



**HAL**  
open science

# Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant

Idriss Ahmed Hared

► **To cite this version:**

Idriss Ahmed Hared. Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbons actifs. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2007. Français. NNT : 2007INPT010G . tel-04619234

**HAL Id: tel-04619234**

**<https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04619234>**

Submitted on 20 Jun 2024

**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.

N° d'ordre : 2453

**THESE**

Présentée

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
TOULOUSE**

Ecole doctorale : Transferts, Dynamiques des Fluides, Systèmes & Procédés

Spécialité : Energétique et Transferts

Par

Idriss AHMED HARED

---

**Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant :  
application à la production de charbons actifs**

---

Soutenue le 14 février 2007

à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux devant le jury composé de :

Pr. FLAMANT Gilles	PROMES, Perpignan	Président, rapporteur
Dr. MARIAS Frédéric	ENSGTI, Pau	Rapporteur
Dr. VAN DE STEENE Laurent	CIRAD, Montpellier	Examineur
Pr. LACROIX Marcel	UNIVERSITE DE SHERBROOKE	Examineur
Pr. SALVADOR Sylvain	EMAC, Albi	Examineur
Dr. DIRION Jean-Louis	EMAC, Albi	Examineur

# Remerciements

Je profite de cette occasion pour remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier M. Didier LECOMTE pour m'avoir accueilli au sein de l'ancien Centre Energétique et Environnement de l'Ecole des mines d'Albi-Carmaux devenu depuis Centre RAPSODEE. Je tiens à remercier l'actuel directeur du Centre RAPSODEE M. Jacques FAGES.

J'exprime mes vifs remerciements à mon directeur de thèse M. Marcel LACROIX pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens à remercier particulièrement mon co-directeur de thèse M. Sylvain SALVADOR pour sa très grande disponibilité, son aide précieuse et ses conseils. Merci de m'avoir communiqué le goût pour la recherche.

Je voudrais remercier également M. Jean-Louis DIRION, mon encadrant de thèse pour son aide et ses conseils et notamment en matière de calcul numérique.

Je remercie M. Gilles FLAMANT et M. Frédéric MARIAS d'avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux de thèse. Merci pour leurs critiques constructives et leurs analyses pertinentes. Je remercie également M. Laurent VAN DE STEENE d'avoir été membre de ce jury et de m'avoir apporté des suggestions pour améliorer le contenu du manuscrit.

Je voudrais associer à ces remerciements, les techniciens du Centre RAPSODEE et en particulier Jean-Claude POUSSIN pour son aide technique précieuse et sa sympathie. Merci également à Ludivine MOGA, Denis MARTY, Jean-Marie SABATHIER, Bernard AUDUC et Sylvie DELCONFETTO pour leur aide et leur disponibilité.

Je n'oublierai pas de remercier tous mes collègues doctorants et post-doctorants et en particulier mes collègues de bureau Cedric, Marcio, Hicham et Damien.

Je remercie mon épouse Nadira qui m'a beaucoup soutenu pendant ces travaux de thèse. Merci à toute ma famille.

Merci à tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à ce travail.

*A Nadira et Deksane*  
*A ma famille*

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Présentation du procédé</b>	<b>5</b>
1.1 Le four tournant : un réacteur polyvalent . . . . .	5
1.2 Généralités sur les fours tournants . . . . .	6
1.2.1 Les différents types de tube rotatif . . . . .	7
1.2.2 Les méthodes d'apport de l'énergie . . . . .	8
1.3 Présentation du four tournant étudié . . . . .	10
1.3.1 Caractéristiques techniques du four tournant . . . . .	10
1.3.2 Chauffage du four . . . . .	12
<b>2 Bibliographie</b>	<b>15</b>
2.1 Mouvement de la charge dans un four tournant . . . . .	16
2.1.1 Les types de mouvement en four tournant . . . . .	16
2.1.2 Le mélange transversal et la ségrégation . . . . .	18
2.1.3 Le transport axial . . . . .	21
2.2 Les transferts de chaleur dans les fours tournants . . . . .	26
2.2.1 Mécanismes de transfert de chaleur . . . . .	27
2.2.2 Les phénomènes de convection dans les fours tournants . . . . .	27
2.2.3 La conduction paroi-solide . . . . .	29
2.2.4 Les échanges radiatifs . . . . .	31
2.3 Etat de l'art sur la pyrolyse du bois . . . . .	32
2.3.1 Etude qualitative de la pyrolyse de bois . . . . .	34

2.3.2	Modèles cinétiques de la pyrolyse de biomasse . . . . .	39
2.4	Etat de l'art sur l'étude des charbons actifs . . . . .	46
2.4.1	Influence des paramètres opératoires de synthèse . . . . .	48
2.4.2	Les mécanismes d'action de l'acide phosphorique . . . . .	53
2.5	<b>Conclusion</b> . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Etude de la cinétique de pyrolyse du bois imprégné par de l'acide phospho-</b>	
	<b>rique</b>	<b>61</b>
3.1	Caractérisation du bois utilisé . . . . .	61
3.2	Expériences en thermogravimétrie . . . . .	62
3.3	Modélisation de la pyrolyse du BIAP . . . . .	67
3.3.1	Choix d'un schéma réactionnel . . . . .	67
3.3.2	Procédure d'identification paramétrique . . . . .	70
3.4	Conclusion . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Etude du développement de la porosité des charbons actifs</b>	<b>75</b>
4.1	Description du réacteur à lit traversé . . . . .	76
4.2	Protocole expérimental . . . . .	78
4.3	Développement de la porosité . . . . .	80
4.3.1	Influence de la température . . . . .	81
4.3.2	Influence du temps . . . . .	84
4.4	Cinétique de développement des surfaces spécifiques . . . . .	86
4.4.1	Détermination d'un schéma réactionnel . . . . .	86
4.4.2	Évaluation du schéma réactionnel . . . . .	88
4.4.3	Limites du modèle . . . . .	90
4.5	<b>Conclusion</b> . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Elaboration d'un modèle global de four tournant de production de charbon</b>	
	<b>actif</b>	<b>93</b>
5.1	Construction du modèle de four tournant . . . . .	95
5.1.1	Écoulement de la charge dans le four tournant . . . . .	95

5.1.2	Equations de conservation de la matière . . . . .	96
5.1.3	Modélisation thermique . . . . .	99
5.2	Résolution du système . . . . .	110
5.3	Résultats . . . . .	113
5.4	Conclusion . . . . .	121
<b>6</b>	<b>Exploitation du modèle de four tournant et recherche de profils optimaux</b>	
	<b>de température</b>	<b>123</b>
6.1	Influences des conditions opératoires . . . . .	123
6.1.1	Influence des températures des zones . . . . .	124
6.1.2	Influence du débit d'alimentation en solide . . . . .	126
6.1.3	Influence de la vitesse de rotation et de l'inclinaison . . . . .	128
6.2	Limites de la méthode de résolution . . . . .	131
6.3	Linéarisation de la température de paroi . . . . .	132
6.4	Optimisation du profil de température de la paroi . . . . .	134
6.4.1	Généralités sur l'optimisation . . . . .	134
6.4.2	Recherche du profil de paroi optimal . . . . .	136
6.5	Conclusion . . . . .	142
	<b>Conclusion</b>	<b>144</b>
	<b>Annexe A La méthode SQP</b>	<b>160</b>
	<b>Annexe B Analyse ATG-DSC</b>	<b>165</b>
	<b>Annexe C Méthodes de résolution des équations différentielles</b>	<b>167</b>
	<b>Annexe D Méthode de mesure de la porosité des charbons actifs</b>	<b>169</b>

# Nomenclature

$A_{cgp}$	Surface d'échange convective gaz-paroi par m	(m)
$A_{cgs}$	Surface d'échange convective gaz-charge par m	(m)
$A_g$	Surface occupée par le gaz dans une section du four tournant	( $m^2$ )
$A_{rgp}$	Surface d'échange radiative gaz-paroi par m	(m)
$A_{rgs}$	Surface d'échange radiative gaz-charge par m	(m)
$A_{rps}$	Surface d'échange radiative paroi-charge par m	(m)
$A_s$	Surface occupée par la charge dans une section du four tournant	( $m^2$ )
$Cp_s$	Chaleur spécifique de la charge	( $J/(kg.K)$ )
$G_i$	Débit massique de l'espèce d'indice i dans le four tournant	(kg/s)
$h$	Hauteur de la charge	(m)
$h_{cgp}$	Coefficient de convection gaz-paroi	$W/(m^2.K)$
$h_{cgs}$	Coefficient de convection gaz-charge	( $W/(m^2.K)$ )
$h_{cps}$	Coefficient d'échange de chaleur par conduction entre la paroi et la charge	( $W/(m^2.K)$ )
$h_c$	Inverse de la résistance de contact entre la paroi et la charge	( $W/(m^2.K)$ )
$k_g$	Conductivité thermique du gaz	( $W/(m.K)$ )
$m_{Bois}$	Masse de bois	(kg)
$n$	Vitesse de rotation	(rad/s)

$Q_s$	Débit volumique de la charge	$(m^3/s)$
$T_g$	Température du gaz	(K)
$T_p$	Température de la paroi du four tournant	(K)
$T_s$	Température de la charge	(K)
$V_S$	Vitesse axiale de la charge dans le four tournant	$(m/s)$
$X_r$	Taux de remplissage volumique de la charge	(%)
$y_i$	Masse normalisée de l'espèce d'indice i	
BIAP	Bois imprégné par l'acide phosphorique	
BP	Bois phosphaté	
D	Diamètre du four tournant	(m)
k	Distance transversale parcourue par une particule en une cascade	(m)
L	Longueur du four tournant	(m)
R	Rayon du four tournant	(m)
S	Surface spécifique	$(m^2/g)$
s	Distance axiale parcourue par une particule en une cascade	(m)
X	Taux d'imprégnation du bois par l'acide phosphorique	(%)
z	Distance depuis l'entrée du four tournant	(m)
$\alpha$	Angle de charge correspondant à un rayon r dans la couche passive	(rad)
$\alpha_g$	Coefficient d'absorption du gaz	
$\beta$	Angle de repos dynamique de la charge	(rad)
$\dot{m}_i$	Débit massique de l'espèce d'indice i transféré à l'interface charge-gaz par m	$(kg/(m.s))$
$\dot{R}_i$	Taux de création ou de consommation de l'espèce d'indice i par m	$(kg/(m.s))$
$\epsilon_p$	Emissivité de la paroi	

$\epsilon_s$	Emissivité de la charge	
$\lambda_s$	Conductivité thermique de la charge	(W/(m.K))
$\omega$	Angle de remplissage du four tournant	(rad)
$\Phi_{cgp}$	Puissance échangée entre la charge et la paroi par convection par m	(W/m)
$\Phi_{cgs}$	Puissance échangée entre le gaz et la charge par convection par m	(W/m)
$\Phi_{cps}$	Puissance échangée par conduction entre la paroi et la charge par m	(W/m)
$\Phi_{r_{gp}}$	Puissance échangée par rayonnement entre la paroi et le gaz par m	(W/m)
$\Phi_{r_{gs}}$	Puissance échangée par rayonnement entre le gaz et la charge par m	(W/m)
$\Phi_{r_{ps}}$	Puissance échangée par rayonnement entre la paroi et la charge solide par m	(W/m)
$\rho_s$	Masse volumique de la charge	(kg/m <sup>3</sup> )
$\tau$	Temps de contact entre la paroi et la charge	(s)
$\theta$	Inclinaison du four tournant	(rad)

# Introduction

Les fours tournants sont très utilisés dans l'industrie. Ils sont utilisés dans la production du clinker dans l'industrie de la cimenterie, la fabrication de la chaux, la fabrication des charbons ... Ils possèdent plusieurs avantages sur d'autres types de réacteurs comme les lit fixes ; notamment le fait d'être des réacteurs continus (permettant donc une production continue) et le fait que les débits de production peuvent être élevés. L'industrie des charbons actifs utilise massivement les fours tournants.

Les charbons actifs, grâce à leurs propriétés particulières de porosité et de surface, sont utilisés dans des applications très diversifiées, dont la purification des eaux, la séparation des gaz, le traitement des effluents gazeux et plus récemment dans des applications énergétiques comme le stockage de méthane ou la réfrigération solaire par l'utilisation du couple méthanol-charbon actif [1, 2, 3]. Les charbons actifs sont produits à partir de nombreuses matières premières qui vont des déchets agricoles (noyaux d'olive, noyaux des grains de café, noyaux de coco, noyaux d'amande) jusqu'au bois et au charbon. Ils sont produits par deux méthodes dans l'industrie : l'activation physique et l'activation chimique.

L'activation physique se déroule en deux étapes : la première étape est une étape de pyrolyse du produit carboné de départ à une température de 300°C à 500°C. A l'issue de cette première étape, le char obtenu possède une porosité qui n'est pas complètement développée. La seconde étape consiste à attaquer le char obtenu à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à une température de 900°C à 1000°C. Cette étape permet de développer complètement la porosité.

L'activation chimique se déroule en deux étapes aussi d'un point de vue procédé mais en une seule étape d'un point de vue thermique. Le produit carboné de départ est imprégné par un agent chimique comme l'acide phosphorique ou le KOH avant la pyrolyse. La deuxième étape

est la pyrolyse qui se fait à des températures autour de 400°C. Après lavage de l'acide qui reste dans le produit, la porosité du charbon actif est révélée. En terme de température, l'activation chimique se déroule en une seule étape et la température de traitement est nettement inférieure que dans le cas de l'activation physique.

## Positionnement du problème

Le présent travail porte sur la production des charbons actifs par activation chimique à l'acide phosphorique en four tournant. Parmi les différentes propriétés que peuvent posséder les charbons actifs (propriétés mécaniques comme la friabilité, propriétés chimiques de surface, propriétés texturales comme les surfaces spécifiques ou les volumes poreux), les propriétés texturales sont essentielles.

L'intérêt premier de cette étude est la modélisation et la simulation du fonctionnement d'un four tournant de pyrolyse de biomasse. La recherche de conditions optimales de fonctionnement de ce four en vue de produire des charbons actifs avec des *propriétés contrôlées en sortie de four* est une des originalités de ce travail.

En effet, la conduite des fours tournants repose sur des connaissances empiriques dans l'industrie et la mise au point de modèles de fonctionnement permettent d'améliorer la conduite de ces fours. De nombreux modèles de fonctionnement de four tournant existent dans la littérature. Ces modèles prédisent pour la quasi-totalité, les bilans de matière et d'énergie dans le four tournant.

L'originalité de ce travail sera de quantifier la qualité du solide en cours de transformation : nous proposons en plus des traditionnels bilans de matière et d'énergie dans le four, de prédire l'évolution de la surface spécifique d'un bois en cours de pyrolyse. Cette démarche est tout à fait nouvelle.

Une approche de couplage du modèle de four tournant avec un code d'optimisation a été ensuite testée pour maximiser la qualité du solide en terme de surface spécifique en sortie de four tournant.

# Méthodologie

Plusieurs phénomènes physiques se déroulent dans un four tournant de production de charbon actif. Le transport de la charge et les transferts thermiques sont communs à tous les fours tournants. D'autres phénomènes comme les transformations chimiques du matériau ou les changements de propriétés texturales sont plus spécifiques. Pour comprendre et bien modéliser le processus global du four tournant il est important de bien décrire chacun de ces phénomènes.

Nous avons adopté la méthodologie suivante :

1. Elaborer un modèle de four tournant.
2. Déterminer un schéma de calcul de la cinétique chimique.
3. Déterminer un schéma de calcul de la surface spécifique.
4. Mettre en œuvre un outil d'optimisation numérique.

Notre démarche a donc été de construire un modèle global de four tournant autour des équations de conservation de la matière, de l'énergie et des équations qui prédisent la qualité du solide en terme de porosité ou plus précisément de surface spécifique. Les cinétiques chimiques intervenant dans les équations de conservation de matière et les cinétiques de développement de la surface spécifique ont été déterminées de façon intrinsèque c'est-à-dire avec des réacteurs chimiques sans limitation par les transferts (ou supposés comme tels) : l'analyse thermogravimétrique pour les cinétiques chimiques et un réacteur à lit traversé pour la porosité. Ce travail est organisé en plusieurs chapitres.

Le premier chapitre de ce mémoire présente des généralités sur les fours tournants et présente les détails techniques du four tournant modélisé dans ce travail.

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les phénomènes de transport de matière et de chaleur en four tournant, une synthèse sur la pyrolyse de biomasse, ainsi qu'une synthèse sur la fabrication des charbons actifs par activation chimique de bois.

Le troisième chapitre de ce mémoire traite des cinétiques de pyrolyse du bois imprégné par de l'acide phosphorique. En se basant sur des analyses thermogravimétriques et sur un

pseudo-schéma cinétique qui explique les cinétiques de pyrolyse du bois imprégné par de l'acide phosphorique, nous calculerons les paramètres cinétiques associés.

Le quatrième chapitre concerne l'étude d'échantillons de faible masse de bois imprégné par de l'acide phosphorique en réacteur à lit traversé pour étudier l'effet de la température et du temps sur le développement de la porosité. L'utilisation du réacteur à lit traversé n'est ici qu'une méthode pour déterminer les cinétiques de développement de la surface spécifique. Ce n'est pas un objectif en soi. En effet il nous a semblé que le dispositif d'un réacteur à lit traversé était adapté pour une telle étude. On se basera sur les résultats obtenus sur ce réacteur pour décrire une cinétique de développement de la surface spécifique.

Le cinquième chapitre présente l'élaboration d'un modèle global de four tournant dans lequel sont intégrés les cinétiques de pyrolyse, les cinétiques d'évolution de la surface spécifique ainsi que les transferts de chaleur. Le modèle élaboré permet de calculer en tout point  $z$  du four tournant, la hauteur de chargement du four tournant, les évolutions des températures de la paroi, de la charge et du gaz, les débits massiques des différentes espèces et finalement l'évolution de la surface spécifique de la charge. Le temps de séjour et le taux de chargement du four tournant sont également calculés.

Le dernier chapitre présente une exploitation du modèle de four tournant dans différentes configurations de conditions opératoires. Une étude d'optimisation du profil thermique de paroi et de la charge est également présentée. Le modèle global de four tournant sera couplé à un code d'optimisation non-linéaire. On cherche ainsi à connaître s'il existe des conditions optimales de fonctionnement de ce four tournant en vue d'obtenir une surface spécifique maximale en sortie de four tournant.

# Chapitre 1

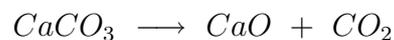
## Présentation du procédé

Dans ce chapitre, nous présenterons des généralités sur l'utilisation des fours tournants dans l'industrie. Une présentation des éléments techniques du four tournant modélisé dans ce travail sera également faite.

### 1.1 Le four tournant : un réacteur polyvalent

Les fours tournants sont des réacteurs polyvalents et sont utilisés dans de nombreux procédés impliquant la transformation d'une charge solide par traitement thermique. Nous allons évoquer plusieurs procédés pour montrer la diversité des applications des fours tournants.

Ainsi dans la production de la chaux, les fours tournants sont utilisés pour une opération de calcination d'un mélange de boue et de carbonate de calcium. La chaux est obtenue à travers la réaction suivante :



C'est une opération qui se déroule à une température d'environ 1130°C et qui est fortement endothermique. La longueur typique des fours tournants utilisés dans cette application est de 60 m.

Les fours tournants sont utilisés dans la synthèse de l'oxyde d'aluminium à partir de sulfate d'aluminium et d'ammonium. C'est une transformation qui est endothermique et qui se déroule

sur une plage de température allant jusqu'à 1300°C. Des fours tournants allant jusqu'à 80 m de longueur sont utilisés pour cette opération.

La calcination de coke de pétrole pour la fabrication des électrodes de carbone est une opération menée en four tournant. Les électrodes de carbone sont utilisées dans les usines de production d'aluminium. L'opération menée en four tournant consiste à l'élimination de l'humidité et des matières volatiles contenues dans le coke de pétrole vert. Typiquement, les fours tournants mesurent 60 m pour un diamètre de 2.5 m. La température de calcination est de l'ordre de 1250 °C [4].

Des fours tournants sont utilisés dans la fabrication du fer à partir de minerais à des températures voisines de 1400°C.

L'industrie de la cimenterie utilisent des fours tournants pour la fabrication du clinker à partir de la chaux, de la silice, de l'oxyde de fer et de l'alumine. Cette opération se déroule à des températures voisines de 1500°C et est fortement endothermique.

La fabrication de charbons actifs se fait dans des fours tournants. Les températures nécessaires à cette application vont de 400°C à 800°C suivant que l'activation est chimique ou physique [5]

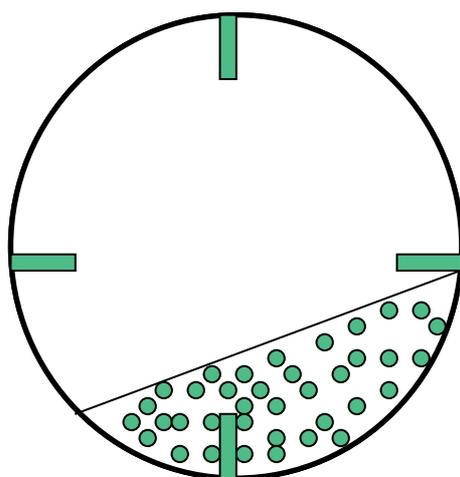
## 1.2 Généralités sur les fours tournants

Ce qui fait des fours tournants des équipements de choix dans autant de procédés c'est entre autre le fait d'être des réacteurs de conception simple. En effet d'un point de vue conception, un four tournant est un cylindre allongé, incliné légèrement par rapport au plan horizontal et tournant autour de son axe. L'inclinaison des fours tournants est en général comprise entre 1° et 5°. Un four tournant peut tout à fait fonctionner avec une inclinaison nulle également. Les vitesses de rotation habituellement rencontrées sont comprises entre  $0.5 \frac{tr}{min}$  et  $30 \frac{tr}{min}$ . L'alimentation en charge solide peut se faire par différents types de systèmes comme des couloirs vibrants, des vis sans fin . . . . L'écoulement de la charge dans un four tournant est assuré par la double action de l'inclinaison du four et de la vitesse de rotation.

### 1.2.1 Les différents types de tube rotatif

La géométrie du four tournant (diamètre et longueur) est particulièrement importante sur le plan des débits de solide que peut charrier le four et sur le plan de temps de séjour. La gamme des diamètres des fours tournants est comprise entre une dizaine de centimètres jusqu'à 7 mètres. Quant à la longueur, il existe des fours mesurant 1 m qui sont plutôt des fours tournants de laboratoires, mais aussi des fours mesurant jusqu'à 100 mètres. Des fours tournants de grande longueur et de grands diamètres seront privilégiés pour des applications nécessitant de longs temps de séjour et des débits massiques importants. C'est le cas par exemple des fours tournants de cimenterie ou de métallurgie.

Pour éviter le glissement de la charge solide ou pour améliorer le mélange de la charge, les fours tournants peuvent être équipés de releveurs. Les releveurs sont des barres métalliques soudées à la paroi interne du four et qui permettent donc de freiner le glissement de la charge. La section d'un four tournant équipé de releveurs est montrée sur la figure 1.1.



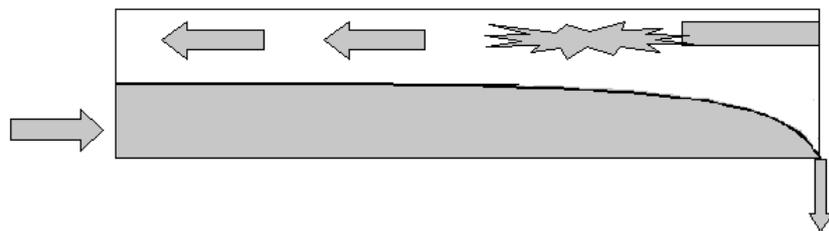
**Fig. 1.1:** Schéma d'une section de four tournant équipée de releveurs

Les fours tournants peuvent également être équipés de diaphragme à l'entrée ou la sortie. La présence d'un diaphragme correspond à une réduction de la section de passage de la charge. Elle a pour conséquence de modifier le temps de séjour ainsi que la hauteur de chargement dans le four et par voie de conséquence le taux de remplissage de la charge.

## 1.2.2 Les méthodes d'apport de l'énergie

Il existe deux méthodes pour apporter l'énergie dans un four tournant : le chauffage direct et le chauffage indirect. Suivant les applications, les niveaux de température peuvent varier de 100°C à plus de 1500°C (cimenterie, métallurgie).

Le chauffage direct consiste à l'envoi de gaz chauds issus de la combustion d'un gaz naturel dans le four tournant. Les gaz chauds circulent en général à contre-courant du sens de progression de la charge et sont en contact direct avec la charge qui s'écoule dans le four. Le passage des gaz en contre-courant de l'écoulement de la charge a l'avantage d'une chauffe progressive de la charge. En effet, des vitesses de chauffe très rapides sont contre-productives pour certaines applications. C'est le cas par exemple pour la calcination du coke de pétrole ou de charbon, où une chauffe très rapide mène à un coke très poreux et pas assez dense en sortie de four tournant. Ce qui est dans ce cas précis, associée à une perte de qualité du coke. La figure 1.2 schématise ce mode de chauffage.



**Fig. 1.2:** *Principe du chauffage direct par des gaz chauds*

La figure 1.3 montre un exemple de profils de température obtenus dans un four de calcination de coke de pétrole [4] (seuls les points expérimentaux sont des données expérimentales).

Dans le cas d'un chauffage indirect, la chaleur est transférée à travers la paroi extérieure du four tournant. L'énergie traverse alors par conduction l'épaisseur de la paroi, pour chauffer la charge en cours de transformation. L'apport d'énergie à la paroi extérieure peut se faire soit par convection avec des gaz chauds soit électriquement. La figure 1.4 illustre le cas d'un four chauffé par des gaz chauds à l'extérieur.

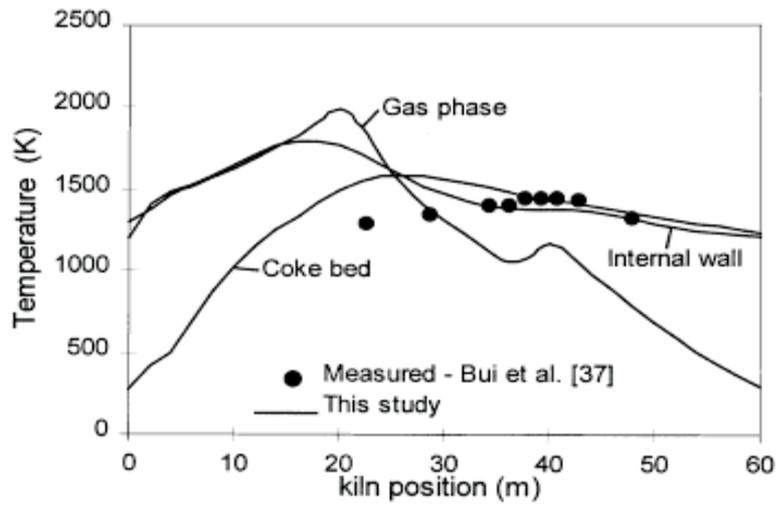


Fig. 1.3: Profils de température dans un four de calcination de coke de pétrole [4]

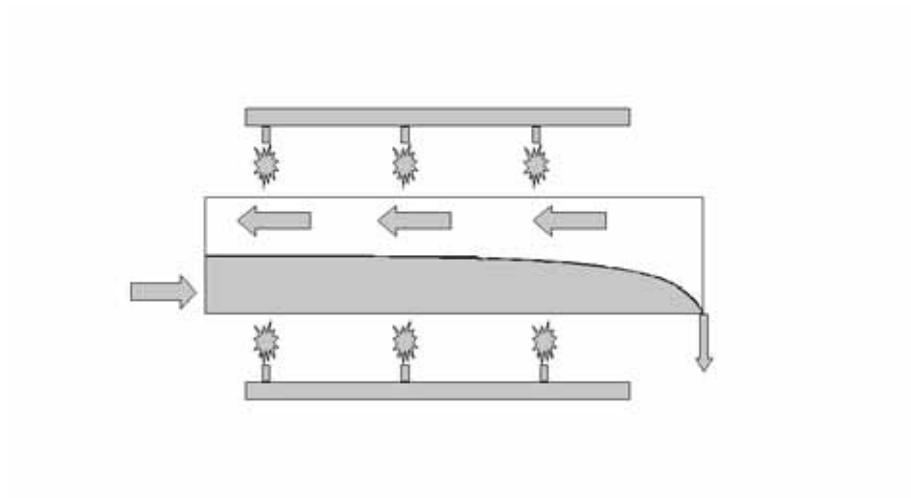


Fig. 1.4: Chauffage indirecte par des gaz chauds circulant à l'extérieur

Le chauffage indirect peut être nécessaire dans le cas où un contact entre la charge et les gaz chauds de combustion n'est pas souhaité. L'avantage d'un chauffage direct, c'est également la possibilité d'un meilleur contrôle du profil de température de la charge. Ceci est particulièrement vrai lorsque ce sont des résistances électriques qui sont la source d'énergie. C'est le cas du four tournant modélisé dans ce travail et que nous allons décrire plus amplement dans la suite.

## **1.3 Présentation du four tournant étudié**

Le four tournant sur lequel porte la modélisation est un four tournant chauffé électriquement de taille pilote. Ce four se trouve dans le centre RAPSODEE et a déjà fait l'objet d'étude d'une thèse [6]. Il est dédié à la pyrolyse de déchets et à la valorisation de la biomasse. Nous allons présenter les détails techniques de ce four dans ce qui suit.

### **1.3.1 Caractéristiques techniques du four tournant**

Une photographie et un schéma du four tournant modélisé dans ce travail sont représentés respectivement sur les figures 1.5 et 1.6.

Ce four mesure 4.2 m de longueur pour un diamètre interne de 21 cm. Le tube constituant le four est en acier. Un couloir vibrant est utilisé pour amener les produits de la trémie de chargement jusqu'à l'entrée du four tournant. La fréquence de vibration du couloir vibrant est modifiable sur une gamme de 0 à 100% pour changer les débits d'alimentation.

La charge s'écoule à travers le four tournant, dans lequel, elle est soumise à un profil de température qui peut être régulé sur cinq zones du four. La charge traitée est récupérée au niveau du pot de récupération tandis que les gaz de pyrolyse ainsi que le gaz de balayage sont acheminés vers une chambre de combustion (non représentée sur la figure) où ils brûlent avant d'être rejetés dans l'atmosphère.



Fig. 1.5: Photo du four tournant

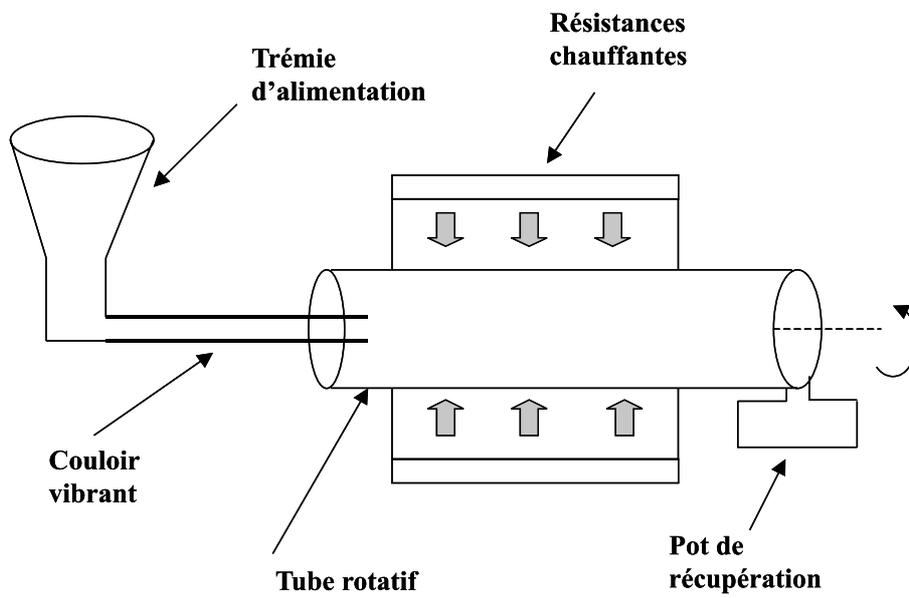
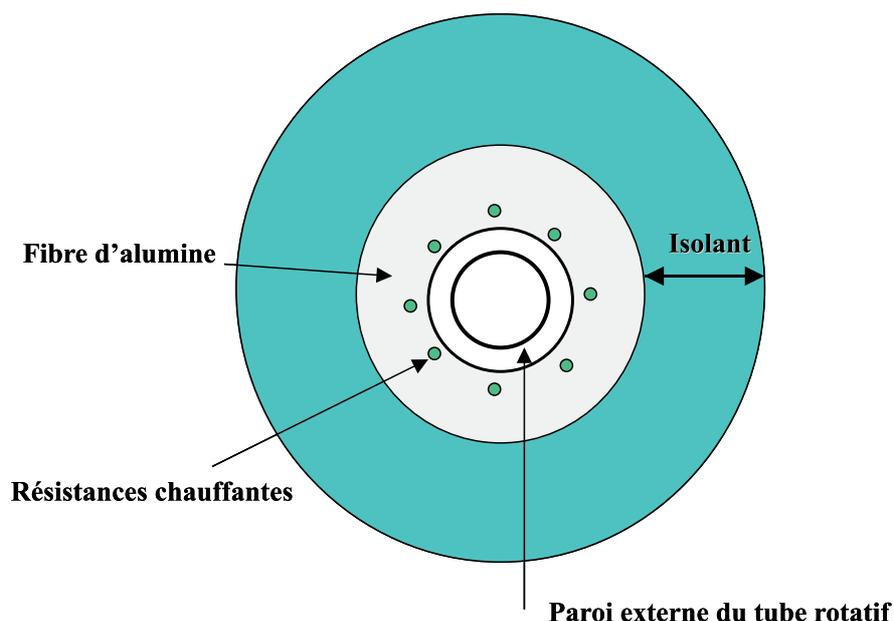


Fig. 1.6: Schéma du four tournant

### 1.3.2 Chauffage du four



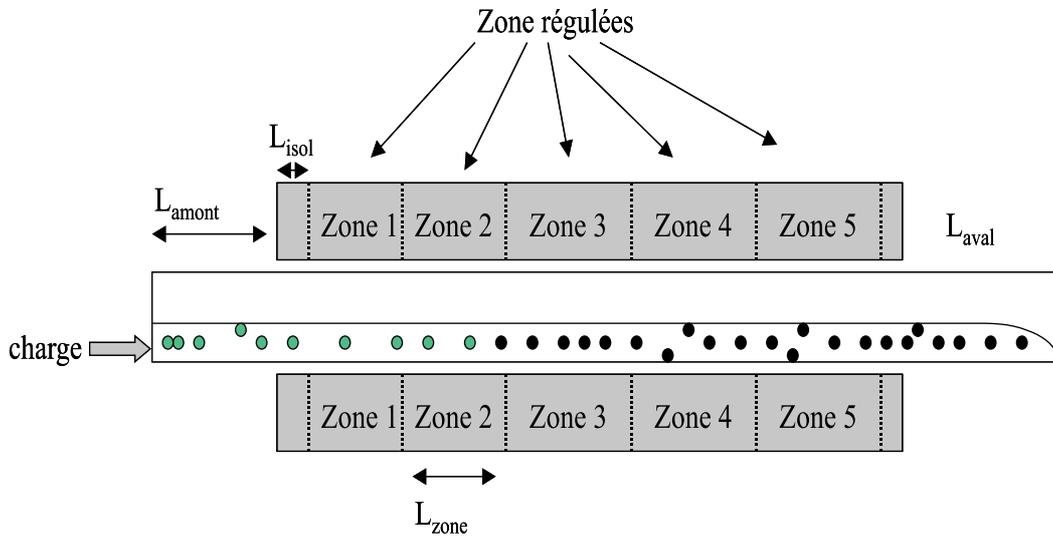
**Fig. 1.7:** *Détail d'une zone de chauffe du four tournant*

L'apport d'énergie pour ce four se fait par des résistances chauffantes uniformément réparties autour du four. Les résistances chauffantes sont boudinées dans une fibre d'alumine et sont englobées dans un isolant. L'ensemble forme une coquille autour de la paroi extérieure du four tournant. La figure 1.7 donne une illustration de la disposition de la coquille autour de la paroi du tube. La figure 1.8 illustre les différentes zones de chauffe du four tournant.

Sur la longueur totale du four, 2.5 m sont chauffés directement par la coquille chauffante. La zone chauffée est divisée en cinq zones de chauffe. Les zones de chauffées 1 et 5 disposent de 10.8 kW chacune, tandis que les zones 2, 3 et 4 disposent de 5.4 kW chacune. Deux blocs d'isolants sont disposés des deux cotés des zones chauffées pour limiter les pertes latérales. La température de chaque zone est réglée au niveau de thermocouples qui mesurent les températures à 1 cm des résistances chauffantes.

Les caractéristiques géométriques du four sont résumées dans le tableau 1.1 :

Il est important de retenir aussi que la température maximale admissible au niveau de la paroi du four tournant est de 1000°C en raison de la tenue du matériau.



**Fig. 1.8:** Illustration des différentes zones du four

Longueur non chauffée en amont $L_{amont}$ (m)	0.65
Longueur non chauffée en aval $L_{aval}$ (m)	0.8
Longueur de zone chauffée $L_{zone}$ (m)	0.5
Longueur d'isolant $L_{iso}$ (m)	0.125
Longueur totale L (m)	4.2
Diamètre (m)	0.21

**Tab. 1.1:** Caractéristiques techniques du four tournant

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu nous rendre compte dans un premier temps, de l'utilisation des fours tournants dans des applications diverses allant de la production du clinker dans l'industrie de la cimenterie à la production des charbons actifs.

Nous avons donné dans un deuxième temps, les caractéristiques techniques du four tournant modélisé dans ce travail.

Avant de détailler plus en profondeur la modélisation, nous avons regroupé dans le chapitre suivant, une étude bibliographique sur les différents phénomènes thermochimiques qui peuvent intervenir dans un four tournant de production de charbon actif.

# Chapitre 2

## Bibliographie

Le travail développé dans ce manuscrit décrit l'application d'une opération unitaire (la pyrolyse) à un appareil à l'échelle pilote (four tournant) en vue de produire des charbons actifs. C'est un travail qui se trouve donc à l'intersection de plusieurs domaines qu'il est nécessaire de décrire.

Dans ce chapitre, nous allons faire une synthèse de l'état de l'art sur les différents aspects qui interviennent dans ce travail. Il sera d'abord traité l'état de l'art sur les fours tournants : l'étude du mouvement en vue de connaître les temps de séjour et les profils de chargement du four ainsi que les transferts de chaleur en four tournant.

Ensuite nous dresserons un état de l'art sur la pyrolyse de bois. Nous passerons en revue les différentes approches utilisées pour calculer les cinétiques de pyrolyse du bois et plus généralement de la biomasse.

Nous finirons par un état de l'art sur la synthèse des charbons actifs. Les principaux paramètres d'importance pour la préparation des charbons actifs seront vus. Nous nous limitons à la fabrication des charbons actifs par imprégnation à l'acide phosphorique.

Dresser l'état de l'art dans l'étude des fours tournants revient à analyser l'étude du mouvement de la charge et des transferts de chaleur.

## 2.1 Mouvement de la charge dans un four tournant

L'étude du mouvement de la charge dans un four tournant est importante parce qu'elle permet de connaître des données essentielles pour l'optimisation des conditions opératoires, comme le temps de séjour ou la qualité du mélange . . .

### 2.1.1 Les types de mouvement en four tournant

On distingue différents types de mouvement de la charge dans les fours tournants. Henein et al [7] suivis par Mellman [8] ont abordé la majeure partie du sujet dans la littérature. Trois grands types de mouvement sont distingués :

- le mouvement de glissement,
- le mouvement d'avalanche,
- le mouvement de cataracte.

La figure 2.1 montre une illustration graphique des différents types de mouvement.

Régime de glissement		Régime d'avalanche			Régime de cataracte	
Sliding	Surging	Slumping	Rolling	Cascading	cataracting	centrifuging
						
Pas d'utilisation		Fours tournants réacteurs,			Peu d'utilisation	

**Fig. 2.1:** *Types de mouvement transversal*

#### 1. Le slipping

Le slipping ou glissement comprend deux types de mouvement que sont le sliding et le surging. Le sliding se produit quand la surface interne du tube est trop lisse. La charge glisse alors en bloc le long du four et n'opère aucun mouvement de rotation. Avec

l'augmentation du frottement entre la paroi et les particules, le sliding devient le surging : la charge opère un léger mouvement de rotation avec le tube avant de redescendre en bloc. Le mouvement de glissement ne favorise pas le mélange.

## 2. L'avalanche

Quand on augmente la rugosité de la paroi, on passe au mouvement de slumping qui est classé dans le type cascading. La charge décrit un mouvement périodique mais non continu de montée jusqu'à l'apex puis de ruissellement ou d'avalanche selon une pente. La fréquence de ce mouvement dépend de la vitesse de rotation, du diamètre des particules et du diamètre du four. Quand on augmente la vitesse de rotation, on passe au mouvement de roulement (rolling). La charge se distingue en deux parties très nettes : une grande partie solidaire de la paroi du four dans sa rotation, appelée couche passive, et une fine couche appelée couche active qui ruisselle selon une pente qui dépend de l'angle de repos dynamique. Le mouvement de rolling est continu le long du four contrairement au mouvement de slumping. Une grande partie des travaux qui se rapportent au transfert de matière et de chaleur dans les fours tournants se placent en mode de roulement parce que ce mode favorise un mélange intense de la charge.

## 3. Le cataracting

Quand on augmente davantage la vitesse de rotation, certaines particules se détachent du lit et sont projetées dans l'espace gazeux entre la charge et la paroi du four. C'est le cataracting. Si la vitesse augmente encore, il se produit un phénomène de centrifugation : les forces d'inertie sont plus importantes que la gravité et le lit adhère complètement à la paroi dans son mouvement. Le cataracting ne favorise pas le mélange de la charge et ne présente donc que peu d'intérêt industriel.

Les transitions d'un régime d'écoulement de la charge à un autre ont fait l'objet d'un formalisme que Henein et al [9] ainsi que Melmann et al [8] ont décrit. Nous ne reprendrons pas les équations de ce formalisme ici mais ce qu'on peut retenir c'est que l'inertie intervient par l'intermédiaire du nombre de Froude et la rhéologie de la charge par le diamètre moyen d'une particule de cette charge et par l'angle de repos dynamique.

*Ce qu'il faut retenir, c'est que le régime d'écoulement d'une charge dans un four tournant dépend de la rhéologie de ce produit, des caractéristiques du four (diamètre, rugosité de la paroi interne) et des paramètres opératoires (taux de chargement, vitesse de rotation ...).* Le type de régime d'écoulement conditionne directement le mélange transversal mais aussi le mouvement axial. Nous allons évoquer maintenant le mélange transversal et la ségrégation dans un four tournant.

### 2.1.2 Le mélange transversal et la ségrégation

Deux types d'approches ont été utilisées pour modéliser le mouvement transversal de la charge : une approche discrète du lit qui consiste à considérer le comportement du lit de particules comme la somme des comportements de chaque particule (DEM ou discret element method) et une approche continue qui assimile le lit de particules à un milieu continu.

#### La méthode DEM

La méthode DEM est basée sur une approche lagrangienne et se place à l'échelle de la particule pour en déduire un comportement global à l'échelle du lit de particules. La DEM peut être classée en trois approches selon Peters [10] :

1. des modèles statistiques et mécaniques,
2. des modèles dérivant de la mécanique classique Newtonienne,
3. des modèles hybrides,

Les méthodes statistiques utilisent par exemple la méthode de Monte-Carlo. Les modèles dérivant de la mécanique classique Newtonienne utilisent tous les fondements de la mécanique newtonienne pour calculer les trajectoires des particules. Le bilan des forces inter-particulaires (collision, répulsion ...) est effectué et la trajectoire des particules en est déduite. Peters a appliqué avec succès une telle approche au cas d'un four tournant. L'approche DEM fait une description très fine puisqu'elle se situe à l'échelle de la particule. Par exemple, elle permet d'étudier l'effet d'une variation de la vitesse de rotation sur les vitesses de collision, de percolation...

Il faut retenir que cette approche serait tout à fait intéressante et certainement la plus physique possible si elle ne souffrait pas d'un problème de temps de calcul : en effet le nombre de particules simulées ne peut pas dépasser 10000 [11].

### **Approche milieu continu**

Dans cette approche, les distances inter-particulaires sont négligées et le milieu granulaire est considéré comme un milieu continu. Les équations d'énergie, de quantité de mouvement et de continuité sont donc appliquées comme dans les milieux continus. Cette approche a été appliquée par Boateng [12] en supposant une analogie entre le mouvement des particules en mode rolling et l'avalanche d'un milieu granulaire sur un plan incliné. Ce qui lui a permis de trouver une équation analytique de la vitesse de ruissellement des grains dans la couche active. Le modèle reproduit aussi la physique de l'écoulement : une région passive dans laquelle les particules sont solidaires de la paroi du four dans sa rotation, et une région active où les particules ont un profil de vitesse parabolique comprise entre la vitesse en surface libre et la vitesse à l'interface entre les deux couches.

On peut retenir que l'approche de milieu continu est tout à fait valide pour étudier le mouvement transversal en four tournant. Parallèlement à ces deux approches qui sont théoriques, il existe également des méthodes expérimentales pour étudier le mélange transversal.

### **Méthodes expérimentales**

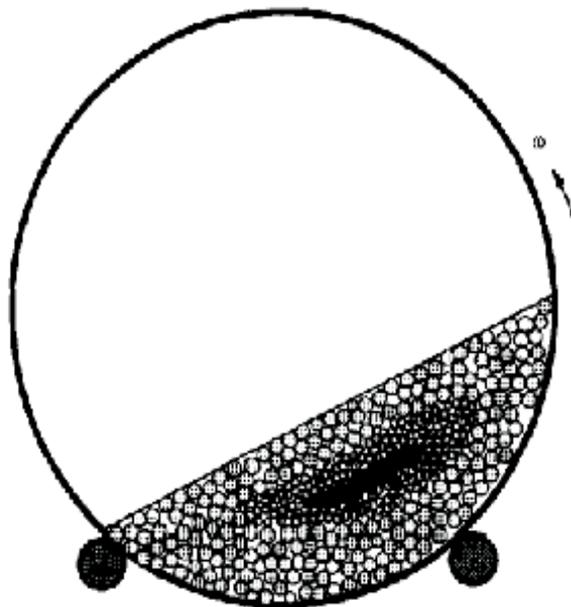
La technique la plus utilisée est l'analyse photographique de l'évolution de traceurs colorés au sein de la charge. Des fours tournants à paroi transparente (expériences à froid) sont utilisés pour mettre en oeuvre cette technique. Le traitement des images obtenues permet de caractériser le mélange. Lhemberg et al [13] et Van Puyvelde [14] ont appliqué cette technique et apportent les conclusions suivantes :

- le mélange dépend de la rhéologie du produit,
- le mélange augmente avec la vitesse de rotation,
- le temps de mélange (quelques minutes) est très faible comparé aux temps de séjour en four tournant.

Nous pouvons retenir que le mélange transversal en four tournant est très rapide, pourvu que l'on se trouve en mode rolling. Il faut signaler aussi que ces études ont été réalisées en supposant l'absence de ségrégation.

## La ségrégation

La ségrégation est un phénomène qui se produit dans les fours tournants quand il existe une différence de taille ou de masse volumique entre les particules. On distingue deux types de ségrégation : la ségrégation radiale et la ségrégation axiale. La ségrégation radiale se produit dans le plan transversal. La figure 2.2 illustre la section d'un four tournant où il y'a eu ségrégation. Les particules de petite taille se retrouvent au centre du lit et les particules



**Fig. 2.2:** Schématisation de la ségrégation radiale

de plus grande taille se retrouvent en périphérie. La ségrégation radiale peut avoir un impact sur le transfert de chaleur car les particules qui se trouvent au centre reçoivent moins de chaleur que celles en périphérie. Les particules en périphérie vont donc connaître un taux de conversion différent que celles qui sont au centre. La ségrégation radiale est due entre autres à des phénomènes de percolation, de tamisage tandis que les mécanismes qui mènent à la

ségrégation axiale sont mal connus. Néanmoins il est admis que la ségrégation axiale est la conséquence de la ségrégation radiale et qu'elle se met en place lentement (après une centaine de tours de four).

### 2.1.3 Le transport axial

Le transport axial détermine la vitesse axiale, le temps de séjour, le profil de la hauteur de chargement. Le temps de séjour est un paramètre particulièrement important parce qu'il conditionne directement la durée de l'opération unitaire qu'on conduit en four tournant (temps de cuisson d'un coke, temps de dépollution d'un sol). Un nombre important de travaux se sont intéressés au transport axial dans un four tournant. Il existe deux approches dans la littérature : les méthodes expérimentales et les méthodes théoriques.

#### Méthodes expérimentales

La méthode expérimentale la plus utilisée est la méthode des traceurs colorés. Une injection de type Dirac ou échelon est appliquée en entrée de four, et la concentration de ce traceur en sortie de four est analysée.

La distribution des temps de séjour obtenue en sortie est analysée avec des modèles de réacteurs. Le modèle de dispersion axiale est le plus utilisé. Il s'agit d'un modèle à une dimension initialement développé pour les écoulements de fluide dans un tube mais qui s'applique bien à l'écoulement de solide dans un four tournant. Le modèle s'écrit sous la forme [6] :

$$\frac{\partial C}{\partial \kappa} + \frac{\partial C}{\partial \zeta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} \quad (2.1)$$

avec  $\kappa = \frac{t}{\tau}$ ,  $\zeta = \frac{z}{L}$ ,  $C(\tau, \zeta) = \frac{c(t,z)}{c_0}$  et  $Pe = \frac{V_S L}{D_Z}$  est le nombre de Peclet.  $\kappa$ ,  $\zeta$  et  $C(\tau, \zeta)$  sont respectivement le temps normalisé, la distance normalisée et la concentration normalisée du traceur.

Sudah et al ont utilisé cette technique pour mener des études de l'effet de divers paramètres opératoires du four (vitesse de rotation, inclinaison, débit d'alimentation) sur le temps de séjour, le taux de remplissage volumique et le coefficient de dispersion axiale [15].

Leurs résultats montrent que le temps de séjour est inversement proportionnel à la vitesse de rotation et à l'angle d'inclinaison.

Sai et al [16] ont effectué des investigations expérimentales utilisant la méthode des traceurs colorés pour étudier l'effet des paramètres opératoires d'un four contenant des particules d'ilménite sur le temps de séjour, le taux de remplissage volumique et la hauteur de chargement. Les résultats ont été interprétés avec un modèle de réacteurs en série et avec le modèle de dispersion. Les auteurs proposent une corrélation permettant de calculer le temps de séjour en fonction de la hauteur des diaphragmes, de la vitesse de rotation, de la longueur du four, du diamètre du four et de l'inclinaison. Des corrélations permettant de calculer le coefficient de dispersion axiale, le taux de remplissage volumique, ainsi que le débit volumique en sortie sont aussi proposées.

Karra et Fuerstenau [17] ont mené une étude expérimentale du transport de particules de dolomites dans un four tournant. Le modèle de dispersion axiale a été utilisé pour analyser les données expérimentales. Le nombre de Peclet de l'écoulement est calculé pour obtenir le coefficient de dispersion axial. Leurs résultats montrent que l'augmentation du diamètre de sortie augmente le coefficient de dispersion axial.

### **Modélisation théorique du mouvement axial**

L'étude théorique du mouvement axial permet de calculer :

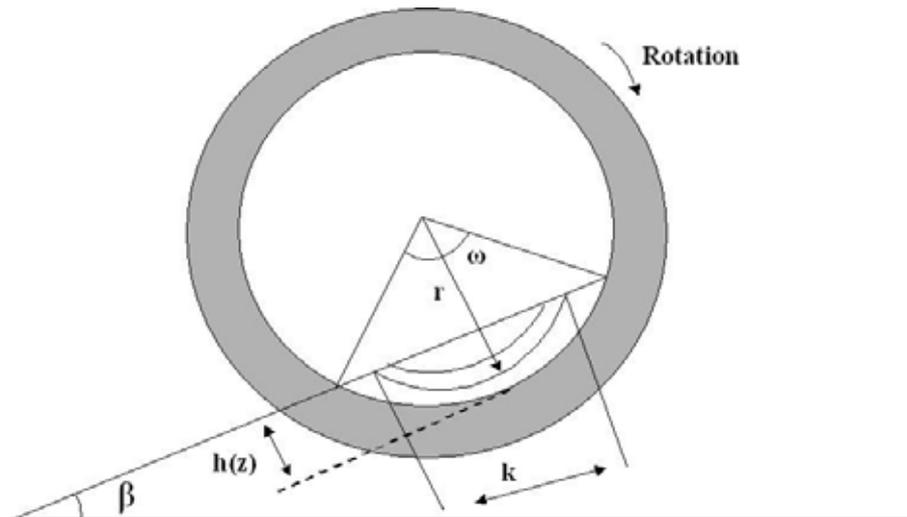
1. le débit de solide traversant le four,
2. le chargement du four par rapport au volume total du four,
3. le temps de séjour de la charge.

Ces quantités vont s'exprimer en fonction :

1. la géométrie du four et plus précisément le diamètre et la longueur,
2. les propriétés de la charge (diamètre des particules, l'angle de repos, dynamique)
3. des paramètres opératoires (vitesse de rotation, inclinaison).

Le premier essai de modélisation du mouvement axial remonte aux travaux de Saeman [18]. Ses travaux sont uniquement basés sur l'analyse de la géométrie de l'écoulement. En effet,

Saeman a considéré la trajectoire en hélice que suit une particule lors de son passage dans un four tournant pour remonter à des grandeurs d'intérêt. Les équations obtenues permettent de calculer des grandeurs comme le temps de séjour, la vitesse axiale, la profondeur ou la hauteur du lit de particules. Nous présentons par la suite les principales hypothèses du modèle et les équations. D'abord sur la figure 2.3, nous illustrons les principaux paramètres géométriques qui interviennent dans le calcul.



**Fig. 2.3:** Description de la géométrie du lit

- $\beta$  est l'angle de repos dynamique de la charge : cet angle est une propriété intrinsèque du produit.
- $h(z)$  est la hauteur du lit de particules appelée aussi hauteur de chargement ou profil de chargement.  $h(z)$  dépend de la vitesse de rotation, du débit de solide, de l'angle de repos dynamique et de l'angle de remplissage du solide.
- $\omega$  est l'angle de remplissage du four

A chaque passage dans la couche active, une particule va parcourir une distance axiale  $s$  et une distance transversale  $k$ . Saeman montre par des calculs géométriques que :

$$s = k \left( \frac{\tan \theta}{\sin \beta} + \frac{\cos \beta}{\sin \beta} \frac{dh}{dz} \right) \quad (2.2)$$

Connaissant la distance axiale parcourue sur une trajectoire donnée, Saeman trouve la vitesse axiale de la particule en multipliant la distance axiale parcourue lors d'une cascade par le

nombre de cascades par unité de temps et finalement aboutit à l'expression suivante pour la vitesse axiale :

$$V^{AX} = \frac{2\pi nk}{\alpha} \left( \frac{\tan \theta}{\sin \beta} + \frac{\cos \beta}{\sin \beta} \frac{dh}{dz} \right) \quad (2.3)$$

$\alpha$  désigne l'angle de charge correspondant au rayon  $r$  parcouru par une particule dans la couche passive,  $n$  désigne la vitesse de rotation du four tournant. Le temps de séjour d'une particule dans le four est obtenu en divisant la longueur du four par la vitesse axiale, soit :

$$t = \frac{L \sin(\beta) \alpha}{2\pi nk (\tan \theta + (\cos \beta) \frac{dh}{dz})} \quad (2.4)$$

L'extension de ces relations obtenues pour une seule particule à l'ensemble du lit de particules, a ensuite été faite par Saeman. Vahl et Kingma [19] reprennent ces équations pour aboutir à une équation du débit volumique de particules charriées par le four tournant. Cette équation désormais classique dans l'étude de l'écoulement du produit dans les fours tournants, s'écrit sous la forme complète et finale donnée par Kramers et Crookewit [20] :

$$Q_s = \frac{4}{3} \pi n R^3 \left( \frac{\tan \theta}{\sin \beta} + \frac{\cos \beta}{\sin \beta} \frac{dh}{dz} \right) \left( 2 \frac{h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.5)$$

De cette équation, la vitesse axiale de progression du solide peut être déduite en divisant le débit volumique par la section de passage du solide. Elle s'écrit :

$$V_S = \frac{8}{3} \pi n R \left( \frac{\tan \theta}{\sin \beta} + \cot \beta \frac{d\omega}{dz} \frac{R}{2} \sin\left(\frac{\omega}{2}\right) \right) \frac{\sin^3\left(\frac{\omega}{2}\right)}{(\omega - \sin(\omega))} \quad (2.6)$$

On passe de  $\omega$  à  $h$  par  $h = R(1 - \cos(\frac{\omega}{2}))$

Cette équation est très intéressante parce qu'elle permet d'expliquer les causes du mouvement du lit qui sont :

1. la vitesse de rotation  $n$ ,
2. l'inclinaison du tube à travers le terme  $\frac{\tan \theta}{\sin \beta}$  qui apporte une contribution constante,
3. la variation du profil de chargement  $\frac{dh}{dz}$  qui apporte une accélération ou une décélération locales suivant le signe  $\frac{dh}{dz}$ .

Saeman définit dans son article une notion très intéressante qui est la capacité maximale d'un four : le débit volumique maximal pour un four tournant donné sera réalisé pour un taux de

remplissage à 50%. Cependant dans la pratique, les fours tournants ne sont jamais chargés à 50% et le taux optimal de chargement se trouve aux alentours de 15 à 18% [21].

### Calcul du profil de chargement

La hauteur de chargement intervient donc dans le calcul de la vitesse locale de progression de la charge. Il est important de calculer la hauteur de chargement. L'équation différentielle donnant accès à la hauteur de chargement s'écrit :

$$\frac{dh}{dz} = \frac{\tan \theta}{\cos \beta} - \frac{3Q_S \tan(\beta)}{4\pi n R^3} \left(2\frac{h}{R} - \frac{h^2}{R^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.7)$$

Cette équation différentielle reliant la hauteur de chargement aux différents paramètres opératoires et géométriques du four, peut se résoudre en connaissant soit les hauteurs en entrée de four ou en sortie de four.

D'autre part cette équation montre qu'on ne peut pas fixer  $Q_S$ ,  $n$  et les hauteurs d'entrée et de sortie indépendamment. Il n'y a que trois degrés de liberté dans ces 4 paramètres. La connaissance de  $h$  est intéressante puisqu'elle permet d'accéder au taux de remplissage volumique local du four par :

$$X_r = \frac{1}{2\pi}(\omega - \sin(\omega)) \quad (2.8)$$

sachant que

$$\frac{h}{R} = 1 - \cos\left(\frac{\omega}{2}\right)$$

Le taux de remplissage volumique moyen se calcule par :

$$\overline{X_r} = \frac{1}{L} \int X_r dx \quad (2.9)$$

$\overline{X_r}$  représente le rapport du volume total de matière contenue dans le four sur le volume du four, c'est à dire le chargement du four. Le taux de chargement est important dans la conduite des fours tournants : un four trop chargé ne favorise pas le transfert de chaleur.

D'autres approches théoriques du mouvement des particules ont été proposées dans la littérature. Perron et Bui [22] ont calculé la vitesse axiale du fluide par des considérations empiriques. Une analyse dimensionnelle de tous les paramètres pouvant intervenir dans le mouvement a conduit à l'expression suivante pour la vitesse :

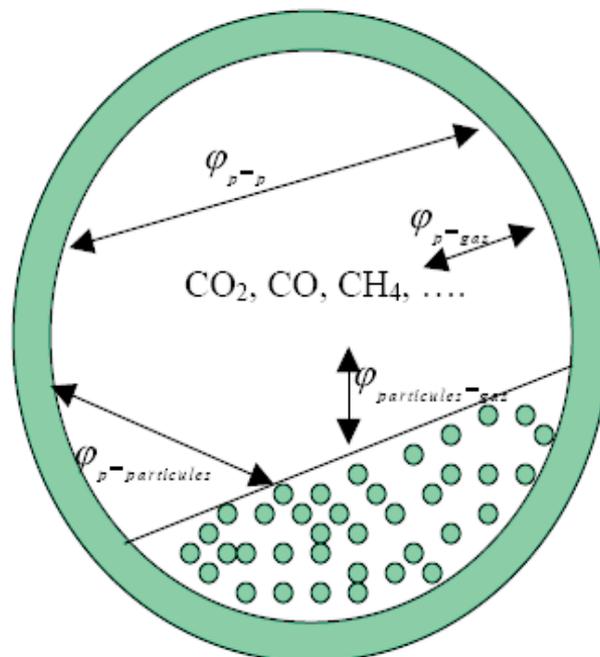
$$V_S = KR\theta NF(\phi, \omega) \quad (2.10)$$

Cette approche assimile le lit de particules à un fluide avec une viscosité apparente.

L'une des données les plus importantes à connaître est le temps de séjour de la charge dans le four tournant. Descoins a rassemblé dans un tableau les différentes corrélations relatives au temps de séjour[6].

## 2.2 Les transferts de chaleur dans les fours tournants

Que ce soit dans les fours tournants de séchage, les fours de calcination ou les fours de pyrolyse, les transferts de chaleur conditionnent directement l'efficacité de l'opération : en effet les cinétiques de toutes les transformations dépendent directement de la température dans une section du four. La connaissance détaillée de ces transferts s'impose dès lors comme une étape essentielle dans l'élaboration d'un modèle complet de four et à posteriori d'une optimisation du procédé. La figure 2.4 montre une schématisation des transferts thermiques à l'intérieur d'un four. De nombreux travaux aussi bien expérimentaux que de modélisation ont été réalisés



**Fig. 2.4:** *Transferts thermiques dans une section de four tournant*

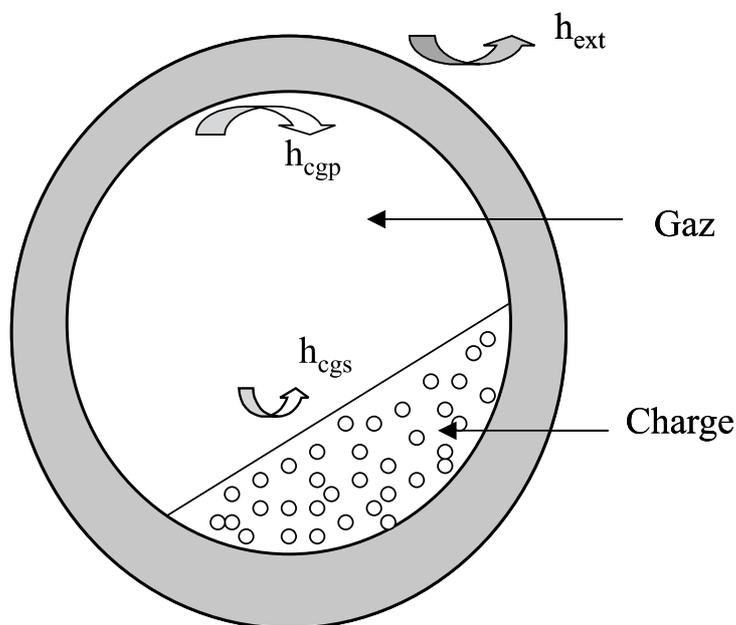
pour calculer les transferts de chaleur.

### 2.2.1 Mécanismes de transfert de chaleur

Les transferts de chaleur dans un four tournant sont complexes et s'effectuent par les trois modes de transmission de la chaleur : conduction, convection et rayonnement. Il existe deux technologies pour transmettre la chaleur à la charge : une combustion directe et donc un chauffage par les gaz chauds de combustion ; ou bien une transmission par les parois appelée méthode indirecte. Dans le cas d'un chauffage direct, les gaz chauds transmettent la chaleur par convection et rayonnement à la surface de la charge solide et donc ce sont les échanges gaz-solides qui sont prépondérants ; alors que dans le cas d'un chauffage indirect ce sont les échanges paroi-solide qui sont prépondérants parce que la source de chaleur est précisément la paroi.

### 2.2.2 Les phénomènes de convection dans les fours tournants

Le mélange gazeux composé du gaz de balayage et des gaz de pyrolyse (ainsi que des gaz de combustion dans le cas d'un chauffage direct) échange de la chaleur par convection avec la paroi ainsi que la surface libre de la charge solide.



**Fig. 2.5:** *Echanges convectifs dans le four tournant*

## Convection gaz-paroi

Le flux échangé entre la paroi et le gaz s'écrit :

$$\Phi_{cgp} = h_{cgp} A_{cgp} (T_p - T_g) \quad (2.11)$$

$A_{cgp}$  est la surface d'échange gaz-paroi et se calcule par des considérations géométriques.  $h_{cgp}$  est le coefficient de convection gaz-paroi. Kreith et Black [23] préconisent la relation suivante pour calculer  $h_{cgp}$  :

$$h_{cgp} = 0.036 \frac{k_g}{D} Re^{0.8} Pr^{0.33} \left(\frac{D}{L}\right)^{0.055} \quad (2.12)$$

La validité de l'équation suppose un régime d'écoulement turbulent et une géométrie de four tournant telle que :

$$10 < \frac{L}{D} < 400$$

Le nombre de Reynolds est calculé sur la base du diamètre interne du four tournant.  $k_g$  désigne la conductivité thermique du gaz. D et L sont respectivement le diamètre et la longueur du four tournant. Tscheng et Watkinson [24] ont fait une étude expérimentale et propose la corrélation suivante :

$$Nu_{gp} = 1.54 Re^{0.575} Re_{\omega}^{-0.292} \quad (2.13)$$

$Re_{\omega}$  est le nombre de Reynolds de rotation appelé aussi nombre de Taylor. Ils montrent la dépendance des transferts convectifs paroi-gaz avec la vitesse de rotation. Cependant Tscheng et al montrent que cet effet est très faible. Par ailleurs ils montrent aussi que  $h_{cgp}$  est indépendant du taux de remplissage volumique. Ces relations sont valables pour des écoulements turbulents.

## Convection gaz-lit de particules

La puissance thermique échangée par convection entre le gaz et le lit de particules peut s'écrire :

$$\Phi_{cgs} = h_{cgs} A_{cgs} (T_g - T_s) \quad (2.14)$$

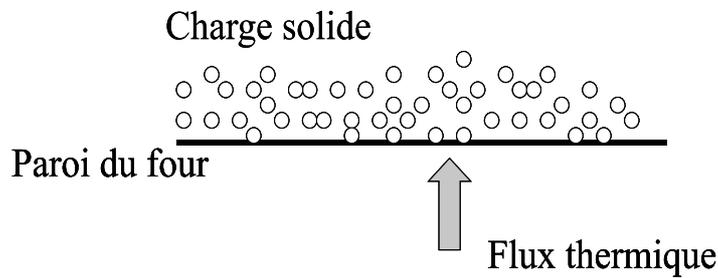
$A_{cgs}$  est la surface d'échange gaz-solide et se calcule par des considérations géométriques.  $h_{cgs}$  est le coefficient de convection gaz-solide. Tsheng et Watkinson [24] proposent une corrélation

qui semble faire l'unanimité :

$$Nu_{gp} = 0.46 Re^{0.535} Re_{\omega}^{0.104} X_r^{-0.341} \quad (2.15)$$

$X_r$  désigne le taux de remplissage volumique du four tournant. Tscheng et Watkinson [24] montrent dans leurs expériences que  $h_{cgs}$  diminue légèrement quand on augmente le taux de remplissage volumique du four. Les expériences montrent d'autre part que l'inclinaison ainsi que le débit volumique n'ont pas d'effet important sur  $h_{cgs}$ .

### 2.2.3 La conduction paroi-solide



**Fig. 2.6:** *Transmission de la chaleur à la charge par conduction*

Au cours de sa rotation, une partie de la paroi est couverte par le solide. La chaleur se transmet alors par conduction en régime transitoire entre la paroi et le solide sur un court laps de temps. Il s'agit donc de connaître la chaleur échangée pendant ce court temps. La figure 2.6 montre une schématisation du transfert paroi-solide. L'échange de chaleur entre la paroi et la charge solide se fait essentiellement par conduction, mais aussi par rayonnement. On cherche à écrire cependant la puissance échangée par conduction de la même manière que les puissances échangées par convection :

$$\Phi_{cps} = h_{cps} A_{cps} (T_p - T_s) \quad (2.16)$$

Le calcul de cet échange revient à évaluer  $h_{cps}$  et  $A_{cps}$ . Le coefficient d'échange  $h_{cps}$  est la contribution de deux termes :

$$\frac{1}{h_{cps}} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_{\tau}} \quad (2.17)$$

Le terme  $\frac{1}{h_c}$  est la contribution due à la résistance de contact et le terme  $\frac{1}{h_\tau}$  est du à l'échange transitoire de chaleur entre la charge et la paroi. Une première approche est de négliger d'abord la contribution due à la résistance de contact.

Ensuite, la théorie des milieux semi-infinis est utilisée pour calculer  $h_\tau$ . Dans cette théorie, le lit de particules qui composent la charge est considéré comme un milieu semi-infini homogène avec des propriétés physiques (conductivité, diffusivité ...) égales aux propriétés apparentes du matériau.

L'équation de chaleur appliquée à ce milieu semi-infini donne :

$$\lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \rho_s C p_s \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (2.18)$$

Wes et al [25] ont appliqué cette équation au transfert de chaleur par conduction instationnaire entre un four chauffé par de la vapeur d'eau à la paroi extérieure et une charge. Lybaert [26] l'a également appliquée dans le cas d'un four chauffé à l'extérieur par une résistance électrique. La corrélation suivante a été proposée par Lybaert pour calculer  $h_\tau$ .

$$h_\tau = 2 \left( \frac{\lambda_s \rho_s C p_s}{\pi \tau} \right)^{0.5} \quad (2.19)$$

$\tau$  est le temps que la charge reste au contact de la paroi et peut être calculé à partir de la vitesse de rotation. Tscheng et Watkinson [24] ont proposé la corrélation suivante pour le calcul de  $h_\tau$  :

$$\frac{h_{cps} R \omega}{\lambda_s} = 11.6 \left( \frac{n R^2 \omega}{a_s} \right)^{0.3} \quad (2.20)$$

avec  $\omega$  l'angle de remplissage local du four,  $\lambda_s$  la conductivité thermique du solide et  $a_s$  la diffusivité thermique du solide.

D'autres modèles plus sophistiqués ont été proposés pour calculer le coefficient de conduction paroi-solide [27]. Ces modèles proposent de prendre en compte la résistance de contact entre la charge et la paroi ou la présence d'un film gazeux entre la paroi et la charge. Ces modèles nécessitent la connaissance de nombreux paramètres comme la rugosité de la paroi, le diamètre de particule, le diamètre de contact entre une particule et la paroi, la température du gaz à proximité de la paroi et la conductivité thermique d'une particule en contact avec

la paroi (entre autres). Ces modèles ne sont pas d'utilisation pratique et la corrélation de Tscheng est souvent utilisée pour calculer le coefficient de conduction paroi-solide (Equation 2.20).

## 2.2.4 Les échanges radiatifs

Les différents éléments (charge, paroi de four, gaz) échangent de la chaleur par rayonnement. Un échange radiatif a de plus lieu entre la paroi externe du four et la coquille chauffante dans notre cas (et plus généralement entre la paroi externe et la source de chaleur dans le cas du chauffage indirect). Gorog et al [28] ont fait une étude détaillée des échanges radiatifs dans un four tournant en s'appuyant sur la théorie des radiosités (analogie avec les résistances électriques). Les équations qu'ils ont obtenu sont assez compliquées et nous ne les reprenons pas ici. *Une de leurs principales conclusions est la démonstration que les échanges radiatifs dans un four tournant sont localisés au niveau d'une section : il n'y a pas d'échanges radiatifs dans la direction axiale du four entre deux sections de la charge ni entre deux couches de gaz.*

Ketslakh et Tsibin [29] ont proposé d'écrire l'échange radiatif entre la surface non couverte de la paroi et la charge de la façon suivante :

$$\Phi_{rps} = \sigma A_{rps} \epsilon_p \epsilon_s (T_p^4 - T_s^4) \quad (2.21)$$

avec  $A_{rps} = D \sin(\frac{\omega}{2})$ . Hottel et Sarofim [30] ont proposé de calculer l'échange radiatif gaz-paroi par l'équation suivante :

$$\Phi_{rgp} = \frac{\sigma A_{rgp} (\epsilon_p + 1) (\epsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_p^4)}{2} \quad (2.22)$$

avec  $A_{rgp} = D(\pi - \omega/2)$ . Cette équation considère le gaz comme un gaz réel et la surface de la charge comme une surface grise d'émissivité supérieure à 0.8.  $\alpha_g$  est le coefficient d'absorption du gaz.

La même équation est utilisée pour calculer l'échange radiatif gaz-lit de solide.

$$\Phi_{rgs} = \frac{\sigma A_{rgs} (\epsilon_s + 1) (\epsilon_g T_g^4 - \alpha_g T_s^4)}{2} \quad (2.23)$$

avec  $A_{rgs} = D(\omega/2)$

## 2.3 Etat de l'art sur la pyrolyse du bois

La connaissance et la compréhension des cinétiques de décomposition du bois sont essentielles pour modéliser la production de charbon actif ou de tout procédé qui a lien avec la pyrolyse. D'un point de vue chimique, le bois possède une structure moléculaire complexe qui est un enchaînement de polymères. Le bois contient néanmoins des fractions de biopolymères ou macro-composants qui sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Et il est donc possible de caractériser le bois par ses fractions de biopolymères. Le tableau 2.1 contient les compositions en biopolymères de plusieurs bois.

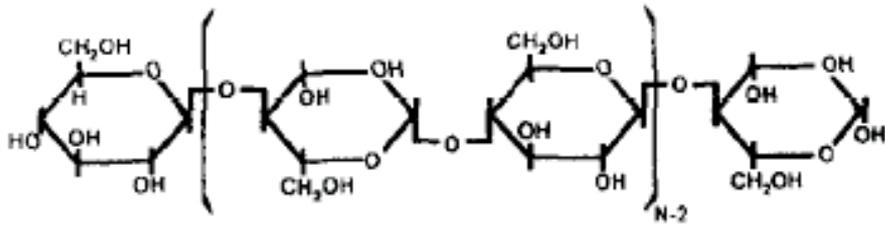
Biomasse	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Bagasse	0.36	0.47	0.17
Hêtre	0.48	0.28	0.24
Cérisier	0.42	0.34	0.24
Chêne	0.35	0.40	0.25
Cosse d'olive	0.22	0.33	0.45
Pin	0.50	0.27	0.23
Peuplier	0.48	0.30	0.22
Erable	0.40	0.38	0.22

**Tab. 2.1:** *Composition massique en bio-polymères de plusieurs bois*

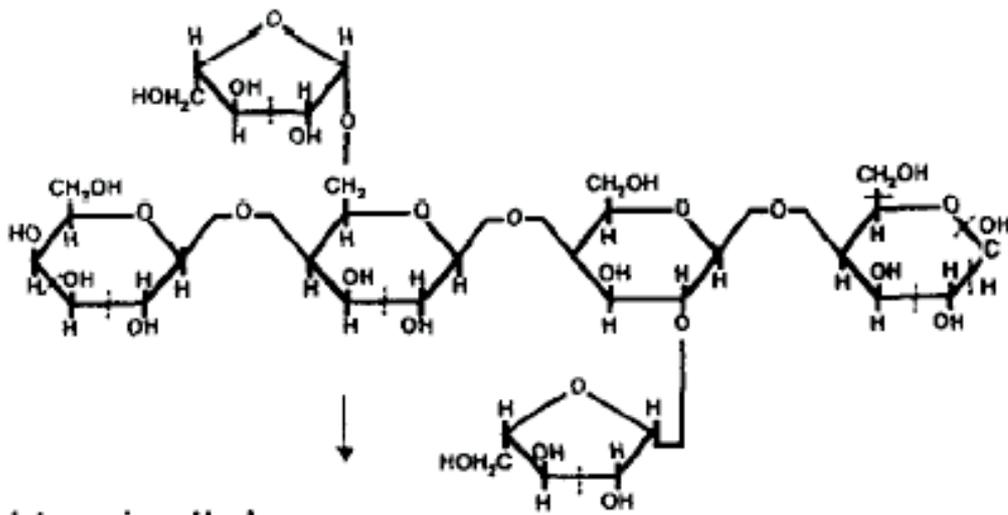
Les structures chimiques de ces composants sont montrées sur la figure 2.7. La cellulose et l'hémicellulose sont des polysaccharides de formules chimiques respectives  $(C_6H_{10}O_5)_n$  et  $(C_5H_8O_5)_m$  avec n et m compris entre 50 et 200.

D'un point de vue morphologique, la répartition spatiale de différents bio-polymères dans une matrice de bois est illustrée sur la figure 2.8. La matrice de bois est constituée d'une armature en cellulose et hémicellulose et le tout est cimenté par la lignine.

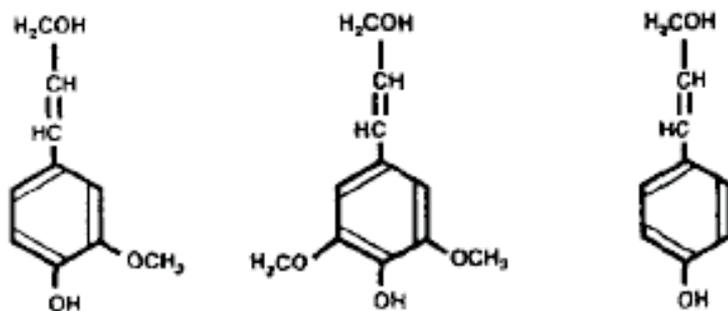
On comprend donc tout à fait la complexité des réactions de pyrolyse du bois. Il est en effet impossible dans l'état actuel des techniques d'étude des réactions (ATG, FTIR, spectroscopie de masse ...) de déterminer une cinétique détaillée des réactions de pyrolyse.



Cellulose



Hemicellulose



Lignin

Fig. 2.7: Structures chimiques des bio-polymères [31]

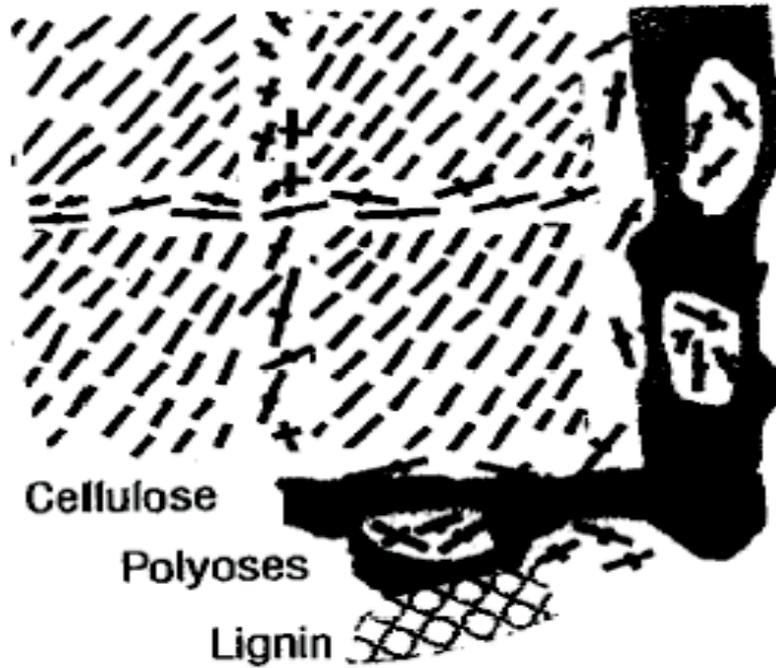


Fig. 2.8: Description d'une matrice de bois [31]

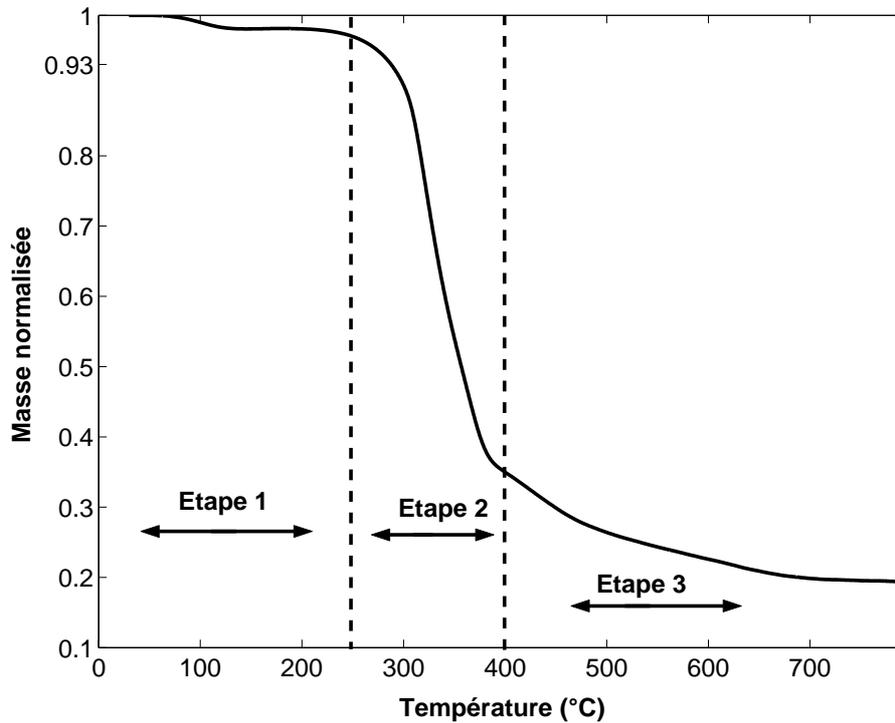
La pyrolyse du bois a comme produits un résidu solide, appelé char, et des volatiles. Parmi ces volatiles, une fraction est condensable à la température ambiante (comme les hydrocarbures lourds) et une fraction est composée de gaz légers non condensables ( $CO_2$ ,  $CO$ , ...). La fraction condensable est appelée *Tar*.

De Jong et al [32] ont analysé à l'aide d'un IRTF les gaz sortant lors de la pyrolyse de bois et ont détecté la présence de gaz légers comme  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ... en quantité importante mais aussi en quantité moins importante une dizaine d'autres gaz allant de l'ammoniac au phénol. On comprend donc l'intérêt de regrouper l'ensemble des composés gazeux sous les appellations *gaz* et *Tar*.

### 2.3.1 Etude qualitative de la pyrolyse de bois

Les courbes de pyrolyse de tous les bois (et pratiquement de toutes les biomasses) ont sensiblement la même forme que la courbe montrée sur la figure 2.9 qui représente la pyrolyse de bois de pin pour une vitesse de chauffe de  $\frac{10^\circ C}{min}$  et jusqu'à une température de  $800^\circ C$ . La courbe montrée sur cette figure 2.9 représente l'évolution de la masse normalisée d'un

échantillon en cours de pyrolyse en fonction de la température. La masse normalisée désigne le rapport de la masse de l'échantillon à l'instant t sur la masse avant pyrolyse.



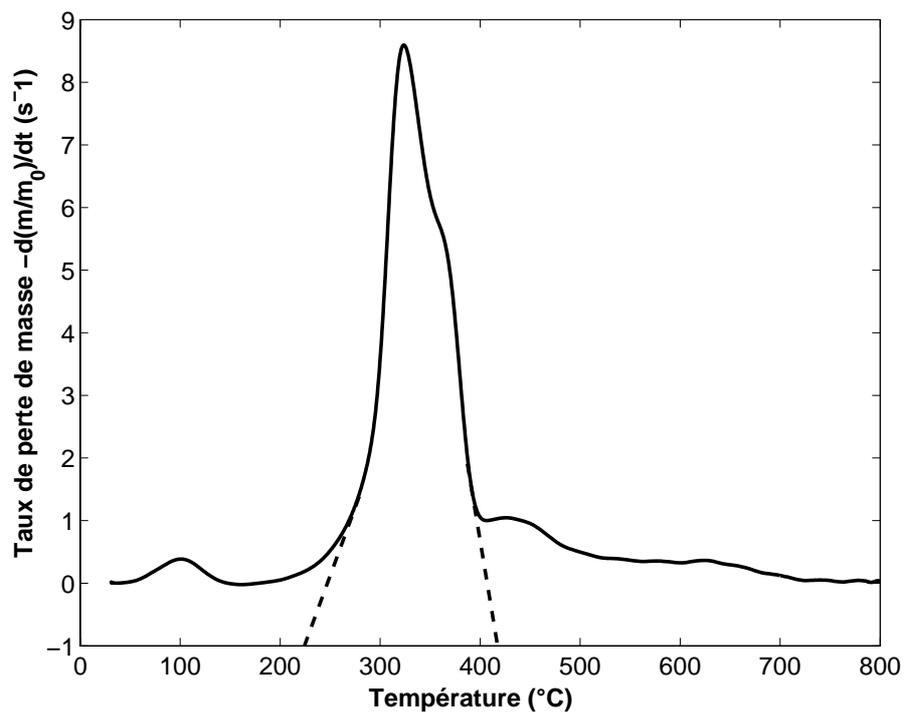
**Fig. 2.9:** Courbe TG de la pyrolyse du pin pour une vitesse de chauffe de  $\frac{10^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$

Trois étapes peuvent être observées dans la décomposition. Une première étape avec une légère perte de masse qu'on peut expliquer par le séchage de l'échantillon. Par la suite le bois perd une grande partie de sa masse et c'est l'étape de dévolatilisation. Une troisième étape où le bois perd encore légèrement de la masse est également observée aux hautes températures.

Pour situer les températures de début de pyrolyse et de fin de pyrolyse, on peut utiliser la dérivée de l'évolution de la masse appelée la DTG. L'extrapolation de la pente de la courbe de la dérivée permet de situer les températures de début et de fin [33].

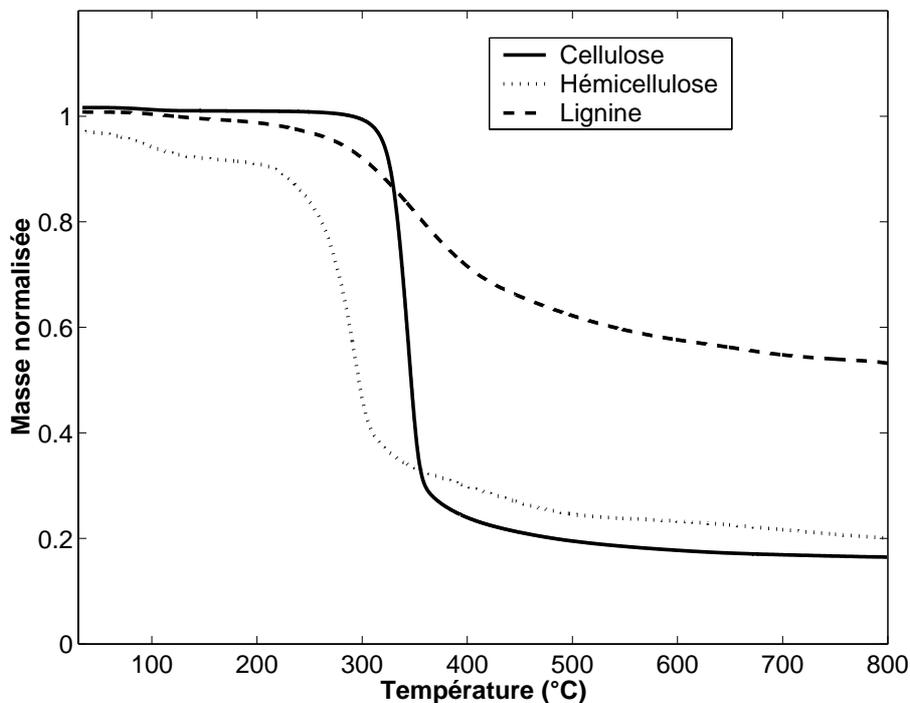
Le signal DTG de l'expérience de pyrolyse du pin à  $\frac{10^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  est représentée sur la figure 2.10.

Le pin commence à se pyrolyser à environ une température de 220°C et termine de se pyrolyser à environ 430°C. Ce domaine de pyrolyse n'est pas spécifique au bois de pin. En effet Gronli et al [33] ont pyrolysé une dizaine de bois différents et ont montré que le domaine de pyrolyse de ces bois se trouvent entre 233°C pour le début de pyrolyse et une température de 378°C pour la fin de pyrolyse.



**Fig. 2.10:** Courbe DTG de la pyrolyse du bois de pin pour une vitesse de chauffe de  $\frac{10^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  et détermination de la température de début et de fin de pyrolyse

La première question qui vient à l'esprit est de se demander pourquoi on obtient ce comportement et si ça pourrait être relié à la composition du bois. Il est raisonnable de penser au moins d'un point de vue qualitatif dans un premier temps, que la pyrolyse du bois peut être approchée en considérant la pyrolyse de ses constituants. Les figures 2.11 et 2.12 montrent les courbes d'évolution des masses et des dérivées des masses des constituants du bois.

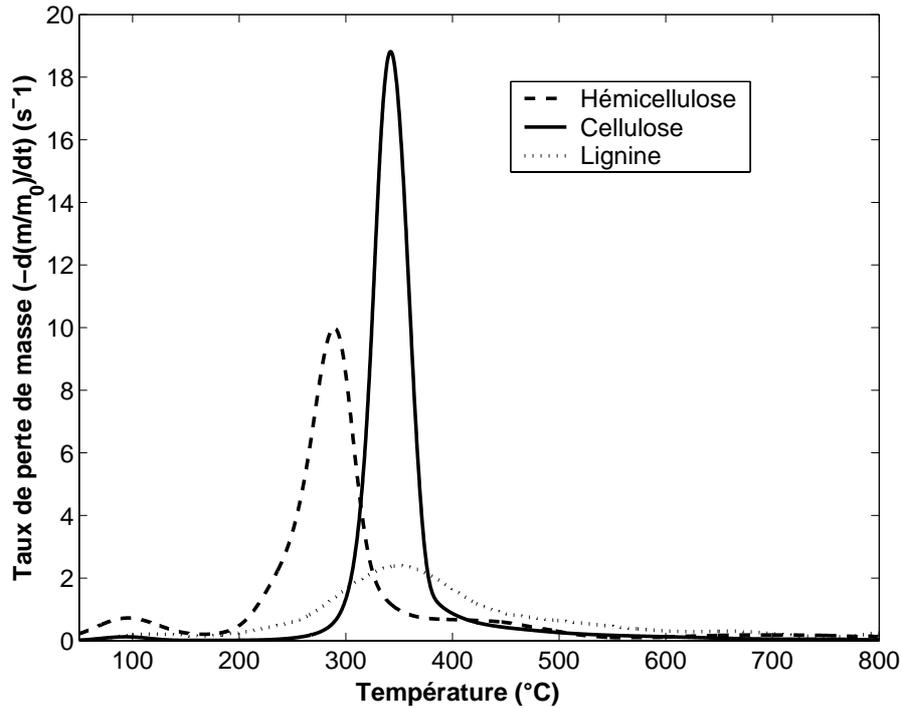


**Fig. 2.11:** Courbes TG de la pyrolyse des constituants du bois pour une vitesse de chauffe de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$

On remarque que la cellulose se décompose dans un domaine de température relativement étroit qui va de 294°C à 390°C. Le pic maximal pour la pyrolyse de la cellulose se trouve à la température de 350°C.

L'hémicellulose se pyrolyse dans un domaine de température compris entre 200°C et 300°C. L'hémicellulose est le constituant qui est consommé le premier.

La lignine se dégrade dans un domaine de température large compris entre 167°C et 500°C. Le prolongement de la perte de masse observé aux hautes températures sur la courbe de pyrolyse du bois est attribué à la pyrolyse de la lignine [34, 33].

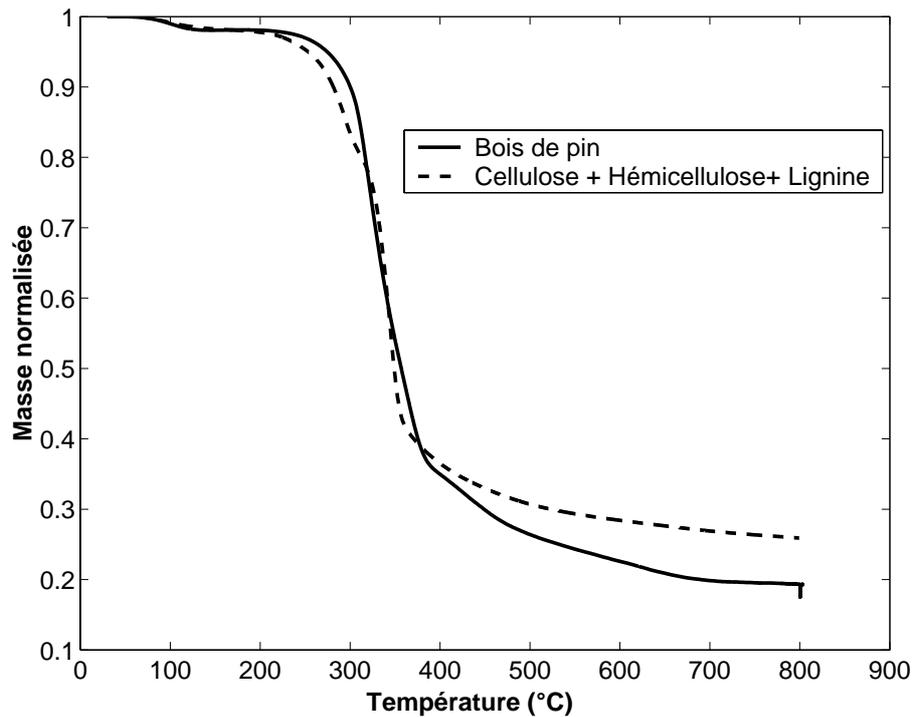


**Fig. 2.12:** Courbe DTG de la pyrolyse des constituants du bois pour une vitesse de chauffe de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  et détermination de la température de début et de fin de pyrolyse

Pour juger de la pertinence d'approcher la pyrolyse de bois par la somme des pyrolyses de ses constituants, on peut tracer sur une même courbe l'évolution de la masse d'un échantillon de bois de pin d'une part et d'autre part la masse de la somme de ses constituants (somme pondérée par les coefficients donnés dans le tableau 2.1). La figure 2.13 montre la comparaison. Nous remarquons que la courbe de pyrolyse de la somme pondérée décrit qualitativement la courbe de pyrolyse du pin. Cependant on observe clairement des différences quantitatives.

L'écart observé entre les deux courbes est expliqué par :

- La présence de cendres ou de minéraux dans les différents constituants. En effet, la biomasse contient des fractions massiques de minéraux en très faible quantité. Néanmoins, les fractions minérales présentes dans la biomasse peuvent jouer un rôle de catalyseur [35].
- Il existe une interaction entre la cellulose, l'hémicellulose et la lignine lors de la pyrolyse du bois. L'hypothèse de bio-polymères agissant indépendamment les uns des autres n'est pas valide.



**Fig. 2.13:** *Comparaison entre la courbe de pyrolyse du pin et celle de la somme des ses constituants*

*En conclusion, nous pouvons dire que la connaissance des comportements en pyrolyse des constituants du bois permet de donner une description qualitative de la pyrolyse du bois mais il existe néanmoins des différences quantitatives.*

### 2.3.2 Modèles cinétiques de la pyrolyse de biomasse

Les modèles cinétiques pour décrire la pyrolyse de biomasse ont été classifiés en trois grands types [36] :

1. Des modèles à une seule étape,
2. Des modèles semi-globaux,
3. Des modèles basés sur la distribution des énergies d'activation.

**La plus simple approche** pour étudier la pyrolyse de biomasse est de postuler que la pyrolyse peut se dérouler selon une seule réaction qui transforme le solide en char. Cette approche ne s'intéresse pas à la composition des produits en gaz et Tar et permet uniquement de connaître l'évolution de la masse de solide.

Le tableau 2.2 regroupe quelques études qui proposent de modéliser la pyrolyse de bois par un mécanisme en une seule réaction. Les mécanismes réactionnels présentés sont du type dégradation ou dévolatilisation. Quand il s'agit d'un mécanisme réactionnel du type dégradation, alors c'est l'équation 2.24 qui décrit la cinétique.

$$\frac{dm_{Bois}}{dt} = -km_{Bois} \quad (2.24)$$

La constante de vitesse de réaction  $k$  est supposée s'écrire comme une loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E/(RT)) \quad (2.25)$$

avec  $A$  le facteur pré-exponentiel et  $E$  l'énergie d'activation de la réaction. Par contre quand il s'agit d'un mécanisme type dévolatilisation c'est l'équation suivante qui décrit la cinétique :

$$\frac{d(m_{Bois} - m_{Char})}{dt} = -k_v(m_{Bois} - m_{Char}) \quad (2.26)$$

Les mécanismes présentés dans ce tableau proposent de modéliser la pyrolyse du bois par une seule réaction du premier ordre.

Auteurs	Type de bois	$T_r(K)$	Mécanisme réactionnel	Constantes cinétiques $E(kJ/mol)$ , $A(s^{-1})$
Thurner et Mann [37]	Chêne	573-673	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 2.47 \times 10^6 \exp(-\frac{106.5}{RT})$
Gordon et Knight [38]	Bois dur	677-822	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 1.483 \times 10^6 \exp(-\frac{89.52}{RT})$
Ward et Braslaw [39]	Cerise	538-593	$\frac{dm}{dt} = -k_v(m - m_\infty)$	$k = 11.9 \times 10^{11} \exp(-\frac{173.7}{RT})$
Wagenaar et al [40]	Pin	553-873	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 1.4 \times 10^{10} \exp(-\frac{150}{RT})$
Di Blasi et Branca [41]	Hêtre	573-708	$\frac{dm}{dt} = -km$	$k = 3.6 \times 10^8 \exp(-\frac{141}{RT})$

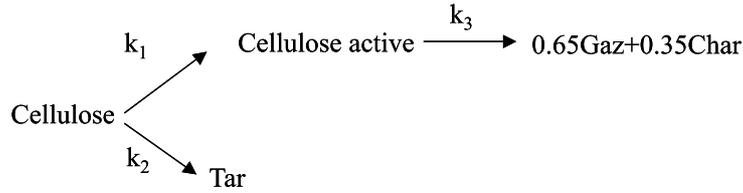
**Tab. 2.2:** Quelques études sur la pyrolyse du bois [42]

**La seconde approche** consiste à estimer la pyrolyse de biomasse par des réactions primaires et de réactions secondaires et divise les produits en char, gaz et Tar. Cette approche permet non seulement de décrire l'évolution de la masse du solide mais aussi du gaz et du Tar. Ce sont donc des modèles plus élaborés que le modèle à une seule étape et en même temps assez simples. Cette approche est de loin la plus utilisée pour expliquer la pyrolyse de biomasse. Nous allons par la suite décrire l'application de ce type de schéma à la biomasse.

La cellulose est le constituant le plus étudié dans le domaine de la pyrolyse de biomasse. Le mécanisme de Broïdo a été le premier mécanisme utilisé pour décrire la pyrolyse de la cellulose.

### Mécanisme de Broïdo

Les nombres 0.65 et 0.35 sont des coefficients stoechiométriques massiques. Ce mécanisme explique la pyrolyse de la cellulose par plusieurs étapes : une première étape à basse température (200°C) légèrement endothermique qui mène à la formation de cellulose anhydre (ou cellulose



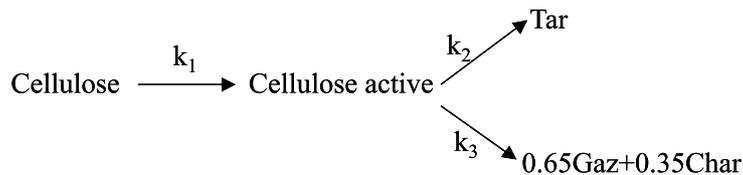
active également) à travers la réaction 1. A 280°C, la cellulose résiduelle qui ne s'est pas transformée en cellulose anhydre se dépolymérise et mène à la formation de Tar à travers la réaction 2. Finalement la cellulose active formée se pyrolyse en une fraction de gaz légers et de char à travers la réaction exothermique 3. Agarwal [43] a proposé les constantes cinétiques montrées dans le tableau 2.3 pour ce schéma.

Reaction	$A_0(\text{min}^{-1})$	$E_i(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
(1)	$4.7 \times 10^{11}$	152.8
(2)	$6.6 \times 10^{16}$	206.8
(3)	$2.16 \times 10^{17}$	210.4

**Tab. 2.3:** Paramètres cinétiques proposés par Agrawal pour le schéma de Broïdo [43]

Bradbury et al [44] ont proposé un schéma légèrement modifié du schéma de Broïdo. L'étape initiale juste après le séchage a été expliquée par une réaction qui conduit à la formation de cellulose active. Cette cellulose active se pyrolyse ensuite à travers deux réactions compétitives ; l'une menant à la formation de char et de gaz et l'autre menant à la formation de Tar. La formation de la cellulose active correspondrait à la dépolymérisation de la cellulose initiale. Cette étape représente de 3 à 6% de la perte de masse [36].

### Mécanisme de Shafizadeh



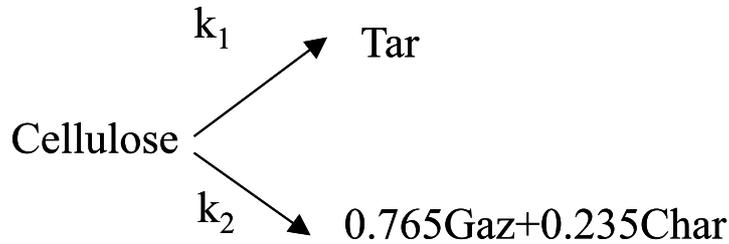
Bradbury et al [44] ont proposé le jeu des paramètres regroupé dans le tableau 2.4.

Reaction	$A_0(\text{min}^{-1})$	$E_i(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
(1)	$1.7 \times 10^{21}$	242.8
(2)	$1.9 \times 10^{16}$	197.9
(3)	$7.9 \times 10^{11}$	153.1

**Tab. 2.4:** Paramètres cinétiques proposés par Bradbury et al [44]

Une variante du schéma de Broïdo est le mécanisme suivant appelé mécanisme de Broïdo-Shafizadeh. Ce mécanisme ne prend pas en compte l'étape intermédiaire de création de la cellulose active.

#### Mécanisme de Broïdo-Shafizadeh



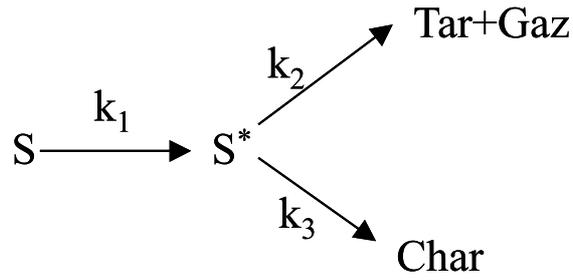
Várhegyi et al [45] ont proposé les paramètres cinétiques regroupés dans le tableau suivant pour ce schéma.

Reaction	$A_0(\text{s}^{-1})$	$E_i(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
(1)	$1.0 \times 10^{18}$	238
(2)	$1.0 \times 10^{9.4}$	147

**Tab. 2.5:** Paramètres cinétiques proposés par Várhegyi et al [45]

En ce qui concerne la pyrolyse globale du bois et ou de la biomasse, deux modèles sont proposés. Le modèle de Kouffopanos et al [46] propose de modéliser la pyrolyse de biomasse par un schéma modifié du schéma de Broïdo pour la cellulose et en considérant d'autre part la pyrolyse de biomasse comme la somme des comportements des constituants du bois.

$$k_i = \alpha k_i(C) + \beta k_i(H) + \gamma k_i(L)$$



Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les fractions respectives de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

Les paramètres cinétiques proposés pour ce schéma sont regroupés dans le tableau 2.6.

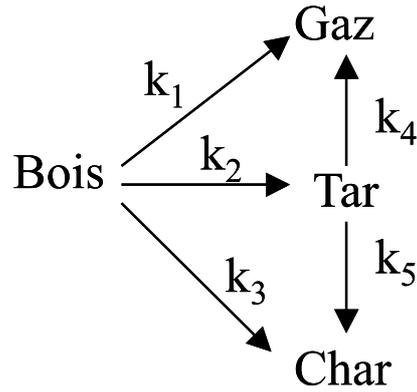
Réaction	$A_0(s^{-1})$	$E_i(\frac{kJ}{mol})$
Cellulose		
(1)	$2.2 \times 10^{14}$	167.5
(2)	$9.4 \times 10^{15}$	216.6
(3)	$3.1 \times 10^{13}$	196
Hémicellulose		
(1)	$3.3 \times 10^6$	72.4
(2)	$1.1 \times 10^{14}$	174.1
(3)	$2.5 \times 10^{13}$	172
Lignine		
(1)	$3.3 \times 10^{12}$	147.7
(2)	$8.6 \times 10^8$	137.1
(3)	$4.4 \times 10^7$	122.1

**Tab. 2.6:** Paramètres cinétiques proposés par Kouffopanos et al [46]

Cependant, pour les raisons invoquées précédemment sur l'assimilation de la pyrolyse de bois à la somme des comportements de ses constituants, l'utilisation de ce schéma doit être faite avec le recul nécessaire.

En ce qui concerne le bois, un mécanisme avec trois réactions compétitives qui dégrade le bois en Tar, en Char et en Gaz a été proposé par Thurner et Mann [37].

### Mécanisme de Thurner et Mann



Les réactions 1, 2 et 3 sont appelées réactions primaires et sont compétitives. Les réactions 4 et 5 sont des réactions secondaires et correspondent respectivement au craquage du Tar en gaz et en repolymerisation du Tar en Char. La repolymerisation a été observée dans des conditions particulières où le creuset dans lequel l'échantillon se trouve était fermé et donc le Tar avait le temps de se repolymeriser. Les paramètres regroupés dans le tableau 2.7 ont été proposés pour ce schéma.

Reaction	$A_0(\text{min}^{-1})$	$E_i(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
(1)	$8.607 \times 10^5$	88.6
(2)	$2.475 \times 10^8$	112.7
(3)	$4.426 \times 10^7$	106.5

**Tab. 2.7:** Paramètres cinétiques proposés par Turner et Mann [37]

Ce mécanisme est généralement admis pour être apte à modéliser la pyrolyse de bois. Il a été utilisé pour étudier la pyrolyse de particules de bois de grosse taille [36, 47]. Ce qui est une étape pour passer de l'échelle de l'échantillon (TG) à l'échelle d'éventuels réacteurs (four tournant, lit fixe ...). Font et al [48] ont utilisé ce mécanisme pour modéliser la pyrolyse de noyaux d'amande mais en recalculant cependant des nouveaux paramètres cinétiques. Les paramètres cinétiques qu'ils ont calculé sont regroupés dans le tableau 2.8.

Reaction	$A_0(\text{min}^{-1})$	$E_i(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
(1)	$1.521 \times 10^7$	139
(2)	$5.851 \times 10^6$	119
(3)	$2.981 \times 10^3$	73

**Tab. 2.8:** Paramètres cinétiques proposés par Font [48]

**La troisième méthode** utilisée pour étudier la pyrolyse de bois est une méthode basée sur la distribution des énergies d'activation appelée DAEM (distributed activation energy method). Le principe de la méthode est qu'à chaque composé gazeux issu de la pyrolyse, on peut lui associer un ensemble de réactions du premier ordre et la méthode suppose de plus que les énergies d'activation de cet ensemble de réactions peuvent être représentées par une distribution. Cette distribution est généralement prise comme étant une distribution gaussienne. C'est une méthode qui nécessite donc de connaître l'évolution dans le temps (au cours de la pyrolyse) de la masse du composé d'intérêt. Le couplage de la thermogravimétrie avec la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier ou d'un chromatographe est indispensable. Initialement appliquée à la pyrolyse du charbon, elle a été appliquée récemment à la pyrolyse de biomasse [32, 49, 50].

Dans la suite des travaux, nous adopterons la deuxième méthode pour établir les cinétiques de pyrolyse de bois imprégné par de l'acide phosphorique.

## 2.4 Etat de l'art sur l'étude des charbons actifs

Les charbons actifs sont utilisés essentiellement dans des procédés d'adsorption. Il existe beaucoup d'autres adsorbants comme les zéolithes, ou des adsorbants à base de silice ou d'alumine mais les charbons actifs sont les principaux adsorbants utilisés dans l'industrie. La production annuelle de charbon actif dans le monde s'établissait à 840 000 tonnes en 2005.

Les charbons actifs ont la propriété de développer des surfaces très élevées dans des volumes très faibles. Ainsi un des charbons actifs que nous avons fabriqué, possède une surface microporeuse de  $1157 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  pour un volume de  $0.53 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ . C'est cette propriété particulière de

réseau poreux bien développé (Fig 2.14) sur de petits volumes qui fait des charbons actifs des adsorbants de choix pour la filtration, la séparation des gaz . . . Ils sont alors utilisés dans des lits fixes la plupart du temps.

Le principal paramètre qui caractérise les charbons actifs (et plus généralement tous les adsorbants) est la capacité d'adsorption, c'est à dire la quantité d'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

La surface spécifique en  $\frac{m^2}{g}$  ainsi que le volume poreux développé par un charbon actif permettent de caractériser la capacité d'adsorption. Ces deux derniers sont mesurés à l'aide de l'adsorption d'azote liquide, de dioxyde de carbone ou d'argon.



**Fig. 2.14:** *Reseau poreux d'un grain de charbon actif*

Le réseau poreux d'un charbon actif est constitué de micropores, de mésopores et de macropores. Les micropores sont les pores de taille inférieure à  $2nm$ . Les mésopores ont une taille de pores comprise entre 2 et  $50nm$  et les macropores ont une taille de pores supérieure à  $50nm$ .

Le bois avant pyrolyse (à l'état vierge) ne possède qu'une surface spécifique inférieure à  $10\frac{m^2}{g}$  et n'est liée qu'aux macropores car les micropores et les mésopores sont soit fermés, soit inaccessibles. La surface spécifique en premier mais aussi le volume poreux et la distribution des tailles des pores sont autant de paramètres qui permettent de dimensionner les lits fixes de filtration. En effet un charbon actif qui présente une mesoporosité et une macroporosité bien développées ne pourra pas être utilisé dans des applications impliquant la séparation des gaz

par exemple, qui elle, nécessite des charbons microporeux. Cependant, la mesoporosité reste importante pour le transport par diffusion des phases fluides à l'intérieur des charbons actifs.

### 2.4.1 Influence des paramètres opératoires de synthèse

Plusieurs travaux (en majorité expérimentaux) ont été faits dans la littérature en ce qui concerne la production de charbon actif par imprégnation à l'acide phosphorique de matériaux lignocellulosiques. Nous allons faire une synthèse de ces travaux pour comprendre quels sont les paramètres les plus importants qui influencent la fabrication des charbons actifs par activation chimique. Il conviendrait d'abord de poser quelques définitions avant de faire cette synthèse :

1. La surface spécifique sera calculée à l'aide de l'équation BET (Voir Annexe D). Nous l'appellerons surface BET. Il s'agit de la somme de la surface microporeuse, de la surface mésoporeuse et de la surface extérieure. Elle s'exprime en  $\frac{m^2}{g}$ . C'est la surface totale que peut offrir un gramme de charbon actif.
2. On définit le taux d'imprégnation par le rapport de masse d'acide sur la masse de bois ou de matériau lignocellulosique.

$$X = 100 \frac{m_{Acide}}{m_{Bois}} \quad (2.27)$$

3. Les volumes poreux (microporeux, mésoporeux ou macroporeux) vont s'exprimer en  $\frac{cm^3}{g}$ .

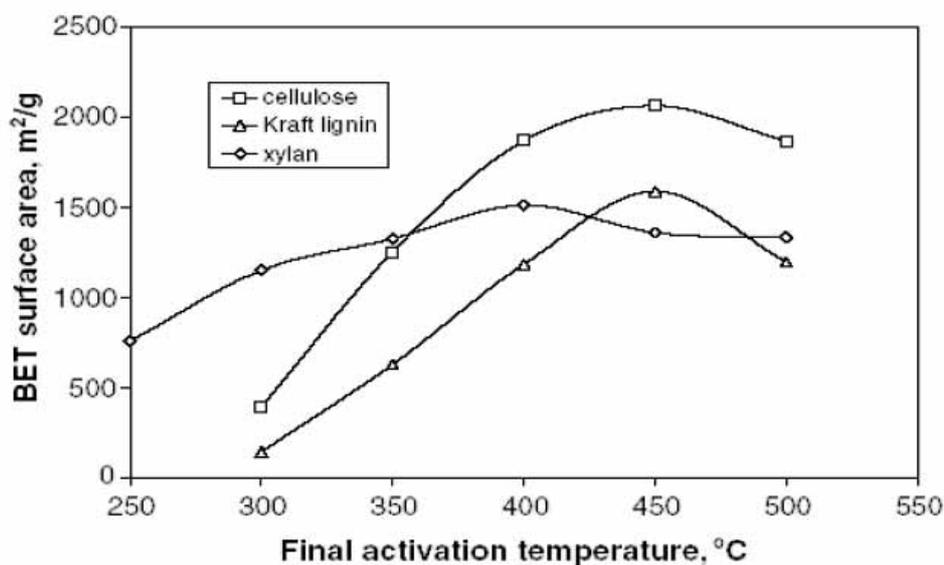
Laine et al [51] ont étudié la production de charbon actif par pyrolyse de noix de coco imprégnée par l'acide phosphorique. Ils ont fixé le taux d'imprégnation à 30% et le gaz de balayage utilisé était de l'air. Ils ont trouvé que la surface spécifique maximale était obtenue à une température de pyrolyse de  $450^\circ C$ . Les charbons actifs développés sont essentiellement microporeux. En augmentant le taux d'imprégnation à 80% la surface spécifique augmente jusqu'à  $2000 \frac{m^2}{g}$ .

Baquero et al [52] ont étudié la fabrication de charbons actifs par pyrolyse de cosse de grains de café imprégnés par de l'acide phosphorique en présence d'argon à une température de  $450^\circ C$ . La surface spécifique maximale a été obtenue pour un taux d'imprégnation de 150% et cette surface est égale à  $1402 \frac{m^2}{g}$ . Ces auteurs ont montré que le taux d'imprégnation a un effet prononcé sur la surface développée. Pour un taux d'imprégnation de 30%, la surface développée n'est que de  $799 \frac{m^2}{g}$ . Ces auteurs n'ont par contre, pas étudié l'effet de la température.

Suárez et al [53] ont étudié la fabrication de charbons actifs à partir de pulpe de pomme par activation à l'acide phosphorique. La pulpe de pomme est un résidu solide obtenu lors de la préparation du cidre. Ils ont montré que la température de  $450^{\circ}\text{C}$  constitue un optimum pour le développement de la surface spécifique et des volumes poreux. Néanmoins, la surface maximale obtenue (même à un taux d'imprégnation de 150%) est relativement faible comparée aux surfaces habituellement obtenues et n'est que de  $807\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ . Le gaz de balayage était de l'azote.

Jagtoyen et Derbyshire [54] se sont intéressés à la production de charbon actif par activation à l'acide phosphorique de bois de chêne. La surface spécifique maximale a été obtenue pour une température de  $350^{\circ}\text{C}$ . Le taux d'imprégnation était de 145%.

Guo et Rockstraw [55] ont récemment mené une étude très intéressante sur la production de charbon actif par pyrolyse de cellulose, d'hémicellulose et de lignine imprégnées par de l'acide phosphorique. Bien qu'on imagine que produire du charbon actif à partir d'hémicellulose ne soit pas économiquement intéressant (l'hémicellulose ne se trouve pas à l'état naturel et doit être extraite d'un bois), cette étude montre néanmoins les différences en terme de surface spécifique obtenues pour les trois bio-polymères du bois. La figure 2.15 montre les résultats qu'ils ont obtenu.



**Fig. 2.15:** Surfaces spécifiques obtenues pour la cellulose, l'hémicellulose et la lignine pour un taux d'imprégnation de 150% [55]

Nous remarquons sur leurs résultats que les surfaces spécifiques maximales sont obtenues à la température de 450°C pour la cellulose et la lignine. La surface spécifique obtenue pour la cellulose est particulièrement élevée pour la cellulose à cette température. Un autre résultat curieux est que l'hémicellulose imprégnée développe une surface spécifique égale à  $750 \frac{m^2}{g}$  à une température de 250°C alors que la cellulose et la lignine développent à cette température des surfaces spécifiques inférieures à  $500 \frac{m^2}{g}$ . Et jusqu'à 350 °C l'hémicellulose développe des surfaces spécifiques supérieures à celles développées par les deux autres constituants du bois. Ce résultat serait peut être à rapprocher des résultats des cinétiques de pyrolyse de bio-polymères constitutifs du bois : nous avons vu dans ce qui précédait que l'hémicellulose se dégradait la première relativement à la température. L'autre question légitime qui peut être soulevée est de savoir si on pourrait approcher le développement de la surface spécifique de n'importe quel bois si on connaissait ses fractions de constituants.

Girgis et Ishak [56] ont étudié la production de charbon actif à partir de tiges de cotonnier imprégné par de l'acide phosphorique. A une température de 450°C et avec un taux d'imprégnation de 65%, ils obtiennent une surface spécifique maximale de  $1032 \frac{m^2}{g}$ . La procédure de chauffage suivie est la suivante : séchage du mélange pendant une nuit à 110°C, puis chauffage du produit à 450°C avec une vitesse de chauffe de  $5 \frac{^{\circ}C}{min}$  et enfin un maintien de l'échantillon pendant 2h à 450°C.

Bennadi [57] a étudié dans sa thèse la production de charbon actif par activation à l'acide phosphorique à partir de bois d'épicéa en présence d'air puis en présence d'azote. En présence d'azote, la surface spécifique la plus élevée a été obtenue pour une température de 500°C et cette surface est égale à  $1735 \frac{m^2}{g}$ . En présence d'air, la surface spécifique maximale obtenue est particulièrement élevée puisqu'elle est égale à  $2672 \frac{m^2}{g}$ . Ce qui soulève la question de l'importance de l'atmosphère dans laquelle la pyrolyse se déroule.

Bennadi [57] a comparé les surfaces spécifiques, le rendement de conversion en carbone ou encore le pourcentage de phosphates résiduel après lavage pour des charbons actifs préparés sous quatre atmosphères différentes que sont l' azote, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et enfin de l'air. Ses conclusions sont :

- Les charbons actifs préparés sous air ou sous azote développent les surfaces spécifiques les plus élevées.
- Le rendement de conversion en carbone (pourcentage de carbone dans les charbons actifs obtenus sur le pourcentage de carbone du bois de départ) est faible pour les charbons préparés sous air.
- Le rendement de la pyrolyse (masse de carbonisat sur masse de bois de départ) le plus faible est obtenu pour l'activation sous air. La présence de l'air implique une oxydation du carbonisat.
- L'activation sous vapeur d'eau permet d'obtenir des charbons actifs présentant le pourcentage de phosphore le plus faible. L'air permet également de diminuer ce pourcentage. Par contre pour une atmosphère d'azote le pourcentage de phosphore est élevé (autour de 5%).

La principale remarque qui découle de ces études est la multiplicité des protocoles expérimentaux utilisés aussi bien en ce qui concerne le temps d'imprégnation, la température d'activation ou le gaz de balayage. Le tableau 2.9 recense quelques travaux lorsque le gaz de balayage utilisé était de l'azote. Ce cas précis nous intéresse parce que nous utiliserons l'azote comme gaz de balayage dans nos expériences de fabrication de charbon actif.

Auteur	Type de bois	Taux d'imprégnation	Protocole de chauffage	Gaz de balayage	Surface spécifique maximale obtenue
Baquero et al [52]	cosse de grains de café	100%	Chauffage à $20 \frac{^{\circ}C}{min}$	Azote	$1402 \frac{m^2}{g}$
Suàrez et al [53]	Pulpe de pomme	80%	Chauffage à $20 \frac{^{\circ}C}{min}$	Azote	$807 \frac{m^2}{g}$
Jagtoyen et Derbyshire [54]	Bois de chêne	150%	Chauffage à $20 \frac{^{\circ}C}{min}$	Azote	$1900 \frac{m^2}{g}$
Guo et Rockstraw [55]	Cellulose, Hémicellulose, Lignine	150 %	Chauffage à $20 \frac{^{\circ}C}{min}$	Azote	$2000 \frac{m^2}{g}$
Bennadi [57]	Bois d'épicea	150%	Chauffage à $20 \frac{^{\circ}C}{min}$	Azote	$1735 \frac{m^2}{g}$

**Tab. 2.9:** Synthèse sur les travaux faits sur la production de charbon actif dans le cas d'un balayage d'azote

Malgré la multiplicité des protocoles utilisés, la donnée la plus importante qui ressort de ces études est la présence d'un optimum en température dans le domaine 350°C-500°C pour la création de surface spécifique. La valeur de la surface spécifique obtenue en cet optimum dépend cependant de la nature du matériau lignocellulosique de départ. L'observation de cet optimum dans la zone de température 350°C-500°C semble clairement lié à la présence de l'acide phosphorique.

## 2.4.2 Les mécanismes d'action de l'acide phosphorique

Le bois possède une structure complexe formée de cellulose, de hémicellulose et de lignine comme montré sur la figure (2.7). L'acide réagit avec le bois de manière complexe et plusieurs aspects des mécanismes d'action restent encore inconnus.

Néanmoins grâce aux études menées dans le domaine des retardements des flammes par l'utilisation de phosphates, il est possible d'expliquer le développement de la porosité et la présence de cet optimum. Jagtoyen et Derbyshire [54] se sont inspirés des travaux faits dans ce domaine d'étude pour expliquer l'évolution de la porosité des charbons actifs fabriqués par activation chimique. Ces deux auteurs ont établi une relation claire entre le développement de la porosité et la contraction ou la dilatation de la matrice du bois sous l'effet de l'acide phosphorique, c'est à dire les variations de dimensions.

Leur démarche a consisté à rechercher une relation entre les différents changements qui affectent un échantillon de bois imprégné par de l'acide phosphorique avant pyrolyse. Ces changements sont d'ordre chimique, d'ordre dimensionnel ou d'ordre morphologique.

**Les changements d'ordre chimique** peuvent être observés en analysant les gaz issus de la pyrolyse de cet échantillon à l'aide d'un FTIR ou d'un chromatographe. Cette observation permet notamment de situer les températures de seuil de dégagement pour des composés chimiques d'intérêt. Leurs résultats ont montré clairement que l'imprégnation par l'acide phosphorique favorise la dépolymérisation du bois. Des gaz légers comme par exemple du  $CO_2$  ont été observés à  $100^\circ C$  alors qu'en l'absence d'acide phosphorique les gaz de pyrolyse ne sont observés qu'à partir de  $250^\circ C$ . Néanmoins ces auteurs n'ont pas pu corréliser directement les changements chimiques aux changements de porosité.

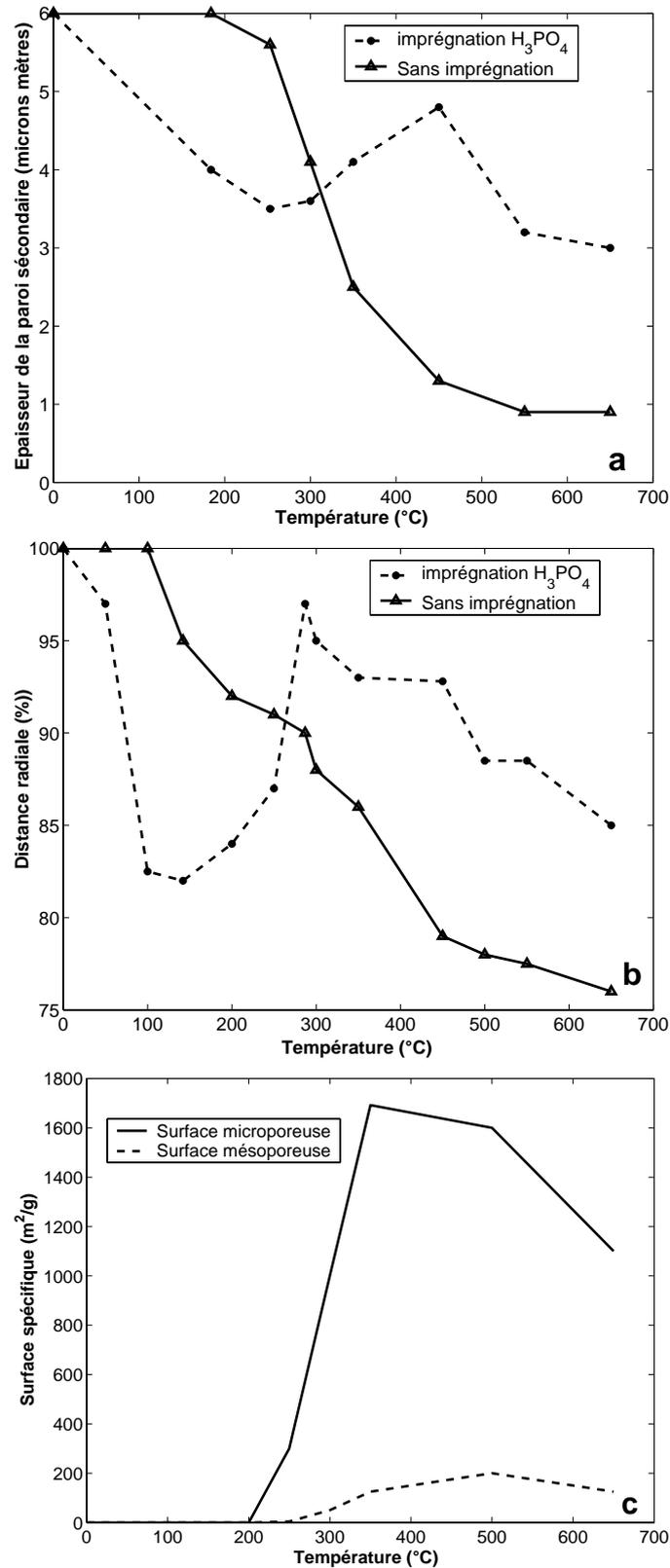
**Les changements morphologiques** consistent à suivre la distribution spatiale de la cellulose, la hémicellulose et la lignine dans une matrice de bois. Avant la pyrolyse, la distribution spatiale est dans un état donné. Après la pyrolyse, les auteurs ont observé une redistribution de la matière au sein de la matrice de bois. Malgré tout, une relation claire entre ces changements morphologiques et les changements de la porosité n'a pas été établie.

**L'observation des changements dimensionnels** est certainement le résultat le plus intéressant de leurs travaux. Intuitivement on peut penser que les changements dimensionnels peuvent être liés à des changements de porosité.

Pour pouvoir établir une relation entre changements de dimension et changements de porosité, les auteurs ont découpé une section transversale de bois de chêne. Sur cette section, ils se sont ensuite intéressés à deux dimensions caractéristiques : une distance macroscopique qui est la mesure de la distance radiale et qui rend compte donc de changements macroscopiques visibles à l'œil ; et puis une distance microscopique qui est l'épaisseur de la paroi secondaire. La paroi des cellules végétales est constituée de plusieurs parois qui sont la paroi primaire essentiellement composée de cellulose et d'hémicellulose et une paroi secondaire composée de cellulose mais surtout de lignine. La paroi secondaire contient elle-même plusieurs sous-parois. La paroi secondaire est épaisse et peut mesurer jusqu'à  $10\mu m$ . Les auteurs ont donc mesuré la variation de la distance radiale (initialement égale à 22 mm) ainsi que l'épaisseur de la paroi secondaire (initialement à  $6\mu m$ ) pour différentes températures de pyrolyse.

Leurs résultats sont regroupés sur la figure 2.16.

On y observe une première contraction du matériau aux basses températures (à  $50^{\circ}C$ ) aussi bien au niveau de l'épaisseur de la paroi secondaire que dans la direction radiale. Cette contraction n'est visible qu'à partir de  $200^{\circ}C$  pour le bois non imprégné par de l'acide. Et tandis que la contraction se poursuit continuellement avec la température dans le cas du bois non traité, elle s'arrête à  $250^{\circ}C$  dans la paroi secondaire et à  $150^{\circ}C$  dans la direction radiale dans le cas du bois traité à l'acide phosphorique. A  $250^{\circ}C$ , l'épaisseur de la paroi secondaire augmente et continue d'augmenter jusqu'à  $450^{\circ}C$ , température à laquelle elle amorce une nouvelle diminution. La distance radiale connaît une évolution identique mais à partir de  $150^{\circ}C$ . A cette température, cette distance radiale augmente et continue d'augmenter jusqu'à  $300^{\circ}C$ , température à laquelle elle connaît une nouvelle diminution. Sur la figure, on peut observer également l'évolution de la surface spécifique des charbons actifs développées. Il apparaît clairement qu'aux phénomènes de contraction et de dilatation, correspondent exactement une augmentation de la surface spécifique jusqu'à  $450^{\circ}C$  suivie d'une diminution. Le lien entre l'évolution de la structure poreuse et l'évolution de la morphologie est donc clairement établi.



**Fig. 2.16:** Evolution en fonction de la température de l'épaisseur de la paroi secondaire (a), de la distance radiale (b) et des surfaces spécifiques microporeuses et mésoporeuses (c) du bois sans imprégnation et avec imprégnation

Sur la base de ces observations, les auteurs ont ensuite proposé les mécanismes d'action de l'acide phosphorique sur le bois. Nous reprenons l'essentiel de leurs explications et en simplifiant.

### **Aux basses températures**

L'acide phosphorique agit avec les structures du bois à des températures aussi basses que 50°C. Il agit comme agent de dépolymérisation et de déshydratation en cassant les liaisons glycosidiques dans la cellulose et l'hémicellulose. Ceci a pour conséquence le dégagement des gaz légers comme CO ou CO<sub>2</sub> observés à la température de 100°C.

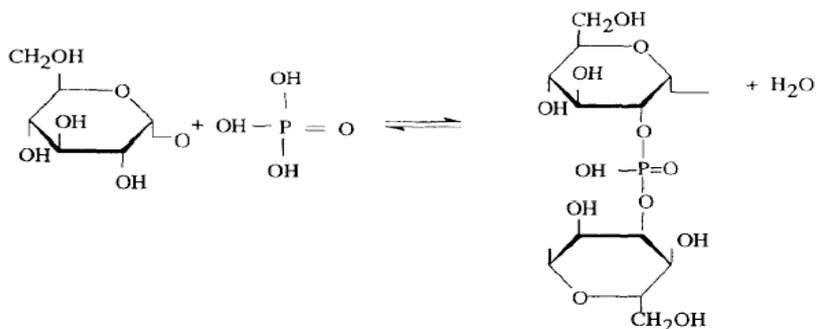
### **Aux moyennes températures**

Le dégagement gazeux observé jusqu'à 150°C entraîne une première contraction de la matrice de bois. La dilatation de la structure commence à 150°C. A cette même température ces auteurs ont observé le développement de la microporosité. Des esters de phosphates s'incorporent à la matrice du bois et ont pour conséquence l'expansion de la matrice du bois. Cette expansion s'accompagne d'un développement de la porosité. Le dégagement gazeux contribue également au développement de la porosité. A 250°C, un épaississement de la paroi secondaire est observé et cela s'ajoute à l'expansion déjà amorcée. Ceci marque le début de formation de la mesoporosité.

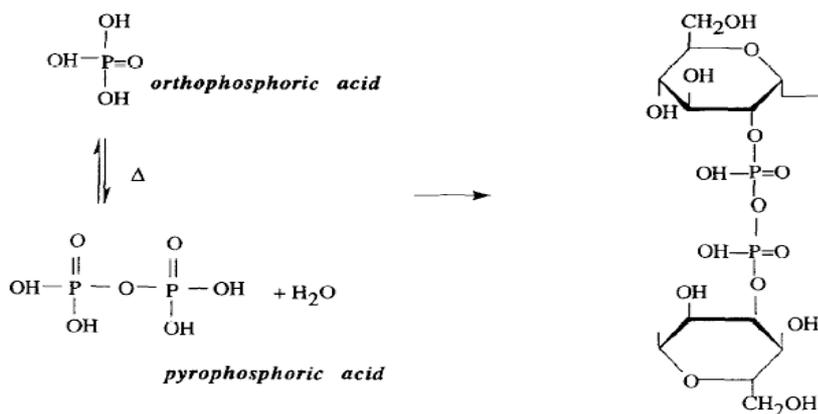
Le mécanisme d'incorporation de l'acide entre les unités de cellulose est schématisé dans la figure 2.17.

On peut retenir qu'aux moyennes températures, l'acide s'incorpore entre les chaînes qui forment la cellulose et permet par conséquent la dilatation de l'échantillon et donc la création de porosité. Quand on lessive l'échantillon, l'acide quitte facilement l'échantillon en raison de son caractère hydrophile et laisse la matrice dans un état dilaté. Quand la température dépasse 450°C, les ponts phosphates et polyphosphates deviennent instables et sont détruits si on augmente la température. La destruction de ces ponts entraîne la réduction volumique de l'échantillon. L'échantillon devient plus dense mais la porosité diminue. Ceci expliquerait donc l'optimum observé.

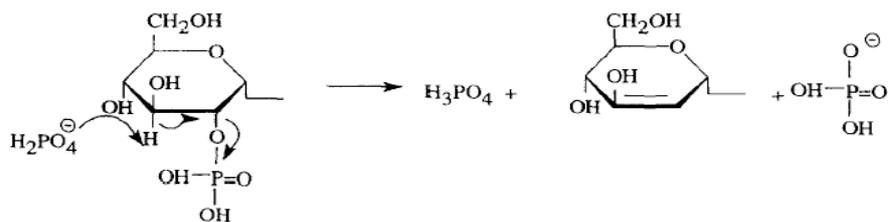
**T < 450°C: Formation of phosphate esters on cellulose side chains and crosslinking**



**Esters can be derivatives of ortho-, pyro- and meta-phosphoric acids:**



**T > 450°C: Elimination of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**



**Fig. 2.17: Mécanisme d'incorporation de l'acide [54]**

Un autre paramètre très important dans l'étude de la fabrication des charbons actifs est le taux d'imprégnation qui désigne le rapport massique entre l'acide et le bois. Plusieurs auteurs ont montré qu'en faisant varier le taux d'imprégnation entre 0 et 150%, il est possible de faire varier le rapport des volumes microporeux et des volumes mésoporeux. Ainsi un taux d'imprégnation inférieur à 1 conduit à des charbons actifs qui possèdent des volumes microporeux importants et de faibles volumes mésoporeux. Par contre un taux d'imprégnation égal ou proche de 150% conduit à des volumes microporeux et de volumes mésoporeux intéressants. Ce taux de 150% est le plus utilisé dans l'industrie. Nous ne présentons pas dans ce travail de résultats concernant l'effet du taux d'imprégnation sur le développement de la porosité.

Malgré ces études majoritairement expérimentales, plusieurs aspects des mécanismes de formation de la porosité des charbons actifs obtenus par activation à l'acide phosphorique restent méconnus.

***Nous pouvons tirer les conclusions suivantes des ces études :***

1. le développement de la porosité dépend de la nature du matériau initial
2. les surfaces spécifiques et les volumes poreux obtenus présentent un maximum dans le domaine de température 350 – 500°C. La présence de cet optimum semble indépendante de la nature du matériau et serait uniquement lié au comportement de l'acide phosphorique en fonction de la température.
3. L'atmosphère sous laquelle la pyrolyse se déroule a une importance sur la porosité développée.

## **2.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différents aspects qui interviennent dans le cadre de cette thèse.

Nous avons d'abord effectué un état de l'art sur les phénomènes de transport et les transferts de chaleur en four tournant. En ce qui concerne le transport de la charge, nous avons pu voir que l'écoulement de la charge dépendait d'une part de la géométrie du four tournant (diamètre, longueur, rugosité interne de la paroi) et des conditions opératoires (vitesse de rota-

tion, inclinaison, degré de chargement, présence de diaphragme ou non, présence de relevés ou non) et d'autre part de la rhéologie du produit qui est essentiellement représentée dans l'angle de repos dynamique. Des corrélations et des équations pour le calcul des paramètres ou des données aussi importantes que le temps de séjour ou la hauteur de chargement ont été présentées. Nous nous appuyerons sur l'utilisation de l'équation de Kramers pour calculer la hauteur de chargement dans le cas du four modélisé. En ce qui concerne les transferts de chaleur, nous avons vu que les trois éléments qui sont la paroi, la charge et le gaz échangent la chaleur par convection, conduction et rayonnement. Des corrélations pour calculer les différents coefficients de transfert de chaleur ainsi que les puissances échangées ont été montrées.

Un état de l'art de l'étude de la pyrolyse de matériaux lignocellulosiques a été ensuite effectué. En s'appuyant sur la pyrolyse de bois de pin, nous avons pu montrer d'un point de vue qualitatif les différentes étapes de la pyrolyse d'une biomasse. Nous avons par la suite montré la classification des différentes approches qui existent pour modéliser la pyrolyse de biomasse. L'approche de modèle semi-global est un compromis entre la simple modélisation à une seule réaction et les méthodes à énergies de réaction distribuées qui nécessitent un détail des produits gazeux issus de la pyrolyse. Nous utiliserons par la suite cette méthode.

Nous avons terminé par un état de l'art de l'étude de la synthèse de charbons actifs par pyrolyse de bois imprégné par l'acide phosphorique. Les influences de divers paramètres comme la température, le taux d'imprégnation, l'atmosphère sous laquelle la pyrolyse se déroulent ont été montrées. En ce qui concerne la température, la présence d'un maximum en température pour la surface spécifique a été observée dans le domaine de température 350-500°C. Ce maximum existe pour tous les précurseurs lignocellulosiques étudiés et semble dépendre uniquement de la présence de l'acide phosphorique. Le taux d'imprégnation semble avoir un effet sur la distribution de la taille des pores obtenue. Des taux d'imprégnation inférieures à 50% semblent mener à des charbons actifs dont la distribution des pores est essentiellement microporeuse. En augmentant davantage le taux d'imprégnation, une présence de plus en plus importante de mésopores est montrée. Un taux d'imprégnation de 150% semble être un bon compromis pour fabriquer des charbons actifs qui présentent une microporosité importante mais aussi une mésoporosité importante. Dans la suite des travaux, nous travaillerons avec du bois de

pin imprégné à 150% aussi bien pour l'étude de la cinétique chimique que pour l'étude du développement de la porosité. L'atmosphère de pyrolyse a un effet sur le rendement de pyrolyse et sur la porosité développée. L'utilisation de l'air mène à des charbons actifs qui ont une porosité mieux développée que dans le cas d'une atmosphère neutre. Les surfaces spécifiques obtenues dans le cas d'un balayage d'air sont plus élevées que dans le cas d'un balayage d'azote. En revanche le rendement en masse est inférieur dans le cas d'un balayage d'air en raison des réactions d'oxydation. L'utilisation de la vapeur d'eau comme atmosphère de pyrolyse mène à des charbons actifs qui présentent le taux d'incorporation d'atomes de phosphore le moins bas. Il reste toujours une proportion d'atomes de phosphore qui restent dans le charbon actif même après lavage à l'eau distillée. Aucune cinétique n'a été proposée dans la littérature pour expliquer le développement de la porosité en fonction de la température et du temps. **Ca sera une des contributions de ce travail.**

# Chapitre 3

## Etude de la cinétique de pyrolyse du bois imprégné par de l'acide phosphorique

Nous avons vu au chapitre précédent, qu'il est nécessaire, dans le modèle de four tournant, de décrire la pyrolyse de bois imprégné par l'acide phosphorique. Dans cette partie, un travail expérimental réalisé en thermogravimétrie (TG) et une modélisation conduisent à l'établissement d'un schéma de pyrolyse du bois imprégné par l'acide phosphorique.

### 3.1 Caractérisation du bois utilisé

Le bois utilisé dans toute cette étude est du pin dont les compositions immédiate et ultime sont montrées dans le tableau 3.1. L'humidité (séchage dans l'air à 105°C), le taux de matières volatiles (pyrolyse en présence d'azote à 900°C) et le taux de cendres (combustion dans l'air à 815°C) ont été déterminés en utilisant respectivement les normes NF-M03-002, NF-M03-003 et NF-M03004. L'analyse ultime a été réalisée en utilisant un analyseur Carlo-Erba NA 2100.

Le pourcentage de carbone fixe et le pourcentage d'oxygène montrés dans le tableau 3.1 ont été calculés par différence. Le bois utilisé se caractérise par une faible teneur en cendres, et contient une quantité de matières volatiles importante.

Analyse immédiate (% sur humide)		Analyse ultime (% sur humide)	
Humidité	7.4	Carbone	46.18
Taux de cendres	0.45	Hydrogène	5.86
Matières volatiles	78.09	Azote	0.44
Carbone fixe	14.06	Oxygène	47.52

**Tab. 3.1:** *Analyse immédiate et Analyse ultime du bois*

Les échantillons de bois de pin sont d'abord broyés à une taille de moins de  $0.5\text{ mm}$  dans un broyeur cryogénique avant de les imprégner par de l'acide phosphorique (pur à 85%). En effet pour pouvoir étudier les cinétiques de pyrolyse, il est important que les phénomènes de transfert de chaleur ne soient pas limitants à l'intérieur des particules qui sont introduites dans la thermobalance. C'est en cela que le broyage fin est nécessaire.

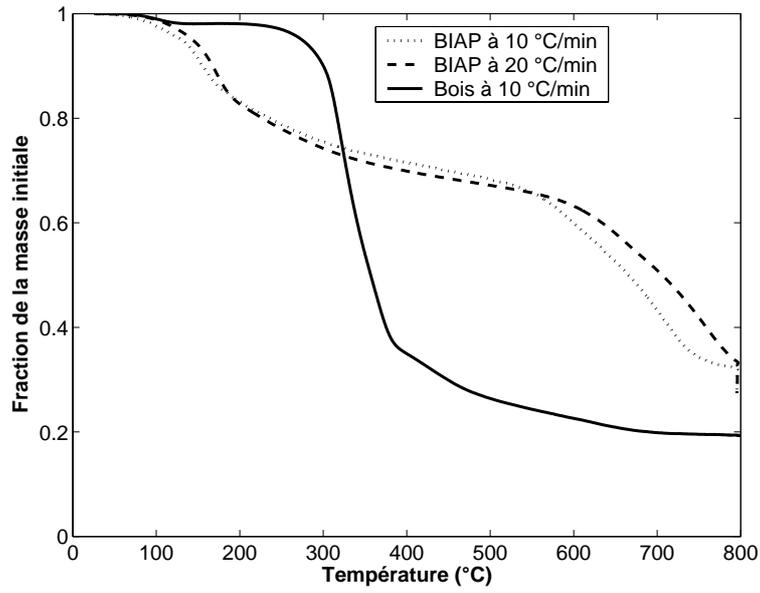
Le taux d'imprégnation qui est égal au rapport de la masse d'acide phosphorique sur la masse de bois est fixé à 150% sur toutes les expériences. Un taux d'imprégnation de 150% a été montré comme étant suffisant.

## 3.2 Expériences en thermogravimétrie

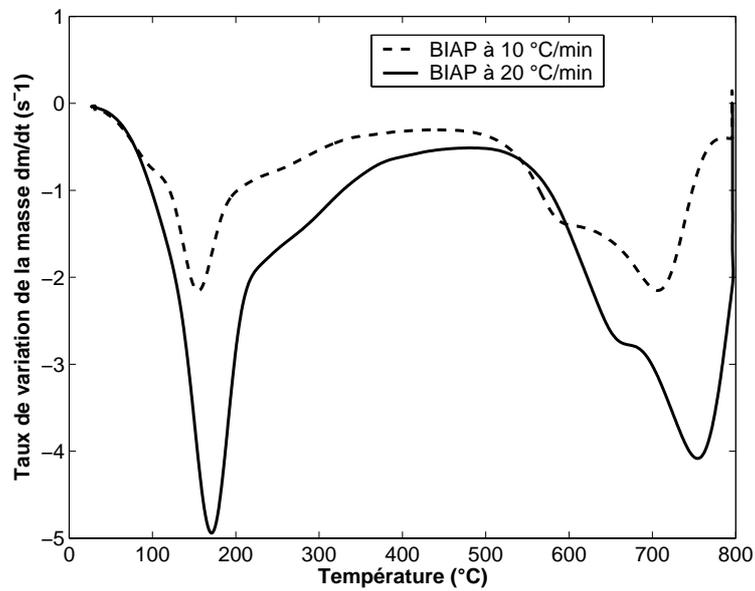
Nous nous proposons d'abord d'étudier d'un point de vue qualitatif les phénomènes qui se déroulent lors de la pyrolyse du bois imprégné par de l'acide phosphorique. Nous nous baserons sur un ensemble d'expériences thermogravimétriques qui seront aussi utilisées plus tard quantitativement pour la détermination d'un schéma réactionnel.

*Nous désignerons par l'abréviation BIAP le bois imprégné par l'acide phosphorique.*

Nous avons réalisé dans un premier temps, deux expériences avec deux vitesses de chauffe différentes de  $\frac{10^\circ\text{C}}{\text{min}}$  et de  $\frac{20^\circ\text{C}}{\text{min}}$ , suivies d'un palier à  $800^\circ\text{C}$ . Les masses des échantillons pour les deux expériences étaient respectivement de 11 mg et 19 mg. L'azote était le gaz de balayage pour les deux expériences. Le débit d'azote était de  $30\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ .



**Fig. 3.1:** Courbes TG pour  $\frac{10\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  et  $\frac{20\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$



**Fig. 3.2:** Courbes DTG pour  $\frac{10\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  et  $\frac{20\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$

Nous avons également effectué une expérience de pyrolyse de bois non imprégné par de l'acide phosphorique à une vitesse de chauffe de  $\frac{10^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , suivi d'un palier à 800°C pour pouvoir comparer avec les courbes de pyrolyse du BIAP.

Sur la figure 3.1, on représente les courbes TG normalisées de la pyrolyse du BIAP aux deux vitesses de chauffes  $\frac{10^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  et  $\frac{20^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , ainsi que la courbe de pyrolyse du bois de pin non imprégné par l'acide phosphorique à la vitesse de  $\frac{10^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ .

Sur la figure 3.2, nous avons tracé les courbes DTG correspondantes aux deux expériences de pyrolyse du BIAP.

Nous remarquons que :

**Les courbes TG du BIAP** présentent des allures très différentes de la courbe TG de la pyrolyse du même bois mais non imprégné par de l'acide phosphorique.

#### **Aux basses températures**

On note sur ces courbes que la pyrolyse du BIAP est entamée à des températures plus basses que celles du bois non imprégné. En effet, en regardant de près les deux courbes de pyrolyse du BIAP, on remarque qu'à 200°C par exemple (qui est une température basse pour une pyrolyse), la fraction de masse par rapport à la masse initiale est de 0.8, c'est-à-dire que le BIAP a perdu environ 20% de sa masse; alors qu'à cette même température, la fraction massique de bois non imprégné est de 0.95 soit une perte de masse de 5%.

#### **Aux températures élevées**

Une autre constatation importante est que la pyrolyse du bois de pin est quasiment finie à une température de 500°C. En effet à cette température, la fraction massique de bois de pin non pyrolysée est de 0.25 soit donc une perte de masse de 75%. La perte de masse totale dans le domaine de température étudié (y compris la palier), est de 82% (la fraction finale sur la courbe est de 0.18). Nous pouvons donc affirmer qu'à une température de 500°C, le bois de pin a quasiment fini de se pyrolyser. Pour cette même température de 500°C, les fractions massiques pour les deux courbes du BIAP sont respectivement de 0.68 et de 0.67. Ce qui fait donc des pertes de masses respectives de 32% et de 33%.

Les deux courbes DTG du BIAP présentent quatre pics de perte de masse dont deux sont prédominants. Le premier pic prédominant se trouve entre 150°C et 200°C pour les deux

expériences. Le deuxième pic prédominant se trouve à une température comprise entre 700°C et 750°C pour les deux expériences.

Toutefois il est difficile d'établir clairement les limites entre les différents phénomènes physiques comme le séchage et la pyrolyse par exemple. Une méthode utile pour mieux appréhender le problème est alors d'inclure des paliers isothermes dans les expériences ATG. Ceci permet notamment de révéler l'existence de pics cachés et donc de mieux décrire qualitativement la pyrolyse.

Nous avons donc réalisé un essai avec comme protocole :

- chauffe à 150°C à une vitesse de chauffe de  $10 \frac{^{\circ}C}{min}$
- palier à 150°C pendant une heure
- montée à 300°C à une vitesse de chauffe de  $10 \frac{^{\circ}C}{min}$
- palier à 300°C
- chauffe à 800°C à une vitesse de chauffe de  $10 \frac{^{\circ}C}{min}$

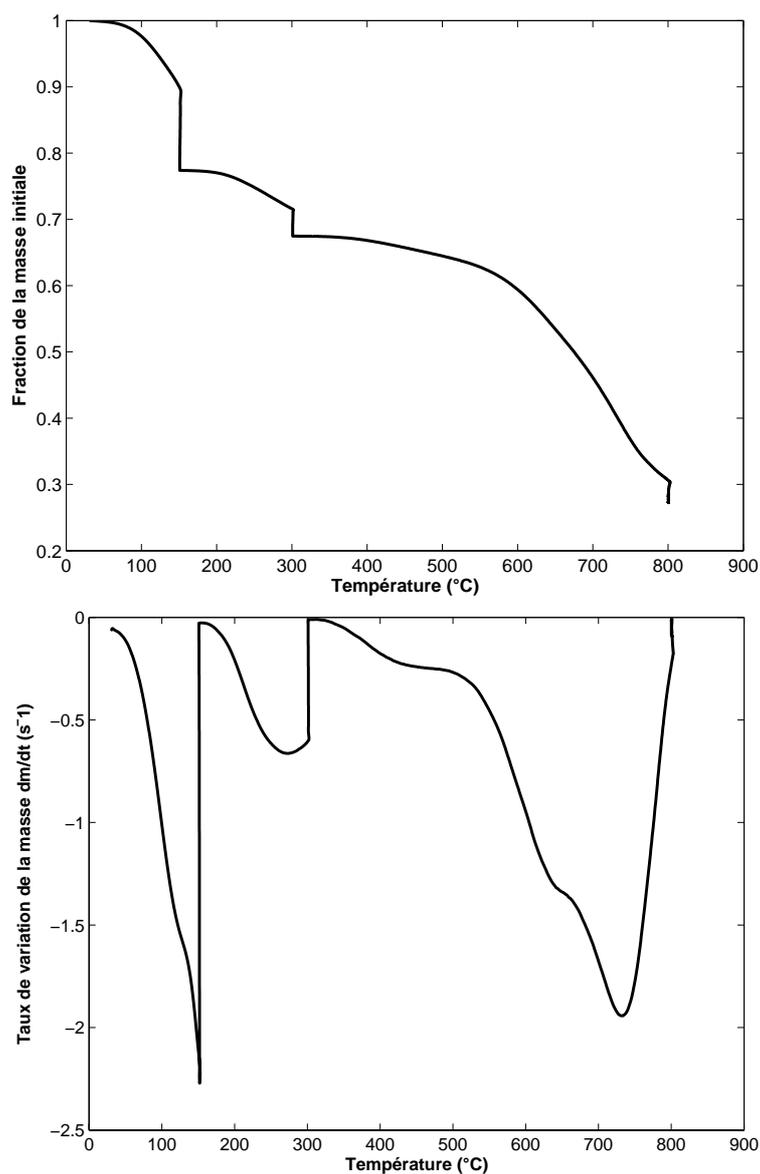
Les résultats sont représentés sur la figure 3.3. Nous notons sur cette courbe que la fraction massique est de 0.78 à l'issue du palier isotherme à 150°C. La perte de masse à l'issue de ce palier à 150°C est donc de 22%. Ceci peut être attribué au séchage de l'échantillon mais aussi au dégagement de gaz légers. La quantité initiale d'eau présente dans l'échantillon (eau d'humidité et eau en provenance de la solution d'acide phosphorique) est égale à environ à 11 % de la masse totale initiale. Le calcul de la contenance en eau de l'échantillon est montré dans le tableau 3.2.

Elément	Masse
Bois	$m_{Bois}$
Eau d'humidité	$0.074 \times m_{Bois}$ (d'après l'analyse immédiate)
Eau de dilution de l'acide phosphorique	$0.15 \times 1.5 \times m_{Bois}$
Eau totale	$0.074 \times m_{Bois} + 0.15 \times 1.5 \times m_{Bois} = 0.2990 \times m_{Bois}$
Masse totale échantillon	$m_{Bois} + 0.15 \times 1.5 \times m_{Bois} + 1.5 \times m_{Bois} = 2.7250 \times m_{Bois}$

**Tab. 3.2:** Calcul de la contenance eu eau de l'échantillon

D'après le tableau 3.2, la masse d'eau totale initialement contenue dans l'échantillon est de  $0.2990 \times m_{Bois}$  tandis que la masse totale de l'échantillon est de  $2.7250 \times m_{Bois}$  soit donc une pourcentage d'eau initiale d'environ 11 %.

Donc a fortiori les 22 % de perte de masse à l'issue de l'inclusion d'un palier à 150 °C ne sont pas uniquement dus au séchage de l'échantillon. Ceci confirme donc les résultats des études qui montraient que l'acide phosphorique a pour effet de baisser la température de début de pyrolyse [54]. On en conclut que les phénomènes de séchage et de pyrolyse se chevauchent.



**Fig. 3.3:** *Inclusions de paliers isothermes à 150°C et 300°C*

L'isotherme à 300°C (Fig 3.3) permet de révéler l'existence d'un pic qui n'apparaissait pas sur les figures. Ce pic est probablement lié à la pyrolyse du bois. A l'issue de cette étape la fraction massique perdue est de 32%.

Au delà de la température de 500°C la perte de masse est probablement due uniquement à la décomposition de l'acide phosphorique. En effet, dans le cas de la pyrolyse du bois sans imprégnation, la pyrolyse est quasiment finie à une température de 500°C donc on peut penser que la perte de masse au delà de 500°C est essentiellement due à la pyrolyse de l'acide phosphorique ou des composés dérivés de l'acide phosphorique dans le cas du BIAP.

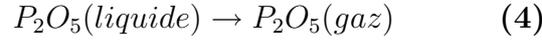
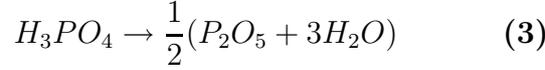
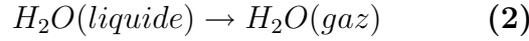
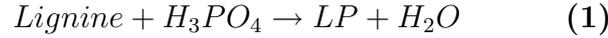
Une fois la description qualitative de la pyrolyse du BIAP faite, nous cherchons à modéliser la pyrolyse. Ce qui est une étape déterminante si on se rappelle l'objectif final de ce travail. La confrontation entre la masse calculée par un modèle proposé et la masse expérimentale permettra de juger de la pertinence de ce modèle.

## **3.3 Modélisation de la pyrolyse du BIAP**

### **3.3.1 Choix d'un schéma réactionnel**

La pyrolyse de bois imprégné par de l'acide phosphorique est donc très différente de la pyrolyse de bois non imprégné d'après cette étude qualitative. Montané et al ont montré qu'il n'est pas possible de modéliser par une seule réaction les phénomènes observés [58]. Ces auteurs ont étudié la pyrolyse de lignine imprégnée par de l'acide phosphorique. Ils ont proposé de modéliser la pyrolyse de lignine imprégnée par de l'acide phosphorique par un schéma à six réactions. Nous avons adapté ce schéma à la pyrolyse de bois imprégné par de l'acide phosphorique. En effet le bois est un matériau lignocellulosique et donc à priori une adaptation pourrait être faisable.

Le schéma formulé par les auteurs est le suivant :



**La première réaction** du schéma proposé par les auteurs est une réaction entre la lignine et l'acide phosphorique. Cette première réaction est supposée se dérouler à température ambiante et se terminer au bout d'une heure d'après les auteurs. C'est une réaction qui explique la réaction entre lignine et acide phosphorique par la déshydratation du bois et la liaison entre une fraction de l'acide phosphorique et le bois. Un complexe phosphaté est alors formé par la lignine et une fraction de l'acide phosphorique.

**La deuxième réaction** explique l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon. Cette eau provient d'après les auteurs, d'une part de l'humidité contenue dans le bois, et d'autre part de l'eau de dilution de l'acide phosphorique ainsi que de l'eau provenant de la réaction (1).

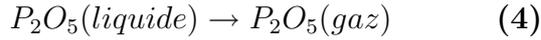
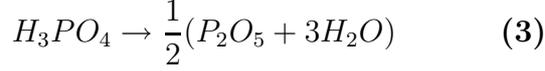
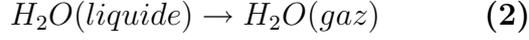
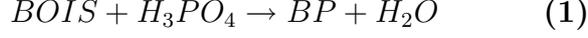
**La troisième réaction** explique la transformation de l'excès d'acide phosphorique en anhydride phosphorique à travers la perte d'une molécule d'eau. Cette réaction de conversion est une simplification puisqu'en réalité l'acide phosphorique se décompose d'abord en acide pyrophosphorique ( $H_4P_2O_7$ ) et en acides polyphosphoriques ( $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ) pour donner enfin du  $P_2O_5$  [57].

**La quatrième réaction** explique l'évaporation de l'anhydride phosphorique.

**La cinquième réaction** explique la pyrolyse du complexe phosphaté LP (lignine +acide phosphorique) à travers la formation d'un résidu carboné (Char) et la formation de volatiles.

**La sixième réaction** postule que le char formé dans la réaction précédente dégage des gaz légers. C'est une réaction que nous n'avons pas l'habitude de rencontrer dans les modèles de pyrolyse de biomasse.

Ce schéma adapté pour la pyrolyse de bois imprégné par de l'acide phosphorique est le suivant :



Les six réactions qui constituent ce schéma seront toutes décrites par des lois de type Arrhenius. La description du séchage par une Arrhenius n'est pas l'approche la plus physique mais c'est une approche très pratique [59].

En considérant que l'échantillon mis dans la thermobalance est homogène, on peut développer le bilan de matière pour chaque pseudo-espèce du schéma.

$$\frac{dy_{H_2O}}{dt} = -k_2 \times y_{H_2O} + k_3 \frac{3}{2} \times \frac{M_{H_2O}}{M_{H_3PO_4}} \times y_{H_3PO_4} \quad (3.1)$$

$$\frac{dy_{H_3PO_4}}{dt} = -k_3 \times y_{H_3PO_4} \quad (3.2)$$

$$\frac{dy_{P_2O_5}}{dt} = -k_4 \times y_{P_2O_5} + \frac{1}{2} \times k_3 \times \frac{M_{P_2O_5}}{M_{H_3PO_4}} \times y_{H_3PO_4} \quad (3.3)$$

$$\frac{dy_{BP}}{dt} = -k_5 \times y_{BP} \quad (3.4)$$

$$\frac{dy_{CHAR}}{dt} = \beta_1 \times k_5 \times y_{WP} - k_6 \times y_{CHAR} \quad (3.5)$$

avec

$$\beta_1 = \alpha \frac{M_{Char}}{M_{BP}}$$

Où  $y_i$  est la masse normalisée de l'espèce chimique d'indice  $i$  et  $M_i$  sa masse molaire.  $M_{H_2O}$ ,  $M_{H_3PO_4}$  et  $M_{P_2O_5}$  sont respectivement les masses molaires de l'eau, de l'acide phosphorique et de l'anhydride phosphorique et sont respectivement égales à  $18 \frac{g}{mol}$ ,  $98 \frac{g}{mol}$  et  $141.95 \frac{g}{mol}$ .

Pour intégrer ce système différentiel, il faudrait connaître les fractions massiques initiales. Ces fractions massiques initiales de l'échantillon sont calculées à partir de la masse initiale de bois sec, de la teneur en humidité de l'échantillon, de la contenance en eau de l'acide phosphorique et de la masse de ce dernier.

Nous faisons l'hypothèse que quand on imprègne du bois par de l'acide phosphorique, une fraction  $\beta_2$  de ce dernier se lie avec le bois, pour former un complexe phosphaté. La fraction restante  $1 - \beta_2$  constitue un excès d'acide phosphorique. La fraction  $\beta_2$  est un paramètre inconnu qu'il faudra identifier par les calculs. Le paramètre  $\beta_2$  apparaît dans le tableau 3.3

La masse initiale de bois phosphaté BP se calcule donc en faisant la somme de la masse de bois sec et de la masse d'acide liée avec le bois. La masse d'eau initialement contenue dans l'échantillon, a été calculée dans le tableau 3.2.

Le calcul des masses initiales des différentes espèces est donné dans le tableau 3.3. On rappelle que  $m_{Bois}$  désigne la masse de bois. On calcule les masses initiales de toutes les espèces à partir de  $m_{Bois}$ .

Espèces	masse
Eau totale	$0.2990 \times m_{Bois}$ (voir Tab : 3.2)
Bois phosphaté BP	$m_{Bois} - 0.074 \times m_{Bois} + 1.5 \times \beta_2 \times m_{Bois}$
Acide phosphorique en excès	$(1 - \beta_2) \times 1.5 \times m_{Bois}$
Masse totale échantillon	$2.7250 \times m_{Bois}$ (voir Tab : 3.2)

**Tab. 3.3:** Calcul des masses initiales de l'échantillon

### 3.3.2 Procédure d'identification paramétrique

Nous cherchons donc à identifier 12 paramètres inconnus dont 10 paramètres d'Arrhenius (cinq facteurs pré-exponentiels  $A_i$  et cinq énergies d'activation  $E_i$ ) et deux paramètres  $\beta_1$  et  $\beta_2$  qui sont des coefficients stœchiométriques massiques. La procédure utilisée est de minimiser l'écart quadratique entre la masse calculée par le modèle défini ci-dessus et la masse expérimentale. La recherche des paramètres se fait simultanément sur deux expériences réalisées aux vitesses de chauffes de  $10 \frac{^{\circ}C}{min}$  et  $20 \frac{^{\circ}C}{min}$ .

La fonction objectif à minimiser est définie comme suit :

$$F.O = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (y_{ij}^{cal} - y_{ij}^{exp})^2 \quad (3.6)$$

avec p le nombre d'expériences (p=2) et n le nombre de points retenus dans le calcul (n=88). Une procédure de minimisation de problèmes non-linéaires de moindres carrés implémentée dans le logiciel commercial Easy-Fit [60] a été utilisée pour minimiser la fonction objectif.

Les valeurs optimales identifiées sont regroupées dans le tableau 3.4.

Reaction	$A_0(s^{-1})$	$E_i(\frac{kJ}{mol})$	$\beta_1$	$\beta_2$	$F.O$
(2)	$236 \times 10^{-1}$	30.8	0.65	0.23	$1.389 \times 10^{-2}$
(3)	$614 \times 10^{-1}$	75.5			
(4)	$6673 \times 10^{-1}$	102.5			
(5)	$553 \times 10^{-2}$	32.8			
(6)	$824 \times 10^{-3}$	61.5			

Tab. 3.4: Paramètres optimaux

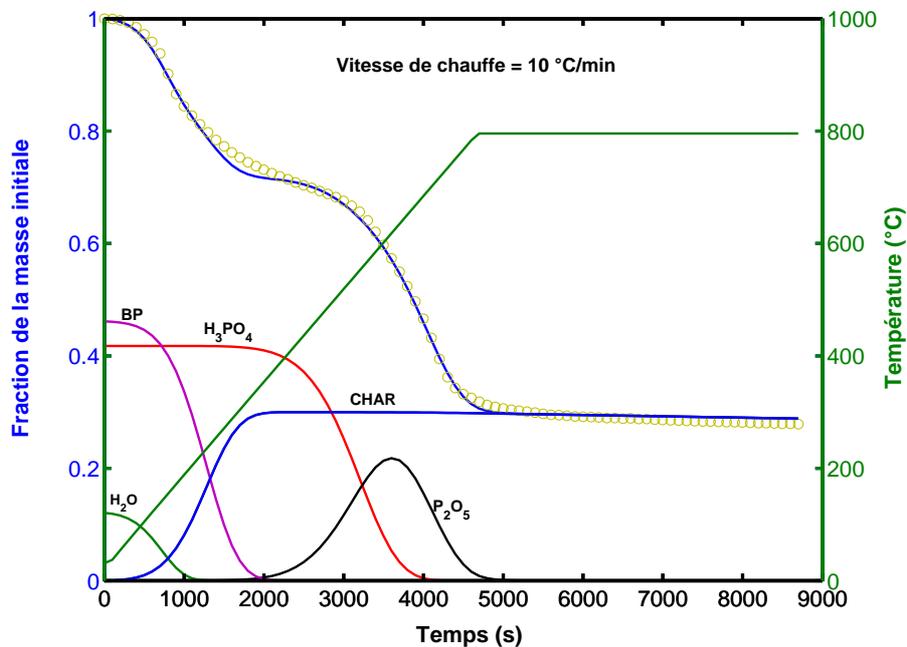
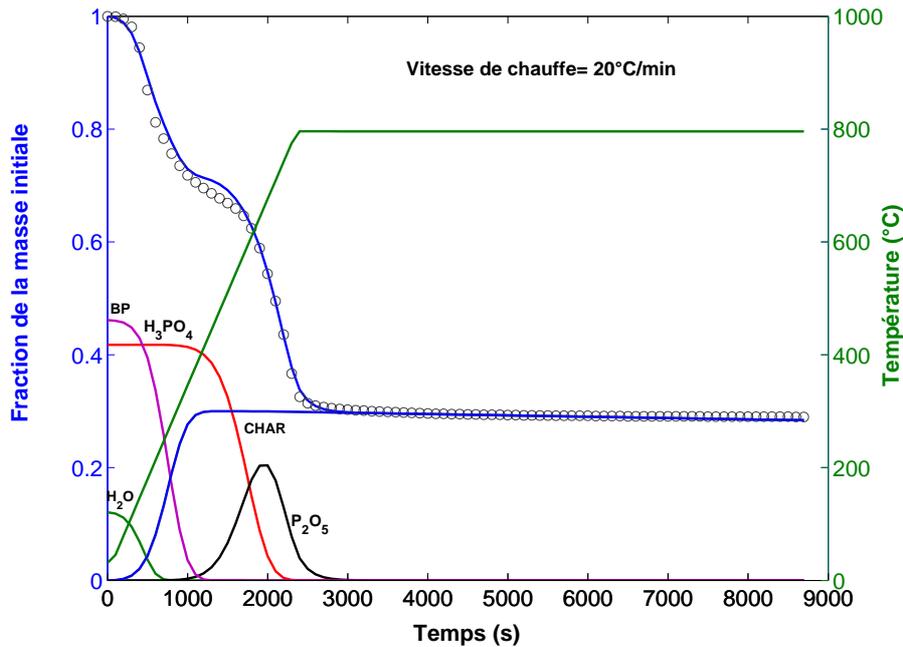


Fig. 3.4: Comparaison entre calcul et expérience pour une vitesse de chauffe de  $10 \frac{^{\circ}C}{min}$



**Fig. 3.5:** Comparaison entre calcul et expérience pour une vitesse de chauffe de  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$

Les figures 3.4 et 3.5 représentent les comparaisons entre les évolutions de la masse totale expérimentale et de la masse totale calculée par le modèle, respectivement pour une vitesse de chauffe de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  et une vitesse de chauffe de  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ . Sont aussi représentées, les masses calculées par le modèle pour chaque composé.

Nous remarquons que le modèle utilisé reproduit bien les évolutions des courbes thermogravimétriques : il est donc utilisable pour décrire la cinétique chimique dans le four tournant.

L'énergie d'activation déterminée pour la réaction qui transforme le complexe bois phosphaté en char et en volatiles est de  $32.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Les valeurs trouvées dans la littérature se situent entre  $56 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  et  $173 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique [42]. La valeur basse de  $32.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  est concordante avec le dégagement des gaz légers à de basses températures comme  $100^{\circ}\text{C}$  observés par Jagtoyen et Derbyshire [54]. En effet une énergie d'activation de faible valeur signifie que la réaction est accessible aux basses températures. A l'inverse quand l'énergie d'activation est élevée, c'est que la réaction se déroule à des températures relativement élevées. L'énergie d'activation déterminée pour la réaction de séchage est de  $30.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . C'est une valeur proche des valeurs de  $26 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  ou  $24 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  rapportées dans la littérature [58, 59].

Le modèle nous permet aussi de simuler, l'évolution des fractions massiques des différentes pseudo-espèces qui interviennent dans le schéma cinétique. Sur la figure 3.4, on peut constater qu'au sens du modèle, le séchage est fini à une température de 230°C. La pyrolyse du complexe BP se termine vers 400°C. La pyrolyse de l'acide phosphorique commence à 300°C et continue jusqu'à des températures élevées comme 700°C. L'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  commence à se former à 300°C et atteint un maximum de production à la température de 610°C pour la vitesse de chauffe de  $10 \frac{^\circ C}{min}$  et à 650°C pour la vitesse de  $20 \frac{^\circ C}{min}$ . Il semble d'après les deux figures 3.4 et 3.5 que la fin de la réaction qui transforme le complexe phosphaté BP coïncide avec le début de la réaction qui transforme l'acide phosphorique. Ces deux réactions sont peut-être couplées davantage et il serait intéressant de réaliser plus d'expériences pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Il est important de souligner que dans un contexte de procédé industriel, la récupération de l'acide par lessivage du char obtenu est économiquement essentielle [61]. Il faudrait donc éviter autant que possible l'occurrence de la réaction d'évaporation de l'anhydride phosphorique qui le transformerait en volatiles et donc serait irrécupérable par lessivage.

*Nous pouvons dès lors avancer que pour optimiser un procédé de production de charbon actif par activation à l'acide phosphorique, il faudrait éviter de dépasser une température de 650°C. En four tournant cela veut dire que la charge ne devra pas atteindre une température de 650°C.*

## 3.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit aussi bien d'un point de vue qualitatif, que quantitatif, la pyrolyse de bois de pin imprégné par de l'acide phosphorique.

D'un point qualitatif, nous avons noté que la présence de l'acide phosphorique change complètement la forme de la courbe de pyrolyse du BIAP par rapport à celle du bois seul. En effet, alors qu'à une température de 500°C, la pyrolyse de bois seul est quasiment terminée, la courbe de pyrolyse du BIAP montre une seconde perte de masse prononcée au delà de 500°C. D'autre part, nous avons vu que le BIAP se pyrolyse à des températures aussi basses que

150°C (température basse pour une pyrolyse de biomasse) alors que le bois seul ne se pyrolyse qu'aux environs de 200°C. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle de catalyseur de pyrolyse que joue l'acide phosphorique. Ce qui confirme les travaux de la littérature qui montraient que le bois de chêne imprégné par de l'acide phosphorique présentait un dégagement gazeux à une température aussi basse que 100°C.

D'un point de vue quantitatif, nous avons adapté au cas du bois, un schéma cinétique initialement développé pour la pyrolyse de lignine kraft imprégnée par de l'acide phosphorique. Ce schéma appliqué au cas du bois consiste en cinq réactions du premier ordre. Dix paramètres cinétiques (facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation) et deux constantes stœchiométriques associés à ce schéma ont été ensuite identifiés par la méthode des moindres carrés entre deux courbes expérimentales obtenues pour deux vitesses de chauffe et les courbes calculées par le modèle.

Ce modèle nous a permis également de simuler l'évolution au cours du temps des masses de chaque composé retenu par le schéma réactionnel. Un résultat très important que nous avons pu voir, est de ne pas chauffer la charge solide à plus de 650°C, au risque que l'anhydride phosphorique s'évapore et ne soit donc plus récupérable.

Les cinétiques déterminées seront intégrées au modèle global de four tournant qui sera élaboré au chapitre 5 de ce manuscrit.

Les résultats de ce chapitre (ainsi que d'une partie des résultats du chapitre 4) ont fait l'objet d'une publication acceptée dans JAAP (Journal of Analytical and Applied Pyrolysis) qui va paraître en 2007.

# Chapitre 4

## Etude du développement de la porosité des charbons actifs

Dans ce chapitre, nous étudierons le développement de la porosité des charbons actifs préparés par pyrolyse de BIAP (bois imprégné par l'acide phosphorique). Cette étude se compose d'une partie expérimentale et d'une partie modélisation.

Nous allons dans un premier temps présenter l'aspect expérimental de ce travail. Nous présenterons le dispositif expérimental utilisé qui est un réacteur à lit traversé. Le protocole expérimental utilisé pour fabriquer les charbons actifs sera ensuite présenté.

Dans un second temps, nous mettrons au point un modèle de cinétique de développement de la surface spécifique. Nous nous limitons dans le cadre de ce travail à la prédiction de la surface spécifique mais on aurait pu s'intéresser aussi à une autre grandeur d'intérêt comme le volume microporeux ou le volume mésoporeux. Nous avons choisi la surface spécifique parce que c'est l'un des critères les plus importants pour caractériser un charbon actif ou éventuellement comparer un charbon actif par rapport à un autre.

Ce modèle sera in fine intégré dans le modèle global de four tournant.

## 4.1 Description du réacteur à lit traversé

La figure 4.1 représente le réacteur à lit traversé utilisé et la figure 4.2, une photo de ce réacteur. Il s'agit d'un four cylindrique vertical constitué d'une partie chauffante électrique, et de deux tubes concentriques (tube intérieur et un tube extérieur). L'échantillon de bois imprégné par l'acide phosphorique est placé sur un fritté de quartz qui se trouve dans le tube intérieur. L'azote est utilisé comme gaz de balayage. Il circule dans l'espace annulaire entre les deux tubes, où il est préchauffé à la température du four, puis traverse l'échantillon et le fritté. Un débitmètre à flotteur permet d'ajuster le débit d'azote qui entre dans le four. Un thermocouple de type K (incertitude de mesure de  $0.5^{\circ}\text{C}$ ) est placé à 0.5 cm sous le fritté pour mesurer la température des gaz de pyrolyse qui sortent de l'échantillon. La température est contrôlée à l'aide d'un régulateur.

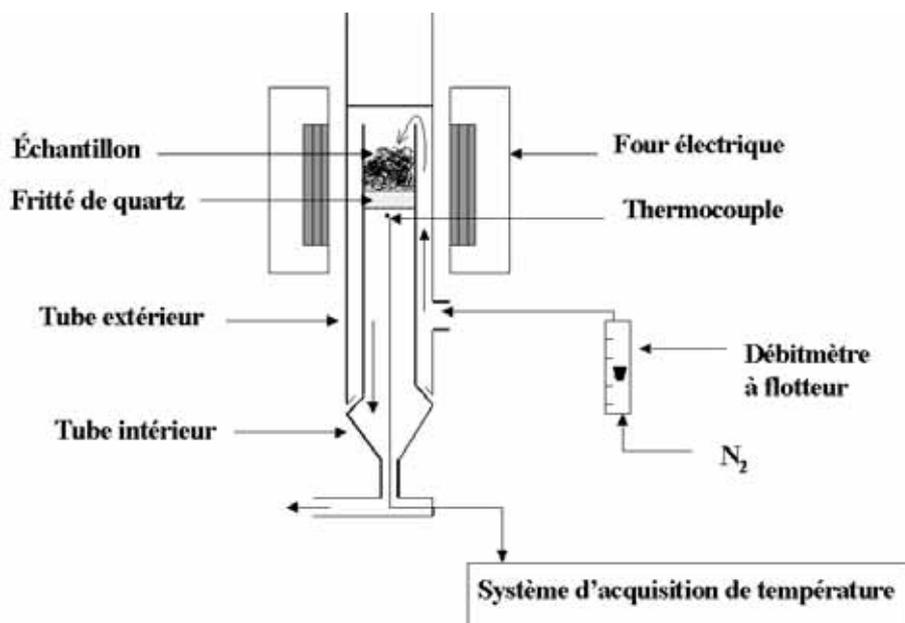
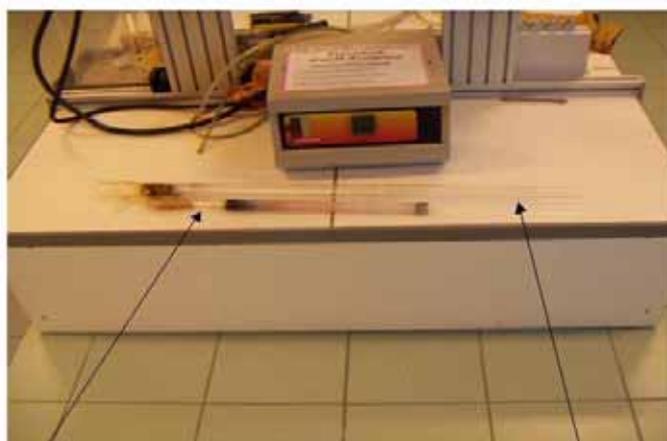


Fig. 4.1: Réacteur à lit traversé

**Four**



**Régulateur**



**Tube intérieur**

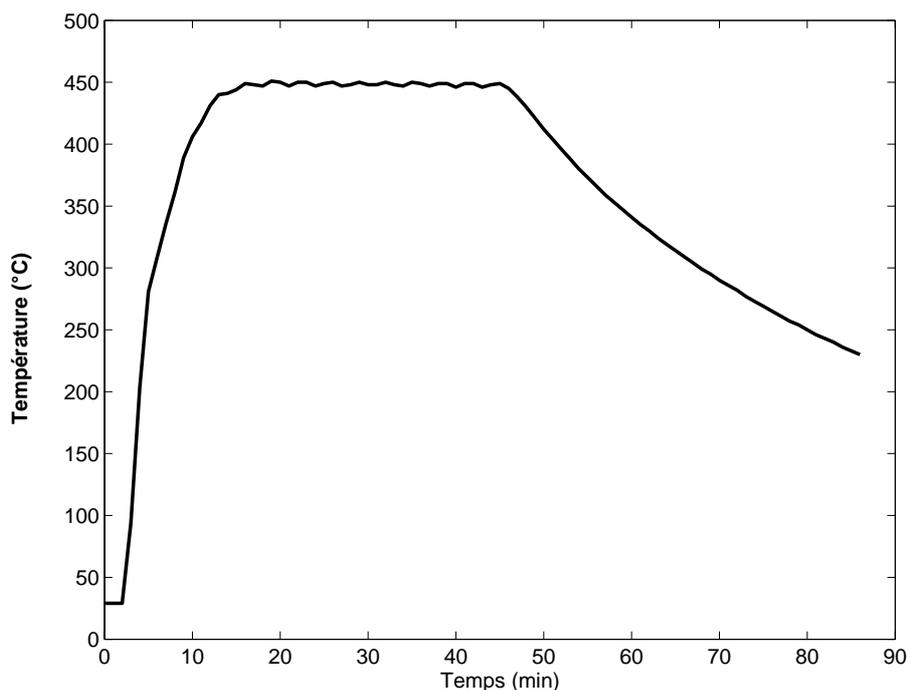
**Tube extérieur**

**Fig. 4.2:** *Photo du réacteur à lit traversé*

## 4.2 Protocole expérimental

Le bois utilisé dans cette partie est du bois de pin imprégné avec de l'acide phosphorique (pur à 85 %) à un taux d'imprégnation de 150%. C'est le même bois de pin utilisé pour les expériences thermogravimétriques.

Pour chaque essai, 4g de bois sont mis sur le fritté de quartz. Le four est d'abord chauffé à la température désirée avec le tube extérieur en place, puis le tube intérieur qui contient l'échantillon est introduit. La vanne d'azote est ouverte auparavant pour évacuer l'air qui se trouve dans le système. Le débit d'azote est de  $150 \frac{l}{h}$  dans les conditions normales de température et de pression pour tous les essais. Après un régime transitoire de 10 à 15 minutes suivant les expériences, la température de l'échantillon atteint une valeur stable égale à la température de consigne du réacteur. La figure 4.3 montre le profil de température enregistré pendant la durée d'une expérience à 450°C.



**Fig. 4.3:** Montée en température pour l'expérience à 450°C

Après le temps de séjour désiré, on retire les tubes intérieur et extérieur (encore chauds) ensemble du four en prenant soin d'éviter que de l'air (qui pourrait oxyder l'échantillon) ne s'infilte entre ces deux tubes, et on laisse l'ensemble se refroidir à température ambiante. Les



**Fig. 4.4:** *Photographie du bois avant imprégnation*



**Fig. 4.5:** *Photographie du bois après imprégnation*



**Fig. 4.6:** *Photographie du bois imprégné après pyrolyse*

échantillons ainsi préparés sont constitués d'un résidu solide carboné mélangé avec de l'acide phosphorique. Les figures 4.4, 4.5 et 4.6 montrent trois photos qui sont respectivement : celle du bois avant imprégnation par l'acide phosphorique, celle du bois après imprégnation et enfin une photo du bois imprégné après pyrolyse.

Pour obtenir des charbons actifs, ces échantillons sont lavés pendant 3 jours dans un Soxhlet, afin d'en extraire l'acide phosphorique. Le soxhlet est un dispositif d'extraction de l'acide phosphorique contenu dans le résidu de BIAP pyrolysé, à l'aide d'un solvant, qui est de l'eau distillée dans notre cas. Les charbons actifs ainsi obtenus, sont séchés dans une étuve pendant 24 heures.

La porosité des charbons actifs séchés, est ensuite caractérisée par une méthode d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide. L'annexe D présente la méthode utilisée pour mesurer la porosité des charbons actifs obtenus.

Un appareil Micromeritics ASAP 2010 a été utilisé pour établir les isothermes d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide à 77 K. Les surfaces spécifiques des charbons actifs ont été calculées à l'aide de l'équation BET (voir Annexe D).

Nous allons présenter les résultats de porosité et de surface spécifiques en faisant varier la température et le temps.

### **4.3 Développement de la porosité**

Le tableau 4.1 donne la liste des expériences réalisées en fonction du temps et de la température.

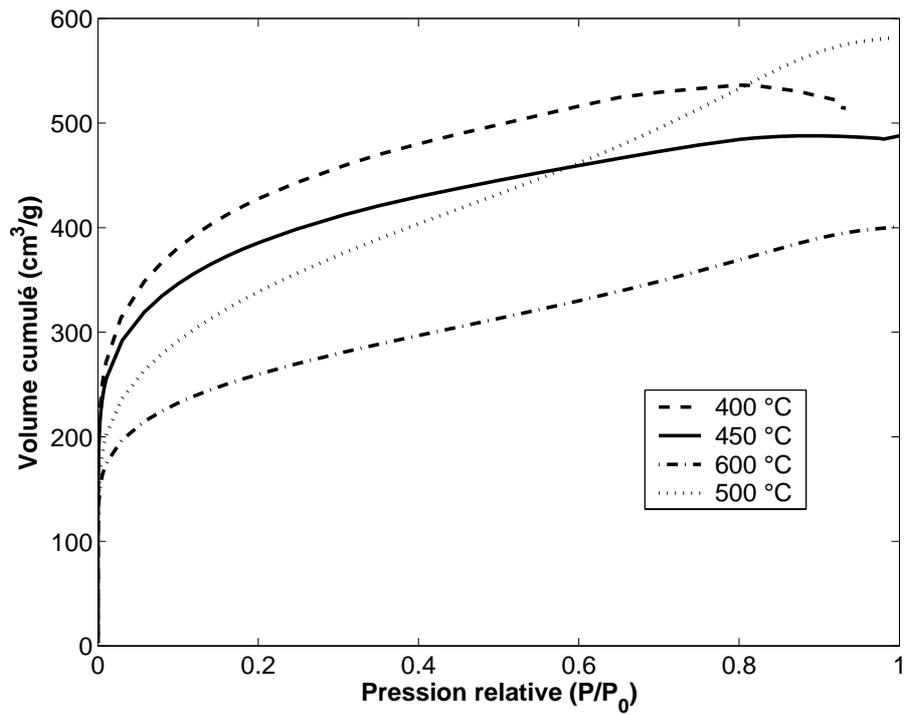
Temps (min)	Températures				
	(°C)				
	250	400	450	500	600
20 min			⊕		
30 min	⊕		⊕		⊕
60 min	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
90 min	⊕		⊕		⊕
120 min	⊕		⊕		⊕
180 min			⊕		
240 min			⊕		

**Tab. 4.1:** Ensemble des expériences réalisées

### 4.3.1 Influence de la température

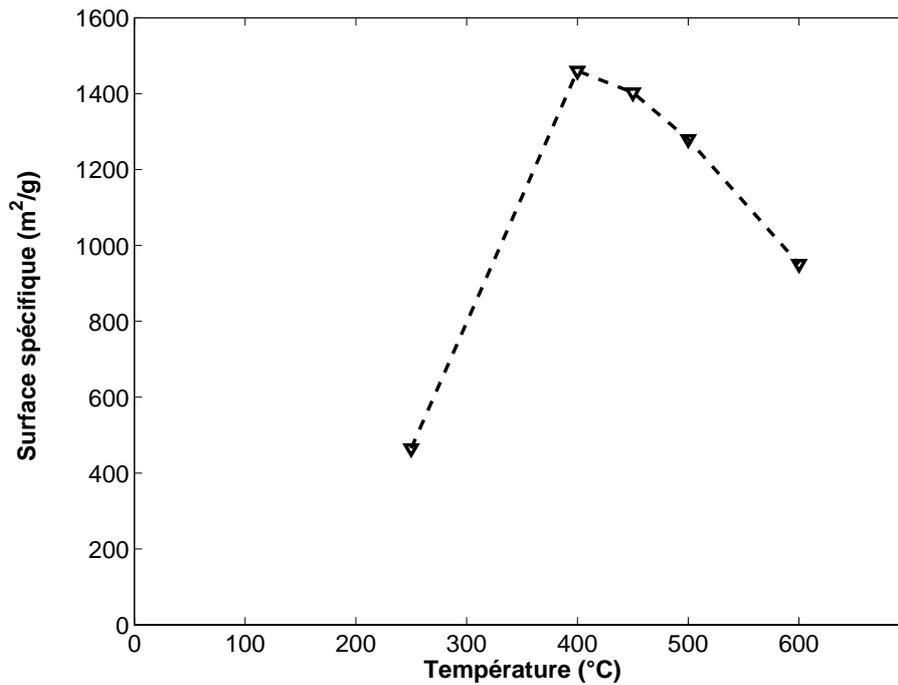
La figure 4.7 représente les isothermes d'adsorption d'azote liquide à  $-176^{\circ}\text{C}$  pour des charbons actifs obtenus pour les températures de  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$  pour une durée d'une heure de pyrolyse.

La figure 4.8 représente l'évolution de la surface spécifique développée en fonction de la température de l'échantillon après une durée de pyrolyse d'une heure. Nous remarquons que les surfaces spécifiques développées peuvent être considérables. Le charbon préparé dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'acide phosphorique ne possède pas des surfaces spécifiques aussi élevées. A la température de  $400^{\circ}\text{C}$ , en l'absence d'acide phosphorique, le charbon ne possède qu'une surface de  $180 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  [57]. Un autre résultat d'importance mis en évidence sur la figure 4.8 est l'existence d'un optimum en température : la température de  $400^{\circ}\text{C}$  permet d'atteindre un maximum de surface spécifique (pour une durée de pyrolyse d'une heure). Ceci confirme donc les résultats que l'on a pu voir au chapitre 2. En effet, nous avons vu l'existence d'une température optimale (en terme de surface spécifique maximale) se situant dans la plage  $350^{\circ}\text{C}$ - $500^{\circ}\text{C}$  lors de la synthèse de charbon actif à partir de matériaux lignocellulosiques par imprégnation à l'acide phosphorique (et cela quelque soit le matériau lignocellulosique). Il a



**Fig. 4.7:** Isothermes d'adsorption des charbons actifs synthétisés à différentes températures de pyrolyse

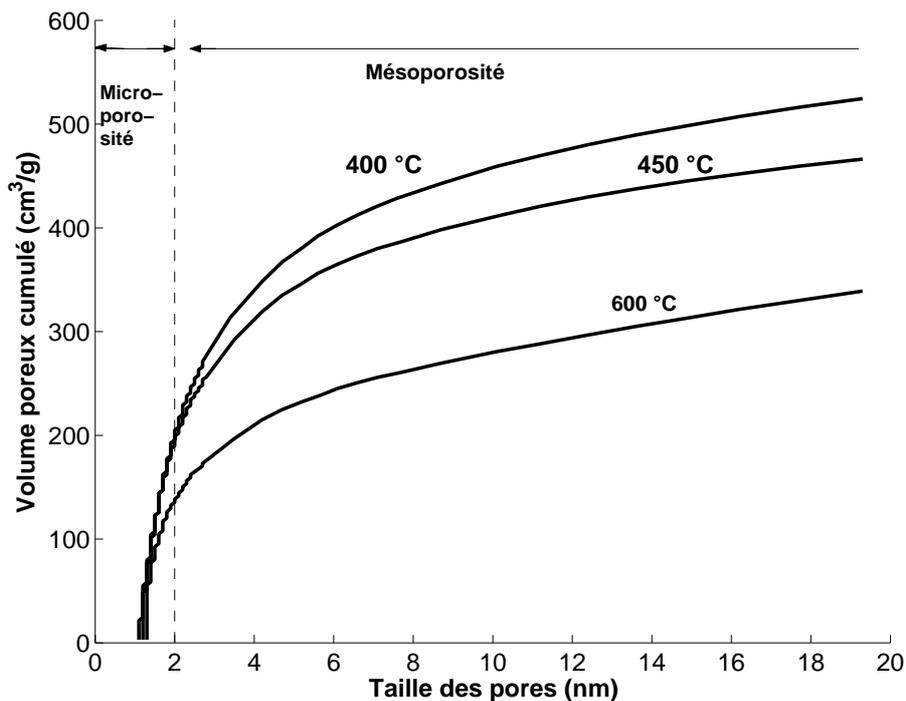
été montré par ailleurs dans ce même chapitre 2 que cet optimum en température était lié aux mécanismes d'action de l'acide phosphorique en fonction de la température de pyrolyse.



**Fig. 4.8:** *Evolution de la surface spécifique en fonction de la température*

Outre la surface spécifique, la distribution de la taille des pores est une caractéristique importante des charbons actifs.

La figure 4.9 illustre l'évolution du volume cumulé en fonction de la taille des pores pour des charbons actifs obtenus à différentes températures de pyrolyse. Les charbons actifs développent donc, en plus de la microporosité, une mésoporosité tout à fait intéressante. L'intérêt de la mésoporosité est de rendre facilement accessibles les micropores [57].



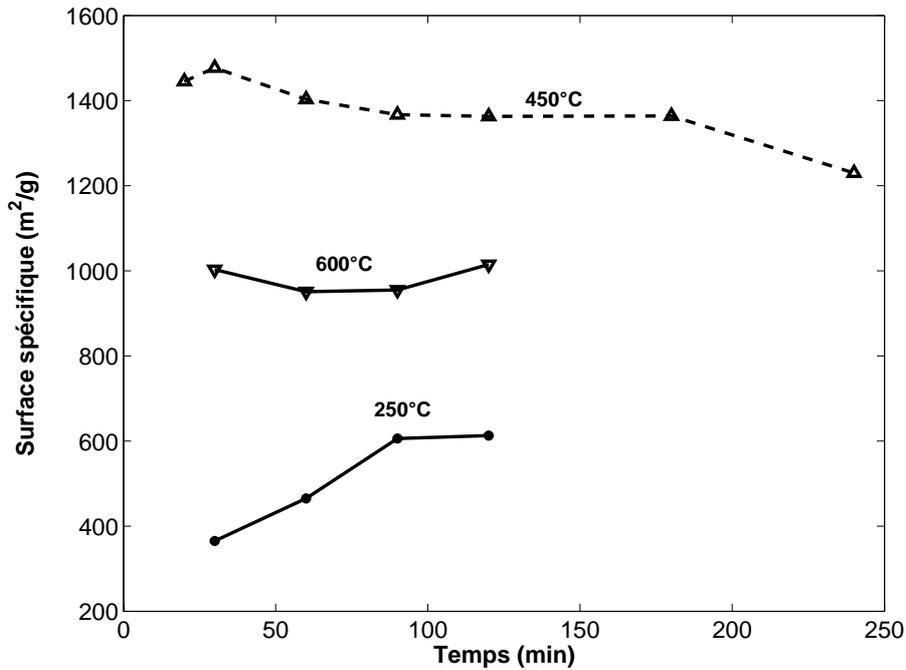
**Fig. 4.9:** *Volume cumulé par unité de masse en fonction de la taille des pores*

### 4.3.2 Influence du temps

Un autre paramètre d'importance est la durée de pyrolyse. En effet quelque soit la technologie utilisée (four tournant, lit fixe ...), une charge de bois imprégné sera soumise à une histoire thermique, c'est à dire à un profil de température pendant une durée donnée.

Il est important de noter que dans la littérature, le paramètre temps n'a pas été beaucoup étudié et qu'à ce jour, aucune cinétique de développement de la surface spécifique n'a été proposée (en ce qui concerne la fabrication des charbons actifs par activation chimique). Ceci a motivé le travail suivant.

Nous avons mené une campagne expérimentale pour étudier l'influence de la durée de pyrolyse sur le développement de la surface spécifique. Trois températures ont été considérées : 250°C, 450°C et 600°C. Pour chacune de ces trois températures, des charbons actifs ont été synthétisés pour différentes durées. Nous présentons dans le graphique 4.10, l'évolution de la surface spécifique des charbons actifs en fonction du temps, et ce, pour chacune des trois températures considérées.



**Fig. 4.10:** Evolution de la surface spécifique en fonction du temps

Une première constatation est que quelque soit le temps, la température de 450°C permet de développer des surfaces spécifiques plus élevées que les deux autres températures.

Pour la température de 450°C, les surfaces spécifiques les plus élevées sont atteintes aux temps courts. En effet, pour une durée de 30 minutes, la surface spécifique atteint son maximum pour cette température. La durée de 30 minutes est courte par rapport à une durée de 240 minutes, qui est ici, la durée de l'expérience la plus longue. Aux temps longs, la surface spécifique des charbons actifs à 450°C diminue.

Pour la température de 600°C, une surface spécifique de  $1003 \frac{m^2}{g}$  est atteinte à une durée de 30 minutes de pyrolyse. La surface spécifique diminue très légèrement (de  $50 \frac{m^2}{g}$ ) pour des durées de pyrolyse de 60 minutes et de 90 minutes. La surface spécifique augmente pour une durée de pyrolyse de 120 minutes pour atteindre  $1015 \frac{m^2}{g}$ . Pour la température de 600°C, nous pouvons donc dire que les surfaces spécifiques élevées sont atteintes aux temps courts également (du moins dans le domaine de durée de pyrolyse considéré). Par contre, nous ne pouvons pas nous prononcer sur l'évolution de la surface spécifique au delà d'une durée de 120 minutes.

Les surfaces spécifiques développées à 250°C sont moins importantes que celles obtenues à 450°C et 600°C. Cependant la surface spécifique continue de croître encore après une durée de 130 minutes.

## 4.4 Cinétique de développement des surfaces spécifiques

### 4.4.1 Détermination d'un schéma réactionnel

En s'appuyant sur ces derniers résultats expérimentaux, on propose une cinétique de développement de la surface spécifique.

Nous avons vu au chapitre 2, (§ 2.4.2 ), que la présence de l'acide phosphorique permet de développer la surface spécifique jusqu'à une température de 450°C-500°C, notamment en s'incorporant dans la matrice de bois. Au delà de 450°C, les ponts d'esters de phosphates et polyphosphates formés entre l'acide phosphorique et les molécules du bois deviennent instables à cause de la température et sont détruits. L'écartement qui existait entre les atomes de carbones grâce à la présence de ces ponts n'existe plus et la porosité est donc détruite ( Voir page 56).

Au vu des résultats observés et des mécanismes d'action de l'acide phosphorique, il est judicieux de faire intervenir la masse d'acide phosphorique présente dans l'échantillon dans la formulation de la cinétique d'évolution de la surface spécifique.

Nous proposons de modéliser la cinétique de développement de la surface spécifique par deux mécanismes compétitifs :

1. Un mécanisme de création de la surface spécifique (qui dépend de la surface spécifique et de la masse d'acide)
2. Un mécanisme qui la détruit qui ne dépend que de la masse d'acide.

En parallèle de ces deux mécanismes, une réaction qui consomme l'acide phosphorique présent dans l'échantillon sera considérée.

La réflexion qui nous conduit à cette formulation de la cinétique d'évolution de la surface spécifique est la suivante : tant qu'il y a de l'acide phosphorique dans l'échantillon, la surface

spécifique se développe (incorporation de l'acide à la structure du bois) et une fois que l'acide commence à se pyrolyser, la surface spécifique diminue (destruction des ponts phosphates et polyphosphates formés).

Par ailleurs, tous les mécanismes seront supposés pouvoir s'écrire à l'aide d'un formalisme de type Arrhenius. Les équations suivantes décrivent la cinétique d'évolution de la surface spécifique.

$$\frac{dS}{dt} = k7 \times S^n \times (m_{acide})^m - k9 \times m_{acide} \quad (4.1)$$

$$\frac{dm_{acide}}{dt} = -k8 \times m_{acide} \quad (4.2)$$

$k7$ ,  $k8$  et  $k9$  s'écrivent de la façon suivante :

$$ki = Ai \times \exp(-Ei/(R \times T)) \quad (4.3)$$

$S$  est la surface spécifique et  $m_{acide}$  est la masse d'acide normalisée. Les constantes  $n$  et  $m$  sont les ordres de réaction.  $Ai$  et  $Ei$  sont des paramètres d'Arrhenius. La première équation décrit l'évolution dans le temps de la surface spécifique en fonction de la masse d'acide présente et de la surface à cet instant. La deuxième équation décrit la cinétique de pyrolyse de l'acide phosphorique.

La valeur de la surface spécifique à l'instant initial sera prise égale à la surface spécifique du bois de pin. La mesure de cette surface à l'aide de la porosimétrie au mercure, nous a donné une valeur égale à  $4 \frac{m^2}{g}$ . Quant à la valeur initiale de la masse d'acide phosphorique qui intervient dans ce système d'équations, nous allons considérer qu'elle est égale à 1.

Les paramètres qui donnent la meilleure comparaison entre les expériences et le modèle cinétique proposé sont regroupés dans le tableau 4.2

Indice	$Ai$	$Ei(\frac{J}{mol})$	$n$	$m$
7	167	30000	0.1	1
8	0.0136	15000		
9	11500	60000		

**Tab. 4.2:** Paramètres cinétiques pour l'évolution de la surface spécifique

La figure 4.11 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés par le modèle. On constate un accord satisfaisant entre les deux. Cependant, le modèle proposé sous-estime les surfaces obtenues aux temps courts à la température de 450°C. En effet le modèle n'arrive pas à reproduire la surface spécifique maximale de  $1477 \frac{m^2}{g}$  observée à une durée de pyrolyse de 30 minutes et pour une température de 450°C. Le modèle n'arrive pas également à prédire la baisse de surface spécifique observée expérimentalement pour une température de 450°C aux temps longs.

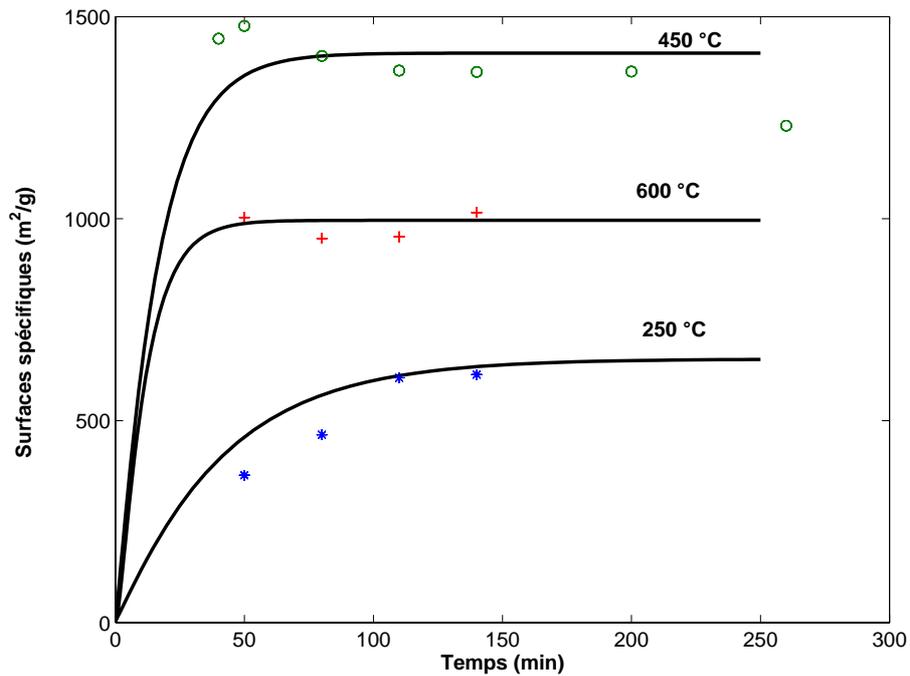


Fig. 4.11: Comparaison entre modèle et expérience pour l'évolution de la surface spécifique

#### 4.4.2 Evaluation du schéma réactionnel

Dans l'optique d'introduire ce schéma dans un modèle global de four tournant, nous testons sa réponse quand il est soumis à plusieurs vitesses de chauffe allant de  $\frac{5^\circ C}{min}$  à  $\frac{80^\circ C}{min}$ .

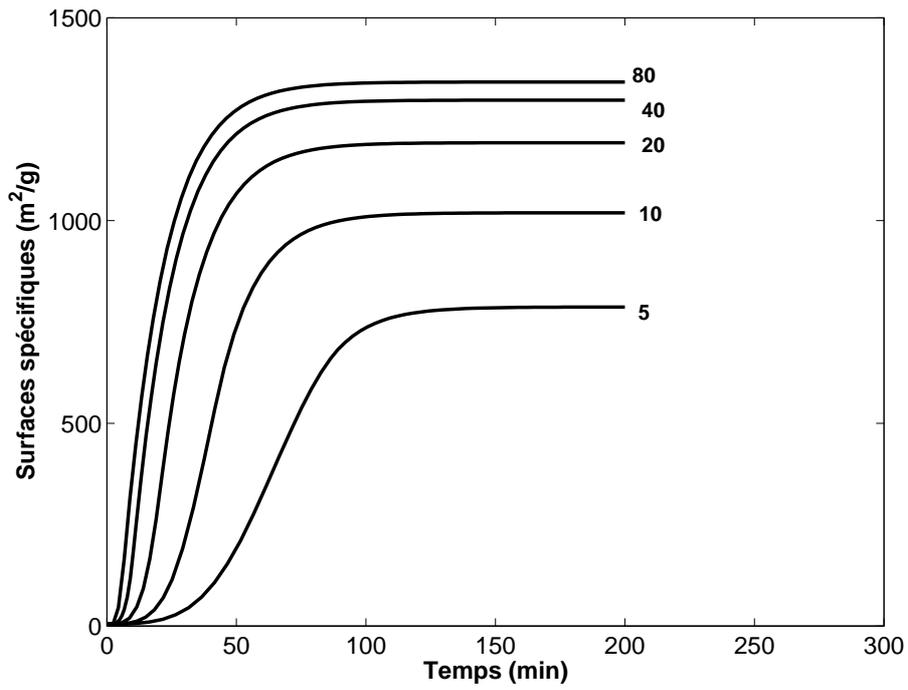


Fig. 4.12: Surfaces spécifiques obtenues pour différentes vitesses de chauffe et pour une température maximale de 450°C

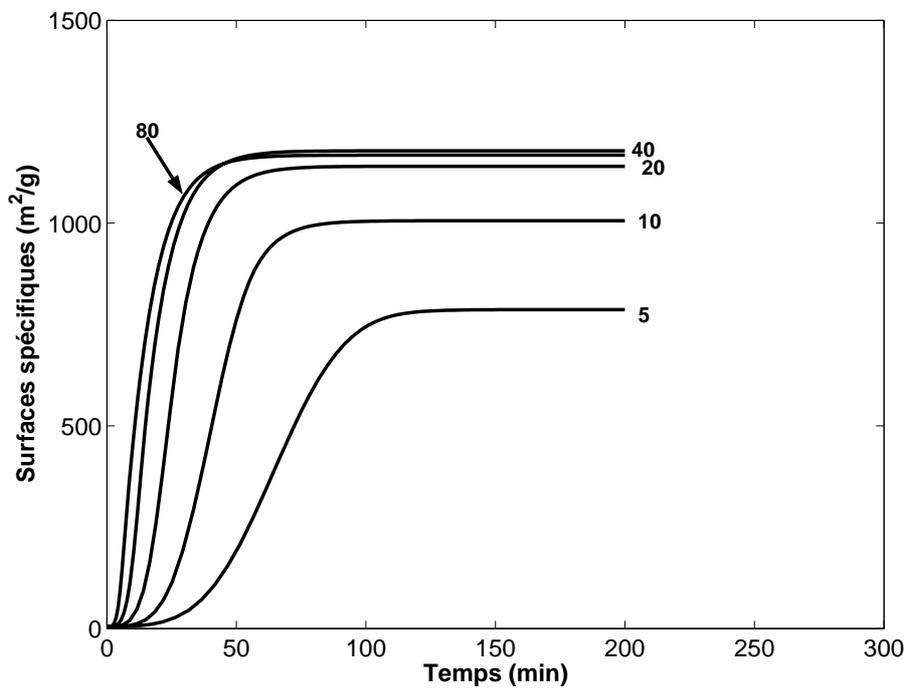


Fig. 4.13: Surfaces spécifiques obtenues pour différentes vitesses de chauffe et pour une température maximale de 600°C

Sur les figures 4.12 et 4.13, sont respectivement montrées les réponses en surface spécifique du schéma lorsqu'il est soumis à plusieurs vitesses de chauffe suivies d'un plateau, dans le cas où la température de plateau est de 450°C et de 600°C respectivement.

Les surfaces spécifiques les plus élevées sont atteintes avec les plus hautes vitesses de chauffe et à une température de plateau de 450°C. Avec un plateau à 600°C, les valeurs sont plus faibles de  $200 \frac{m^2}{g}$ .

C'est une conclusion très importante : cela veut dire que si on veut atteindre des surfaces très élevées, il faudra chauffer à des vitesses de chauffe élevées (de l'ordre de  $\frac{80^\circ C}{min}$ ).

Les résultats de simulation peuvent être rapprochés des expériences réalisées. Lors de l'expérience avec un plateau à 450°C (Fig 4.3), la vitesse de chauffe en tout début d'expérience était de l'ordre de  $\frac{84^\circ C}{min}$  et conduisait à des surfaces spécifiques élevées. La surface spécifique obtenue par le modèle, avec le profil de montée de température pour cette expérience avec le plateau de 450°C est de  $1350 \frac{m^2}{g}$ .

### 4.4.3 Limites du modèle

Le modèle que nous avons proposé pour décrire l'évolution de la surface spécifique a une limite. En effet, nous avons remarqué que pour une température de 650°C, ce modèle connaît un échec numérique. Nous considérons donc que le modèle n'est valable que pour des températures de solide inférieures à 650°C. En four tournant, la température de charge ne devra pas dépasser 650°C. Cependant, cette limite du modèle ne sera pas une gêne pour l'optimisation du procédé de production en four tournant pour deux raisons :

1. D'après l'étude cinétique de la pyrolyse de BIAP (Voir page 73), il faudrait éviter de dépasser une température de 650°C, au risque de vaporiser l'anhydride phosphorique, qui ne serait alors plus récupérable.
2. Les températures qui mènent aux surfaces spécifiques les plus élevées sont proches de 450°C et sont largement inférieures à 650°C.

## 4.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié d'un point de vue expérimental, le développement de la porosité des charbons actifs en fonction de la température et du temps. Pour toutes les expériences, le taux d'imprégnation était fixé à 150% et le gaz de balayage était de l'azote. En terme de surface spécifique obtenue après lavage, nous avons noté la présence d'un maximum qui se situe à une température de 450°C et pour une durée de pyrolyse de 30 minutes. La valeur de la surface spécifique obtenue était alors de  $1477 \frac{m^2}{g}$ . D'un point de vue de la distribution poreuse, les charbons actifs produits possèdent une microporosité mais aussi une mesoporosité.

L'étude de l'influence de la durée de pyrolyse sur l'évolution de la surface spécifique développée par les charbons actifs, nous a montré que la surface spécifique se forme aux temps courts. Ainsi un temps de séjour de 30 minutes est suffisant pour développer une surface spécifique très élevée. A 450°C, la surface spécifique diminue quand la durée de pyrolyse est prolongée au delà de 180 minutes.

En s'appuyant sur les résultats de l'influence de la durée de pyrolyse sur l'évolution de la surface spécifique, nous avons ensuite proposé un modèle cinétique qui représente l'évolution de la surface spécifique par deux réactions compétitives. Les paramètres qui interviennent dans le modèle ont tous été supposés s'écrire comme des paramètres d'Arrhenius. Le modèle décrit de façon satisfaisante les résultats obtenus pour trois températures. Les surfaces obtenues aux temps courts et la diminution de la surface spécifique observée aux temps prolongés ne sont pas prédites par le modèle. Nous avons soumis le modèle obtenu à plusieurs vitesses de chauffe pour tester sa réponse à différentes configurations. Nous avons noté que les surfaces les plus élevées seraient obtenues pour les plus grandes vitesses de chauffe.

Nous voyons comme perspectives pour cette partie.

1. Effectuer plus d'expériences aux temps courts.
2. Améliorer le schéma cinétique d'évolution de la surface spécifique. En effet, dans la formulation de ce schéma, nous avons pris en compte l'action de l'acide phosphorique par une masse normalisée de ce dernier. Nous pensons que cela pourrait être amélioré. On peut même réfléchir un schéma réactionnel global qui permettrait d'expliquer les

cinétiques de pyrolyse et les cinétiques d'évolution de la surface spécifique dans une seule formulation.

# Chapitre 5

## Elaboration d'un modèle global de four tournant de production de charbon actif

Dans ce chapitre, nous allons élaborer un modèle de four tournant. L'objectif est de mettre au point un outil de simulation du four électrique que nous avons présenté déjà au chapitre 1.

Le modèle sera construit autour des équations suivantes :

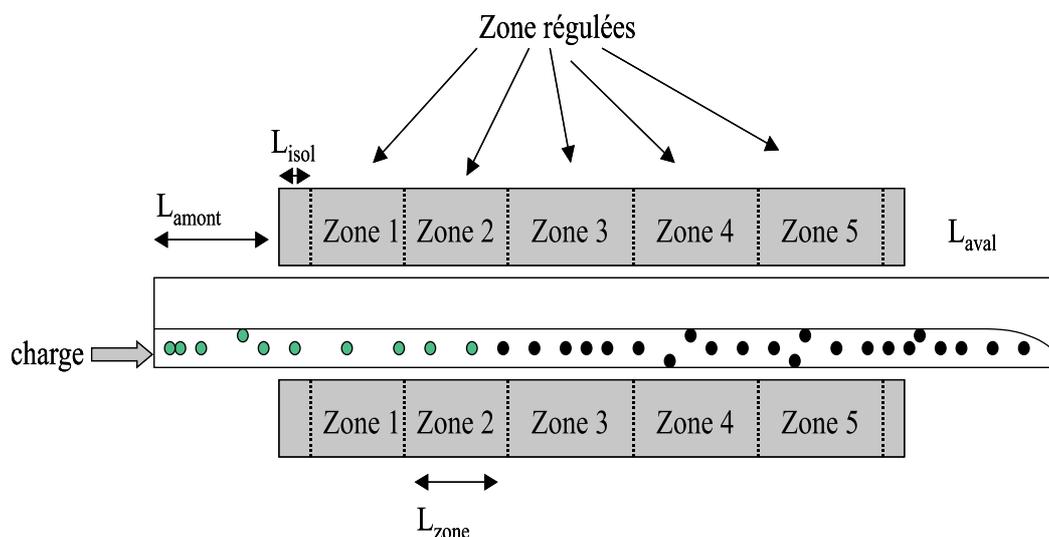
1. Equations relatives à la description de l'écoulement de la charge en s'appuyant sur les équations de la littérature.
2. Equations de conservation de la matière en s'appuyant sur les résultats du chapitre 3.
3. Equations de conservation de l'énergie en utilisant les équations de la littérature que nous avons décrit dans le chapitre 2.
4. Equations décrivant l'évolution de la surface spécifique de la charge en s'appuyant sur les résultats du chapitre 4.

Le modèle développé sera un modèle simple 1D selon l'axe horizontal du four tournant mais néanmoins complet du point de vue de la prise en compte des différents phénomènes physiques comme l'écoulement de la charge, les transferts de matière et d'énergie au sein du four, ainsi que les changements de propriétés texturales de la charge. L'approche 1D a été

souvent utilisée dans la littérature pour modéliser des fours tournants dédiés à différentes application [4, 5, 62, 63, 64, 65]

Nous présentons en premier lieu, l'ensemble des équations qui permettent de construire le modèle de four tournant. La méthode de résolution du système différentiel obtenu sera ensuite détaillée. Nous terminerons par présenter les résultats obtenus dans un cas de référence.

La figure 5.1 représente une illustration graphique des différentes zones de chauffés du four tournant que nous voulons modéliser. Les principales caractéristiques géométriques de ce four sont regroupées dans le tableau 5.1.



**Fig. 5.1:** Illustration des différentes zones du four

Longueur non chauffée en amont $L_{amont}$ (m)	0.65
Longueur non chauffée en aval $L_{aval}$ (m)	0.8
Longueur de zone chauffée $L_{zone}$ (m)	0.5
Longueur d'isolant $L_{iso}$ (m)	0.125
Longueur totale L (m)	4.2
Diamètre (m)	0.21

**Tab. 5.1:** Caractéristiques techniques du four tournant

Le four mesure  $4.2m$  de longueur pour  $0.21m$  de diamètre et possède cinq zones de chauffe. Chaque zone de chauffe mesure  $0.5m$  de longueur. Des résistances électriques boudinées dans

un isolant forment une coquille chauffante autour de la paroi du four tournant et délivrent les puissances nécessaires. Les zones de chauffe 1 et 5 peuvent délivrer chacune  $10.8kW$  et les trois autres zones peuvent délivrer  $5.4kW$  chacune. En amont et en aval des zones chauffées, la paroi du four tournant est en contact avec l'air ambiant.

## 5.1 Construction du modèle de four tournant

Le modèle repose sur les équations de conservation de la matière, de l'énergie et sur le modèle d'écoulement de la charge. Pour modéliser tout réacteur, il est important de choisir une typologie qui décrive bien ce réacteur. Le four tournant peut être considéré comme un réacteur à écoulement piston si l'on se met en configuration de roulement pour la charge.

### 5.1.1 Ecoulement de la charge dans le four tournant

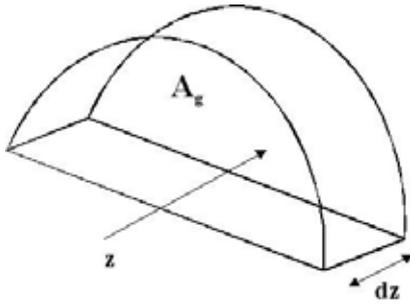
L'étude de l'écoulement de la charge dans le four tournant doit permettre de connaître la vitesse de progression de la charge, le temps de séjour de la charge et le profil de chargement dans le four tournant.

En s'appuyant sur les résultats de la littérature, nous calculons le profil de chargement dans le four tournant par l'équation de Kramers que nous rappelons ci-dessous [20] :

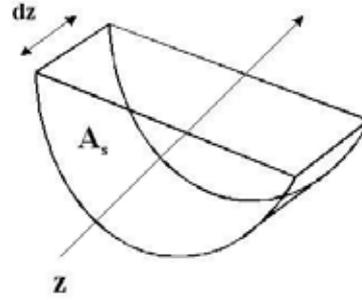
$$\frac{dh}{dz} = \frac{\tan \theta}{\cos \beta} - \frac{3Q_S \tan(\beta)}{4\pi n R^3} \left(2\frac{h}{R} - \frac{h^2}{R^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

Nous rappelons que dans cette équation,  $h(z)$  désigne la hauteur de chargement,  $\theta$  l'inclinaison du four tournant,  $\beta$  l'angle de repos dynamique de la charge,  $n$  la vitesse de rotation et  $Q_S$  le débit volumique de la charge. La résolution de cette équation dépend de la configuration considérée : présence de diaphragme ou pas.

Nous considérons une configuration de fonctionnement telle qu'il n'y ait pas de diaphragme en sortie de four tournant. On supposera donc que la hauteur de la charge en sortie de four tournant est égale au diamètre d'un grain. Par ailleurs, en fixant le débit massique de solide introduit en entrée de four tournant, le débit volumique  $Q_S$  peut être calculé si on connaît la masse volumique en vrac. La masse volumique en vrac du bois imprégné par l'acide phospho-



**Fig. 5.2:** Volume de contrôle du gaz



**Fig. 5.3:** Volume de contrôle de la charge

rique a été mesurée à  $483 \frac{kg}{m^3}$ . La vitesse de rotation est choisie de telle façon à avoir un temps de séjour adéquat.

### 5.1.2 Equations de conservation de la matière

Les volumes de contrôle considérés pour établir les différentes équations sont montrés sur les figures 5.2 et 5.3.

L'équation de conservation de la matière pour une espèce d'indice  $i$  contenue dans le volume de contrôle  $A_s dz$  s'écrit de la façon suivante [6] :

$$\frac{\partial(\rho_i A_s)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i A_s V_s)}{\partial z} = \dot{m}_i + \dot{R}_i \quad (5.2)$$

- **L'accumulation** dans ce volume à travers le terme

$$\frac{\partial(\rho_i A_s)}{\partial t}$$

- **Le transport** de matière dans le volume de contrôle du à la vitesse de progression de la charge à travers le terme

$$\frac{\partial(\rho_i A_s V_s)}{\partial z}$$

- **L'échange** de matière à l'interface solide-gaz à travers le terme  $\dot{m}_i$
- **La création ou la consommation** de l'espèce d'indice  $i$  par les réactions chimiques de pyrolyse à travers le terme  $\dot{R}_i$

La diffusion de Fick (échange de matière sous l'effet d'un gradient de concentration) est supposée inexistante pour le cas de la charge solide et on supposera qu'elle est négligeable dans le cas des gaz.

Sous l'hypothèse d'un régime permanent établi, les équations de conservation de la matière s'écrivent de la façon suivante au sein de la charge et du gaz :

$$\frac{d}{dz}(V_s A_s \rho_i) = \dot{m}_i + \dot{R}_i \quad (5.3)$$

On note par  $G_i$ , le débit massique de l'espèce d'indice  $i$ . On peut réécrire donc l'équation 5.3 de la façon suivante :

$$\frac{d}{dz}(G_i) = \dot{m}_i + \dot{R}_i \quad (5.4)$$

### Calcul des termes sources et des termes échangés

Nous allons expliciter les termes sources dans le volume de contrôle  $\dot{R}_i$  et les termes échangés à l'interface de ce même volume de contrôle  $\dot{m}_i$

Sans perte de généralité, on va supposer pour simplifier la démarche, que d'une part l'espèce  $i$  est consommée par une réaction 1, dont on va noter la vitesse de consommation  $k_1$  et d'autre part l'espèce  $i$  est créée par une réaction 2 dont on va noter la vitesse de création  $k_2$ . Cette réaction qui crée l'espèce  $i$  consomme une espèce  $j$ .

Le terme de source de matière pour l'espèce  $i$  s'écrit :

$$\dot{r}_i = -k_1 \times \rho_i + k_2 \times \rho_j \quad (5.5)$$

$\rho$  désigne la masse volumique. Le terme  $\dot{r}_i$  est la quantité de matière de l'espèce  $i$  créée ou consommée dans le volume de contrôle et s'exprime donc en  $\frac{kg}{m^3.s}$ . Pour calculer le terme source de matière par unité de longueur du four tournant, on passe de  $\dot{r}_i$  à  $\dot{R}_i$  par la relation suivante :

$$\dot{R}_i = A_s \dot{r}_i \quad (5.6)$$

En remplaçant par l'expression de  $\dot{r}_i$  on obtient :

$$\dot{R}_i = A_s (-k_1 \times \rho_i + k_2 \times \rho_j) \quad (5.7)$$

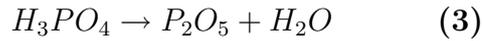
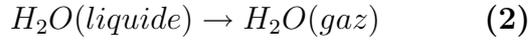
Nous pouvons écrire d'autre part la relation suivante :

$$A_s \rho_i = \frac{G_i}{V_s} \quad (5.8)$$

Et donc finalement l'équation de conservation de l'espèce  $i$  dans le volume de contrôle peut s'écrire sous la forme simple :

$$\frac{d}{dz}(G_i) = \dot{m}_i - k_1 \frac{G_i}{V_s} + k_2 \frac{G_j}{V_s} \quad (5.9)$$

Nous rappelons ici le schéma réactionnel qui décrit la pyrolyse de BIAP.



Toutes les réactions se déroulent en phase solide. Certains produits de pyrolyse ou d'évaporation se retrouvent en phase gaz. Le tableau 5.2 regroupe les espèces solides et gazeuses qui interviennent dans le calcul du bilan de matière.

i	Phase solide	i	Phase gaz
1	$H_2O$	6	$H_2O$
2	$H_3PO_4$	7	Volatils
3	$P_2O_5$	8	$P_2O_5$
4	Bois phosphaté		
5	Char		

**Tab. 5.2:** *Espèces présentes dans une section du four*

Les matières échangées à l'interface charge-gaz sont la vapeur d'acide anhydrique, les volatiles (gaz légers comme  $CO_2$  ou Tar) et la vapeur d'eau. Les échanges vont de la phase solide

à la phase gazeuse : c'est le lit de particules qui se pyrolyse. En notant  $i$  l'indice d'une de ces trois espèces,  $j$  l'indice d'une espèce dont la pyrolyse ou l'évaporation produit  $i$ , et  $k_2$  la vitesse de production de l'espèce  $i$  à partir de l'espèce  $j$ , on peut calculer  $\dot{m}_i$  de la façon suivante :

$$\dot{m}_i = k_2 \frac{G_j}{V_S} \quad (5.10)$$

$A_s$  et  $A_g$  représentent respectivement les sections locales occupées par la charge et le gaz (Voir figures 5.2 et 5.3). La surface occupée par la charge solide s'exprime de la façon suivante :

$$A_s = \frac{D^2}{8}(\omega - \sin \omega) \quad (5.11)$$

et la surface locale occupée par le gaz s'écrit :

$$A_g = \pi R^2 - \frac{D^2}{8}(\omega - \sin \omega) \quad (5.12)$$

$\omega$  désigne l'angle de remplissage de la charge.

### 5.1.3 Modélisation thermique

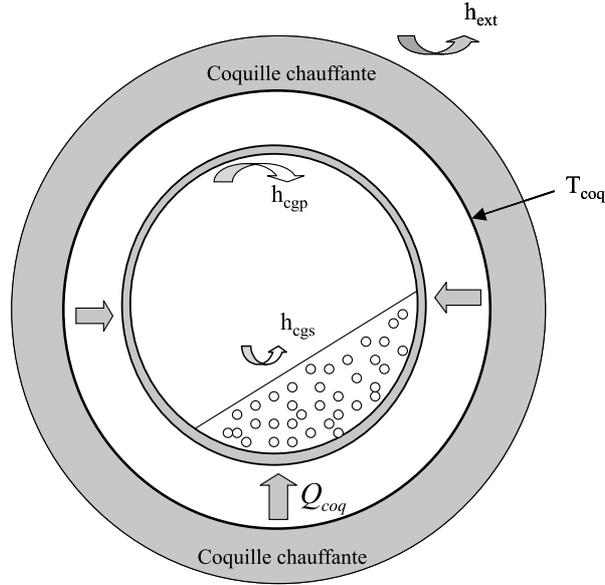
La figure 5.4 montre une illustration des échanges thermiques dans une section du four tournant. La température au niveau de la coquille chauffante  $T_{coq}$  est régulée et constitue donc un paramètre opératoire du four tournant. Nous allons détailler chacun des transferts thermiques qui intervient.

#### Le modèle thermique de paroi

La paroi est dans le cas traité la source de chaleur pour la charge solide et les gaz de balayage et de pyrolyse. La paroi est elle même chauffée par la coquille chauffante. L'échange thermique entre la coquille chauffante et la paroi extérieure du four tournant se fait essentiellement par rayonnement. Nous ne prenons pas en compte la puissance thermique échangée par convection entre la paroi extérieure du four tournant et la couche d'air qui se trouve entre la paroi extérieure et la coquille chauffante : nous supposons qu'elle est négligeable devant la puissance échangée par rayonnement.

L'équation de conservation de l'énergie pour la paroi du four tournant s'écrit :

$$\rho_p C_p S_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k_p \frac{\partial T_p}{\partial z} \right) + \Phi_{p-s} + \Phi_{p-g} + c(z) \Phi_{coq} + g(z) \Phi_{ext} \quad (5.13)$$



**Fig. 5.4:** *Illustration des échanges thermiques dans une section du four*

avec  $\Phi_{p-s}$  et  $\Phi_{p-g}$  les puissances thermiques échangées par convection, conduction et rayonnement respectivement entre la paroi et le solide et la paroi et le gaz.  $\Phi_{coq}$  est la puissance thermique délivrée par la coquille chauffante à la paroi du four. Cette équation tient compte de l'hypothèse de corps mince assimilé pour la paroi. L'épaisseur de la paroi est de 1 mm. On peut considérer la paroi comme un corps mince. En effet le nombre de Biot de la paroi s'écrit :

$$Bi = \frac{h \times e_p}{k_p}$$

A l'extérieur, la paroi échange par convection naturelle avec l'air ambiant et à l'intérieur elle échange par convection forcée avec les gaz de pyrolyse et de balayage. Un coefficient de convection naturelle de  $5 \frac{W}{m^2 \cdot C}$  et un coefficient de convection paroi-gaz intérieur compris entre 10 et  $20 \frac{W}{m^2 \cdot C}$  sont de bons ordres de grandeur. La paroi en acier possède une conductivité thermique proche de  $23 \frac{W}{m \cdot C}$  et donc le nombre de Biot est égal à  $8.69 \times 10^{-4}$  pour  $h = 20 \frac{W}{m^2 \cdot C}$ . Ce qui est largement inférieur à 0.1 qui est la limite pour juger si un corps est mince ou non. Nous pouvons donc considérer qu'il n'y a pas de gradient de température dans la direction radiale  $r$  de la paroi. Si on considère que le régime permanent est établi et que les propriétés thermiques de la paroi sont constantes dans le temps et dans l'espace, alors l'équation 5.13

devient :

$$-S_p k_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial z^2} = \Phi_{p-s} + \Phi_{p-g} + c(z)\Phi_{coq} + g(z)\Phi_{ext} \quad (5.14)$$

où  $S_p$  est la surface annulaire de la paroi. Les puissances intervenant dans l'équation 5.14 sont des puissances par unité de longueur du four tournant ( $\frac{W}{m}$ ).

Descoins a proposé de calculer  $\Phi_{coq}$  en considérant la coquille chauffante et la paroi extérieure du four tournant comme deux cylindres coaxiaux infiniment longs [6].

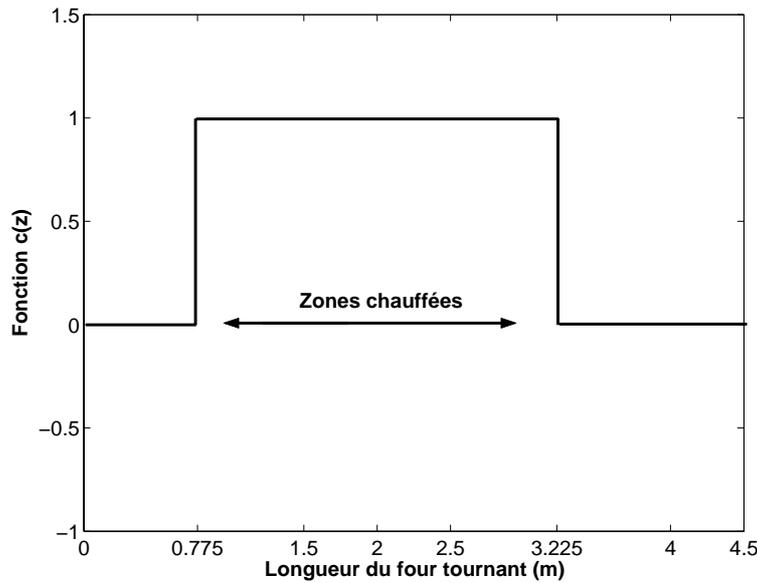
$$\Phi_{coq} = \frac{S_{pe}\sigma(T_{coq}^4 - T_p^4)}{\frac{1}{\epsilon_p} + \frac{S_{pe}}{S_{coq}}\left(\frac{1}{\epsilon_{coq}-1}\right)} \quad (5.15)$$

où  $S_{pe}$  la surface de la paroi extérieure,  $S_{coq}$  est la surface de la coquille chauffante. La puissance thermique perdue par la paroi extérieure du four tournant par convection naturelle avec l'air ambiant peut s'écrire :

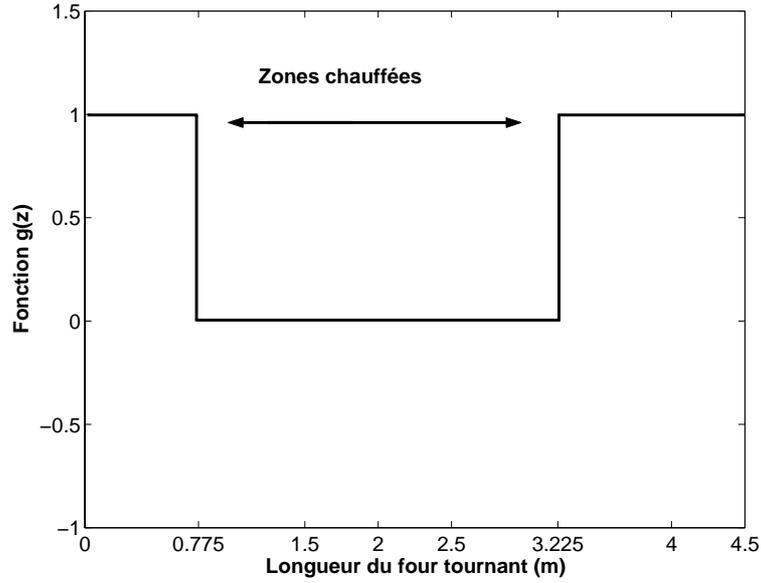
$$\Phi_{ext} = h_{ext}A_{ext}(T_p - T_\infty) \quad (5.16)$$

La température de paroi  $T_p$ , sera calculée ultérieurement. Nous considérons une valeur moyenne de  $5\frac{W}{m^2 \cdot C}$  pour le coefficient de convection naturelle entre la paroi extérieure du four et l'air ambiant.

Les fonctions  $c(z)$  et  $g(z)$  tiennent compte de la répartition des zones de chauffe conformément à la figure 5.1. Les figures 5.5 et 5.6 donnent les formes des fonctions  $c(z)$  et  $g(z)$ .



**Fig. 5.5:** Forme de la fonction  $g(z)$



**Fig. 5.6:** *Fonction de la forme  $c(z)$*

Dans la zone chauffée, la fonction  $g(z)=0$ ; sinon elle est égale à 1. Cela exprime que la paroi n'est pas en contact avec l'air ambiant (supposé à  $25^{\circ}\text{C}$ ) dans les zones chauffées. Dans les zones non chauffées, elle est égale à 1 puisqu'il y a contact direct avec l'air ambiant. La fonction  $c(z)$  est égale à 1 quand il s'agit d'une zone chauffée, sinon elle est égale à 0.

### Le modèle thermique pour la charge

La charge solide échange de la chaleur par conduction et rayonnement avec la paroi intérieure du four tournant et par convection et rayonnement avec le gaz. L'équation de conservation de l'énergie pour la charge solide s'écrit sous sa forme générale :

$$\rho_s C p_s \left( \frac{\partial T_s}{\partial t} + V_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \sum_{i=1}^m Q_i + \sum_{j=1}^n H_j m_j + \sum_{k=1}^o \Delta H_k R_k \quad (5.17)$$

- Le terme  $k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2}$  représente la puissance thermique échangée par conduction entre deux couches de la charge solide dans la direction axiale du four.
- Le terme  $\sum_{i=1}^m Q_i$  représente les puissances thermiques échangées entre la charge solide avec le gaz et la paroi par conduction, convection et rayonnement.
- Le terme  $\sum_{j=1}^n H_j m_j$  représente la puissance thermique transférée de la charge solide au gaz par transfert de matière.

- Le terme  $\sum_{k=1}^o \Delta H_k R_k$  représente la puissance thermique consommée par les réactions de pyrolyse.

L'équation 5.17 peut être simplifiée en faisant les hypothèses suivantes :

1. *Le régime permanent est établi.*
2. *La conduction dans la direction axiale au sein de la charge est négligeable.*

De plus, nous ne prendrons pas en compte le terme  $\sum_{j=1}^n H_j m_j$ . Avec ces hypothèses, et en ramenant les puissances à l'unité de longueur du four tournant, l'équation 5.17 peut s'écrire :

$$\rho_s C p_s V_s A_s \frac{dT_s}{dz} = \Phi_{w-s} + \Phi_{g-s} + \sum_{k=1}^o \Delta H_k R_k \quad (5.18)$$

Le terme  $\rho_s V_s A_s$  représente le débit massique total de la charge. On peut l'écrire comme la somme des débits de différentes espèces qui se trouvent dans la phase solide. Nous rappelons que la phase solide est en réalité composée de bois imprégné, de l'acide phosphorique en excès, d'eau et du résidu de pyrolyse. La phase liquide qui est composée de l'acide phosphorique en excès, de l'anhydride phosphorique et d'eau ne peut pas être distinguée de la phase solide. Il n'y a pas de phase liquide proprement dite en écoulement. C'est pour ça que nous allons considérer uniquement une phase solide. D'après le tableau 5.2, on peut écrire donc le débit massique total de la phase solide de la façon suivante :

$$\rho_s V_s A_s = \rho_{Bois} V_s A_s + \rho_{Char} V_s A_s + \rho_{H_3PO_4} V_s A_s + \rho_{P_2O_5} V_s A_s + \rho_{H_2O} V_s A_s \quad (5.19)$$

ou encore

$$G_s = G_{Bois} + G_{Char} + G_{H_3PO_4} + G_{P_2O_5} + G_{H_2O} \quad (5.20)$$

On peut donc réécrire le terme multiplicatif de  $\frac{dT_s}{dz}$  de la façon suivante :

$$G_s C p_s = G_{Bois} C p_{Bois} + G_{Char} C p_{Char} + G_{H_3PO_4} C p_{H_3PO_4} + G_{P_2O_5} C p_{P_2O_5} + G_{H_2O} C p_{H_2O} \quad (5.21)$$

Le débit massique de chaque espèce sera calculé à l'aide du bilan de matière.

Le terme  $\Phi_{p-s}$  représente les puissances échangées entre la charge solide et la paroi.  $\Phi_{p-s}$  est la somme d'une puissance échangée par rayonnement et d'une puissance échangée par conduction entre la charge et la paroi.

$$\Phi_{p-s} = \Phi_{cps} + \Phi_{rps} \quad (5.22)$$

- La puissance échangée par conduction entre la charge solide et la paroi s'écrit :

$$\Phi_{cps} = h_{cps} A_{cps} (T_p - T_s) \quad (5.23)$$

Une valeur moyenne de  $80 \frac{W}{m^2 \cdot C}$  sera considérée pour le coefficient de conduction paroi-solide [66].

- La puissance échangée par rayonnement entre la paroi et la charge peut être évaluée par la corrélation de Ketslakh et Tsibin [29] :

$$\Phi_{rps} = \sigma A_{rps} \epsilon_p \epsilon_s (T_p^4 - T_s^4) \quad (5.24)$$

avec  $A_{rps} = D \sin(\frac{\omega}{2})$ .

Les puissances thermiques échangées entre la charge et le gaz sont d'une part un échange par convection et d'autre part un échange par rayonnement.

$$\Phi_{s-g} = \Phi_{csg} + \Phi_{rsg} \quad (5.25)$$

- La puissance échangée par convection entre la charge solide et le gaz s'écrit :

$$\Phi_{csg} = h_{csg} A_{csg} (T_s - T_g) \quad (5.26)$$

Cette puissance s'exprime en  $\frac{W}{m}$  et la surface d'échange solide-gaz se calcule par :

$$A_{csg} = D \sin(\frac{\omega}{2}) \quad (5.27)$$

Nous allons considérer une valeur moyenne de  $15 \frac{W}{m^2 \cdot C}$  pour le coefficient de convection gaz-solide [66].

### Equation d'énergie pour le gaz

Nous désignerons par gaz, le mélange du gaz de balayage qui est l'azote et des gaz de pyrolyse. Au cours de la pyrolyse, la charge solide dégage en effet des volatiles, de la vapeur d'eau et de l'acide anhydrique à l'état de vapeur.

Le gaz échange de la chaleur par convection et rayonnement avec la charge solide et la paroi. En adoptant le même raisonnement et les mêmes hypothèses utilisés pour établir l'équation

d'énergie du solide, on aboutit à l'équation suivante qui décrit l'évolution de la température du gaz le long du four tournant.

$$\rho_g C p_g V_g A_g \frac{dT_g}{dz} = \Phi_{p-g} - \Phi_{g-s} + \sum_{k=1}^o \Delta H_k R_k \quad (5.28)$$

Le terme  $\rho_g V_g A_g$  représente le débit massique totale du gaz. On peut donc écrire  $\rho_g V_g A_g = G_g C p_g$ .

On réécrit le terme multiplicatif de  $\frac{dT_g}{dz}$  de la façon suivante :

$$\rho_g V_g C p_g A_g = G_{Azote} C p_{Azote} + G_{H_2O} C p_{H_2O} + G_{volatiles} C p_{volatiles} + G_{P_2O_5} C p_{P_2O_5} \quad (5.29)$$

Le débit massique de chaque espèce  $G_i$  dans la phase gazeuse est calculé à l'aide du bilan de masse dans le gaz.

L'azote, la vapeur d'eau et la vapeur d'acide anhydrique sont des espèces bien déterminées et donc leurs propriétés thermiques et en particulier leurs chaleurs spécifiques sont connues. En revanche les volatils sont composés d'un mélange variable suivant la température, de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et de méthane en faible quantité. Nous ne disposons pas d'une équation qui calcule en fonction de la température de pyrolyse, les fractions massique de ces espèces gazeuses, ce qui nous aurait permis de calculer la chaleur spécifique du mélange.

- La puissance échangée entre le gaz et la paroi est la somme d'une puissance due à la convection et d'une puissance due au rayonnement.

$$\Phi_{cgp} = h_{cgp} A_{cgp} (T_p - T_g) \quad (5.30)$$

Nous allons considérer une valeur moyenne de  $10 \frac{W}{m^2 \cdot C}$  pour le coefficient de convection gaz-paroi [66].

En ce qui concerne le terme source de chaleur dû aux réactions chimiques en phase gaz, il est égal à zéro puisqu'il n'y a pas de réaction en phase gaz.

## Equation d'évolution de la surface spécifique dans le four tournant

Dans ce travail, l'objectif est de prédire l'évolution de la surface spécifique du solide en cours de traitement. Pour cela les équations d'évolution de la surface spécifique développées

dans le chapitre 4 seront utilisées. Ces deux équations s'écrivaient de la façon suivante :

$$\frac{dS}{dt} = k7 \times S^n \times (m_{acide}) - k9 \times m_{acide} \quad (5.31)$$

$$\frac{dm_{acide}}{dt} = k8 \times m_{acide} \quad (5.32)$$

où  $k7$ ,  $k8$  et  $k9$  sont supposés obeïr à un formalisme d'Arrhenius.

Pour intégrer cette équation dans le modèle de four tournant, il faut réécrire la dérivée par rapport au temps en une dérivée par rapport à l'espace. Les deux équations vont s'écrire alors :

$$\frac{dS}{dz} = \frac{k7 \times S^n \times (m_{acide})}{V_s} - \frac{k9 \times m_{acide}}{V_s} \quad (5.33)$$

$$\frac{dm_{acide}}{dz} = \frac{k8 \times m_{acide}}{V_s} \quad (5.34)$$

Il est important de rappeler que la surface spécifique du charbon actif n'est complètement révélée que lorsque l'échantillon est lavé. L'équation d'évolution de la surface spécifique, telle qu'elle a été développée, donne réellement la surface que le solide aura après lavage. Il s'agit donc plutôt de la surface spécifique potentielle.

On obtient donc un système composé de 8 équations différentielles de conservation de la matière, de deux équations de conservation de l'énergie dans la charge solide et le gaz, d'une équation de conservation de l'énergie dans la paroi et de deux équations différentielles du premier ordre décrivant l'évolution de la surface spécifique potentielle de la charge dans le four tournant.

L'équation de conservation de l'énergie dans la paroi est une équation différentielle du deuxième ordre. Nous rappelons cette équation.

$$-k_p S_p \frac{d^2 T_p}{dz^2} = \Phi_{p-s} + \Phi_{p-g} + \Phi_{coq} + \Phi_{ext} \quad (5.35)$$

Toutes les autres équations du système sont des équations différentielles du premier ordre. Nous faisons le changement de variable suivant, pour transformer l'équation de conservation de l'énergie dans la paroi en deux équations différentielles du premier ordre. On pose :

$$u = \frac{dT_p}{dz} \quad (5.36)$$

On obtient alors les deux équations suivantes :

$$-k_p S_p \frac{du}{dz} = \Phi_{p-s} + \Phi_{p-g} + \Phi_{coq} + \Phi_{ext} \quad (5.37)$$

$$u = \frac{dT_p}{dz} \quad (5.38)$$

Le système différentiel décrivant le fonctionnement du four tournant est finalement constitué de 15 équations différentielles du 1er ordre, dont 8 équations de conservation de la matière, deux équations de conservation de l'énergie de la charge solide et du gaz, deux équations décrivant la conservation de l'énergie dans la paroi, une équation décrivant l'évolution de la hauteur de chargement dans le lit, et enfin deux équations décrivant l'évolution de la surface spécifique de la charge le long du four tournant. Nous regroupons dans les tableaux suivants l'ensemble des équations qui constituent le système différentiel à résoudre.

***Equation différentielle du calcul de la hauteur de la charge***

$$\frac{dh}{dz} = \frac{\tan \theta}{\cos \beta} - \frac{3Q_S \tan(\beta)}{4\pi n R^3} \left(2\frac{h}{R} - \frac{h^2}{R^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.39)$$

**Tab. 5.3:** *Calcul de la hauteur de chargement*

**Conservation de l'énergie dans la paroi**

$$-k_p S_p \frac{du}{dz} = \Phi_{p-s} + \Phi_{p-g} + \Phi_{coq} + \Phi_{ext} \quad (5.40)$$

$$u = \frac{dT_p}{dz} \quad (5.41)$$

**Conservation de l'énergie dans le gaz**

$$G_g C_{p_g} \frac{dT_g}{dz} = \Phi_{p-g} - \Phi_{g-s} + \sum_{k=1}^o \Delta H_k R_k \quad (5.42)$$

**Conservation de l'énergie dans la charge**

$$G_s C_{p_s} \frac{dT_s}{dz} = \Phi_{p-s} + \Phi_{g-s} + \sum_{k=1}^o \Delta H_k R_k \quad (5.43)$$

**Tab. 5.4:** Equation de conservation de l'énergie

**Equation de conservation de la matière pour l'eau**

$$\frac{d}{dz}(G_{H_2O}) = \dot{R}_{H_2O} - \dot{m}_{H_2O} \quad (5.44)$$

**Equation de conservation pour l'acide phosphorique** (5.45)

$$\frac{d}{dz}(G_{H_3PO_4}) = \dot{R}_{H_3PO_4} \quad (5.46)$$

**Equation de conservation pour l'anhydride phosphorique** (5.47)

$$\frac{d}{dz}(G_{P_2O_5}) = \dot{R}_{P_2O_5} - \dot{m}_{P_2O_5} \quad (5.48)$$

**Equation de conservation de la matière pour le bois phosphaté** (5.49)

$$\frac{d}{dz}(G_{Bois\ phosphaté}) = \dot{R}_{Bois\ phosphaté} - \dot{m}_{Volatiles} \quad (5.50)$$

**Equation de conservation de la matière pour le char** (5.51)

$$\frac{d}{dz}(G_{char}) = \dot{R}_{char} \quad (5.52)$$

**Equation de conservation pour la vapeur d'eau** (5.53)

$$\frac{d}{dz}(G_{H_2O}) = \dot{m}_{H_2O} \quad (5.54)$$

**Equation de conservation pour les matières volatiles** (5.55)

$$\frac{d}{dz}(G_{Volatiles}) = \dot{m}_{Volatiles} \quad (5.56)$$

**Equation de conservation pour la vapeur d'anhydride phosphorique** (5.57)

$$\frac{d}{dz}(G_{P_2O_5}) = \dot{m}_{P_2O_5} \quad (5.58)$$

**Tab. 5.5:** *Equations de conservation de la matière*

Les équations 5.44 à 5.52 représentent le bilan de matière dans la phase solide et les équations 5.54 à 5.58 représentent le bilan de matière dans la phase gaz.

**Equations décrivant l'évolution de la surface spécifique**

$$\frac{dS}{dz} = \frac{k7 \times S^n \times (m_{acide})}{V_s} - \frac{k9 \times m_{acide}}{V_s} \quad (5.59)$$

$$\frac{dm_{acide}}{dz} = \frac{k8 \times m_{acide}}{V_s} \quad (5.60)$$

**Tab. 5.6:** Equations de calcul de la surface spécifique

## 5.2 Résolution du système

Pour résoudre une équation différentielle ou un système différentiel sur un domaine d'intégration [a,b], il faut connaître les valeurs des variables dépendantes (de la variable d'intégration) soit en a soit en b. La résolution du système d'équations différentielles qui décrit le fonctionnement du four tournant, nécessite donc la connaissance des variables dépendantes soit à l'entrée soit à la sortie du four tournant.

Les variables dépendantes du problème sont les huit débits massiques ( $G_i, i = 1, 8$ ) qui interviennent dans le bilan de matière (équations 5.44 à 5.58), les quatre variables ( $T_s, T_g, T_p$  et  $u$ ) qui interviennent dans le bilan d'énergie (équations 5.40 à 5.43), les deux variables ( $S$  et  $m_{acide}$ ) qui interviennent dans le calcul de la surface spécifique de la charge (équations 5.59 et 5.60), ainsi que la hauteur de chargement  $h$  (équation 5.39).

La seule variable indépendante et qui est la variable d'intégration est  $z$ , la position depuis l'entrée du four tournant.

Nous allons voir maintenant, quelles sont les variables dont les valeurs sont connues soit à l'entrée soit à la sortie du four tournant.

- Les débits massiques de toutes les espèces sont connues à l'entrée du four en  $z = 0$ . En effet c'est l'opérateur qui fixe le débit massique de bois qu'il faut traiter. Connaissant ce débit massique, le débit massique d'acide phosphorique est connu puisque qu'on travaille avec des taux d'imprégnation de 150%. Le bois et l'acide phosphorique sont supposés être mélangés bien avant leur entrée dans le four tournant.

Au sens du schéma cinétique que nous avons utilisé, une fraction de l'acide phosphorique se combine alors pour former du bois phosphaté et l'autre fraction constitue l'excès d'acide phosphorique. Nous calculons donc les fractions de bois phosphaté, d'excès d'acide phosphorique et d'eau de dilution de l'acide. Le tableau suivant regroupe le calcul des fractions massiques en entrée de four tournant connaissant le débit massique de bois qu'on veut traiter.

Espèce	Débit massique en entrée de four
Bois	$G_{Bois}$
Bois phosphaté	$0.2950G_{Bois}$
Excès d'acide phosphorique	$1.155G_{Bois}$
Eau (Eau d'humidité+Eau de dilution)	$1.2750G_{Bois}$
Char	0
volatiles	0
Eau (à l'état de vapeur)	0
$P_2O_5$ (à l'état solide)	0
$P_2O_5$ (à l'état gazeux)	0

**Tab. 5.7:** Calcul des débits massique en entrée

- L'intégration des équations qui décrivent l'évolution de la surface spécifique ne devrait pas poser de problème puisque les valeurs des deux variables sont connues à l'entrée. Bien que ce modèle d'évolution de la surface soit découplé de la masse réelle de bois ou d'acide en cours de pyrolyse, nous pensons néanmoins qu'il puisse décrire correctement la création ou la disparition de la surface spécifique du solide en cours de transformation. Certainement, des expériences sur le four tournant auraient validé ou invalidé ce modèle. Malheureusement il n'a pas été possible de pratiquer de telles expériences sur le four tournant, en raison de problèmes liés à la sécurité.

- En ce qui concerne l'intégration de la hauteur de chargement, on suppose que la hauteur de charge en sortie est de  $5mm$  (hauteur d'un grain), ce qui est équivalent à une sortie libre de la charge, c'est-à-dire sans diaphragme de sortie.

- En ce qui concerne l'intégration des équations d'énergie, la température de la charge et la température du gaz sont connues à l'entrée. Nous simulons un écoulement co-courant : le gaz de balayage et la charge circulent dans le même sens. La température de la charge et du gaz à l'entrée sont égales à la température ambiante.

- En revanche la température de paroi n'est connue ni à l'entrée ni à la sortie du four tournant. En effet la température de paroi dépendra à priori du flux conductif axial échangé entre la zone froide en entrée de four et la première zone chauffée qui commence à  $0.725m$ . Par contre on peut connaître deux conditions de flux de chaleur concernant la paroi aux deux extrémités du four. Ces deux conditions s'écrivent :

$$-\lambda_w \frac{dT_p}{dz} = h_{ext}(T_p - T_\infty) + h_{cps}(T_p - T_s) + h_{cgp}(T_p - T_g) \quad \text{en } z = 0 \quad (5.61)$$

$$\lambda_w \frac{dT_p}{dz} = h_{ext}(T_p - T_\infty) + h_{cps}(T_p - T_s) + h_{cgp}(T_p - T_g) \quad \text{en } z = L \quad (5.62)$$

Ces deux conditions sont ce qu'on appelle des conditions aux limites, contrairement par exemple aux conditions sur les débits massiques qui sont des conditions initiales. La présence de ces deux conditions transforme le problème en ce qu'on appelle un TWPBVP (two point boundary value problem).

C'est une différence significative avec un problème dont les conditions initiales seraient toutes connues appelé plus commodément un IVP (initial value problème). Dans le cas d'un IVP, l'intégration et donc le calcul des variables est progressive depuis l'entrée jusqu'à la sortie ou inversement. De multiples codes de calcul existent dans différentes bibliothèques mathématiques pour intégrer ce type de système différentiel. En revanche dans le cas d'un TWPBVP, cette méthode ne marche plus puisque les valeurs d'une ou de plusieurs variables sont inconnues en entrée et en sortie de four ; en l'occurrence dans notre cas, la valeur de la température de paroi est inconnue aussi bien à l'entrée qu'à la sortie.

Deux méthodes alternatives existent alors pour résoudre ce type de problème. Une méthode appelée méthode de tir (shooting method en anglais) et une méthode appelée méthode de relaxation. L'annexe C explique le principe de résolution de la méthode de relaxation. Nous utilisons la méthode de relaxation qui est beaucoup plus robuste pour résoudre les problèmes

TWPBVP. Brièvement, on peut dire que la méthode de relaxation remplace le problème aux équations différentielles par un problème aux différences finies. D'un point de vue pratique, nous utilisons le solveur BVP4C implémenté dans Matlab (Voir Annexe C) pour résoudre le système d'équations.

### 5.3 Résultats

Nous présentons dans ce qui suit les résultats fournis par le modèle dans un **cas de référence**. Le cas de référence est résumé dans le tableau suivant.

Paramètre	Valeur
Débit massique de bois	$10 \frac{kg}{h}$
Débit massique d'azote de balayage	$15 \frac{kg}{h}$
Vitesse de rotation	$4 \frac{tr}{min}$
Température de coquille 1	800°C
Température de coquille 2	800°C
Température de coquille 3	800°C
Température de coquille 4	800°C
Température de coquille 5	800°C

**Tab. 5.8:** Conditions opératoires pour le cas de référence

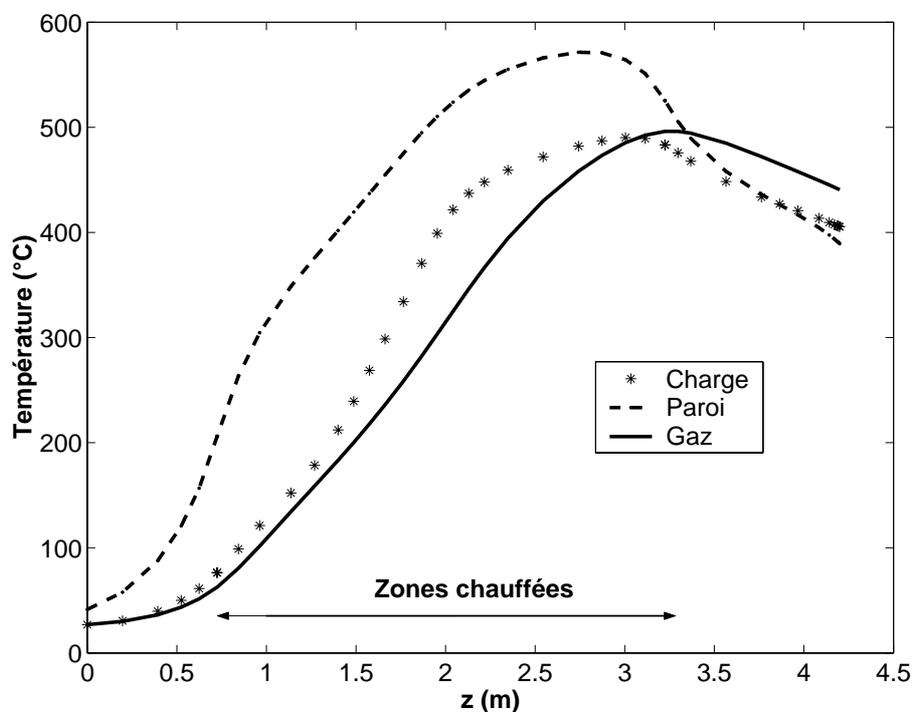
Les valeurs des coefficients de transfert de chaleur et des constantes thermophysiques utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Paramètre	Valeur
coefficient de convection solide-gaz	$15 \frac{W}{m^2 \cdot C}$
coefficient de conduction paroi-solide	$80 \frac{W}{m^2 \cdot C}$
coefficient de convection gaz-paroi	$10 \frac{W}{m^2 \cdot C}$
coefficient de convection paroi-air extérieur	$5 \frac{W}{m^2 \cdot C}$
Chaleur spécifique du bois phosphaté	$Cp_{BP} = 1500 + T$ [67]
Chaleur spécifique du char	$Cp_{char} = 420 + 2.09T + 6.85 \times 10^{-4}T^2$ [67]
Chaleur spécifique de l'acide phosphorique	$1480 \frac{J}{kg \cdot C}$ [68]
Chaleur spécifique de l'anhydride phosphorique (estimée)	$1000 \frac{J}{kg \cdot C}$
Chaleur spécifique des volatiles (estimée)	$1000 \frac{J}{kg \cdot C}$
Chaleur de réaction du séchage	$2667 \times 10^3 \frac{J}{kg}$
Chaleur de réaction de la pyrolyse	$418 \times 10^3 \frac{J}{kg}$ [37]
Chaleur de réaction de la transformation de $H_3PO_4$ en $P_2O_5$ et en $H_2O$	$2667 \times 10^3 \frac{J}{kg}$
Chaleur de réaction d'évaporation de $P_2O_5$	$294 \times 10^3 \frac{J}{kg}$ [68]
Emissivité des gaz	0.09
Emissivité de la paroi	0.7
Emissivité de la charge	0.9
Conductivité thermique de la paroi	$23 \frac{W}{m \cdot K}$

**Tab. 5.9:** Constantes thermophysiques et valeurs des coefficients de transfert de chaleur pour le cas de référence

## Evolution des températures

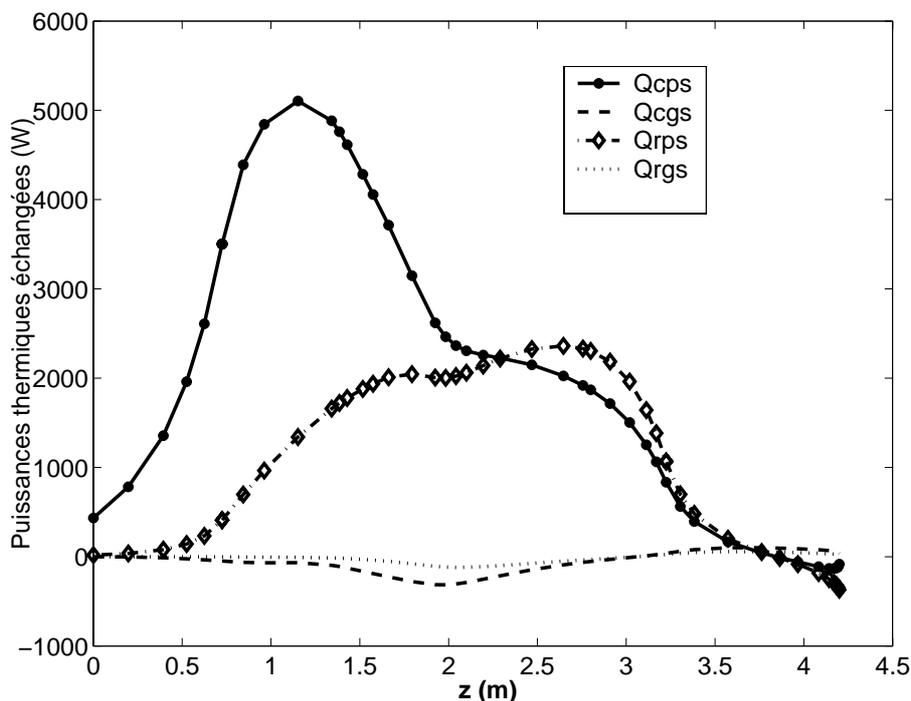
L'évolution de la température de la charge, de la paroi et du gaz sont représentées sur la figure 5.7.



**Fig. 5.7:** Evolution de la température de la charge, du gaz et de la paroi

La charge et le gaz entrent à une température de  $25^{\circ}\text{C}$  qui est supposée la température ambiante. Ils rentrent alors en contact avec la partie amont de la paroi qui n'est pas directement chauffée par les résistances chauffantes. Néanmoins, la chaleur se transmet par conduction à travers la paroi depuis la zone chauffée directement jusqu'à la zone non chauffée de la paroi. C'est ce qui explique que la température de paroi soit supérieure à l'ambiante à l'entrée du four tournant. La température de la charge et du gaz augmentent alors avec la température de la paroi le long des zones chauffées. Au delà de  $3.275\text{m}$ , la paroi du four tournant n'est plus chauffée par les résistances chauffantes et en plus la paroi est en contact direct avec l'air ambiant. Elle ne fournit plus de l'énergie à la charge et au gaz et elle est refroidie par convection par l'air ambiant. La température de paroi baisse rapidement. Ceci fait baisser également les températures de la charge et du gaz.

Le bilan des puissances échangées par la charge solide avec la paroi et le gaz est illustré sur la figure 5.8



**Fig. 5.8:** Puissances échangées par le solide

Les puissances thermiques reportées sur la figure 5.8 sont :

- $Q_{cps}$  : la puissance échangée par conduction entre la paroi et la charge solide
- $Q_{cgs}$  : la puissance échangée par convection entre la phase gazeuse et la charge solide
- $Q_{rps}$  : la puissance échangée par rayonnement entre la paroi et la charge solide
- $Q_{rgs}$  : la puissance échangée par rayonnement entre la phase gazeuse et la charge solide

Nous notons sur la figure 5.8 que les échanges dominants pour le cas de la charge sont les puissances échangées avec la paroi. En particulier la puissance échangée par conduction avec la paroi est la plus importante. La connaissance de la répartition du bilan de puissances est très intéressante pour évaluer l'importance de chaque poste (séchage, réactions de pyrolyse ou chauffage) sur la consommation énergétique de l'opération de production de charbon actif en four tournant. La charge reçoit environ 13651 W de la paroi. La répartition de cette puissance est donnée dans le tableau 5.10 :

Poste énergétique	Puissance (W)
Puissance sensible	2237
Séchage	5015
Pyrolyse	5838
Puissance échangée avec le gaz	464
Total	13554

**Tab. 5.10:** Répartition de la puissance totale reçue par la charge

Nous constatons d'après le tableau 5.10, que l'erreur de calcul sur le bilan de puissance de la charge est de 0.7 %.

Sur la puissance totale reçue par la charge :

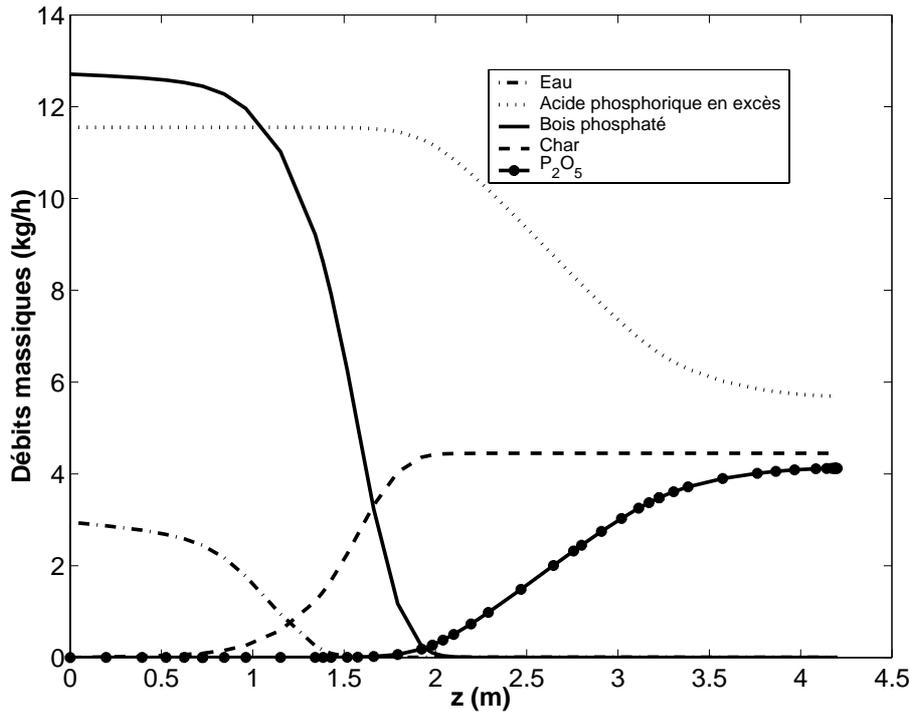
- 16.4 % sert au chauffage
- 36.7 % sert au séchage (eau d'humidité et eau de dilution)
- 47.2 % sert aux réactions de pyrolyse

La puissance consommée par le séchage est du même ordre de grandeur que la puissance consommée par la pyrolyse. Ceci n'est pas étonnant, car la quantité d'eau nécessaire pour diluer l'acide qui imprègne 10 kg de bois est de 2.25 kg alors que l'eau d'humidité contenue dans ces 10 kg de bois n'est que de 0.7 kg. Une recommandation qu'on pourrait en tirer est d'imprégner le bois avec de l'acide pur ne contenant pas d'eau. Ce qui pourrait diminuer la consommation énergétique du procédé de production de charbon actif en four tournant. Mais il semble par ailleurs, que la dilution favorise l'imprégnation du bois par l'acide phosphorique. Dans ce travail, il n'a pas été étudié l'effet de la dilution de l'acide et son importance ou pas.

### Evolution des débits massiques des différentes espèces

La figure 5.9 représente l'évolution des débits massiques des pseudo-espèces solides ou des espèces mélangées avec la phase solide.

Nous notons sur la figure 5.9 que le séchage de la charge est terminé à une distance de 1.5m de l'entrée du four. Quant à la pyrolyse de la charge, elle est terminée à une distance de 2.1m de l'entrée du four. Le débit massique de résidu solide produit est constant une fois

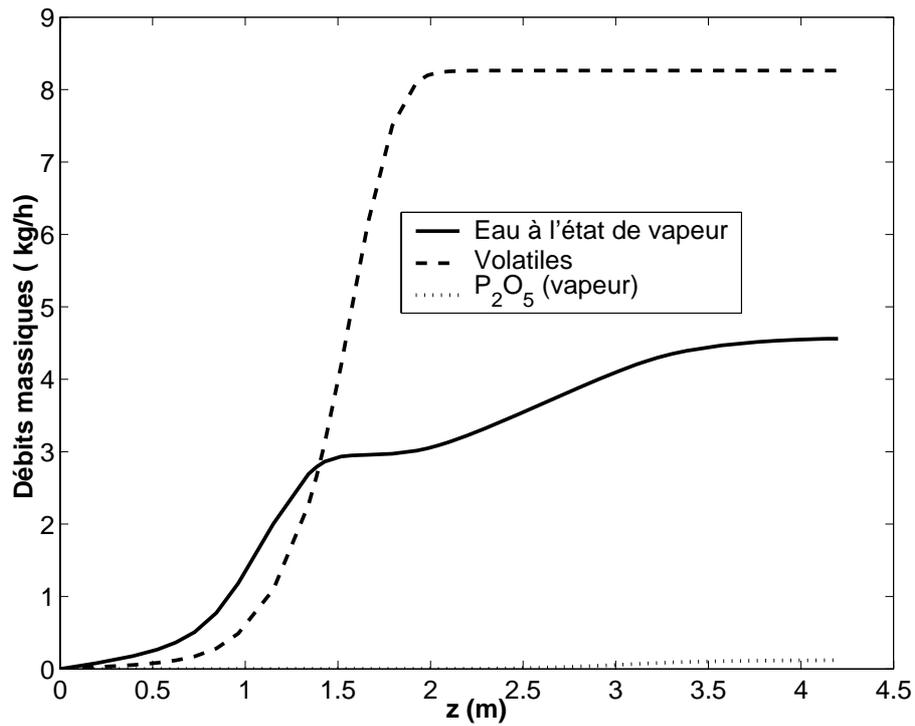


**Fig. 5.9:** Evolution des débits massiques

que la charge a terminé de se pyrolyser et est égal à  $4.4 \frac{kg}{h}$  en sortie de four tournant. L'acide phosphorique qui ne s'est pas combiné avec le bois commence à se pyrolyser à une distance de  $1.75 m$  depuis l'entrée du four tournant, quand la température de la charge solide a atteint  $340^\circ C$  (figure 5.7). L'acide phosphorique produit alors de l'anhydride phosphorique et de l'eau. Le débit massique de l'anhydride phosphorique produit augmente, mais montre sur la figure une limite due au fait que la vitesse de pyrolyse de l'acide phosphorique diminue. En effet, la température de la charge ne dépasse jamais le long du four  $500^\circ C$  et donc l'acide phosphorique ne se pyrolyse pas complètement d'après le schéma cinétique postulé (Voir page 73).

L'eau qui est co-produite avec le pentoxyde de phosphore par pyrolyse de l'acide phosphorique est vaporisée instantanément à cause de la température ( $320^\circ C$ ), qui est largement au dessus de la température de vaporisation de l'eau. Ceci est visible sur la figure 5.10 qui représente l'évolution des débits massiques des espèces qui se trouvent dans la phase gazeuse.

On note sur la figure 5.10 que le débit massique de vapeur d'eau présente d'abord un maximum à une distance de  $1.5m$  qui correspond à la fin du séchage, et par la suite augmente à partir de  $1.9m$ , ce qui correspond à la conversion de l'acide phosphorique en eau et en



**Fig. 5.10:** Evolution des débits massiques des espèces en phase gaz

pentoxyde de phosphore. Le débit massique de matières volatiles se trouvant dans la phase gazeuse atteint une valeur maximale à une distance de 2.1m, qui correspond à la fin de la pyrolyse du bois phosphaté.

Le bilan de matière entre l'entrée et la sortie du four tournant est indiqué dans le tableau 5.11.

Espèces	Entrée $\frac{kg}{h}$	Sortie $\frac{kg}{h}$
$H_2O$ (liquide)	2.95	0.0032
$H_3PO_4$	11.55	5.6937
$P_2O_5$ (solide)	0	4.1232
Bois phosphaté	12.71	0
Char	0	4.4485
$H_2O$ (vapeur)	0	4.5602
Volatiles	0	8.2615
$P_2O_5$ (vapeur)	0	0.1196
Total	27.21	27.21

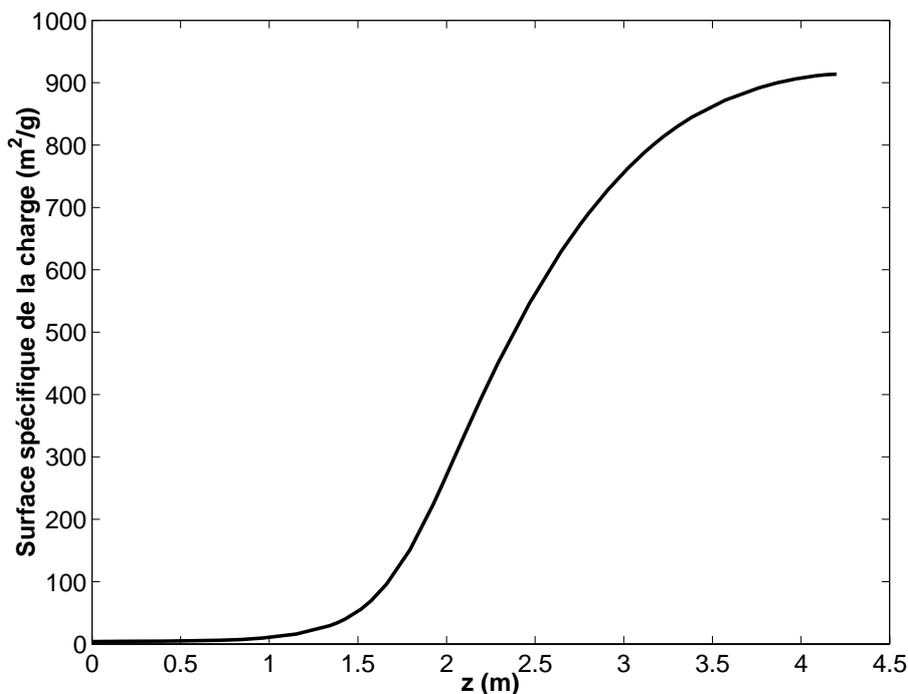
**Tab. 5.11:** Bilan de matière entre l'entrée et la sortie  
du four tournant en  $\frac{kg}{h}$

Une question très importante est de savoir quelle est la part de charbon actif sur le débit massique de char parce que c'est la production de charbon actif qui nous intéresse réellement. Pour cela il faudrait connaître la quantité d'acide phosphorique qui reste mélangé avec le char en sortie de four tournant. Il n'existe pas à notre connaissance un schéma qui explique clairement la part d'acide restée dans le char.

Une autre question importante est quelle est la quantité d'acide phosphorique qu'on peut récupérer de l'opération de production de charbon actif en four tournant. La quantité d'acide phosphorique totale introduite est égale à  $1.5G_{Bois}$  soit  $15 \frac{kg}{h}$ . D'après le tableau 5.11 on récupère  $5.69 \frac{kg}{h}$  sous forme d'acide phosphorique,  $4.12 \frac{kg}{h}$  sous forme de pentoxyde phosphore. Nous ne connaissons pas la fraction mélangé avec le char. On peut récupérer donc au moins  $9.87 \frac{kg}{h}$ . Sur les  $15 \frac{kg}{h}$  d'acide utilisé pour imprégner les  $10 \frac{kg}{h}$  de bois on peut récupérer à l'issu de l'opération au moins 65.5 %.

## Evolution de la surface spécifique de la charge

Le modèle permet également de connaître l'évolution de la surface spécifique de la charge dans le four tournant. Pour être plus précis, il s'agit de la surface spécifique potentielle. La figure 5.11 illustre l'évolution de la surface spécifique dans le cas de référence.



**Fig. 5.11:** *Evolution de la surface spécifique de la charge*

Pour une température de four de 800°C (nous entendons par là que les cinq températures de zone sont toutes égales), la surface spécifique potentielle de la charge serait de  $900 \frac{m^2}{g}$ .

## 5.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons élaboré un modèle 1 D de four tournant qui prend en compte l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se déroulent dans un four tournant.

L'écoulement de la charge a été pris en compte à travers l'utilisation de l'équation de Kramers qui calcule la hauteur de chargement. La vitesse d'écoulement de la charge en a été déduite.

Les échanges thermiques à l'intérieur du four tournant ont été modélisés par les équations de la littérature.

Les transformations chimiques du BIAP ont été prises en compte en intégrant les résultats du chapitre 3.

Les transformations texturales ont été prises en compte à travers l'intégration dans le modèle de la cinétique d'évolution de la surface spécifique obtenue dans le chapitre 4.

Le système différentiel qui décrit finalement le four tournant, comporte 15 équations différentielles. C'est un problème aux deux bouts en raison d'une variable dépendante (la température de paroi) dont la valeur n'est connue, ni à l'entrée du four tournant, ni à la sortie du four tournant. Un solveur implémenté dans Matlab (BVP4C) dédié à la résolution des problèmes aux deux bouts a été utilisé.

Une simulation dans un cas de référence (arbitrairement choisi), a été effectuée. Les résultats ont été présentés sous forme de :

- l'évolution des températures de la paroi, de la charge et du gaz,
- l'évolution des débits massiques des différentes espèces ou pseudo-espèces prises en compte dans le schéma réactionnel de pyrolyse,
- l'évolution de la surface spécifique de la charge.

# Chapitre 6

## Exploitation du modèle de four tournant et recherche de profils optimaux de température

Le modèle global élaboré au chapitre précédent est utilisé pour déterminer la conduite du four tournant. Dans un premier temps, les influences des paramètres opératoires sur la température de la charge et la surface spécifiques seront analysés. Dans un second temps, une étude d'optimisation du four tournant sera effectuée.

### 6.1 Influences des conditions opératoires

Les principaux paramètres opératoires du four tournant sont :

1. Les cinq températures de chauffe des zones
2. Le débit d'alimentation en solide
3. La vitesse de rotation
4. L'inclinaison du four

### 6.1.1 Influence des températures des zones

Nous allons nous intéresser à l'importance des températures de régulation des différentes zones de chauffe sur la température finale de la charge et surtout sur la surface spécifique de la charge. Nous avons la possibilité de régler les températures de 5 zones de chauffes indépendamment les unes des autres. Nous étudions d'abord des cas simples où les températures des cinq zones du four tournant sont identiques. Nous allons désigner par *température du réacteur*  $T_r$  la valeur commune des températures des cinq zones dans ce cas où elles sont identiques. Par exemple quand nous dirons que la température de réacteur est égale à  $500^\circ\text{C}$ , cela signifiera que les cinq températures de chauffe sont toutes fixées à  $500^\circ\text{C}$ .

On fait varier la température du réacteur de  $500^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$  et nous regardons l'influence sur l'évolution des températures de la charge solide, de la paroi et sur l'évolution de la surface spécifique de la charge le long du four tournant.

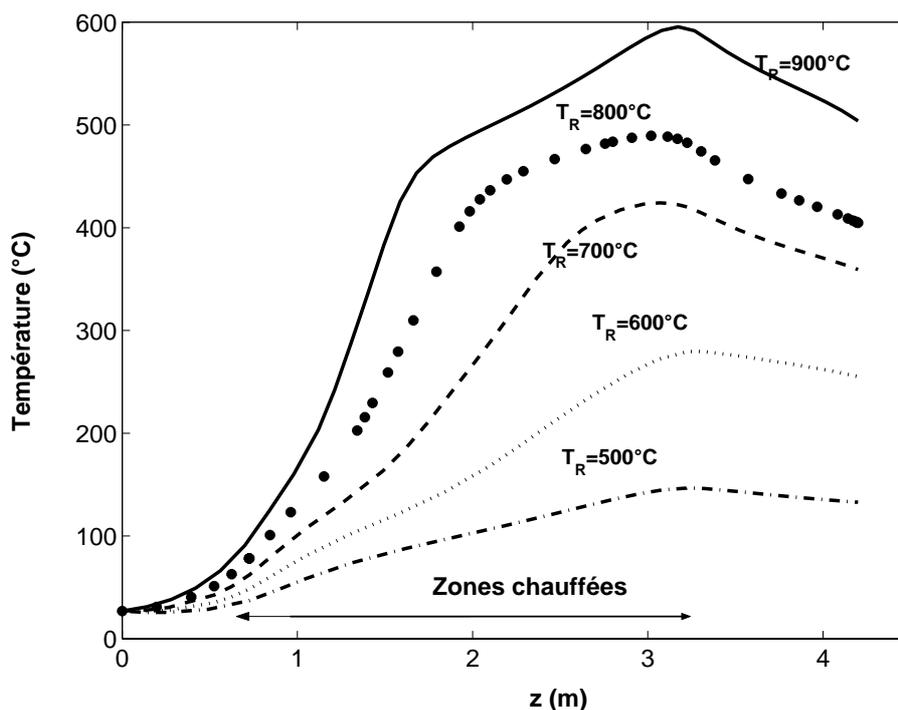
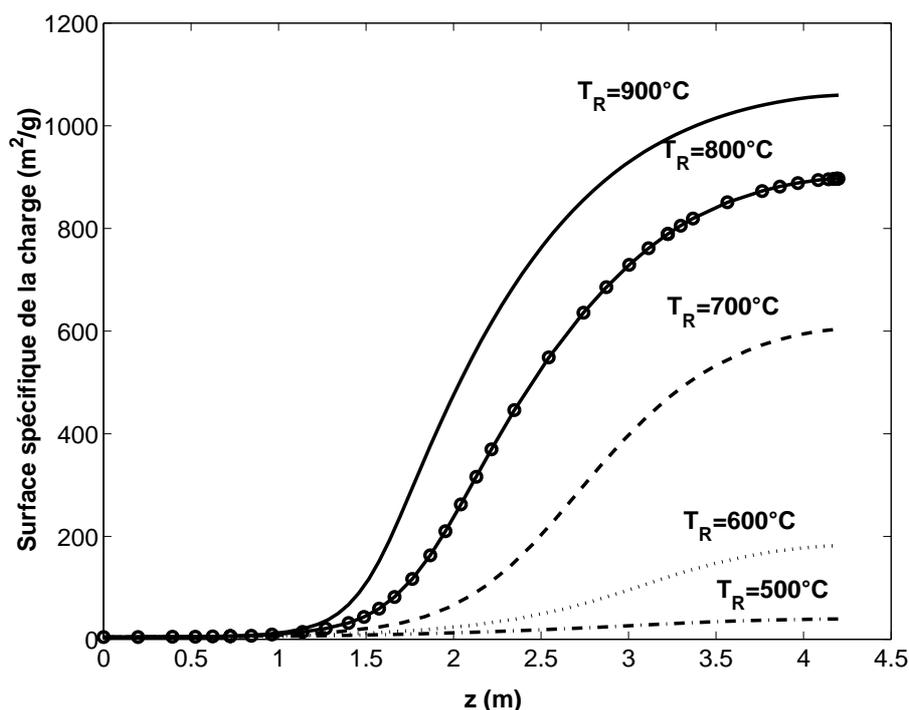


Fig. 6.1: Influence de la température de réacteur sur l'évolution de la température de la charge

Sur la figure 6.1, sont tracées les évolutions de la température de la charge pour différentes températures de réacteur. On note sur la figure 6.1 la même allure pour les différentes courbes

d'évolution obtenues : la température de la charge augmente progressivement depuis l'entrée du four tournant et en avançant vers la zone de chauffe qui se trouve entre 0.725 m et 3.2 m.

Pour une température de réacteur inférieure à 700°C, la température de charge n'arrive jamais à atteindre 450°C. La température de charge ne dépasse que légèrement 400°C et sur une distance courte de 40 cm comprise entre 2.8 m et 3.2 m. Ces niveaux de température ne permettront sûrement pas de développer des surfaces spécifiques élevées pour la charge. C'est ce qui ressort de la figure 6.2 qui représente l'évolution des surfaces spécifiques obtenues.



**Fig. 6.2:** Influence de la température de réacteur sur l'évolution de la surface spécifique de la charge

Effectivement, on remarque sur la figure 6.2, qu'en deçà d'une température de réacteur inférieure à 700°C, la surface spécifique en sortie de four tournant n'est que de 600  $\frac{m^2}{g}$ . Cette surface, bien que non négligeable, n'est toutefois pas assez élevée quand on la compare à la valeur de 1400  $\frac{m^2}{g}$  qu'on a pu obtenir lors des expériences en réacteur à lit traversé.

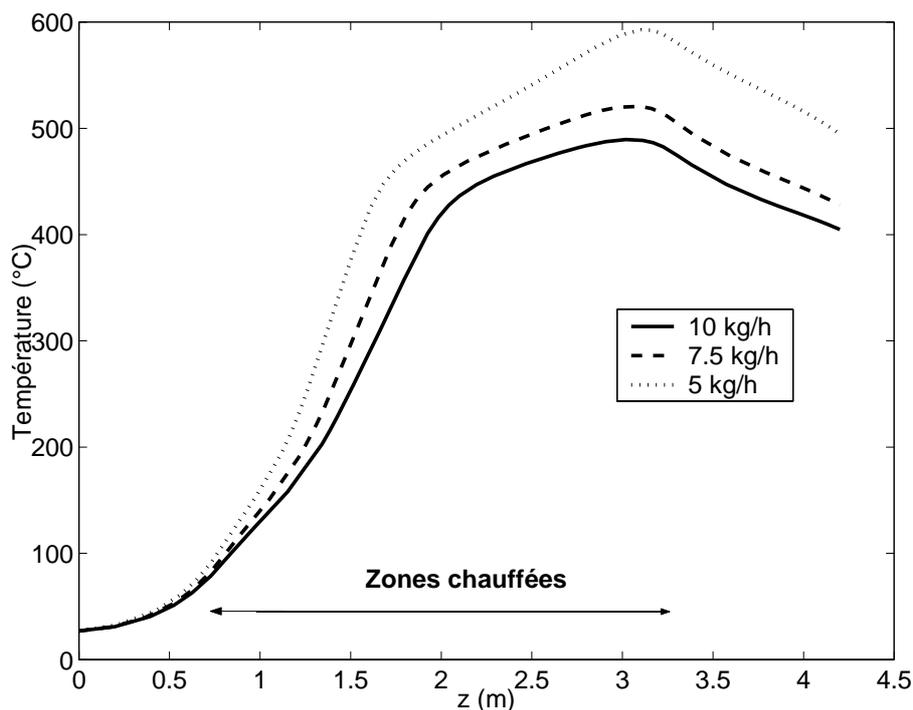
## 6.1.2 Influence du débit d'alimentation en solide

Nous cherchons à savoir quel est l'effet du débit d'alimentation sur l'évolution de la température de la charge et de la surface spécifique en sortie de four tournant. Les conditions de simulation sont les suivantes :

Paramètre	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 3
$G_{Bois}(\frac{kg}{h})$	5	7.5	10
Vitesse de rotation ( $\frac{tr}{min}$ )	4	4	4

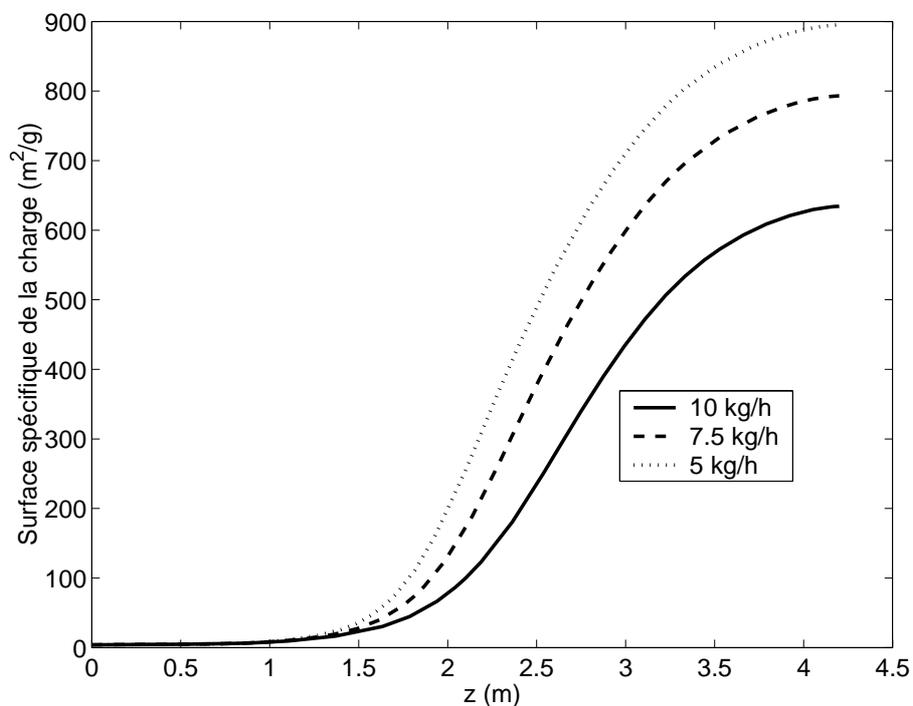
**Tab. 6.1:** Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du débit d'alimentation en bois

Les taux de remplissage moyens calculés sont de 18, 24 et 36% respectivement pour la simulation 1, la simulation 2 et la simulation 3. Le temps de séjour reste inchangé à 56 minutes pour les trois simulations.



**Fig. 6.3:** Influence du débit d'alimentation de solide sur l'évolution de la température de la charge

La figure 6.3 représente l'évolution de la température de la charge le long du four tournant pour différents débits d'alimentation de la charge. Nous remarquons sur la figure 6.3 que plus le débit massique d'alimentation est élevé, plus les températures atteintes par la charge sont moins élevées. Ce qui est tout à fait normal puisque la masse à chauffer est plus importante (pour les mêmes températures de zone de chauffe). Les temps de séjour obtenus sont à peu près de 56 minutes pour les trois simulations. Le taux de remplissage du four tournant augmente avec le débit massique d'alimentation de la charge. A priori la surface spécifique en sortie de four tournant dépendra également de ces profils en température. La figure 6.4 représente les évolutions de la surface spécifique de la charge.

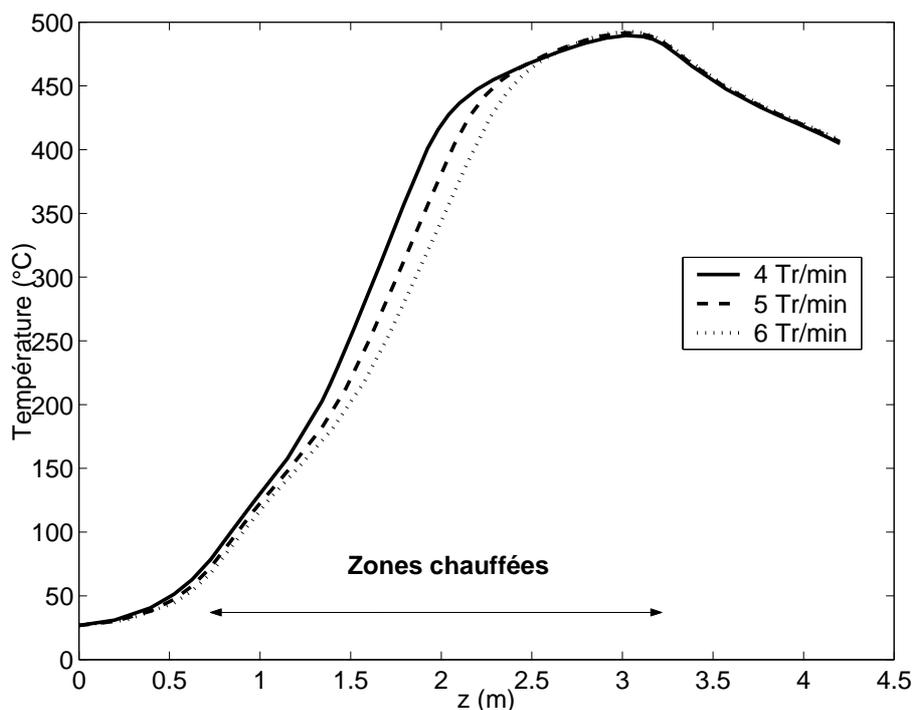


**Fig. 6.4:** *Influence du débit d'alimentation de solide sur l'évolution de la surface spécifique de la charge*

Nous constatons que le débit d'alimentation de la charge a un impact significatif sur la surface spécifique de la charge.

### 6.1.3 Influence de la vitesse de rotation et de l'inclinaison

Nous voulons étudier quel peut être l'effet de la vitesse de rotation sur le profil de température de la charge et la valeur de la surface spécifique en sortie de four. Trois vitesses de rotation caractéristiques du fonctionnement d'un four tournant industriel ont été retenues :  $4 \frac{tr}{min}$ ,  $5 \frac{tr}{min}$  et  $6 \frac{tr}{min}$ .



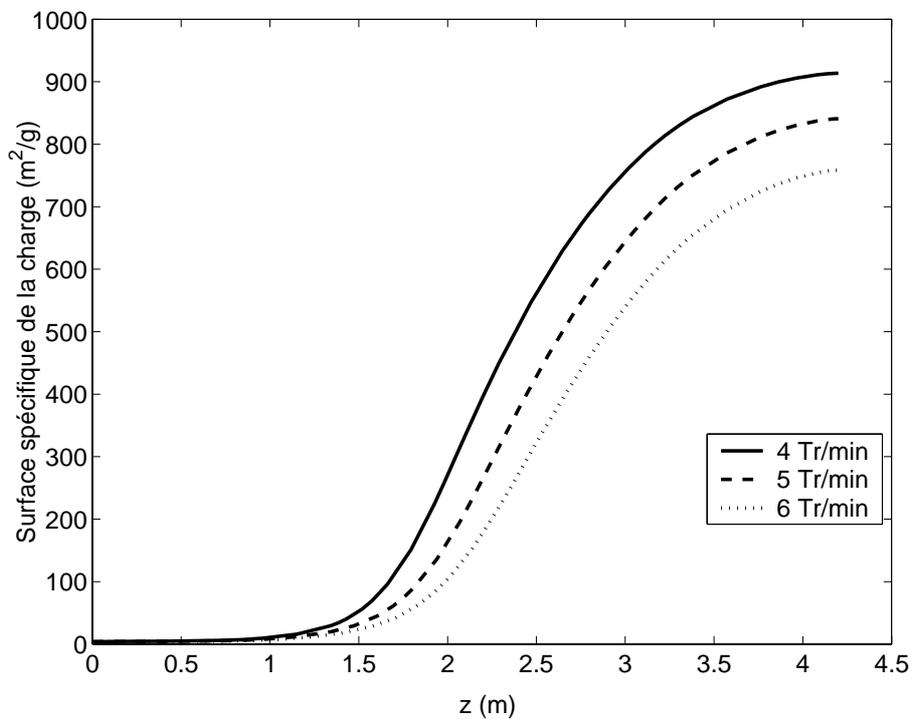
**Fig. 6.5:** Influence de la vitesse de rotation du four sur l'évolution de la température de la charge

La figure 6.5 représente l'effet de la vitesse de rotation sur le profil de température de la charge. Nous notons qu'en augmentant la vitesse de rotation, les températures atteintes par la charge sont plus basses le long du four tournant. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la vitesse de rotation (toute condition opératoire égale par ailleurs), on diminue le temps de séjour de la charge dans le four tournant. Les temps de séjour et les taux de remplissages calculés pour les trois cas sont montrés dans le tableau 6.2.

Paramètre	Simulation 1	Simulation 2	Simulation3
Vitesse de rotation ( $\frac{tr}{min}$ )	4	5	6
Temps de séjour (min)	56.6	44.8	37.2
Taux de remplissage (%)	36	28.9	24

**Tab. 6.2:** Temps de séjour et taux de remplissage calculés pour trois vitesses de rotation

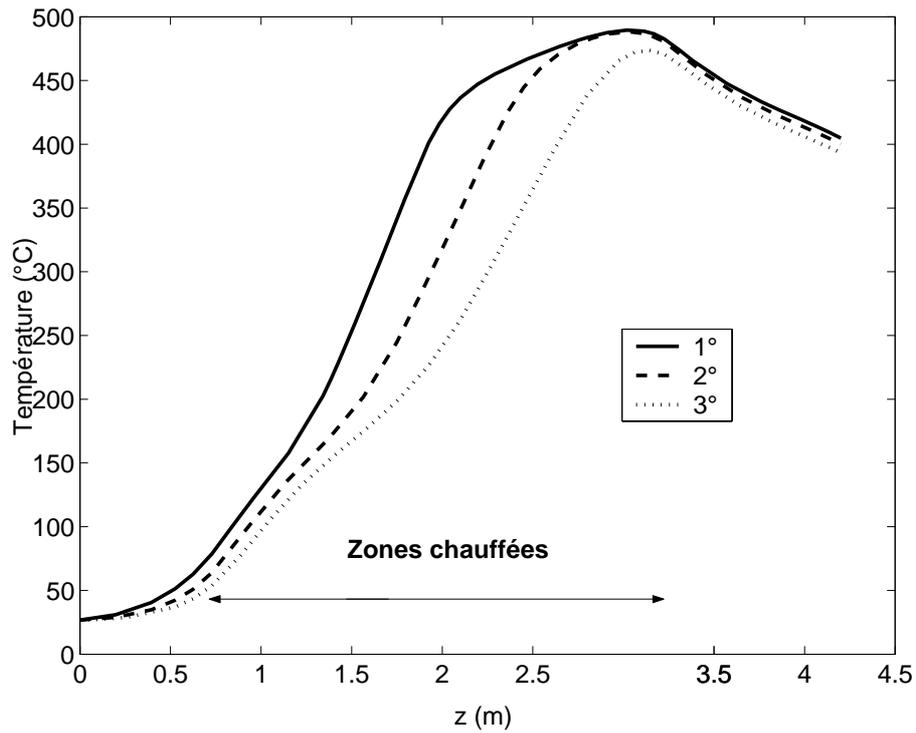
La figure 6.6 montre l'évolution de la surface spécifique obtenue quand on varie la vitesse de rotation. En augmentant la vitesse de rotation, on diminue la surface spécifique en sortie de four tournant.



**Fig. 6.6:** Influence de la vitesse de rotation du four sur l'évolution de la surface spécifique de la charge

L'inclinaison du four est un paramètre important notamment en ce qui concerne le temps de séjour de la charge dans le four tournant. L'influence de l'inclinaison sur le profil de température de charge est montrée sur la figure 6.7.

Nous remarquons qu'en inclinant davantage le four tournant, la température de la charge diminue. Ceci est dû à la diminution du temps de séjour de la charge. En effet le temps de



**Fig. 6.7:** Influence de l'inclinaison du four sur l'évolution de la température de la charge

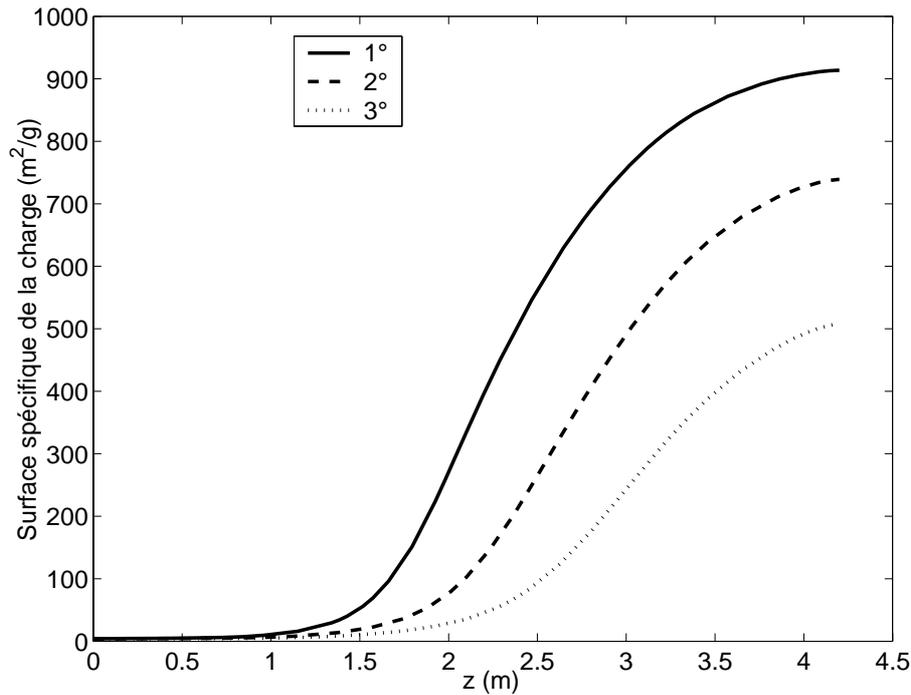
séjour et le taux de chargement du four diminue quand on augmente l'inclinaison. Le tableau 6.3 donne le taux de remplissage et le temps de séjour en fonction de l'inclinaison.

Paramètre	Simulation 1	Simulation 2	Simulation3
Inclinaison (°)	1	2	3
Temps de séjour (min)	56	34	22
Taux de remplissage (%)	36	22	14.4

**Tab. 6.3:** Temps de séjour et taux de remplissage calculés pour trois inclinaisons du four tournant

Le développement poreux correspondant est illustré dans la figure 6.8.

La surface spécifique développée diminue avec l'augmentation de l'inclinaison du four tournant.



**Fig. 6.8:** *Influence de l'inclinaison du four sur l'évolution de la surface spécifique de la charge*

## 6.2 Limites de la méthode de résolution

Le modèle que nous venons d'élaborer pour décrire la production de charbon actif en four tournant (par activation chimique du bois) a été résolu à l'aide d'un solveur dédié aux problèmes aux deux bouts. L'un des principes de ce solveur est de diviser le domaine d'intégration en un maillage de  $N$  points. Le choix du nombre de mailles initial (fixé par l'utilisateur du solveur) est crucial pour que la résolution soit réussie. Nous avons remarqué que deux problèmes se posent :

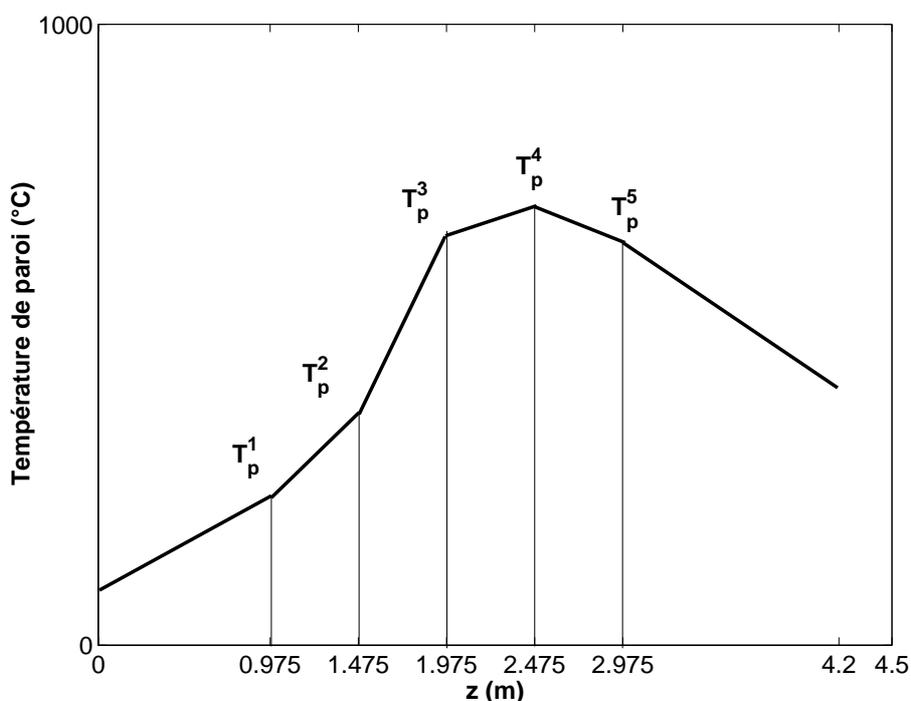
1. Il est tout à fait possible qu'en passant d'un maillage de 20 points à un maillage de 21 points (par exemple), on passe d'une situation d'échec à une situation de réussite en terme de résolution du problème.
2. Quand on change des paramètres du modèle (par exemple si la température de réacteur passe de  $500^{\circ}\text{C}$  à  $800^{\circ}\text{C}$ ), il faut adapter le choix du maillage initial pour que la résolution réussisse. C'est à dire qu'il n'y a pas un maillage unique qui permette de résoudre le problème aux deux bouts dans toutes les configurations possibles.

Ce deuxième problème est un handicap, si on veut coupler ce modèle de four tournant à un code d'optimisation. En effet, un code d'optimisation va changer les variables d'optimisation lors d'un processus itératif.

C'est pourquoi, nous allons simplifier ce modèle de four tournant en linéarisant la température de paroi. En effet, ce qui rend le système d'équations différentielles décrivant le four tournant, un problème aux deux bouts, c'est la température de paroi qui n'est connue, ni à l'entrée, ni à la sortie du four tournant.

### 6.3 Linéarisation de la température de paroi

Le principe de la linéarisation de la température de paroi est indiqué sur la figure 6.9.



**Fig. 6.9:** Linéarisation de la température de paroi

La linéarisation de la température de paroi est effectuée autour de 5 points qui se trouvent aux centres de différentes zones de chauffe.

Les températures aux deux extrémités du four tournant sont fixées de la façon suivante :

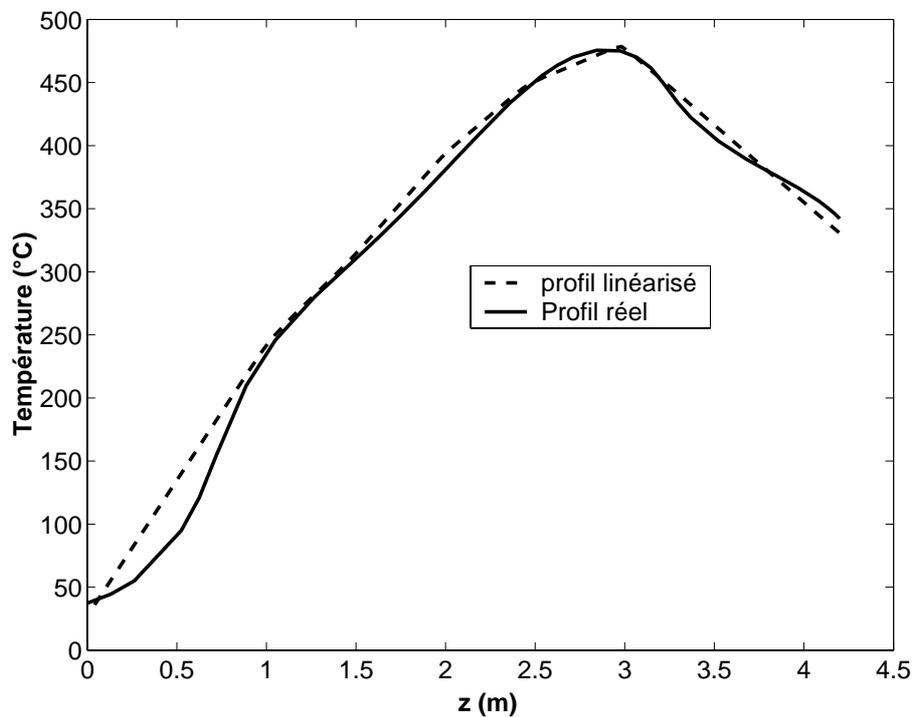
- La température de paroi à l'entrée du four tournant est fixée à 50°C en s'inspirant des résultats précédents.

- Pour la température en sortie de four tournant, toujours en s'appuyant sur les résultats précédents, nous écrivons  $T_p(L) = T_p^5/1.25$ .

La température de paroi en toute position  $z$  du four tournant est obtenue par le calcul suivant :

$$T_p(z) = T_p(i) + \frac{T_p(i+1) - T_p(i)}{z_{i+1} - z_i} \quad (6.1)$$

On peut s'interroger sur la validité d'une telle linéarisation. A titre d'exemple, la figure 6.10 montre la comparaison entre le profil réel de température de paroi et le profil obtenu par linéarisation quand on fixe la température de réacteur à  $700^\circ\text{C}$ .



**Fig. 6.10:** *Comparaison entre le profil de paroi réel et le profil linéarisé pour une température de réacteur de  $700^\circ\text{C}$*

Nous notons sur cette figure que le profil linéarisé est une bonne approximation du profil réel de température de paroi.

La linéarisation de la température de paroi permet de ramener le nombre des équations différentielles décrivant la production de charbon actif en four tournant de 15 à 13. En effet les deux équations différentielles décrivant la conservation de l'énergie dans la paroi (équations

5.40 et 5.41) disparaissent du système d'équations indiqué dans les tableaux 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6 au chapitre 5

Le modèle simplifié de four tournant est alors constitué de 13 équations différentielles ordinaires du 1er ordre à valeurs initiales. L'intégration sera progressive de l'entrée du four tournant jusqu'à la sortie. Pour résoudre le nouveau système différentiel, nous utilisons un intégrateur dédié à ce type de problème. Cet intégrateur est implémenté en langage fortran et s'appelle Lsodi [69].

La résolution de ce nouveau modèle est beaucoup plus rapide que le modèle précédent. Typiquement il faut un temps de 2 secondes pour résoudre ce nouveau système alors qu'il fallait presque une minute pour résoudre le problème global initial. Ce gain de temps sera très utile quand on va coupler ce modèle avec un code d'optimisation.

En effet pour un code d'optimisation qui ferait appel au modèle de four tournant, 100 fois par exemple, le temps de recherche de l'optimum passerait de 100 minutes à 2 minutes soit un gain de temps 98 minutes.

## 6.4 Optimisation du profil de température de la paroi

Dans cette section, nous allons chercher l'existence d'un profil de température optimal qui maximiserait la surface spécifique en sortie du four tournant. L'optimisation est un domaine qui possède son propre vocabulaire et un formalisme mathématique spécifique. Avant d'aller plus loin, nous allons introduire quelques concepts importants sur l'optimisation.

### 6.4.1 Généralités sur l'optimisation

Un problème d'optimisation s'écrit sous sa forme la plus générale de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 & \text{Minimiser} && f(x_1, x_2, \dots, x_n) \\
 & \text{Soumise à :} && g_i(x) = 0 \quad i = 1, \dots, me \\
 & && g_i(x) \leq 0 \quad i = me + 1, \dots, m \\
 & && x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \quad i = 1, 2, \dots, n
 \end{aligned}$$

## VARIABLES D'OPTIMISATION

$x_i$   $i = 1, 2, \dots, n$  sont les variables d'optimisation du problème. Ces variables varient dans un domaine fixé par l'opérateur. Elles peuvent être des longueurs, des masses, des puissances . . . . Dans notre cas ce sont les cinq zones de température de chauffe.

## FONCTION OBJECTIF

$f(X)$  est ce qu'on appelle la fonction objectif ou la fonction critère ou la fonction coût. C'est donc la fonction  $f$  qu'on cherche à minimiser ou maximiser selon le problème. La fonction  $f$  doit dépendre explicitement ou implicitement des variables d'optimisation. La fonction découle souvent d'un modèle numérique. Dans notre cas la fonction  $f$  sera la surface spécifique potentielle que possède la charge en sortie de four tournant. Cette surface comme nous l'avons vu, est obtenue en intégrant un système différentiel de quinze équations différentielles.

On parle de fonction mono-objectif quand la fonction objectif est un scalaire. L'optimisation multiobjectif traite des problèmes d'optimisation où la fonction objectif n'est pas constituée d'une seule mais de deux, trois ou plusieurs fonctions objectifs. Ces objectifs sont souvent conflictuels. Nous nous limiterons dans notre étude à une optimisation simple objectif qui sera comment maximiser la surface spécifique en sortie de four tournant.

## CONTRAINTES D'ÉGALITÉ ET CONTRAINTES D'INÉGALITÉS

Les fonctions  $g_i(x) = 0$   $i = 1, \dots, me$  sont des contraintes d'égalité. Les fonctions  $g_i(x) \leq 0$   $i = me, \dots, m$  sont des contraintes d'inégalité. Les équations suivantes donnent des exemples de contraintes d'égalité et de contraintes d'inégalités.

### **Exemple de contrainte d'égalité :**

$$X(1) - X(2) = 100 \quad (6.2)$$

### **Exemple de contrainte d'inégalité :**

$$X(1) - X(2) \leq 100 \quad (6.3)$$

Cette contrainte d'inégalité exprime par exemple que la température de zone 1 sera supérieure ou égale de 100°C de plus que la température de zone 2. Dans le cas où il n'y a ni contraintes

d'égalité, ni contraintes d'inégalité, l'optimisation est dite sans contrainte. La présence des bornes supérieures et/ou inférieures pour les variables d'optimisation peut être traitée comme une optimisation avec contraintes ou une optimisation sans contraintes.

### **Notion de non-linéarité**

On distingue l'optimisation linéaire de l'optimisation non-linéaire. Si la fonction objectif ou les fonctions contraintes sont toutes linéaires (par rapport aux variables d'optimisation), on parle alors d'optimisation linéaire. Si par contre il y a présence de non-linéarité dans la fonction objectif ou dans l'une des fonctions contraintes, l'optimisation est dite non-linéaire. Les algorithmes de recherche de la solution sont radicalement différents. Plusieurs des équations qui interviennent dans la modélisation du four tournant sont fortement non-linéaires (présence de puissance supérieure à l'unité dans les termes radiatifs) et donc il s'agit dans notre cas d'un problème d'optimisation non-linéaire.

### **Algorithme de recherche**

La méthode la plus robuste pour résoudre un problème d'optimisation non-linéaire avec contraintes est la méthode séquentielle quadratique plus connue sous l'appellation anglaise SQP (sequential quadratic programming).

Cette méthode consiste à remplacer le problème initial par une succession de problèmes quadratiques à chaque itération. Nous allons justement utiliser une méthode SQP pour la recherche du profil optimal de température. Le code que nous utilisons s'appelle NLPQLP (voir Annexe A)

## **6.4.2 Recherche du profil de paroi optimal**

Nous allons maintenant appliquer les concepts qu'on vient d'introduire à la recherche du profil de température optimale qui maximisera la surface spécifique en sortie de four tournant. On cherche à maximiser une qualité de la charge qui est la valeur de la surface spécifique en sortie de four tournant. Les variables d'optimisation considérées sont les températures de la paroi du four tournant aux centres des différentes zones. C'est à dire les cinq températures au-

tour desquelles nous avons calculé la température linéaire de paroi. Le problème d'optimisation s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \text{Maximiser} \quad & S_{BET}(T_1^p, T_2^p, T_3^p, T_4^p, T_5^p) \\ \text{tel que} \quad & T_{inf}^p \leq T_i^p \leq T_{sup}^p \quad i = 1, 5 \end{aligned}$$

$T_i^p$   $i = 1, 5$  sont les variables d'optimisation, l'exposant  $p$  pour dire qu'il s'agit de la température de paroi.

$S_{BET}$  désigne la surface spécifique de la charge en sortie de four tournant.  $S_{BET}$  est la fonction objectif (qui est mono-objectif ici). Le problème ne comporte pas de contraintes d'égalité. Par ailleurs les seules contraintes d'inégalité, sont celles imposées par les limites du domaine.

Nous choisissons la limite inférieure  $T_{inf}^p$  égale à  $25^\circ\text{C}$ ; ce qui est équivalent à l'absence de chauffage. Nous donnons ainsi la possibilité au code d'optimisation de ne pas mettre en marche le chauffage sur une zone si cela est intéressant. La limite supérieure du domaine de recherche est fixée à  $1000^\circ\text{C}$  qui est la limite de tenue en température de la paroi. Le domaine de recherche est donc compris entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

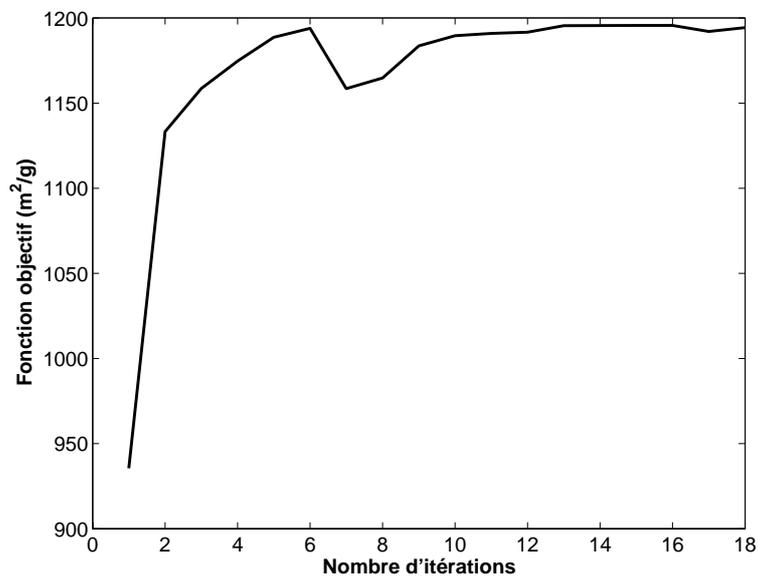
On initialise les cinq valeurs de température de paroi, le modèle de calcul de four tournant évalue la surface spécifique en sortie de four tournant et transmet la valeur au code d'optimisation. Le code d'optimisation exécute alors son algorithme de recherche de l'optimum (Voir Annexe A) et propose cinq nouvelles valeurs de température. Ce calcul itératif est répété jusqu'à la satisfaction d'un critère d'arrêt. Nous avons utilisé comme critère d'arrêt une tolérance  $\epsilon = 10^{-3}$  sur la fonction objectif. C'est à dire que le code d'optimisation s'arrête lorsque entre deux itérations successives, la fonction objectif ne varie plus que 0.001.

## Résultats de l'optimisation

Le tableau 6.4 et la figure 6.11 illustrent les résultats obtenus.

Variable	Initial	Optimal	Fonction objectif ( $S_{BET} \frac{m^2}{g}$ )
$T_1^p$ ( $^{\circ}C$ )	450	793	1194
$T_2^p$ ( $^{\circ}C$ )	450	567	
$T_3^p$ ( $^{\circ}C$ )	450	563	
$T_4^p$ ( $^{\circ}C$ )	450	501	
$T_5^p$ ( $^{\circ}C$ )	450	562	

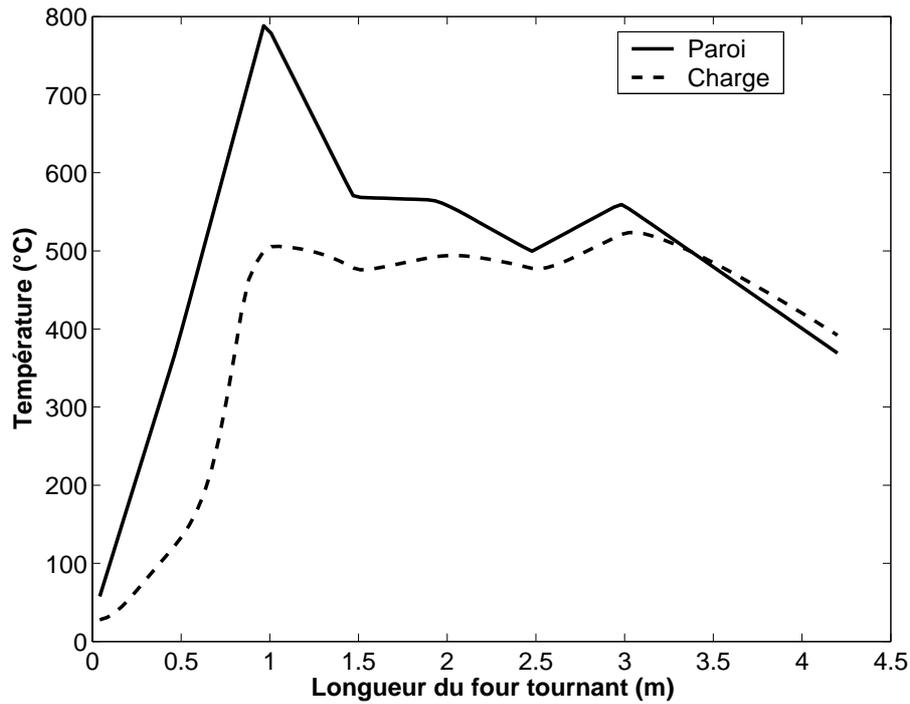
**Tab. 6.4:** Valeurs initiales, valeurs optimales des variables d'optimisation et valeur de la fonction objectif à l'optimum



**Fig. 6.11:** Evolution de la fonction objectif

La valeur de la surface spécifique obtenue à l'optimum est proche de  $1200 \frac{m^2}{g}$ . L'optimiseur améliore donc de  $150 \frac{m^2}{g}$  la valeur obtenue au meilleur des cas des configurations simples (voir figure 6.1). Le profil de paroi linéarisé autour des cinq valeurs optimales ainsi que le profil de température de charge correspondant sont montrés dans la figure 6.12.

Le code d'optimisation propose donc de chauffer la charge rapidement, d'atteindre une température de  $500^{\circ}C$  à une distance de  $1 m$  de l'entrée du four tournant et de maintenir la charge à une température proche de  $500^{\circ}C$  sur toute la longueur restante.



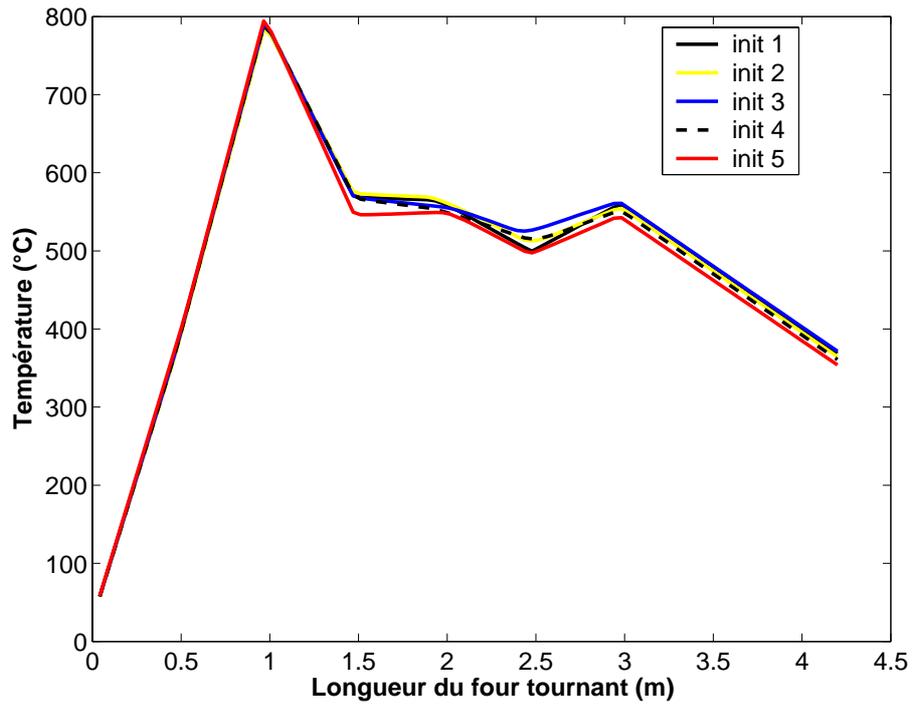
**Fig. 6.12:** *Profils des températures de la paroi et de la charge à l'optimum*

Est-ce que l'optimum obtenu est un optimum local ou global? En général, il est difficile de trouver un optimum global. Néanmoins, en changeant les valeurs d'initialisation des variables d'optimisation, on peut se faire une idée sur la qualité de l'optimum. Nous avons donc changé l'état d'initialisation. Les nouveaux états initiaux sont montrés dans le tableau 6.5 :

Variable	Init 1	Init 2	Init3	Init 4	Init 5
$T_1^p$ (°C)	450	200	300	600	700
$T_2^p$ (°C)					200
$T_3^p$ (°C)					300
$T_4^p$ (°C)					600
$T_5^p$ (°C)					400

**Tab. 6.5:** *Changement des valeurs initiales pour les variables d'optimisation*

La figure 6.13 indique les résultats obtenus pour les nouvelles variables d'initialisation en terme de profil de température de paroi linéarisés, autour des optimum obtenus.



**Fig. 6.13:** *Influence de l'état d'initialisation sur l'optimum*

On note sur la figure 6.13 que les changements induits sur l'optimum par les changements des valeurs d'initialisation est négligeable. Nous pouvons donc considérer l'optimum obtenu comme un optimum global.

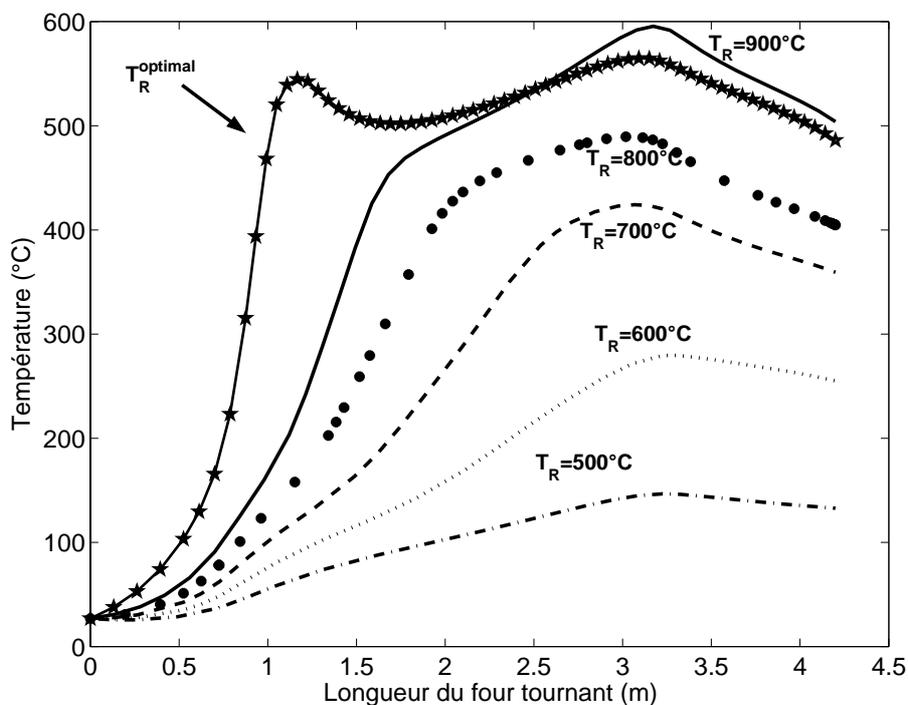
Maintenant que nous connaissons cet optimum au niveau de la température de paroi, nous cherchons à remonter aux valeurs des températures de consigne au niveau des résistances chauffantes.

Une procédure de recherche manuelle nous permet de remonter aux températures de consigne en partant du profil de température de paroi. Dans le tableau 6.6, nous indiquons les cinq températures de consigne qui correspondent au profil de température de paroi optimal.

Consigne	Valeur
$T_1^{coq}$ ( $^{\circ}C$ )	1300
$T_2^{coq}$ ( $^{\circ}C$ )	727
$T_3^{coq}$ ( $^{\circ}C$ )	727
$T_4^{coq}$ ( $^{\circ}C$ )	727
$T_5^{coq}$ ( $^{\circ}C$ )	727

**Tab. 6.6:** Valeurs des températures de consigne qui donnent un profil de température de paroi optimal

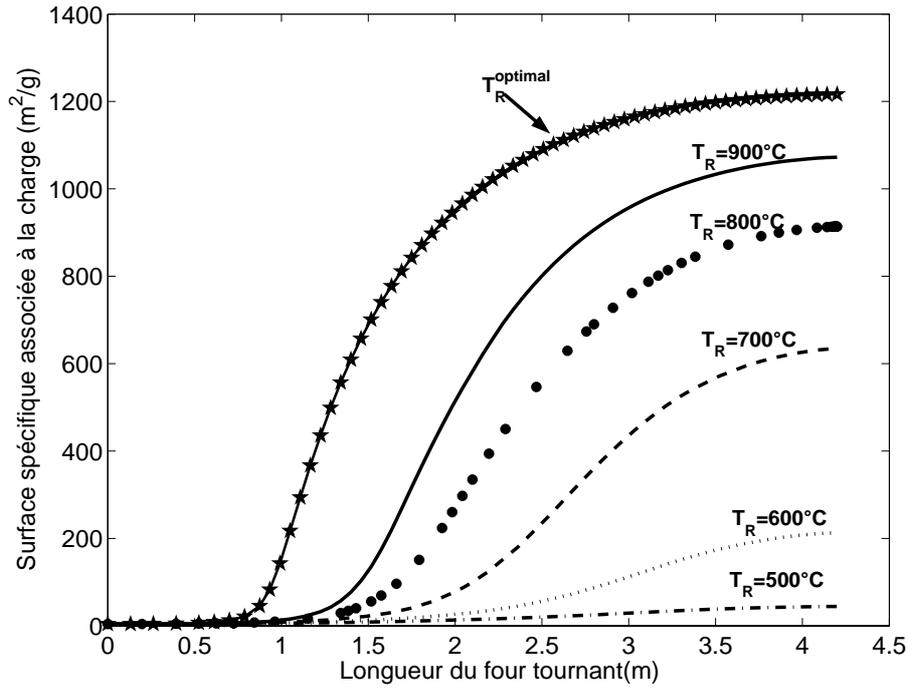
La figure 6.14 indique la comparaison entre les profils de température de charge dans le cas des configurations simples et dans le cas de l'optimum.



**Fig. 6.14:** Comparaison des profils de température de charge obtenus pour les cas de configurations simples et le cas optimisé

La figure 6.15 indique l'évolution de la surface spécifique de la charge correspondante.

La différence entre le profil optimisé et les cas de configurations simples est très nette : dans le cas de profil optimisé, la température de charge augmente rapidement avec la distance tandis que dans les configurations simples, la température de charge augmente lentement. En



**Fig. 6.15:** *Comparaison des évolutions de la surface spécifique de la charge obtenues pour les cas de configurations simples et le cas optimisé*

conséquence, la surface spécifique de la charge se développe également rapidement avec la distance. En effet, à une distance de 1.5 m de l'entrée du four tournant, la surface spécifique développée est égale déjà à  $700 \frac{m^2}{g}$ . Ce résultat est à rapprocher des conclusions du paragraphe 4.4.2 qui montrait que des vitesses de chauffés élevées conduisaient aux surfaces spécifiques les plus élevées.

## 6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé dans un premier temps l'influence des conditions opératoires sur les résultats du four tournant en terme de température de la charge et de surface spécifique développée.

Nous avons vu que l'augmentation de la température de réacteur impliquait l'augmentation de la surface spécifique en sortie de four tournant. Ce que nous avons appelé température de réacteur, ce sont les cinq températures de résistances chauffantes. Pour une température

maximale de réacteur de 900°C, la surface spécifique de la charge en sortie de four tournant était de  $1080 \frac{m^2}{g}$

Nous avons également étudié l'influence du débit d'alimentation de la charge sur le développement de la surface spécifique. Nous avons pu établir que plus le débit est élevé, plus la surface spécifique obtenue en sortie de four tournant est plus faible. Ceci est dû au fait qu'on chauffe une plus grande masse, et donc que les températures atteintes sont moins élevées le long du four tournant, ce qui implique alors un moindre développement de la surface spécifique.

La vitesse de rotation et l'inclinaison du four tournant ont des effets similaires : l'augmentation de l'un de ces deux paramètres (toute condition égale par ailleurs), implique des profils de température moins importants. En effet si on augmente la vitesse de rotation ou l'inclinaison du four tournant, alors le temps de séjour de la charge diminue et donc la durée de chauffage diminue ; ce qui implique donc un développement de la porosité moins importante.

La vitesse de rotation et l'inclinaison déterminant principalement le temps de séjour, nous les avons fixé respectivement à  $4 \frac{tr}{min}$  et à  $1^\circ$ . Le temps de séjour était alors de 56 minutes pour une charge de  $10 \frac{kg}{h}$ .

Dans un deuxième temps, un problème d'optimisation a été formulé pour maximiser la surface spécifique de la charge en sortie de four tournant. Nous avons vu que le modèle de four tournant décrit par le système de 15 équations différentielles ne pourrait pas être couplé avec un code d'optimisation. Nous avons à cet effet, linéarisé la température de paroi pour simplifier le problème. Ce modèle simplifié a été ensuite couplé avec un code d'optimisation non-linéaire pour chercher le profil de paroi qui maximiserait la surface spécifique de la charge en sortie de four tournant. Nous avons pu trouver un optimum qui réalise cet objectif et nous avons vérifié que cet optimum n'était pas un optimum local. Connaissant cet optimum au niveau de la température de paroi, nous avons pu remonter aux températures de consigne de résistances chauffantes qui maximiseraient la surface spécifique.

La surface spécifique maximale obtenue était alors de  $1220 \frac{m^2}{g}$ . Ce qui constitue une amélioration de l'ordre de 13% par rapport au meilleur des cas des configurations simples ( $1080 \frac{m^2}{g}$ , obtenue pour une température de réacteur de 900°C).

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale

Ce travail a porté sur la modélisation de la pyrolyse de biomasse en four tournant. Une application particulière qui est la production de charbons actifs par activation chimique à l'acide phosphorique en four tournant a été visée. Nous avons abouti à un modèle qui prend en compte l'ensemble des phénomènes qui se déroulent dans un four tournant : l'écoulement de la charge, les transferts de chaleur, les cinétiques de pyrolyse du bois imprégné et les cinétiques d'évolution de la surface spécifique.

Des études expérimentales et de modélisations des transformations physico-chimiques qui affectent le bois imprégné par l'acide phosphorique en cours de pyrolyse ont été conduites spécifiquement : d'une part les transformations chimiques dues aux réactions de pyrolyse et d'autre part les transformations texturales comme la création de porosité, de surface spécifique.

• En ce qui concerne les transformations chimiques, nous avons montré à l'aide de l'analyse thermogravimétrique que l'imprégnation du bois par l'acide phosphorique a pour conséquence de baisser les températures de début de pyrolyse. Alors qu'en pyrolyse classique de bois, on observe une délimitation nette en fonction des niveaux de température, des phénomènes de séchage et de pyrolyse, la présence de l'acide phosphorique a pour effet que le séchage et la pyrolyse se déroulent à des niveaux de température égaux. Du point de vue modélisation, une adaptation d'un modèle initialement développé pour la pyrolyse de lignine imprégnée par de l'acide phosphorique s'est avérée adéquate : un modèle décrivant finement l'évolution de la masse de BIAP a été proposé.

- Concernant les transformations texturales d'intérêt pour ce travail, un réacteur vertical à lit traversé a été utilisé pour étudier l'évolution de la porosité des charbons actifs. Les résultats obtenus montrent l'existence d'un optimum pour la surface spécifique : l'échantillon préparé à une température de 450°C et pour une durée de pyrolyse de 30 minutes présente la surface spécifique la plus élevée (1477 m<sup>2</sup>/g). L'évolution en fonction de la durée de pyrolyse nous a montré que des surfaces spécifiques parmi les plus élevées peuvent être atteintes à des temps courts. En effet une durée de 30 minutes est courte par rapport à la durée maximale d'expérimentation qui était de 240 minutes.

En s'appuyant sur les résultats d'évolution de la surface spécifique en fonction du temps, un schéma réactionnel a été proposé pour décrire l'évolution de la surface spécifique en fonction du temps et de la température. Cette cinétique décrit correctement les surfaces spécifiques observées lors des expériences en réacteur à lit traversé. Cependant, ce modèle reste, selon nous, un point qui mériterait d'être amélioré.

- Un modèle de four tournant a été proposé. Ce modèle intègre l'écoulement de la charge et les transferts de la chaleur (phénomènes communs à tous les fours tournants) par l'utilisation des corrélations de la littérature. Les transformations physico-chimiques ont été prises en compte par l'utilisation de modèles de pyrolyse de BIAP et d'évolution de la surface spécifique (développés respectivement aux chapitres 3 et 4). Le modèle élaboré nous a permis de calculer en fonction de la position  $z$  depuis l'entrée du four tournant, les évolutions des grandeurs suivantes :

- Hauteur de chargement,
- Températures de la charge solide, de la phase gazeuse et de la paroi,
- Débits massiques de toutes les espèces et pseudo-espèces considérées dans le schéma réactionnel retenu,
- Surface spécifique de la charge.

Parmi ces grandeurs, l'évolution de la surface spécifique est particulièrement importante parce qu'elle est directement liée à la qualité des charbons actifs : c'est une grandeur marchande. La prédiction en tout point  $z$  du four tournant de la surface spécifique de la charge (autrement d'une grandeur marchande) est une originalité de ce travail, et nous pouvons

considérer que c'est une contribution à la modélisation des transformations physico-chimiques en four tournant.

Une étude d'optimisation du profil de température de paroi pour maximiser la surface spécifique de la charge en sortie de four tournant a été ensuite proposée. Pour cet objectif, le modèle de four tournant a été simplifié en vue d'obtenir un modèle avec un temps de calcul faible de 2s. Pour cela la température de paroi a été linéarisée autour de cinq points qui sont les centres des différentes zones de chauffe.

L'optimisation nous a permis de déterminer un profil de chauffe qui n'est pas trivial et qui, a priori, n'était pas intuitif : la charge doit être chauffée rapidement à une température de 500°C et puis doit être maintenue proche de cette température le long du four tournant.

## Perspectives

Nous voyons plusieurs perspectives pour ce travail.

- Le schéma réactionnel qui décrit la pyrolyse de BIAP pourrait être amélioré. En effet la première réaction du schéma réactionnel que nous avons adapté suppose que le bois et l'acide phosphorique réagissent à température ambiante à travers une réaction rapide. Nous pensons que la réaction entre le bois et l'acide phosphorique certes, commence à température ambiante, mais qu'elle n'est pas rapide, et qu'elle continue jusqu'à une température de 450°C. Cela est suggéré par les mécanismes d'incorporation de l'acide phosphorique dans les structures du bois, proposé par certains travaux. Arriver à mieux décrire cette réaction serait très intéressant, parce que c'est cette même réaction qui pourrait également décrire les mécanismes de création ou de disparition de la porosité. Et donc on pourrait décrire par un même mécanisme réactionnel, la pyrolyse de BIAP et l'évolution de la porosité.

- Réaliser plus d'expériences en réacteur à lit traversé aux temps courts : ça permettrait d'améliorer le modèle cinétique d'évolution de la surface spécifique.

- La modélisation de la phase gazeuse pourrait être beaucoup amélioré dans le modèle de four tournant. Cela permettrait d'améliorer la connaissance du procédé global.

- Il faudrait arriver à stabiliser la résolution du système d'équations différentielles qui décrit le four tournant. En effet si on réussit à stabiliser cette résolution, on pourrait directement coupler le modèle global avec le code d'optimisation sans qu'on ait besoin de linéariser la température de paroi.

- Le travail d'optimisation s'est uniquement intéressé à l'optimisation du profil de température de la paroi. On pourra également s'intéresser à l'optimisation d'autres paramètres comme le débit massique de charge ou la vitesse de rotation du four par exemple.

# Références bibliographiques

- [1] CACCIOLA G., RESTUCCIA G., et MERCADANTE L. Composites of activated carbon for refrigeration adsorption machines. *Carbon*, 9 :1205–1210, 1995.
- [2] MACDONALD J.A.F. et QUIN F. Adsorbents for methane storage made by phosphoric acid activation of peach pits. *Carbon*, 34 :1103–1108, 1996.
- [3] MOLINA-SABIO M., ALMANSA C., et RODRIGUEZ-REINOSO F. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption. *Carbon*, 41 :2113–2119, 2003.
- [4] MARTINS M.A, OLIVEIRA L.S, et FRANCA A.S. Modeling and simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns. *Fuel*, 80 :1611–1622, 2001.
- [5] ORTIZ O.A., SUÁREZ G.I., et NELSON A. Dynamic simulation of a pilot rotary kiln for charcoal activation. *Computers and Chemical Engineering*, 29 :1837–1848, 2005.
- [6] DESCOINS N. *Outils de simulation des fours tournants dédiés à la pyrolyse de déchets : modélisation dynamique du couplage transport de la charge-transferts de chaleur-reactions chimiques*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003.
- [7] HENEIN H., BRIMACOMBE J.K., et WATKINSON A.P. The modeling of transverse solids motion in rotary kilns. *Metallurgical Transactions B*, 14B :67–93, 1983.
- [8] MELLMANN J. The transverse motion of solids in rotating cylinders :forms of motion and transition behavior. *Powder Technology*, 118 :251–270, 2001.
- [9] HENEIN H., BRIMACOMBE J.K., et WATKINSON A.P. Experimental study of transverse bed motion in rotary kilns. *Metallurgical Transactions B*, 14B :191–205, 1983.
- [10] PETERS B. *Thermal Conversion of Solid Fuels*. WITPress, 2002.

- [11] KHAKHAR D.V., ORPE A.V., et OTTINO J.M. Continuum model of mixing and size segregation in a rotating cylinder : concentration-flow coupling and streak formation. *Powder Technology*, 116 :232–245, 2001.
- [12] BOATENG A.A. et BARR P.V. Modeling of particle mixing and segregation in the transverse plane of a rotary kiln. *Chemical Engineering science*, 51 :4167–4181, 1996.
- [13] LEHMBERG J., HEHL M., et SCHUGERL K. Transverse mixing and heat transfer in horizontal rotary drum reactors. *Powder Technology*, 18 :149–163, 1977.
- [14] VAN PUYVELDE D.R., YOUNG B.R., WILSON M.A., et SCHMIDT S.J. Experimental determination of transverse mixing kinetics in a rolling drum by image analysis. *Powder Technology*, 106 :183–191, 1999.
- [15] SUDAH O.S, CHESTER A.W., J.A. KOWALSKI J.A, J.W. BEECKMAN J.W., et MUZZIO F.J. Quantitative characterization of mixing processes in rotary calciners. *Powder Technology*, 126 :166–173, 2002.
- [16] SAI P.S.T., SURENDER G.D., et DAMODARAN A.D. Prediction of axial velocity profiles and solids hold-up in a rotary kiln. *The Canadian Journal of chemical Engineering*, 70 :438–443, 1992.
- [17] KARRA V.K. et FUERSTENAU D.W. Material transport in continuous rotary drum. effect of discharge plate geometry. *Powder technology*, 16 :23–27, 1977.
- [18] SAEMAN W.CK. Passage of solids trough rotary kilns factors affecting time of passage. *Chemical engineering progress*, 47 :508–514, 1951.
- [19] W. G.Kingma W.G. VÅHL L. Transport of solids trough horizontal rotary cylinders. *Chem. eng. Sci*, 1 :253–258, 1952.
- [20] KRAMERS H. et CROOCKEWIT P. The passage of granular solids trough inclined rotary kilns. *Chem. eng. Sci*, 1 :259–265, 1952.
- [21] CHATTERJEE A., SATHE A.V., et MUKHOPADHYAY P.K. Flow of materials in rotary kilns used fir sponge iron manufacture : Part i. effect of some operational variables. *Metallurgical Transactions B*, 14B :383–392, 1983.

- [22] PERRON J. et BUI R.T. Rotary cylinders : Solid transport prediction by dimensional and rheological analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68 :61–68, 1990.
- [23] KREITH F. et BLACK W.Z. *Basic Heat transfer*. Harper and Row, 1980.
- [24] TSCHENG S.H. et WATKINSON A.P. Convective heat transfer in a rotary kiln. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57 :433–443, 1979.
- [25] WES G.W.J., DRINKENBURG A.H., et STEMERDIN S. Heat transfer in a horizontal rotary drum reactor. *Powder Technology*, 13 :185–192, 1976.
- [26] LYBAERT P. wall-particles heat transfer rotating heat exchangers. *Int.J. Heat Mass Transfer*, 30 :1663–1672, 1987.
- [27] DING Y.L., FORSTER R.N., SEVILLE J.P.K., et PARKER D.J. Some aspects of heat transfer in rolling mode rotating drums operated at low to medium temperatures. *Powder technology*, 121 :168–181, 2001.
- [28] GOROG J.P., ADAMS T.N., et BRIMACOMBE J.K. Radiative heat transfer in rotary kilns. *Metallurgical Transactions B*, 12B :55–70, 1981.
- [29] KETSLAKH G.A. et TSIBIN I.P. Heat transfer by radiation in rotary kiln. *Ogneupory*, 1 :17–19, 1978.
- [30] HOTTEL H.C. et SAROFIM A.F. *Radiative Transfer*. Mac Graw-Hill, 1967.
- [31] JAGTOYEN M. et DERBYSHIRE F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. *Carbon*, 31 :1185–1192, 1993.
- [32] DE JONG W., PIRONE A., et WOJTOWICZ M.A. Pyrolysis of miscanthus giganteus and wood pellets : Tg-ftir analysis and reaction kinetics. *Fuel*, 82 :1139–1147, 2003.
- [33] GRØ NLI M.G., VÁRHEGYI G., et DI Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Ind. Eng. Chem. Res*, 41 :4201–4208, 2002.
- [34] MULLER-HAGEDORN M., BOCKORN H., KREBS L., et MULLER U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 41 :231–249, 2003.

- [35] VÁRHEGYI G., ANTAL M.J., JAKAB E., et SZABÓ P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 :73–87, 1997.
- [36] Di BLASI C. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47 :43–64, 1998.
- [37] THURNER F. et MANN U. Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, 20 :482–488, 1981.
- [38] GORDON W.C. et KNIGHT J.A. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 14 :15, 1984.
- [39] WARD S.M. et BRASLAW J. Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum. *Combustion and Flame*, 66 :261–269, 1985.
- [40] WAGENAAR B.M., PRINS W., et VAN SWAAIJ W.P.M. *Fuel Proc. Techn*, 36 :291, 1994.
- [41] DI BLASI C. et BRANCA C. Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res*, 40 :5547, 2001.
- [42] BRANCA C. et Di BLASI C. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 k. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47 :43–64, 1998.
- [43] AGARWAL R.K. *Can. J. Chem. Eng.*, 61 :261–269, 1985.
- [44] BRADBURY A.G.W., SAKAI Y., et SHAFIZADEH F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.*, 23 :3271–3280, 1979.
- [45] VÁRHEGYI G., JAKAB E., et ANTAL M.J. Is the broido-shafizadeh model for cellulose pyrolysis true? *Energy Fuels*, 8 :1345–1352, 1994.
- [46] KOUFOPANOS C.A., MASCHIO G., et LUCCHESI A. Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Can. J. Chem. Eng.*, 67 :75, 1989.
- [47] MILLER R.S. et BELLAN J. Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles. *Comb. Sci. and Tech.*, 119 :331–373, 1996.
- [48] FONT R., MARCILLA A., VERDU E., et DEVESA J. Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 :1846–1855, 1990.

- [49] ROSTAMI A.A., HAJALIGOL M.R., et WRENN S.E. A biomass pyrolysis sub-model for cfd applications. *Fuel*, 83 :1519–1525, 2004.
- [50] BURNHAM A.K. et BRAUN R.L. Global kinetic analysis of complex materials. *Energy and Fuels*, 13 :1–22, 1999.
- [51] LAINE J., CALAFAT A., et LABADY M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. *Carbon*, 27 :191–195, 1989.
- [52] BAQUERO M.C., GIRALDO L., MORENO J.C., SUAREZ-GARCIA F., MARTINEZ-ALONSO A., et TASCÓN J.M.D. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 :779–784, 2003.
- [53] SUAREZ-GARCIA F., MARTINEZ-ALONSO A., et TASCÓN J.M.D. Pyrolysis of apple pulp : chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 :283–301, 2002.
- [54] JAGTOYEN M. et DERBYSHIRE F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by phosphoric acid activation. *Carbon*, 36 :1085–1097, 1998.
- [55] GUO Y. et ROCKSTRAW D.A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and kraft lignin by h<sub>3</sub>po<sub>4</sub> activation. *Carbon*, 44 :1464–1475, 2006.
- [56] GIRGIS B.S. et ISHAK M.F. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. *Materials Letters*, 39 :107–114, 1999.
- [57] BENADDI H. *Activation chimique du bois par l'acide phosphorique*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 1995.
- [58] Daniel Montané, Vanessa Torné-fernández, et Vanessa Fierro. Activated carbons from lignin : kinetic modeling of the pyrolysis of kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chemical Engineering Journal*, 106 :1–12, 2005.
- [59] PETERS B. et BRUCH C. Drying and pyrolysis of wood particles :experiments and simulation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 :233–250, 2003.
- [60] SCHITTKOWSKI K. Easy-fit : a software system for data fitting in dynamical systems. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 23 :153–169, 2004.

- [61] CHOY K.K.H., BADFORD J.P., et MCKAY G. Production of activated carbon from bamboo scaffolding waste-process design, evaluation and sensitivity analysis. *Chemical Engineering Journal*, 109 :147–165, 2005.
- [62] MANITIUS A., KURCYUSZ E., et KAWECKI W. Mathematical model of the aluminium oxide rotary kiln. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop*, 13 :132–142, 1974.
- [63] BUI R.T., SIMARD G., CHARETTE A., KOCAEFE Y., et PERRON J. Mathematical modeling of the rotary coke calcining kiln. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73 :534–545, 1995.
- [64] RAMAKRISHMAN V. et SAI P.S.T. Mathematical modeling of pneumatic char injection in a direct reduction rotary kiln. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30B :969–977, 1999.
- [65] BODROV V.I., RAZHEV V.M., et FROLOV S.V. Calcining in the direct-heat rotary kiln : a mathematical model. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 30 :516–524, 1996.
- [66] DANIEL S. *Contribution à l'élaboration d'un outil de simulation des fours tournants employés en traitement de catalyseurs usés et de déchets, pour des opérations de combustion ou de pyrolyse gazeification*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [67] BRUCH C., PETERS B., et NUSSBAUMER T. Modelling wood combustion under fixed bed conditions. *Fuel*, 82 :729–738, 2003.
- [68] LIDE D.R. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2006.
- [69] HINDMARSH A.C. ODEPACK : a systematized collection of ODE solvers. In R. S. Stepleman et al., editors, *Scientific Computing*, pages 55–64. North Holland, Amsterdam, 1983.

# Table des figures

1.1	Schéma d'une section de four tournant équipée de releveurs . . . . .	7
1.2	Principe du chauffage directe par des gaz chauds . . . . .	8
1.3	Profils de température dans un four de calcination de coke de pétrole [4] . . . . .	9
1.4	Chauffage indirecte par des gaz chauds circulant à l'extérieur . . . . .	9
1.5	Photo du four tournant . . . . .	11
1.6	Schéma du four tournant . . . . .	11
1.7	Détail d'une zone de chauffe du four tournant . . . . .	12
1.8	Illustration des différentes zones du four . . . . .	13
2.1	Types de mouvement transversal . . . . .	16
2.2	Schématisation de la ségrégation radiale . . . . .	20
2.3	Description de la géométrie du lit . . . . .	23
2.4	Tansferts thermiques dans une section de four tournant . . . . .	26
2.5	Echanges convectifs dans le four tournant . . . . .	27
2.6	Transmission de la chaleur à la charge par conduction . . . . .	29
2.7	Structures chimiques des bio-polymères [31] . . . . .	33
2.8	Description d'une matrice de bois [31] . . . . .	34
2.9	Courbe TG de la pyrolyse du pin pour une vitesse de chauffe de $\frac{10^{\circ}C}{min}$ . . . . .	35
2.10	Courbe DTG de la pyrolyse du bois de pin pour une vitesse de chauffe de $\frac{10^{\circ}C}{min}$ et détermination de la température de début et de fin de pyrolyse . . . . .	36
2.11	Courbes TG de la pyrolyse des constituants du bois pour une vitesse de chauffe de $10\frac{\circ C}{min}$ . . . . .	37

2.12	Courbe DTG de la pyrolyse des constituants du bois pour une vitesse de chauffe de $10 \frac{^{\circ}C}{min}$ et détermination de la température de début et de fin de pyrolyse . . .	38
2.13	Comparaison entre la courbe de pyrolyse du pin et celle de la somme des ses constituants . . . . .	39
2.14	Reseau poreux d'un grain de charbon actif . . . . .	47
2.15	Surfaces spécifiques obtenues pour la cellulose, l'hémicellulose et la lignine pour un taux d'imprégnation de 150% [55] . . . . .	49
2.16	Evolution en fonction de la température de l'épaisseur de la paroi secondaire (a), de la distance radiale (b) et des surfaces spécifiques microporeuses et mésoporeuses (c) du bois sans imprégnation et avec imprégnation . . . . .	55
2.17	Mécanisme d'incorporation de l'acide [54] . . . . .	57
3.1	Courbes TG pour $\frac{10^{\circ}C}{min}$ et $\frac{20^{\circ}C}{min}$ . . . . .	63
3.2	Courbes DTG pour $\frac{10^{\circ}C}{min}$ et $\frac{20^{\circ}C}{min}$ . . . . .	63
3.3	Inclusions de paliers isothermes à 150°C et 300°C . . . . .	66
3.4	Comparaison entre calcul et expérience pour une vitesse de chauffe de $10 \frac{^{\circ}C}{min}$ . . . . .	71
3.5	Comparaison entre calcul et expérience pour une vitesse de chauffe de $20 \frac{^{\circ}C}{min}$ . . . . .	72
4.1	Réacteur à lit traversé . . . . .	76
4.2	Photo du réacteur à lit traversé . . . . .	77
4.3	Montée en température pour l'expérience à 450°C . . . . .	78
4.4	Photographie du bois avant imprégnation . . . . .	79
4.5	Photographie du bois après imprégnation . . . . .	79
4.6	Photographie du bois imprégné après pyrolyse . . . . .	79
4.7	Isothermes d'adsorption des charbons actifs synthétisés à différentes températures de pyrolyse . . . . .	82
4.8	Evolution de la surface spécifique en fonction de la température . . . . .	83
4.9	Volume cumulé par unité de masse en fonction de la taille des pores . . . . .	84
4.10	Evolution de la surface spécifique en fonction du temps . . . . .	85
4.11	Comparaison entre modèle et expérience pour l'évolution de la surface spécifique . . . . .	88

4.12	Surfaces spécifiques obtenues pour différentes vitesses de chauffe et pour une température maximale de 450°C . . . . .	89
4.13	Surfaces spécifiques obtenues pour différentes vitesses de chauffe et pour une température maximale de 600°C . . . . .	89
5.1	Illustration des différentes zones du four . . . . .	94
5.2	Volume de contrôle du gaz . . . . .	96
5.3	Volume de contrôle de la charge . . . . .	96
5.4	Illustration des échanges thermiques dans une section du four . . . . .	100
5.5	Forme de la fonction $g(z)$ . . . . .	101
5.6	Fonction de la forme $c(z)$ . . . . .	102
5.7	Evolution de la température de la charge, du gaz et de la paroi . . . . .	115
5.8	Puissances échangées par le solide . . . . .	116
5.9	Evolution des débits massiques . . . . .	118
5.10	Evolution des débits massiques des espèces en phase gaz . . . . .	119
5.11	Evolution de la surface spécifique de la charge . . . . .	121
6.1	Influence de la température de réacteur sur l'évolution de la température de la charge . . . . .	124
6.2	Influence de la température de réacteur sur l'évolution de la surface spécifique de la charge . . . . .	125
6.3	Influence du débit d'alimentation de solide sur l'évolution de la température de la charge . . . . .	126
6.4	Influence du débit d'alimentation de solide sur l'évolution de la surface spécifique de la charge . . . . .	127
6.5	Influence de la vitesse de rotation du four sur l'évolution de la température de la charge . . . . .	128
6.6	Influence de la vitesse de rotation du four sur l'évolution de la surface spécifique de la charge . . . . .	129
6.7	Influence de l'inclinaison du four sur l'évolution de la température de la charge	130

6.8	Influence de l'inclinaison du four sur l'évolution de la surface spécifique de la charge . . . . .	131
6.9	Linéarisation de la température de paroi . . . . .	132
6.10	Comparaison entre le profil de paroi réel et le profil linéarisé pour une température de réacteur de 700°C . . . . .	133
6.11	Evolution de la fonction objectif . . . . .	138
6.12	Profils des températures de la paroi et de la charge à l'optimum . . . . .	139
6.13	Influence de l'état d'initialisation sur l'optimum . . . . .	140
6.14	Comparaison des profils de température de charge obtenus pour les cas de configurations simples et le cas optimisé . . . . .	141
6.15	Comparaison des évolutions de la surface spécifique de la charge obtenues pour les cas de configurations simples et le cas optimisé . . . . .	142
6.16	Algorithme de recherche de la solution optimale par l'utilisation de la méthode SQP . . . . .	164
6.17	Appareil ATG-DSC . . . . .	166

# Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques techniques du four tournant . . . . .	13
2.1	Composition massique en bio-polymères de plusieurs bois . . . . .	32
2.2	Quelques études sur la pyrolyse du bois [42] . . . . .	41
2.3	Paramètres cinétiques proposés par Agrawal pour le schéma de Broïdo [43] . .	42
2.4	Paramètres cinétiques proposés par Bradbury et al [44] . . . . .	43
2.5	Paramètres cinétiques proposés par Várhegyi et al [45] . . . . .	43
2.6	Paramètres cinétiques proposés par Kouffopanos et al [46] . . . . .	44
2.7	Paramètres cinétiques proposés par Turner et Mann [37] . . . . .	45
2.8	Paramètres cinétiques proposés par Font [48] . . . . .	46
2.9	Synthèse sur les travaux faits sur la production de charbon actif dans le cas d'un balayage d'azote . . . . .	52
3.1	Analyse immédiate et Analyse ultime du bois . . . . .	62
3.2	Calcul de la contenance eu eau de l'échantillon . . . . .	65
3.3	Calcul des masses initiales de l'échantillon . . . . .	70
3.4	Paramètres optimaux . . . . .	71
4.1	Ensemble des expériences réalisées . . . . .	81
4.2	Paramètres cinétiques pour l'évolution de la surface spécifique . . . . .	87
5.1	Caractéristiques techniques du four tournant . . . . .	94
5.2	Espèces présentes dans une section du four . . . . .	98
5.3	Calcul de la hauteur de chargement . . . . .	107

5.4	Equation de conservation de l'énergie . . . . .	108
5.5	Equations de conservation de la matière . . . . .	109
5.6	Equations de calcul de la surface spécifique . . . . .	110
5.7	Calcul des débits massique en entrée . . . . .	111
5.8	Conditions opératoires pour le cas de référence . . . . .	113
5.9	Constantes thermophysiques et valeurs des coefficients de transfert de chaleur pour le cas de référence . . . . .	114
5.10	Répartition de la puissance totale reçue par la charge . . . . .	117
5.11	Bilan de matière entre l'entrée et la sortie du four tournant en $\frac{kg}{h}$ . . . . .	120
6.1	Conditions opératoires pour l'étude de l'influence du débit d'alimentation en bois	126
6.2	Temps de séjour et taux de remplissage calculés pour trois vitesses de rotation	129
6.3	Temps de séjour et taux de remplissage calculés pour trois inclinaisons du four tournant . . . . .	130
6.4	Valeurs initiales, valeurs optimales des variables d'optimisation et valeur de la fonction objectif à l'optimum . . . . .	138
6.5	Changement des valeurs initiales pour les variables d'optimisation . . . . .	139
6.6	Valeurs des températures de consigne qui donnent un profil de température de paroi optimal . . . . .	141

# Annexe A La méthode SQP

Nous présentons dans cet annexe, les fondements de la méthode SQP (sequential quadratic programming) utilisée dans le chapitre 6 pour la recherche du profil de température de paroi qui maximisait la surface spécifique en sortie de four tournant.

Un problème d'optimisation non-linéaire avec contraintes est formulé de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \text{Minimiser} \quad & f(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \text{Soumise à :} \quad & g_j(x) = 0 \quad i = 1, \dots, me \\ & g_j(x) \leq 0 \quad i = me + 1, \dots, m \\ & x_i^l \leq x_i \leq x_i^u \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

L'idée de base de cette méthode et plus généralement de toutes les méthodes SQP est de remplacer le problème initial par une succession de sous-problèmes quadratiques. Avant d'aller plus loin, nous allons rappeler quelques définitions mathématiques.

## Définitions mathématiques

### Forme quadratique

Soit A une matrice symétrique de dimension  $n \times n$  et  $b \in \mathbb{R}^n$ . On appelle forme quadratique la fonction  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  définie par :

$$f(x) = \frac{1}{2}x^T Ax - b^T x$$

Quand la matrice A est définie positive (c'est à dire que toutes ses valeurs propres sont positives), la forme quadratique f est appelée forme quadratique définie positive. Quel est

l'intérêt d'une forme quadratique définie positive? Une des propriétés les plus intéressantes des formes quadratiques définies positives est que s'il existe un vecteur  $\hat{x}$  tel que  $A\hat{x} = b$  alors  $\hat{x}$  réalise le minimum de la forme  $f$ , c'est à dire :

$$f(\hat{x}) \leq f(x), \quad \text{pour tout } x \in \mathbb{R}^n$$

## Gradient d'une fonction

Soit  $f$  une fonction de  $n$  variables  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Le gradient de la fonction  $f$  de  $n$  variables est défini par le vecteur constitué des dérivées partielles du premier ordre.

$$\nabla f = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

## Matrice Hessienne d'une fonction

La matrice Hessienne de la fonction  $f$  est définie de la façon suivante :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_n} \end{pmatrix}$$

La matrice Hessienne est la matrice des dérivées partielles de second ordre. Si la fonction  $f$  est deux fois dérivable et que la dérivée seconde est continue, alors la matrice Hessienne est symétrique.

## Formulation du sous-problème quadratique associé au problème initial

La fonction Lagrangienne est d'abord définie de la fonction suivante.

$$L(x, u) = f(x) - \sum_{j=1}^m u_j g_j(x) \tag{6.4}$$

où  $L$  désigne le Lagrangien de la fonction  $f(x)$  et  $u$  est ce qu'on appelle le vecteur multiplicateur. Cette fonction Lagrangienne permet de regrouper dans une même fonction, la fonction objectif et les fonctions contraintes.

Il est montré qu'en développant la fonction  $f$  au second ordre autour d'un point  $x_k$ , la recherche de la solution optimale peut se traduire par la résolution du problème quadratique formulé de la façon suivante :

$$\min \frac{1}{2} d^T H_k d + \nabla f(x_k)^T d = 0 \quad (6.5)$$

$$\nabla g_j(x_k)^T d + g_j(x_k) = 0 \quad j = 1, \dots, me \quad (6.6)$$

$$\nabla g_j(x_k)^T d + g_j(x_k) \geq 0 \quad j = me + 1, \dots, m \quad (6.7)$$

$$(6.8)$$

où  $H$  désigne la matrice Hessienne de la fonction Lagrangienne de  $f$  et  $d \in \mathfrak{R}^n$ .

## Recherche de la solution optimale

La recherche de la solution se déroule en trois étapes successives qui sont :

- **Initialisation des variables d'optimisation**

En premier lieu, les variables d'optimisation sont initialisées. Ce vecteur initial est appelé  $x_k$  par exemple. Il est important de choisir des valeurs pas très éloignées de la solution. La connaissance de la physique du problème peut aider pour le choix des valeurs initiales. La vérification des conditions d'optimalité en ce point est ensuite effectuée. Les conditions d'optimalité à vérifier sont par exemple la vérification que les points initiaux se trouvent dans le domaine de faisabilité de la solution c'est à dire le respect des bornes inférieures et supérieures, et des contraintes d'égalité ou d'inégalité.

- **La recherche d'une direction de descente** La recherche d'une direction de descente (permettant la convergence vers le point optimum) est la deuxième étape. Cette recherche se fait par la résolution **du problème quadratique** associé au problème initial. A chaque itération, le problème quadratique formulé ci-dessus est résolu. La matrice Hessienne  $H$  est

mise à jour à chaque itération en utilisant un algorithme très efficace appelé algorithme BFGS. En effet, l'estimation par le calcul (par exemple par un calcul de type différences finies) de la matrice Hessienne serait très coûteux en temps de calcul à cause des dérivées de second ordre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution du problème quadratique. Le code d'optimisation NLPQLP utilisé dans ce travail implémente une méthode appelée méthode primale-duale pour résoudre le problème quadratique.

Quel est l'intérêt de résoudre ce problème quadratique. Le vecteur  $\hat{d}_k$  qui est solution du problème quadratique donne la direction de descente dans la recherche de la solution. En effet une fois qu'on obtient la direction de descente  $\hat{d}_k$ , on obtient le vecteur  $x_{k+1}$  à l'itération  $k+1$  de la façon suivante :

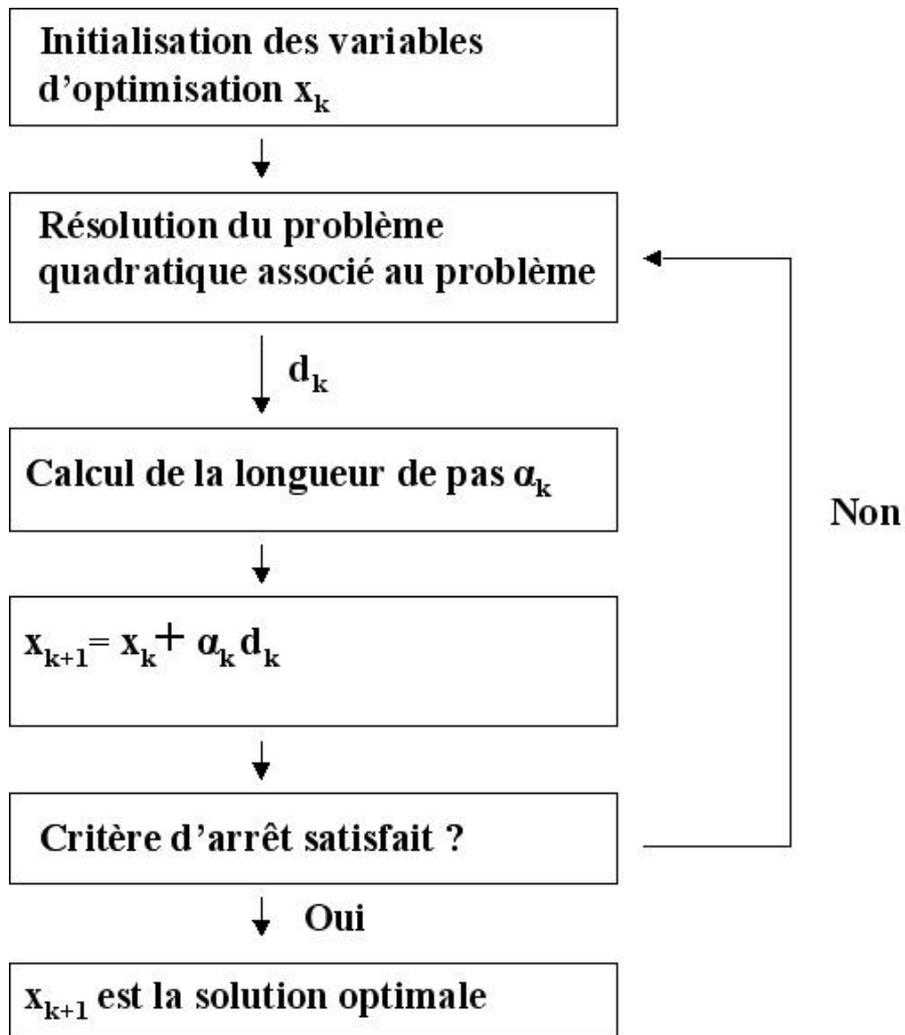
$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k \hat{d}_k$$

Le paramètre  $\alpha_k$  est ce qu'on appelle la *longueur du pas de recherche* plus connu sous l'appellation anglaise *Line search*.

- **Calcul de la longueur de pas**

La troisième étape consiste à calculer la longueur de pas. Ce calcul est la partie la plus difficile de la recherche de la solution. Ce calcul nécessite lui même la minimisation d'une fonction mérite qui est formulée à partir de la fonction  $f$ , et de ses contraintes.

La figure 6.16 donne un schéma des différentes étapes pour la recherche de la solution optimale.



**Fig. 6.16:** *Algorithme de recherche de la solution optimale par l'utilisation de la méthode SQP*

# Annexe B Analyse ATG-DSC

## Analyse thermogravimétrique

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé des expériences effectuées en thermogravimétrie pour analyser les cinétiques chimiques de pyrolyse de bois et de bois imprégné par l'acide phosphorique.

### • L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un matériau au cours d'une chauffe. La thermogravimétrie permet d'étudier les cinétiques de combustion ou de pyrolyse de matériau. Le tracé des courbes de thermogravimétrie (ou thermogrammes), nécessite des balances de très haute précision ainsi qu'un système de contrôle de la température très précis également. Deux types de courbe peuvent être enregistrés :

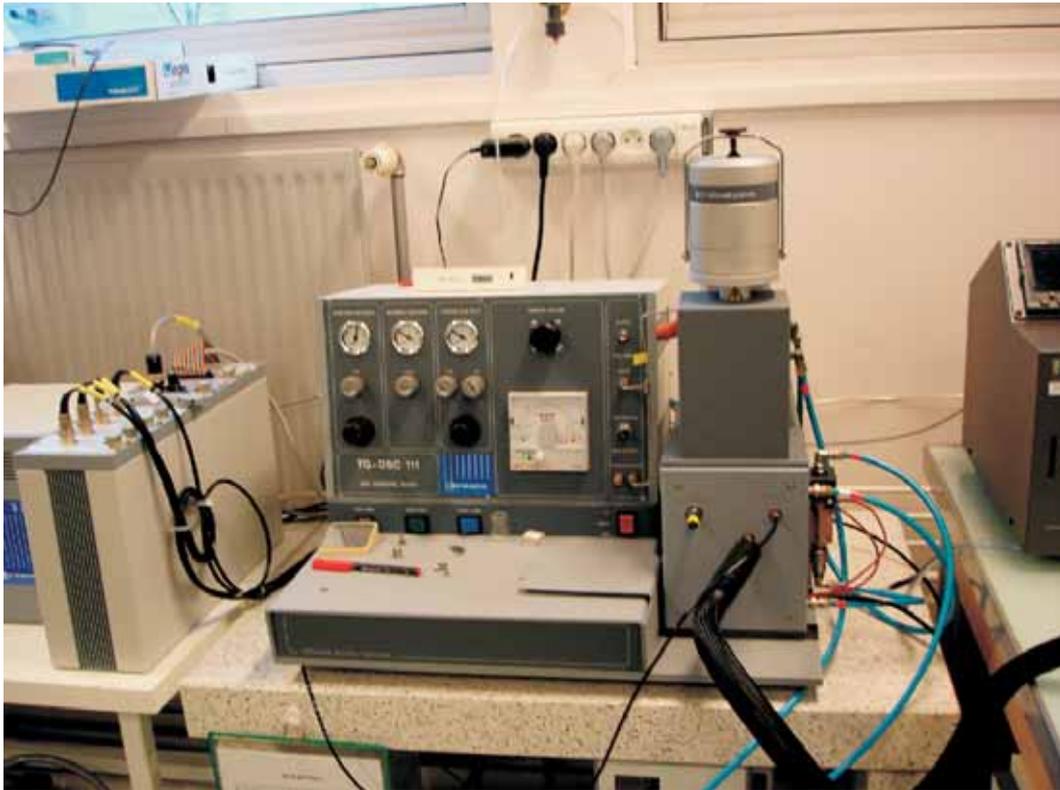
- Courbe d'évolution de la masse
- Courbe dérivée de la masse  $dm/dt$

### • L'analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle, permet de mettre en évidence le caractère endothermique ou exothermique des réactions chimiques. Le principe de la DSC est l'enregistrement des puissances thermiques fournies à deux creusets placés dans la même enceinte. L'un des creusets contient l'échantillon qu'on étudie, et l'autre creuset est vide. Un régulateur de température de haute précision permet de garder les deux échantillons à la même température. Lorsqu'il y'a des réactions endothermiques par exemple, le régulateur doit fournir plus de puissance thermique au creuset qui contient l'échantillon pour le maintenir à la même température que l'autre creuset. La différence des puissances fournies aux deux creusets est justement égale à

la puissance consommée par les réactions augmentée de la puissance sensible de l'échantillon. En effet l'échantillon qu'on étudie en DSC possède une inertie thermique et donc il faut une puissance thermique pour le porter de la température ambiante à la température de réaction.

L'analyse thermogravimétrique et l'analyse calorimétrique différentielle peuvent être couplées. Un seul appareil permet alors d'enregistrer l'information sur la masse et l'information sur la puissance fournie. La figure 6.17 montre l'analyseur ATG-DSC utilisé dans ce travail.



**Fig. 6.17:** *Appareil ATG-DSC*

# Annexe C Méthodes de résolution des équations différentielles

Dans ce manuscrit deux intégrateurs d'équations différentielles ont été utilisées : l'intégrateur BVP4C de Matlab pour la résolution du problèmes aux deux bouts (twpbvp) et l'intégrateur Lsodi de Hindmarsh (Méthode de Gear). Nous présentons l'intégrateur BVP4C.

## L'intégrateur BVP4C

L'intégrateur BVP4C est implémenté dans Matlab. Il permet de résoudre des problèmes de type twpbvp c'est à dire des systèmes différentiels dans lesquels les valeurs d'une ou de plusieurs des variables dépendantes ne sont connues, ni à l'état initial, ni à l'état final. Ce type de problème est appelé problème aux deux bouts.

## Formulation du problème

Un problème aux deux bouts est formulé de la façon suivante :

$$y' = f(x, y)$$

avec les conditions aux limites aux deux extrémités :  $g(y(a), y(b)) = 0$ . a et b sont les deux extrémités du domaine d'intégration défini par x.

L'intervalle  $[a, b]$  est divisé en  $n+1$  intervalles. Pour résoudre le problème, la fonction f est remplacée par une fonction polynôme cubique S qu'on suppose être une approximation de la solution sur chaque intervalle  $[x_i, x_{i+1}]$  du maillage  $a = x_0 \leq x_1 \leq x_2 \cdots \leq x_n = b$ . La fonction

S est telle que :

$$S(x_i) = S(x_i, S(x_i)) \quad (6.9)$$

$$S((x_i + x_{i+1})/2) = S((x_i + x_{i+1})/2, S((x_i + x_{i+1})/2)) \quad (6.10)$$

$$S(x_{i+1}) = S(x_{i+1}, S(x_{i+1})) \quad (6.11)$$

On obtient ainsi, un ensemble d'équations algébriques, non-linéaires (S est de degré 3). La solution est obtenue de façon itérative en partant d'une solution initiale estimée par l'utilisateur sur tout le maillage.

Les deux points critiques de cette méthode sont le choix du maillage initial c'est à dire du nombre N, et l'estimation de la solution initiale. Si le maillage initial est insuffisant, il faut augmenter le nombre de mailles. Si la solution initiale fournie par l'utilisateur au solveur est éloignée de la solution finale, alors la résolution peut échouer.

# Annexe D Méthode de mesure de la porosité des charbons actifs

La caractérisation de la porosité des charbons actifs, repose sur l'obtention des isothermes d'adsorption d'un gaz neutre (habituellement azote, argon, krypton ou  $CO_2$ ) sur la surface de ces charbons.

## Principe de la méthode

L'adsorption est un processus, par lequel les atomes ou les molécules d'une phase gazeuse ou liquide (appelé adsorbat) se fixent à la surface d'un solide (appelé adsorbant).

Au niveau moléculaire, l'adsorption est due aux interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Suivant les énergies de liaison mises en jeu, on parlera de physisorption ou de chimisorption.

Pour la physisorption, les énergies mises en jeu sont de l'ordre de quelques kJ et les liaisons adsorbant-adsorbat sont uniquement des liaisons mécaniques dues à des forces de type Van der Waals. C'est un phénomène réversible. Le phénomène inverse de l'adsorption est la désorption. La désorption est effectuée par apport d'énergie au matériau adsorbant.

En revanche, la chimisorption met en jeu des énergies de liaison de quelques dizaines de kJ. Il s'établit des liaisons chimiques entre les atomes de l'adsorbant et ceux de l'adsorbat. Il en résulte une modification de la nature chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat. C'est un phénomène irréversible.

L'importance de l'adsorption dépend de la température, de la pression, de la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse (ou liquide), de la surface spécifique de l'adsorbant et des natures chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat. Les basses températures favorisent le phénomène d'adsorption.

L'azote a été utilisé comme gaz d'adsorption dans ce travail pour mesurer les volumes poreux. L'isotherme d'adsorption a été construite en utilisant une technique volumétrique, qui consiste à mesurer le volume d'azote adsorbé par un échantillon (ici charbon actif) en fonction de la pression d'équilibre du système échantillon-azote.

Plusieurs méthodes existent pour caractériser la surface spécifique et plus généralement la porosité des charbons actifs. Ces méthodes sont toutes basées sur l'exploitation de l'isotherme d'adsorption. Nous avons utilisé la méthode BET pour calculer la surface spécifique des charbons actifs

## **Théorie BET**

La théorie BET permet de calculer la surface spécifique totale (surface microporeuse+surface mésoporeuse+surface externe). Les hypothèses de travail de cette méthode sont :

- L'adsorption du gaz sur la surface du solide s'effectue en couches successives : à tout instant, il existe un équilibre d'évaporation-condensation entre deux couches successives
- On suppose l'absence de condensation capillaire dans le solide
- On est en présence de physisorption

La traduction mathématique de ces équations aboutit, à ce qu'on appelle l'équation BET [57] :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} x \quad (6.12)$$

où  $x = \frac{P}{P_0}$  désigne le rapport de la pression d'équilibre à la pression de vapeur saturante de l'azote à la température considérée (appelée pression relative),  $V$  désigne le volume adsorbé à chaque pression d'équilibre,  $V_m$  désigne le volume d'azote nécessaire pour garnir d'une couche monomoléculaire, la surface du solide et  $c$  est une constante d'adsorption.

Si on trace le terme à gauche de l'équation en fonction de  $x$ , la droite obtenue a pour ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m c}$ . Cette remarque est la base de la mesure de surface spécifique par la méthode BET. En effet la surface spécifique se déduit de  $\frac{1}{V_m}$  par l'équation suivante :

$$S_{BET} = \frac{1}{m} N \cdot A_s \frac{V_m}{V_M}$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $A_s$  la section d'une molécule de l'adsorbat,  $V_m$  le volume molaire d'un gaz,  $m$  est la masse de l'échantillon introduite dans l'appareil de mesure de la porosité. Dans le cas de l'azote, cette équation s'écrit :

$$S = \frac{4.35}{m} V_m$$

Cette surface s'exprime en  $\frac{m^2}{g}$ . D'un point de vue pratique, la linéarité de l'équation 6.12 n'est vérifiée que dans un domaine de pression relative inférieur à 0.3.

En résumé, pour calculer la surface spécifique des charbons actifs, nous avons tracé les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. En ne retenant que la partie linéaire entre 0 et 0.3 pour la pression relative, nous avons pu calculer la surface BET.

## Méthode HORVATH-KAWAZOE (HK)

La méthode HK permet d'accéder à la distribution de la taille des pores dans un matériau poreux. Le principe de la méthode HK est d'associer à chaque pression relative de l'isotherme d'adsorption, une taille de pores. L'équation finale qui relie la pression relative à la taille des pores dans le cas de l'adsorption d'azote, est écrite ci-dessous :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{62.38}{l - 0.64} \left[ \frac{1.895 \times 10^{-3}}{(l - 0.32)^3} - \frac{2.7087 \times 10^{-7}}{(l - 0.32)^9} - 0.05014 \right]$$

où  $l$  désigne la largeur d'un pore (les pores sont supposés avoir une forme cylindrique dans la méthode HK). Ainsi donc, il est possible de tracer la pression relative (et donc le volume poreux puisque pression relative et volume poreux sont liés par l'isotherme d'adsorption) en fonction de la taille des pores. C'est de cette façon que la méthode HK établit la distribution de la taille des pores dans un matériau poreux.

## Resumé

Les charbons actifs sont utilisés dans de nombreux procédés comme le traitement de l'eau, la séparation des gaz, la réfrigération par voie solaire ou encore le stockage de gaz comme l'hydrogène ou le méthane. Le four tournant est utilisé dans l'industrie pour produire des charbons actifs. Une étude d'optimisation de la production de charbons actifs en four tournant est présentée.

La pyrolyse a d'abord été étudiée dans le domaine de température [30-800 °C]. Une identification des paramètres cinétiques a été effectuée sur la base des expériences réalisées en TG. Des expériences ont été conduites également en réacteur à lit traversé pour analyser la formation de la surface spécifique des charbons actifs. Il a été montré qu'une température de 450 °C et une durée de pyrolyse de 30 minutes permettent d'obtenir une surface spécifique maximale de 1477 m<sup>2</sup>/g.

Un modèle 1D est proposé à l'échelle du four tournant. Il permet de calculer les évolutions des débits massiques des espèces, des températures du lit de particule, de la phase gaz et de la paroi du four tournant, ainsi que la surface spécifique des charbons actifs.

Un code d'optimisation non-linéaire a été couplé au modèle de four tournant. Un profil de température de paroi non trivial qui maximise la surface spécifique des charbons actifs en sortie de four tournant a été déterminé par ce code.

**MOTS-CLES : four tournant, charbon actif, bois, optimisation, acide phosphorique**

---

## Abstract

Activated carbons are used in many applications such as water treatment, separation of gases, solar refrigeration or gas storage like hydrogen or methane. Rotary kiln is used in industry to produce activated carbon. A study on the optimization of the production of activated carbon in a rotary kiln is presented.

Pyrolysis process is examined by using TG experiments in the temperature range [30-800 °C]. Kinetic parameters are proposed on the basis of those TG experiments. Laboratory experiments are also conducted in a crossed bed reactor in order to determine kinetics formation of the specific surface area of activated carbons. Those experiments show that a temperature of 450°C and a time duration of pyrolysis of 30 minutes lead to a optimal specific surface of 1477 m<sup>2</sup>/g.

A 1D model of the heated rotary kiln is developed. The model is able to compute mass flow rates of species, temperatures of bed, gas phase and kiln wall, and finally specific surface area of activated carbons.

The model of the rotary kiln is finally coupled to a non linear optimization software. An optimal thermal profile of the kiln that maximises the specific surface area of the solid at the exit of the kiln is computed.

**KEYWORDS : rotary kiln, activated carbon, wood, optimization, phosphoric acid**