de la conception d'expériences optimales en analyse thermique à la modélisation des fours tournants

Jean-Louis Dirion

► To cite this version:

Jean-Louis Dirion. Développement d'outils pour l'optimisation des procédés de valorisation thermique de la biomasse : de la conception d'expériences optimales en analyse thermique à la modélisation des fours tournants. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2012. tel-04321904

HAL Id: tel-04321904

<https://hal.science/tel-04321904>

Submitted on 7 Dec 2023

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.



Habilitation à Diriger des Recherches

Délivrée par l'Institut National Polytechnique de Toulouse
Discipline : Génie des Procédés

Présentée par Jean-Louis Dirion

Développement d'outils pour l'optimisation des procédés de valorisation thermique de la biomasse : de la conception d'expériences optimales en analyse thermique à la modélisation des fours tournants

Soutenance prévue le 13 Décembre 2012 devant le jury composé de :

Michel CABASSUD	Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Membre
Francis COURTOIS	Professeur à AgroParisTech	Rapporteur
Pascal FLOQUET	Professeur à l'INP Toulouse	Rapporteur
Frédéric MARIAS	Professeur à ENSGTI, Pau	Rapporteur
Ange NZIHOU	Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi	Membre
Fabrice PATISSON	Professeur à Ecole des Mines de Nancy	Membre

Ecole Doctorale : MEGEP
Unité de Recherche : Centre RAPSODEE, Albi
Etablissement : Ecole des Mines d'Albi

Remerciements

Je tiens à remercier messieurs les Professeurs Francis Courtois d'AgroParisTech, Pascal Floquet de l'ENSIACET et Frédéric Marias de l'ENSGTI Pau, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont également vers Monsieur Fabrice Patisson, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, pour sa participation au jury. Je suis également très heureux que Michel Cabassud et Ange Nzihou, respectivement Professeur à l'Université de Toulouse et à l'Ecole des Mines de Nancy, aient bien voulu participer au jury.

Je profite de cette page de remerciements pour saluer l'ensemble du personnel de RAPSODEE (doctorants, techniciens, administratifs et enseignants-chercheurs) et plus généralement de l'Ecole des Mines d'Albi (je pense entre autres à mes ex-collègues de la scolarité), avec qui j'ai eu l'occasion de travailler au cours de ces nombreuses années.

Enfin, je tiens à (re)citer le Professeur Michel Cabassud, que j'ai la chance de connaître depuis plus de vingt ans maintenant ; il a été présent au début de mon parcours de chercheur en encadrant ma thèse et, au fil des années, a toujours répondu présent quand je suis venu le voir, la dernière fois étant pour m'aider dans l'élaboration de ce mémoire.

Des pensées très affectueuses à Annie et Morgane.

*If the facts don't fit the theory, change the facts.
Albert Einstein*

*The education of a man is never completed until he dies.
Robert Edward Lee*

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	5
LISTE DES TABLEAUX	6
1. INTRODUCTION	8
1.1 RETROSPECTIVE	8
1.2 PLAN DU MANUSCRIT	12
2. MODELISATION ET OPTIMISATION DU FONCTIONNEMENT DES FOURS TOURNANTS 14	
2.1 INTRODUCTION	14
2.1.1 Principe global de fonctionnement des fours tournants	15
2.1.2 Les principaux phénomènes physico-chimiques dans les fours tournants	15
2.1.3 Présentation du pilote installé au centre rapsodee	16
2.2 ETAT DE L'ART	19
2.2.1 Le transport et le mélange dans les fours tournants.....	19
2.2.2 Les transferts thermiques dans les fours tournants	22
2.3 MODELISATION DES FOURS TOURNANTS	23
2.3.1 Modélisation du transport de la charge	24
2.3.2 Modélisation des transferts thermiques.....	29
2.3.3 Applications.....	35
A) Applications en simulation : pyrolyse de bois.....	35
B) Application en optimisation : optimisation de la température du four tournant pour la fabrication de charbons actifs.....	39
C) Calcination de sédiments en four tournant	44
2.3 PERSPECTIVES	48
3. CONCEPTION D'EXPERIENCES ET IDENTIFICATION PARAMETRIQUE A PARTIR D'ESSAIS EN ANALYSE THERMIQUE	50
3.1 DETERMINATION DE CINETIQUES PAR ANALYSE THERMIQUE	50
3.1.1 Positionnement de la problématique.....	52
3.1.2 Modèles à une réaction globale	53

3.1.3	Modèles à plusieurs réactions.....	57
3.1.4	Limitation à des modèles purement cinétiques.....	58
3.2	LA CONCEPTION/PLANIFICATION OPTIMALE D'EXPERIENCES.....	59
3.2.1	Quelques rappels sur l'identification paramétrique.....	59
3.2.2	La planification expérimentale basée sur des modèles	70
3.3	PLANIFICATION OPTIMALE D'ESSAIS EN ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	76
3.3.1	Dégradation de la cellulose : résultats simulés.....	78
3.3.1	Dégradation de la cellulose : résultats expérimentaux	80
3.3.1	Dégradation du carton : résultats expérimentaux.....	81
3.4	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	83
4.	CONCLUSION GENERALE	85
5.	PARCOURS/C.V.	87
5.1	RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES ET PEDAGOGIQUES.....	88
5.1.1	Responsabilités Pédagogiques à l'Ecole des Mines d'Albi.....	88
5.1.2	Implications et responsabilités diverses.....	89
5.2	ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT	89
5.3	LISTE DES TRAVAUX PUBLIES.....	91
5.4	ENCADREMENTS, ORGANISATIONS DE CONGRES, IMPLICATIONS	96
BIBLIOGRAPHIE		99
ANNEXE : NOTATIONS.....		105

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Principaux phénomènes mis en jeu dans les fours tournants (N. Descoins 2003).	16
Figure 2 : Vue générale du four pilote (configuration co-courant).	18
Figure 3 : Schéma illustrant les différents flux thermiques dans une section de four.	22
Figure 4 : Vues de face et de côté d'un lit de particules.	25
Figure 5 : Phase de démarrage. Comparaison théorie-expérience pour un angle d'inclinaison d' 1° et pour différentes vitesses de rotation – produit utilisé : riz concassé.	28
Figure 6 : Phase d'arrêt. Comparaison théorie-expérience pour deux conditions opératoires – produit utilisé : sable.	28
Figure 7 : Comparaison théorie-expérience suite à une échelon positif ou négatif de la vitesse de rotation – produit utilisé : riz concassé.	28
Figure 8 : Comparaison théorie-expérience suite à une échelon de la vitesse de rotation – produit utilisé : riz concassé – régime de glissement.	28
Figure 9 : Modélisation thermique dans une section du four pour une zone régulée.	29
Figure 10 : Modélisation thermique dans une section du four pour une zone non régulée.	29
Figure 11 : Validation expérimentale – Cas n°1 : chauffage et échelon de débit.	33
Figure 12 : Validation expérimentale – Cas n°2 : chauffage et échelon de vitesse.	33
Figure 13 : Simulation du chauffage du four – températures du gaz et de paroi.	34
Figure 14 : Simulation du chauffage du four – températures du solide et de paroi.	34
Figure 15 : Comparaison des flux de chaleur en régime stationnaire.	34
Figure 16 : Evolution de la température de la phase solide.	38
Figure 17 : Evolution du débit massique de Tar en phase gazeuse.	38
Figure 18 : Evolution de la masse volumique apparente de Bois.	38
Figure 19 : Evolutions du profil de chargement du four.	38
Figure 20 : Evolution de la surface spécifique en fonction du temps.	41
Figure 21 : Comparaison entre le modèle et les expériences pour l'évolution de la surface spécifique du Biap.	44
Figure 22 : Profils des températures de paroi et de charge à la solution optimale trouvée.	44
Figure 23 : Evolution de la surface spécifique pour des fonctionnements isothermes du four et pour le profil de température optimisé.	44
Figure 24 : Relevés de températures lors d'un essai de calcination de sédiments.	46
Figure 25 : Evolution du taux de carbone total en fonction de la température.	47
Figure 26 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température.	47
Figure 27 : Evolution du diamètre moyen en fonction de la température.	48
Figure 28 : Schéma de dégradation de la cellulose proposé par Bradbury (1979).	52
Figure 29 : Principe de l'identification paramétrique.	60
Figure 30 : Représentation graphique du principe itératif de la méthode du gradient.	63
Figure 31 : Représentation d'une région de confiance (cas de deux paramètres).	73
Figure 32 : Principe de discrétisation de la température du four.	77
Figure 33 : Principe de la détermination du profil de température optimale (Reverte, 2007).	78
Figure 34 : Evolution du critère J_D en fonction du nombre d'itérations.	80
Figure 35 : Evolution du profil de température optimal, de la masse totale et des masses des espèces solides en fonction du temps.	80
Figure 36 : Evolution du profil de température optimal, de la masse totale et des masses des espèces solides en fonction du temps.	82
Figure 37 : Schéma de la dégradation du carton	81

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Principales caractéristiques et conditions opératoires du four tournant pilote.</i>	19
<i>Tableau 2 : Les différents modes d'écoulement (Melmann, 2001).</i>	20
<i>Tableau 3 : Exemples de relations pour estimer le temps de séjour moyen dans un four tournant.</i>	21
<i>Tableau 4 : Comparaison des termes de l'équation dynamique de transport de la charge pour un solide inerte ou réactif.</i>	37
<i>Tableau 5 : Paramètres cinétiques identifiés pour le processus de pyrolyse de bois imprégné d'acide phosphorique.</i>	41
<i>Tableau 6 : Paramètres cinétiques pour le modèle d'évolution de surface spécifique.</i>	42
<i>Tableau 7 : Expression des modèles couramment employés pour les cinétiques en phase solide.</i>	54
<i>Tableau 8 : Effets de la planification optimale – cas de la cellulose (simulation).</i>	79
<i>Tableau 9 : Effets de la planification optimale – cas de la cellulose (expérience).</i>	81
<i>Tableau 10 : Effets de la planification optimale – cas du carton (expérience).</i>	83

1. INTRODUCTION

1.1 RETROSPECTIVE

Ces premières pages ont pour objet de donner un aperçu général de mes travaux de recherche au centre RAPSODEE de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux suite à mon recrutement comme maître-assistant en 1996. Plusieurs noms ont été affectés à cette entité de recherche depuis mon arrivée ; j'ai d'abord connu le « Centre Energétique-Environnement », renommé par la suite « Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés », puis finalement « Centre de Recherches d'Albi en Génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement » (RAPSODEE). Le laboratoire est articulé depuis peu en deux groupes de recherche ; je suis rattaché au groupe... « Energétique-Environnement ». Par la suite dans ce manuscrit, bien qu'historiquement inexacte, je n'utiliserai que la dernière dénomination du laboratoire pour éviter toute confusion.

Dans cette introduction, les travaux publiés auxquels je fais référence peuvent être trouvés dans la partie 5 du mémoire (section 5.3).

A mon arrivée au laboratoire RAPSODEE, les thématiques de recherche furent complètement nouvelles et une marge de manœuvre réelle me fut laissée pour trouver mon positionnement thématique. En effet, j'avais passé plus de quatre années au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse au sein de l'équipe de recherche *Génie des Procédés pour la Chimie Fine* lors de ma formation doctorale et postdoctorale. Les thématiques de cette équipe de recherche étaient alors l'optimisation et l'automatisation des procédés utilisés en chimie fine en général, et des réacteurs discontinus en particulier. Le sujet de recherche qui m'avait été confié pendant ma thèse, sous la direction du Professeur G. Casamatta, concernait l'étude de la faisabilité et de la mise en place de réseaux de neurones pour assurer la modélisation et la conduite thermique des réacteurs discontinus. Ce sujet a bénéficié à l'époque d'une collaboration scientifique avec le laboratoire d'Intelligence Artificielle du CEMAGREF d'Antony et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Le travail a été réalisé en simulation dans un premier temps, ensuite un contrôleur neuronal a été implanté sur un réacteur discontinu pilote. Ce travail a été présenté dans mon mémoire de thèse [M2], dans trois publications [P2-P4] et plusieurs communications [C1-C3, Cr1-Cr2, Ci1-Ci2]. Il a également donné lieu à un chapitre dans un ouvrage collectif [P1].

A) MODELISATION DE LA PYROLYSE DES DECHETS SOLIDES ET DE LA BIOMASSE

A partir de 1998 et suite à une nouvelle structuration du laboratoire, j'ai décidé de mener mon activité de recherche dans le programme de recherche « Pyrolyse ». Mon implication dans ce programme de recherche s'est orientée vers le développement de modèles génériques pour représenter les phénomènes physiques et chimiques à différents niveaux lors de la pyrolyse de

déchets solides. L'objectif général était de fournir des outils numériques, espérés polyvalents, pour le dimensionnement des réacteurs de pyrolyse. Dans ce cadre, un premier modèle a permis de décrire le comportement en pyrolyse d'une particule solide sphérique supposée uniforme en température et en composition. La particule a été assimilée à un milieu poreux et les principaux phénomènes de transferts couplés de chaleur et de masse ont été représentés dans le modèle. Afin d'élargir le domaine d'application des modèles de simulation, un second modèle permettant de représenter les éventuels gradients au sein de la particule solide a été développé. Il s'agissait alors de décrire les transferts thermiques et le transport des espèces gazeuses au sein même du matériau, couplés avec les réactions chimiques de dégradation thermique [P5, C4-C5]. Un modèle à l'échelle du réacteur a ensuite été développé. La technologie représentée est celle du lit fixe avec un chauffage électrique pariétal et une circulation ascendante d'un gaz chaud. Le lit est considéré comme un milieu poreux, constitué de particules sphériques (éventuellement de tailles et de compositions différentes). Le principe de la résolution numérique consista à discrétiser le réacteur en volumes de contrôle. Dans chacun de ces derniers, un modèle de particule uniforme était résolu pour chaque type de particules solides considérées, et il était couplé aux équations liées à la phase gazeuse circulant entre les particules. Une phase de validation du modèle de réacteur fut entreprise à partir de résultats expérimentaux obtenus sur un réacteur pilote d'une capacité effective de 7 litres [C6-C7].

Il a été également envisagé d'étudier un procédé continu de pyrolyse ; le four tournant a été choisi. Dans un tel procédé, alors que la charge, i.e. le déchet solide à pyrolyser, avance dans le réacteur en suivant un mouvement complexe dû à la rotation du four, un gaz chaud circule le plus souvent à contre-courant. Une première étude de modélisation a été lancée dès 1998 dans le cadre d'un stage de D.E.A. Elle a été suivie par un travail plus conséquent à partir de 2001. L'objectif était de modéliser et simuler dynamiquement le fonctionnement d'un four tournant de pyrolyse. Le modèle complet était basé sur trois parties : les transferts thermiques (conductif, convectif et radiatif), la conservation de la matière (la charge solide est assimilée à un ensemble de pseudo-constituants) et le mouvement de la charge (fonction de la vitesse de rotation du four, de l'angle d'inclinaison du four, de la hauteur des diaphragmes d'entrée et de sortie, du débit d'alimentation, de la nature de la charge solide). L'ensemble des équations du modèle représente un système d'équations aux dérivées partielles. Un effort particulier a été fait pour représenter au mieux l'écoulement axial le long du four et ainsi prédire l'évolution au cours du temps des profils de chargement du four [P8, C8, C11, C15, C18]. Ensuite, ce modèle d'écoulement a été couplé à un modèle thermique [C9, C16]. Les transformations chimiques (réactions de pyrolyse) de la charge solide ont été également modélisées avec une prise en compte des variations des propriétés thermo-physiques du solide, ce qui a permis de refléter l'impact des transformations de la matière sur l'écoulement de la charge solide dans le four tournant. La première application étudiée a été la pyrolyse du bois. Le modèle complet développé a pu être utilisé dans une approche de détermination des meilleures conditions opératoires afin d'optimiser un critère technique ou économique dans le cadre d'un problème d'optimisation numérique. Le modèle a ainsi été utilisé pour simuler et optimiser la production de charbon actif par voie chimique en four tournant. Les conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées pour maximiser la surface spécifique des charbons actifs produits [P11, C21, C23]. Dans la seconde partie de ce manuscrit, je présenterai plus en détail les travaux réalisés et dirigés dans le cadre de la modélisation et l'optimisation des fours tournants, travaux commencés en 2001 et qui se poursuivent encore aujourd'hui.

B) OPERATIONS THERMIQUES EN FOUR TOURNANT

En parallèle des travaux de modélisation mentionnés au-dessus, une activité expérimentale autour des fours tournants s'est développée à partir de 2000 par l'acquisition d'un four pilote. Ce four a été fabriqué par une société extérieure à partir d'un cahier des charges précis défini en interne. Ce four, bien que pilote, a des dimensions importantes puisque sa longueur totale dépasse 4 mètres et le diamètre du cylindre rotatif est de 20 cm. C'est un four chauffé électriquement. Nous reviendrons également par la suite plus longuement sur cette installation. Plusieurs travaux expérimentaux ont été réalisés sur le pilote. Des expériences « à froid » ou bien avec des matériaux non réactifs, tels que du sable, ont permis d'étudier et d'alimenter ce modèle en particulier sur :

- l'écoulement de différents matériaux composant la charge solide,
- les propriétés du lit solide en fonction des conditions opératoires,
- les transferts de chaleur au sein du four.

Une thèse a permis d'envisager la calcination de sédiments de dragage en four tournant. Ce travail, financé par un industriel, a eu pour principal objectif de montrer l'effet des conditions opératoires, principalement la température et le temps de séjour, sur les propriétés physiques des sédiments calcinés afin d'envisager des voies de valorisation matière selon les propriétés obtenues. Préalablement aux travaux relatifs au four pilote [C27, P16], un travail analytique considérable a permis de comprendre l'effet de la température de calcination et ce, tant au niveau des propriétés physiques des sédiments que du comportement de la charge organique et des métaux présents [P13-P14, C22, C25, C28].

En 2011, un travail de recherche dans le cadre d'une thèse a démarré sur l'opération de torréfaction de la biomasse en four tournant [Cr4]. Un des objectifs de la thèse est d'étudier l'impact des conditions opératoires du four sur les réactions de torréfaction et les propriétés obtenues pour la biomasse torréfiée. Il est prévu de mener ce type d'étude pour deux types de biomasse : une biomasse forestière et une biomasse agricole.

C) IDENTIFICATION DE CINETIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES ET CONCEPTION OPTIMALE D'EXPERIENCES

Le développement de modèles de simulation de procédés de traitement thermique de déchets solides ou de biomasses nécessite le plus souvent la définition d'un schéma réactionnel de la dégradation thermique de ce solide auquel un modèle cinétique est associé. Si, à partir d'un schéma réactionnel comportant une réaction simple, l'estimation des paramètres cinétiques semble aisée, la dégradation d'un produit complexe, tel que peut l'être un déchet, fait apparaître certaines difficultés. En effet, ce produit complexe peut se dégrader selon un schéma réactionnel mettant en jeu un nombre très important de réactions chimiques, et de ce fait l'analyse chimique complète devient très fastidieuse à mener. Les méthodes graphiques, utilisées pour une réaction simple, ne sont plus adéquates et une méthode numérique représente la seule alternative. D'autre part, on peut également se demander quel est le meilleur modèle cinétique « simplifié » à utiliser pour représenter au mieux la dégradation d'un déchet donné et quelle stratégie expérimentale faut-il mettre en œuvre afin de déterminer simultanément l'ensemble des paramètres cinétiques de cette dégradation thermique sur une large plage de conditions opératoires. Le dispositif expérimental le plus souvent employé pour une telle analyse cinétique est l'analyse thermogravimétrique (ATG). En

général, on recherche un jeu de paramètres cinétiques indépendants des conditions opératoires (vitesse de chauffe, température, masse initiale de l'échantillon, ...). Dès 2002, nous avons développé notre propre procédure numérique d'estimation des paramètres cinétiques [P6-P7, C10], basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Face à la difficulté de trouver de bons modèles et les bons paramètres pour représenter la dégradation thermique d'un produit complexe, comme un déchet, une approche originale basée sur une démarche de conception/planification optimale d'expériences a été développée. Elle consistait à définir le profil de température de consigne que devait suivre la thermobalance afin de réduire l'intervalle de confiance des paramètres cinétiques identifiés [P10, P12, C19-C20, C24]. La présentation de ce travail constituera la troisième partie du manuscrit.

Cette approche basée sur la conception optimale d'un dispositif expérimental ou d'essais expérimentaux me semble être une méthodologie permettant d'accroître la valeur ajoutée de nos travaux expérimentaux et de leur exploitation. Une telle approche a ainsi été employée pour la conception d'une maquette dont l'objet était la détermination des propriétés texturales d'un milieu poreux [C13, C17]. Elle va être également être mise en œuvre dans un projet en cours sur l'optimisation des conditions opératoires d'un pilote de déshydratation mécanique assisté thermiquement appliqué à la biomasse [Cr3].

D) MELANGE DE POUDRE EN CONTINU

A l'invitation de mon collègue de RAPSODEE, le professeur Henri Berthiaux, j'ai participé et je participe encore à l'encadrement de travaux dont le thème est le mélange de poudres en continu. L'objectif général est la maîtrise de la qualité de mélange en sortie d'un mélangeur continu, avec pour perspective la mise en place d'une stratégie de contrôle-commande du procédé. En effet, l'opération de mélange est souvent réalisée en mode discontinu en industrie, avec des prélèvements effectués *a posteriori*, à la fin de l'opération, pour déterminer la qualité du mélange. Des normes de plus en plus restrictives dans la production pharmaceutique entraînent une augmentation des lots non-conformes. Le mélange des poudres en continu peut constituer alors une alternative aux procédés discontinus traditionnels, s'il est possible de contrôler en continu et de manière efficace la qualité du mélange. Un mélangeur pilote est installé dans les locaux de RAPSODEE. C'est un mélangeur horizontal convectif. Le mobile d'agitation utilisé est une « vis transporteuse » munie de pales [C26]. Les produits étudiés sont deux types de couscous commerciaux avec des granulométries différentes ; un des types de couscous a été coloré. Une première étape a consisté à mettre au point une méthodologie de mesure en temps réel de la qualité du mélange. Elle est basée sur une technique d'analyse d'images : une caméra CCD numérique linéaire enregistre en ligne le mélange de poudres en sortie du mélangeur qui circule sur une bande transporteuse. Un programme informatique d'acquisition et de traitement permet de calculer la proportion surfacique de chaque type de grain de couscous et d'évaluer la variance du mélange au cours du temps [C33]. Ensuite, une étude exhaustive a permis de mieux comprendre le comportement dynamique du procédé que ce soit en termes d'agitation d'un produit pur ou en termes de mélange pour un mélange binaire [C29, C31]. Le paramètre de fonctionnement aux effets les plus importants est naturellement la vitesse d'agitation du mobile. Un modèle de comportement, basé sur les chaînes de Markov, a été construit et validé. Ce modèle permet de représenter en régime transitoire le mélangeur en calculant la masse retenue dans le mélangeur, le temps de passage, le débit de sortie et sa composition [P15, C30, C32, C34]. Actuellement, les travaux en cours visent au développement d'une méthode de régulation de la qualité du mélange basée sur le modèle développé et la métrologie mise en place [C35].

1.2 PLAN DU MANUSCRIT

Comme on peut le constater à la lecture de la section précédente, une grande majorité des problématiques que j'ai abordées à RAPSODEE concerne les traitements thermiques et la valorisation de la biomasse et des déchets. Seuls les travaux centrés sur le mélange en continu (§ 1.1.D) s'en éloignent, mais tissent un lien logique avec la problématique de l'écoulement et du mélange dans un four tournant.

Avant d'entamer la rédaction de ce mémoire, les questions qui se posent naturellement sont : *Pourquoi l'écrire maintenant ? Quel est son contenu ? Que retenir de ces années ?*

Comme tout enseignant-chercheur, pour mener à bien mon activité professionnelle, je dois trouver un équilibre entre mes participations aux enseignements dans mon établissement et mon travail de recherche à RAPSODEE. Cet équilibre est basé d'abord sur l'envie personnelle, mais bien sûr également sur des contraintes que je qualifierais de naturelles, tels que les besoins à combler en encadrement, les réponses à des sollicitations internes ou externes, les demandes hiérarchiques etc. Je rappellerai que dans les Ecoles des Mines nous avons la spécificité de ne pas avoir de service statutaire en enseignement au contraire de nos collègues des universités. C'est donc une *contrainte officielle* en moins, et certains diront sans hésiter que c'est une chance. L'absence de cette contrainte peut cependant compliquer l'atteinte d'un bon équilibre entre recherche et enseignement. J'ai fait le choix de rompre cet équilibre en 2008 en présentant ma candidature pour prendre un poste en responsabilité à la direction des études (cf. section 5.1.1.C). Bien que l'expérience fut très enrichissante et que les satisfactions professionnelles furent nombreuses, peu à peu la *quasi* absence d'une activité de recherche cohérente s'est fait ressentir. J'ai donc cherché à retrouver une *activité normale* en recherche, ce qui fut effectif en septembre 2011. Il s'est vite imposé que pour reprendre cette activité de recherche de manière efficace, il serait nécessaire de passer par un bilan. Ce mémoire d'*habilitation à diriger des recherches* est sans doute le meilleur moyen de faire ce bilan. Il est aussi un moyen de se projeter dans le futur et d'identifier les actions que j'ai envie de mener, les sujets que j'ai envie d'approfondir. De manière assez classique, les travaux qui vont être présentés ici se sont faits à deux *échelles* : soit à l'échelle du matériau considéré, en l'occurrence le déchet ou la biomasse, soit à l'échelle de l'appareillage, c'est-à-dire le réacteur de transformation de la matière. Avec le temps, il me semble de plus en plus nécessaire de faire autant que possible le lien entre ces deux échelles. C'est ce que je tenterai de montrer dans ce manuscrit.

Le manuscrit essaiera de mettre en avant les deux échelles. Dans le second chapitre, je vais présenter la problématique de la modélisation des fours tournants en abordant plus particulièrement l'écoulement de la charge, les phénomènes de transferts thermiques au sein des fours tournants, et comment a été envisagée la représentation de la dégradation d'une charge réactive dans de tels appareils. Sera présentée ensuite la manière dont un modèle de four tournant peut être employé pour optimiser les conditions de fonctionnement du procédé. Cette partie sera conclue en envisageant l'apport de la modélisation sur une application industrielle.

La détermination de modèles cinétiques utilisés pour représenter la dégradation thermique de produits complexes par des méthodes d'analyse thermique sera développée dans le troisième chapitre. L'intérêt principal portera sur la méthodologie de recherche des *meilleurs paramètres* possibles de ces modèles ; c'est la raison pour laquelle quelques pages seront consacrées à préalablement redéfinir le principe d'identification paramétrique et à détailler les principales notions de la conception/planification optimale.

Lors de la définition du contenu de ce mémoire, j'avais identifié qu'un certain déséquilibre risquait d'exister entre les deux parties du mémoire : en effet, mon activité de recherche autour des fours tournants n'est pas récente puisqu'elle a commencé dès 1998. Plusieurs thèses ont été réalisées autour de cet appareil (la cinquième thèse démarrera à l'automne 2012). Au contraire, le travail scientifique et donc les résultats associés sont plus limités en ce qui concerne la conception optimale des expériences d'analyse thermique ; cependant comme je l'ai expliqué précédemment, les deux thèmes me semblent réellement complémentaires et correspondent à ce que je souhaite approfondir dans les années à venir.

Une conclusion générale et une dernière partie où sera fourni de manière factuelle l'ensemble des informations relatives aux publications, aux encadrements, aux activités d'enseignement, etc., viendront clore ce mémoire.

2. MODELISATION ET OPTIMISATION DU FONCTIONNEMENT DES FOURS TOURNANTS

2.1 INTRODUCTION

Les fours tournants sont des procédés anciens puisque les premières applications industrielles en cimenterie remontent à plus de 150 ans. Ils restent encore aujourd'hui largement employés dans de nombreuses industries, telles que l'industrie minérale, l'industrie nucléaire, la fabrication des pigments ou des charbons actifs, en incinération, calcination et séchage. Leur utilisation est apparue plus récemment dans des applications comme celles du traitement et de la valorisation des déchets ou de la biomasse. Tous ces exemples sont coûteux en énergie et certains peuvent engendrer des émissions polluantes et de gaz à effet de serre. Les contraintes énergétiques et environnementales de plus en plus sévères impliquent alors une conduite des installations de plus en plus rigoureuse et une meilleure maîtrise des différents processus se produisant dans le four. Il est courant d'avoir des intrants aux caractéristiques non homogènes et d'ajuster les paramètres opératoires du procédé pour conserver des points de fonctionnement constants et/ou pour générer des produits avec des propriétés d'usage maîtrisées et constantes dans le temps. En contrepartie de leur flexibilité et de leur polyvalence, il est évoqué des défauts récurrents des fours tournants dans certaines applications, comme une efficacité énergétique moindre comparée à d'autres technologies ou un contrôle parfois difficile des conditions de fonctionnement.

En 2000, le centre RAPSODEE a décidé de se doter d'un four tournant pilote de taille significative pour pouvoir appréhender différentes applications dans ce type de réacteur et disposer d'un pilote continu pour envisager des études à des échelles assez proches d'une réalité industrielle. Comme nous pourrions le constater dans ce chapitre, un travail de modélisation conséquent a depuis été entrepris pour disposer d'un outil de simulation efficace permettant de représenter les phénomènes majeurs dans le four et d'optimiser les conditions de fonctionnement. Des études purement expérimentales ont également été menées, mais seront peu évoquées ici afin de limiter la longueur du document. L'objectif est de présenter la démarche entreprise sur le long terme pour modéliser les fours tournants, avec des focus particuliers sur les hypothèses faites, les limites des modèles développés et les améliorations envisagées pour le futur. Dans un premier temps, les principes généraux de fonctionnement des fours tournants seront présentés, ainsi que le four pilote de RAPSODEE. Ensuite, un état de l'art synthétique sur la modélisation de ce type de procédé sera entrepris. Le modèle général développé sera décrit et des exemples d'application seront finalement abordés.

2.1.1 PRINCIPE GLOBAL DE FONCTIONNEMENT DES FOURS TOURNANTS

Grâce à leur flexibilité d'utilisation, les fours tournants peuvent être employés dès qu'il s'agit de traiter en continu une charge se présentant sous forme de solides divisés, et ce, quels que soient le niveau de température, la granulométrie de la charge et l'atmosphère sous laquelle doit se dérouler l'opération. Ainsi par exemple, les fours tournants sont employés dans des opérations allant du séchage à l'incinération en passant par des réactions de conversion ou des calcinations, avec des matériaux telles des poudres fines (quelques dizaines de micromètres) et jusqu'à des fragments centimétriques, sous air ou en atmosphère neutre ou contrôlée, aussi bien pour des charges minérales qu'organiques.

Le fonctionnement général des fours tournants est simple à comprendre : ils sont constitués d'un cylindre long, légèrement incliné par rapport à l'horizontale (inclinaison généralement comprise entre 0° et 3°) et tournant à faible vitesse (quelques tours par minute au maximum). La charge solide à traiter dans le four (nous limiterons notre discussion au cas d'une charge solide) est introduite par un système d'alimentation (vis d'Archimède, couloir vibrant, chargeur discontinu, ...). Puis sous l'action combinée de la rotation et de l'inclinaison, la charge s'écoule au travers du cylindre. Afin d'amener la charge au niveau de température désiré, le cylindre est chauffé. On distingue le chauffage direct par lequel des gaz chauds circulent à co-courant ou à contre-courant du sens de progression de la charge solide. Soit les gaz chauds sont générés dans le four via des brûleurs installés généralement à l'une des extrémités du cylindre, soit ils sont générés hors du four et circulent ensuite à l'intérieur. Le chauffage indirect consiste à chauffer les parois du cylindre rotatif soit par l'intermédiaire d'un fluide circulant dans une double-enveloppe, soit au moyen de résistances électriques (réservé aux fours de petites dimensions).

Les fours rotatifs peuvent être nus ou être équipés d'*internes*. Les internes, ou releveurs, sont des barres ou équerres placées sur la paroi interne du cylindre ; ils peuvent être de taille et de formes différentes suivant le produit à traiter et les dimensions du four. Leur présence est motivée principalement en raison d'un impact positif sur le mélange de la charge. On distingue également les diaphragmes qui impactent sur le temps de séjour et le taux de remplissage. Le plus souvent, mais pas exclusivement, ils sont placés en sortie du four.

2.1.2 LES PRINCIPAUX PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES DANS LES FOURS TOURNANTS

Quelle que soit l'opération thermique considérée en four tournant, la description des phénomènes élémentaires reste relativement similaire. Il s'agit de prendre en compte les transferts couplés de matière et d'énergie pour un système complexe et multiphasique (solide et gaz). Le système est ici qualifié de complexe en raison du comportement de la charge solide, composée d'un milieu divisé – pas toujours homogène – soumis à un mouvement particulier, dû à la rotation et à l'inclinaison du cylindre, et ceci dans une géométrie non triviale. Une description exhaustive des phénomènes doit prendre en compte :

- les transferts thermiques sous ses trois modes. Ainsi, les transferts par conduction se placent au niveau de l'interface paroi-charge ainsi que dans l'épaisseur du lit. Des transferts convectifs existent en raison de la phase gazeuse circulant au-dessus du lit. Les échanges convectifs avec la paroi et le lit solide vont fortement dépendre de la

nature, turbulente ou non, de l'écoulement du gaz. A hautes températures (supérieures à 700°C environ), le rayonnement des parois, du gaz et du solide est le mode de transfert dominant. A des températures plus basses, il ne peut toutefois pas être négligé ;

- le transport de matière, que ce soit pour la phase gaz ou pour la charge solide, va naturellement impacter l'ampleur des différents échanges de chaleur. De plus, les conditions opératoires ont une influence sur la géométrie du lit formant la charge, elle-même influençant les échanges de chaleur ;
- sous l'effet de la température, et dans la plupart des applications, il apparait des réactions chimiques hétérogènes qui dégradent/transforment la matière solide en gaz. Comme le lit de la charge est épais, les transports de matière entre particules (i.e. dans la porosité externe), voire même au sein des particules (i.e. dans la porosité interne), existent. L'apparition de nouvelles espèces gazeuses dans le ciel du four peut s'accompagner de réactions secondaires comme des réactions d'oxydation en phase gaz en présence de dioxygène (cas des fours de cimenterie ou d'incinération par exemple) ou des réactions de recombinaison entre espèces peuvent avoir lieu, si l'atmosphère du four est neutre (cas des fours de pyrolyse ou de torréfaction).

La figure 1 permet de visualiser l'ensemble des phénomènes dont nous venons de faire la liste.

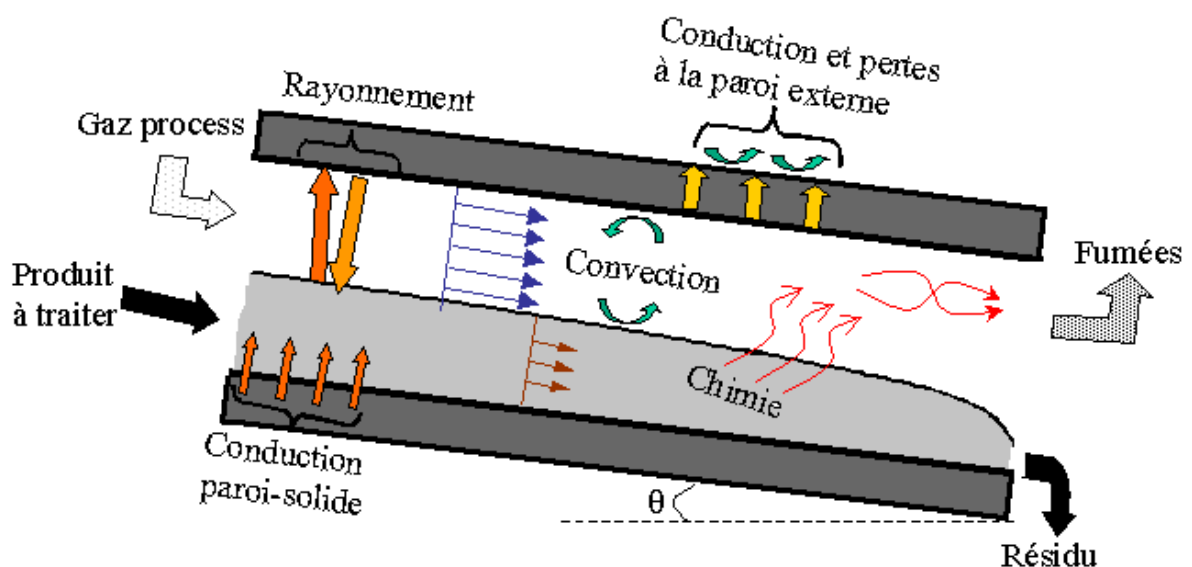


FIGURE 1 : PRINCIPAUX PHENOMENES MIS EN JEU DANS LES FOURS TOURNANTS (N. DESCOINS 2003).

2.1.3 PRESENTATION DU PILOTE INSTALLE AU CENTRE RAPSODEE

Bien que cette présentation soit axée sur la modélisation et l'optimisation (numérique) des fours tournants, nous allons présenter le four tournant pilote installé au centre RAPSODEE, grâce auquel les résultats des campagnes expérimentales ont permis le développement et la validation des modèles décrits par la suite.

En 2000, un cahier des charges complet a été rédigé pour le futur four rotatif pilote. Même si à l'époque l'application première envisagée était la pyrolyse de déchets, la polyvalence fut mise en avant dans le cahier des charges. A partir de l'installation livrée initialement, des modifications ont été entreprises depuis et le sont encore aujourd'hui. La figure 2 présente une

vue d'ensemble du four dans sa version initiale ; en conditions de fonctionnement, l'ensemble est recouvert de capots de protection.

La charge solide à traiter est introduite dans une trémie, isolée par une vanne papillon placée sous celle-ci, pour être acheminée par un système d'alimentation, basé sur un couloir vibrant, jusqu'au tube réacteur, siège des réactions de transformation de la matière. Il a semblé, à l'époque de la conception, qu'un système d'alimentation basé sur un couloir vibrant était préférable à un système de vis sans fin, car plus polyvalent dans l'acheminement de charges de type et de granulométrie différents. Il est possible de régler la fréquence de vibration du couloir, ce qui après étalonnage, permet d'avoir un débit d'alimentation supposé fixé. En 2012, des modifications ont été cependant entreprises sur le système d'alimentation afin de le transformer en un doseur pondéral et de l'adapter à des charges de granulométries plus importantes : la vanne papillon a été retirée en raison de son faible diamètre d'ouverture qui avait tendance à bloquer l'écoulement et a été remplacée par un tube transparent permettant justement de vérifier le bon acheminement de la matière. D'autre part, une balance a été installée sous l'ensemble du système d'alimentation (trémie et couloir vibrant) afin de mesurer la masse de l'ensemble au cours du temps. Le choix de la balance fut délicat puisqu'elle devait avoir une portée et une précision importantes. Le choix s'est finalement fait sur une balance SARTORIUS IS HIGH, dont la portée est de 300 kg (à vide, le système pèse plus de 180 kg) et d'une précision de 0,2 g. Le signal de variation de masse mesuré permet de calculer un débit d'alimentation, cette grandeur étant régulée en ajustant la fréquence du couloir vibrant par l'intermédiaire d'un régulateur PID, programmé au moyen du logiciel Labview. L'ensemble de ces modifications a permis d'améliorer la régularité du débit d'alimentation du four. Sans régulation, le débit d'alimentation était influencé par exemple par l'inclinaison imposée au pilote (Descoins et al., 2005) ou par le taux d'humidité du produit (Ramaroson, 2008).

Le réacteur (le long cylindre de faible diamètre sur la figure 2) est constitué d'un tube « nu » (i.e. sans pièces internes) d'une longueur de 4,2 mètres et d'un diamètre interne de 21 cm. Pour des raisons de tenue des matériaux aux températures, le tube est constitué d'un alliage Nickel/Chrome. Le tube peut être incliné (jusqu'à 7°) et la vitesse de rotation est contrôlée entre 0,5 et 21 tours.min⁻¹. Sur une longueur voisine de 3 mètres, le tube est inséré dans un four électrique (cylindre de gros diamètre sur la figure 2), constitué de fils métalliques noyés dans de la fibre d'alumine et recouvert d'isolant (épaisseur de 20 cm). Le système de chauffage est en fait divisé en cinq zones indépendantes ; pour chaque zone, deux thermocouples de régulation sont placés proches de la paroi externe du cylindre en rotation et laissent donc la possibilité d'imposer des températures de consigne différentes dans chacune des zones. La température maximum autorisée sur le pilote est de 1000°C en consigne (température de paroi externe), soit une température maximale du produit autour de 980°C. En sortie du tube rotatif, le produit traité est récupéré dans des pots prévus à cet effet. Une vanne rotative permet d'isoler le tube des pots.

Le réacteur est sous circulation d'un gaz process (azote ou air selon l'opération réalisée à un débit maximum de 3,6 10⁻⁴ m³.s⁻¹ CNTP). Les gaz issus de la dégradation du solide sont évacués par balayage du gaz process. Les gaz sont filtrés et envoyés dans une unité d'oxydation pour y être brûlés (unité installée en 2004). Le balayage de gaz peut être à co-courant ou contre-courant de la progression de la charge solide. Il est enfin possible de régler la quantité d'azote envoyée au niveau des joints dynamiques, de la trémie d'alimentation ou du pot de récupération pour éviter toute pénétration d'air (si cela est nécessaire).

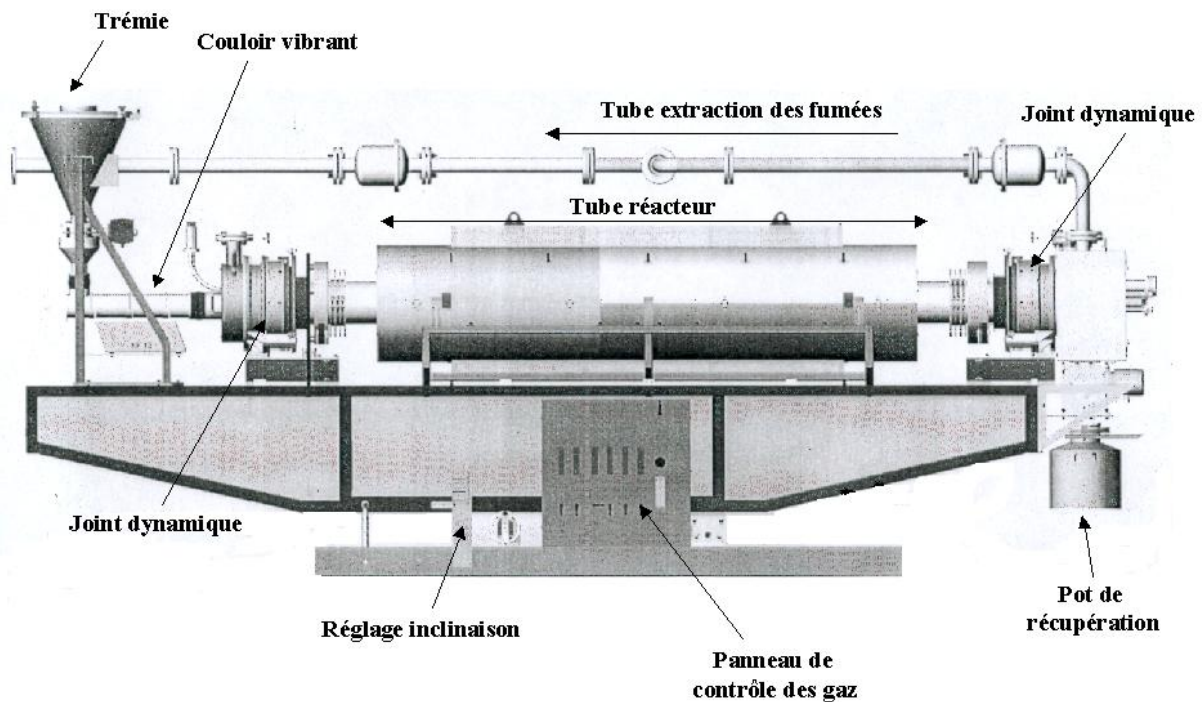


FIGURE 2 : VUE GENERALE DU FOUR PILOTE (CONFIGURATION CO-COURANT).

Un certain nombre de paramètres opératoires peuvent donc être réglés sur l'installation : le débit d'alimentation de la charge solide, le débit du gaz process, les températures de consigne de chacune des cinq zones de chauffage, l'inclinaison et la vitesse de rotation du cylindre réacteur. D'autres grandeurs peuvent être mesurées. Celles-ci dépendent du mode de fonctionnement du four. En mode « normal », c'est-à-dire dans des conditions de traitement d'une charge solide où le four est « isolé » de l'extérieur, il est possible d'accéder à une mesure de la pression et de cinq températures dans le four. En effet, lors de la conception, il a été prévu un système basé sur une canne introduite dans le cylindre dans laquelle cinq thermocouples de type K sont placés. La canne est percée d'orifices et selon la longueur choisie pour chaque fil de thermocouple, il est possible d'accéder à une température du produit à une côte donnée le long de l'axe du four si le thermocouple plonge dans la charge. Il est ainsi possible d'accéder à une température de la paroi interne ou de la phase gazeuse. Les thermocouples de régulation donnent accès à une température proche de la paroi externe du cylindre. En mode « ouvert », c'est-à-dire lorsque la face arrière du four est retirée, ce dernier n'est plus isolé de l'extérieur et il est alors possible de placer une balance en sortie du four et de mesurer en temps réel le débit de sortie du four. En 2012, un système de mesures basé sur des photographies numériques a été mis au point pour accéder à des hauteurs du lit le long de l'axe. Le mode « ouvert » est réservé à des essais avec des produits non réactifs et préférentiellement pour des essais « à froid ». Hormis les modifications évoquées dans les paragraphes précédents, la mise au point du four a nécessité de faire plusieurs modifications sur le pilote. Ces modifications ont concerné l'étanchéité du four et l'entrée du cylindre. Un fonctionnement sous azote, comme dans le cas d'une opération de pyrolyse, implique d'empêcher des entrées d'air parasites. Un certain nombre de pièces mécaniques, principalement au niveau des joints dynamiques situés aux extrémités du tube rotatif, ont dû être changées afin d'atteindre des spécifications acceptables. D'autre part, l'entrée du cylindre rotatif reste un endroit « sensible » puisque c'est en ce point que se fait la jonction entre le système d'alimentation et le lit. Pour des conditions de fonctionnement stables, le lit va s'établir à partir des conditions d'entrée, plus particulièrement à partir de la hauteur du lit à l'entrée. Il a été nécessaire de fabriquer et de tester plusieurs diaphragmes à l'entrée du cylindre rotatif pour bien conditionner cette hauteur d'entrée du lit et ainsi obtenir un taux de

chargement du four satisfaisant. Enfin, pour assurer un écoulement conforme aux attentes, une grille en métal a été « roulée » aux dimensions du four et introduite sur toute sa longueur. La présence de cette grille a permis d'améliorer l'adhérence de la charge sur la paroi et d'éviter que cette dernière ne glisse sur la paroi.

Les principales caractéristiques du four rotatif pilote installé à RAPSODEE sont résumées dans le tableau 1.

TABLEAU 1 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES ET CONDITIONS OPERATOIRES DU FOUR TOURNANT PILOTE.

	Four Pilote RAPSODEE
Longueur (m)	4,20
Diamètre (m)	0,21
Système alimentation solide	Couloir vibrant
Alimentation gaz	Co ou contre-courant
Atmosphère gazeuse contrôlée	Oui
Nombre de zones de chauffage	5
Puissance totale de chauffage (kW)	38
Releveurs	Non
Diaphragmes en sortie	Non
Instrumentation (# thermocouples)	5 internes
Vitesse Rotation (rev.min ⁻¹)	[0,5 – 21]
Inclinaison (°)	[0 – 7]
Température maximale (°C)	1000
Débit Solide (kg.h ⁻¹)	[5 – 50]
Débit Gaz (Nm ³ .h ⁻¹)	[0,1 – 1,5]

2.2 ETAT DE L'ART

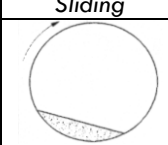
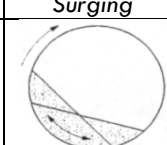

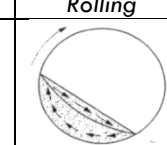
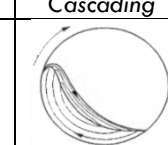
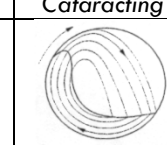
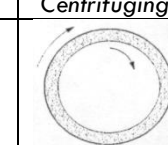
Dans cette seconde partie, un état de l'art sur les modèles développés dans la littérature (dans un sens large) va être présenté. Cette partie sera construite en déclinant les différents phénomènes en plusieurs catégories. Dans un premier temps, les modèles décrivant les aspects hydrodynamiques de la charge seront présentés. Puis, ce seront les modélisations concernant les transferts thermiques qui seront abordées. Enfin, des exemples d'applications spécifiques seront présentés dans une dernière partie.

2.2.1 LE TRANSPORT ET LE MELANGE DANS LES FOURS TOURNANTS

La première étude sur l'écoulement d'un solide dans un four tournant remonte à plus de quatre-vingts années (Sullivan et al., 1927). Depuis, de nombreux travaux se sont intéressés à l'écoulement de la charge dans un four tournant ainsi qu'à ses propriétés de mélange. L'écoulement peut prendre différentes formes qui vont fortement influencer le transport et le mélange. Les paramètres déterminants sont le diamètre et la vitesse de rotation du tube (ou cylindre rotatif), le taux de remplissage (appelé aussi taux d'occupation) et les coefficients de frottement entre le lit et la paroi interne (Heinein et al., 1963), (Melmann, 2001). Des relations

mathématiques ont été développées pour prédire le type d'écoulement obtenu suivant les conditions opératoires. Cependant, ces relations sont d'une portée limitée car elles ne prennent pas en compte l'évolution physico-chimique du produit au cours de son transit dans le four. De plus, l'état de la surface interne d'un four tournant industriel est difficile à connaître en pratique. Le tableau 2 montre les sept différentes formes d'écoulement qu'on peut observer dans un four tournant (Melmann, 2001). Le régime de glissement correspond aux cas où les frottements paroi/charge sont faibles, la charge glisse alors sur la paroi et son brassage est quasi nul. Avec l'augmentation des forces de frottement, le lit solide adhère plus à la paroi pendant un certain temps jusqu'à ce qu'il atteigne un angle donné (appelé angle de repos dynamique). A faible vitesse, ce processus est discontinu (*slumping*) ; mais si la vitesse de rotation augmente alors la couche du lit, dite active, qui dégringole en surface du lit, est alimentée suffisamment pour que le processus devienne continu. C'est le régime de roulement (*rolling regime*). Ce mode d'écoulement est le plus souvent recherché en raison des capacités importantes de mélange transversal. Le régime de cataracte, où les forces centrifuges sont prédominantes, se produit à des vitesses de rotation élevées.

TABLEAU 2 : LES DIFFERENTS MODES D'ÉCOULEMENT (MELMANN, 2001).

Régime de glissement		Régime d'avalanche			Régime de cataracte	
<i>Sliding</i>	<i>Surging</i>	<i>Slumping</i>	<i>Rolling</i>	<i>Cascading</i>	<i>Cataracting</i>	<i>Centrifuging</i>
						
Pas d'utilisation		Fours tournants, réacteurs, sécheurs, mélangeurs...			Peu d'utilisation.	

Par la suite, notre discussion se limitera au régime de roulement. Les observations visuelles ont montré un comportement complexe du mouvement des particules composant une charge granulaire. Pour une section donnée, on distingue une couche passive où les particules sont solidaires du tube dans son mouvement de rotation : les trajectoires sont planes et circulaires selon un plan perpendiculaire à l'axe du four, la composante axiale de la vitesse est alors très faible voire nulle. Au cours de la rotation, les particules quittent la couche passive pour entrer dans une zone dite active, se situant à la surface supérieure du lit. Sous l'effet de la gravité, elles roulent sur le talus formant le lit ; elles réincorporent la couche passive une fois tombées au bas du talus. Il est montré que c'est au cours de leur passage dans cette zone active que les particules sont mélangées et progressent le long de l'axe du four. De nombreux travaux se sont focalisés sur les mesures de distribution de temps de séjour en écoulement stationnaire, par exemple (Lebas et al., 1995) (Sherritt et al., 2003) (Li et al., 2002), (Sheehan et al., 2005) ou (Sai et al., 1990). Les conclusions de ces travaux indiquent que l'écoulement dans le cylindre est proche d'un écoulement piston avec une faible dispersion axiale. Il existe un nombre important de relations permettant d'estimer le temps de séjour moyen dans le cylindre, cependant, la comparaison de ces différentes relations donne des résultats parfois contradictoires ! Une liste non exhaustive de corrélations est récapitulée dans le tableau 3. D'autres auteurs ont développé des modèles pour calculer le débit volumique ainsi que le profil de chargement en régime stationnaire (évolution de la hauteur du lit le long du four) suivant les conditions opératoires du four. Les modèles les plus souvent retenus sont basés sur la modélisation des vitesses d'écoulement (Saeman, 1951) (Kramers et al., 1952). Plus récemment, ces modèles ont été adaptés pour simuler des fonctionnements en régime instationnaire (Spurling et al., 2001) (Descoins et al. 2005). Enfin, d'autres modèles sont basés sur des approches complètement différentes ; on peut citer celles basées sur une approche statistique (Perron et al., 1990) ou une approche rhéologique (Boateng et al. 1997).

Une autre partie des recherches s'intéresse au mélange de la charge. Le développement des techniques d'analyse d'image a permis d'obtenir des résultats de plus en plus précis ; voir par exemple les travaux de Van Puyvelde (Van Puyvelde et al., 1999) (Van Puyvelde, 2006). Une fois les conditions opératoires optimales déterminées, il est admis par certains auteurs que le mélange est considéré atteint après quelques rotations du cylindre.

Jusqu'à présent, n'ont été cités que des travaux sur les fours « nus », c'est-à-dire sans releveurs. On désigne par releveur toute pièce mécanique fixée sur la paroi interne du cylindre rotatif afin d'accroître le brassage de la charge. Les travaux étudiant l'influence des releveurs restent nettement plus rares. En présence de releveurs, il est nécessaire de revoir les équations d'écoulement qui ont été développées en leur absence. Les travaux cherchent à déterminer expérimentalement une loi de déchargement des releveurs, c'est-à-dire à quantifier la fraction de la charge contenue dans les releveurs. Des modèles ont été développés pour prédire la quantité de poudres dans un releveur (Kelly et al., 1968). Il a été montré que les releveurs améliorent le mélange (Wes et al., 1976) mais qu'un nombre optimal de releveurs est à trouver, ce nombre dépendant du taux de remplissage. Les études expérimentales sont le plus souvent basées sur un traitement par analyse d'images (Debacq, 2001) (Van Puyvelde et al., 2009). Des premiers modèles ont été développés pour décrire l'impact des releveurs sur le mouvement axial de la charge et leur influence sur le temps de passage moyen, par exemple (Sheehan et al., 2005) et (Sherritt et al., 2003).

TABLEAU 3 : EXEMPLES DE RELATIONS POUR ESTIMER LE TEMPS DE SEJOUR MOYEN DANS UN FOUR TOURNANT.

Auteur	Date	Expression
Sullivan et al. (Sullivan et al., 1927)	1927	$\tau = \frac{1.77L \beta^{0.5}}{2Rn\theta}$
Zablotny et al. (Zablotny, 1965)	1965	$\tau = cste \left(\frac{L}{n 2R^2} \right) \left(\frac{\theta}{\beta} \right)^{-0.85}$
Hehl et al. (Hehl et al., 1978)	1978	$\tau \approx n^{-0.373} \dot{Q}_s^{-0.6075}$
Chatterjee et al. (Chatterjee et al. 1983)	1983	$\tau = 0.1026 \frac{L^3}{\dot{Q}_s} \left(\frac{\beta}{\theta} \right)^{1.054} \left(\frac{\dot{Q}_s}{L^3 n} \right)^{0.981} \left(\frac{L}{2R} \right)^{1.1}$
Sai et al. (Sai et al., 1990)	1990	$\tau = \frac{1.4215 H^D}{\theta^{0.986} n^{0.875} \dot{Q}_s d_p^{0.05}}$
Nicole et al. (Nicole, 1995)	1995	$\tau = 0.393 \frac{LX^{0.29}}{Rn \tan \theta}$
Ang et al. (Ang et al., 1998)	1998	$\tau = 21.5L H^D 0.2 n^{-0.98} \theta^{0.16} \dot{m}_s^{-0.07} 2R^{-1}$

Enfin, il est à noter que les études théoriques avec des produits réels restent rares, comme exception, on trouve le travail de (Li et al., 2002) avec des mélanges de déchets broyés ou bien (Geng et al., 2011) avec des filaments flexibles (tabac). De même, il est encore plus rare de trouver des résultats avec des produits réactifs puisque toutes ces études sur les écoulements ont été réalisées à température ambiante. (Descoins et al., 2005) et (Hebrard, 2004) ont tenté dans un travail de modélisation de simuler l'écoulement d'un solide dont les propriétés évoluaient le long du four.

2.2.2 LES TRANSFERTS THERMIQUES DANS LES FOURS TOURNANTS

Comme nous l'avons déjà dit, dans les fours tournants les phénomènes hydrodynamiques, chimiques et thermiques sont étroitement liés. Les profils des températures du solide et du gaz influencent directement les cinétiques des processus chimiques et physiques au sein du four. Les transferts de chaleur entre la charge solide, le gaz et la paroi du four en rotation mettent en jeu les trois modes de transfert de la chaleur : la convection, la conduction et le rayonnement. On identifie un flux de chaleur conductif entre la paroi et le lit solide au travers de la surface en contact avec la paroi. Cet aspect est assimilé à de la conduction instationnaire puisqu'au cours de la rotation, la portion de la paroi en contact avec la charge évolue continuellement : elle va échanger par rayonnement et convection quand elle est découverte, avant d'échanger avec le lit une fois recouverte. Par sa face supérieure, le lit échange par rayonnement avec la paroi et par convection avec la phase gazeuse. Les flux radiatifs à l'intérieur du cylindre se décomposent en plusieurs contributions : la paroi peut rayonner sur elle-même ou sur le solide, le gaz peut absorber et émettre une partie du flux radiatif en fonction de sa composition et des particules en suspension comme les poussières (Gorog et al., 1981).

La figure 3 (Descoins, 2003) illustre les principaux flux thermiques à prendre en compte dans une section de four. La nomenclature utilisée est ϕ_{ij}^k , où i et j , en indices, désignent les deux milieux qui échangent (avec p : paroi, s : charge solide, g : phase gazeuse, e : extérieur) et k , en exposant, représente le mode de transfert (avec r : rayonnement, c : conduction, cv : convection). Un flux supplémentaire correspond aux pertes avec le milieu extérieur (noté $\phi_{pe}^{r,cv}$), qui peuvent se faire par rayonnement et convection.

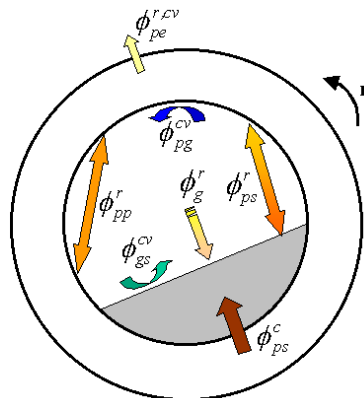


FIGURE 3 : SCHEMA ILLUSTRANT LES DIFFERENTS FLUX THERMIQUES DANS UNE SECTION DE FOUR.

La construction de modèles thermiques nécessite l'évaluation des différents flux à prendre en compte selon les hypothèses retenues. Des études expérimentales (Brimacombe et al., 1978) (Watkinson et al., 1978) (Barr et al., 1989) ; (Dhanjal et al., 2004) (Tscheng et al., 1979) (Wes et al., 1976) (Lehmberg et al., 1977) (Thammavong et al., 2011) ont cherché à quantifier les coefficients de transfert gaz-paroi, gaz-solide et solide-paroi et à étudier l'influence de l'inclinaison du four, de la vitesse de rotation ou encore du débit de la charge solide sur ces coefficients. Plusieurs corrélations ont été proposées pour l'estimation des coefficients de transfert thermique dans les fours tournants (Wachters et al., 1966) (Dumont et al., 1978) (Tscheng et al., 1979) (Imber et al., 1962) et (Lybaert, 1987). Ces corrélations ont été obtenues le plus souvent à l'aide d'un nombre limité de mesures expérimentales réalisées dans des conditions particulières du point de vue du mode de chauffage du four ou du mouvement de la charge. D'autres corrélations, essentiellement basées sur la théorie de la

pénétration, ont été publiées (Li et al., 2005). Malheureusement, les résultats obtenus à l'aide de ces corrélations (pour un four donné) sont très disparates, notamment en ce qui concerne l'estimation du coefficient de transfert entre le solide et la paroi (Thammavong et al., 2011).

Les modèles développés ont pour objectif de calculer une cartographie des températures (gaz, solide et paroi) en fonction des conditions opératoires. La plupart des modèles sont 1D : les températures ne sont fonction que de la position axiale le long du four ; les gradients transversaux sont négligés. Cette hypothèse, selon les auteurs qui la posent, se justifie par vérification d'un brassage important de la charge solide et de la nature turbulente de l'écoulement du gaz. Cependant, d'autres études expérimentales (Kelbert et al., 1990) et (Thammavong et al., 2011) ont montré qu'il existe toujours des gradients non négligeables au sein des deux milieux.

Des auteurs (Lebas et al., 1995) (Hanrot, 1992) ont adopté une description *Lagrangienne* du procédé. Le modèle est toujours monodimensionnel mais il permet de suivre une particule au cours de sa progression selon l'axe du four. Cette particule est alors supposée être à l'image de toute la charge. Il existe des modèles plus rares à deux dimensions. (Boateng et al., 1995) couple un modèle thermique à un modèle de mélange de la charge pour une section donnée du four. Les modèles en trois dimensions sont encore plus rares. Par exemple, un modèle à une dimension suivant l'axe est combiné avec un modèle à deux dimensions selon une section transversale (Yang et al., 1998) (Roh et al., 2001). L'hypothèse forte est que les transferts de chaleur localisés dans une section vont peu affecter le comportement d'une section voisine, si ce n'est par l'intermédiaire du transport de matière se faisant dans la couche active de proche en proche. (Bui et al., 1995) utilise un logiciel commercial de mécanique des fluides pour simuler le procédé.

En général, les modèles globaux appliqués à une opération thermique particulière reposent sur de simples bilans matière et thermique, sans représentation fine de l'hydrodynamique et de ses conséquences sur les transferts. Dans les quelques modèles raffinés décrits dans la littérature, on peut trouver (Spang, 1972) qui propose un modèle dynamique pour la calcination du clinker. (Martins et al., 2001) modélise un four de calcination du coke de pétrole en régime stationnaire. (Marias, 2003) propose une approche qui couple un modèle axial représentant la transformation chimique de la phase solide (application en incinération des déchets) avec un logiciel de calcul de mécanique des fluides. Le programme ainsi développé permet de prédire avec précision les champs de vitesse, de température et la composition chimique de la phase gazeuse. (Klose et al., 1999) propose un modèle de four pour la pyrolyse de grains de maïs.

2.3 MODELISATION DES FOURS TOURNANTS

Les objectifs du travail de modélisation entrepris étaient premièrement de construire un outil relativement simple d'utilisation permettant de reproduire et de mieux comprendre les effets des conditions opératoires sur les principales grandeurs. La construction du modèle a été basée naturellement sur l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus sur le four pilote de RAPSODEE. Une fois le modèle développé et validé, il pourra être employé à des fins de dimensionnement et d'optimisation des conditions opératoires.

Un second objectif était de disposer d'un modèle dynamique, capable de simuler les phases transitoires. Hormis la maîtrise des phases transitoires grâce au modèle, il était surtout

important de pouvoir valider les durées des phénomènes transitoires pour ainsi améliorer les capacités prédictives du modèle.

Enfin, un dernier objectif était d'avoir un modèle apte à représenter les opérations thermiques réalisées au sein du four de RAPSODEE. Les études bibliographiques avaient montré que la plupart des modèles de la littérature étaient construits en considérant des produits granulaires parfaits et non réactifs.

Par la définition de ces différents objectifs, le choix s'est donc porté sur un modèle 1D transitoire (la dimension considérée est l'axe du four). Cette hypothèse est forte et des travaux ont montré qu'il peut exister des gradients importants dans le lit (Thammavong et al., 2011). Des mesures sur le pilote l'ont également montré. Il faut donc voir ce modèle comme une première étape vers une modélisation plus réaliste.

2.3.1 MODELISATION DU TRANSPORT DE LA CHARGE

La modélisation du transport de la charge est une étape essentielle dans le cadre d'une description complète des phénomènes physico-chimiques au sein d'un four tournant. Une telle modélisation consiste à calculer les informations suivantes en fonction des conditions opératoires du four :

- le temps de passage moyen, et donc la durée de l'opération thermique ;
- la forme du lit, c'est-à-dire l'évolution de la hauteur du lit le long du cylindre. Cette hauteur n'est pas constante et elle va impacter les phénomènes se produisant dans le lit, ainsi que les phénomènes de transfert en raison des dimensions des surfaces d'échange ;
- la vitesse et le débit moyens de progression de la charge le long du four.

Toutes ces grandeurs sont fortement liées entre elles.

A) MODELE DE SAEMAN

L'étude bibliographique a montré que le modèle développé par (Saeman et al., 1951) correspondait aux objectifs exprimés. Il simulait le transport d'une charge granulaire en régime stationnaire. Nous donnons ici quelques détails sur ce modèle, il est plus précisément expliqué dans le chapitre 2 de (Descoins, 2003). Pour comprendre le modèle de Saeman, des vues de côté et dans l'axe du four sont présentées sur la figure suivante.

Saeman suppose le régime de roulement établi et fait l'hypothèse que l'épaisseur de la couche active est faible devant la hauteur locale du lit. Les particules situées dans la couche passive suivent des trajectoires circulaires de rayon r à la vitesse de rotation n du cylindre. A partir de considérations géométriques, Saeman calcule la distance moyenne parcourue le long de l'axe du four par une particule sphérique qui aurait suivi une trajectoire circulaire de rayon r dans la couche passive pour chaque cascade. Ensuite, il est aisé de connaître le nombre de cascades par unité de temps (si on néglige le temps passé dans la couche active par rapport au temps passé dans la couche passive). Ce temps est directement fonction de l'angle de charge ω (cf. Figure 4). Il est alors possible d'exprimer la relation donnant la vitesse moyenne axiale d'une particule (ayant parcouru une trajectoire de rayon r dans la couche passive):

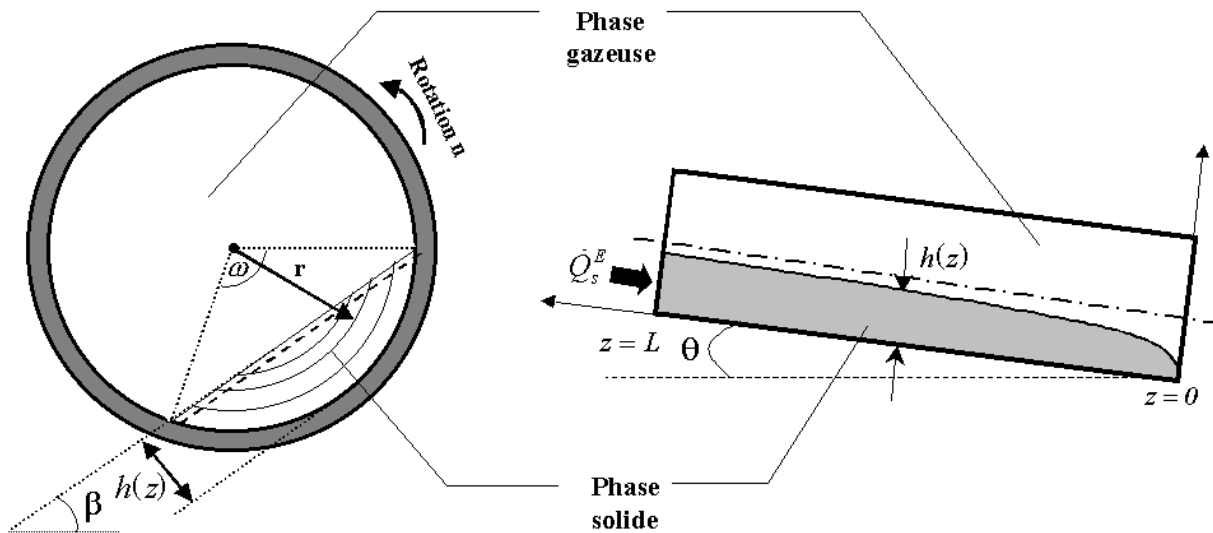


FIGURE 4 : VUES DE FACE ET DE COTE D'UN LIT DE PARTICULES.

$$V^{ax} = \frac{2\pi n c}{\omega} \frac{\tan\theta}{\sin\beta} + \frac{\tan\chi}{\tan\beta} \quad (1)$$

avec :

θ : angle d'inclinaison du four,

β : angle de repos dynamique,

χ : angle de pente du profil de charge, c'est à dire $\tan\chi = dh/dz$,

ω : angle de charge,

n : vitesse de rotation du cylindre,

c : distance caractéristique (cf. Figure 4).

L'obtention de cette relation nécessite quelques hypothèses trigonométriques, largement acceptées en raison des valeurs faibles des angles concernés. Cependant, en sortie du four, l'angle de pente de profil de charge, χ , peut devenir important, et certaines approximations peuvent expliquer des qualités prédictives moins bonnes du modèle.

On peut accéder à une vitesse moyenne et à un débit volumique moyen du lit, en intégrant l'équation (1) sur la totalité de la section de passage du lit. Le résultat du calcul intégral permet d'obtenir l'expression des vitesses V_s^{ax} et débits moyens Q_s en fonction de l'angle de charge local (ω) ou de de la hauteur locale du lit (h). Nous ne présentons ici que les expressions en fonction de la hauteur du lit (R est le rayon du cylindre):

Dans ces expressions, seule la variable h dépend de la position z dans le four. Pour alléger les notations, cette dépendance n'est pas indiquée dans les équations. L'examen de l'équation (2) démontre les trois raisons de la progression axiale de la charge : la vitesse de rotation (n), l'inclinaison du cylindre (terme constant $\tan\theta/\sin\beta$) et l'angle local de pente (dh/dz).

$$V_s^{ax} = \frac{8\pi n R}{3} \frac{\frac{\tan\theta}{\sin\beta} + \cot\beta \frac{dh}{dz} \left(\frac{2h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right)^2}{2\cos^{-1} \left(1 - \frac{h}{R} \right) - \sin \left(2\cos^{-1} \left(1 - \frac{h}{R} \right) \right)} \quad (2)$$

$$Q_s = \frac{4\pi n R^3}{3} \frac{\tan\theta}{\sin\beta} + \cot\beta \frac{dh}{dz} \left(\frac{2h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right)^2 \quad (3)$$

Le modèle de Saeman peut être ensuite couplé à une équation de conservation de la masse en régime stationnaire dans le cas d'une charge inerte (Afacan 1990). Dans de telles conditions, le débit volumique est en tout point égal au débit d'alimentation Q_s^{input} . Une manipulation rapide de l'équation (3) permet finalement d'obtenir :

$$\frac{dh}{dz} = \frac{3Q_s^{input}}{4\pi n R^3} \tan\beta \left(\frac{2h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right)^{-2} - \frac{\tan\theta}{\cos\beta} \quad (4)$$

La résolution de cette équation différentielle permet alors d'accéder à la hauteur du lit de la charge le long du four. La valeur pour $z=0$ correspond à la sortie du four. Il est nécessaire de fournir une condition initiale pour la résolution. Nous avons choisi une condition en sortie du type $h(z=0)=\text{constante}$. Cette constante est choisie en fonction du diamètre des particules composant le lit. Une fois le profil de charge calculé, il est possible de remonter au taux d'occupation total du four par le lit et à la masse totale de la charge contenue dans le four.

B) MODELE DE TRANSPORT EN REGIME TRANSITOIRE

Nous avons développé une version de modèle de transport en régime transitoire, en couplant l'équation de Saeman à une équation de conservation de la masse en régime transitoire. La seule hypothèse forte ajoutée est qu'il est supposé que la vitesse locale s'adapte instantanément à des changements de conditions opératoires. Cette hypothèse s'appuie sur le travail de Perron (Perron et al., 1994) qui a calculé des temps caractéristiques pour les couches active et passive et a montré que le premier était très faible par rapport au second.

La démonstration de l'écriture du modèle de transport en régime transitoire peut être trouvée chez (Descoins et al., 2003). L'équation de transport s'écrit finalement :

$$F_h \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{U^T \tan\theta}{\sin\beta} F_h \left(1 - F_h \right) \frac{\partial h}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(U^T \frac{3}{3} R \cot\beta F_h \frac{\partial h}{\partial z} \right) \quad (5)$$

Avec :

$$F_h = \frac{2h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \quad (6)$$

$$U^T = 2\pi n R$$

L'équation obtenue est une équation non-linéaire aux dérivées partielles. Deux conditions aux limites et une condition initiale sont nécessaires pour la résolution numérique de l'équation (5). Le modèle de Saeman en régime stationnaire est utilisé pour générer le profil de charge à

l'instant initial. Les conditions aux limites sont calculées aux deux extrémités du cylindre. En sortie ($z=0$), la condition déjà vue est conservée alors qu'en entrée ($z=L$), l'équation (4) est utilisée pour calculer la dérivée de la hauteur d'entrée par rapport à z .

$$h(z = 0, t) = \text{constante}$$

$$\frac{\partial h(z = L, t)}{\partial z} = \frac{3Q_s(t)^{input}}{4\pi n R^3} \tan \beta F_h(z = L, t)^{-3} - \frac{\tan \theta}{\cos \beta} \quad (7)$$

La méthode numérique employée consiste à mailler le cylindre en tranches fines ; les dérivées spatiales sont approximées et l'équation aux dérivées partielles est transformée en un système d'équations différentielles ordinaires. Le solveur PDEPE© implanté dans le logiciel MATLAB est employé pour la résolution numérique. Ce solveur offre la possibilité de définir un maillage non régulier. Le maillage a été affiné dans la zone de sortie du four où les variations de hauteur de charge sont plus importantes.

C) QUELQUES RESULTATS

Le modèle en régime transitoire a tout d'abord été validé en vérifiant qu'il convergeait bien vers les mêmes résultats que ceux obtenus en régime permanent avec le modèle de Saeman. Il a permis d'étudier comment la hauteur du lit et le débit de la charge évoluaient au cours du temps suite au changement d'un des paramètres opératoires (vitesse de rotation, angle d'inclinaison, débit d'alimentation, ...). Il fut ainsi possible d'accéder aux temps de mise en régime. Le modèle transitoire a également permis de simuler des phases de démarrage et de vidange.

Une phase de validation expérimentale a été réalisée ; elle a permis de confronter le calcul des débits de sortie du four, les temps de mise en régime et le taux de chargement global, c'est-à-dire la quantité de matière présente dans le four à un instant donné, avec des mesures expérimentales. Les produits utilisés pour la validation expérimentale ont été du sable tamisé et du riz concassé. Les seules caractéristiques nécessaires pour représenter le matériau utilisé sont la masse volumique et l'angle de repos dynamique du produit. Les principaux résultats sont présentés sur les figures suivantes, avec les données simulées qui sont représentées par une ligne continue et les mesures expérimentales par des marqueurs discontinus.

Les figures 5 et 6 montrent respectivement l'évolution des débits massiques en sortie du four au cours du temps pour différentes conditions opératoires lors d'une phase de démarrage et lors d'une phase de vidange. On constate un très bon accord du modèle à la fois sur les valeurs des débits et sur les dynamiques d'évolution.

La figure 7 présente les résultats sur l'évolution du débit massique en sortie de four suite à un échelon (positif ou négatif) sur la vitesse de rotation. D'un point de vue expérimental, l'échelon est réalisé une fois le régime stationnaire atteint : en quelques instants, le débit subit une forte variation, calculée comme instantanée par le modèle ; puis le débit va mettre près de deux heures pour revenir à la valeur nominale du débit (fixée par le débit d'alimentation). Les accords théorie-expérience restent encore bons.

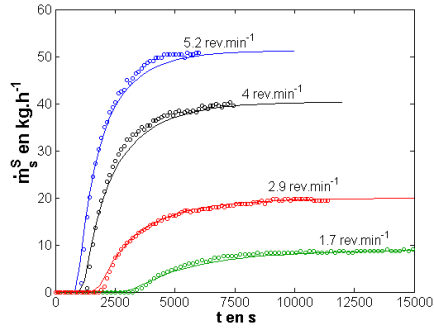


FIGURE 5 : PHASE DE DEMARRAGE. COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE POUR UN ANGLE D'INCLINAISON D' 1° ET POUR DIFFERENTES VITESSES DE ROTATION – PRODUIT UTILISE : RIZ CONCASSE.

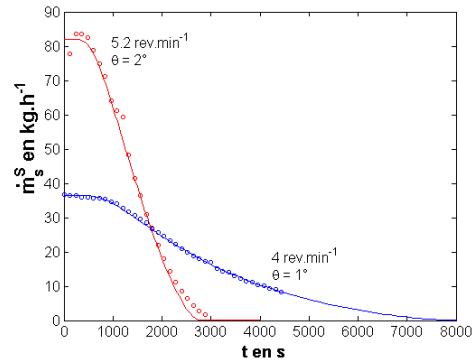


FIGURE 6 : PHASE D'ARRET. COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE POUR DEUX CONDITIONS OPERATOIRES – PRODUIT UTILISE : SABLE.

Au cours des campagnes expérimentales, il a été observé que selon les conditions opératoires et le produit employé, il n'était pas toujours possible d'obtenir le régime de roulement (*rolling mode*) sur la longueur complète du four. L'occurrence régulière d'un régime de glissement (*slumping mode*, cf. tableau 2) a été expliquée par le fait que la paroi intérieure du cylindre était parfaitement lisse. C'est la raison pour laquelle une grille a été roulée dans le four afin d'augmenter artificiellement la rugosité de la paroi interne et de réduire ainsi très grandement la probabilité d'obtention du régime de glissement. Les résultats du modèle (rappelons qu'une hypothèse importante du modèle de Saeman est que le régime d'écoulement est de type roulement) ont été comparés avec les mesures expérimentales obtenues en écoulement de type glissement. Pour ces confrontations, l'angle de repos dynamique (β) a été remplacé par l'angle de glissement du matériau. Ce dernier a été déterminé expérimentalement en inclinant une plaque plane sur laquelle on a disposé le matériau étudié, et en relevant la valeur à partir de laquelle le matériau commençait à glisser. Par exemple pour le riz concassé, l'angle de repos dynamique et l'angle de glissement sont respectivement égaux à 33° et 21° .

La figure 8 présente la comparaison des résultats expérimentaux en régime de glissement avec des résultats théoriques où l'angle de repos dynamique a été remplacé par l'angle de glissement. La qualité des résultats est encore très satisfaisante et laisse supposer que le modèle développé peut être utilisé dans le cas du régime de glissement.

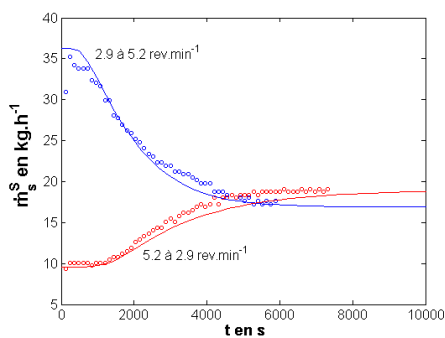


FIGURE 7 : COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE SUITE A UNE ECHELON POSITIF OU NEGATIF DE LA VITESSE DE ROTATION – PRODUIT UTILISE : RIZ CONCASSE.

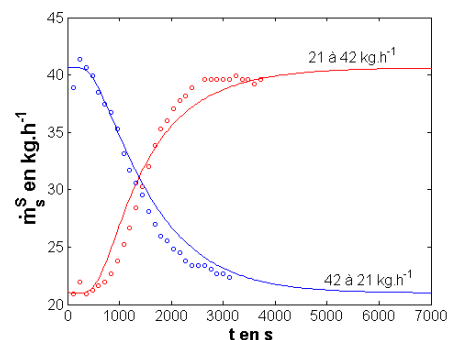


FIGURE 8 : COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE SUITE A UNE ECHELON DE LA VITESSE DE ROTATION – PRODUIT UTILISE : RIZ CONCASSE – REGIME DE GLISSEMENT.

Plus récemment (les travaux sont encore en cours), une étude sur l'écoulement de plaquettes forestières en four tournant a été entreprise. Les premiers résultats montrent que le modèle de Saeman pourrait s'appliquer avec succès à un tel produit.

2.3.2 MODELISATION DES TRANSFERTS THERMIQUES

A) MODELE THERMIQUE EN REGIME TRANSITOIRE

Le modèle thermique que nous avons initialement développé devait répondre aux contraintes suivantes :

- pouvoir être couplé au modèle de transport ;
- pouvoir prendre en compte les effets des paramètres opératoires ;
- être capable de simuler les régimes transitoires ;
- garder des temps de calcul raisonnables.

C'est la raison pour laquelle il a semblé cohérent (à l'époque néanmoins) qu'un modèle thermique 1D transitoire serait suffisant pour intégrer ces contraintes. En raison des moyens expérimentaux à disposition, il a été décidé de construire un modèle complet en utilisant des corrélations qui nous semblaient *a priori* les mieux adaptées (plages de fonctionnement couvertes, un nombre suffisamment important de données expérimentales pour établir les corrélations, ...). Les figures 9 et 10 représentent schématiquement les différents flux thermiques calculés dans le cadre du modèle développé. Comme ce modèle doit pouvoir simuler le fonctionnement du four pilote de RAPSODEE, il est capable de simuler deux parties différentes du four : une partie, dite « zone régulée », qui correspond à la longueur chauffée du cylindre par le four électrique, et une partie, dite « zone non régulée », qui correspond aux longueurs du cylindre qui ne sont pas chauffées directement. Ces deux zones peuvent être paramétrées pour simuler des installations différentes.

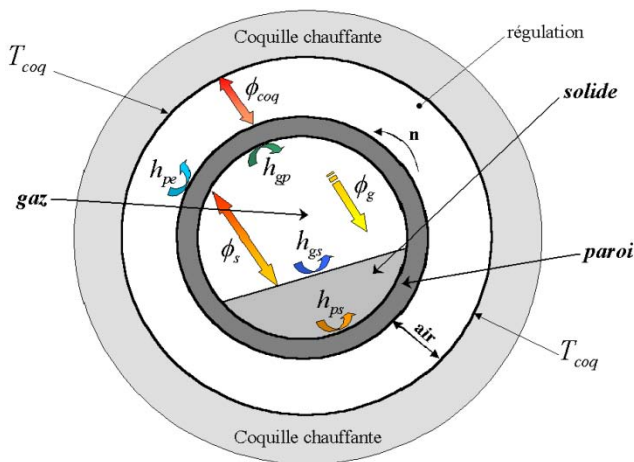


FIGURE 9 : MODELISATION THERMIQUE DANS UNE SECTION DU FOUR POUR UNE ZONE REGULEE.

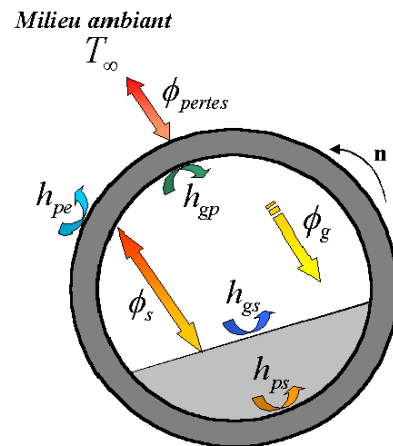


FIGURE 10 : MODELISATION THERMIQUE DANS UNE SECTION DU FOUR POUR UNE ZONE NON REGULEE.

La température de la coquille dans la zone régulée, T_{coq} , est une entrée du modèle. Il est fait l'hypothèse que la couche d'air, immobile, située entre la coquille et la paroi externe du cylindre est également à cette température. La température de la coquille est soit constante sur toute la zone régulée, soit elle est représentée comme une fonction de la position z et du

temps t ; par contre, chacune des 5 zones régulées est supposée avoir une température de coquille uniforme. Pour les zones non régulées, en entrée et sortie du four de RAPSDODEE, la température du milieu ambiant (T_∞) correspond à l'entrée du modèle.

L'équation de conservation de l'énergie pour la charge solide s'écrit :

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} - V_s^{ax} \frac{\partial T_s}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial z} + \frac{\Phi_s}{\Omega_s} + \theta_s$$

$$T_s \quad z = L, t = T_s^{input} \quad (8)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \quad z = 0, t = 0$$

Le terme sous la forme $\frac{\Phi_s}{\Omega_s}$ (en $W.m^{-3}$) représente la contribution des différents transferts de chaleur aux frontières du volume Ω_s considéré. Un terme de diffusion axiale de chaleur est caractérisé par une conductivité thermique moyenne (λ_s). Le terme source θ_s correspond aux chaleurs dégagées ou absorbées dans le lit par les processus physiques ou chimiques. Dans le cas d'une charge inerte alors $\theta = 0$. On retrouve la vitesse moyenne axiale du lit, V_s^{ax} , définie dans l'équation (2). Les conditions aux limites pour la température de la charge, T_s , correspondent à une condition de Dirichlet en entrée ($z=L$) et à un flux de chaleur nul dans la direction axiale en sortie ($z=0$).

Pour la phase gazeuse, le terme d'accumulation a été négligé en faisant l'hypothèse qu'elle atteint un régime stationnaire bien plus rapidement que les autres phases modélisées.

$$\rho_g C p_g \mp V_g^{ax} \frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{\Phi_g}{\Omega_g} + \theta_g$$

$$T_g \quad z = L, t = T_g^{input} : \text{balayage co - courant} \quad (9)$$

$$T_g \quad z = 0, t = T_g^{input} : \text{balayage contre - courant}$$

Cette équation peut être utilisée aussi bien pour une circulation gazeuse à co-courant (signe – devant la vitesse) ou à contre-courant (signe + devant la vitesse) avec les conditions aux limites indiquées. La vitesse axiale du gaz est simplement obtenue à partir du débit massique de gaz:

$$V_g^{ax} = \frac{m_g}{\rho_g S_g} \quad (10)$$

La vitesse dépend de la position axiale puisque la masse volumique évolue en fonction de la température et de la nature de la phase gazeuse.

L'équation de conservation de l'énergie de la paroi s'écrit :

$$\rho_p C p_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial z} + \frac{\Phi_p}{\Omega_p} \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_p}{\partial z} \quad z = 0, t = 0 = 0$$

$$\frac{\partial T_p}{\partial z} \quad z = L, t = 0 = 0$$

Le flux axial d'énergie dans la paroi est supposé négligeable aux deux extrémités du cylindre, ce qui permet d'écrire les conditions aux limites en $z = 0$ et $z = L$.

Après avoir écrit les équations de conservation, il est nécessaire d'exprimer les différents flux globaux. Dans les équations ci-dessous, on distingue le flux global pour la phase solide Φ_s , le flux global pour la phase gaz Φ_g , et les deux expressions pour le flux global de la paroi Φ_p , selon qu'on se situe dans la zone régulée (première expression) ou dans la zone non régulée (seconde expression). Les termes des flux rayonnés ($\phi_s, \phi_g, \phi_p, \phi_{coq}, \phi_{pertes}$) sont respectivement ceux échangés au niveau de la charge solide, de la phase gazeuse, de la paroi, au niveau de la coquille de chauffage et enfin les pertes vers l'extérieur. h_{gp}, h_{gs}, h_{pe} sont les coefficients d'échange convectif (g : gaz, s : charge solide, p : paroi, e : extérieur) alors que h_{ps} est le coefficient d'échange conductif entre la paroi et la charge. $S_l, S_{pc}, S_{pd}, S_{pe}$ représentent respectivement la surface supérieure du lit, la surface de la paroi interne recouverte par le lit, la surface de la paroi interne découverte et la surface de la paroi externe.

$$\Phi_s = \phi_s + h_{gs} S_l T_g - T_s + h_{ps} S_{pc} T_p - T_s$$

$$\Phi_g = \phi_g + h_{gs} S_l T_s - T_g + h_{gp} S_{pd} T_p - T_g$$

$$\begin{aligned} \Phi_p(\text{zone régulée}) = & \phi_p + h_{ps} S_{pc} T_s - T_p + h_{gp} S_{pd} T_g - T_p \\ & + h_{pe} S_{pe} T_{coq} - T_p + \phi_{coq} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Phi_p(\text{zone non régulée}) = & \phi_p + h_{ps} S_{pc} T_s - T_p \\ & + h_{gp} S_{pd} T_g - T_p + h_{pe} S_{pe} T_{coq} - T_p + \phi_{pertes} \end{aligned}$$

Pour calculer les flux radiatifs, une formulation en radiativité de surface est utilisée (Sacadura 1980). Les principales hypothèses concernant les transferts radiatifs sont que les parois sont considérées comme des corps gris et diffusants ; le gaz est également supposé se comporter comme un gaz gris. Enfin et surtout, les échanges radiatifs sont supposés totalement localisés à la position axiale considérée : les transferts radiatifs n'ont lieu qu'entre éléments de surface localisés à la même position selon l'axe du four (Gorog et al., 1981).

En ce qui concerne les coefficients d'échange convectif entre le gaz, le solide et la paroi interne du tube (h_{gs} et h_{gp}), les relations proposées par (Tscheng et al., 1979) calculant un Nombre de Nusselt ont été retenues :

$$Nu_{gp} = 1,54 Re_g^{0,575} Ta^{-0,292}$$

$$Nu_{gs} = 0,46 Re_g^{0,535} Ta^{0,104} X^{-0,341} \quad 1600 < Re_g < 8000 \quad (13)$$

Re_g est le nombre de Reynolds calculé à partir de l'écoulement gazeux, Ta est le nombre de Taylor, et X est le taux de remplissage local du cylindre.

Le coefficient d'échange convectif entre la paroi externe du cylindre rotatif et l'air externe est calculé par le biais d'un coefficient de convection naturelle utilisée pour un cylindre horizontal immobile (Ra est le nombre adimensionnel de Rayleigh) (Sacadura 1980) :

$$\begin{aligned} Nu_{pe} &= 0,53Ra^{0.25} & 10^4 < Ra < 10^9 \\ Nu_{pe} &= 0,13Ra^{0.33} & 10^9 < Ra < 10^{13} \end{aligned} \quad (14)$$

Les échanges conductifs entre la paroi et la charge solide sont modélisés par deux contributions : une contribution liée à la conduction instationnaire (h_τ) et une contribution due à la résistance thermique de contact entre les particules constituant la charge et la paroi (h_c). Le coefficient d'échange h_{ps} est obtenu ainsi :

$$\frac{1}{h_{ps}} = \frac{1}{h_\tau} + \frac{1}{h_c} \quad (15)$$

Sans entrer dans les détails, l'exposé de ces modèles dépassant le cadre de ce mémoire, on peut retenir que le calcul du coefficient de conduction instationnaire est basé sur le calcul de la profondeur de pénétration d'une onde thermique ; son calcul amène à une expression analytique (Lybaert, 1985). Le calcul de h_c est basé sur le travail de (Ding et al., 2001) qui préconise l'utilisation du modèle de (Schundler, 1984) qui considère qu'au point de contact entre les particules et la paroi, la distance entre ces deux éléments est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen de molécules de gaz. Une relation en est déduite faisant intervenir la rugosité de surface des particules, la surface de contact et le parcours libre moyen des molécules de gaz. Toutes ces grandeurs doivent être fixées à partir des données de la littérature.

Les équations de conservation de l'énergie sont couplées au modèle de transport de la charge. Ce couplage intervient sur plusieurs variables : les surfaces d'échange dépendent de la hauteur de la charge $h(z,t)$, le temps de contact paroi-grains intervient dans le calcul du coefficient d'échange h_{ps} . La vitesse de la charge est calculée par le modèle de transport.

Le système d'équations obtenu est donc un système de quatre équations aux dérivées partielles avec des conditions aux limites associées. Le solveur PDEPE© implémenté dans MATLAB a été utilisé avec succès pour résoudre numériquement le système. Le principe de discrétisation des équations le long de l'axe du four reste identique à celui décrit dans la partie sur le modèle de transport de la charge : la discrétisation est raffinée en sortie afin d'évaluer correctement la vitesse locale de solide (ou le débit volumique) et uniforme sur la plus grande partie du cylindre.

B) VALIDATION DU MODELE

Une validation expérimentale du modèle a été réalisée avec le four tournant de RAPSODEE. Le matériau employé était du sable. Le sable a été finement tamisé et l'ensemble des propriétés thermiques ont été mesurées avec précision. L'effet de la température sur la conductivité thermique et la chaleur spécifique a été pris en compte. La validation expérimentale s'est focalisée sur les échanges conductifs entre la paroi et la charge : ainsi la

circulation de gaz était nulle et les essais ont été réalisés à des températures modérées afin de réduire l'intensité des échanges radiatifs. Enfin les moyens métrologiques mis en œuvre se sont limités à la seule mesure de la température du lit. Les thermocouples ont été placés dans le lit à environ 2 cm de la paroi en trois côtes différentes du four. Nous limitons ici la présentation des résultats à deux essais illustrés sur les figures suivantes.

Sur la figure 11, nous comparons les résultats expérimentaux avec le modèle dans le cas suivant : le four est chauffé de la température ambiante jusqu'à 473K (température de consigne sur les cinq zones régulées), le four est incliné à un angle de 2° et la vitesse de rotation fixée à $5,2 \text{ tour.min}^{-1}$. Après environ 70 minutes de fonctionnement, le débit d'alimentation en sable est passé de 65 à 110 kg.h^{-1} . La courbe du dessus compare les évolutions des températures en deux lieux de la zone régulée (à respectivement $1,15$ et $2,17$ m de la sortie du four) alors que la courbe du dessous compare les températures en un point situé à $0,65$ m de la sortie, c'est à dire dans la zone dite non régulée (référéncée zone 5 sur la figure). Si l'accord est plutôt satisfaisant pour les points situés dans la zone régulée - aussi bien sur les valeurs des températures que sur les temps de mise en régime, même suite au changement de débit-, il n'en est plus de même pour la zone non régulée. La seconde expérience est présentée sur la figure 12 : le four est toujours chauffé à 473K avec une inclinaison de 2° et un débit d'alimentation de 33 kg.h^{-1} . Au bout d'environ 90 minutes, la vitesse de rotation est passée de $2,5$ à 4 rev.min^{-1} . Encore une fois, l'accord est satisfaisant pour la zone régulée : la simulation est bonne jusqu'à l'échelon de vitesse de rotation, mais amplifie l'effet du changement de vitesse sur le niveau de température atteint. Par contre, les résultats sont nettement moins satisfaisants dans la zone non régulée. Cette faible qualité du modèle pour représenter la température dans la zone non régulée a été observée pour toutes les confrontations réalisées. Elle a été expliquée par le mauvais calcul de la température de paroi dans cette zone de four, avec entre autres, une mauvaise évaluation des flux de chaleur échangés avec l'extérieur.

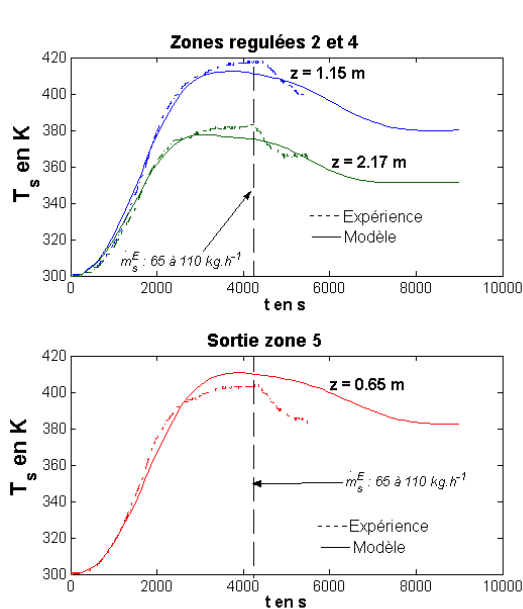


FIGURE 11 : VALIDATION EXPERIMENTALE – CAS N°1 : CHAUFFAGE ET ECHELON DE DEBIT.

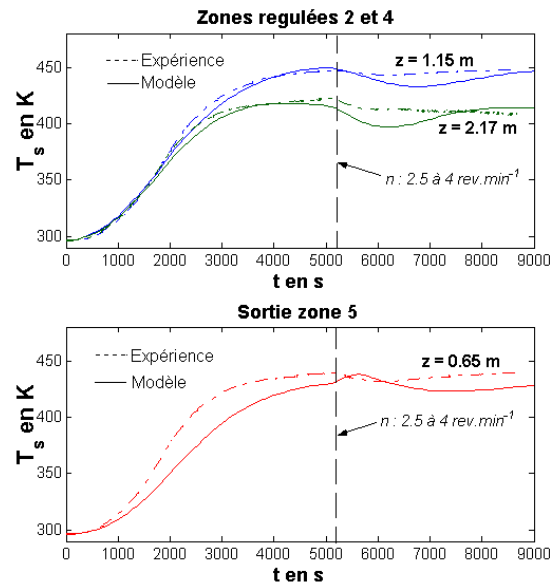


FIGURE 12 : VALIDATION EXPERIMENTALE – CAS N°2 : CHAUFFAGE ET ECHELON DE VITESSE.

C) UTILISATION DU MODELE DE TRANSFERT THERMIQUE

Le modèle développé est un outil idéal pour étudier, au moins qualitativement, les différents effets thermiques dans un four tournant. Par exemple, on peut voir l'évolution des températures de la phase gazeuse et de paroi sur la figure 13 et celle de la température de la charge solide sur la figure 14 au cours du temps (courbes pour 3000, 6000 et 10000 secondes) pendant l'échauffement du four ; la température de consigne est augmentée de la température ambiante à l'instant initial jusqu'à une valeur de 1200 K atteinte au temps 10000 secondes. Pour distinguer les deux zones non régulées sur les figures, c'est-à-dire la zone en entrée entre 4,2 et 3,5 m et la zone en sortie entre 0,8 et 0 m, la valeur de la température de consigne a été fixée artificiellement à la température ambiante (293 K).

Il est ainsi possible d'appréhender comment évoluent les températures le long du four et au cours du temps, les différences entre les températures des différentes phases, les écarts avec la température de consigne, le temps nécessaire pour atteindre la consigne etc. Le modèle peut être également utilisé pour comparer l'importance relative des différents modes de transfert. Sur la figure 15, sont tracés les termes correspondant aux différents flux en fonction de la position dans le four, pour la phase solide et la phase gaz. Pour des commodités de lecture, les courbes sont tracées une fois le régime stationnaire atteint.

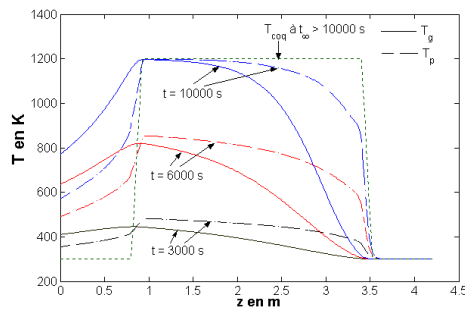


FIGURE 13 : SIMULATION DU CHAUFFAGE DU FOUR – TEMPERATURES DU GAZ ET DE PAROI.

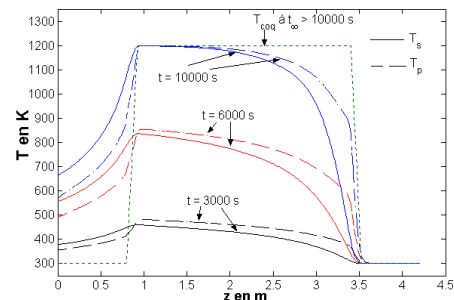


FIGURE 14 : SIMULATION DU CHAUFFAGE DU FOUR – TEMPERATURES DU SOLIDE ET DE PAROI.

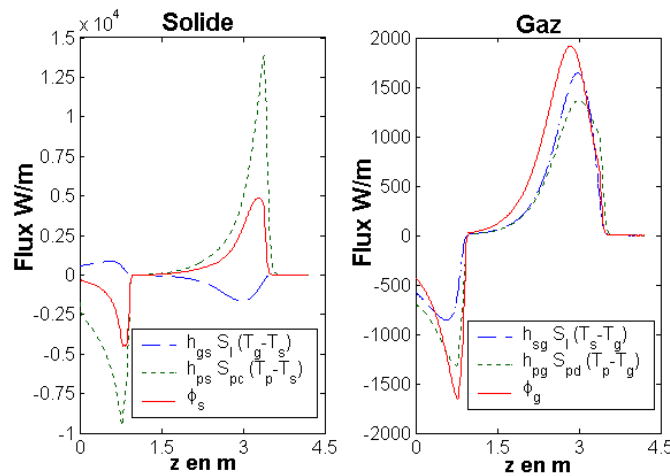


FIGURE 15 : COMPARAISON DES FLUX DE CHALEUR EN REGIME STATIONNAIRE.

On constate ainsi que dans les conditions de simulation présentées ici, il n'est pas possible de négliger un des modes de transfert. Ils sont du même ordre de grandeur pour la phase gazeuse alors que pour la charge solide, le flux conductif « paroi-charge solide » est dominant, mais les autres modes ne sont toutefois pas négligeables.

2.3.3 APPLICATIONS

Trois cas d'études particuliers vont être maintenant présentés. Le premier est une application directe du modèle présenté pour la pyrolyse du bois. Le second consiste en une adaptation du modèle pour son utilisation dans le cadre de la résolution d'un problème d'optimisation numérique pour la fabrication de charbon actif. En particulier les essais expérimentaux complémentaires pour générer les données nécessaires servant à alimenter le modèle seront présentés. Enfin, le troisième cas d'étude ne concerne pas l'utilisation du modèle mais permettra d'illustrer l'apport éventuel d'un tel outil pour compléter des résultats expérimentaux.

A) APPLICATIONS EN SIMULATION : PYROLYSE DE BOIS

Les deux parties du modèle de four tournant présentées précédemment (modèle d'écoulement et modèle de transfert thermique) ne sont pas suffisantes pour simuler une application de traitement ou valorisation de déchets/biomasse. En effet, il faut être capable de représenter les transformations de la charge et ses effets sur le fonctionnement du four. La première application considérée est la pyrolyse de bois.

Les équations de conservation de la masse pour les espèces i en phase solide ou j en phase gazeuse s'écrivent sous la forme suivante, où R_i et R_j représentent les termes sources exprimés en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i S_s}{\partial t} - \frac{\partial \rho_i S_s V_s^{ax}}{\partial z} &= R_i \\ \frac{\partial \rho_j S_g}{\partial t} - \frac{\partial \rho_j S_g V_g^{ax}}{\partial z} &= R_j \end{aligned} \quad (16)$$

Pour aller plus loin dans le développement du modèle, une hypothèse supplémentaire est nécessaire ; il est admis que le débit volumique change peu le long du four et peut donc être considéré constant. C'est une hypothèse forte qui néglige donc le retrait ou l'expansion des particules constituant la charge. Autrement dit, il est admis que la pyrolyse ne va pas modifier la taille des particules, c'est la porosité interne des particules qui augmente sans que leur volume ne change. L'équation (16) pour la conservation de la masse des espèces en phase solide peut alors se simplifier ainsi:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} - V_s^{ax} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} = R_i / S_s \quad (17)$$

L'égalité suivante est également vérifiée ; elle correspond à l'équation de conservation du volume :

$$\frac{\partial S_s}{\partial t} = \frac{\partial Q_s}{\partial z} \quad (18)$$

Une autre hypothèse, déjà vue précédemment, est de négliger le terme d'accumulation dans l'équation (16) de la phase gaz.

L'étape suivante dans le développement du modèle de pyrolyse de bois en four tournant est de considérer que l'angle de repos dynamique du lit varie en fonction de la composition de la charge solide. C'est le moyen choisi pour faire le lien entre la charge réactive et ses propriétés d'écoulement dans le cylindre rotatif. Si l'angle diminue cela signifie que le lit a tendance à être plus « fluide », l'écoulement axial aura tendance à s'accélérer. Au contraire, si l'angle augmente, cela traduira une charge qui aura tendance à moins bien s'écouler. Ainsi, l'angle dynamique de repos, β , va dépendre du temps et de la position dans le four. Il est alors nécessaire de définir une loi de variation de β en fonction de l'état du mélange composant la charge à une côte donnée. En régime stationnaire, les équations présentées précédemment pour calculer les grandeurs propres à l'écoulement de la charge restent valables, il suffit seulement de calculer β à chaque instant et en chaque point du four. En régime dynamique, les calculs se compliquent. Avec les hypothèses émises, l'équation de conservation du volume peut s'écrire :

$$\frac{\partial S_s}{\partial t} = \frac{\partial Q_s}{\partial z} = S_s \frac{\partial V_s^{ax}}{\partial z} + V_s^{ax} \frac{\partial S_s}{\partial z} \quad (19)$$

Il est besoin d'exprimer les dérivées apparaissant dans le membre de droite de cette équation. Un développement analytique (Descoins, 2003) permet d'exprimer l'équation de conservation de volume en fonction du profil de hauteur de charge :

$$\begin{aligned} F_h^1 \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{U^T \tan \theta}{\sin \beta} F_h^1 - \left(1 - F_h^1\right) \frac{\partial h}{\partial z} - R \cot \beta F_h \frac{\partial \beta}{\partial z} \\ = \frac{\partial}{\partial z} \left(U^T R \cot \beta F_h^1 \right) \frac{\partial h}{\partial z} \end{aligned} \quad (20)$$

La dérivée de l'angle de repos dynamique du lit par rapport à la position axiale qui apparaît dans l'équation (20) doit être calculée selon la loi de variation β qui a été choisie. F_h et U^T ont été déjà définis dans l'équation (6). Les conditions aux limites et initiales restent inchangées.

On peut remarquer que la forme de cette équation dynamique de transport de la charge ressemble beaucoup à l'équation définie pour une charge inerte (équation 5). Il est intéressant d'associer chaque terme de l'équation à un processus comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Dans le cas d'un solide réactif, hormis l'angle de repos dynamique qui est fonction de la composition du lit, le terme d'advection est modifié par l'ajout d'une contribution incluant la variation de l'angle de repos dynamique en fonction de la position. Le terme de diffusion reste inchangé par rapport au cas du solide inerte.

Les équations de conservation de l'énergie sont toujours écrites pour les trois éléments du four : la paroi du tube rotatif, la phase solide et la phase gazeuse. Les équations sont modifiées par ajout des termes de chaleur de réaction se produisant dans chacune des phases (termes sources différents de zéro). D'autre part, il faut tenir compte de l'énergie associée aux dégagements des matières volatiles de la phase solide vers la phase gazeuse. La quantité de

matière volatile dégagée, calculée par les expressions du modèle cinétique mis en jeu, est supposée être instantanément transmise dans la phase gazeuse. Cette hypothèse est favorisée par le brassage important de la charge en régime de roulement et de la taille réduite des particules de bois qui constituent le lit solide.

TABLEAU 4 : COMPARAISON DES TERMES DE L'EQUATION DYNAMIQUE DE TRANSPORT DE LA CHARGE POUR UN SOLIDE INERTE OU REACTIF.

Coefficients	Processus
Cas d'un solide inerte	
$F_h^1 \frac{\partial h}{\partial t}$	<i>Accumulation</i>
$\frac{U^T \tan \theta}{\sin \beta} F_h^1 \left(1 - F_h^1 \right) \frac{\partial h}{\partial z}$	<i>Advection, transport</i>
$\frac{\partial}{\partial z} U^T \frac{3 R \cot \beta}{3} F_h^3 \frac{\partial h}{\partial z}$	<i>Diffusion</i>
Cas d'un solide réactif	
$F_h^1 \frac{\partial h}{\partial t}$	<i>Accumulation</i>
$\frac{U^T \tan \theta}{\sin \beta(t, z)} F_h^1 \left(1 - F_h^1 \right) \frac{\partial h}{\partial z} - R \frac{\partial \beta}{\partial z} F_h^3$	<i>Advection, transport</i>
$\frac{\partial}{\partial z} U^T \frac{3 R \cot \beta}{3} F_h^3 \frac{\partial h}{\partial z}$	<i>Diffusion</i>

Les informations utilisées pour simuler la pyrolyse du bois (schéma réactionnel, modèle cinétique, données cinétique et thermo-physiques, ...) sont tirées de (Miller et al., 1997). Cet auteur propose un modèle où la pyrolyse du bois se fait par l'intermédiaire de trois réactions en parallèle produisant un résidu solide carboné (*char*), une pseudo-espèce gaz incondensable et une pseudo-espèce gaz condensable qui peut en phase gazeuse se transformer en l'espèce gaz incondensable par des réactions de craquage. Dans ce modèle, les deux espèces solides qui vont constituer le lit sont donc le bois et le char. Dans l'équation ci-dessous, est donnée l'expression qui a été choisie pour représenter l'évolution de l'angle de repos dynamique du lit en cours de pyrolyse. L'expression de la dérivée de cet angle par rapport à z (utile pour l'équation (20)) est également écrite :

$$\beta = \frac{\rho_{bois} \beta_{bois} + \rho_{char} \beta_{char}}{\rho_{bois} + \rho_{char}} \quad (21)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial z} = \frac{\beta_{bois} - \beta_{char}}{\rho_{bois} + \rho_{char}} \left(\rho_{char} \frac{\partial \rho_{bois}}{\partial z} - \rho_{bois} \frac{\partial \rho_{char}}{\partial z} \right)$$

Le modèle global du four est composé de 9 équations de conservation. Les 9 variables associées sont les masses volumiques apparentes des espèces : ρ_{bois} , ρ_{char} , ρ_{tar} , ρ_{gaz} et ρ_{azote} , les températures de la phase solide, T_s , de la phase gazeuse, T_g , du tube rotatif, T_p , ainsi que la hauteur locale de solide h . Toutes ces grandeurs sont fonction de la position axiale z et du temps t . Toutes les variables du système d'équations sont couplées. Les réactions chimiques influent à la fois sur les températures (par le biais de leur chaleur de réaction), sur les profils d'espèces chimiques (influence des termes sources massiques), mais également sur le profil de chargement dans le four à travers les variations de l'angle de repos dynamique β . Le système d'équations aux dérivées partielles est toujours résolu par le solveur PDEPE®.

La simulation fournit une banque exhaustive d'informations capitales puisque les interactions entre les phénomènes sont nombreuses et qu'il n'est pas si facile d'anticiper *a priori* leurs importances relatives. D'autre part, comme plusieurs variables sont inaccessibles à la mesure, la simulation peut permettre de se faire une idée (au moins grossière) de leur valeur et de leur évolution. Nous ne serons pas exhaustifs dans la présentation de résultats de simulation, cela dépasse le cadre de ce mémoire, nous les illustrerons cependant par quelques courbes afin de montrer l'intérêt de cet outil de simulation.

Le cas présenté concerne la pyrolyse d'un débit de bois de $23,4 \text{ kg.h}^{-1}$ circulant dans le four tournant. La température de consigne du four est fixée à 900 K ; les autres conditions opératoires sont réglées à un angle d'inclinaison de 1° et une vitesse de rotation de 4 rev.min^{-1} . Le fonctionnement du four est en mode co-courant avec un débit d'azote de 18 kg.h^{-1} . Bien que peu conventionnelle d'un point de vue industriel, la simulation consiste à alimenter le four en bois et à élever la température de sa valeur ambiante à la consigne (rampe de 360 K.h^{-1}), jusqu'à l'obtention d'un fonctionnement en régime stationnaire.

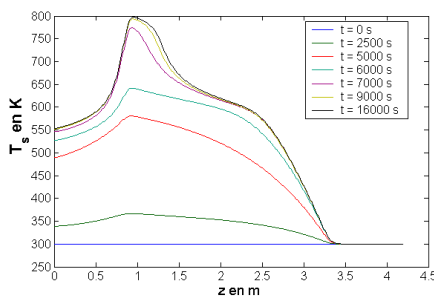


FIGURE 16 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE LA PHASE SOLIDE.

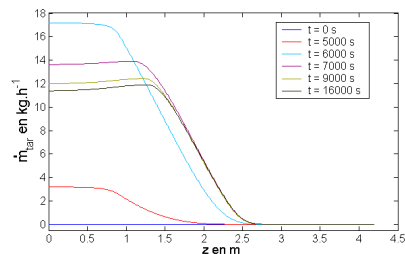


FIGURE 17 : EVOLUTION DU DEBIT MASSIQUE DE TAR EN PHASE GAZEUSE.

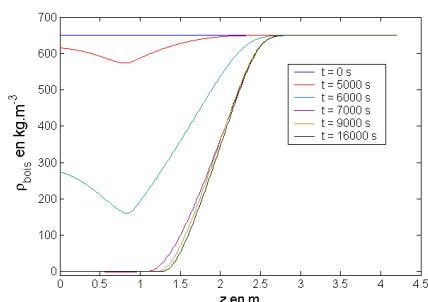


FIGURE 18 : EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE DE BOIS.

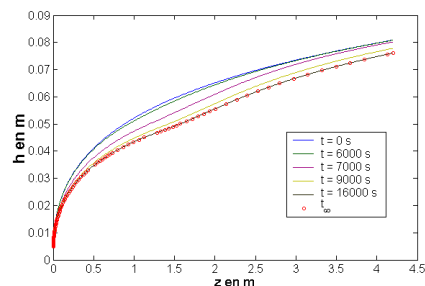


FIGURE 19 : EVOLUTIONS DU PROFIL DE CHARGEMENT DU FOUR.

Les figures 16 à 19 présentent respectivement l'évolution temporelle des températures du lit et de la phase gazeuse, ainsi que les flux matières de tar (i.e., gaz incondensables) et du débit volumique du lit solide pour des temps allant jusqu'à 16000 secondes. Durant une première phase (temps inférieur à 5000 secondes), le four monte en température, le niveau de température atteint au sein de la phase solide n'est pas suffisant pour que les réactions de pyrolyse puissent commencer. Ensuite, les réactions primaires de pyrolyse débutent en phase

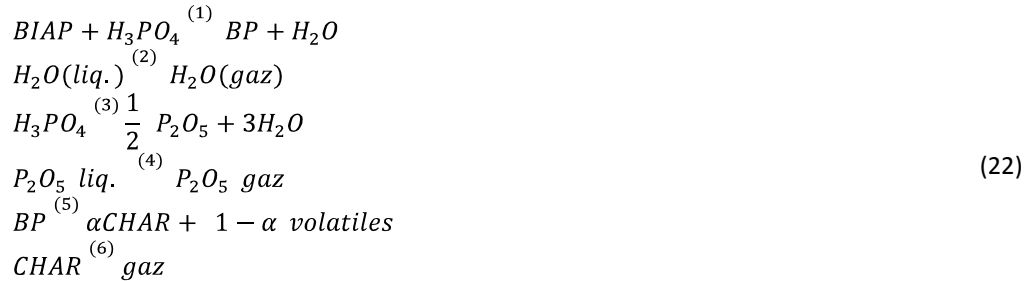
solide, ce qui a une influence sur le profil de température du solide du fait de l'endothermicité supposée des réactions de pyrolyse (cf. figure 16) (Miller 1997). On peut aussi remarquer la brusque montée de la température de la phase solide entre $z = 1.5$ m et la sortie du four : le lit est alors constitué uniquement de char, sa chaleur massique est plus faible que celle du bois selon les données thermo-physiques utilisées. Ces réactions chimiques s'accompagnent d'un dégagement gazeux de matière de la phase solide vers la phase gazeuse (cf. figure 17 pour visualiser le débit massique de tar). On constate sur cette dernière figure que la production de tar (c'est vrai également pour la pseudo-espèce gaz) passe par un maximum vers 7000 secondes. Ceci est dû au niveau de température du lit et donc à l'ampleur de la réaction de dégradation du bois (en effet il est par ailleurs montré que les réactions de craquage des tars sont quasiment inexistantes). L'effet des réactions chimiques sur le profil de chargement est significatif (figure 19). Cet effet se fait ressentir bien sûr au travers de la variation de l'angle de repos dynamique proportionnelle à la composition du lit. Comme on pouvait s'en douter, même si les réactions de pyrolyse sont localisées dans la zone chaude du four, elles impactent la hauteur du lit sur toute la longueur du four. La simulation permet de remonter aux temps de passage ; celui-ci est réduit de 15% entre l'état initial (bois circulant dans un tube froid) et l'état final (régime stationnaire atteint).

B) APPLICATION EN OPTIMISATION : OPTIMISATION DE LA TEMPERATURE DU FOUR TOURNANT POUR LA FABRICATION DE CHARBONS ACTIFS

Dans cette application, on s'intéresse à la fabrication de charbons actifs en four tournant. Les charbons actifs, utilisés essentiellement dans les procédés d'adsorption, sont ici analysés au travers de leur seule capacité d'adsorption, et plus particulièrement via une de leurs caractéristiques principales : la surface spécifique. Une voie possible de fabrication des charbons actifs est la pyrolyse de matériaux ligno-cellulosiques imprégnés à l'acide phosphorique. Des études ont montré qu'il était ainsi possible d'obtenir des charbons avec des surfaces spécifiques comprises entre 1000 et 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon la biomasse : noix de coco, bois de chêne, bois d'épicéa... (Laine et al., 1989), (Jagtoyen et al., 1998) ou (Benaddi, 1995). Les températures de traitement couvrent une gamme comprise entre 300 et 500°C avec des atmosphères variées (azote, vapeur d'eau, air) et des taux différents d'acide phosphorique. Des auteurs ont proposé des explications sur le rôle de l'acide phosphorique dans la création de porosité et de surface avec l'élévation de température (Jagtoyen et al., 1998).

A partir du modèle de four tournant précédemment développé, il a été proposé de déterminer quelles seraient les conditions opératoires optimales de fonctionnement du four pour favoriser la production de charbon actif avec des surfaces spécifiques les plus grandes possibles. La biomasse choisie s'est portée sur le pin. En raison de la présence importante d'acide phosphorique, aucun essai expérimental n'a pu être réalisé avec le four tournant de RAPSODEE. Le travail a donc consisté seulement en un développement théorique avec toutefois des essais expérimentaux complémentaires de caractérisation. En effet, afin d'alimenter le modèle du four tournant avec des données relatives à l'opération étudiée, il a été nécessaire d'accéder à des informations indispensables et complémentaires que sont la cinétique de pyrolyse du pin en présence d'acide phosphorique et la cinétique de développement de la surface spécifique.

Un modèle de cinétique de pyrolyse de bois de pin imprégné d'acide phosphorique, noté BIAP par la suite, a été développé ; il est basé sur une adaptation du modèle développé par (Montané, 2005) pour la pyrolyse de la lignine imprégné d'acide phosphorique. Le schéma proposé est le suivant :



La réaction de déshydratation (1) qui se déroule à température ambiante commence dès la mise en contact entre le bois et l'acide phosphorique pour former un complexe phosphaté (BP pour bois phosphaté). Les réactions (2) et (4) expliquent l'évaporation de l'eau (humidité du bois, eau de dilution de l'acide phosphorique, eau produite par la réaction (1)) et de l'anhydride phosphorique, celui-ci ayant été produit par la transformation de l'excès d'acide phosphorique via la réaction (3). Les réactions (5) et (6) correspondent à la pyrolyse du complexe phosphaté avec une première étape de formation d'un résidu (CHAR), lui-même transformé dans un second temps par la réaction (6). Le modèle cinétique associé, qui incorpore les réactions (2) à (6) pour les phases solide et liquide, a été écrit ainsi :

$$\begin{aligned}
 \frac{dy_{H_2O}}{dt} &= -k_2 y_{H_2O} + \frac{3}{2} k_3 \frac{M_{H_2O}}{M_{H_3PO_4}} y_{H_3PO_4} \\
 \frac{dy_{H_3PO_4}}{dt} &= -k_3 y_{H_3PO_4} \\
 \frac{dy_{P_2O_5}}{dt} &= -k_4 y_{P_2O_5} + \frac{1}{2} k_3 \frac{M_{P_2O_5}}{M_{H_3PO_4}} y_{H_3PO_4} \\
 \frac{dy_{BP}}{dt} &= -k_5 y_{BP} \\
 \frac{dy_{CHAR}}{dt} &= \beta_1 k_5 y_{BP} - k_6 y_{CHAR} \\
 y_{total} &= y_{CHAR} + y_{H_3PO_4} + y_{P_2O_5} + y_{BP} + y_{H_2O}
 \end{aligned} \tag{23}$$

$$\text{avec } \beta_1 = \alpha \frac{M_{CHAR}}{M_{BP}}$$

Les variables dépendantes y_i représentent les masses normalisées de chacune des espèces chimiques et les constantes M_i sont les masses molaires. Les constantes cinétiques k_i ont été exprimées sous la forme d'une loi d'Arrhenius. On distingue deux inconnues supplémentaires β_1 et β_2 . β_1 est liée au rendement massique inconnu de la réaction (5) alors que β_2 intervient dans les conditions initiales. En effet, pour résoudre ce système d'équations différentielles il est nécessaire de connaître les masses initiales de chacun des cinq constituants. A partir du taux d'imprégnation d'acide phosphorique (rapport de la masse d'acide sur la masse de bois), du taux de dilution de l'acide, de l'humidité initiale de l'échantillon, qui peuvent être déterminés,

on définit un coefficient inconnu β_2 qui représente la proportion d'acide qui se lie avec le bois pour faire un complexe phosphaté. Le terme $(1 - \beta_2)$ constitue alors l'excès d'acide phosphorique. Les masses initiales peuvent alors être exprimées par l'intermédiaire de β_2 . A partir de la résolution du système d'équations différentielles, on accède à une variable observable, y_{total} , la masse normalisée totale. Il y a douze paramètres inconnus : cinq facteurs pré-exponentiels, cinq énergies d'activation et les constantes β_1 et β_2 . La détermination des paramètres inconnus a été réalisée par minimisation d'un critère quadratique entre la masse normalisée totale (y_{total}) calculée par le modèle et les résultats de deux expériences d'analyse thermogravimétrique (rampes de températures : 10 et 20°C.min⁻¹). Le taux d'imprégnation a été choisi égal à 150% pour toutes les expériences. Les paramètres cinétiques identifiés sont donnés dans le tableau 5. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux sont en très bon accord (Hared, 2007)

TABLEAU 5 : PARAMETRES CINETIQUES IDENTIFIES POUR LE PROCESSUS DE PYROLYSE DE BOIS IMPREGNE D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Réactions	A_0 (s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	β_1	β_2
(2)	236 10 ⁻¹	30,8	0,65	0,23
(3)	614 10 ⁻¹	75,5		
(4)	6673 10 ⁻¹	102,5		
(5)	553 10 ⁻²	32,8		
(6)	824 10 ⁻³	61,5		

Le deuxième modèle nécessaire est un modèle cinétique de développement de surface spécifique qui doit permettre d'évaluer l'évolution de la surface spécifique au cours du temps selon les conditions opératoires. Seule l'influence de la température a été considérée ici, les autres paramètres étant maintenus constants. Les essais expérimentaux ont été réalisés dans un réacteur à lit traversé. Il s'agit d'un four cylindrique vertical constitué de deux tubes concentriques situés dans un élément chauffant électrique. Un échantillon de BIAP, de 4 grammes avec un taux d'imprégnation d'acide de 150%, est placé sur un fritté de quartz dans le tube intérieur. L'azote circule dans l'espace annulaire entre les deux tubes, où il est préchauffé avant de traverser l'échantillon et le fritté. Un thermocouple de type K est placé à 0,5 cm sous le fritté pour mesurer la température des gaz de pyrolyse qui sortent de l'échantillon. Le protocole opératoire consiste à insérer l'échantillon une fois la température désirée atteinte. Le relevé de température montre un régime transitoire de 10 à 15 minutes

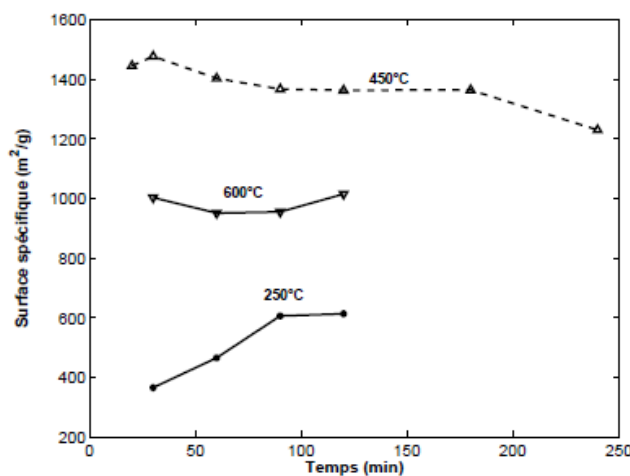


FIGURE 20 : EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN FONCTION DU TEMPS.

avant d'atteindre la température de consigne du réacteur. Après un temps de séjour désiré, les tubes chauds sont retirés et l'échantillon, sous absence d'air, est refroidi à température ambiante. Les échantillons ainsi préparés sont donc constitués d'un résidu solide carboné mélangé avec de l'acide phosphorique. Ils sont lavés pendant 3 jours dans un Soxhlet, afin d'extraire l'acide phosphorique. Les charbons actifs ainsi obtenus, sont ensuite séchés dans une étuve pendant 24 heures. Les surfaces spécifiques sont ensuite obtenues par BET. Une quinzaine d'expériences ont été réalisées en faisant varier la température entre 250 et 600°C pour des temps de séjour compris entre 20 et 240 minutes. L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté sur la figure 20.

Une revue bibliographique et les résultats expérimentaux ont mis en évidence que l'acide phosphorique permet de développer la surface spécifique jusqu'à des températures de 400-500°C ; au-delà, la surface spécifique diminue. Il nous a semblé judicieux de faire intervenir la masse d'acide phosphorique présente dans l'échantillon pour la formulation de la cinétique d'évolution de surface spécifique. Ainsi, deux mécanismes compétitifs ont été considérés : un mécanisme de création de surface spécifique dépendant de la masse d'acide et un mécanisme de destruction de surface spécifique lié à la masse d'acide. De plus, le modèle intègre une réaction de consommation d'acide phosphorique. La raison de ce formalisme repose sur l'idée que tant que l'acide phosphorique est présent dans l'échantillon alors la surface spécifique se développe ; une fois que la réaction de pyrolyse commence alors la surface spécifique diminue. Les équations du modèle sont données ci-dessous (équations (24)).

$$\frac{dS}{dt} = k_1 S^n m_{acide}^m - k_3 m_{acide} \quad (24)$$

$$\frac{dm_{acide}}{dt} = -k_2 m_{acide}$$

S et m_{acide} représentent respectivement la surface spécifique et la masse normalisée d'acide phosphorique. Les trois constantes de vitesse s'expriment sous une forme d'Arrhenius ; n et m sont des exposants à déterminer. Les paramètres identifiés et la comparaison entre le modèle obtenu et les expériences sont donnés respectivement dans le tableau 6 et sur la figure 21.

TABLEAU 6 : PARAMETRES CINETIQUES POUR LE MODELE D'EVOLUTION DE SURFACE SPECIFIQUE.

Indice	A_0 (s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	n	m
(1)	167	30000	0,1	1
(2)	0,0136	15000		
(3)	11500	60000		

OPTIMISATION DU FONCTIONNEMENT DU FOUR TOURNANT

La recherche des paramètres opératoires optimaux du four tournant inclut le débit d'alimentation, la vitesse de rotation et l'inclinaison, ainsi que le profil de température le long du four. Les deux modèles cinétiques présentés ci-dessus (modèle de pyrolyse du BIAP et modèle de développement de surface spécifique) ont été couplés au modèle global de four tournant. Dans un premier temps, une étude de sensibilité des paramètres opératoires sur la surface spécifique du char à la sortie du four a été entreprise. Tous les paramètres opératoires

ont un impact important par l'intermédiaire du temps de séjour et du niveau de température atteint par la charge. Nous avons limité la recherche des paramètres opératoires optimaux au seul profil de température en fixant les autres. En effet, « jouer » sur les autres paramètres opératoires implique le risque de sortir du domaine de validité du modèle d'écoulement (régime de roulement). Les variables d'optimisation ont donc été choisies comme les températures de paroi de chacune des cinq zones de chauffage (cas du four pilote RAPSODEE).

Le problème d'optimisation a donc été posé comme la maximisation de la surface spécifique en sortie du four par la recherche des cinq températures de paroi :

$$\max_{T_{p1}, T_{p2}, T_{p3}, T_{p4}, T_{p5}} S_{sortie_four} \quad (25)$$

Le modèle global de four tournant a été modifié pour cette application :

- Une version en régime stationnaire a été construite, les équations du modèle deviennent des équations différentielles ordinaires en z ,
- Les cinq températures de paroi recherchées sont supposées être celles au centre des zones de chauffage ; pour réduire les temps de calcul, l'hypothèse d'une évolution linéaire de la température de paroi entre les cinq températures est choisie. Il a été vérifié que dans les conditions de fonctionnement simulées, cette simplification ne modifiait en fait que très légèrement le profil de température de paroi (Hared 2007).

A partir des études de sensibilité préalables, il a été choisi de fixer la vitesse de rotation et l'angle d'inclinaison respectivement à 4 tr.min^{-1} et 1° , le débit d'alimentation est choisi égal à 10 kg.h^{-1} . Le temps de séjour calculé par le modèle de four tournant est d'environ 56 minutes.

Le modèle du four tournant a été couplé à un algorithme d'optimisation numérique (SQP pour Sequential Quadratic Programming, (Corriou, 2009)) qui va rechercher itérativement les cinq températures pour atteindre le maximum du critère défini. A chaque itération, l'optimiseur calcule les températures centrales des cinq zones, puis le modèle global du four tournant est résolu en conséquence pour accéder à une nouvelle valeur de la surface spécifique du BIAP en sortie du four ; cette valeur est retournée à l'optimiseur et une nouvelle itération est réalisée jusqu'à la convergence vers une solution.

Les résultats sont présentés sur les figures 22 et 23. Les profils à la solution du problème d'optimisation de la température de paroi, avec une évolution linéaire entre les 5 températures calculées par l'optimiseur, et de la température de la charge correspondant (calculé par le modèle de four tournant) sont représentés sur la figure 22. L'évolution de la surface spécifique au cours du transit du BIAP dans le four est tracée sur la figure 23. La courbe correspondant au profil optimal de température est référencée comme $T_R^{optimal}$; elle est comparée aux évolutions de surface spécifique pour des températures de paroi maintenues constantes sur toute la longueur du four (entre 500°C et 900°C). L'apport de la recherche du profil de température optimal a permis une augmentation de plus de 10% de la surface spécifique (la surface spécifique obtenue dans ce cas est de $1194 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), avec en plus une politique de chauffage réduite qui consiste à chauffer rapidement la charge à une température voisine de 500°C puis à maintenir cette température.

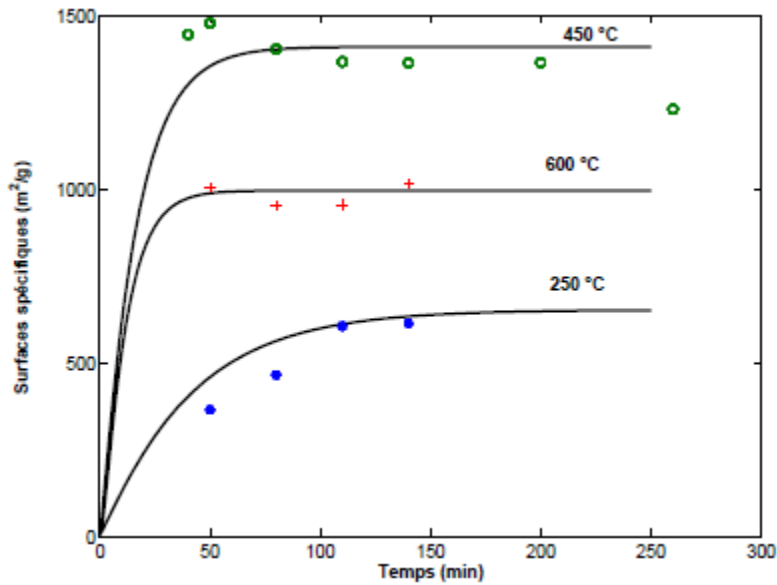


FIGURE 21 : COMPARAISON ENTRE LE MODELE ET LES EXPERIENCES POUR L'EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DU BIAP.

De nombreux essais numériques ont été réalisés afin de trouver d'autres solutions pouvant correspondre à des optima mais sans succès. Ce qui tend à indiquer que le profil de température trouvé est le seul optimal avec les différentes hypothèses faites.

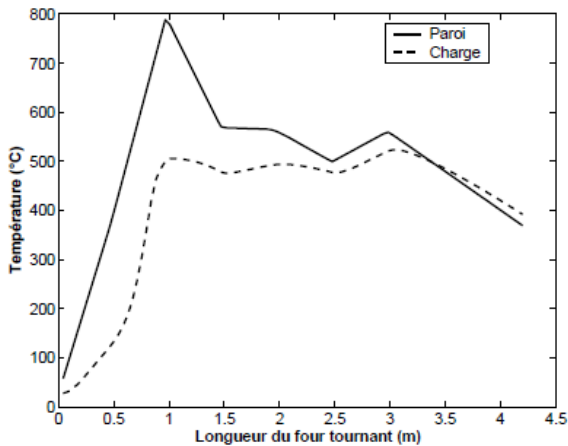


FIGURE 22 : PROFILS DES TEMPERATURES DE PAROI ET DE CHARGE A LA SOLUTION OPTIMALE TROUVEE.

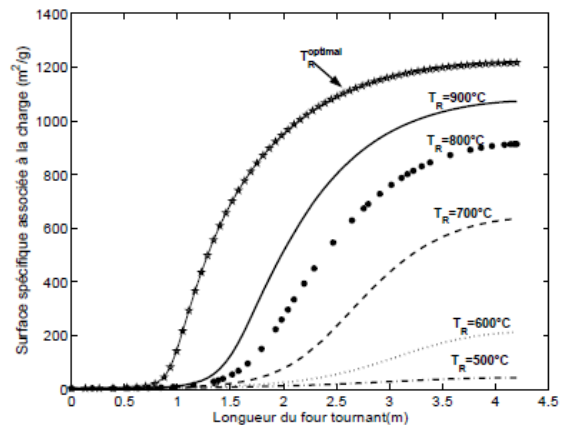


FIGURE 23 : EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE POUR DES FONCTIONNEMENTS ISOTHERMES DU FOUR ET POUR LE PROFIL DE TEMPERATURE OPTIMISE.

C) CALCINATION DE SEDIMENTS EN FOUR TOURNANT

Cette troisième et dernière application va permettre de conclure ce chapitre. Au contraire des applications précédentes, aucun résultat de modélisation/simulation ne sera présenté (le temps consacré à cette étude dans le cadre d'une thèse Cifre n'a pas permis d'aborder cet aspect). Cependant, j'estime qu'évoquer ici ce travail présente plusieurs intérêts et conserve une cohérence avec les cas précédents ; en effet, cette application est issue d'une problématique industrielle et va permettre d'illustrer les difficultés inhérentes à de telles situations. Il sera

possible d'envisager alors les apports éventuels d'un outil de modélisation pour ce type de problématique.

Cette application concerne le traitement et la valorisation de sédiments contaminés issus du dragage de canaux de navigation. Au fil des années, l'accumulation de dépôts de sédiments implique des curages afin de maintenir des tirants d'eau suffisants dans les parties navigables. Ces sédiments dragués sont le plus généralement contaminés en métaux lourds (mercure, plomb, cadmium, arsenic, ...) et en matières organiques (composés carbonés, hydrogénés, oxygénés et azotés).

Le procédé étudié (procédé NOVOSOL[®] breveté par la société Solvay S.A.) permet de traiter les sédiments à des fins de valorisation matière. Les sédiments sont d'abord phosphatés (ajout d'acide phosphorique) et séchés. La phosphatation a pour but de stabiliser les métaux lourds dans le sédiment. Les sédiments sont ensuite calcinés dans une deuxième étape. Au cours du traitement thermique, de nombreux métaux lourds restent piégés dans le résidu solide alors que les plus volatils se vaporisent en fonction de leurs propriétés et de leur spéciation chimique. La plupart des constituants organiques sont décomposés à haute température. Les composés minéraux ne se dégradent pas, mais subissent des transformations physico-chimiques telles que le frittage thermique. C'est la maîtrise de ces processus pendant la calcination qui peut permettre d'optimiser le piégeage des métaux lourds et de donner aux sédiments calcinés certaines propriétés en vue de leur valorisation (matériaux dans la construction routière ou fabrication de briques par exemple).

Les résultats présentés concernent la calcination de sédiments fluviaux phosphatés dans le four tournant de RAPSODEE. Tout d'abord sur la figure 24, le relevé de plusieurs températures dans la charge pendant un essai de calcination à 800°C (température de consigne choisie) est présenté. Les conditions opératoires de cet essai avaient été fixées à une inclinaison du cylindre de 1,1°, une vitesse de rotation de 2 rev.min⁻¹ et un débit de sédiments bruts autour de 6 kg.h⁻¹. Comme il est indiqué sur la figure, les sédiments ont commencé à être introduits dans le four tournant à partir du moment où la température de consigne est atteinte (soit à partir de l'instant 250 min.). On observe de grandes disparités et fluctuations dans les mesures de température. Par exemple, les deux thermocouples placés vers l'entrée du cylindre affichent des valeurs très inférieures à la consigne, ils sont en effet placés dans la partie non chauffée du cylindre. La température de consigne est plusieurs fois dépassée. Ces élévations de température sont provoquées par la combustion de la matière organique. Il est à signaler la présence de quelques pics de température qui proviennent de surchauffes générées par les flammes produites. Pour maintenir une température constante, les flammes sont vite maîtrisées en réduisant temporairement le débit d'air de balayage.

Les effets de la température de calcination et du temps de séjour en four tournant ont été étudiés sur plusieurs propriétés des sédiments calcinés. Ainsi, le suivi du taux de carbone total a permis de caractériser la décomposition des composés organiques. Les surfaces spécifiques, diamètres moyens et masses volumiques ont permis de suivre les évolutions physiques des sédiments calcinés. Deux sédiments de provenances géographiques différentes ont été calcinés. Ils sont notés SD et SV. Trois niveaux de température (600, 700 et 800°C) ainsi que trois temps de séjour ont été envisagés. Le temps de séjour a été modifié par l'intermédiaire de la vitesse de rotation du cylindre ; pour des vitesses de rotation de 1, 2 et 3 rev.min⁻¹, des temps de séjours théoriques de 167, 83 et 55 minutes ont été calculés. Des exemples de résultats, tirés de (Ramaroson 2008), sont montrés sur les figures 25, 26 et 27.

La figure 25 représente les évolutions du taux de carbone total pour les deux sédiments calcinés à différentes températures. On remarque que le taux du carbone total diminue légèrement avec la durée de prélèvement, en raison sans doute de la mise en place du régime stationnaire et la destruction totale des composés organiques à partir de 700°C. D'autre part,

les résultats n'ont montré aucune influence du temps de séjour, ce qui signifie que la dégradation de la matière organique se fait en un temps plus court que le temps de séjour estimé et ce, quelle que soit la température.

Les évolutions de la surface spécifique des sédiments sont présentées sur la figure 26. Bien que les surfaces spécifiques des deux sédiments bruts soient très voisines, leurs évolutions en fonction de la température de calcination ne sont pas les mêmes. Pour le premier sédiment, noté SV, on n'observe pas de variation significative à 600°C, alors que pour des températures supérieures, la surface spécifique diminue significativement. Pour le second sédiment (SD), une forte augmentation de la surface spécifique est observée à 600°C. Pour des températures supérieures, la surface diminue. L'augmentation de la surface spécifique à 600°C est expliquée par la décomposition de la matière organique qui provoque une augmentation de la porosité du sédiment. La réduction de surface observée au-delà de 600°C s'explique par une réduction de porosité et par le grossissement des grains de la matrice minérale. Des mesures effectuées au Microscope Electronique à Balayage ont confirmé ces hypothèses. Ceci est également conforté par l'évolution du diamètre moyen des particules des sédiments (d_{50}), représentée sur la figure 27, qui augmente progressivement pendant la calcination (bien qu'une légère diminution existe au premier prélèvement). Cette diminution est sans doute imputable à un phénomène de ségrégation axiale : les fines particules s'écoulent plus rapidement que les gros grains et les agglomérats.

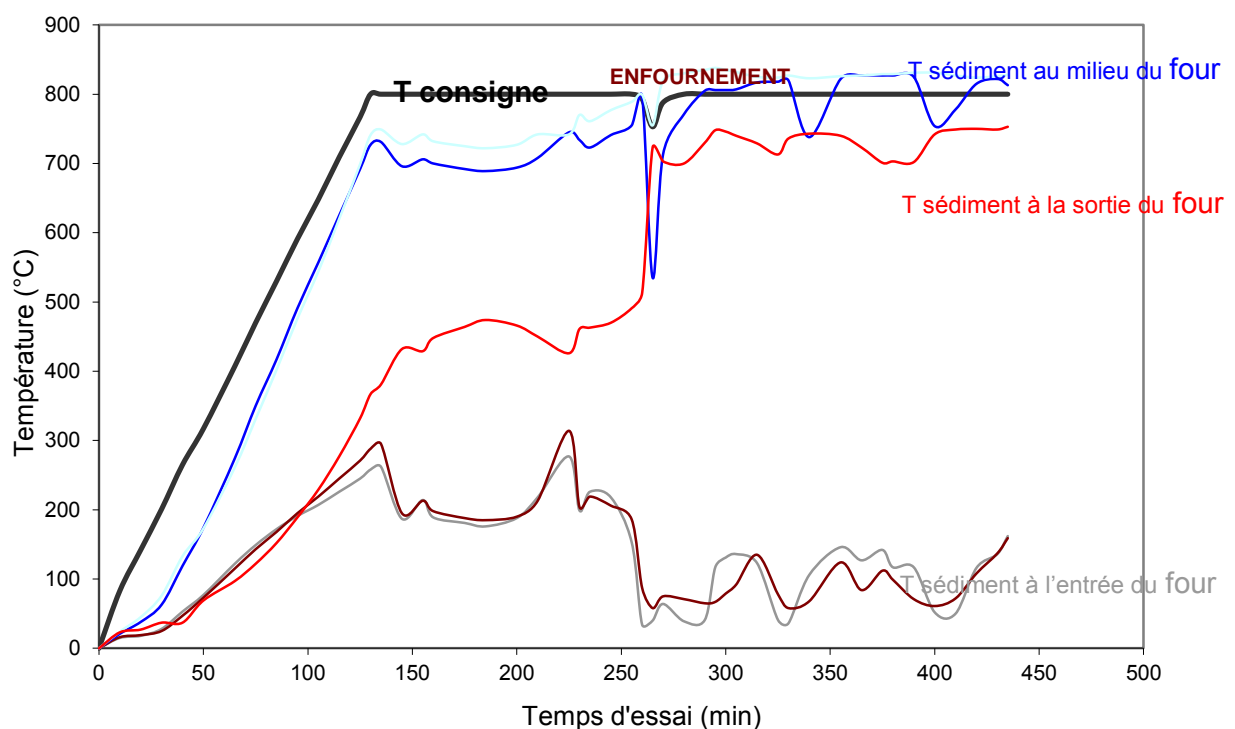


FIGURE 24 : RELEVÉS DE TEMPÉRATURES LORS D'UN ESSAI DE CALCINATION DE SÉDIMENTS.

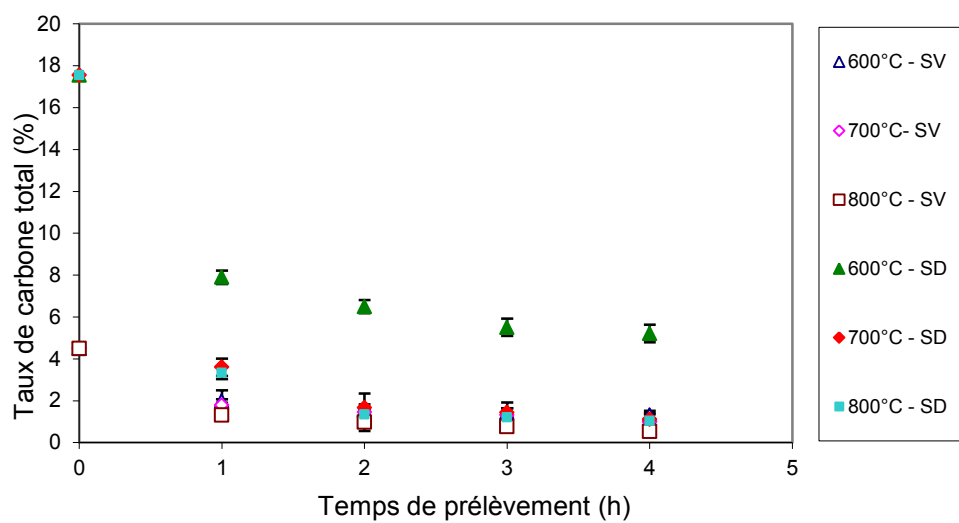


FIGURE 25 : EVOLUTION DU TAUX DE CARBONE TOTAL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

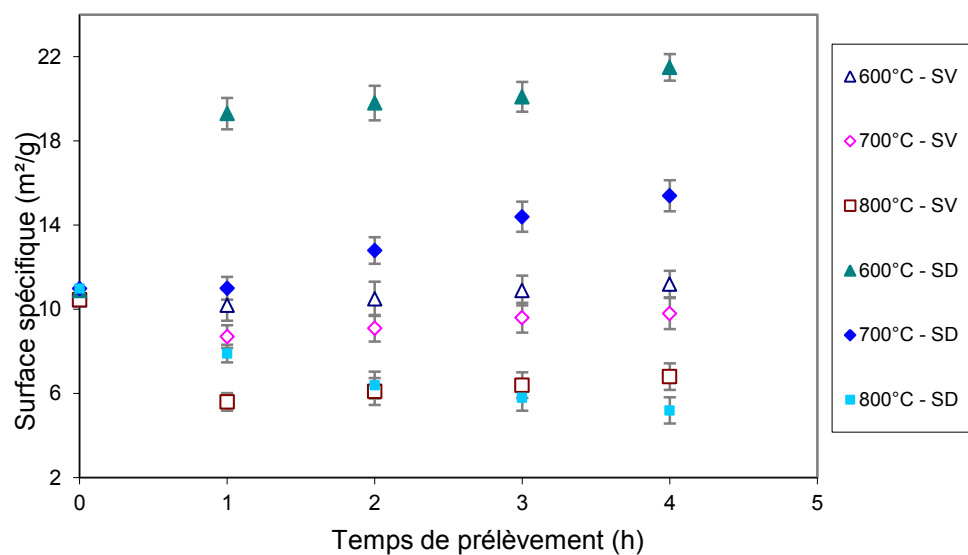


FIGURE 26 : EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

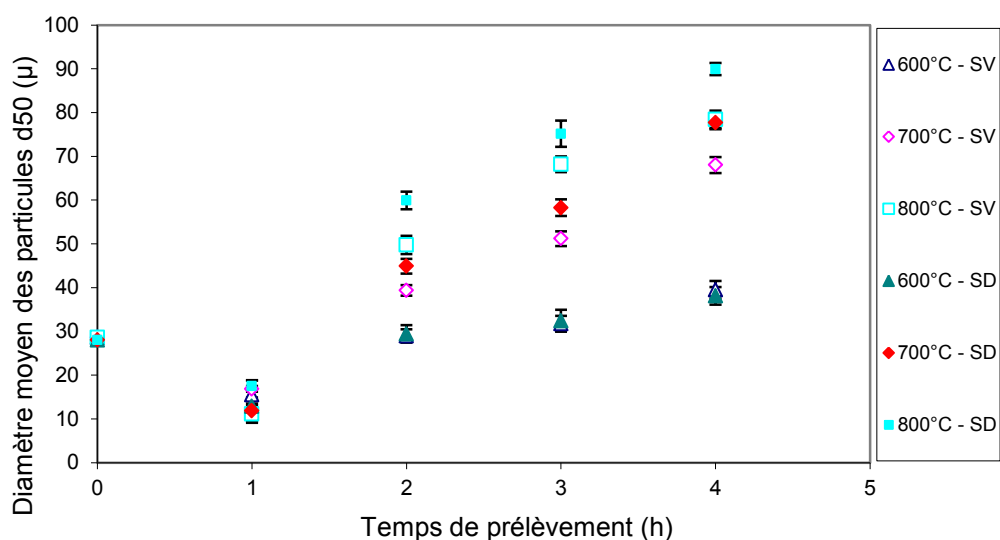


FIGURE 27 : EVOLUTION DU DIAMETRE MOYEN EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Enfin, il a été montré une légère diminution de la surface spécifique en fonction du temps de séjour (Ramaroson, 2008).

Il est peu réaliste d'imaginer un modèle de four tournant de calcination de sédiments capable de reproduire fidèlement les profils thermiques mesurés sur le four (comme sur la figure 24). L'hétérogénéité du produit, avec des concentrations importantes de matière organique dans certains lots de sédiments, occasionne des phénomènes thermiques non prévisibles, voire des départs de flammes à l'occurrence aléatoire. Cependant, un modèle simulant au mieux un fonctionnement « idéal » permettrait de remonter à une histoire thermique des sédiments au cours de leur progression le long du four. L'obtention de cette histoire thermique permettrait de mieux définir le niveau de température à atteindre. En effet, au regard de la figure 24 où la température de consigne avait été fixée à 800°C, on constate que le temps que le sédiment a réellement passé à cette température reste faible. Naturellement, un tel modèle devrait intégrer l'évolution des propriétés physiques du sédiment en cours de traitement, aussi bien les propriétés ayant un effet important sur les transferts au sein du lit, que celles caractérisant la finalité du traitement thermique (contrôle des propriétés du sédiment calciné afin de faciliter sa valorisation). A la condition du développement de ce modèle « complet », il serait alors possible d'envisager une étude d'optimisation numérique comme présentée dans la précédente application.

2.3 PERSPECTIVES

Le travail de modélisation des fours tournants a repris depuis peu avec le travail de Baptiste Colin sur la torréfaction de la biomasse. On rappelle que la torréfaction est assimilable à une pyrolyse douce à basse température. La biomasse considérée consiste en des plaquettes de résineux. On retrouve dans cette application des difficultés inhérentes déjà rencontrées dans des études précédentes : le matériau n'est pas homogène, il nécessite une caractérisation complète et la détermination des cinétiques de torréfaction pour alimenter le modèle. Une attention particulière sera portée sur l'écoulement de la charge puisqu'il faudra vérifier si

l'équation de Saeman, initialement développée pour des matériaux granulaires supposés sphériques, et ses développements mathématiques, peuvent être utilisés pour représenter un lit constitué de plaquettes. L'objectif du modèle sera à terme de pouvoir prédire les propriétés de la biomasse torréfiée et ainsi de définir le traitement thermique à réaliser pour atteindre des spécifications fixées. Le travail de modélisation des fours tournants continue également depuis novembre 2012 avec une nouvelle thèse, co-encadrée par RAPSODEE et le Laboratoire de Génie des Procédés pour l'Environnement, l'Énergie et la Santé du Cnam-Paris (Marie Debaq et Stéphane Vitu). Les objectifs de cette thèse sont d'étudier sur chacun des pilotes (disponibles dans le laboratoire des deux partenaires) les effets sur l'écoulement de la charge et les transferts thermiques de la mise en place d'un système de releveurs dans le cylindre rotatif. Il est attendu d'avoir de premières réponses sur l'amélioration de l'efficacité énergétique des fours tournants grâce à la mise en place de tels releveurs.

Pour compléter les travaux en modélisation, un réel effort est à faire sur la métrologie des fours tournants en particulier pour les aspects thermiques. La géométrie particulière (cylindre très allongé) et la rotation du tube rendent compliquées la mise en place de systèmes simples de mesures de température. C'est au prix de moyens de mesures efficaces et pertinents qu'il sera possible de progresser dans le développement de modèles de fours tournants.

3. CONCEPTION D'EXPERIENCES ET IDENTIFICATION PARAMETRIQUE A PARTIR D'ESSAIS EN ANALYSE THERMIQUE

Ce chapitre se focalise sur la problématique de la construction de modèles cinétiques à partir d'essais expérimentaux en analyse thermique. Bien que la discrimination de modèles soit une étape essentielle, elle ne sera abordée que de manière théorique et évoquée seulement dans des actions futures à réaliser. L'objet essentiel du chapitre restera l'estimation de paramètres cinétiques, abordée avec le filtre de la conception d'expériences (*design of experiments*). Dans une première partie, la problématique de la détermination de cinétiques par analyse thermique sera présentée et des informations générales seront rappelées sur les techniques spécifiques pour l'identification de paramètres à partir de thermo-grammes. Dans une deuxième partie consacrée à la conception d'expériences, seront rappelés les principes de l'identification paramétrique (qui sont en général maîtrisés), une attention particulière étant portée sur le choix du modèle et l'analyse de la qualité des paramètres estimés (analyse peu fréquente en général). La conception *optimale* d'expériences proprement dite, et plus précisément la conception d'expériences à base de modèles, sera ensuite expliquée, pour être illustrée par des résultats obtenus lors de la thèse de Cédric Reverte (Reverte, 2007) dans une troisième partie. Enfin, une conclusion essaiera de dégager les pistes futures envisagées dans cette thématique.

3.1 DETERMINATION DE CINETIQUES PAR ANALYSE THERMIQUE

L'analyse, la modélisation et l'optimisation des réacteurs pour le traitement et la valorisation par voie sèche de la biomasse et des déchets a toujours été et reste une des dorsales scientifiques fortes du laboratoire, et ce quelle que soit l'opération thermique considérée. Les travaux mentionnés au précédent chapitre s'inscrivent naturellement dans ce cadre. Le dimensionnement d'un réacteur passe par la connaissance de la vitesse et/ou la durée de la transformation envisagée selon les conditions opératoires. L'étape de modélisation du réacteur implique d'inclure un maximum d'informations quantitatives, telles les cinétiques de transformation de la matière.

Les dispositifs expérimentaux utilisés au laboratoire afin d'accéder à des données sur les cinétiques de transformation sont divers et dépendent naturellement des applications envisagées. Les principaux critères de choix reposent sur le niveau de température à atteindre, les flux thermiques imposés, la taille de l'échantillon utilisé, les analyses prévues ou non sur les émissions gazeuses... On distingue en particulier des appareils commerciaux d'analyse

thermique, des réacteurs à flux entraîné et des macro-balances. Dans ce qui va suivre, nous limiterons l'exposé aux appareils d'analyse thermique, et plus précisément à l'analyse thermogravimétrique.

Depuis près de trente ans, des milliers de publications scientifiques se sont focalisées sur l'analyse thermique. Des revues scientifiques se sont spécialisées dans ce domaine, tels que *Journal of Thermal Analysis* ou *Thermochimica Acta* et dans une moindre mesure *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Plus récemment, dans le thème scientifique d'actualité que constitue la valorisation de la biomasse et des déchets, la recrudescence des études analytiques ont eu tendance à accroître significativement l'emploi de l'analyse thermique. Pour exemple, il est cité plus de quinze études publiées concernant les cinétiques de dégradation thermique de la bagasse de canne à sucre (White et al., 2011). On peut certes imaginer que la variabilité de la biomasse, selon son origine géographique ou des facteurs climatiques, puisse être une des explications de cette inflation de publications scientifiques.

L'analyse thermique a été définie par la Confédération Internationale pour l'Analyse Thermique et la Calorimétrie (ICTAC) comme un ensemble de techniques où l'évolution d'une propriété d'un échantillon est mesurée alors que la température de ce dernier est programmée (Mac Kenzie, 1979). Selon la grandeur mesurée, on va distinguer différentes techniques d'analyse. Seules les plus courantes sont rappelées ici :

- l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), par laquelle l'évolution de la masse de l'échantillon est mesurée en fonction de la température programmée. En pratique, le système peut fonctionner en mode isotherme (la masse est alors enregistrée en fonction du temps à une température fixée), ou bien en mode non-isotherme (la masse est enregistrée en fonction du temps et de la température). L'évaluation de la dérivée première de l'évolution de masse en fonction du temps ou de la température est connue sous le terme de DTG et permet en général de mieux discerner les différentes étapes de la transformation thermochimique sur un thermo-gramme ;
- l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon inerte et l'échantillon réactif d'intérêt, soumis à une même variation de température au cours du temps ;
- la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) mesure la différence de flux entre un échantillon inerte et l'échantillon réactif soumis à un même programme de température. L'intégrale de cette courbe différentielle permet d'accéder aux chaleurs associées aux transformations étudiées et/ou à l'évolution de la chaleur spécifique de l'échantillon.

On parle d'analyse thermique statique dans le cas où les mesures se font en isotherme et d'analyse thermique dynamique si l'échantillon est chauffé ou refroidi, sous forme d'une évolution, le plus souvent linéaire, de la température. On trouvera des informations exhaustives sur l'ensemble de ces techniques dans (Brown, 1998). Il est de plus en plus courant de coupler plusieurs techniques entre elles afin d'extraire le maximum d'informations, voire de leur associer des techniques qualitative ou quantitative d'analyse des espèces gazeuses émises lors des transformations étudiées comme la spectroscopie infra-rouge à transformées de Fourier (FTIR), la chromatographie en phase gazeuse (GC), la chromatographie haute performance en phase liquide (HPLC), ou la spectrométrie de masse (MS ou GC-MS). Le contrôle de l'atmosphère est naturellement important dans l'analyse thermique, puisque celle-ci peut se faire sous air, sous vapeur d'eau ou sous un gaz inerte (diazote, hélium, ...).

L'objectif de ces techniques d'analyse est de caractériser une transformation physique ou chimique s'accompagnant d'une perte de masse et/ou d'un phénomène thermique. La caractérisation passe par la détermination de la température à partir de laquelle une transformation commence ou de la température à laquelle la transformation est à vitesse

maximale. Les applications classiques sont la détermination des températures de transition de phases, de taux de pureté, de l'enthalpie associée à une transformation, de la chaleur spécifique, etc. Il est possible d'aller jusqu'à la détermination d'une loi cinétique pour *modéliser* la transformation. C'est ce dernier point qui va maintenant être abordé plus en détail.

3.1.1 POSITIONNEMENT DE LA PROBLEMATIQUE

La détermination de cinétiques par analyse thermique va être présentée uniquement dans le cadre des applications qui nous intéressent, c'est à dire la dégradation thermique, ou pyrolyse, d'un échantillon solide. Nous rappelons ici en quelques mots que la pyrolyse est un processus de conversion thermochimique qui permet, sous action de la température et dans une atmosphère neutre, de décomposer un échantillon, ici un échantillon de biomasse ou déchet, en :

- une phase gazeuse dont les espèces majoritaires sont le monoxyde et dioxyde de carbone, l'hydrogène, l'eau, le méthane ; on peut trouver aussi des espèces légères comme le C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2
- une fraction condensable complexe (appelée *tar*) composée d'une phase aqueuse contenant majoritairement des alcools et acides, et d'une phase organique composée d'une large palette d'hydrocarbures,
- un résidu solide carboné (appelé *char*).

La pyrolyse est étudiée en tant que telle puisqu'elle représente une étape dans un grand nombre de scénarii potentiels d'élaboration des procédés de biocarburants de deuxième génération. La pyrolyse est aussi une opération thermique dans plusieurs voies de valorisation matière des déchets. Enfin, elle est également une étape clé dans les processus de combustion hétérogène.

Une majorité des travaux entrepris sur les cinétiques de pyrolyse de biomasse ou de déchet ont consisté à établir des lois cinétiques à partir d'informations relatives à la perte de masse de l'échantillon solide (ATG ou DTG). L'objectif est alors de modéliser la perte de masse de l'échantillon solide en fonction de la température et/ou du temps. Une fois le ou les thermogrammes obtenus, une première question qui se pose est le choix sur la complexité du modèle retenu. En raison de la nature même du produit considéré, i.e. une biomasse ou un déchet, il est le plus souvent admis qu'il n'est pas possible de remonter à une description exhaustive de l'ensemble des mécanismes réactionnels. L'usage de schémas réactionnels mettant en jeu des pseudo-constituants suivant des pseudo-réactions permet toutefois de pouvoir établir des modèles satisfaisants (selon les objectifs annoncés de la modélisation). A titre d'exemple, le schéma réactionnel proposé par Bradbury (Bradbury et al., 1979) pour simuler la décomposition thermique de la cellulose fait intervenir quatre pseudo-constituants en plus de la cellulose, et quatre pseudo-réactions :

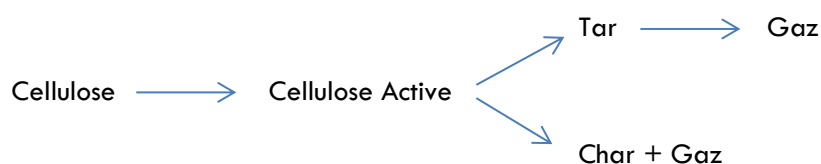


Figure 28 : Schéma de dégradation de la cellulose proposé par Bradbury (1979).

Les schémas peuvent être bien plus compliqués ; la revue de Di Blasi (Di Blasi, 2008) sur l'évolution des schémas réactionnels pour représenter la dégradation de la cellulose montre l'accroissement de la complexité des modèles lors de cette dernière décennie. Il ne faut cependant pas négliger le fait que plus les schémas réactionnels deviennent complexes, plus les moyens expérimentaux à mettre en œuvre deviennent lourds et les campagnes d'essais deviennent longues pour espérer identifier toutes les étapes réactionnelles. La question de l'identifiabilité des paramètres cinétiques se pose également. Nous reviendrons plus tard sur ce point particulier.

3.1.2 MODELES A UNE REACTION GLOBALE

Commençons par l'approche cinétique la plus simple qui consiste à poser l'hypothèse que la perte de masse peut être modélisée par un unique processus chimique global. La vitesse de réaction s'écrit sous la forme:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (26)$$

α représente le degré de conversion, $f(\alpha)$ est la fonction de conversion, c'est à dire le modèle choisi pour représenter la pseudo-réaction chimique, et $k(T)$ est la loi de vitesse permettant de représenter la dépendance de cette dernière à la température absolue, T . Le degré de conversion s'exprime ainsi:

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (27)$$

w est la masse de l'échantillon solide à l'instant t , alors que w_0 et w_f sont respectivement les masses initiales et finales de l'échantillon.

L'équation précédente s'applique directement pour une modélisation en mode isotherme (fonctionnement statique de la thermo-balance). Dans le cas d'un système non isotherme, où l'on va supposer que la température évolue linéairement au cours du temps, ce qui est très souvent le cas, on peut alors écrire:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta} k(T) f(\alpha) \quad (28)$$

β désigne la rampe imposée de température.

La loi de vitesse est le plus souvent exprimée par l'expression d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (29)$$

A et E_a sont respectivement le facteur de fréquence, appelé aussi facteur pré-exponentiel, et l'énergie d'activation de la réaction considérée.

La modélisation cinétique revient ensuite à déterminer alors les valeurs numériques de A et E_a , ainsi que la formulation, et les paramètres associés, de $f(\alpha)$. De très nombreuses méthodes et

approches différentes ont été développées. De longs débats et polémiques ont cependant agité les spécialistes du domaine. Nous allons maintenant revenir sur ces différents aspects.

A) DONNEES ISOTHERMES VERSUS DONNEES NON-ISOTHERMES

La détermination des paramètres d'Arrhenius (A et E_a) par régression, ou identification paramétrique, est bien évidemment influencée par le choix de la fonction $f(\alpha)$. Ce choix s'avère ainsi important et malheureusement complexe à la fois.

Dans le tableau 7, sont résumées les fonctions de conversion, $f(\alpha)$, les plus souvent employées pour les réactions en phase solide. La fonction $g(\alpha)$ qui apparaît dans ce Tableau (on verra plus loin quel est son intérêt) est calculée ainsi :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (30)$$

Le choix du modèle, c'est à dire de la fonction $f(\alpha)$ et donc de la fonction $g(\alpha)$, peut se faire par une analyse statistique de la qualité de la régression, bien que les résultats ne soient pas toujours discriminants et que cette analyse statistique ne puisse en aucune sorte remplacer une analyse fine des mécanismes chimiques. Il est ainsi courant de lire des travaux où les auteurs *testent* tous ces modèles. A titre d'exemple, on trouve une étude dans laquelle 21 modèles (dont ceux fournis dans le tableau 7) sont testés pour représenter les cinétiques de pyrolyse du polystyrène et du polyéthylène (Brems et al., 2011) ; le choix des modèles à conserver est alors basé dans ce cas sur la valeur de l'énergie d'activation identifiée ... par comparaison avec les données de la littérature !

TABLEAU 7 : EXPRESSION DES MODELES COURAMMENT EMPLOYES POUR LES CINETIQUES EN PHASE SOLIDE.

Modèle	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Réaction d'ordre 1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Réaction d'ordre n	$(1-\alpha)^n$	$(n-1)^{-1}(1-\alpha)^{(1-n)}$
Nucléation : loi de puissance	$n\alpha^{(1-1/n)}$	$\alpha^{1/n}$
Nucléation : loi exponentielle	$\ln(\alpha)$	α
Nucléation : Avrami-Erofeev	$n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(1-1/n)}$	$(-\ln(1-\alpha))^{(1-n)}$
Nucléation : Prout-Tomkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln(\alpha(1-\alpha)^{-1}) + C$
Diffusion 1-D	$\frac{1}{2}\alpha$	α^2
Diffusion 2-D	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Modèle à surface rétrécissant	$(1-\alpha)^{(1-1/n)} ; n=2$	$1-(1-\alpha)^{(1/n)} ; n=2$
Modèle à volume rétrécissant	$(1-\alpha)^{(1-1/n)} ; n=3$	$1-(1-\alpha)^{(1/n)} ; n=3$

Une première question qui fait débat est de savoir si la détermination des paramètres cinétiques, une fois la fonction $f(\alpha)$ choisie, doit se faire à partir d'essais en mode isotherme ou en mode non-isotherme. Comme indiqué par (Vyazovkin, 2000), lors d'expériences non-isothermes, T et α varient simultanément, il est alors difficile de clairement identifier l'effet de la température. En conséquence, selon lui, pour chaque expression de $f(\alpha)$ choisie, il sera alors possible de trouver des paramètres d'Arrhenius satisfaisants ... et différents. C'est la raison pour laquelle cet auteur affirme qu'une identification des paramètres cinétiques à partir d'une unique expérience non-isotherme n'a aucun sens et fournira des valeurs avec de très fortes incertitudes. L'inconvénient majeur de limiter les expériences au mode isotherme, qui ne l'est jamais vraiment puisque l'appareillage nécessite toujours un chauffage initial, est la nécessité de réaliser de nombreux essais pour couvrir l'ensemble du domaine de température d'intérêt. A l'opposé et plus récemment, l'ICTAC a recommandé de n'entreprendre des études cinétiques qu'avec au moins trois expériences avec des rampes de températures (β) différentes, en répliquant certaines expériences et en ajoutant au moins une expérience en mode isotherme (Vyazovkin et al., 2011).

B) CINÉTIQUE A MODELE IMPOSE VERSUS METHODE D'ISOCONVERSION

Depuis plus de trente ans, de nombreuses méthodes pour identifier les paramètres cinétiques ont été développées. On peut ranger ces méthodes en deux groupes (Leroy, 2007) :

- les méthodes cinétiques à modèle imposé,
- les méthodes cinétiques sans modèle ou méthode d'isoconversion.

Les méthodes cinétiques dites à modèle imposé consistent, comme on vient de le voir, à présupposer la formulation de $f(\alpha)$, (cf. les fonctions du tableau 7). Les valeurs des différents paramètres sont alors déterminées par régression, linéaire ou non-linéaire selon les cas.

Soit par exemple le modèle cinétique suivant (modèle de réaction d'ordre n):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (31)$$

Il peut s'écrire :

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A + \frac{-E_a}{RT} + n \ln(1 - \alpha) \quad (32)$$

Par un simple changement de variable, on obtient :

$$Y = \ln A + n X_1 + E_a X_2 \quad (33)$$

Les valeurs de A , E_a et n peuvent alors être déterminées par une régression linéaire multiple. Pour d'autres fonctions $f(\alpha)$, une procédure plus générale basée alors sur une régression non-linéaire peut être écrite. On va alors chercher à minimiser l'écart quadratique entre les mesures expérimentales de perte de masse avec les valeurs simulées du modèle considéré, ce qui implique l'intégration numérique de l'unique équation différentielle (pour les cas simples comme l'exemple cité ci-dessus) ou du système d'équations différentielles dans le cas d'un

modèle plus compliqué. Nous reviendrons un peu plus loin sur l'identification paramétrique d'un système algébro-différentiel.

Le réel inconvénient de ces méthodes est de présupposer le modèle à employer. Il est facile de rejeter un modèle qui ne permet pas avec un même jeu de paramètres cinétiques de simuler plusieurs expériences, mais il est plus difficile de garder le *bon* modèle quand plusieurs candidats donnent des résultats satisfaisants et de qualité équivalente.

A l'opposé, les méthodes d'isoconversion permettent de calculer l'énergie d'activation sans avoir besoin de formuler la fonction $f(\alpha)$, c'est la raison pour laquelle ces méthodes sont parfois appelées *free-model*. Le principe des méthodes d'isoconversion se comprend aisément quand on applique la dérivée par rapport à l'inverse de la température au logarithme de l'équation (29) (Vyazovkin et al., 2011) :

$$\left[\frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln(k T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln(f \alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (34)$$

L'indice α indique que cette égalité est écrite pour un taux de conversion donné. Dans ce cas, la dérivée du second membre de droite est nulle ; le calcul du premier terme du membre de droite permet d'arriver à l'expression :

$$\left[\frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \frac{-E_{\alpha}}{R} \quad (35)$$

Cette équation montre donc que sans présupposer un modèle, l'influence de la température sur la vitesse de réaction à un taux de conversion donné est proportionnelle à l'énergie d'activation, notée ici E_{α} . En pratique, il faudra pour différentes expériences (avec des isothermes différentes ou des rampes de température différentes) déterminer des énergies d'activation pour des taux de conversion donnés. Si l'énergie d'activation évolue fortement avec le taux de conversion, on en déduit alors que les processus cinétiques sont complexes et que l'hypothèse d'une simple réaction ne peut être gardée. Dans ce dernier cas, le principe de la méthode peut cependant être conservé : chacune des étapes sera caractérisée par une valeur d'énergie d'activation associée à un intervalle de température.

Basé sur le principe qui vient d'être exposé, la littérature scientifique regorge de méthodes d'isoconversion. Nous recensons ici celles qui ont été ou sont le plus souvent employées. La méthode de Friedman considère les équations suivantes, respectivement pour des expériences en mode isotherme (indiquées i) ou pour des expériences avec différentes rampes de température (β_j):

$$\left[\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \right]_{\alpha,i} = \left[\ln(A_{\alpha} f \alpha) \right]_{\alpha} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (36)$$

$$\left[\ln(\beta_j \frac{d\alpha}{dt}) \right]_{\alpha,j} = \left[\ln(A_{\alpha} f \alpha) \right]_{\alpha} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,j}} \quad (37)$$

En mode isotherme, respectivement non-isotherme, il suffit de tracer $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$, respectivement $\ln\beta_j(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$, obtenu par les courbes expérimentales de DTG, en fonction de l'inverse de la température pour chaque taux de conversion afin d'accéder à l'énergie d'activation. La méthode de Friedman est classée dans les méthodes d'isoconversion dites différentielles.

D'autres méthodes d'isoconversion sont appelées méthodes intégrales. Ces méthodes ont comme origine l'équation (31). Il est facile alors d'exprimer pour des conditions isothermes, la relation suivante :

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \frac{g(\alpha)}{A_\alpha} + \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (38)$$

$t_{\alpha,i}$ représente le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion donné à une température T_i . E_α sera encore obtenue comme étant la pente de l'évolution de $\ln t_{\alpha,i}$ en fonction de $1/T_i$. Si cette méthode ne présente pas de difficulté particulière pour le traitement d'expériences isothermes, elle devient plus délicate dans le cas d'un mode non-isotherme puisqu'il n'existe pas alors de solution analytique à l'intégrale contenue dans $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT = \frac{AE_\alpha}{\beta R} \int_{x_0}^{x_{inf}} \exp\left(-\frac{x}{x^2}\right) dx = \frac{AE_\alpha}{\beta R} p(x) \quad (39)$$

Avec :

$$x = \frac{E_\alpha}{RT} \quad (40)$$

De nombreuses possibilités calculatoires existent pour approximer l'intégrale $p(x)$. Une discussion sur les principales approximations peut être trouvée dans plusieurs articles comme (Flynn, 1997) ou (Starink, 2003). Citons toutefois les approximations qui semblent être les plus employées et les mieux acceptées :

- Approximation de Kissinger-Akahira-Sunose :

$$p(x) = \exp(x)/x^2 \quad \text{pour } x \text{ compris entre } 20 \text{ et } 50.$$

- Approximation d'Ozawa-Flynn-Wall :

$$p(x) = \exp(-1,052x-5,33) \quad \text{pour } x \text{ compris entre } 20 \text{ et } 60.$$

L'approximation de Kissinger-Akahira-Sunose permet d'arriver à l'expression suivante :

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = -\frac{E_\alpha}{T_\alpha R} + C \quad (41)$$

T_α correspond à la température pour laquelle le taux de conversion α est atteint. L'énergie d'activation, E_α , sera obtenue par la pente de la relation linéaire entre $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ et $1/T_\alpha$.

3.1.3 MODELES A PLUSIEURS REACTIONS

Nous avons jusqu'à présent abordé le cas où la modélisation de la perte de masse pouvait se faire à l'aide d'une unique réaction ou pseudo-réaction. Quand le thermo-gramme présente plusieurs « événements » distincts ou que des connaissances *a priori* sur la dégradation

thermique le laissent présager, il est possible d'établir un modèle cinétique basé sur plusieurs réactions. Il existe ainsi des modèles cinétiques basés sur des réactions en parallèle. C'est par exemple le cas du modèle d'Agrawal sur la décomposition de la cellulose (Agrawal, 1988). Cet auteur considère trois réactions en parallèle donnant respectivement, comme produits une phase gazeuse, une fraction condensable et un résidu solide carboné. D'autres travaux considèrent que l'échantillon est composé initialement d'un nombre fini de pseudo-constituants, chacun se dégradant selon une réaction distincte. C'est par exemple le cas avec les pseudo-constituants de la biomasse où la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont assimilés à des réactifs indépendants. D'autres schémas considèrent un ensemble de réactions successives ou en série ; c'est le cas du modèle d'Alves et Figueiredo (Alves et al., 1989) à nouveau utilisé pour modéliser la dégradation thermique de la cellulose. De manière plus générale, les modèles proposés s'inscrivent comme une combinaison de réactions en série et parallèles.

Ce qui a été présenté dans le paragraphe sur les modèles à réaction unique reste vrai quant au choix de la formulation de la fonction de conversion. Les variables mathématiques représentant la perte de masse peuvent être directement les masses de réactifs, les masses normalisées de réactifs (masses de chaque réactif divisées par la masse initiale), les fractions massiques de chaque réactif, voire des taux de conversion partiels. Les modèles peuvent de plus faire appel à de nouveaux paramètres à identifier comme des facteurs stœchiométriques, ou les fractions massiques initiales de chaque réactif. L'ensemble du modèle correspond à un système algèbro-différentiel que l'on peut écrire sous la forme condensée d'un système de type *équations d'état* :

$$\frac{dx}{dt} = f(x, p, u, t) \quad , \quad x(0) = x_0$$

$$y_m(t) = h(x, p, u, t)$$
(42)

y_m représente la sortie du modèle, soit la variable correspondant à la masse totale solide évoluant au cours du temps t . x est l'ensemble des variables directement calculées par le modèle cinétique, c'est à dire les variables relatives aux pseudo-constituants solides considérés dans le modèle. u représentent les variables d'entrée grâce auxquelles on peut agir sur le système. Par rapport à ce qui a été présenté jusqu'à maintenant, u se limite à une grandeur scalaire pouvant varier au cours du temps : la température. p représente les paramètres à identifier. Enfin, f et h sont des fonctions mathématiques directement issues du modèle cinétique choisi.

Nous aborderons de manière plus détaillée l'identification des paramètres pour de tels modèles dans la deuxième partie de ce chapitre.

3.1.4 LIMITATION A DES MODELES PUREMENT CINETIQUES

La très grande majorité des travaux sur ce sujet ne font état que de modèles *purement cinétiques*, c'est à dire ne faisant intervenir que des équations relatives aux transformations de la matière au cours du temps. Mais ces modèles ne sont-ils pas trop simples ? Les modèles purement cinétiques considèrent comme hypothèse principale que l'échantillon est uniforme en composition et en température, et suit au cours du temps la température de la thermo-balance. Bien que la conception d'une majorité des thermo-balances commerciales soit justement basée sur un appareillage destiné à des échantillons de taille très réduite, la question sur la validité

de ces hypothèses doit être posée. En effet, le thermocouple mesurant la température n'est pas dans l'échantillon mais placé très proche du creuset dans lequel se trouve l'échantillon. La température mesurée est-elle celle de l'échantillon ? En mode non-isotherme, les transferts de chaleur sont-ils assez rapides pour que l'échantillon ait sa température immédiatement égale à la température du four qui varie au cours du temps ? D'autre part, peut-on accepter l'hypothèse que l'échantillon soit uniforme en température et en composition ? Surtout quand des phénomènes exothermiques ou endothermiques se produisent au sein même de l'échantillon.... A notre connaissance, il n'existe pas (ou peu) de travaux qui ont cherché à étudier l'impact des transferts de chaleur externes à l'échantillon pour faire le lien entre la température mesurée et la température de l'échantillon et des transferts de chaleur internes à l'échantillon pour simuler la non-uniformité de ce dernier, sur l'identification des paramètres cinétiques. D'autres phénomènes peuvent avoir une influence sur la détermination des paramètres cinétiques, ce sont les transports des gaz générés qui circulent dans la porosité de l'échantillon, ainsi que la réduction de la taille de l'échantillon solide pendant la durée des réactions de dégradation. La revue de Di Blasi fait un état de l'art sur la modélisation (purement cinétique ou autre) de la pyrolyse d'un échantillon de biomasse (Di Blasi, 2008).

La réponse à la question de savoir quels sont les phénomènes à prendre en compte dans le modèle reste délicate, puisque l'ajout de tout nouveau phénomène va entraîner de nouvelles hypothèses et de nouveaux paramètres mal ou pas connus ! Il peut sembler ainsi plus naturel de rester sur un modèle purement cinétique dans le cadre de la détermination de paramètres cinétiques, tout en contrôlant certains aspects expérimentaux pour se rapprocher du cas (idéal) où ce modèle serait parfaitement valable. Par exemple, il est reconnu que répéter les essais en réduisant la masse de l'échantillon permet de trouver des conditions expérimentales à partir desquelles on peut supposer que les limitations par les transferts n'existent plus ou sont tout au moins fortement réduites. Dans le même esprit, utiliser des rampes de température avec des pentes limitées doit permettre de réduire l'écart entre la température du four et la température moyenne de l'échantillon puisque les gradients de température au sein de ce dernier seront réduits.

3.2 LA CONCEPTION/PLANIFICATION OPTIMALE D'EXPERIENCES

Dans cette seconde partie, vont être recensés différents outils méthodologiques et numériques pour améliorer l'identification paramétrique. Nous commencerons par faire quelques rappels généraux sur l'identification paramétrique. Puis, des focus particuliers seront portés sur l'analyse de la qualité des estimés et sur l'amélioration du processus d'estimation. Enfin, nous expliquerons le principe de la planification optimale d'expériences et tacherons d'en présenter les avantages.

3.2.1 QUELQUES RAPPELS SUR L'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE

La Figure 29 illustre le principe de l'identification paramétrique (Walter et al., 1994)

S est le système observé, c'est à dire ici le dispositif expérimental, dont une grandeur y est observée (y est appelée aussi grandeur de sortie) au cours du temps. L'expérimentateur agit sur le système par l'intermédiaire d'une grandeur d'entrée u . Le système subit des

perturbations, non maîtrisables et non mesurables, appelées b . Le modèle $M(\mathbf{p})$ doit permettre de calculer, à partir des entrées $u(t)$ et des paramètres \mathbf{p} , des sorties $y_m(t, \mathbf{p})$ et $z_m(t, \mathbf{p})$: $y_m(t, \mathbf{p})$ correspond à la sortie qui est observée alors que $z_m(t, \mathbf{p})$, si elle existe, sera une sortie calculée qui n'est pas mesurée. Les paramètres inconnus \mathbf{p} du modèle doivent être trouvés pour permettre de réduire l'écart entre $y(t)$ et $y_m(t)$. Le critère est une grandeur scalaire à définir, utilisée comme une évaluation de cet écart (ou distance). L'optimiseur, ou algorithme d'optimisation, est la méthode mathématique ou numérique qui va permettre de réduire le critère afin de trouver les meilleurs paramètres du modèle, notés \mathbf{p} .

Le système S est donc ici l'échantillon. La grandeur d'entrée est la température dont on peut imposer un profil au cours du temps. La grandeur de sortie est la masse totale mesurée, que le modèle M doit pouvoir calculer. z_m sont des grandeurs auxiliaires calculées par le modèle, comme les masses individuelles de chaque pseudo-constituant supposé par le modèle. Dans le cas particulier qui nous intéresse, le bloc MODELE représente le modèle proprement dit, c'est à dire les équations qui sont associées, mais intègre également la méthode de résolution numérique des équations.

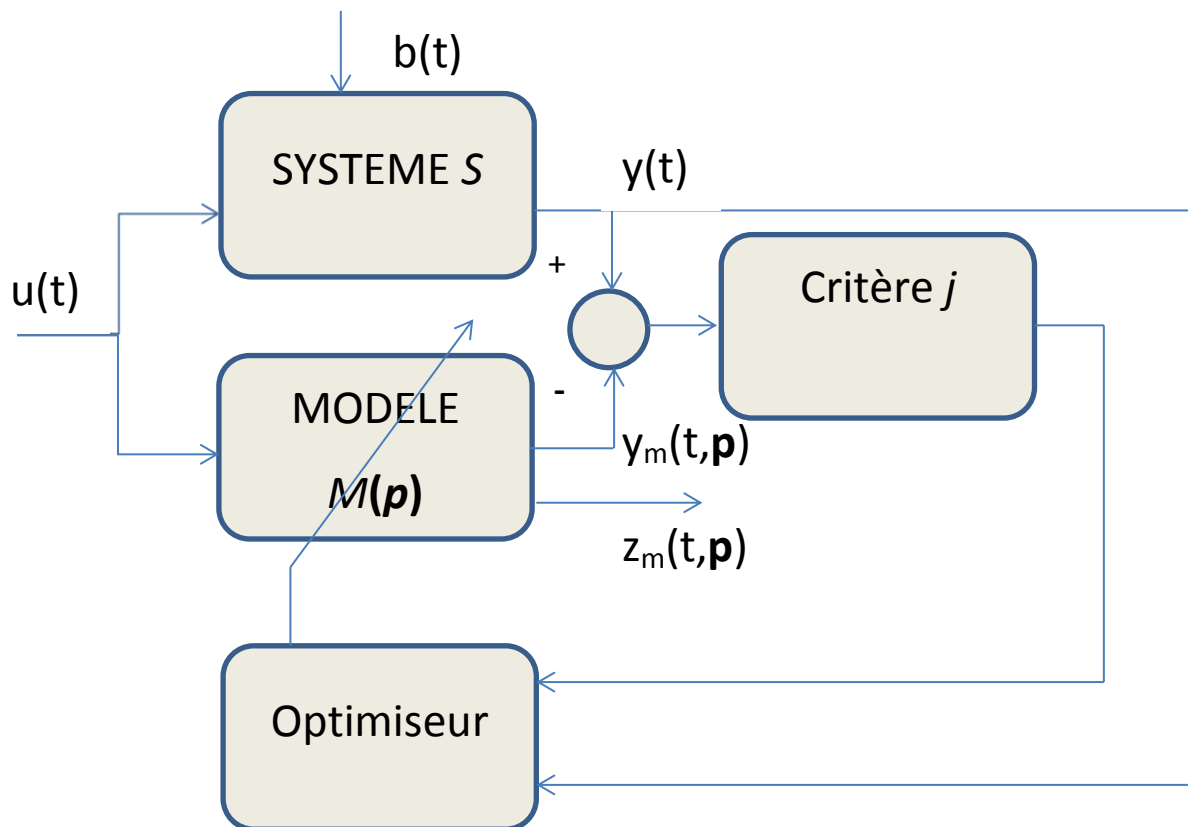


FIGURE 29 : PRINCIPE DE L'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE.

Le critère, noté j , mesure une distance entre les sorties du système et du modèle.

Une première expression du critère peut être la norme euclidienne du vecteur $\mathbf{y} - \mathbf{y}_m$:

$$j = \mathbf{y} - \mathbf{y}_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - y_m(t_i, \mathbf{p}))^2 \quad (43)$$

En pratique, et pour des raisons qui seront vues un peu plus loin, le critère des moindres carrés est employé :

$$j = (\mathbf{y} - \mathbf{y}_m)^T (\mathbf{y} - \mathbf{y}_m) = \sum_{i=1}^N (y_i - y_m(t_i, \mathbf{p}))^2 \quad (44)$$

Il est même recommandé d'utiliser le critère des moindres carrés pondérés :

$$j = (\mathbf{y} - \mathbf{y}_m)^T \mathbf{Q} (\mathbf{y} - \mathbf{y}_m) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y_m(t_i, \mathbf{p}))^2}{\sigma_{ii}^2} \quad (45)$$

Le facteur de pondération, $1/\sigma_{ii}^2$, permet de prendre en compte la confiance relative dans les différentes mesures. En effet, il est généralement fait l'hypothèse que chaque mesure est entachée d'un bruit de mesure d'espérance nulle et de variance σ_{ii}^2 . On peut définir la matrice de variance-covariance des erreurs de mesure, Σ , qui s'écrit :

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^2 & \sigma_{12}^2 & \dots \\ \sigma_{21}^2 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \sigma_{ii}^2 \end{pmatrix} \quad (46)$$

Cette matrice symétrique a la dimension du nombre de mesures. La diagonale principale contient l'ensemble des variances des mesures, et les termes extra-diagonaux sont les covariances entre les erreurs de mesure prises deux à deux. Une estimation des variances pouvant être obtenue par la répétition des essais pour des conditions opératoires maintenues constantes. La matrice \mathbf{Q} (équation 45) est diagonale et contient donc les inverses des variances des erreurs de mesure.

On peut également diviser le critère par N (nombre total de mesures) afin de comparer entre eux des critères avec des nombres de mesures différents :

$$\min_{\mathbf{p}} j = \min_{\mathbf{p}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y_m(t_i, \mathbf{p}))^2}{\sigma_{ii}^2} \quad (47)$$

A) CAS DES MODELES LINEAIRES

Si le modèle est linéaire par rapport aux paramètres recherchés alors il peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{Y}_m = \mathbf{X}\mathbf{p} \quad (48)$$

La matrice \mathbf{X} contient les coefficients du modèle.

A la valeur minimale du critère défini par l'équation (45), les dérivées premières du critère j par rapport à \mathbf{p} sont nulles. On montre facilement que les paramètres estimés sont obtenus directement par un calcul analytique direct :

$$\mathbf{p} = \mathbf{X}^T \mathbf{Q} \mathbf{X}^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Q} \mathbf{Y}_m \quad (49)$$

Cet estimateur (i.e., les valeurs estimées des paramètres) présente un certain nombre de propriétés intéressantes :

- Il est non biaisé, ce qui signifie que pour un très grand nombre de mesures, l'estimateur converge vers les « vraies » valeurs inconnues des paramètres.
- Sous l'hypothèse que les erreurs des mesures soient normalement distribuées autour d'une moyenne nulle et avec une variance connue, constante et égale à σ^2 , et non corrélées entre elles, alors l'estimateur suit lui-même une loi normale de distribution connue et la matrice de variance-covariance de l'estimateur est égale à :

$$V(\mathbf{p}) = \text{Cov}(\mathbf{p}, \mathbf{p}) = \sigma^2 \mathbf{X}^T \mathbf{X}^{-1} \quad (50)$$

Sous la réserve que ces hypothèses soient vérifiées, ces propriétés sont importantes puisqu'elles permettent d'établir que les paramètres estimés sont les meilleurs et qu'on peut leur attribuer un niveau de confiance connu. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de se placer dans la mesure du possible dans le cadre de la régression linéaire et qu'il ne faut pas hésiter à linéariser son modèle pour entrer dans ce cadre.

B) CAS DES MODELES NON-LINEAIRES

Dans le cas d'un modèle non-linéaire par rapport aux paramètres à identifier, de nombreuses méthodes numériques d'optimisation existent pour la recherche des valeurs des paramètres minimisant le critère défini dans l'équation (45). Il n'est pas possible ici de présenter la diversité des méthodes les plus couramment employées, pour cela on peut se référer par exemple au livre de (Corriou, 2009). En effet, les méthodes diffèrent selon le nombre de paramètres à identifier, la formulation mathématique du critère, la possibilité de calculer, ou approximer le vecteur gradient ou la matrice hessienne de la fonction critère, la présence de contraintes etc. Nous limiterons ici notre présentation aux méthodes numériques utilisées dans nos travaux.

Les méthodes d'optimisation reposent sur la condition nécessaire d'existence d'un extremum qui énonce qu'un ensemble de paramètres \mathbf{p} peut constituer la solution du problème d'optimisation si $\text{grad } j(\mathbf{p}) = 0$, où j représente la fonction critère. Des méthodes numériques classiquement employées sont celles dites du gradient. Elles consistent à calculer localement (i.e. en la valeur courante de \mathbf{p}) et itérativement la valeur de $\text{grad } j(\mathbf{p})$. Si on désigne par \mathbf{p}_k , la valeur du vecteur des paramètres à l'itération k , les méthodes du gradient effectuent le calcul itératif suivant :

$$\mathbf{p}_{k+1} = \mathbf{p}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k \quad (51)$$

\mathbf{d}_k et α_k représentent respectivement la direction prise à l'itération k dans l'espace de recherche et la longueur du déplacement selon cette direction de recherche. Une illustration graphique est donnée sur la figure ci-dessous, pour le cas d'une recherche d'un optimum dans

un espace de recherche à deux dimensions (2 paramètres). Le passage du couple à l'itération k ($p_{1,k}$; $p_{2,k}$) au couple à l'itération $k+1$ ($p_{1,k+1}$; $p_{2,k+1}$) se fait en calculant la direction \mathbf{d}_k et la longueur α_k selon cette direction.

Le choix le plus simple pour s'assurer que la direction choisie soit bien une direction qui va minimiser le critère est de prendre $\mathbf{d}_k = -\text{grad } j \mathbf{p}_k$ (méthode de la plus grande pente).

Dans le cas de l'identification paramétrique, où le critère à minimiser s'exprime sous la forme d'une somme de termes au carré, la méthode de Gauss-Newton reste très employée. On montre que la relation itérative de recherche des paramètres s'écrit :

$$\begin{aligned} J_k^T J_k \mathbf{a}_k &= -J_k^T \mathbf{e}_k \\ \mathbf{p}_{k+1} &= \mathbf{p}_k + \delta_k \mathbf{a}_k \end{aligned} \quad (52)$$

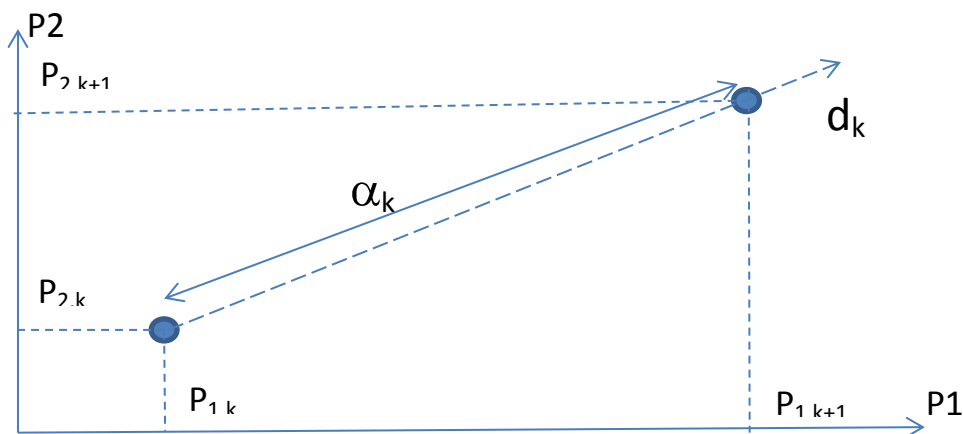


FIGURE 30 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DU PRINCIPE ITERATIF DE LA METHODE DU GRADIENT.

La résolution du système linéaire donné par la première équation permet de calculer un déplacement \mathbf{a}_k dans l'espace de recherche pour passer des paramètres \mathbf{p}_k aux paramètres \mathbf{p}_{k+1} . δ_k est un facteur de relaxation qui reste optionnel. Dans le système linéaire, apparaissent les termes \mathbf{e}_k et \mathbf{J}_k , qui correspondent respectivement au vecteur des écarts ($\mathbf{e}_k = (\mathbf{y} - \mathbf{y}_m)_k$) et à la matrice jacobienne, c'est à dire la matrice des dérivées premières des écarts par rapport aux paramètres.

Une dernière méthode employée est celle de Levenberg-Marquardt qui est une combinaison des deux méthodes préalablement présentées et dont le déplacement dans l'espace de recherche correspond à une valeur moyenne pondérée entre le déplacement obtenu par la méthode de la plus grande pente et le déplacement calculé par la méthode de Gauss-Newton. Le facteur de pondération est déterminé par une heuristique.

C) ANALYSE DES PARAMETRES ESTIMES

Que le modèle soit linéaire ou non, une fois les paramètres estimés, une étape, parfois négligée, consiste en l'analyse critique des valeurs identifiées. Cette analyse peut d'une part reposer sur une comparaison entre ces valeurs et des données déjà existantes dans la

littérature. D'autre part, des *outils statistiques* peuvent permettre de quantifier la qualité de l'estimation réalisée.

Dans le cas d'un modèle linéaire ($Y_m = Xp$), on a vu que les estimés obtenus par la méthode des moindres carrés sont sans biais et que la matrice de variance-covariance des paramètres estimés est égale à :

$$V(p) = E[(p - p^*)(p - p^*)^T] = \text{Cov}(p, p) = \sigma^2 X^T X^{-1} \quad (53)$$

p^* représente les « vraies » valeurs des paramètres recherchés.

Un estimateur (sans biais) de σ^2 est donné par :

$$s^2 = \|y - Xp\|^2 / (n-q) \quad (54)$$

avec n , le nombre de mesures et q le nombre de paramètres estimés.

La matrice de variance-covariance traduit la dispersion des estimés autour de la valeur vraie des paramètres. Il est naturellement recherché une dispersion minimale. Le premier intérêt de cette matrice est de fournir sur sa diagonale principale la variance de chacun des estimés. Les termes extra-diagonaux sont quant à eux les covariances des paramètres estimés pris deux à deux. Les estimés suivent une distribution normale $N(p, \sigma^2 (X^T X)^{-1})$, c'est à dire que chaque paramètre suit une distribution normale $N(p_i, \sigma^2 a_{ii})$, où a_{ii} est le $i^{\text{ème}}$ élément sur la diagonale principale de la matrice $(X^T X)^{-1}$.

L'incertitude sur le paramètre estimé peut être calculée par l'intermédiaire d'un intervalle de confiance centré sur p_i et dans lequel la vraie valeur du paramètre se situe avec une probabilité choisie. On définit ainsi la notion d'intervalle de confiance de seuil α , pour lequel ses bornes vont être calculées de telle sorte que la probabilité que la vraie valeur se situe dans cet intervalle soit égale à $(1-\alpha)$. Cet intervalle de confiance s'écrit :

$$p_i - t_{\alpha/2}(n-q) s_{pi} \leq p_i^* \leq p_i + t_{1-\alpha/2}(n-q) s_{pi} \quad (55)$$

Les quantités $t_{\alpha/2}(n-q)$ et $t_{1-\alpha/2}(n-q)$ sont les valeurs d'une variable aléatoire suivant une loi de Student à $n-q$ degrés de liberté avec une probabilité respective de $\alpha/2$ et $1-\alpha/2$ d'être dépassée. s_{pi} représente l'écart-type du paramètre p_i et est obtenu simplement en calculant la racine carrée de la variance du paramètre (c'est à dire le terme diagonal a_{ii}). Cet intervalle de confiance est rarement fourni et pourtant il permet de quantifier de manière significative le domaine d'incertitude sur le paramètre estimé.

Une autre manière d'aborder cette notion de confiance sur les paramètres estimés est d'évaluer une t -valeur pour chaque paramètre. Ces variables suivent une distribution de Student à $n-q$ degrés de liberté et sont calculées ainsi :

$$t_i = \frac{p_i}{a_{ii}} \quad (56)$$

Si la t -valeur d'un paramètre est supérieure à la valeur de référence de Student pour un niveau de confiance choisi alors l'estimation est supposée satisfaisante.

Un autre test important est le test d'ajustement (*lack of fit test*) qui vérifie les écarts entre les valeurs calculées par le modèle et les mesures expérimentales. Ainsi, la somme des résidus pondérés, comme définie dans l'équation (45), est comparée à une variable statistique suivant une distribution du χ^2 à $n-q$ degrés de liberté. Si la somme des résidus pondérés est supérieure à une telle valeur du χ^2 avec un degré de confiance $(1-\alpha)$ fixé alors le modèle, avec les paramètres identifiés, est considéré comme fiable. Il est bon de compléter ce test par une représentation graphique des résidus afin de s'assurer qu'ils sont proches d'une distribution aléatoire de moyenne nulle et d'un écart-type en accord avec les valeurs de la matrice de variance-covariance des erreurs de mesure.

Ce qui vient d'être présenté concerne les modèles linéaires. Dans le cas de modèles non-linéaires, la matrice de variance-covariance doit être approximée. On utilise l'inverse de la matrice de Fisher comme approximation de la matrice de variance-covariance. La matrice de Fisher est notée F . Elle est obtenue à partir de la matrice de sensibilité du modèle aux paramètres :

$$F =$$

$$\begin{matrix} \frac{\partial y_m(t_1, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial y_m(t_1, \mathbf{p})}{\partial p_q} & \dots & \frac{\partial y_m(t_1, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial y_m(t_1, \mathbf{p})}{\partial p_q} \\ \dots & \frac{\partial y_m(t_i, \mathbf{p})}{\partial p_j} & \dots & \Sigma^{-1} & \dots & \frac{\partial y_m(t_i, \mathbf{p})}{\partial p_j} & \dots \\ \frac{\partial y_m(t_n, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial y_m(t_n, \mathbf{p})}{\partial p_q} & \dots & \frac{\partial y_m(t_n, \mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial y_m(t_n, \mathbf{p})}{\partial p_q} \end{matrix} \quad (57)$$

La matrice de sensibilité contient les termes relatifs à la sensibilité du modèle en chaque point de mesure (noté ici comme calculé à un temps t_i) par rapport à chacun des paramètres. Σ est une estimation de la matrice de variance-covariance du bruit de mesure (cf. l'équation (46)). Dans la pratique, les dérivées partielles apparaissant dans la matrice de Fisher sont soit évaluées analytiquement (c'est le mieux), soit approximées numériquement.

D) CHOIX DU MODELE

Quelle que soit la méthode d'optimisation retenue, la question du choix de la structure du modèle reste bien sûr capitale et repose sur de nombreuses alternatives qui peuvent s'avérer délicates à sélectionner.

- Modèle phénoménologique ou modèle de comportement

Le choix de la nature du modèle dépend naturellement des objectifs recherchés par la modélisation. Le développement d'un modèle phénoménologique présente l'avantage d'avoir un domaine de validité étendu et les paramètres à identifier ont en général un sens concret (Walter et al., 1994). Par contre, la simulation peut s'avérer délicate alors que les modèles comportementaux sont plus faciles à résoudre. Les modèles phénoménologiques sont basés sur les lois de conservation (masse, énergie, ...), des lois *physiques reconnues* (Fick, Arrhenius,

Michaelis-Menten), et des lois d'équivalence (loi des gaz parfaits, loi d'attraction universelle, ...) (Hanus, 2007). Les modèles comportementaux n'ont pour but que de reproduire le comportement entrée(s)-sortie(s) observé. Il existe de nombreux types de tels modèles : polynômes, structure ARX ou ARMAX, réseaux de neurones, etc...

Dans le cas de la modélisation de cinétiques en phase solide. La quasi-totalité des travaux considèrent un modèle phénoménologique basé sur des équations cinétiques où la loi de vitesse est représentée par la relation d'Arrhenius. Cependant, on peut estimer qu'on se situe à la limite entre les deux classes de modèle, surtout dans le cas où une réaction unique est choisie pour la modélisation : un modèle si simple peut-il réellement garder le terme de phénoménologique alors que derrière cette simple équation différentielle se cachent de nombreux phénomènes chimiques (et sans doute autres...) pas toujours bien identifiés. Si la formulation d'Arrhenius peut être interprétée physiquement pour les réactions en phase gazeuse selon la théorie de la collision moléculaire : l'énergie d'activation est vue comme un seuil énergétique à dépasser pour que les molécules soient assez proches afin de réagir ensemble ; le facteur de fréquence représente la fréquence à laquelle les collisions moléculaires se produisent. Il est difficile de donner le même sens physique pour des réactions chimiques en phase solide. Le débat existe donc sur la réelle signification physique des paramètres d'Arrhenius. On peut trouver plusieurs articles sur ces questions dont ceux de (Galwey et al., 2011) (White et al., 2011). Il est par contre unanimement reconnu que la loi d'Arrhenius reste la loi (ou formulation mathématique) qui permet au mieux de représenter la dépendance de la vitesse de réaction à la température, même en phase solide.

- Structure de modèle linéaire par rapport aux entrées et/ou par rapport aux paramètres ou structure de modèle non linéaire

Comme on vient de la voir, le choix d'un modèle linéaire ou d'un modèle non-linéaire a des conséquences importantes sur le traitement mathématique ou numérique subséquent. Une fois le choix d'une loi d'Arrhenius posé, une structure de modèle linéaire est définitivement abandonnée bien que de nombreux artifices de linéarisation puissent être mis en œuvre. La non-linéarité introduite est parfois source de problèmes numériques en rapport avec la notion de raideur des systèmes différentiels. Notre expérience personnelle montre également des difficultés calculatoires régulières à employer de telles lois cinétiques dans des logiciels commerciaux de simulation tels que COMSOL par exemple.

- Modèle complexe ou modèle prédictif

La complexité et la robustesse sont des notions en général moins bien prises en compte dans le développement d'un modèle. Augmenter le nombre de paramètres à identifier augmente la complexité du modèle mais permet d'avoir de meilleurs résultats en termes de régression. Cependant, cette augmentation de paramètres entraîne le risque de *modéliser* le bruit entachant les mesures expérimentales, ce qui a pour conséquence de détériorer les capacités de prédiction du modèle développé.

- Identifiabilité et distingabilité des modèles

Une question qui se pose également, mais qui est toutefois peu abordée lors du développement de modèles est celle de l'identifiabilité et la distingabilité. Nous introduisons ici ces deux notions de manière non formelle (Walter et al., 1996). Un modèle $M(\mathbf{p})$ sera dit globalement identifiable s'il présente un comportement unique entrée-sortie pour un unique jeu de paramètres \mathbf{p} . En d'autres termes, $M(\mathbf{p})$ ne sera pas identifiable si plusieurs jeux de paramètres permettent de simuler le même comportement entrée-sortie. Deux modèles, $M_1(\mathbf{p}_1)$ et $M_2(\mathbf{p}_2)$, seront dits discernables s'il n'existe pas deux jeux de paramètres \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 tels que $M_1(\mathbf{p}_1)$ et $M_2(\mathbf{p}_2)$ aient le même comportement entrée-sortie. L'identifiabilité consiste donc à s'assurer que pour le modèle présumé, il existera *a priori* une solution unique dans l'identification des paramètres, alors que la distingabilité entre plusieurs modèles (le plus souvent on se limite à deux modèles) permettra de s'assurer *a priori* qu'on sera capable de faire un choix dans la comparaison des qualités de régression de ces modèles. Il existe plusieurs approches mathématiques pour vérifier l'identifiabilité et la distingabilité de modèles (Walter et al., 1994) qui peuvent s'avérer parfois fastidieuses pour des modèles non-linéaires. Une méthode plus empirique est proposée par (Beck, 1977). Ces auteurs montrent que les paramètres d'un modèle sont identifiables si les coefficients de sensibilités dans le domaine d'observation étudié ne sont pas linéairement dépendants. On rappelle que les coefficients de sensibilité sont donnés par :

$$X_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \quad (58)$$

Les coefficients de sensibilité sont linéairement dépendants si l'équation suivante est vérifiée pour toutes les valeurs de y_i et si au moins un des coefficients C_j est différent de zéro :

$$C_1 X_{i1} + C_2 X_{i2} + \dots + C_q X_{iq} = 0 \quad (59)$$

Illustrons l'efficacité de cette approche sur un exemple. Soit le modèle temporel simple suivant (où t_i représente les différents instants de mesure):

$$y_i = \frac{p_1}{p_2 + p_3 t_i} \quad (60)$$

Intuitivement, on sait que les trois paramètres de ce modèle ne sont pas identifiables puisque si on divise le numérateur et le dénominateur par p_1 , on obtient (avec $q_2 = p_2/p_1$ et $q_3 = p_3/p_1$):

$$y_i = \frac{1}{q_2 + q_3 t_i} \quad (61)$$

Seuls q_2 et q_3 pourront être identifiés.

Voyons maintenant comment traiter cet exemple avec la méthode proposée. L'équation (59) s'écrit pour l'exemple :

$$C_1 \frac{1}{p_2 + p_3 t_i} + C_2 \frac{-p_1}{p_2 + p_3 t_i} + C_3 \frac{-p_1 t_i}{p_2 + p_3 t_i} = 0 \quad (62)$$

En prenant $C_1=p_1$, $C_2=p_2$ et $C_3=p_3$, alors l'égalité ci-dessus est vérifiée : les trois paramètres ne sont pas identifiables simultanément.

Pour conclure sur l'identifiabilité qui est naturellement plus difficile à établir avec des modèles de plus en plus complexes, il est à noter que des paramètres peuvent ne pas être identifiables seulement sous certaines conditions opératoires de l'expérience réalisée. On peut facilement comprendre cette dernière affirmation avec l'exemple suivant (Beck, 1977):

$$y_i = p_1 t_i + p_2 \sin p_3 t_i \quad (63)$$

Pour des mesures réalisées à des temps courts où le second terme du membre de droite sera petit alors le modèle deviendra non identifiable :

$$y_i \cong p_1 t_i + p_2 p_3 t_i = (p_1 + p_2 p_3) t_i \quad (64)$$

- Sensibilité du modèle aux paramètres – Transformation du modèle

L'évaluation des coefficients de sensibilité peut permettre d'anticiper l'efficacité de la méthode numérique d'optimisation employée, surtout si cette méthode numérique est basée sur le calcul ou l'approximation du gradient. En fait, notre expérience au cours de ces années nous amène à porter une attention particulière sur l'ordre de grandeur relatif des coefficients de sensibilité, car un spectre trop important implique une détérioration dans la qualité de l'identification des paramètres. Considérons l'exemple suivant pour éclaircir ce point.

Soit le modèle cinétique d'une unique réaction d'ordre n , avec une constante de vitesse calculée par la formulation d'Arrhenius.

$$y_i = \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_i}\right) (1 - \alpha)^n \quad (65)$$

Les trois paramètres inconnus sont A , E_a et n . Calculons les coefficients de sensibilité relatifs, notés X'_{ij} , exprimés sous une même unité (unité de y_i) :

$$\begin{aligned} X'_{i1} &= A X_{i1} = A \frac{\partial y_i}{\partial A} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_i}\right) (1 - \alpha)^n = y_i \\ X'_{i2} &= E_a X_{i2} = E_a \frac{\partial y_i}{\partial E_a} = \frac{-A E_a}{RT_i} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_i}\right) (1 - \alpha)^n = \frac{-y_i E_a}{RT_i} \\ X'_{i3} &= n X_{i3} = n \frac{\partial y_i}{\partial n} = n A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_i}\right) (1 - \alpha)^{n-1} \ln(1 - \alpha) = n y_i \ln(1 - \alpha) \end{aligned} \quad (66)$$

Supposons les valeurs numériques suivantes : un facteur pré-exponentiel de l'ordre de 10^{10} s, une énergie d'activation autour 200 kJ.mol^{-1} , une température de réaction proche de 600 K et calculons les coefficients pour un degré de conversion de $0,5$:

$$X'_{i1} = y_i \quad X'_{i2} \cong 40y_i \quad X'_{i3} \cong y_i \quad (67)$$

L'application numérique montre que le coefficient de sensibilité lié à l'énergie d'activation est significativement plus important que les deux autres. Cela signifie qu'en pratique les méthodes numériques vont chercher à modifier principalement ce paramètre pour minimiser le critère plutôt que les autres paramètres.

Une possibilité d'action pour tenter de remédier à ce problème est connue sous le terme de reparamétrisation (Issanchou, 2002) (Reverte, 2007). Elle consiste à reformuler le modèle sous une forme différente où le spectre des sensibilités aux différents paramètres sera réduit. Reprenons l'exemple précédent pour illustrer l'intérêt de la reparamétrisation, réalisée ici sur la constante de vitesse :

$$\begin{aligned} k_i &= A \exp \frac{-E_a}{RT_i} = \exp \ln A \exp \frac{-E_a}{RT_i} = \exp \ln A - \frac{E_a}{RT_i} \\ &= \exp \ln A - \frac{E_a}{RT_i} + \frac{E_a}{RT_{ref}} - \frac{E_a}{RT_{ref}} \\ &= \exp \ln A - \frac{E_a}{RT_{ref}} - \frac{E_a}{RT_{ref}} \frac{T_{ref}}{T_i} - 1 \quad (68) \\ &= \exp A' - E'_a \frac{T_{ref}}{T_i} - 1 = \exp A' \exp -E'_a \frac{T_{ref}}{T_i} - 1 \end{aligned}$$

Le modèle s'écrit alors :

$$y_i = \frac{d\alpha}{dt}_i = \exp A' \exp -E'_a \frac{T_{ref}}{T_i} - 1 (1 - \alpha)^n \quad (69)$$

Les paramètres à identifier sont A' , E'_a et n . Les deux premiers paramètres sont liés au facteur pré-exponentiel (A) et à l'énergie d'activation (E_a) par les formules suivantes :

$$A' = \ln A - \frac{E_a}{RT_{ref}} \quad E'_a = \frac{E_a}{RT_{ref}} \quad (70)$$

Le calcul des coefficients de sensibilité de ces nouveaux paramètres donne :

$$\begin{aligned}
 X'_{i1} &= A' X_{i1} = A' \frac{\partial y_i}{\partial A'} = y_i \\
 X'_{i2} &= E'_a X_{i2} = E'_a \frac{\partial y_i}{\partial E'_a} = y_i E'_a \left(1 - \frac{T_{ref}}{T_i} \right) \\
 X'_{i3} &= n X_{i3} = n \frac{\partial y_i}{\partial n} = n y_i \ln \left(1 - \alpha \right) \cong y_i
 \end{aligned}
 \tag{71}$$

On constate qu'un choix judicieux de T_{ref} peut permettre d'avoir des coefficients de sensibilité du même ordre de grandeur et surtout avoir des valeurs des paramètres du même ordre de grandeur. Par exemple, avec l'application numérique préalablement choisie, le paramètre A de l'ordre de 10^{10} s^{-1} devient un paramètre A' de l'ordre de 20 ; l'énergie d'activation supposée proche de 200 kJ.mol^{-1} est transformée en un paramètre E'_a de l'ordre de 40.

A posteriori, l'évaluation des coefficients de sensibilité peut apporter également des informations cruciales. Pour un système dynamique, le tracé des coefficients de sensibilité au cours du temps peut permettre de visualiser à quels instants il est préférable d'effectuer des mesures (période où les coefficients sont les plus élevés en valeur absolue) ou au contraire les instants à proscrire pour les mesures (période où les coefficients sont proches de zéro).

3.2.2 LA PLANIFICATION EXPERIMENTALE BASEE SUR DES MODELES

Le terme de planification expérimentale définit les moyens et méthodes mis en œuvre pour faciliter ou améliorer la tâche d'établissement d'un modèle, c'est à dire la discrimination de la structure du modèle et l'estimation des paramètres inconnus du modèle retenu. La planification expérimentale est basée sur l'idée qu'il est possible de définir des essais expérimentaux qui vont améliorer les informations utilisées ensuite pour la construction du modèle. L'utilisation des plans factoriels est une des premières approches à inclure dans la planification expérimentale. La planification expérimentale basée sur des modèles (*model-based design of experiments*) fait référence aux cas où la structure du modèle retenue va être exploitée dans la méthodologie employée.

Ainsi, on peut voir la planification expérimentale comme une construction d'un plan d'expériences pour :

- soit gagner de l'information pertinente afin de pouvoir identifier la meilleure structure de modèle parmi plusieurs rivales, et/ou
- soit gagner de l'information pertinente afin d'estimer avec plus de précision les paramètres d'un modèle retenu.

La planification *optimale* d'expériences a donc pour but de répondre à la question « quelle sera la meilleure expérience à réaliser ? ». Cette expérience optimale peut être vue comme celle qui apportera le plus d'information. Dans son livre fondateur (*The design of experiments, 1935*), Fisher a montré que gagner de l'information revenait à réduire l'incertitude. Comme on

le verra par la suite, l'élément clé est la mesure de cette incertitude. Par exemple, si on limite l'objectif de la planification expérimentale à l'estimation de paramètres d'un modèle, alors la planification optimale consistera à définir et réaliser les expériences (i.e. choisir les conditions opératoires) qui permettront de déterminer le plus précisément possible les estimés des paramètres. Le terme « conditions opératoires » doit être pris dans un sens large puisqu'il peut aussi bien représenter les instants où les mesures sont réalisées, et/ou les lieux où sont installés les capteurs, et/ou les valeurs spécifiées des grandeurs d'entrée ou d'état du système expérimental.

A) PLANIFICATION OPTIMALE D'EXPERIENCES : UN EXEMPLE

Commençons par illustrer la planification/conception optimale d'expériences par un exemple significatif et simple à comprendre issu du livre *Foundations of Optimum Experimental Design* (Pazman, 1986)

Soit une balance de haute précision et trois objets (A2, A3 et A4) de masse inconnue. On cherche à déterminer les masses le plus précisément possible avec un nombre d'expériences (ici donc des pesées) minimal. Le nombre minimal d'expériences est une notion importante, même s'il n'est pas significatif dans l'exemple considéré. En effet, la problématique des ressources à disposition, que ce soit le coût de chaque essai et/ou le temps limité à disposition pour une campagne expérimentale, est un critère induit à tout ce qui a été mentionné jusqu'à présent. La contrainte d'un budget ou de ressources limités est toujours présente. Dans cet exemple, on sait, grâce à l'expertise de l'expérimentateur, que 4 pesées sont suffisantes pour déterminer les trois masses inconnues et on se limite donc à cette valeur maximale de pesées.

y_i et m_j désignent respectivement la $i^{\text{ème}}$ pesée et l'estimation de la masse du $j^{\text{ème}}$ objet.

Le protocole qui vient le plus naturellement à l'esprit est :

- i. Pesée 1 : pesée à vide de la balance (détermination du zéro de la balance) : y_1
- ii. Pesée 2 : pesée de l'objet A2 : y_2
- iii. Pesée 3 : pesée de l'objet A3 : y_3
- iv. Pesée 4 : pesée de l'objet A4 : y_4

L'accès aux masses des 3 objets est ensuite direct :

$$m_2 = y_2 - y_1 \quad m_3 = y_3 - y_1 \quad m_4 = y_4 - y_1$$

Considérons que chaque mesure est entachée d'une erreur systématique, m_0 , et d'une erreur aléatoire, ε_i . Faisons les hypothèses que ces erreurs aléatoires soient indépendantes, de moyenne nulle et de variance constante (σ^2). Il est alors possible d'estimer la variance sur les masses estimées afin de caractériser l'incertitude :

$$\text{Var}(m_2) = \text{Var}(y_2) + \text{Var}(y_1) = 2 \sigma^2$$

$$\text{Var}(m_3) = \text{Var}(y_3) + \text{Var}(y_1) = 2 \sigma^2$$

$$\text{Var}(m_4) = \text{Var}(y_4) + \text{Var}(y_1) = 2 \sigma^2$$

Ce premier protocole est-il optimal ? Les paramètres recherchés sont ici directement les masses estimées des objets. Gagner le plus d'information à partir de ces essais revient à réduire au maximum l'incertitude, caractérisée dans cet exemple par la variance des estimés.

Considérons un second protocole qui consiste à peser tout d'abord les trois objets simultanément, puis chaque objet séparément :

- i. Pesée 1 : pesée des objets A2, A3 et A4 : y_1
- ii. Pesée 2 : pesée de l'objet A2 : y_2
- iii. Pesée 3 : pesée de l'objet A3 : y_3
- iv. Pesée 4 : pesée de l'objet A4 : y_4

L'accès aux trois masses estimées est moins direct puisque maintenant:

$$m_i = (y_1 + y_i - y_j - y_k)/2 \quad \text{avec } j \neq k, i \neq j \text{ et } i \neq k$$

Avec les mêmes hypothèses que celles supposées précédemment, les variances deviennent :

$$\text{Var}(m_1) = 1/4 \text{Var}(y_1) + 1/4 \text{Var}(y_2) + 1/4 \text{Var}(y_3) + 1/4 \text{Var}(y_4) = \sigma^2$$

$$\text{Var}(m_2) = 1/4 \text{Var}(y_1) + 1/4 \text{Var}(y_2) + 1/4 \text{Var}(y_3) + 1/4 \text{Var}(y_4) = \sigma^2$$

$$\text{Var}(m_3) = 1/4 \text{Var}(y_1) + 1/4 \text{Var}(y_2) + 1/4 \text{Var}(y_3) + 1/4 \text{Var}(y_4) = \sigma^2$$

On peut démontrer par ailleurs que selon les protocoles employés, le calcul de la covariance, c'est à dire de l'indépendance des mesures entre elles, donne :

$$\text{Cov}(m_i, m_j) = \sigma^2 \quad \text{selon le premier protocole.}$$

$$\text{Cov}(m_i, m_j) = 0 \quad \text{selon le second protocole.}$$

Le second protocole est optimal, bien que moins « naturel » par rapport au premier. Optimal puisqu'il permet de réduire au maximum l'incertitude associée à chaque estimation de masse et assure une indépendance des estimations, qui n'est pas vérifiée avec le premier protocole. Cet exemple est une illustration simple de l'apport de la planification optimale d'expériences, que nous allons généraliser dans ce qui suit.

B) NOTIONS THEORIQUES POUR LA PLANIFICATION OPTIMALE D'EXPERIENCES

Comme il a déjà été mentionné, les objectifs recherchés par la planification optimale d'expériences sont de deux natures, et peuvent être éventuellement combinés :

- Objectif 1 : l'amélioration de l'estimation des paramètres recherchés du modèle, en particulier par une amélioration de la précision sur les paramètres. L'exemple ci-dessus entre dans cette catégorie, certes avec un modèle très simple ; ce premier objectif présuppose que la structure du modèle est connue.
- Objectif 2 : la sélection fiable du meilleur modèle parmi plusieurs modèles concurrents pouvant décrire le phénomène observé.

La planification d'expérience basée sur un modèle exige donc en pratique d'utiliser un modèle. Ce modèle va être employé pour simuler numériquement les expériences en faisant varier le protocole (considéré ici dans un sens large) de manière à quantifier l'effet de ces variations sur la qualité de l'estimation des paramètres (objectif 1) ou sur la discrimination entre les modèles candidats (objectif 2). La recherche du meilleur protocole, dans un ensemble limité par les contraintes expérimentales fixées par l'utilisateur, est effectuée de manière itérative par l'intermédiaire de la résolution d'un problème d'optimisation numérique avec contraintes. Une fois la solution atteinte, le protocole optimal déterminé peut être réalisé expérimentalement.

C) LA REGION DE CONFIANCE

Nous avons vu précédemment dans la partie consacrée à l'analyse des paramètres estimés qu'il était possible de définir un intervalle de confiance pour chacun des paramètres identifiés. Pour cela, il est nécessaire de déterminer un écart-type sur le paramètre, obtenu à partir de la matrice de variance-covariance des paramètres. Cette matrice est approximée par l'intermédiaire de la matrice d'information de Fisher dans le cas d'un modèle non-linéaire. Cette même matrice est également utilisée dans le cadre de la planification optimale au travers de la notion de région de confiance. Une région de confiance a une signification assez proche de celle des intervalles de confiance, sauf qu'elle est définie de manière unique dans l'espace des p paramètres et est construite de telle sorte que la vraie valeur du vecteur complet des paramètres (à p composantes) soit située dans cette région avec une probabilité de $(1-\alpha)\%$. En effet, comme on va le montrer, il semble plus judicieux de s'intéresser à une région de confiance pour tous les paramètres pris conjointement plutôt que de calculer des intervalles de confiance pour chaque paramètre considéré individuellement.

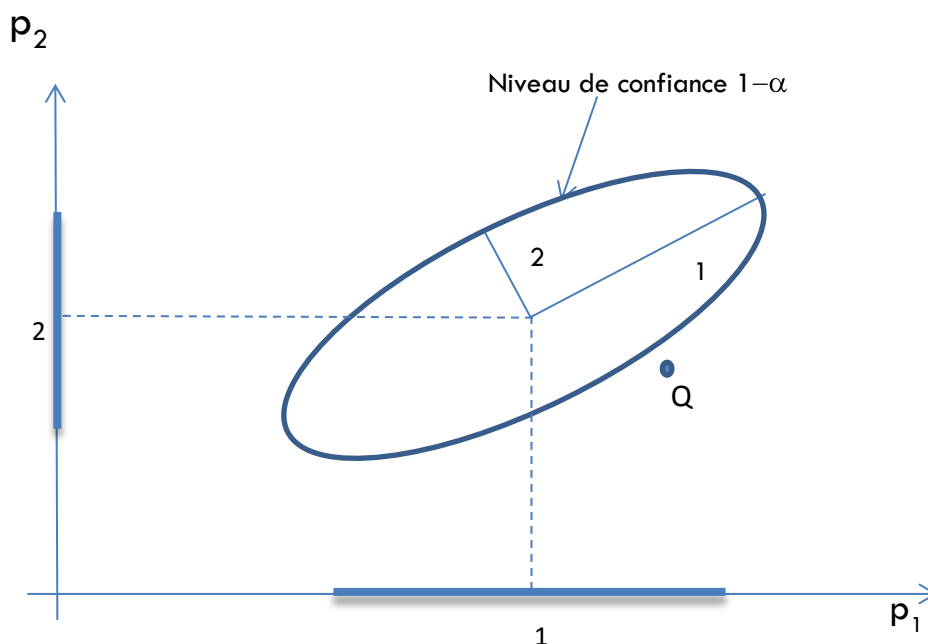


FIGURE 31 : REPRESENTATION D'UNE REGION DE CONFIANCE (CAS DE DEUX PARAMETRES).

On définit la forme quadratique, notée R_c :

$$R_c = \mathbf{p} - \mathbf{p}^T \mathbf{F} \mathbf{p} \quad \mathbf{p} - \mathbf{p} \quad (72)$$

Il est montré que R_c suit une loi statistique de Fisher-Snedecor selon un niveau de confiance à choisir et des degrés de liberté égaux respectivement au nombre de paramètres (q) et au nombre de mesures auquel est retranché le nombre de paramètres ($n-q$).

La région de confiance (approximée) à un niveau de confiance α est définie comme l'ensemble des vecteurs de paramètres pour lesquels la valeur de la forme quadratique définie dans l'équation précédente est inférieure à une valeur critique $c_\alpha(q)$. Cette valeur critique sera choisie de telle sorte qu'une variable aléatoire z suivant une distribution de Fisher-Snedecor $F_\alpha(q, n-q)$ vérifie :

$$Prob(z > c_\alpha(q)) = \alpha \quad (73)$$

La région de confiance est donc l'ensemble de toutes les valeurs de \mathbf{p} telles que :

$$\mathbf{p} - \mathbf{p}^T \mathbf{F} \mathbf{p} \quad \mathbf{p} - \mathbf{p} < c_\alpha(q) \quad (74)$$

Puisque l'expression ci-dessus est quadratique en \mathbf{p} , la région de confiance est une ellipse pour $q=2$ (on rappelle que q est la dimension du vecteur \mathbf{p}) ou une ellipsoïde pour $q>2$.

Sur la Figure 31 est représentée une région de confiance dans un espace paramétrique de dimension 2. L'ellipse est centrée sur le point de coordonnées $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$, c'est à dire les valeurs estimées des paramètres et sa taille est fixée par le niveau de confiance choisi. Il y a une probabilité égale à $\alpha\%$ que la vraie valeur du couple de paramètres se trouve dans cette région.

Afin de montrer la différence entre les notions d'intervalles de confiance et de région de confiance, sont représentés sur les axes, les intervalles de confiance respectifs des deux paramètres avec un même niveau de confiance choisi et centrés sur les valeurs \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 . Le point Q, indiqué sur la figure, a des valeurs d'abscisse et d'ordonnée comprises dans les intervalles de confiance de chacun des paramètres, mais le point Q n'est pas dans la région de confiance. Ceci signifie que la valeur du paramètre p_1 en Q est acceptable pour n'importe quelle valeur admise de p_2 , par contre le couple de paramètres en Q n'est pas acceptable. L'orientation de la région de confiance apporte également une information : une région, dont le demi-axe l_1 serait beaucoup plus important que le demi-axe l_2 et avec l_1 orienté selon l'axe des abscisses indiquerait que le paramètre p_1 serait mal déterminé et qu'il n'y aurait pas de dépendance entre les deux paramètres.

A) LA NOTION D'OPTIMALITE

La planification optimale basée sur un modèle va consister à identifier les expériences qui vont permettre de modifier l'ellipsoïde de confiance. L'objectif sera de « réduire » cette région de confiance pour pouvoir ainsi connaître plus précisément le domaine d'admissibilité des valeurs des paramètres recherchés à une probabilité α près. Puisque la construction de la région de confiance repose sur l'équation (72), elle dépend donc directement de la matrice de variance-covariance des paramètres, approximée par l'inverse de la matrice d'information de Fisher dans le cas d'un modèle non-linéaire. Grâce au modèle, les protocoles expérimentaux peuvent être simulés, la matrice de Fisher calculée et la région de confiance déterminée. Le modèle permet d'établir un *lien* direct entre expériences et région de confiance.

Il est ensuite nécessaire de définir un critère scalaire en relation avec la matrice de Fisher. Le critère doit être représentatif de la région de confiance et est couramment appelé critère d'optimalité. Au final, on cherchera les expériences qui vont optimiser ce critère. Dans la littérature, plusieurs critères ont été définis. Un premier critère d'optimalité est le déterminant de l'inverse de la matrice de Fisher. La minimisation de ce déterminant est équivalente à la minimisation du volume de l'ellipsoïde de confiance associée. Des expériences amenant à la minimisation de ce critère sont dites D-optimales :

$$\text{Min } j_D = \text{Min det}(\mathbf{F}^{-1}) \quad (75)$$

Un autre critère d'optimalité, dit A-optimalité, consiste à minimiser la trace de l'inverse de la matrice de Fisher :

$$\text{Min } j_A = \text{Min trace}(\mathbf{F}^{-1}) \quad (76)$$

La minimisation du critère d'A-optimalité s'interprète graphiquement comme la minimisation du parallélépipède de dimension q dans lequel l'ellipsoïde s'inscrit.

Enfin, un troisième critère d'optimalité (il en existe d'autres), est le critère d'E-optimalité. Ce critère consiste à minimiser la valeur propre (γ_k) la plus grande de la matrice inverse de Fisher.

$$\text{Min } j_E = \text{Min} [\max_{k=1\dots q} \gamma_k (\mathbf{F}^{-1})] \quad (77)$$

Graphiquement, cela revient à minimiser la longueur de l'axe le plus grand de l'ellipsoïde de confiance.

3.3 PLANIFICATION OPTIMALE D'ESSAIS EN ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

La démarche de planification optimale basée sur un modèle a été appliquée à la détermination des paramètres de modèles cinétiques de dégradation thermique à partir d'essais en analyse thermogravimétrique (thermo-balance Setaram™ 92-16.18). L'objectif principal de ces études est d'améliorer la précision avec laquelle sont déterminés les paramètres cinétiques tout en limitant le nombre d'essais en ATG.

Lors d'un essai en analyse thermogravimétrique, les conditions opératoires que l'on peut chercher à contrôler dans le cadre de la planification optimale sont :

- la masse de l'échantillon,
- la durée de l'essai,
- le débit du gaz circulant dans la thermo-balance (ici diazote),
- le profil de température appliqué au four.

La masse de l'échantillon est choisie faible pour se placer dans des conditions expérimentales où l'hypothèse d'un modèle purement cinétique est la plus justifiée. Le débit du gaz est fixé de telle sorte que les espèces gazeuses formées soient le plus rapidement évacuées hors de la balance afin d'éviter des réactions chimiques en phase gaz ou des condensations non souhaitées. De plus, seuls la durée de l'essai et le profil de température sont pris explicitement en compte dans les modèles employés. Le paramètre opératoire naturellement le plus important a donc été identifié comme le profil de température. En conséquence, l'approche suivante a été définie : la durée totale d'un essai d'ATG est divisée en un nombre N_I d'intervalles, par commodité pris égaux. Pendant la durée d'un intervalle, il est supposé qu'un profil linéaire de température sera imposé ; par contre entre deux intervalles successifs, le profil linéaire peut être modifié. La succession des différentes valeurs des profils linéaires va être déterminée par la planification optimale. Sur un intervalle i , la variable opératoire inconnue est donc la pente de la droite d'évolution de température, β_i , qui est contrainte entre des vitesses minimale et maximale autorisées (β_{min} et β_{max}). Le critère de D-optimalité, comme défini dans l'équation (75) a été choisi, il a cependant été exprimé sous une forme légèrement différente ; le problème de planification optimale se pose alors ainsi :

$$\underset{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_{N_I}}{\text{Min}} j_D = \underset{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_{N_I}}{\text{Max}} \det(\mathbf{F}) \quad \text{avec } i = 1 \dots N_I: \quad \beta_{min} \leq \beta_i \leq \beta_{max} \quad (78)$$

Le problème de planification optimale se ramène à la résolution d'un problème d'optimisation. Les variables de ce problème d'optimisation ne sont pas les paramètres cinétiques, qui restent ici constants, mais les N_I valeurs des pentes de la température du four de la thermo-balance. Le principe de discrétisation du profil de la température du four est illustré sur la figure 32.

Dans ce travail, la méthode d'optimisation employée pour déterminer l'ensemble des valeurs β_i a été la méthode du simplex modifiée par Nedler et Meade (Porte, 2002). Cette méthode d'optimisation est qualifiée de directe car elle ne nécessite pas l'évaluation des dérivées du critère par rapport aux variables d'optimisation.

Le schéma de principe général pour la détermination du profil de température optimal et la détermination des paramètres cinétiques est représenté sur la figure 33.

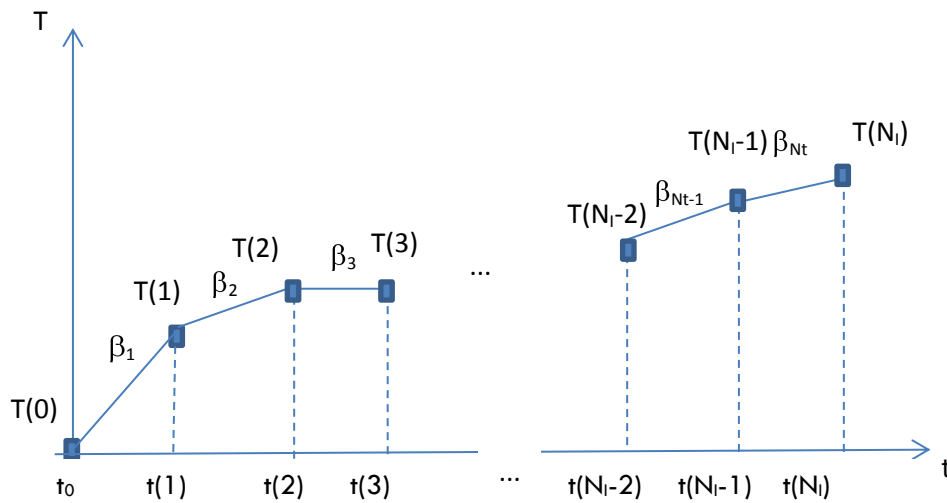


FIGURE 32 : PRINCIPE DE DISCRETISATION DE LA TEMPERATURE DU FOUR.

La première étape consiste à choisir le modèle cinétique $M(\mathbf{p})$ qui va être utilisé. Ce modèle fait intervenir un ensemble de paramètres cinétiques recherchés, \mathbf{p} . Ensuite une expérience initiale en thermogravimétrie est réalisée, pour cela les conditions opératoires doivent être choisies, et en particulier le profil de température au cours du temps. C'est un *profil classique* qui est initialement sélectionné, c'est à dire soit avec une température constante pendant l'essai ($\forall i \beta_i = 0$), soit avec une vitesse de variation constante pendant tout l'essai ($\forall i \beta_i = \beta_0$). A partir du thermo-gramme obtenu, une première identification des paramètres cinétiques est réalisée. Un intervalle de confiance (I.C.) pour chaque paramètre est calculé. Une fois ce premier jeu de paramètres obtenu, le problème de planification optimale est résolu : l'ensemble des valeurs β_i est recherché pour minimiser le critère d'optimalité (équation 78). L'essai optimal déterminé par la planification optimale est alors réalisé en pratique sur la thermo-balance. A partir des relevés expérimentaux de ce nouvel essai, un nouveau jeu de paramètres est identifié... La boucle peut être ainsi répétée jusqu'à ce que l'intervalle de confiance des paramètres ne soit plus amélioré de manière significative.

On rappelle ici que ce processus est supposé *a priori* itératif puisque le modèle $M(\mathbf{p})$ est non-linéaire et que les résultats de la planification optimale dépendront des valeurs des paramètres \mathbf{p} . Si ceux-ci évoluent, l'expérience optimale peut changer et doit être réévaluée.

A partir de la méthodologie qui vient d'être définie, les différentes applications envisagées ont concerné les dégradations thermiques de la cellulose et du carton. Les principaux résultats obtenus au cours de la thèse de Cedric Reverte sont rappelés ci-après (Reverte, 2007).

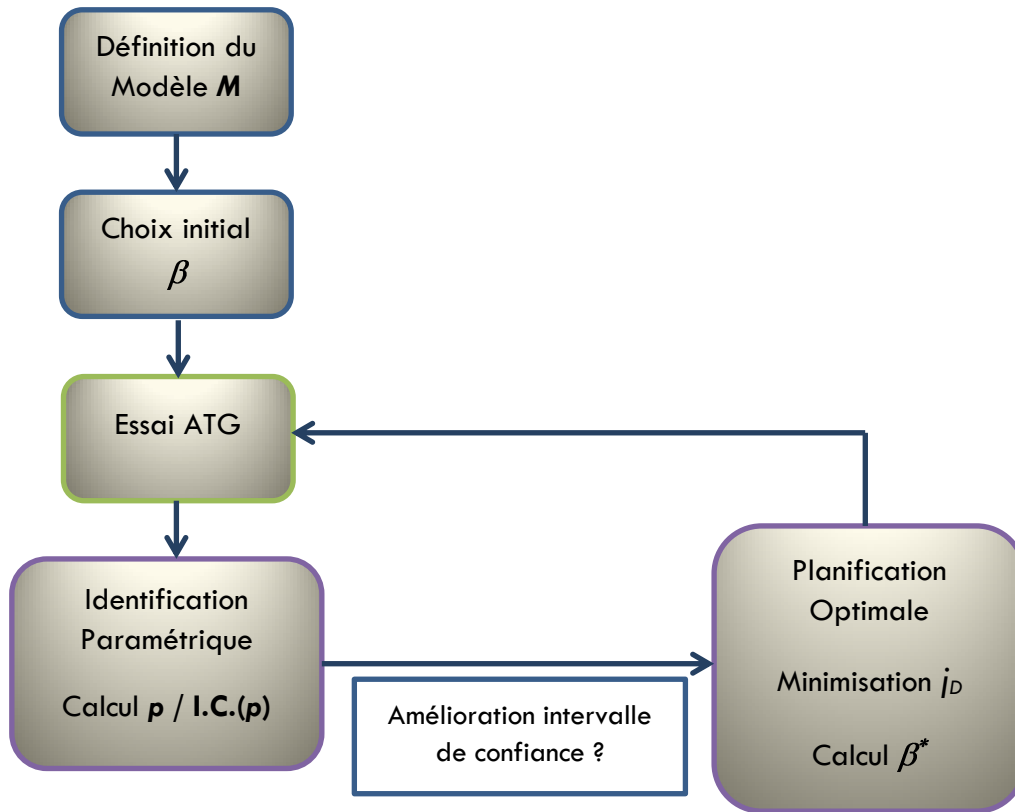


FIGURE 33 : PRINCIPE DE LA DETERMINATION DU PROFIL DE TEMPERATURE OPTIMALE (REVERTE, 2007).

3.3.1 DEGRADATION DE LA CELLULOSE : RESULTATS SIMULES

Dans un premier temps, nous avons cherché à valider la démarche complète *en simulation* ; les expériences d'ATG ont été simulées numériquement avec le modèle cinétique supposé explicitement connu : le même modèle est utilisé pour simuler la dégradation thermique et pour la détermination des paramètres cinétiques. On s'affranchit alors du problème de la pertinence du modèle employé, ainsi que de celui de la qualité des mesures expérimentales. Une telle approche permet cependant de quantifier les bénéfices éventuels de la méthodologie dans un cas « idéal ». Les résultats présentés ont été simulés avec le schéma réactionnel de Bradbury (Bradbury et al., 1979) (cf. figure 28). Le modèle cinétique associé est :

$$\begin{aligned}
 \frac{dm_c}{dx} &= -k_1 m_c t = -A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) m_c t \\
 \frac{dm_{cell.act.}}{dx} &= k_1 m_c t - (k_2 + k_3) m_{cell.act.} t \\
 &= A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) m_c t - A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) + A_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) m_{cell.act.}
 \end{aligned}
 \tag{79}$$

$$\frac{dm_{cha}}{dx} = k_2 m_{cell.act.} t = A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) m_{cell.act.} t$$

Les variables (m_i) du système d'équations différentielles sont les masses normalisées par la masse initiale de l'échantillon. Le modèle est reparamétré pour accroître les coefficients de sensibilité des paramètres cinétiques et l'identification paramétrique est réalisée avec la méthode de Levenberg-Marquardt. L'algorithme de Kaps-Rentrop (Press, 1992) a été choisi pour les intégrations du système d'équations différentielles en raison de sa robustesse.

Dans le tableau 8, sont présentés les paramètres cinétiques estimés après une expérience (simulée) d'ATG avec une rampe constante de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, et ceux estimés à partir d'une expérience (simulée) obtenue suite à la planification optimale. Les valeurs des intervalles de confiance sont également données dans le tableau. Pour le cas présenté, la durée de la réaction est fixée à 60 minutes avec des intervalles de 5 minutes ($N_I=12$) pour le changement de rampes de température. Les segments de rampes de température sont compris entre 0 ($\beta_{min}=0$), par analogie avec le dispositif expérimental où aucun refroidissement n'est possible et $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\beta_{max}=10$).

TABLEAU 8 : EFFETS DE LA PLANIFICATION OPTIMALE – CAS DE LA CELLULOSE (SIMULATION).

Profil de température ($^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)		Paramètres cinétiques et Intervalles de confiance					
		A_1 (min^{-1})	E_1 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	A_2 (min^{-1})	E_2 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	A_3 (min^{-1})	E_3 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Paramètre		$1,29 \cdot 10^8$	99835	$3,92 \cdot 10^{12}$	156187	$2,66 \cdot 10^{17}$	205123
Intervalle de confiance	10	$[0,90 \cdot 10^8$ - $1,85 \cdot 10^8]$	\pm 2385	$[2,85 \cdot 10^{12}$ - $5,18 \cdot 10^{12}]$	\pm 1452	$[1,99 \cdot 10^{17}$ - $3,55 \cdot 10^{17}]$	\pm 1488
Paramètre		$1,29 \cdot 10^8$	99835	$3,92 \cdot 10^{12}$	156187	$2,66 \cdot 10^{17}$	205123
Intervalle de confiance	Optimal	$[1,10 \cdot 10^8$ - $1,51 \cdot 10^8]$	\pm 877	$[3,09 \cdot 10^{12}$ - $4,97 \cdot 10^{12}]$	\pm 772	$[2,13 \cdot 10^{17}$ - $3,33 \cdot 10^{17}]$	\pm 650
Réduction Intervalle de confiance		57%	63%	19%	47%	23%	56%

On constate que la procédure d'identification paramétrique trouve les mêmes résultats dans les deux cas. Par contre, on observe une diminution significative des intervalles de confiance ; l'amplitude de la réduction de l'intervalle de confiance exprimée en pourcentages est donnée sur la dernière ligne du tableau. Il est à noter que les intervalles de confiance pour les facteurs pré-exponentiels (A_i) ne sont pas centrés ; c'est un effet de la reparamétrisation des paramètres.

Sur la figure 34, est représentée l'évolution du critère d'optimalité défini dans l'équation (75) au cours des itérations de l'étape de planification optimale : le critère passe d'une valeur de $4,08 \cdot 10^{12}$ initialement pour se stabiliser à une valeur maximale et constante de $5,37 \cdot 10^{18}$

après environ 1800 itérations. Le profil optimal de température de la thermo-balance est visualisé sur la figure 35 (courbe en rouge). En observant la solution trouvée, on peut noter une tendance à diminuer la rampe de température aux instants où la perte de masse est la plus importante. Grâce au modèle cinétique, l'évolution de la masse totale de l'échantillon (variable observée), m_{totale} , est alors simulée. C'est cette courbe qui va servir alors à la nouvelle identification paramétrique. Le modèle permet également d'accéder aux variables non observables que sont les masses des différents constituants solides.

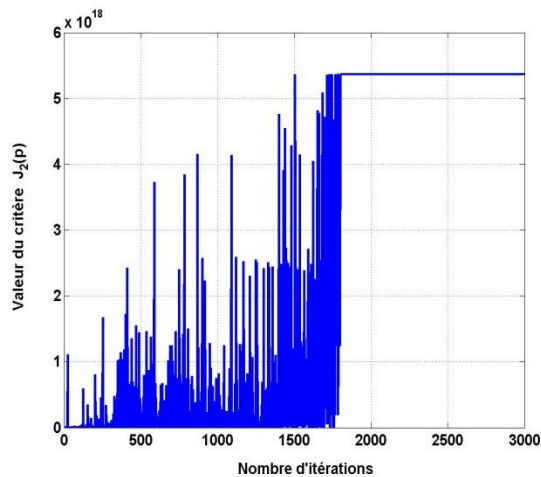


FIGURE 34 : EVOLUTION DU CRITERE $J_2(p)$ EN FONCTION DU NOMBRE D'ITERATIONS.

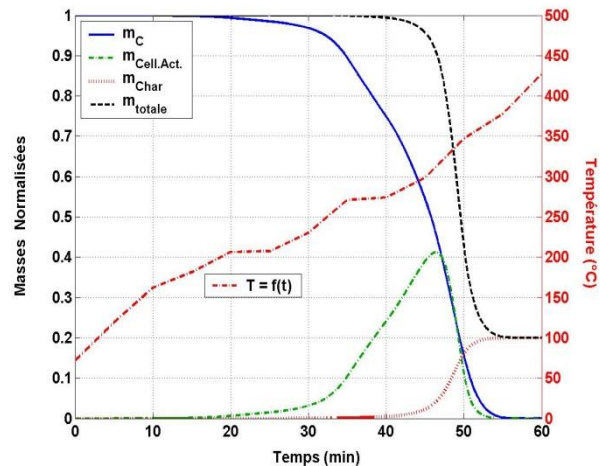


FIGURE 35 : EVOLUTION DU PROFIL DE TEMPERATURE OPTIMAL, DE LA MASSE TOTALE ET DES MASSES DES ESPECES SOLIDES EN FONCTION DU TEMPS.

3.3.1 DEGRADATION DE LA CELLULOSE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après avoir validé la méthodologie en simulation, la planification optimale a été mise en œuvre expérimentalement en ATG. La cellulose employée (fournisseur Aldrich) est une poudre blanche d'une densité apparente de $0,5 \text{ g.ml}^{-1}$ et d'une taille moyenne de $20 \mu\text{m}$. Les masses employées pour les essais d'ATG avoisinent 18 mg. Deux modèles candidats ont été testés, nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec le modèle de Bradbury. Le tableau 9 résume l'ensemble des valeurs des paramètres identifiés et des intervalles de confiance associés suite à une première estimation avec les données issues d'une expérience initiale (rampe constante de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$) et suite aux données expérimentales fournies par l'expérience conçue par la planification optimale. On observe que les estimés des paramètres cinétiques ont évolué entre les deux processus d'identification paramétriques, et que les intervalles de confiance ont diminué. Cette diminution est sensiblement plus faible que dans le cas précédent traité en simulation. La réduction importante des intervalles de confiance des paramètres A2 et A3 doit être considérée avec précaution ; en effet, l'ordre de grandeur des valeurs estimées de ces paramètres a changé d'un facteur 10 et la comparaison des intervalles de confiance perd du sens.

TABLEAU 9 : EFFETS DE LA PLANIFICATION OPTIMALE – CAS DE LA CELLULOSE (EXPERIENCE).

	Profil de température (°C.min ⁻¹)	Paramètres cinétiques et Intervalles de confiance					
		A ₁ (min ⁻¹)	E ₁ (J.mol ⁻¹)	A ₂ (min ⁻¹)	E ₂ (J.mol ⁻¹)	A ₃ (min ⁻¹)	E ₃ (J.mol ⁻¹)
Paramètre		1,29 10 ⁸	99835	3,92 10 ¹²	156187	2,66 10 ¹⁷	205123
Intervalle de confiance	10	[0,90 10 ⁸ - 1,85 10 ⁸]	± 2385	[2,85 10 ¹² - 5,18 10 ¹²]	± 1452	[1,99 10 ¹⁷ - 3,55 10 ¹⁷]	± 1488
Paramètre		4,43 10 ⁸	99868	3,11 10 ¹¹	142934	9,68 10 ¹⁶	199032
Intervalle de confiance	optimal	[4,22 10 ⁸ - 4,66 10 ⁸]	± 1105	[2,29 10 ¹¹ - 4,24 10 ¹¹]	± 875	[8,40 10 ¹⁶ - 11,2 10 ¹⁶]	± 1362
Réduction Intervalle de confiance		54%	54%	92%	40%	82%	8%

Le profil optimal de température de la thermo-balance est représenté sur la figure 37 (courbe en rouge). L'évolution de la masse totale de l'échantillon, après identification des nouveaux paramètres cinétiques, est représentée, ainsi que les masses des différents constituants solides.

3.3.1 DEGRADATION DU CARTON : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Finalement, nous présentons les résultats obtenus dans le cadre de la modélisation de la dégradation thermique du carton. Au contraire de la cellulose, le carton a été très peu étudié dans la littérature. En 2003, nous avons comparé plusieurs modèles cinétiques pour représenter la dégradation du carton (David et al., 2003). Cette étude préalable avait conclu qu'il était nécessaire de considérer un modèle avec deux réactions en série faisant apparaître un intermédiaire solide (I_1) entre le carton brut (C) et le char :

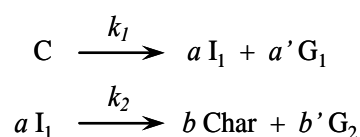


FIGURE 36 : SCHEMA DE LA DEGRADATION DU CARTON

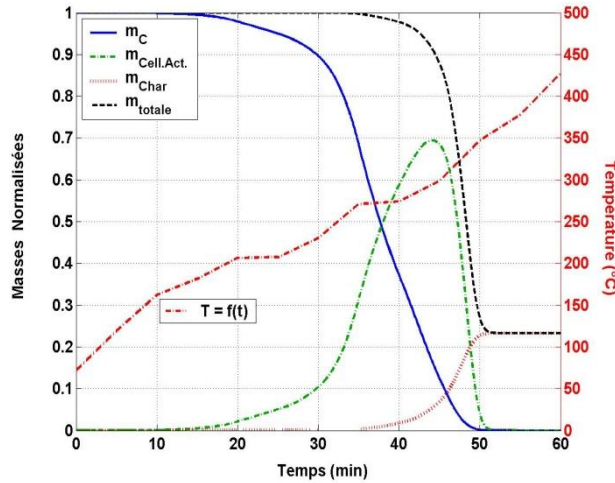


FIGURE 37 : EVOLUTION DU PROFIL DE TEMPERATURE OPTIMAL, DE LA MASSE TOTALE ET DES MASSES DES ESPECES SOLIDES EN FONCTION DU TEMPS.

Le modèle cinétique associé s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{dm_c}{dx} &= -k_1 m_c t = -A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) m_c t \\ \frac{dm_{I1}}{dx} &= a k_1 m_c t - k_2 m_{I1} t \\ &= a A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) m_c t - A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) m_{I1} t \\ \frac{dm_{char}}{dx} &= b k_2 m_{I1} t = b A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) m_{I1} t \end{aligned} \quad (80)$$

m_C , m_{I1} et m_{Char} représentent respectivement les masses normalisées de carton, de l'intermédiaire et de char. Le modèle fait apparaître 6 paramètres inconnus : deux facteurs pré-exponentiels (A_1 et A_2), deux énergies d'activation (E_1 et E_2) et deux coefficients stœchiométriques massiques (a et b). Les conditions initiales associées à ce système d'équations différentielles ordinaires sont : $m_C(0)=1$, $m_{I1}(0)=0$, $m_{Char}(0)=0$.

Les analyses thermogravimétriques effectuées avec le carton ont été réalisées avec la thermobalance *Setaram*TM 92-16.18. L'échantillon solide provenait d'un carton d'emballages, réduit sous forme d'une poudre à l'aide d'un broyeur cryogénique fonctionnant à l'azote liquide. Les masses initiales des échantillons solides étaient comprises entre 3 et 5 mg.

TABLEAU 10 : EFFETS DE LA PLANIFICATION OPTIMALE – CAS DU CARTON (EXPERIENCE).

	Profil de température (°C.min ⁻¹)	Paramètres cinétiques et Intervalles de confiance					
		A ₁ (min ⁻¹)	E ₁ (J.mol ⁻¹)	A ₂ (min ⁻¹)	E ₂ (J.mol ⁻¹)	a	b
Paramètre		4,71 10 ⁹	117502	2,20 10 ⁴	65730	0,37	0,31
Intervalle de confiance	10	[3,13 10 ⁹ - 7,07 10 ⁹]	± 1972	[0,11 10 ⁴ - 43,3 10 ⁴]	± 5490	± 0,08	± 0,06
Paramètre		2,75 10 ¹⁰	130189	2,20 10 ⁴	44143	0,45	0,37
Intervalle de confiance	Optimal	[2,19 10 ¹⁰ - 3,46 10 ¹⁰]	± 1284	[1,55 10 ⁴ - 3,14 10 ⁴]	± 3278	± 0,02	± 0,01
Réduction Intervalle de confiance		97%	35%	96%	40%	75%	83%

La démarche préalablement présentée et illustrée dans le cas de la cellulose a été menée dans sa globalité avec le carton ; nous ne présentons que la partie planification optimale avec des données expérimentales pour l'identification paramétrique. Dans le cas du carton, les choix pour la recherche de l'expérience optimale ont été fixés à une durée d'expérience de 40 minutes, à 8 intervalles de 5 minutes pour changer les rampes de température et à des bornes sur ces rampes égales à $\beta_{min}=0^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ et $\beta_{max}=10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Dans le tableau 10, sont présentés les paramètres cinétiques identifiés après une première expérience où la rampe de température du four était maintenue à $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, et après une expérience obtenue par planification optimale. On constate que les paramètres cinétiques ont un peu évolué entre les deux processus d'identification paramétrique et que les intervalles de confiance ont pu être réduits de manière significative grâce à la planification optimale.

3.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les principaux résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus pendant la thèse de Cedric Reverte (Reverte, 2007). Il m'a cependant semblé important de consacrer un chapitre de ce mémoire sur ce sujet pour plusieurs raisons :

- La détermination de modèles cinétiques lors de transformations thermochimiques d'une biomasse ou de déchets reste une tâche récurrente dans les études menées à RAPSODEE, même si l'appareillage employée n'est pas toujours l'ATG. L'obtention de modèles cinétiques reste de toute manière indispensable pour le développement d'un modèle de réacteurs.
- D'autres moyens de caractérisation sont largement employés au laboratoire et les méthodologies définies dans ce chapitre pourraient être appliquées pour améliorer la qualité des paramètres estimés.
- Avec les progrès de l'informatique lors de ces dernières décennies, le développement d'outils plus ou moins faciles d'utilisation pour l'identification paramétrique *a fait florès*, que ce soit par l'intermédiaire de logiciels spécifiquement dédiés, ou de routines programmées dans des langages de programmation comme MATLAB ou les bibliothèques IMSL, ou via simplement l'utilisation de tableurs pour réaliser une régression. Bien que ces développements techniques soient incontestablement bénéfiques, le « côté presse-bouton » de ces outils a parfois tendance à supprimer l'analyse critique du chercheur, qui se satisfait des premiers résultats obtenus sans chercher à quantifier et à améliorer leur qualité, ni à réfléchir sur comment les paramètres ont été obtenus, c'est à dire sur le lien entre les conditions expérimentales et les procédures numériques employées.

Ce sont les raisons pour lesquelles, je pense que les méthodologies présentées ici peuvent avoir un réel apport aux problématiques de construction de modèles rencontrées dans le laboratoire.

En 2007, à la fin de la thèse de Cédric Revente, nous savions que ce travail était initiatique. L'écriture de ce chapitre a largement confirmé à nouveau cette impression. Il reste de nombreuses questions en suspens. Deux pistes principales me semblent intéressantes d'approfondir dans les années futures pour progresser dans ce parcours et rendre mature notre analyse :

- Améliorer la fiabilité du modèle et savoir choisir le *meilleur* modèle parmi plusieurs candidats : comme évoqué au début de ce chapitre, la planification peut être employée pour pouvoir discerner le meilleur modèle. Ce questionnement sera d'autant plus d'actualité que les modèles deviennent de plus en plus complexes.
- Analyser la validité d'un modèle purement cinétique dans le cadre présenté : l'hypothèse d'un modèle purement cinétique généralement admis par tous devrait être vérifiée, voire quantifiée. Pour cela, le développement d'un modèle détaillé d'une thermo-balance permettrait d'avoir des informations sur les gradients thermiques au sein de l'échantillon. Avec un tel modèle, il serait alors possible de quantifier précisément les effets des gradients thermiques sur la détermination des paramètres cinétiques.

4. CONCLUSION GENERALE

J'ai déjà conclu les parties 2 et 3 par des perspectives de travaux futurs. Il me semble toutefois nécessaire de donner « ma » vision globale sur ce que pourrait être le futur des activités scientifiques présentées. L'emploi du conditionnel dans la proposition précédente est basé sur les règles grammaticales en usage (enfin je crois) mais reflète aussi très bien l'idée que je me fais de l'exercice que représente l'écriture de perspectives. Loin d'être complètement inutile, il m'apparaît hasardeux de se projeter à moyen terme et bien sûr à long terme. Nos activités de recherche sont sujettes à de nombreux facteurs souvent imprévisibles, tels l'obtention d'un financement de projet ou la priorisation d'un sujet de thèse. La continuation d'une activité de recherche ou le démarrage d'une nouvelle sont également basées sur des rencontres, non planifiables elles aussi, avec des collègues à des moments opportuns.

Comme déjà évoqué dans le paragraphe 2.3, de nouvelles actions sont en cours sur les opérations thermiques en four tournant. Elles s'inscrivent dans une démarche de développement de modèles basé sur des données expérimentales à des fins d'optimisation des conditions de fonctionnement du four. Les points identifiés comme prioritaires pour un développement futur, au vu de ce qui a été fait, sont :

- une prise en compte plus réaliste des charges réactives dans le four tournant ; je pense en particulier à la non-uniformité du lit, aux modifications géométriques du lit dues aux réactions chimiques et l'ajout des réactions de séchage (qui ont toujours été négligées jusqu'à présent) ;
- une mise en œuvre de moyens métrologiques nouveaux afin d'accéder plus facilement et de manière plus précise à un certain nombre de grandeurs utiles pour le développement et la validation de modèles pertinents, et ce malgré la difficulté inhérente liée à ce type de procédé : niveau de température, géométrie difficile d'accès, pièces en rotation....

D'autre part, il me semblerait intéressant de faire le lien entre les méthodologies présentées dans la troisième partie du manuscrit et la modélisation des fours tournants. Ce « lien » peut naturellement exister avec le développement de modèles cinétiques *ad hoc* à l'application envisagée en four tournant (voir paragraphe 3.4), mais également par l'intermédiaire d'une démarche de planification/conception optimale appliquée directement au modèle global de four tournant.

Enfin, je confirme mon intérêt et ma volonté de continuer sur la mise en œuvre de *modèles optimaux* dans le cadre d'études en analyse thermique (voir à nouveau le paragraphe 3.4) ou dans tout moyen analytique dynamique :

- Améliorer la fiabilité du modèle et savoir choisir le *meilleur* modèle parmi plusieurs candidats : comme évoqué au début du chapitre 4, la planification peut être employée pour pouvoir discerner le meilleur modèle. Ce questionnement sera d'autant plus d'actualité que les modèles deviendront de plus en plus complexes.
- Analyser la validité d'un modèle purement cinétique dans le cadre présenté : l'hypothèse d'un modèle purement cinétique généralement admis par tous devrait être vérifiée, voire quantifiée. Pour cela, le développement d'un modèle détaillé d'une thermo-balance permettrait d'avoir des informations sur les gradients thermiques en son sein. Avec un tel modèle, il serait alors possible de quantifier précisément les effets des gradients thermiques sur la détermination des paramètres cinétiques.
- Enrichir les mesures pour proposer des modèles plus pertinents : les thermo-balances sont de plus en plus souvent couplées à d'autres systèmes analytiques. Pour de tels couplages, il semblerait alors pertinent d'utiliser d'autres mesures en plus des mesures de masse. Par exemple, des analyseurs de gaz permettent d'identifier les espèces gazeuses entraînées par le gaz vecteur circulant dans la thermo-balance, voire de mesurer les concentrations d'espèces majoritaires. L'incorporation des informations sur certaines concentrations d'espèces gazeuses dans les processus de construction de modèles et d'identification paramétrique permettrait de raffiner les modèles cinétiques développés.

5. PARCOURS/C.V.

Nom **Jean-Louis DIRION**

Age..... **45 ans**

Fonction actuelle..... **Maître–Assistant Hors Classe**

ECOLE DES MINES d'ALBI-CARMAUX

Campus Jarlard, Route de Teillet

81013 ALBI Cedex 09

Laboratoire..... **Centre RAPSODEE - UMR EMAC-CNRS 5302**

Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement

tél. : 05.63.49.31.52 courriel : dirion@mines-albi.fr

Expérience Professionnelle

- **Depuis 1996 : Maître–Assistant à l'Ecole des Mines d'Albi–Carmaux**
Enseignant en génie des procédés et mathématiques appliquées en formation initiale ingénieur sous statut étudiant et apprenti.

Responsable du Cycle de Base (années L2 et L3) de 2008 à 2011

Responsable du Département Mathématiques–Informatique de 2001 à 2009

Chercheur au centre RAPSODEE. Thème de recherche : traitement et valorisation thermique de la biomasse et des déchets

8 encadrements de thèse

16 publications - 37 communications
- **1995-1996 : Ingénieur de recherche, Toulouse (CNRS et ENSIGC)**
- **1992-1994 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique de Toulouse (ENSIGC)**

Formation

- **Doctorat en Génie des Procédé, 1993**
Thèse au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse sous la direction du Professeur G. Casamatta. Sujet : Contribution à la mise en oeuvre de réseaux neuronaux pour la modélisation et le contrôle thermique de réacteurs batch.
- **DEA en Génie des Procédé, 1990**
à l'ENSIGC, Toulouse. Option : Simulation, Optimisation et Contrôle

Divers

- **Titulaire des palmes académiques**

5.1 RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES ET PEDAGOGIQUES

5.1.1 RESPONSABILITES PEDAGOGIQUES A L'ECOLE DES MINES D'ALBI

A) RESPONSABLE DE DEPARTEMENT (2001-2008)

Entre 2001 et 2009, j'ai été responsable du département *Mathématiques et Informatique*. En effet jusqu'en 2009, les enseignements hors-options (L2, L3 et M1) étaient regroupés dans des départements. Ce département regroupait alors l'ensemble des enseignements de mathématiques, de calcul numérique et d'informatique et représentait plus de 450 heures d'enseignement pour un élève dans sa scolarité à Albi. La responsabilité du département consistait à assurer la gestion des enseignements, c'est à dire la recherche de nouveaux intervenants, l'aide à la planification des cours, la vérification du bon déroulement des enseignements (identification et mise à disposition des ressources nécessaires), la participation aux conseils de promotion, l'animation de équipes pédagogiques, la proposition et/ou la validation d'évolutions dans les enseignements du département.

B) RESPONSABLE D'UE (2008 – AUJOURD'HUI)

A partir de 2008, les enseignements ont commencé à être organisés en unités d'enseignement (UE), elles- mêmes incluses dans un cycle. Des responsables d'UE ont été nommés pour prendre en charge la création des UE et leur pilotage. J'ai été responsable des UE suivantes :

- 2008-2011 : UE *Du Capteur à l'Information – L2 (5 crédits)*. Création et Pilotage
- 2010-2011 : UE *Calcul Numérique et Equations aux Dérivées Partielles – L3 (5 crédits)*. Pilotage
- Depuis 2011 : UE *Optimisation et Recherche Opérationnelles – M1 (3 crédits)*. Aménagements et Pilotage

C) RESPONSABLE DE CYCLE (2008 – 2011)

En 2006, un travail important a été entrepris par les enseignants de l'EMAC, sous le contrôle de la Direction des études, afin de faire évoluer le projet pédagogique de l'établissement. Ce travail qui s'est étalé sur près de 18 mois était organisé sous la forme de plusieurs groupes de travail. J'ai été l'animateur du groupe de travail dont l'objet était de proposer une nouvelle structure de l'offre pédagogique et une nouvelle organisation des responsabilités pédagogiques. En 2008, lors de la première mise en œuvre des nouveaux programmes et de la nouvelle organisation pédagogique, j'ai été nommé responsable du cycle de base, c'est à dire en charge des deux première années de la formation sous statut étudiant (années L2 et L3). Les principales responsabilités et missions ont concerné :

- l'organisation des années scolaires : emploi du temps, structuration, adéquation et cohérence des nouveaux programmes,
- La définition des contenus précis des enseignements pour l'élaboration des syllabus
- la supervision pédagogique : c'est à dire le suivi pédagogique des élèves avec entre autre la contractualisation du programme des cours suivis et le suivi rapproché des élèves en difficultés scolaires,
- la gestion des notes et des validations des UE,
- les actions de communication en interne (auprès des étudiants et des enseignants) sur les nouveaux contenus.
- Participation à la transition d'un programme de formation en 4 ans à un programme en 3 ans (suite à une décision de la tutelle des écoles des mines).

Cette responsabilité que j'ai assumée pendant plus de trois ans fut une période de grande activité avec un travail de terrain conséquent et des contacts très nombreux au quotidien avec les étudiants et mes collègues enseignants. J'ai eu le plaisir de travailler avec de nouvelles personnes dans le service de la Scolarité. J'ai demandé à arrêter cette responsabilité en septembre 2011, car chronophage, elle ne me laissait pas assez de temps pour mener à bien une activité de recherche cohérente.

5.1.2 IMPLICATIONS ET RESPONSABILITES DIVERSES

- 2004 – 2008 : Membre élu du conseil de Laboratoire de RAPSODEE
- 1998 – 2006 : Membre nommé à la CNECA (Commission Nationale des Enseignants-Chercheurs) du Ministère de l'Agriculture.

5.2 ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Depuis ma nomination comme Maître-Assistant à l'école des Mines d'Albi-Carmaux, j'ai enseigné très majoritairement en formation initiale auprès des élèves sous statut étudiant (L2, L3, M1 et M2), et également dans une moindre mesure auprès des élèves en formation initiale sous statut apprenti (M1A). Mes activités d'enseignement se sont inscrites principalement dans les départements de *Génie Electrique et Automatique* et de *Mathématiques et Informatique*, ainsi que dans le département de *Génie des Procédés*. Je ne présenterai pas en détail le nombre d'heures effectuées cours par cours et décliné pendant mes 16 années à l'Ecole des Mines. En effet, selon les évolutions des programmes (contenus et volumes horaires) et les besoins variables en enseignants dans la constitution des équipes pédagogiques, une telle liste serait fastidieuse (je ne suis d'ailleurs pas sûr d'être capable de l'établir). En moyenne, ma charge d'enseignement est comprise entre 150 et 200 heures équivalent TD selon les années.

Depuis 1996, je suis intervenu dans les enseignements suivants :

- Automatique (M1) : Commande des systèmes linéaires continus (C, TD)
- Automatique (M1): Analyse des systèmes linéaires continus (TD)
- Automatique (M1): Commande des systèmes échantillonnés (TD)

- Automatique (M1): Commande dans l'espace d'état (TD)
- Automatique (M1): Travaux pratiques d'automatique et de métrologie (TP)
- Automatique (M2): Commande avancée des procédés (C, TD)
- Maths-Info (L2) : Fortran (L2)
- Maths-Info (L2) : Matlab (L2, L3, M1, M1A)
- Maths-Info (L2) : Calcul Numérique – régression – identification paramétrique (C, TD)
- Maths-Info (L2, M1) : Probabilités et Statistiques (TD)
- Maths-Info (L3) : Calcul Numérique – Résolution des systèmes différentiels et algébriques (C, TD)
- Maths-Info (L3) : Calcul Numérique – Interpolation et intégration (C, TD)
- Maths-Info (M1A) : Résolution des équations différentielles (C, TD)
- Maths-Info (L3, M1) : Calcul Numérique – Optimisation numérique (C, TD)
- Maths-Info (M1) : Calcul Numérique – Modélisation et résolution des systèmes d'équations aux dérivées partielles (C, TD)
- Génie des Procédés (L3) : Transferts de chaleur et de matière (TP)
- Génie des Procédés (L3) : Echangeurs de chaleur (TD)
- Génie des Procédés (L3) : Projet cinétique (TD)
- Génie des Procédés (M1) : Distribution de temps de séjour (TD)
- Génie des Procédés (M2) : Calorimétrie et Analyse thermique (C)
- Divers (L3, M1, M2) : Encadrement de projets, stages, travaux de fin d'étude et projets.

Dans le tableau suivant, j'ai décompté mes heures d'enseignement au cours de l'année scolaire 2010-2011.

Enseignements – Année Scolaire 2010-2011

<i>Intitulé du cours</i>	<i>Niveau</i>	<i>Cours (h)</i>	<i>TD (h)</i>	<i>TP (h)</i>	<i>Divers (#)</i>
Traitements Mathématiques et Statistiques des Données	L2	5	18		
Matlab	L2, L3, M1A*	1,5	27		
Projet Cinétique	L3		8		
Calcul Numérique	L3, M1	5	49		
Probabilités - Statistiques	L2, M1	2	20		
Recherche Opérationnelle			8		
Automatique	M1		14		
Calorimétrie/Analyse Thermique	M2	3			
Divers – Présentations	L2, L3, M1	12			
Encadrement Stage / TFE					3
Total		28,5	144	0	3

* M1A : niveau M1 formation par apprentissage

5.3 LISTE DES TRAVAUX PUBLIES

A) PUBLICATIONS DANS DES REVUES INTERNATIONALES A COMITE DE LECTURE

[P16] RAMAROSON, J., DIA, M., **DIRION, J.L.**, NZIHOUE, A., DEPELSENAIRE, G. Thermal treatment of dredged sediment in a rotary kiln. Investigation of Structural Changes, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51, n°21, p. 7146–7152

[P15] AMMARCHA, C., GATUMEL, C., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., MIZONOV, V., BERTHIAUX, H. Predicting bulk powder flow dynamics in a continuous mixer operating in transitory regimes. Advanced Powder Technology, sous presse doi:10.1016/j.appt.2011.10.008 (disponible en ligne depuis le 13/11/2011 sur sciencedirect.com).

[P14] RAMAROSON, J., **DIRION, J.L.**, NZIHOUE, A., DEPELSENAIRE, G. Characterization and kinetics of surface area reduction during the calcination of dredged sediments. Powder Technology, 2009, vol. 190, n°1-2, p. 59-64.

[P13] RAMAROSON, J., **DIRION, J.L.**, NZIHOUE, A., SHARROCK, P., DEPELSENAIRE, G. Calcination of dredged sediments: investigation of the behaviour of heavy metals and the organic compounds. High Temperature Materials and Processes, 2008, vol. 27, n°5, p. 327-336.

[P12] **DIRION, J.L.**, REVERTE, C., CABASSUD, M. Kinetic parameter estimation from TGA : optimal design of TGA experiments. Chemical Engineering Research, 2008, vol. 86, n°6, p. 618-625.

[P11] AHMED HARED, I., **DIRION, J.L.**, SALVADOR, S., LACROIX, M., RIO, S. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, vol. 79, n°1-2, pp. 101-105.

[P10] REVERTE, C., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., Kinetic model identification and parameters estimation from TGA experiments. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, vol. 79, n°1-2, p. 297-305.

[P9] MERMOUD, F., GOLFIER, F., SALVADOR, S., VAN DE STEENE, L., **DIRION, J.L.**, Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. Combustion and Flame, 2006, vol. 145, n°1-2, p. 59-79.

[P8] DESCOINS, N., **DIRION, J.L.**, HOWES, T. Solid transport in a pyrolysis pilot-scale rotary kiln: preliminary results —stationary and dynamic results. Chemical Engineering and Processing, 2005, vol. 44, n°2, p. 315-321.

[P7] LOULOU, T., SALVADOR, S., **DIRION, J.L.**, Determination of Reaction Parameters for Cardboard Thermal Degradation using Experimental Data. Chemical Engineering Research and Design, 2003, vol. 81, n°9, p. 1265-1270.

[P6] DAVID, C., SALVADOR, S., **DIRION, J.L.**, QUINTARD, M. Determination of a reaction scheme for cardboard thermal degradation using thermal gravimetric analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, vol. 67, n°2, p. 307-323.

[P5] MOUSQUES, P., **DIRION, J.L.**, GROUSET, D., Modeling of solid particles pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, vol. 58-59, n°1, p. 733-745.

[P4] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA G. Development of adaptive neural networks for flexible control of batch processes. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1996, vol. 63, n°2, p. 65-77.

[P3] **DIRION, J.L.**, ETTEDEGUI, B., CABASSUD, M., LE LANN, MV. CASAMATTA G. Elaboration of a neural network system for semi-batch reactor temperature control: an experimental study. Chemical Engineering and Processing, 1996, vol. 35, n°3, p. 225-234 .

[P2] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, MV., CASAMATTA, G. Design of a neural controller by inverse modelling. Computers & Chemical Engineering, 1995, vol. 19, Sup. 1, p. 797-802.

B) CHAPITRE D'OUVRAGE

[P1] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., CASAMATTA, G., LE LANN, MV. Neural Networks for Process Control: Application to the Temperature Control of Batch Chemical Reactors. In LEONDES, CT. Expert Systems - The technology of knowledge management and decision making for the 21st century. San Diego : Academic Press, 2002, vol. 2, chap. 13 p. 443-488.

C) COMMUNICATIONS AVEC ACTES ET COMITE DE LECTURE SUR TEXTE COMPLET

[C35] ZHAO, X., BERTHIAUX, H., CABASSUD, M., **DIRION, J.L.**, GATUMEL, C. Simulation et contrôle-commande d'un procédé de mélange de poudres en continu. STP 2012 - Colloque Science et Technologie des Poudres, Toulouse, Juillet 2012. [Texte complet à soumettre]

[C34] AMMARCHA, C., GATUMEL, C., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M. et BERTHIAUX, H. Predicting Hold-up Weight Changes in a Continuous Powder Mixer During Transitory Regimes AICHE Annual meeting (8 p.) - Salt Lake City, USA - November 2010.

[C33] AMMARCHA, C., GATUMEL, C., CABASSUD, M., **DIRION, J.L.**, BERTHIAUX, H. On-Line Measurement and Prediction of the Homogeneity of Binary Powder Mixtures in Continuous Mixing During Transitory Regimes. AICHE Annual meeting (8 p.) - Salt Lake City, USA - November 2010.

[C32] AMMARCHA, C., GATUMEL, C., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., BERTHIAUX, H. et MIZONOV, V. Predicting the dynamics of a continuous powder mixer in transitory regimes (communication orale). Proceedings 6th World Congress on Particle Technology WCPT6 2010, Nuremberg, Germany, April, 2010.

[C31] AMMARCHA, C., GATUMEL, C., MIZONOV, V., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., BERTHIAUX, H. Flow dynamics in a continuous mixer operating in semi-batch mode (communication orale). Proceedings 8th World Congress of Chemical Engineering, Montréal, 2009.

[C30] AMMARCHA, C., GATUMEL, C., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., MIZONOV, V., BERTHIAUX, H. Modélisation de la dynamique de l'écoulement des poudres dans un mélangeur continu par une chaîne de Markov : états transitoires et régime permanent (communication orale). Proceedings 12^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Marseille, Octobre 2009.

[C29] AMMARCHA, C., GATUMEL, C., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., MIZONOV, V., BERTHIAUX, H. Dynamique de l'écoulement des poudres dans un mélangeur continu opérant en mode semi-batch. STPMF 2009 - Colloque Science et Technologie des Poudres & Matériaux Fritté, Montpellier, Mai 2009.

[C28] RAMAROSON, J., KRIBI, S., **DIRION, J.L.**, NZIHOU, A., SHARROCK, P., DEPELSENAIRE, G. Chemical and thermal treatment of dredged sediments (sludges): modification of heavy metal mobilities, REWAS 2008, Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Cancun, Mexico, Octobre 2008, p. 769-774

- [C27] RAMAROSON, J., **DIRION, J.L.**, NZIHOU, A., DEPELSENAIRE, G., Calcination of Dredged Sediments (sludges) at Laboratory and Pilot Scales: Engineering of properties for Beneficial Use. WasteEng08, Proceedings 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation, Patras, Grèce, Juin 2008.
- [C26] BERTHIAUX, H., GATUMEL, C., **DIRION J.L.** Effect of stirrer design on the homogeneity of a pharmaceutical powder mixture. AIChE Annual meeting (8 p.) - Salt Lake City, USA - November 2007.
- [C25] RAMAROSON, J., NZIHOU, A., **DIRION, J.L.**, DEPELSENAIRE, G. Comportements Physico-Chimiques d'un sédiment de dragage phosphaté lors de la calcination (communication par poster). 11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Octobre 2007 in : Société Française de Génie des Procédés, n°96 (2007), 8 p.
- [C24] REVERTE, C., **DIRION, J.L.**, et CABASSUD, M. Kinetic parameter estimation from TGA : optimal design of TGA experiments (communication orale). 11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Octobre 2007 in : Société Française de Génie des Procédés, n°96 (2007), 8 p.
- [C23] AHMED HARED, I., **DIRION, J.L.**, SALVADOR, S., LACROIX, M. Optimization of the pyrolysis of phosphoric acid impregnated wood in rotary kilns (communication orale). 11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Octobre 2007 in : Société Française de Génie des Procédés, n°96 (2007), 7 p.
- [C22] RAMAROSON, J., NZIHOU, A., **DIRION, J.L.**, DEPELSENAIRE, G. Calcination de boues de dragages phosphatées. Evolution des propriétés physiques (communication par poster) **STP 2007**, Proceedings Science et Technologie des Poudres & Poudres et Matériaux Frittés, Ecole des Mines d'Albi, Mai 2007, 6p.
- [C21] AHMED HARED, I., **DIRION, J.L.**, SALVADOR, S., LACROIX, M. Optimization of the Pyrolysis of Phosphoric Acid Impregnated Wood in an Electrically Heated Rotary Kiln (communication par poster). Proceedings 17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Budapest, Hungary, Mai 2006.
- [C20] REVERTE, C., **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M. Kinetic Model Identification and Parameters Estimation from TGA Experiments - Application to the Thermal Decomposition of Biomass (communication orale), Proceedings 17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Budapest, Hungary, Mai 2006.
- [C19] REVERTE, C., **DIRION, J.L.**, LOULOU, T., CABASSUD, M., Détermination de modèles stoechiocinétiques des réactions de dégradation thermique (communication orale). 10^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, Septembre 2005 in Récents progrès en génie des procédés, n°92, 8p. 2005
- [C18] DESCOINS, N., **DIRION, J.L.** Solids transport in pilot-scale rotary kiln : complementary experimental results, PRES'05 - 8th Conference on process integration, modelling and optimization for energy saving and pollution reduction, Giardini di Naxos, Italie, Mai 2005 in Proceedings of the 8th Conference on process integration, modelling and optimization for energy saving and pollution reduction, vol. 2, p.731-736.
- [C17] KACEM, M., **DIRION, J.L.**, SALVADOR, S, NZIHOU, A., FLAMANT, G. Détermination des propriétés texturales d'un solide poreux par une méthode inverse. Partie II : conception optimale du dispositif. 10^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, Septembre 2005 in Récents progrès en génie des procédés, n°92, 8p. 2005
- [C16] **DIRION, J.L.**, DESCOINS, N. Modélisation et simulation des transferts thermiques dans un four rotatif – Validation expérimentale sur pilote » (communication orale). 10^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, Septembre 2005 in Récents progrès en génie des procédés, n°92, 8p. 2005.

- [C15] DESCOINS, N., **DIRION, J.L.** A dynamic model for solid transport in a pyrolysis rotary kiln (communication orale). 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, Juillet 2005 in 7th World Congress of Chemical Engineering, 11 p. , 2005.
- [C14] GOLFIER, F., MERMOUD, F., SALVADOR, S., **DIRION, J.L.**, VAN DE STEENE, L. Modeling of char gasification at particle scale: how to select the best assumptions in the scope of fixed bed modelling » (communication par poster). 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Mai 2004. in : Second World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, pp. 910-913, 2004.
- [C13] KACEM, M., SALVADOR, S, NZIHOU, A., **DIRION, J.L.**, FLAMANT, G. Détermination des propriétés texturales d'un solide poreux par un nouveau dispositif expérimental de traçage par gaz neutre. Congrès Français de Thermique SFT, Giens, Mai 2004 in : Transferts en milieux hétérogènes - SFT 2004 - Actes du congrès annuel de la Société française de thermique.
- [C12] GOLFIER, F., MERMOUD, F., SALVADOR, S., **DIRION, J.L.**, VAN DE STEENE, L. Etude préliminaire à l'échelle du pore en vue du développement d'un modèle macroscopique d'un gazogène en lit fixe et comparaison avec les expériences (communication par poster). Congrès Français de Thermique SFT, Giens, Mai 2004 in : Transferts en milieux hétérogènes - SFT 2004 - Actes du congrès annuel de la Société française de thermique, vol. 12-2, p. 563-568.
- [C11] DESCOINS, N., **DIRION, J.L.** Modélisation dynamique et études expérimentales sur le transport de la charge dans un four rotatif à l'échelle pilote (communication par poster). Proceedings 9^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Saint-Nazaire, Septembre 2003.
- [C10] LOULOU, T, SALVADOR, S, **DIRION, J.L.** Determination of Reaction Parameters for Cardboard Thermal Degradation Using Experimental Data (communication orale). Proceedings 9^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Saint-Nazaire, Septembre 2003.
- [C9] DESCOINS, N., **DIRION, J.L.** Modélisation du couplage transferts de chaleur/transport de la charge dans un four rotatif (communication par poster). Congrès Français de Thermique SFT, Grenoble, Juin 2003 in : Thermique et Microtechnologies SFT 2003, Vol. 11, Elsevier, pp. 335-340, 2003.
- [C8] DESCOINS, N., **DIRION, J.L.**, HOWES, T. Solid Transport in a Pilot-Scale Rotary Klin: Preliminary Results - Stationary and Dynamic Results (communication orale). 4th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, Budapest, Hungary, Mai 2003 in : Proceedings, Vol.1, pp. 2.45-2.50, 2003.
- [C7] MOUSQUES, P., **DIRION J.L.** Dynamic modelling of fixed-bed pyrolysis reactor (communication par poster). 15th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Leoben, Austria, Septembre, 2002,
- [C6] MOUSQUES, P., **DIRION, J.L.**, GROUSET, D. Modélisation d'un réacteur de pyrolyse à lit fixe (communication par poster). 8^{ème} Congrès Français de Génie des Procédés, Nancy, Octobre 2001 in : Récents progrès en Génie des Procédés, Vol. 15, n°80, Lavoisier, pp. 435-442, 2001.
- [C5] MOUSQUES, P., **DIRION, J.L.**, GROUSET, D. Modeling of a solid particle pyrolysis (communication par poster), Proceedings of 14th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Seville, Spain, Avril 2000.
- [C4] MOUSQUES, P., **DIRION, J.L.**, GROUSET, D. Modélisation de la pyrolyse de particules solides (communication orale), Congrès Français de thermique SFT, Lyon, Mai 2000 in Congrès Français de Thermique SFT 2000, Vol. 8, Elsevier, pp. 315-320, 2000.
- [C3] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA, G. Quelques méthodologies pour l'utilisation de réseaux de neurones dans le contrôle des procédés - Application au contrôle thermique des réacteurs discontinus (présentation par poster). 5^{ème} Congrès du Groupe Français de Génie des Procédés, Lyon, Septembre 1995 in : Récents progrès en génie des procédés, Vol. 9, n°40, p. 39-44 (1995).

[C2] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA, G. Design of a neural network controller by inverse modelling (présentation orale). Proceedings of 5th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 5), Bled, Slovénie, Juin 1995.

[C1] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA, G. Contrôle thermique d'un réacteur discontinu par un réseau de neurones (présentation par poster). 4^{ème} Congrès du Groupe Français de Génie des Procédés, Grenoble, Septembre 1993 in : Récents progrès en génie des procédés, Vol. 7, n°29, p. 227-252 (1993).

D) COMMUNICATIONS AVEC ACTES ET COMITE DE LECTURE SUR RESUME

[Cr4] COLIN B., **DIRION, J.L.**, ARLABOSSE, P. et SALVADOR, S. Torrefaction of biomass in a pilot rotary kiln. WASTEENG2012, 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, September 2012, Porto, Portugal. [Texte complet à soumettre]

[Cr4] ARLABOSSE, P., REUGE, N., BLANC, M., **DIRION, J.L.** Design of a continuous thermally assisted mechanical dewatering process for the energy efficient dehydration of green biomass. WASTEENG2012, 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, September 2012, Porto, Portugal. [Texte complet à soumettre]

[Cr2] **DIRION, J.L.**, ETEDGUI, B., CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA G. Mise en œuvre expérimentale d'un contrôleur neuronal pour la conduite thermique d'un réacteur discontinu. Première Conférence Magrèbine de Génie des Procédés, Marrakech, Mai 1994 in : Proceedings, Vol. 2, p. 1159-1162 (1994)

[Cr1] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA, G. Development of a neural controller based upon manually experiment - Application to a batch reactor (présentation orale). 3rd Automatic Control of Food and Biological Processes Symposium, Paris, Octobre 1994 in : Developments in Food Science, Vol. 36, p. 305-312 (1994).

E) CONFERENCES INVITEES

[Ci2] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA, G., Contrôle de réacteurs discontinus par réseaux de neurones. Colloque "Modélisation, conduite et diagnostique de procédés industriels à l'aide de réseaux de neurones", Paris, Mars 1995 in : Récents progrès en génie des procédés, Vol. 9, n°37, 1995.

[Ci1] **DIRION, J.L.**, CABASSUD, M., LE LANN, M.V., CASAMATTA, G., Du bon usage des modèles en génie des procédés et, plus précisément, des réseaux de neurones, 17 Mars 1994, au L.I.M.H.P., Université Paris-Nord.

F) MEMOIRES DIPLOMANT

[M2] **J.L. DIRION**, Contribution à la mise en œuvre de réseaux neuronaux pour la modélisation et le contrôle thermique de réacteurs batch. Mémoire de thèse, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, Spécialité Génie des Procédés, 1993.

[M1] **J.L. DIRION**, Simulation statique d'un procédé de traitement des eaux, Mémoire de DEA, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, Spécialité Génie des Procédés, 1990.

5.4 ENCADREMENTS, ORGANISATIONS DE CONGRES, IMPLICATIONS

A) CO-ENCADREMENT DE DOCTORANTS

[Th8] B. COLIN, Pré-conditionnement de la biomasse-énergie par torréfaction. Université de Toulouse ; sous la direction de P. Arlabosse et S. Salvador. Thèse commencée en octobre 2011.

[Th7] X. ZHAO, Modélisation multi échelle pour le contrôle-commande d'un procédé de mélange en continu. Université de Toulouse ; sous la direction des profs. H. Berthiaux et M. Cabassud. Thèse commencée en octobre 2010.

[Th6] C. AMMARCHA, Mélange des poudres en continu : modèles dynamiques et caractérisation en ligne. Université de Toulouse, sous la direction des profs. H. Berthiaux et M. Cabassud. Thèse soutenue le 9 décembre 2010.

[Th5] J. RAMAROSON, Calcination des sédiments de drapage contaminés : études des propriétés physico-chimiques. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction du prof. A. Nzihou. Thèse soutenue le 13 mars 2008.

[Th4] C. REVERTE, Stratégie expérimentale pour la détermination de modèle stoéchiométriques des réactions de dégradation thermique. Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, sous la direction du prof. M. Cabassud. Thèse soutenue le 5 février 2007.

[Th3] I. AHMED HARED, Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbons actifs. Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, sous la direction du prof. M. Lacroix. Thèse soutenue le 14 février 2007.

[Th2] N. DESCOINS, Contribution à l'élaboration d'outils de simulation des fours tournants dédiés à la pyrolyse des déchets : modélisation dynamique du couplage transport de la charge – transferts de chaleur – réactions chimiques. Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, sous la direction du prof. D. Lecomte. Thèse soutenue le 18 décembre 2003.

[Th1] P. MOUSQUES, Modélisation du couplage réactions chimiques-transferts de chaleur/matière en vue du dimensionnement des réacteurs de pyrolyse. Université de Perpignan, sous la direction du prof. D. Grouset. Thèse soutenue le 15 novembre 2001.

Participation ponctuelle dans les thèses de Mariem Kacem (Suivi des mécanismes de transfert dans les solides poreux et non-poreux au cours de transformations physico-chimique, soutenue le 14/12/2005) et de Gabriel Teixeira (Gazéification de charbon de granulés de bois : comportement thermo-chimique et mécanique du lit fixe continu, soutenue le 16/03/2012).

B) CO-ENCADREMENT DE STAGIAIRES MASTER/DEA

[Ms4] T. CHINE, Calcination des hydroxyapatites en four à lit fixe : détermination et modélisation des processus cinétiques et transfert thermique. DEA Génie des Procédés et de l'Environnement. Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, 2004.

[Ms3] A. ELMIR, Détermination par ATG des cinétiques de pyrolyse d'une particule solide. DEA Procédés et Matériaux. Université de Perpignan, 2002.

[Ms2] N. KIM, Etude des cinétiques de pyrolyse de polymères plastique. DEA Energétique et Transferts. Université de Toulouse, 2000.

[Ms1] S. BUATHIER, Modélisation en régime dynamique de Fours Tournants - Application à la pyrolyse des déchets. DEA Procédés et Matériaux. Université de Perpignan, 1998.

C) PARTICIPATION A DES JURYS DE THESE (TRAVAIL NON ENCADRE)

[Ju8] P. THAMMAVONG, Conception et mise au point d'un pilote de four tournant pour l'étude des transferts de chaleur. Université Paris VI et CNAM, sous la direction du prof. A. Delacroix, 14 décembre 2010.

[Ju7] B. OUARTASSI, Etude numérique de la dynamique des transferts couplés au sein d'un milieu poreux. Université Nancy I, sous la direction du prof. M. Pétrissan, 9 juin 2009.

D) PARTICIPATION A DES JURYS DE THESE (TRAVAIL ENCADRE)

[Ju6] C. AMMARCHA (25%), Mélange des poudres en continu : modèles dynamiques et caractérisation en ligne. Université de Toulouse, sous la direction des profs. H. Berthiaux et M. Cabassud, soutenue le 9 décembre 2010.

[Ju5] J. RAMAROSON (30%), Calcination des sédiments de drapage contaminés : études des propriétés physico-chimiques. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction du prof. A. Nzihou, soutenue le 13 mars 2008.

[Ju4] C. REVERTE (75%), Stratégie expérimentale pour la détermination de modèle stoechiocinétiques des réactions de dégradation thermique. Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, sous la direction du prof. M. Cabassud, soutenue le 5 février 2007.

[Ju3] I. AHMED HARED (50%), Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbons actifs. Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, sous la direction du prof. M. Lacroix, soutenue le 14 février 2007.

[Ju2] N. DESCOINS (80%), Contribution à l'élaboration d'outils de simulation des fours tournants dédiés à la pyrolyse des déchets : modélisation dynamique du couplage transport de la charge – transferts de chaleur – réactions chimiques. Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, sous la direction du prof. D. Lecomte, soutenue le 18 décembre 2003.

[Ju1] P. MOUSQUES (75%), Modélisation du couplage réactions chimiques-transferts de chaleur/matière en vue du dimensionnement des réacteurs de pyrolyse. Université de Perpignan, sous la direction du prof. D. Grouset, soutenue le 15 novembre 2001.

E) ACTIVITES DE REFERE

Réfééré pour les revues internationales suivantes :

- Chemical Engineering Science;
- Chemical Engineering Research and Design;
- Chemical Engineering and Processing: Process Intensification;
- Chemical and Engineering Technology;
- Industrial & Engineering Chemistry Research;
- Powder Technology;
- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis;
- Asia Pacific Journal of Chemical Engineering;
- Waste and Biomass Valorization.

Réfééré pour les congrès internationaux suivants :

- World Congress of Chemical Engineering 2005, Glasgow;
- International Conference on Engineering for Waste Valorisation, 2005, Albi;
- International Conference on Engineering for Waste Valorisation, 2008, Patras;
- International Conference on Engineering for Waste Valorisation, 2010, Pekin;
- International Conference on Engineering for Waste Valorisation, 2012, Porto.

F) ORGANISATION DE CONGRÈS

Comité d'organisation et scientifique des congrès suivants :

- 1st International Conference on Engineering for Waste Treatment, Albi 17-19 Mai 2005;
- Reactive Heat Transfer in Porous Media, Eurotherm 81, Albi 4-6 Juin 2007;
- 2nd International Conference on Engineering for Waste Treatment, Patras 3-5 Juin 2008;
- International Workshop of Biomass Torrefaction for Energy, Albi 10-11 mai 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- Afacan, A., Masliyah, J.H., «Solids Hold-up in Rotary Drums.» *Powder Technology* 61 (1990): 179-184.
- Agrawal, R.K. «Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose.» *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66 (1988): 403-412.
- Alves, S.S., Figueiredo, J.L., «Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 17 (1989): 37-46.
- Ang, H.M., Tade, M.O., Sze, M.W., «Residence time distribution for a cold model rotary kiln.» *The Australian IMM Proceedings*, 1998: 1-6.
- Barr, P.V., Brimacombe, J.K., A.P., Watkinson. «A heat transfer model for the rotary kiln : Part II. Development of the Cross-section model.» *Metallurgical Transactions B* 20B (1989): 403-419.
- Beck, J.V., Arnold, J.A.,. *Parameter estimation in Engineering and science*. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- Benaddi, H. *Activation chimique du bois par l'acide phosphorique*. Orléans: Thèse Université d'Orléans, 1995.
- Boateng, A.A., Barr, P.V., «A thermal model for the rotary kiln including heat transfer within the bed.» *International Journal of Heat and Mass Transfer* 39 (1995): 2131-2147.
- Boateng, A.A., Barr, P.V., «Granular flow behavior in the transverse plane of a partially rolled rotating cylinder.» *J Fluid Mech* 330 (1997): 233-249.
- Bradbury, A.G.W., Sakai, Y., Shafizadeh, F., «Kinetic model for pyrolysis of cellulose.» *Journal of Applied Polymer Science*, 1979: 3272-3280.
- Brems, A., Baeyens, J., Beerlandt, J., Dewil, R., «Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene: a critical assessment of kinetic modelling.» *Ressources, Conservation and Recycling*, 2011: 772-781.
- Brimacombe, J.K., Watkinson, A.P., «Heat-transfer in a direct-fired rotary kiln.1 Pilot-plant and experimentation.» *Metallurgical Transactions B* 9 (1978): 201-208.
- Brown, M.E. (ed.). *Handbook of Thermal analysis and calorimetry. Volume 1 Principles and practice*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1998.

- Bui, R.T., Simard, G., Charrette, A., Kocaefe, Y., Perron, J., «Mathematical Modeling of the Rotary Coke Calcining Kiln.» *The canadian journal of chemical engineering* 73 (1995): 534-545.
- Chatterjee, A., Sathe, A.V., Srivastava, M.P., Mukhopadhyay, P.K., «Flow of materials in rotary kilns used for sponge iron manufacture : Part. I Effect of some operational variables.» *Metallurgical Transactions B* 14B (1983): 375-381.
- Corriou, J.P. *Méthodes numériques et optimisation*. Paris: Lavoisier, 2009.
- David, C, Salvador, S, Dirion, J.L., Quintard, M., «Determination of a reaction scheme for cardboard thermal degradation using thermal gravimetric analysis.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67 (2003): 307-323.
- Debacq, M. *Etude et modélisation des fours tournants de défluoration et réduction du difluorure d'uranyle*. . Nancy: Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Génie des Procédés, 2001.
- Descoins, N. *Contribution à l'élaboration d'outils de simulation des fours tournants dédiés à la pyrolyse des déchets : modélisation dynamique du couplage transport de la charge – transferts de chaleur – réactions chimiques*. . Toulouse: Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, 2003.
- Descoins, N., Dirion, J.L., Howes, T. «Solid transport in a pyrolysis pilot-scale rotary kiln: preliminary results — stationary and dynamic results.» *Chemical Engineering and Processing* 44 (2005): 315-321.
- Dhanjal, S.K., Barr, P.V., Watkinson, A.P. «The rotary kiln: An investigation of bed heat transfer in the transverse plane.» *Metallurgical Transactions B* 35 (2004): 1059-1070.
- Di Blasi, C. «Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis.» *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008: 47-90.
- Ding, Y.L., Forster, R., Seville, J.P.K., Parker, D.J., «Some aspects of heat transfer in rolling mode rotating drums operated at low to medium temperatures.» *Powder Technology* 121 (2001): 168-181.
- Dumont, G, Belanger, P.R. «Steady-state study of a titanium dioxide rotary kiln.» *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 17 (1978): 107-114.
- Ferron, J.R., Singh, D.K., «Rotary kiln transport processes.» *AIChE Journal* 37 (1991): 758-774.
- Flynn, J.H. «The temperature integrale. Its use and abuse.» *Thermochimica Acta*, 1997: 83-92.
- Galwey, A.K., Brown, M.E. . «Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?» *Thermochimica Acta* 386 (2002): 91-98.
- Geng, F., Li, Y., Wang, X., Yaan, Z.L., Yan, Y.M., Luo, D.S., «Simulation of dynamic processes on flexible filamentous particles in the transverse section of a rotary dryer and its comparison with video-imaging experiments.» *Powder Technology* 207 (2011): 175-182.

- Gorog, J.P., Brimacombe, J.K., Adams, T.N., «Radiative heat transfer in rotary kilns.» *Metalurgical Transactions B* 12B (1981): 55-70.
- Hanrot, F. *Analyse physico - chimique et modélisation de la pyrolyse de grains de charbons en four tournant*. Nancy: Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992.
- Hanus, R. *Automatique avancée 1*. Paris: Lavoisier, 2007.
- Hared, Idriss, Ahmed. *Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbons actifs*. Toulouse: Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse., 2007.
- Hebrard, S. *Etude et modélisation des phénomènes de transport de matière couplée à la morphologie de la poudre lors de la pyrohydrolyse réductrice de difluorure d'uranyle*. Nancy: Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
- Hehl, M., Kroger, H., Helmrich, H., Shugerl, K., «Longitudinal mixing in horizontal rotary drum reactors.» *Powder Technology* 20 (1978): 29-37.
- Henein, H., Brimacombe, J.K., Watkinson, A.P., «The modeling of transverse solids motion in rotary kilns.» *Metallurgical Transactions B* 14B (1963): 207-220.
- Imber, M., Paschkis, V. «A new theory for rotary kiln heat exchanger,, 5, .» *International Journal of Heat and Mass Transfer* 5 (1962): 623-638.
- Issanchou, S. *Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles cinétiques en milieu liquide-liquide*. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.
- Jagtoyen, M., Derbyshire, F., «Activated carbons from yellow poplar and white oak by phosphoric acid activation.» *Carbon* 36 (1998): 1085-1097.
- Kelbert, P. *Contribution à l'étude des transferts thermiques dans le four rotatif en régime de lit brassé*. Paris: Thèse de l'Université Paris VII, 1990.
- Kelly, J.J., O'Donnell, J.P., «Dynamic of granular material in a rotary dryers and coolers.» *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 1968: 34-44.
- Klose, W., Wiest, W., «Experiments and mathematical modeling of maize pyrolysis in a rotary kiln.» *Fuel* 78 (1999): 65-72.
- Kramers, H., Crookewit, P. «The passage of granular solids through inclined rotary kilns.» *Chemical Engineering Progress* 20a (1952): 259-265.
- Laine, J., Calafat, A., Labady, M., «Preparation and characterization of activated carbon from coconut shell impregnated with phosphoric acid.» *Carbon* 27 (1989): 191-195.
- Lebas, E., Hanrot, F., Ablitzer, D., Houzelot, J.L., «Experimental study of residence time, particle movement and bed depth profile in rotary kilns.» *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 73 (1995): 173-179.

- Lehmberg, J., Hehl, M., Schugerl, K., «Transverse mixing and heat transfer in horizontal rotary drum reactors.» *Powder Technology* 18 (1977): 149-163.
- Leroy, V. *Contribution à la modélisation des feux de forêt : cinétique de dégradation thermique et cinétique de combustion des végétaux*. Université de Corse: Thèse de doctorat, 2007.
- Li, S.Q., Chi, Y., Li, R.D., Yan, J.H., Cen, K. -F., «Axial transport and residence time of msw in rotary kilns part ii. theoretical and optimal analyses.» *Powder Technology* 126 (2002): 228-240.
- Li, S.Q., Ma, L.B., Wan, W., Yao, Q., «A mathematical model of heat transfer in a rotary kiln thermo reactor.» *Chemical Engineering and Technology* 28 (2005): 1480-1489.
- Lybaert, P. *Contribution à l'étude du transfert de chaleur entre un matériau particulaire et la paroi dans les échangeurs rotatifs indirects*. Mons: Thèse de la Faculté Polytechnique de Mons, 1985.
- Lybaert, P. «Wall-Particles heat transfer in rotating heat exchangers.» *International Journal of Heat and Mass Transfer* 30 (1987): 1663-1672.
- MacKenzie, R.C. «Nomenclature in thermal analysis.» *Thermochimica Acta* 28, n° 1 (1979): 1-6.
- Marias, F. «A model of a rotary kiln incinerator including processes occurring within the solid and the gaseous phases.» *Computers & Chemical Engineering* 27 (2003): 813-825.
- Martins, M.A., Oliveira, L.S., Franca, A.S., «Modeling and simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns.» *Fuel* 80 (2001): 1611-1622.
- Melmann, J. «The transverse motion of solids in rotating cylinders - forms of motion and transition behavior.» *Powder Technology* 118 (2001): 251-270.
- Miller, R.S., Bellan, J. «A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics.» *Combustion Science and Technology* 126 (1997): 97-137.
- Montané, D., Torné Fernandez, V., Fierro, V., «Activated carbons from lignin : kinetic modeling of the pyrolysis of kraft lignin activate with phosphoric acid.» *Chemical Engineering Journal* 106 (2005): 1-12.
- Nicole, C. *Etude et modélisation de l'hydrofluoration du dioxyde d'uranium en four tournant*. Nancy: Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Génie des Procédés, 1995.
- Pazman, A. *Foundations of Optimum Experimental Design*. New York: Springer, 1986.
- Perron, J, Bui, R.T., «Modèle dynamique du mouvement du lit.» *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72 (1994): 16-25.
- Perron, J., Bui, R.T., «Rotary cylinders: Solid transport prediction by dimensional and rheological analysis.» *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 68 (1990): 61-68.
- Porte, C. «Méthodes dérivées de la méthode du simplex.» *Techniques de l'Ingénieur*, 2002: 229.

- Press, W.H., Teuloski, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., «Numerical recipes in Fortran.» Édité par Cambridge University Press. 1992.
- Ramaroson, J. *Calcination des sédiments de dragage contaminés : études des propriétés physico-chimiques.* . Lyon: Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées., 2008.
- Reverte, C. *Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles stoechio-cinétiques des réactions de dégradation thermique.* Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- Reverte, C. *Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles stoechio-cinétiques des réactions de dégradation thermique.* Édité par Institut Nationale Polytechnique de Toulouse. Toulouse: Thèse de doctorat, 2007.
- Roh, S.D., Kim, S.W., Cho, W.S., «The numerical modelling and process simulation for the fault diagnosis of rotary kiln incinerator.» *Waste Management and research* 19 (2001): 403-412.
- Sacadura, J.F. *Initiation aux transferts thermiques.* Paris: Lavoisier, 1980.
- Saeman, W.C. «Passage of solids trough rotary kilns: factors affecting time of passage.» *Chemical Engineering Progress*, 1951: 508-514.
- Sai, P.S.T., Surender, G.D., Damodaran, A.D., Suresh, V., Philip, Z.G., Sankaran, K. «Residence time distribution and material flow studies in a rotary kiln.» *Metallurgical Transactions B* 21b (1990): 1005-1011.
- Schundler, E.U. «Heat transfer to packed and stirred beds from the surface of immersed bodies.» *Chemical Engineering Process* 18 (1984): 31-53.
- Sheehan, M.E., Britton, P.F., Schneider, P.A., «A model for solids transport in flighted rotary dryers based on physical considerations.» *Chemical Engineering Science* 60 (2005): 4171-4182.
- Sherritt, R.G., Chaouki, J., Mehrota, A.K., Behie, L.A., «Axial dispersion in the three-dimensional mixing of particles in a rotating drum reactor.» *Chemical Engineering Science* 58 (2003): 401-415.
- Spang, H. A. «A Dynamic Model of a Cement Kiln.» *Automatica* 8 (1972): 309-323.
- Spurling, R.J., Davidson, J.F., Scott, D.M. «The transient response of granular flows in an inclined rotating cylinder.» *Trans IChemE* 79 (2001): 51-61.
- Starink, M.J. «The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods.» *Thermochimica Acta*, 2003: 163-176.
- Sullivan, J.D., Maier, C.G, Ralston, O.C., «Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns.» *US Bureau of Mines, Technical Papers*, 1927: 1-42.
- Thammavong, P., Debaq, M., Vitu, S., Dupoizat, M., «Experimental Apparatus for Studying Heat Transfer in Externally Heated Rotary Kilns.» *Chemical Engineering and Technology* 34 (2011): 707-717.

- Tscheng, S.H., Watkinson, A.P., «Convective heat transfer in a rotary kiln.» *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 57 (1979): 433-443.
- Van Puyvelde, D.R. «Modelling the hold up of lifters in rotary dryers.» *Chemical Engineering Research and Design* 87 (2009): 226-232.
- Van Puyvelde, D.R. «Simulating the mixing and segregation of solids in the transverse section of a rotating kiln.» *Powder Technology* 164 (2006): 1-12.
- Van Puyvelde, D.R., Young, B.R., Wilson, M.A., Schmidt, S.J. «Experimental determination of transverse mixing kinetics in a rolling drum by image analysis.» *Powder Technology* 106 (1999): 183-191.
- Vyazovkin, S. «Computational aspects of kinetic analysis. Part C : the ICTAC Kinetic project - the light at the end of the tunnel?» *Thermochimica Acta* 355 (2000): 155-163.
- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., «ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data.» *Thermochimica Acta* 520 (2011): 1-19.
- Wachters, L.H.J., Kramers, H., «The calcining of sodium bicarbonate in a rotary kiln.» *Symposium on two-phase flow, proceedings*, 1966: 501.
- Walter, E., et L. Pronzato. *Identification de modèle paramétrique à partir de données expérimentales*. Paris: Masson, 1994.
- Walter, E., et L. Pronzato. «On the identifiability and distinguishability of non linear parametric models.» *Mathematics and Computers in Simulation* 42 (1996): 125-134.
- Watkinson, A.P., Brimacombe, J.K., «Heat-transfer in a direct-fired rotary kiln.2 Heat-flow results and their interpretation.» *Metallurgical Transactions B* 9 (1978): 209-219.
- Wes, G.W.J., Drinkenburg, A.H., Stemerding, S., «Heat Transfer in a Horizontal Drum Reactor.» *Powder Technology*. 13 (1976): 185-192.
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B. L., «Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011): 1-33.
- Yang, L., Farouk, B., Boateng, A.A., «Modeling of solids particles flows, heat transfer and mass transfer in rotary kilns.» *ASME, HTD* 1 (1998): 239-249.
- Zablotny, W.W. «The movement of the charge in rotary kilns.» *International Chemical Engineering* 5 (1965): 360-366.

ANNEXE : NOTATIONS

Lettres romaines

α_k	Déplacement méthode de Gauss Newton à l'itération k	
A ou A_0	Facteur de fréquence	(s^{-1})
C_p	Capacité calorifique apparente	$(J.kg^{-1}.K^{-1})$
D	Diamètre interne du tube rotatif	(m)
d_k	Direction de descente à l'itération k	-
e_k	Vecteur des écarts à l'itération k	-
E ou E_a	Energie d'activation	$(J.mol^{-1})$
F	Matrice de Fisher	-
$f(\alpha)$	Fonction de conversion	-
F_h	Variable définie dans équation (6)	-
j	Critère à minimiser	-
h	Hauteur locale de solide	(m)
H^D	Hauteur d'un diaphragme	(m)
h	Coefficient d'échange thermique (avec indice(s))	$(W.m^{-2}.K^{-1})$
k_i	Vitesse de réaction	-
$k(T)$	Loi de vitesse	-
L	Longueur du tube rotatif	(m)
J_k	Matrice jacobienne à l'itération k	-
m	Masse normalisée	-
\dot{m}	Débit massique	$(kg.s^{-1})$
M	Masse molaire	$(kg.kmol^{-1})$
n	Vitesse de rotation du tube rotatif	$(rev.min^{-1})$
n, m	Ordre de réaction	-
Nu	Nombre de <i>Nusselt</i>	-
p	Paramètres à identifier	-
Q	Matrice de pondération	-

\dot{Q}	Débit volumique	$(m^3.s^{-1})$
R	Rayon interne du tube rotatif	(m)
Ra	Nombre de <i>Rayleigh</i>	-
Re	Nombre de <i>Reynolds</i>	-
R	Constante des gaz parfaits	$(J.mol^{-1}.K^{-1})$
\dot{R}	Terme source massique linéique	$(kg.s^{-1}.m^{-1})$
\dot{r}	Terme source massique	$(kg.s^{-1}.m^{-3})$
s^2	Estimation de la variance	-
S	Surface ou section de passage (avec indice(s))	(m^2)
S	Surface spécifique	$(m^2.g^{-1})$
t	Temps	(s)
T	Température	(K) ou $(^{\circ}C)$
Ta	Nombre de <i>Taylor</i>	-
$u(t), y(t)$	Entrée et sortie au temps t	-
v	Vitesse	$(m.s^{-1})$
U^T	Variable définie dans équation (6)	$(m.s^{-1})$
$V(p)$	Matrice de variance-covariance des paramètres estimés	-
X	Taux de remplissage	$(\%)$
X_{ij}, X'_{ij}	Coefficient de sensibilité, Coefficient de sensibilité relatif	-
X	Matrice des coefficients du modèle linéaire	-
w	Masse normalisée échantillon	-
y	Masse normalisée	-
$y_m(t,p), z_m(t,p)$	Sortie observée, Sortie calculée (non mesurable)	-
z	Position axiale depuis la sortie du tube rotatif	(m)

Lettres grecques

α	Degré de conversion	-
α_k	Longueur de déplacement suivant la direction de descente	-
β	Angle de repos dynamique du lit	$(^{\circ})$
β	Rampe de température	$(K.min^{-1})$
α, β_1, β_2	Constantes dans équations cinétique de pyrolyse du BIAP	-

ω	Angle de charge	(°)
λ	Conductivité apparente	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Ω	Volume	(m ³)
ϕ	Flux thermique	(W)
Φ	Flux total	(W)
χ	Angle de pente du profil	(°)
ρ	Masse volumique apparente	(kg.m ⁻³)
σ^2	Variance	-
Σ	Matrice de variance-covariance des erreurs de mesure	-
τ	Temps de séjour moyen	(s)
θ	Angle d'inclinaison du tube rotatif	(°)
$\dot{\theta}$	Terme source énergétique (réactions chimiques)	(W.m ⁻³)

Indices

<i>Acide</i>	Acide
<i>Azote</i>	Azote
<i>Bois</i>	pseudo-espèce bois
<i>BP</i>	pseudo-espèce bois phosphaté
<i>C</i>	Cellulose
<i>Cell.act.</i>	cellulose active
<i>Char</i>	pseudo-espèce char
<i>Coq</i>	coquille chauffante
<i>E</i>	extérieur du four
<i>f</i>	Fin
<i>G</i>	phase gazeuse
<i>Gaz</i>	pseudo-espèce gaz
<i>i, j</i>	Espèce ou constituant
<i>I1</i>	Intermédiaire

o	Initial
P	paroi du tube rotatif
pe	paroi externe du tube rotatif
$Pertes$	pertes thermiques
ref	référence
S ou s	phase solide
Tar	pseudo-espèce tar
∞	milieu ambiant

Exposants

α	taux de conversion
αx	axe du four
c	transfert conductif
cv	transfert convectif
E	entrée du tube rotatif
$i=1,5$	numéro de la zone de chauffe
$input$	entrée du tube rotatif
r	transfert radiatif

Résumé

Ce manuscrit présente deux contributions méthodologiques à l'étude des procédés et processus thermochimiques qui s'inscrivent dans le cadre du traitement ou de la valorisation thermique de la biomasse. Dans une première partie, sont présentées les différentes étapes de la modélisation d'un procédé continu de traitement thermique que constitue le four tournant. Bien que les aspects théoriques soient principalement détaillés dans ce manuscrit, le procédé pilote installé au centre RAPSODEE est également présenté puisqu'il a été utilisé pour le développement et la validation du modèle. Des exemples d'application concluent cette partie. Dans une seconde partie, on s'intéresse à la détermination de lois cinétiques pour la dégradation thermique de biomasse. La problématique du choix du modèle est discutée, le principe de la conception optimale basée sur un modèle est présenté, enfin des résultats en analyse thermique illustrent le propos.

Abstract

This manuscript presents two methodological contributions to the study of thermochemical processes that are part of the thermal treatment or valorization of biomass. In the first part, the different steps of the modeling of a continuous process of thermal treatment are presented. The studied process is the rotary kiln. Although only theoretical aspects are actually discussed in this manuscript, the pilot process installed in the center RAPSODEE is also presented since it was used for the development and validation of the model. Examples of applications conclude this part. In a second part, we focus on the determination of kinetic laws for the thermal degradation of biomass. The problem of model selection is discussed, the principle of the optimal design based on a model is presented, and finally some results applied to the thermal analysis are used as illustrations.