

N° d'ordre : .....

## THESE

présentée

pour obtenir

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

École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés  
Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Par M. **Cédric REVERTE**

Titre de la thèse    **STRATEGIE EXPERIMENTALE POUR LA DETERMINATION DE  
MODELES STOECHIO-CINETIQUES DES REACTIONS DE  
DEGRADATION THERMIQUE**

Soutenue le        5 février 2007        devant le jury composé de :

M. Pascal FLOQUET (Professeur - ENSIACET INPT)	Président
M. Michel CABASSUD (Professeur - UPS Toulouse III)	Directeur de thèse
M. Jean-Louis DIRION (Maître-assistant - EMAC)	Encadrant de thèse
M. Francis COURTOIS (Maître de conférences - AgroParisTech / ENSIA)	Rapporteur
M. Mathieu PETRISSANS (Maître de conférences - Université de Nancy)	Rapporteur
M. Tahar LOULOU (Professeur - Université de Bretagne-Sud)	Membre



## REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Centre de Recherches d'Albi en Génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement (RAPSODEE) de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux.

Je tiens en premier lieu à adresser mes plus sincères remerciements à M. Jean-Louis Dirion, maître-assistant à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, pour la qualité de son encadrement, sa grande disponibilité, ses conseils avisés et ses compétences scientifiques, ainsi que pour son aide dans tous les domaines.

Je tiens également à remercier M. Michel Cabassud, Professeur à l'UPS de Toulouse III, pour m'avoir accordé sa confiance et avoir dirigé cette thèse. Il m'a fait bénéficier de son expérience et m'a permis de prendre du recul par rapport à mon travail.

Je remercie particulièrement Messieurs Courtois et Petrissans qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que pour leurs remarques constructives. J'associe à ces remerciements Messieurs Floquet et Loulou pour avoir accepté de prendre part au jury.

Un grand merci à l'ensemble des techniciens du centre RAPSODEE, et plus particulièrement à Ludivine pour sa disponibilité, ses compétences et sa participation à toutes les parties expérimentales de ce travail relatives à l'analyse thermogravimétrique.

Je veux aussi remercier Idriss et Marcio avec qui j'ai partagé mon bureau et qui m'ont fait profiter de leur bonne humeur communicative et évidemment de leurs compétences scientifiques.

Je tiens enfin à adresser ma reconnaissance éternelle à mes parents pour les sacrifices financiers qu'ont occasionnés toutes mes années d'études supérieures, ainsi qu'un grand merci à tous les membres de ma famille qui m'ont soutenus. Je n'oublie pas, bien évidemment, mon parrain Isidore à qui je dédie cette thèse.

Enfin, je voudrais destiner une mention spéciale à Emilie qui m'a supporté et encouragé tout au long de ces trois années.



---

# TABLE DES MATIÈRES

---



# TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES FIGURES

TABLE DES TABLEAUX

INTRODUCTION ..... p 1

**CHAPITRE I: ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ET BIBLIOGRAPHIE** ..... p 5

**I. La Pyrolyse** ..... p 9

**II. L'Analyse Thermogravimétrique** ..... p 12

II.1. Définition et contexte d'utilisation ..... p 12

II.2. Principe de fonctionnement et dispositif expérimental utilisé ..... p 15

II.2.1. Le système de pesée ..... p 16

II.2.2. Le four ..... p 17

II.2.3. Le dispositif porte-échantillon et les thermocouples ..... p 17

II.2.4. Le dispositif de circulation du gaz vecteur ..... p 18

II.3. Phénomènes physiques influençant les mesures thermogravimétriques ..... p 20

II.4. Influence de la vitesse de chauffe  $\beta$  ..... p 21

II.5. Influence de la masse initiale de l'échantillon solide ..... p 26

**III. Cinétique des réactions de pyrolyse** ..... p 29

III.1. Schémas réactionnels et formulation des lois cinétiques ..... p 29

III.2. Pyrolyse du PVC ..... p 35

III.3. Pyrolyse du bois ..... p 38

III.4. Pyrolyse de la cellulose ..... p 40

**CHAPITRE II: PROCEDURES D'ESTIMATION DES PARAMETRES CINETIQUES : APPLICATION A LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE** ..... p 53

**I. Introduction** ..... p 57

**II. Procédure d'estimation des paramètres cinétiques** ..... p 60

II.1. Identifiabilité ..... p 60

II.2. Processus d'estimation paramétrique .....	p 62
II.2.1. Résolution du système d'équations différentielles ordinaires (ODE) .....	p 62
II.2.2. Procédure d'estimation non-linéaire des paramètres cinétiques .....	p 64
II.2.2.1. Méthode du gradient .....	p 66
II.2.2.2. Méthode de Gauss-Newton .....	p 67
II.2.2.3. Méthode de Levenberg-Marquardt .....	p 69
II.2.2.4. Récapitulatif de la procédure d'estimation non-linéaire des paramètres cinétiques .....	p 72
<b>III. Coefficients de sensibilité et reparamétrisation .....</b>	<b>p 74</b>
III.1. Coefficients de sensibilité et coefficients de sensibilité relative .....	p 74
III.2. Reparamétrisation .....	p 75
<b>IV. Application à la dégradation thermique de la cellulose en mode dynamique .....</b>	<b>p 77</b>
IV.1. Expériences thermogravimétriques et traitement des données .....	p 77
IV.2. Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique de la cellulose .....	p 78
IV.2.1. Estimations paramétriques pour différentes vitesses de chauffe .....	p 78
IV.2.2. Estimations paramétriques à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe .....	p 92
IV.3. Estimations paramétriques avec évaluations des ordres de réaction .....	p 97
IV.3.1. Résultats à partir de différentes vitesses de chauffe .....	p 97
IV.3.2. Résultats à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesse de chauffe .....	p 101

### **CHAPITRE III : RECHERCHE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES OPTIMALES .....**

**p 105**

<b>I. Introduction .....</b>	<b>p 109</b>
<b>II. Intervalles de confiance des paramètres et détermination d'un profil de température optimal .....</b>	<b>p 111</b>
II.1. Définition des intervalles de confiance .....	p 111
II.2. Notion de région de confiance et matrice d'information de Fisher .....	p 113
<b>III. Application à la dégradation thermique de la cellulose .....</b>	<b>p 116</b>
III.1. Intervalles de confiance des paramètres à partir de différentes vitesse de chauffe .....	p 116
III.2. Intervalles de confiance des paramètres à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe .....	p 120
III.3. Critères d'optimalité .....	p 123
III.4. Profil de température optimal .....	p 124
III.5. Etude en simulation .....	p 127
III.5.1. Résultats à partir d'une vitesse de chauffe .....	p 128
III.6. Etude expérimentale .....	p 136
III.6.1. Résultats à partir d'une vitesse de chauffe .....	p 137

**CHAPITRE IV : APPLICATION A LA DEGRADATION THERMIQUE DU  
CARTON ..... p 147**

**I. Introduction ..... p 151**

**II. Dégradation thermique du carton ..... p 152**

II.1. Expériences thermogravimétriques du carton ..... p 152

II.2. Schéma réactionnel et modèle cinétique associé ..... p 153

II.3. Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique  
du carton ..... p 156

II.3.1. Estimations paramétriques pour différentes vitesses de chauffe ..... p 156

II.3.2. Estimations paramétriques à partir d'un ensemble d'expériences à  
plusieurs vitesses de chauffe ..... p 162

II.4. Profil de température optimal ..... p 165

II.4.1. Détermination d'un profil de température optimal ..... p 165

II.4.2. Estimations paramétriques et détermination des intervalles de  
confiance associés ..... p 166

II.4.2.1. Etude en simulation ..... p 166

II.4.2.2. Etude expérimentale ..... p 169

**CONCLUSION GENERALE ..... p 177**

**NOMENCLATURE**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**ANNEXES**



---

# TABLE DES FIGURES

---



## **TABLE DES FIGURES**

---

Figure I.I.1	: Schéma de base du procédé de pyrolyse .....	p 9
Figure I.II.1	: Trois modes de thermogravimétrie : (a) mode isotherme ; (b) mode quasi-isotherme ; (c) mode non-isotherme (dynamique) .....	p 13
Figure I.II.2	: Schéma de principe de la thermobalance utilisée au laboratoire .....	p 16
Figure I.II.3	: Schéma du creuset en platine utilisé .....	p 18
Figure I.II.4	: Thermobalance <i>Setaram<sup>TM</sup></i> 92-16.18 utilisée au laboratoire .....	p 19
Figure I.II.5	: Essai à blanc réalisé pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> (gaz vecteur = azote) .....	p 21
Figure I.II.6	: Evolution de la masse normalisée (par la masse initiale) totale expérimentale en fonction de la température (°C), et évolution de la température au cours de l'expérience, pour une vitesse de chauffe fixée à 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 22
Figure I.II.7	: Masses expérimentales normalisées (a) et pertes de masses en % (b) en fonction de la température (°C) de la dégradation thermique de la cellulose Avicel, pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 23
Figure I.II.8	: Masses expérimentales normalisées en fonction du temps (min) de la dégradation thermique de la cellulose type Avicel, pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 25
Figure I.II.9	: Perte de masse (%) en fonction de la température (K) pour une vitesse de chauffe égale à 3 K.min <sup>-1</sup> et pour des masses initiales d'échantillon de cellulose de 1, 3, 20 et 54 mg .....	p 27
Figure I.II.10	: Perte de masse (%) en fonction de la température (K) pour une vitesse de chauffe égale à 41 K.min <sup>-1</sup> et pour des masses initiales d'échantillon de cellulose de 1, 3, 20 et 54 mg .....	p 27
Figure I.III.1	: Schéma réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide en une réaction simple .....	p 30
Figure I.III.2	: Schéma réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide avec deux réactions parallèles jumelles (ou indépendantes) .....	p 32
Figure I.III.3	: Schéma réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide avec deux réactions consécutives (avec formation d'intermédiaires solides) .....	p 32
Figure I.III.4	: Réaction de synthèse du PVC (polymérisation du chlorure de vinyle) .....	p 35

Figure I.III.5	: Modèle série de Marcilla et Beltran pour la pyrolyse du PVC .....	p 36
Figure I.III.6	: Modèle de Wu et <i>al.</i> pour la pyrolyse du PVC .....	p 37
Figure I.III.7	: Schéma réactionnel général de la pyrolyse du bois .....	p 39
Figure I.III.8	: Représentation de la molécule de cellulose .....	p 40
Figure I.III.9	: Schéma réactionnel de la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et <i>al.</i> ....	p 41
Figure I.III.10	: Schéma réactionnel modifié de la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et <i>al.</i> ....	p 42
Figure I.III.11	: Evolutions simulées de $W_{cell}$ , $W_a$ , $W_c$ et $W_{tot}$ pour une température de 312 °C .....	p 42
Figure I.III.12	: Schéma réactionnel de pyrolyse de la cellulose d'après Agrawal .....	p 44
Figure I.III.13	: Schéma réactionnel modifié de Kilzer-Broido pour la pyrolyse de la cellulose .....	p 45
Figure I.III.14	: Schéma réactionnel de trois réactions consécutives proposé par Alves et Figueiredo .....	p 46
Figure II.II.1	: Cadre idéalisé des études d'identifiabilité structurelles .....	p 61
Figure II.II.2	: Schéma de principe de la procédure d'estimation paramétrique mise en place .....	p 72
Figure II.IV.1	: Masses expérimentales "brutes" normalisées en fonction de la température en °C (a) et en fonction du temps en minutes (b) de la dégradation thermique de la cellulose, pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 78
Figure II.IV.2	: Schéma 1 décrivant la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et <i>al.</i> ....	p 79
Figure II.IV.3	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min), pour le schéma 1 et une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 82
Figure II.IV.4	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), pour le schéma 1 et une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 83
Figure II.IV.5	: Evolutions des coefficients de sensibilité (a) et évolution des coefficients de sensibilité relative (b), en fonction du temps (en min) .....	p 84
Figure II.IV.6	: Evolutions des coefficients de sensibilité relative avec emploi de la reparamétrisation 2 (a) et de la reparamétrisation 4 (b), en fonction du temps (en min) .....	p 86
Figure II.IV.7	: Evolutions du critère de minimisation $J_1(p)$ en fonction du nombre d'itérations, dans le cas des reparamétrisations 0, 2 et 4 .....	p 86
Figure II.IV.8	: Schéma 2 décrivant la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et <i>al.</i> ....	p 87

Figure II.IV.9	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min), pour le schéma 2 et une vitesse de chauffe égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	p 90
Figure II.IV.10	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), pour le schéma 2 et une vitesse de chauffe égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	p 90
Figure II.IV.11	: Evolutions des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) .....	p 91
Figure II.IV.12	: Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en $^{\circ}\text{C}$ (b), pour le schéma 1 pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	p 94
Figure II.IV.13	: Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en $^{\circ}\text{C}$ (b), pour le schéma 2 pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	p 96
Figure II.IV.14	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée avec l'évolution de la température (a), et évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (b), pour le schéma 2 avec ordres de réactions et une vitesse de chauffe égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	p 99
Figure II.IV.15	: Evolutions des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) .....	p 100
Figure II.IV.16	: Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en $^{\circ}\text{C}$ (b), pour le schéma 2 avec ordres de réactions pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	p 101
Figure III.II.1	: Interprétation géométrique de la notion de région de confiance (espace paramétrique de dimension 2) .....	p 114
Figure III.III.1	: Valeurs du paramètre $E_1$ (a) et du paramètre $E_2$ (b) obtenues et intervalles de confiance associés pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (schéma réactionnel 1) .....	p 117
Figure III.III.2	: Valeurs du paramètre $E_1$ (a), du paramètre $E_2$ (b) et du paramètre $E_3$ (c) obtenues et intervalles de confiance associés pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (schéma réactionnel 2) .....	p 119
Figure III.III.3	: Valeurs des paramètres $E_1$ et $E_2$ obtenues et intervalles de confiance associés avec utilisation du schéma réactionnel 1 ( $10/20/30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) .....	p 121
Figure III.III.4	: Valeurs du paramètre $E_1$ (a), des paramètres $E_2$ et $E_3$ (b) obtenues et intervalles de confiance associés avec utilisation du schéma réactionnel 2 ( $10/20/30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) .....	p 122
Figure III.III.5	: Principe de la discrétisation du profil de température entre $t_0$ et $t_f$ .....	p 126

Figure III.III.6 : Principe de la détermination du profil de température optimal et étude en simulation associée .....	p 127
Figure III.III.7 : Evolution de la valeur du critère $J_2(p)$ en fonction du nombre d'itérations - (schéma réactionnel 1) .....	p 129
Figure III.III.8 : Evolutions simulées (avec les paramètres $p_1^*$ ) des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), et évolution du profil de température optimal composé de 12 profils linéaires successifs - (schéma réactionnel 1) .....	p 130
Figure III.III.9 : Valeurs du paramètre $E_1$ (a) et du paramètre $E_2$ (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 1) .....	p 131
Figure III.III.10 : Valeurs du paramètre $A_1$ (a) et du paramètre $A_2$ (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 1) .....	p 132
Figure III.III.11 : Evolution de la valeur du critère $J_2(p)$ en fonction du nombre d'itérations - (schéma réactionnel 2) .....	p 133
Figure III.III.12 : Evolutions simulées (avec les paramètres $p_1^*$ ) des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), et évolution du profil de température optimal utilisé - (schéma réactionnel 2) .....	p 133
Figure III.III.13 : Valeurs du paramètre $E_1$ (a), du paramètre $E_2$ (b) et du paramètre $E_3$ (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 2) .....	p 135
Figure III.III.14 : Valeurs du paramètre $A_1$ (a), du paramètre $A_2$ (b) et du paramètre $A_3$ (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 2) .....	p 135
Figure III.III.15 : Principe de la détermination du profil de température optimal et étude expérimentale associée .....	p 137
Figure III.III.16 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et de la masse normalisée totale estimée, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel 1) .....	p 138
Figure III.III.17 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel 1) .....	p 139
Figure III.III.18 : Valeurs du paramètre $E_1$ (a) et du paramètre $E_2$ (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 1) .....	p 139
Figure III.III.19 : Valeurs du paramètre $A_1$ (a) et du paramètre $A_2$ (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 1) .....	p 140

Figure III.III.20 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et de la masse normalisée totale estimée, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel 2) .....	p 141
Figure III.III.21 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel 2) .....	p 142
Figure III.III.22 : Valeurs du paramètre $E_1$ (a), du paramètre $E_2$ (b) et du paramètre $E_3$ (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 2) ....	p 143
Figure III.III.23 : Valeurs du paramètre $A_1$ (a), du paramètre $A_2$ (b) et du paramètre $A_3$ (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 2) ....	p 143
Figure IV.II.1 : Evolutions des masses normalisées expérimentales en fonction de la température en °C (a) et du temps en minutes (b) de la dégradation thermique du carton, pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 152
Figure IV.II.2 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min), pour le schéma réactionnel n°1 et une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 158
Figure IV.II.3 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (min), pour le schéma réactionnel n°1 et une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 158
Figure IV.II.4 : Evolutions des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) .....	p 159
Figure IV.II.5 : Valeurs du paramètre $A_1$ (a), du paramètre $A_2$ (b), du paramètre $E_1$ (c), du paramètre $E_2$ (d), du paramètre $a$ (e) et du paramètre $b$ (f) obtenues et intervalles de confiance associés pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min <sup>-1</sup> (schéma réactionnel n°1) .....	p 161
Figure IV.II.6 : Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en °C (b), pour le schéma réactionnel n°1 pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 163
Figure IV.II.7 : Valeurs des paramètres $E_1$ et $E_2$ obtenues et intervalles de confiance associés avec utilisation du schéma réactionnel n°1 (5/10/15 °C.min <sup>-1</sup> ) .....	p 165
Figure IV.II.8 : Evolution de la valeur du critère $J_2(p)$ en fonction du nombre d'itérations - (schéma réactionnel n°1) .....	p 166

Figure IV.II.9	: Evolutions simulées (avec les paramètres $p_i^*$ ) des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), et évolution du profil de température optimal composé de 8 profils linéaires successifs - (schéma réactionnel n°1) .....	p 167
Figure IV.II.10	: Valeurs du paramètre $A_1$ (a), du paramètre $A_2$ (b), du paramètre $E_1$ (c), du paramètre $E_2$ (d), du paramètre $a$ (e) et du paramètre $b$ (f) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel n°1) .....	p 168
Figure IV.II.11	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et de la masse normalisée totale estimée, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel n°1) .....	p 170
Figure IV.II.12	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel n°1) .....	p 171
Figure IV.II.13	: Valeurs du paramètre $A_1$ (a), du paramètre $A_2$ (b), du paramètre $E_1$ (c), du paramètre $E_2$ (d), du paramètre $a$ (e) et du paramètre $b$ (f) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel n°1) .....	p 172
Figure A.1.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale "brute" et "corrigée" en fonction du temps (en min). .....	p 199
Figure A.1.2	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale "brute" et "corrigée" en fonction de la température (en °C). .....	p 199
Figure B.1.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=5$ °C.min <sup>-1</sup> , schéma 1. ....	p 207
Figure B.1.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=5$ °C.min <sup>-1</sup> , schéma 1. ....	p 208
Figure B.1.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=5$ °C.min <sup>-1</sup> , schéma 1. ....	p 208
Figure B.2.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=20$ °C.min <sup>-1</sup> , schéma 1. ....	p 209
Figure B.2.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=20$ °C.min <sup>-1</sup> , schéma 1. ....	p 210
Figure B.2.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=20$ °C.min <sup>-1</sup> , schéma 1. ....	p 210

Figure B.3.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1. ....	p 211
Figure B.3.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1. ....	p 212
Figure B.3.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1. ....	p 212
Figure B.4.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 213
Figure B.4.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 214
Figure B.4.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 214
Figure B.5.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 215
Figure B.5.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 216
Figure B.5.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 216
Figure B.6.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 217
Figure B.6.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 218
Figure B.6.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2. ....	p 218
Figure B.7.1	: Evolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en fonction du temps (en min). ....	p 219
Figure B.7.2	: Evolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en fonction de la température (en $^{\circ}\text{C}$ ). ....	p 219
Figure B.8.1	: Evolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques $p_2^*$ estimés) en fonction du temps (en min), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	p 221

Figure B.8.2	: Evolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques $p_2^*$ estimés) en fonction de la température (en °C), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 221
Figure C.1.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=5$ °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 225
Figure C.1.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=5$ °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 226
Figure C.1.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=5$ °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 226
Figure C.2.1	: Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) - $\beta=15$ °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 227
Figure C.2.2	: Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) - $\beta=15$ °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 228
Figure C.2.3	: Evolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) - $\beta=15$ °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 228
Figure C.3.1	: Evolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à 10 °C.min <sup>-1</sup> ) en fonction du temps (en min). ....	p 229
Figure C.3.2	: Evolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à 10 °C.min <sup>-1</sup> ) en fonction de la température (en °C). ....	p 229
Figure C.4.1	: Evolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques $p_2^*$ estimés) en fonction du temps (en min), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 231
Figure C.4.2	: Evolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques $p_2^*$ estimés) en fonction de la température (en °C), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> . ....	p 231

---

---

# TABLE DES TABLEAUX

---



## TABLE DES TABLEAUX

---

Tableau I.I.1	: Principales techniques d'analyse thermique .....	p 14
Tableau I.III.1	: Quelques expressions utilisées de la fonction $f(\alpha)$ .....	p 33
Tableau I.III.2	: Paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse du PVC d'après Marcilla et Beltran .....	p 37
Tableau I.III.3	: Paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse du PVC d'après Wu et <i>al.</i> .....	p 38
Tableau I.III.4	: Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois .....	p 39
Tableau I.III.5	: Paramètres cinétiques des deux schémas réactionnels de Bradbury et <i>al.</i> pour la pyrolyse de la cellulose .....	p 43
Tableau I.III.6	: Paramètres cinétiques du schéma réactionnel à trois réactions parallèles d'Agrawal décrivant la pyrolyse de la cellulose .....	p 44
Tableau I.III.7	: Paramètres cinétiques du schéma réactionnel modifié de Kilzer-Broido .....	p 45
Tableau I.III.8	: Paramètres cinétiques et paramètres stœchiométriques du schéma réactionnel proposé par Alves et Figueiredo pour deux types différents de cellulose .....	p 46
Tableau I.III.9	: Paramètres cinétiques estimés par Antal .....	p 47
Tableau I.III.10	: Paramètres cinétiques estimés par Varhegyi et Antal .....	p 48
Tableau I.III.11	: Paramètres cinétiques estimés par utilisation de différentes expressions de la fonction $f(\alpha)$ .....	p 49
Tableau II.III.1	: Reparamétrisations utilisées dans la littérature .....	p 75
Tableau II.IV.1	: Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> , à partir du schéma 1 .....	p 82
Tableau II.IV.2	: Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> , à partir du schéma 2 .....	p 89
Tableau II.IV.3	: Résultats de l'estimation paramétrique de la dégradation thermique de la cellulose pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément (10/20/30 °C.min <sup>-1</sup> ), à partir du schéma 1 .....	p 93

Tableau II.IV.4 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> ) avec application du schéma 1 .....	p 94
Tableau II.IV.5 : Résultats de l'estimation paramétrique de la dégradation thermique de la cellulose pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément (10/20/30 °C.min <sup>-1</sup> ), à partir du schéma 2 .....	p 95
Tableau II.IV.6 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> ) avec application du schéma 2 .....	p 96
Tableau II.IV.7 : Résultats des estimations paramétriques, avec ordres de réactions, de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> , à partir du schéma 2 .....	p 98
Tableau II.IV.8 : Résultats de l'estimation paramétrique, avec ordres de réactions, de la dégradation thermique de la cellulose pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément (10/20/30 °C.min <sup>-1</sup> ), à partir du schéma 2 .....	p 101
Tableau II.IV.9 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> ) avec application du schéma 2 .....	p 102
Tableau III.III.1: Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose (vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> , et $\kappa = 3$ ) .....	p 116
Tableau III.III.2: Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 2 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose (vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> , et $\kappa = 3$ ) .....	p 118
Tableau III.III.3: Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose (10/20/30 °C.min <sup>-1</sup> , et $\kappa = 9$ ) .....	p 120
Tableau III.III.4: Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 2 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose (10/20/30 °C.min <sup>-1</sup> , et $\kappa = 9$ ) .....	p 122
Tableau III.III.5: Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 1 avec application du profil de température optimal, et intervalles de confiance associés ( $\kappa = 3$ ) .....	p 131
Tableau III.III.6: Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 2 avec application du profil de température optimal, et intervalles de confiance associés ( $\kappa = 3$ ) .....	p 134
Tableau III.III.7: Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 1 avec application du profil de température optimal expérimental, et intervalles de confiance associés ( $\kappa = 3$ ) .....	p 138

Tableau III.III.8 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 2 avec application du profil de température optimal expérimental, et intervalles de confiance associés ( $\kappa = 3$ ) .....	p 141
Tableau IV.II.1 : Schémas réactionnels proposés dans la littérature pour décrire la dégradation thermique du carton .....	p 154
Tableau IV.II.2 : Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique du carton pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min <sup>-1</sup> , à partir du schéma réactionnel n°1 .....	p 157
Tableau IV.II.3 : Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma réactionnel n°1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique du carton (vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min <sup>-1</sup> , et $\kappa = 3$ ) .....	p 160
Tableau IV.II.4 : Résultats de l'estimation paramétrique de la dégradation thermique du carton pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément (5/10/15 °C.min <sup>-1</sup> ), à partir du schéma réactionnel n°1 .....	p 162
Tableau IV.II.5 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (5, 10 et 15 °C.min <sup>-1</sup> ) avec application du schéma réactionnel n°1 .....	p 164
Tableau IV.II.6 : Résultats de l'estimation des paramètres du schéma réactionnel n°1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique du carton (5/10/15 °C.min <sup>-1</sup> , et $\kappa = 9$ ) .....	p 164
Tableau IV.II.7 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma réactionnel n°1 sans et avec application du profil de température optimal, et intervalles de confiance associés ( $\kappa = 3$ ) .....	p 167
Tableau IV.II.8 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma réactionnel n°1 sans et avec application du profil de température optimal expérimental, et intervalles de confiance associés ( $\kappa = 3$ ) .....	p 170
Tableau B.7.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 220
Tableau B.8.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique de la cellulose avec profil de température optimal et pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> (à partir des paramètres $p_2^*$ estimés) .....	p 222
Tableau C.3.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique du carton pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min <sup>-1</sup> .....	p 230
Tableau C.4.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique du carton avec profil de température optimal et pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min <sup>-1</sup> (à partir des paramètres $p_2^*$ estimés) .....	p 232

---



---

# INTRODUCTION

---



---

## INTRODUCTION

Le développement de modèles de simulation de procédés de traitement thermique de déchets solides nécessite la définition d'un schéma réactionnel de la dégradation thermique de ce déchet auquel un modèle stœchio-cinétique est associé.

Si, à partir d'un schéma réactionnel comportant une réaction simple, l'estimation des paramètres cinétiques semble aisée, la dégradation d'un produit complexe, tel que peut l'être un déchet, fait apparaître certaines difficultés. En effet, ce produit complexe peut se dégrader selon un schéma réactionnel mettant en jeu un nombre très important de réactions chimiques, et de ce fait l'analyse chimique complète devient très fastidieuse à mener. Les méthodes graphiques, utilisées pour une réaction simple, ne sont plus adéquates et la méthode numérique représente la seule alternative. La littérature relative à l'estimation paramétrique de dégradation thermique de matières solides est riche et variée, principalement dans le cas de réactions simples ; on peut également trouver différents logiciels commerciaux tels que *Thermokinetics* [Opfermann, 2000] ou *AKTS-TA* [Roudit et Baiker, 1996].

D'autre part, on peut se demander quel est le meilleur modèle cinétique « simplifié » à utiliser pour représenter au mieux la dégradation d'un déchet donné et quelle stratégie expérimentale il faut développer afin de déterminer simultanément l'ensemble des paramètres stœchio-cinétiques de cette dégradation thermique sur une large plage de conditions opératoires à partir d'analyses thermogravimétriques (ATG avec une rampe de température fixée et sous atmosphère contrôlée). Le jeu de paramètres à estimer doit être nécessairement indépendant de ces conditions opératoires (vitesse de chauffe, température, masse initiale de l'échantillon, ...). L'objectif final de ce travail est de définir et de mettre au point une procédure d'estimation facile d'utilisation.

Le premier chapitre de cette thèse présente le contexte expérimental et la problématique de ce travail. L'analyse expérimentale utilisée et décrite dans cette partie est l'analyse thermogravimétrique (ATG ou TGA), c'est-à-dire l'enregistrement en continu des variations de masse et de température d'un échantillon solide en fonction du temps lors de sa transformation. Il s'agit d'un outil expérimental couramment employé pour l'identification des paramètres stœchio-

---

cinétiques. On présente également une étude bibliographique sur les différentes formulations des cinétiques des réactions de pyrolyse, en particulier concernant la cellulose.

Dans le second chapitre, est exposé l'ensemble des outils numériques utilisés dans la procédure d'estimation des paramètres stœchio-cinétiques mise en place. Le principal outil numérique, basé sur la méthode de Levenberg-Marquardt [Levenberg, 1944 ; Marquardt, 1963 ; Bard, 1974 ; More, 1978], permet une identification paramétrique correcte à partir de mesures thermogravimétriques. L'estimation est réalisée en minimisant un critère basé sur la somme des écarts quadratiques entre les mesures expérimentales de la variation de masse de l'échantillon et l'évolution simulée de cette masse. Le modèle est décrit par un système d'équations différentielles ordinaires obtenu à partir de l'écriture des équations des bilans de masse en fonction du modèle stœchio-cinétique choisi. Une analyse de l'interdépendance des paramètres à estimer est effectuée ; ce type d'analyse est en effet nécessaire pour la conception d'un outil d'estimation robuste et optimal. Afin de réaliser cette analyse on déterminera les coefficients de sensibilité relative qui, dans notre cas, seront calculés à l'aide d'une approximation par différences finies centrées. Ces coefficients représentent en chaque point et pour chaque paramètre la mesure des sensibilités du modèle lorsque l'on fait varier légèrement les paramètres stœchio-cinétiques estimés. On décrira ensuite l'emploi de la reparamétrisation permettant d'obtenir une meilleure homogénéisation des coefficients de sensibilité relative, et il sera également montré que cette reparamétrisation des paramètres à identifier a une influence notable sur les estimations qui seront réalisées. Toute cette procédure sera directement appliquée pour deux modèles cinétiques représentant la dégradation thermique de la cellulose à partir de données expérimentales provenant de l'analyse thermogravimétrique et les résultats obtenus sur les paramètres estimés seront comparés avec ceux issus de la littérature.

Dans un troisième chapitre, on présente la procédure permettant de déterminer les expériences thermogravimétriques optimales à réaliser. Pour cela, on recherche un profil de température optimal du point de vue de l'estimation des paramètres stœchio-cinétiques, autrement dit un profil de température permettant de minimiser le volume de la région de confiance et donc de ce fait de minimiser les régions d'indifférences (appelées « intervalles de confiance ») des paramètres stœchio-cinétiques estimés. Le critère d'optimalité utilisé est défini selon l'objectif que l'on souhaite atteindre. Dans notre cas, on cherche à maximiser le déterminant de la matrice d'information de Fischer (calculée à partir de la matrice de sensibilité

---

du modèle cinétique considéré) ce qui revient à minimiser le volume de la région de confiance des paramètres stœchio-cinétiques obtenus.

Enfin, dans un quatrième chapitre, est utilisée l'ensemble de la démarche expérimentale mise en place et décrite dans les chapitres antérieurs, afin de réaliser une étude complète de la dégradation thermique d'un solide largement répandu qui est le carton.

---

---

## CHAPITRE I

# ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ET BIBLIOGRAPHIE

---



# **CHAPITRE I**

## **ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ET BIBLIOGRAPHIE**

---

<b>I. La Pyrolyse .....</b>	<b>p 9</b>
<b>II. L'Analyse Thermogravimétrique .....</b>	<b>p 12</b>
II.1. Définition et contexte d'utilisation .....	p 12
II.2. Principe de fonctionnement et dispositif expérimental utilisé .....	p 15
II.2.1. Le système de pesée .....	p 16
II.2.2. Le four .....	p 17
II.2.3. Le dispositif porte-échantillon et les thermocouples .....	p 17
II.2.4. Le dispositif de circulation du gaz vecteur .....	p 18
II.3. Phénomènes physiques influençant les mesures thermogravimétriques .....	p 20
II.4. Influence de la vitesse de chauffe $\beta$ .....	p 21
II.5. Influence de la masse initiale de l'échantillon solide .....	p 26
<b>III. Cinétique des réactions de pyrolyse .....</b>	<b>p 29</b>
III.1. Schémas réactionnels et formulation des lois cinétiques .....	p 29
III.2. Pyrolyse du PVC .....	p 35
III.3. Pyrolyse du bois .....	p 38
III.4. Pyrolyse de la cellulose .....	p 40

---



### I - LA PYROLYSE

La pyrolyse est un procédé qui consiste en un traitement thermique de matière organique en absence d'air. Ce procédé se produit le plus souvent à des températures modérées ( 250 - 550°C) sous atmosphère inerte constituée d'un gaz neutre tel que l'azote ou l'argon. On peut également réaliser la pyrolyse sous vide.

Ce traitement permet de dégrader la matière organique afin d'obtenir d'une part un résidu carboné appelé "char" et d'autre part une phase gazeuse (Figure I.I.1) contenant une fraction condensable essentiellement constituée d'eau et d'huiles ainsi qu'une fraction non condensable ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ , hydrocarbures). Certains auteurs utilisent le terme de thermolyse, qui se distingue de la pyrolyse, par le fait qu'elle est réalisée en absence complète d'oxygène alors que la pyrolyse peut être réalisée en milieu réducteur contenant un peu d'oxygène. La définition usuelle est sensiblement la même, mais étymologiquement, le sens diffère quelque peu (en grec, *pyros* signifie « feu », et *thermos* signifie « chaleur »). Dans la littérature scientifique internationale, seul le terme anglais "pyrolysis" est encore employé. On ne fera pas, en général, de distinction entre thermolyse et pyrolyse.

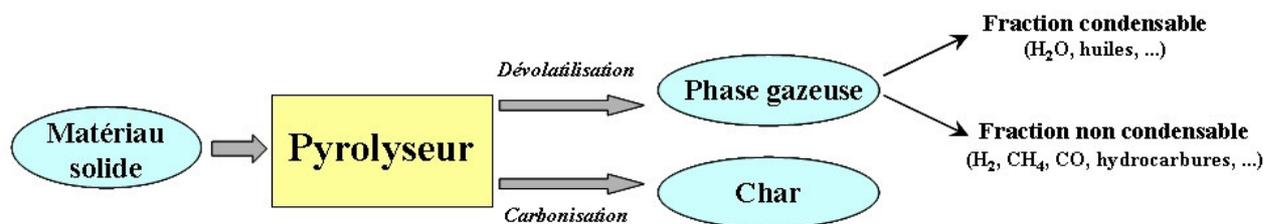


Figure I.I.1 : Schéma de base du procédé de pyrolyse.

Au cours de la pyrolyse, le processus qui permet de produire la phase gazeuse est appelé « dévolatilisation », et celui qui donne le résidu carboné (char) est la « carbonisation ». Les températures de dévolatilisation et de carbonisation dépendent du composé organique solide de départ. La dévolatilisation et la carbonisation sont les deux principaux processus de décomposition thermique des matériaux solides. A cause de leur complexité et des différents produits générés, leurs mécanismes cinétiques sont souvent méconnus. Par conséquent, les investigations expérimentales sont généralement limitées à la description d'un mécanisme global. La pyrolyse intervient dans de nombreux secteurs notamment dans le cadre de la valorisation

énergétique ; par exemple, la pyrolyse de la biomasse permet d'obtenir des combustibles tels que du charbon de bois ou encore des combustibles gazeux ou liquides.

La pyrolyse présente l'intérêt d'être un procédé modulable et souple, et qui peut s'adapter au matériau solide à traiter. Le caractère modulable se traduit par la possibilité d'effectuer le traitement en plusieurs étapes (à plusieurs niveaux de température, avec éventuellement condensation des liquides...). La pyrolyse est aussi dite souple car elle est applicable à une large gamme de matériaux, indifféremment de leur PCI, de leur teneur en eau ou en inertes.

Dans le cas de déchets solides industriels, ces possibilités peuvent se révéler des plus intéressantes : la définition de procédés de pyrolyse dédiés à des déchets solides industriels particuliers permet une valorisation très satisfaisante des produits. Les études menées sur divers déchets solides industriels permettent d'illustrer ces possibilités. En effet, concernant le traitement des pneus usagés, Napoli [1998] a montré l'intérêt d'utiliser la pyrolyse plutôt que l'incinération car elle permet de réduire la quantité de résidus ultimes et d'avoir de faibles émissions de fumées [Fouad, 1997]. La valorisation énergétique est fiable et la valorisation matière importante. La pyrolyse est également envisagée pour le traitement des boues issues de l'industrie du cuir (boues de mégisseries). Ces boues contiennent une proportion non négligeable de chrome qui devient toxique après oxydation [Caballero, 1998 ; Font, 1999]. Un traitement par pyrolyse permet de conserver le chrome dans le résidu solide sous une forme stable. La pyrolyse peut traiter avantageusement de nombreux autres déchets industriels tels que le PVC (Polychlorure de Vinyle) par exemple, qui contient une grande quantité de chlore [Mousquès, 2001(a) ; Marongiu, 2003]. Cette série d'exemples permet de mettre en avant la souplesse de la pyrolyse. On peut voir en effet qu'un procédé de pyrolyse peut s'adapter au matériau solide à traiter afin d'obtenir une valorisation optimale. La pyrolyse des déchets s'avère donc être un moyen efficace afin de réduire les émissions de polluants et d'améliorer le niveau de valorisation. La pyrolyse du charbon est un sujet qui intéresse de nombreux chercheurs, comme en témoigne l'imposante bibliographie rédigée par Solomon [1992]. La décomposition thermique du charbon amène à la formation de coke (résidu solide), de goudrons et de gaz (matières volatiles). Les résultats expérimentaux obtenus sont parfois très différents [Gürüz, 2004 ; Làzaro, 1998], et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la diversité des qualités de charbons, ainsi que la grande hétérogénéité de composition d'un charbon donné, ne facilite pas la reproductibilité des mesures. D'autre part, le dispositif expérimental et les conditions opératoires peuvent varier, notamment en ce qui concerne la vitesse de chauffe (°C/min ou K/min) mise en œuvre.

Enfin, la méthode employée pour déterminer la température du charbon en cours de pyrolyse peut également être la source de différences notables.

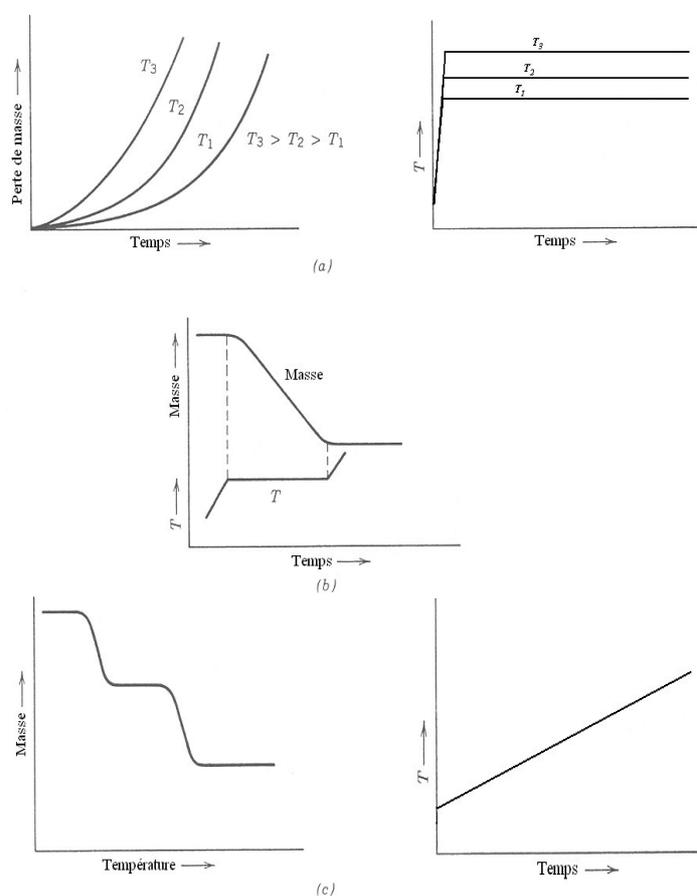
Un grand nombre de résultats différents figurent dans la littérature scientifique dû à la diversité des conditions opératoires employées pour leur détermination. Dans le but de définir les données nécessaires à la modélisation de la pyrolyse, et afin de pouvoir comparer de façon pertinente ces différents résultats avec les nôtres, il sera nécessaire d'effectuer plusieurs expériences. Ces expériences seront réalisées avec des conditions opératoires semblables à celles utilisées dans la littérature dans le but d'acquérir des comparaisons judicieuses et vraisemblables.

## II - L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA ou ATG)

### *II.1- Définition et contexte d'utilisation*

L'analyse thermogravimétrique (TGA ou ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière qui est utilisée pour mesurer la cinétique des décompositions thermiques de solides et est réalisée à l'aide d'une thermobalance. Cette analyse a été définie par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry). Elle consiste à mesurer de manière continue les variations des masses des constituants solides participant à une réaction donnée en les soumettant à un régime de température. La notion de régime de température est volontairement large pour inclure les différents modes de programmation de la température. Les deux modes d'analyse les plus généralement utilisés sont ceux où la température est variable de façon linéaire (rampe de température) ou fixe dans le temps : on parlera, respectivement, d'analyses en mode dynamique (non-isotherme) ou en mode isotherme. Dans certains cas particuliers, on peut également utiliser une combinaison de ces deux modes d'analyse en effectuant une série de modes dynamiques et de modes isothermes selon l'étude souhaitée, ce nouveau mode est dit mode quasi-isotherme. Ces trois modes d'analyse thermogravimétrique sont illustrés sur la figure I.II.1 : (a) mode isotherme, (b) mode quasi-isotherme, (c) mode dynamique (non-isotherme). Dans le cas des études thermogravimétriques réalisées en mode isotherme (a), les expériences s'effectuent à un palier de température constante. Ceci implique donc une montée rapide en température dès le début des expériences afin d'atteindre au plus vite la valeur de température souhaitée. Cependant, l'emploi d'une telle analyse provoque une perte de masse de l'échantillon non quantifiable avant d'atteindre le seuil de température désiré et de commencer les mesures de variation de masse. Pour cette raison, la majorité des études que nous mènerons seront effectuées en mode dynamique (c). Le résultat d'une courbe de variation de masse en fonction de la température (ou du temps) possède de nombreux synonymes tels que courbe de pyrolyse, thermogramme, courbe thermogravimétrique, courbe d'analyse thermogravimétrique, etc. La courbe thermogravimétrique permet d'obtenir des informations sur la stabilité thermique de l'échantillon solide, sur la composition du résidu carboné (char) éventuel et la composition de tout composé intermédiaire pouvant être formé.

Lors de l'analyse thermogravimétrique, la thermobalance est protégée des gaz émis lors de la pyrolyse de l'échantillon solide par la circulation d'un gaz vecteur neutre ( $N_2$ , He, Ar, ...) par rapport à la (ou les) réaction(s) étudiée(s). Ce gaz vecteur permet de se placer sous une atmosphère inerte contrôlée (c'est-à-dire sans présence d'oxygène), cependant il a pour conséquence inévitable d'exercer des forces particulières, dites parasites, sur la mesure de la variation de masse de l'échantillon solide au cours de sa dégradation thermique. Tous les effets de ces forces sur les mesures seront, dans ce travail, pris en compte à l'aide d'expériences appelées « essais à blanc ». L'analyse thermogravimétrique peut également quelquefois se réaliser sous vide.



Pour interpréter les résultats d'une analyse thermogravimétrique et en particulier pour déterminer les paramètres cinétiques (par exemple l'énergie d'activation et le facteur d'Arrhenius) de la (ou des) réaction(s) étudiée(s) en fonction des conditions opératoires, il est notamment nécessaire de

connaître de façon précise la température au sein de l'échantillon solide. Cette grandeur est difficile à mesurer avec précision avec le dispositif utilisé au laboratoire de recherche. De ce fait, nous considérerons dans toutes les mesures effectuées que la température indiquée par le thermocouple situé au contact du creuset est la même que la température au sein de l'échantillon solide. Autrement dit, dans toutes les mesures réalisées dans ce travail, on négligera les effets de tous les transferts thermiques entre le creuset et l'échantillon solide du fait des faibles tailles de ces deux derniers. Il faudra prendre en compte, notamment dans un souci de précision sur l'analyse des résultats, que cette approximation peut constituer tout de même une source d'erreur sur la détermination des paramètres cinétiques de la (ou des) réaction(s) considérée(s). On notera que la thermogravimétrie est le fait de quatre facteurs majoritaires : l'échantillon, la masse, le temps et l'environnement. L'analyse thermogravimétrique cherchera donc à caractériser, grâce aux courbes de perte de masse en fonction de la température et/ou du temps, les réactions mises en jeu ainsi que les niveaux de températures auxquels elles se produisent. Un des grands intérêts de la thermogravimétrie est la précision que certaines thermobalances modernes permettent d'atteindre : environ 0,1 µg pour un échantillon d'une dizaine de mg. Peu d'appareils de mesures, dont la mise en œuvre est aisée, atteignent une telle précision. Ainsi, des réactions qui donnent lieu à des variations de masse de quelques pourcents peuvent parfaitement être réalisées par thermogravimétrie. Un autre avantage de l'analyse thermogravimétrique est la possibilité qu'elle offre d'être couplée avec d'autres méthodes d'analyse (tableau I.I.1) effectuées simultanément lors d'une expérience. On citera, l'analyse thermique différentielle (DTA ou ATD) ou la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), qui mesurent les variations de température et les flux de chaleur, que l'on trouve fréquemment associé à la thermogravimétrie au sein d'appareils commerciaux, ainsi que l'analyse des gaz émis par spectroscopie de masse (MS), chromatographie gazeuse (GC) ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR ou IRTF) sur laquelle nous reviendrons plus en détail.

<i>Propriété</i>	<i>Technique</i>	<i>Abréviation</i>
Masse	Thermogravimétrie	TG, TGA, ATG
	Thermogravimétrie Dérivée	DTG
Température	Analyse Thermique Différentielle	DTA
Enthalpie	Calorimétrie à balayage Différentiel	DSC

*Tableau I.I.1 : Principales techniques d'analyse thermique.*

Afin de tirer le meilleur parti de ces possibilités, il faut naturellement que les conditions opératoires expérimentales soient, d'une part parfaitement maîtrisées et, d'autre part parfaitement connues.

### *II.2- Principe de fonctionnement et dispositif expérimental utilisé*

Les expériences thermogravimétriques ont été réalisées au sein du laboratoire avec une thermobalance *Setaram<sup>TM</sup> 92-16.18* (Figure I.II.4). Cette thermobalance constituée d'un four vertical où l'échantillon est suspendu au système de pesée par une canne ATD. En ce qui concerne les autres types de thermobalances, plusieurs variantes existent, les principales étant :

- les thermobalances avec four horizontal où l'échantillon repose sur une extrémité d'un bras du fléau,
- les thermobalances avec deux fours symétriques, où l'échantillon est suspendu à l'intérieur de l'un des deux fours, et une compensation de référence est également suspendue mais à l'intérieur de l'autre four.

Le schéma de principe de la thermobalance employée est représenté sur la figure I.II.2 ci-après. Lors de toutes les expériences thermogravimétriques qui seront menées sur la cellulose, une petite masse d'échantillon solide sera employée (de l'ordre d'une dizaine de mg) afin de minimiser le plus possible l'influence des éventuels transferts thermiques au voisinage de l'échantillon sur les mesures. Pour cela, on utilisera un creuset échantillon de taille relativement faible (Figure I.II.3).

Une thermobalance peut être décomposée en cinq parties essentielles :

- 1) Le système de pesée,
- 2) Le four,
- 3) Le dispositif porte-échantillon et les thermocouples,
- 4) Le dispositif de circulation du gaz vecteur,
- 5) Le système d'acquisition et de traitement des données.

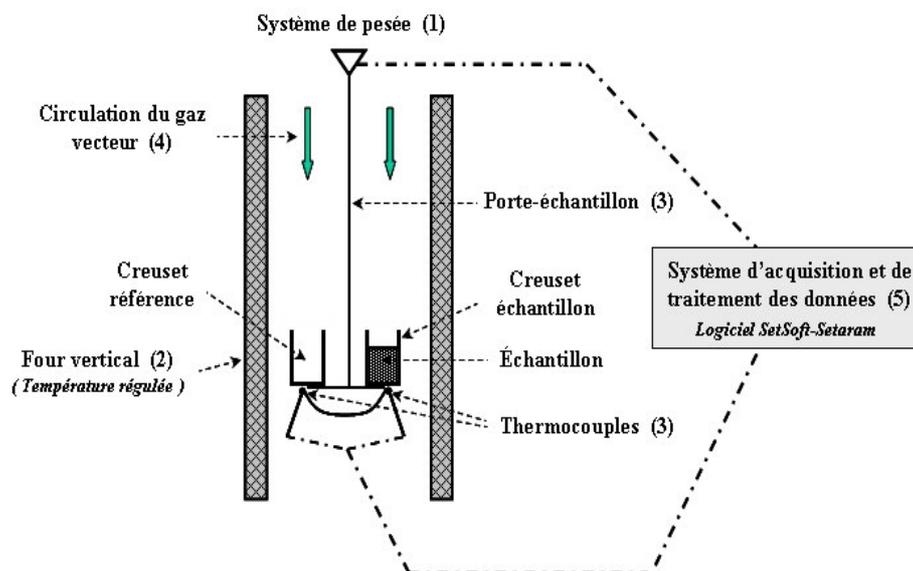


Figure I.II.2 : Schéma de principe de la thermobalance utilisée au laboratoire.

### II.2.1- Le système de pesée

La thermobalance utilisée est une microbalance électronique, comme c'est le cas dans la plupart des appareils commerciaux. L'échantillon solide étudié est suspendu à l'intérieur du four vertical dont la température est mesurée par des thermocouples et régulée. Cette thermobalance est composée d'un fléau dont le centre de gravité est confondu avec son axe de rotation réalisé par ruban de torsion. Ce fléau est généralement fabriqué en silice ou en tout autre matériau ayant un faible coefficient de dilatation, et pivote autour d'un bobinage électrique suspendu dans un champ magnétique. On notera que le fléau est contrebalancé à l'aide d'un contrepoids ajustable selon la taille du creuset (et donc selon sa masse) et la quantité massique d'échantillon solide à étudier. La position du fléau est détectée au moyen de cellules photovoltaïques, et lorsqu'une variation de masse vient perturber la position initiale d'équilibre du fléau, un courant est envoyé au système électromagnétique (bobines et aimant) ramenant ainsi le fléau à sa position d'équilibre. Ce courant utilisé est enregistré et traité ensuite par le système d'acquisition et de traitement des données. On notera que la correction de la position d'équilibre du fléau permet également de maintenir l'échantillon solide dans la même zone du four au cours de l'expérience. La valeur théorique de la sensibilité moyenne du système de pesée de la thermobalance utilisée au laboratoire est de l'ordre de  $\pm 25 \mu\text{g}$  par point de mesure, pour une masse d'échantillon solide comprise entre 2 et 50 mg. Face à une telle sensibilité de mesure, l'absence la plus totale de vibrations est essentielle.

### II.2.2- Le four

Les caractéristiques principales du four sont les suivantes :

- le four doit posséder une zone uniforme en température considérablement plus grande que les dimensions du creuset utilisé. Cette condition sera d'autant plus remplie dans le cas d'échantillons et de creusets ayant une faible taille,
- la chaleur apportée au four ne doit pas interférer sur le système de pesée de la thermobalance. Dans la plupart des cas, le four et le système de pesée sont isolés thermiquement,
- le four doit être capable de fournir, à l'aide de la régulation PID, une température de consigne précise ainsi qu'une large gamme de vitesses de chauffe,
- les parois internes du four doivent être inertes à toutes ses températures d'utilisation, d'où l'emploi d'un tube en alumine.

Le four utilisé par la thermobalance *Setaram<sup>TM</sup> 92-16.18* est un four vertical en alumine. Il est chauffé par une résistance électrique en graphite, bien que des systèmes de chauffage par infrarouge et micro-ondes soient également disponibles sur certains appareils commerciaux. Du fait que, sur notre thermobalance, la résistance chauffante du four soit en graphite, un courant gazeux composé exclusivement d'argon permet d'empêcher la décomposition thermique de cette résistance. Ce courant gazeux ne passera, bien évidemment, que dans l'environnement de la résistance et non au sein du four. Le chauffage du four vertical est contrôlé à l'aide d'un régulateur de type PID, et il est possible d'étudier des dégradations thermiques comprises dans un intervalle de température allant de la température ambiante jusqu'à environ 1600 °C.

### II.2.3- Le dispositif porte-échantillon et les thermocouples

L'échantillon est introduit à l'intérieur d'un creuset du fait qu'il se présente le plus souvent sous une forme solide (poudre) voire liquide. Par contre, si l'on veut étudier la décomposition thermique d'un morceau solide pouvant mesurer jusqu'à quelques millimètres (grain de charbon, ...) il sera préférable d'accrocher cet échantillon directement au crochet de suspension de la thermobalance, sans creuset. Le creuset utilisé (Figure I.II.3) se présente sous forme cylindrique

si l'on néglige les quelques reliefs présents sur sa base. Ce creuset est en matière métallique, plus précisément en platine.

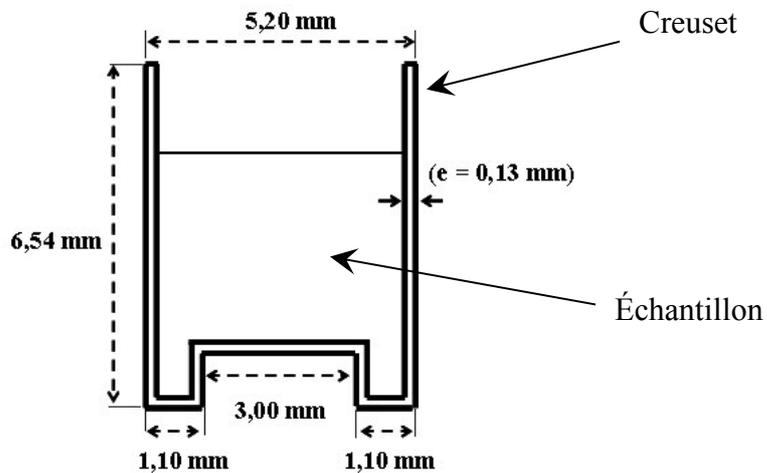


Figure I.II.3 : Schéma du creuset en platine utilisé.

La thermobalance utilisée dans ce travail est équipée pour l'analyse thermique différentielle (ATD) couplée, et la suspension est réalisée à l'aide d'une canne ATD. Il s'agit d'une canne dont la partie supérieure est accrochée au système de suspension et dont l'autre extrémité présente un porte-échantillon à deux logements, l'un pour le creuset contenant l'échantillon solide à étudier, et l'autre pour le creuset référence qui est un creuset vide. Les deux creusets utilisés sont identiques (de même nature et même taille). L'avantage de l'emploi de cette canne ATD réside dans le fait que d'une part elle permet d'utiliser des creusets de plus petites tailles que ceux employés avec la canne simple ATG disponible au laboratoire, et d'autre part, cette canne ATD est une canne tri-couple. C'est-à-dire que chaque creuset est en contact avec trois thermocouples (de type S), alors que la canne ATG n'en possède qu'un seul.

### II.2.4- Le dispositif de circulation du gaz vecteur

Si l'on exclut les analyses thermogravimétriques effectuées sous vide ou sous pression, un courant gazeux, destiné à renouveler l'atmosphère inerte autour de l'échantillon, est établi dans la thermobalance. A l'exception du tube vertical situé dans le four, là où est présent l'échantillon, le système de circulation du gaz vecteur est exclusivement situé à l'extérieur de la thermobalance.

Un débitmètre analogique était initialement prévu sur l'appareillage thermogravimétrique pour ajuster une circulation constante de gaz vecteur. Cependant, après de nombreuses analyses, il s'est avéré que ce débitmètre ne fonctionnait pas convenablement et que le débit désiré n'était pas totalement constant en fonction du temps et de la température. Afin de remédier à ce problème, nous avons installé en amont de la thermobalance un débitmètre massique (à lecture numérique) qui permet, tout au long de l'expérience, d'obtenir un débit de gaz vecteur constant.

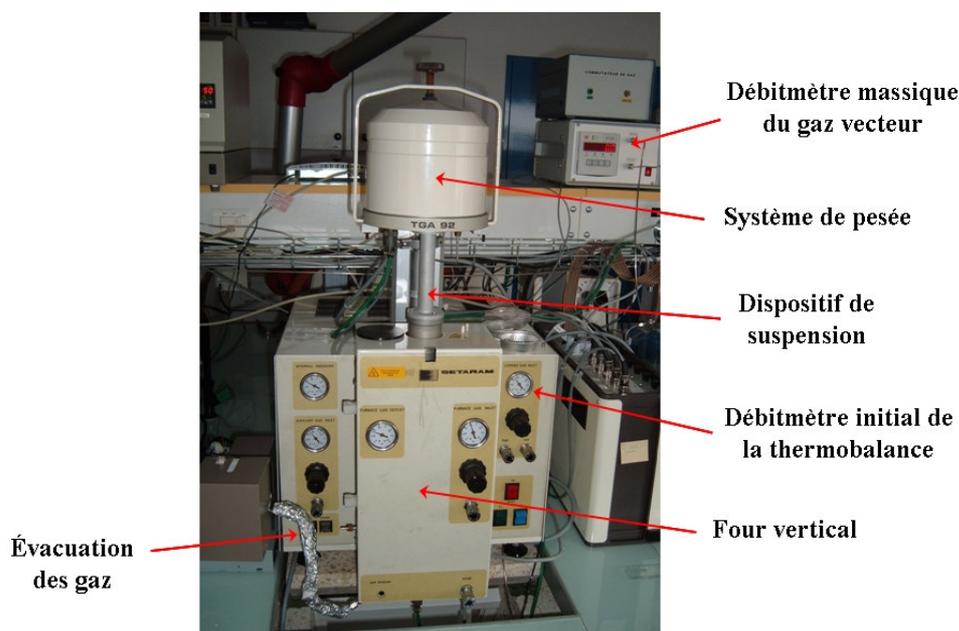


Figure I.II.4 : Thermobalance Setaram<sup>TM</sup> 92-16.18 utilisée au laboratoire.

En ce qui concerne la nature du gaz vecteur, pour des raisons pratiques, nous avons utilisé de l'azote lors de toutes les expériences réalisées au laboratoire. Le débit volumique constant de gaz vecteur utilisé est de 33 ml/min. A la sortie de la thermobalance, le mélange gazeux comprenant le gaz vecteur ainsi que les gaz émis par l'échantillon solide lors de sa dégradation thermique, est dirigé vers une évacuation extérieure dont une partie du courant gazeux est prélevée au sein d'un analyseur de gaz de type FTIR. Du fait que la thermobalance soit constituée d'un four vertical, la circulation du gaz vecteur s'effectue alors de manière verticale, et plus précisément de haut en bas.

### *II.3- Phénomènes physiques influençant les mesures thermogravimétriques*

Comme énoncé dans le paragraphe II.1 précédent, la circulation d'un gaz vecteur qui permet de placer l'échantillon solide sous atmosphère inerte contrôlée, exerce inexorablement des forces parasites sur la mesure de la variation de masse de l'échantillon solide étudié. Cependant, d'autres phénomènes physiques peuvent également induire des erreurs de mesure sur la variation « réelle » de la masse de l'échantillon. Ces erreurs peuvent provenir de différentes sources. La variation de masse mesurée est en fait la résultante de la variation « vraie » de masse et des forces parasites, dont les principales sont la poussée d'Archimède et la force de traînée.

#### *Poussée d'Archimède*

Plus on utilisera un échantillon possédant un volume important, et plus l'effet dû au principe de la poussée d'Archimède sera important : tout corps plongé dans un fluide subit une force ascendante et égale au poids du volume de fluide immergé, cette force est appelé « poussée d'Archimède ». Cette force résulte de la variation de la pression du fluide avec la profondeur, d'où une force verticale ascendante. D'un point de vue pratique, lors d'une expérience thermogravimétrique, si l'on impose une vitesse de chauffe, la densité du gaz vecteur diminue et de ce fait la poussée d'Archimède devient de plus en plus petite tout au long de la montée en température. Cette force sera donc plus importante en début d'expérience, soit à de faibles températures. Tout ceci se traduit de manière inverse sur la mesure de la thermobalance car il s'agit d'une force verticale ascendante, autrement dit, plus on chauffera et plus la mesure thermogravimétrique sera perturbée. Afin de diminuer le plus possible cet effet, on utilisera un creuset et un échantillon de faible taille. D'autre part, l'utilisation d'un gaz plus léger que l'azote tel que l'hélium par exemple, permettrait également de réduire l'amplitude de ce phénomène.

#### *Force de traînée*

La circulation d'un gaz vecteur autour de l'échantillon tend à créer une seconde force parasite, la force de traînée, de même direction que l'écoulement gazeux dont l'intensité varie en fonction du débit, de la pression et de la température.

La figure I.II.5 représente l'essai à blanc (avec le creuset vide) réalisé pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C/min avec l'azote comme gaz vecteur. Elle montre que cet effet n'est pas négligeable puisque combiné avec celui de la poussée d'Archimède, il peut provoquer une erreur

de mesure comprise entre 0 et 1,1 mg pour un intervalle de température compris entre la température ambiante et 700°C.

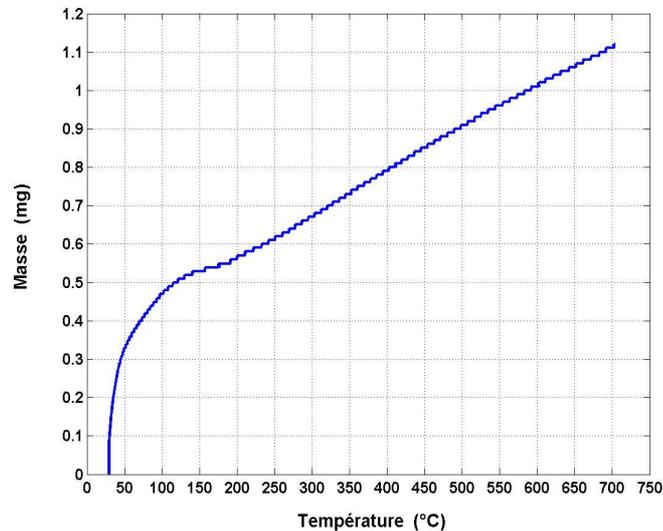


Figure I.II.5 : Essai à blanc réalisé pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
(gaz vecteur = azote).

D'autres phénomènes existent (effet Brownien, forces de Knudsen, gravitation, ...) et ont des effets plus ou moins importants sur la mesure thermogravimétrique selon les conditions opératoires dans lesquelles on se place. Cependant et afin de remédier à la totalité de toutes ces perturbations que ces phénomènes peuvent engendrer, on effectue pour chaque expérience un essai à blanc que l'on comptabilise sur la mesure brute donnée par la thermobalance dans le but d'obtenir la variation « corrigée » de la masse de l'échantillon solide étudié. En ce qui concerne la dégradation thermique du carton, qui sera étudiée ultérieurement dans le chapitre IV, on présente à titre d'exemple dans l'annexe A.1 les courbes thermogravimétriques expérimentales « brutes » et « corrigées » obtenues.

### II.4- Influence de la vitesse de chauffe $\beta$

Comme énoncé précédemment, les expériences thermogravimétriques réalisées au laboratoire d'analyses, ont été exclusivement effectuées en mode dynamique. Lorsque l'on procède à des analyses avec ce mode, on impose une vitesse de chauffe, notée  $\beta$ , afin de soumettre une montée en température au cours du temps à l'échantillon solide. Pour des expériences réalisées en mode

dynamique, la température varie de façon linéaire (rampe de température) en fonction du temps d'après la vitesse de chauffe désirée et fixée par l'expérimentateur. Cette vitesse de chauffe est définie selon l'équation I.II.1 et peut s'exprimer en °C.min<sup>-1</sup> (ou K.min<sup>-1</sup>).

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (I.II.1)$$

Dans le cas d'une expérience réalisée au laboratoire sur la dégradation thermique de la cellulose (fournisseur Aldrich) en mode dynamique et pour une vitesse de chauffe prise égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>, on peut voir représentée sur la figure I.II.6 l'évolution de la température (°C) au cours de l'expérience. L'intervalle d'étude considéré est compris entre une température initiale  $T_i = 70$  °C et une température finale  $T_f = 690$  °C. On pourra donc également noter, dans ce cas particulier et d'après la vitesse de chauffe employée, que l'analyse expérimentale de la décomposition thermique aura duré 62 minutes pour atteindre la température finale considérée.

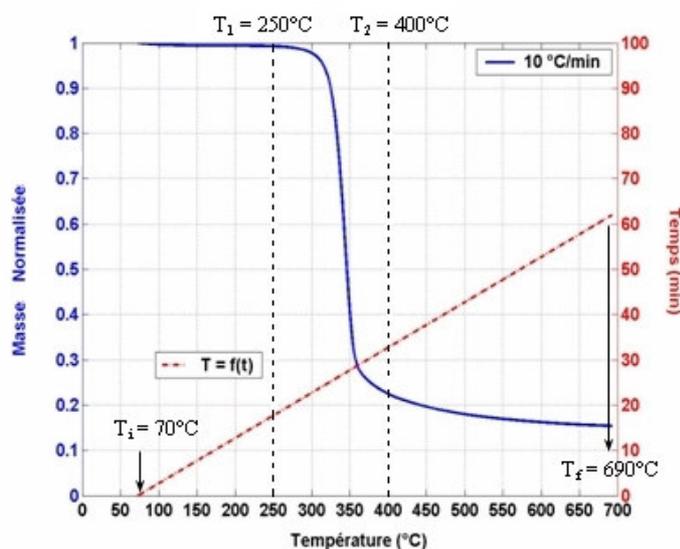


Figure I.II.6 : Evolution de la masse normalisée (par la masse initiale) totale expérimentale en fonction de la température (°C), et évolution de la température au cours de l'expérience, pour une vitesse de chauffe fixée à 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Cependant, il ne faut pas oublier que cette analyse est effectuée sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) et que pour atteindre de telles conditions opératoires il aura été nécessaire de réaliser un balayage

du gaz vecteur d'une durée d'environ 4 heures avant l'introduction de l'échantillon solide et donc avant le début de la dégradation thermique. Ce balayage est indispensable afin d'être sûr d'éliminer totalement toute présence d'air et par conséquent d'oxygène.

La campagne expérimentale menée sur la dégradation thermique de la cellulose (fournisseur Aldrich), qui sera développée de façon plus explicite dans le chapitre suivant, a été effectuée avec plusieurs vitesses de chauffe. A titre d'exemple, la figure I.II.7.(a) représente les trois courbes thermogravimétriques obtenues pour trois expériences réalisées à trois vitesses de chauffe différentes et prises égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>. Toutes ces expériences sont effectuées dans un même intervalle de température, soit entre une température initiale  $T_i = 70^\circ\text{C}$  et une température finale  $T_f = 690^\circ\text{C}$ . On notera que toutes les masses initiales des différents échantillons solides étudiés sont prises égales à environ 20 mg, afin de pouvoir observer uniquement l'influence de la vitesse de chauffe. On montrera, également, l'influence de la masse initiale de l'échantillon solide dans le paragraphe II.5 suivant. Les trois thermogrammes présents sur la figure I.II.7.(a), représentent l'évolution des masses expérimentales normalisées par les masses initiales de la dégradation thermique de la cellulose en fonction de la température (°C).

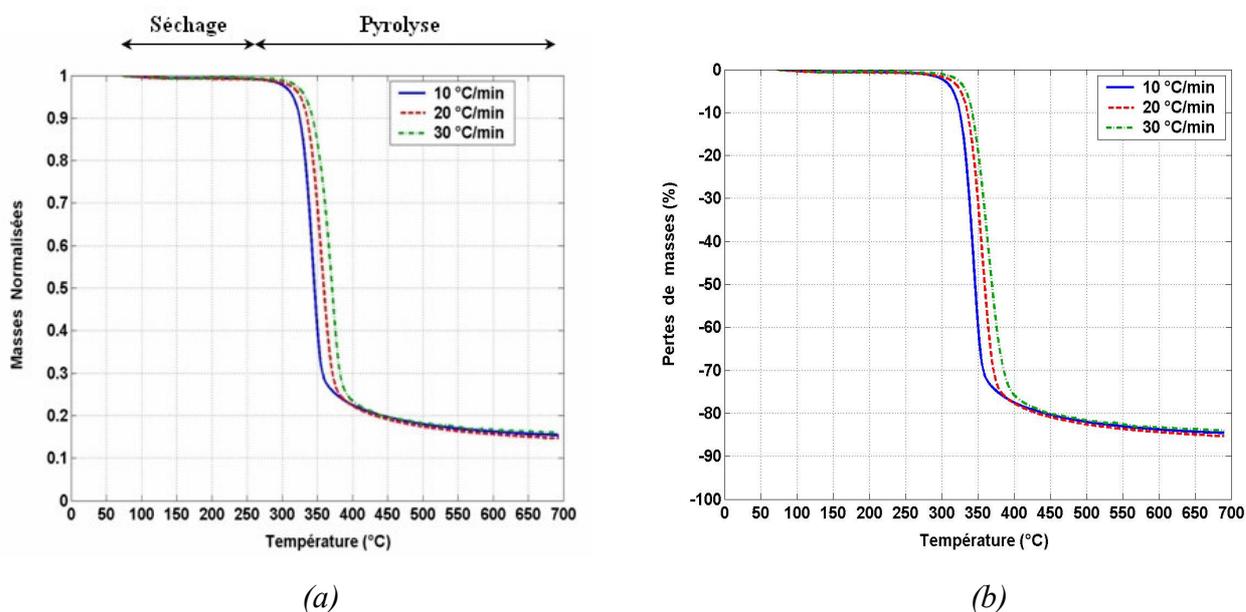


Figure I.II.7 : Masses expérimentales normalisées (a) et pertes de masses en % (b) en fonction de la température (°C) de la dégradation thermique de la cellulose (fournisseur Aldrich), pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.

La masse normalisée, pour chaque expérience prise indépendamment, est le rapport de la masse expérimentale sur la masse initiale de l'échantillon solide étudié. Le débit de gaz vecteur, qui est de l'azote, a été fixé à 33 ml/min.

Le début de l'expérience s'effectue à la température initiale  $T_i = 70$  °C pour un temps initial correspondant à  $t_0 = 0$  min. Dans un premier temps, le phénomène de séchage de l'échantillon solide s'effectue d'après les thermogrammes obtenus dans un intervalle de température compris entre environ 70 et 250 °C, et dans un second temps on observe alors le phénomène de pyrolyse du produit solide étudié entre 250 et 690 °C. On peut voir qu'une augmentation de la vitesse de chauffe décale l'intervalle de température dans lequel se produit la dégradation thermique du solide. Les températures  $T_1$  et  $T_2$  représentent respectivement les températures initiale et finale de cette dégradation. Les modifications que l'on peut observer sur  $T_1$  et  $T_2$ , ainsi que sur l'intervalle de température de la dégradation ( $T_1 - T_2$ ), sont fonction de la valeur de la vitesse de chauffe utilisée, autrement dit d'une forte (F) ou d'une faible (S) vitesse de chauffe. D'après la figure I.II.7.(a), et concernant les températures initiale  $T_1$  et finale  $T_2$  de la dégradation thermique, on a :

$$(T_1)_F > (T_1)_S \quad (I.II.2)$$

$$(T_2)_F > (T_2)_S \quad (I.II.3)$$

Si l'on on s'intéresse maintenant, à l'intervalle de la dégradation en fonction de la vitesse de chauffe employée, il en découle que :

$$(T_2 - T_1)_F > (T_2 - T_1)_S \quad (I.II.4)$$

On peut donc observer que l'intervalle en température de la décomposition thermique est plus petit pour de faibles vitesses de chauffe, pour un échantillon solide semblable, que pour des vitesses de chauffe plus importantes (éq. I.II.4). L'effet de la vitesse de chauffe utilisée sur les courbes thermogravimétriques d'un échantillon solide a été discuté par de nombreux auteurs [Wampler, 1985 ; Altun, 2003]. La conclusion commune des travaux effectués, au sujet de l'influence de la vitesse de chauffe lors d'une expérience thermogravimétrique en mode dynamique, est qu'une augmentation de cette vitesse entraîne une élévation des températures

initiale et finale de la dégradation qui sont respectivement  $T_1$  et  $T_2$  (éqs. I.II.2 et I.II.3). On observe alors un « décalage thermique ». De plus, les transferts thermiques entre le four et l'échantillon solide ne se produisent pas de façon instantanée, mais dépendent des phénomènes de conduction, convection et rayonnement. Si l'on réalise, alors, des expériences thermogravimétriques avec de trop grandes vitesses de chauffe, on finirait par avoir certaines difficultés à analyser la simple dégradation du solide étudié.

Si l'on représente maintenant, sur la figure I.II.8, les mêmes expériences thermogravimétriques montrées sur la figure I.II.7.(a) mais en traçant les masses expérimentales normalisées en fonction de la variable temps (min), on s'aperçoit que pour les trois vitesses de chauffe considérées, la durée de la dégradation thermique du solide est différente pour un même intervalle d'étude en température.

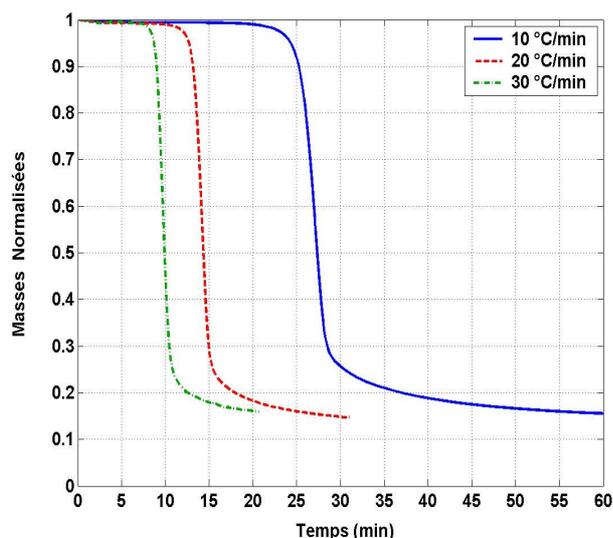


Figure I.II.8 : Masses expérimentales normalisées en fonction du temps (min) de la dégradation thermique de la cellulose (fournisseur Aldrich), pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.

En conclusion, on voit bien que la vitesse de chauffe a un effet significatif sur l'intervalle en température de la dégradation thermique considérée, mais aussi et par conséquent sur le point d'inflexion de la dégradation compris dans cet intervalle. Si l'on considère des vitesses de chauffe faibles, et d'après la figure I.II.7.(a) (en fonction de la température), le point d'inflexion se situera pour une température plus faible que celles obtenues à des vitesses de chauffe plus élevées. Cependant, lors de la dégradation thermique de la cellulose (fournisseur Aldrich), on

constate que pour des vitesses de chauffe dites moyennes, c'est-à-dire des vitesses différentes de celles utilisées dans le cas de pyrolyses dites flash ou rapides, le pourcentage massique de production du résidu carboné (char) reste constant et de l'ordre de 15% de la masse initiale de l'échantillon solide (Figure I.II.7.(b)). Les vitesses de chauffe qui seront utilisées dans les expériences thermogravimétriques réalisées par la suite seront donc comprises entre 5 et 30 °C.min<sup>-1</sup>. Des vitesses de chauffe supérieures à 30 °C.min<sup>-1</sup> ne seront alors pas considérées mais également déconseillées dans le but d'analyser la dégradation thermique du solide sans trop de difficultés.

### *II.5- Influence de la masse initiale de l'échantillon solide*

Après avoir montré l'influence de la vitesse de chauffe sur les courbes thermogravimétriques, on peut aussi observer une influence notable de la masse initiale de l'échantillon solide. Völker et Rieckmann [2002] ont montré que selon la quantité massique initiale de cellulose (fournisseur Avicel) étudiée, on observe des variations sur la quantité massique finale de résidu carboné produit. En effet, plus la masse de l'échantillon solide de départ est importante, et plus la quantité massique de résidu solide sera élevée. Outre les effets des divers transferts thermiques présents au sein de la thermobalance lors de l'expérience thermogravimétrique, il a été montré par Völker et Rieckmann que le transfert de masse est un paramètre important sur la décomposition thermique de la cellulose.

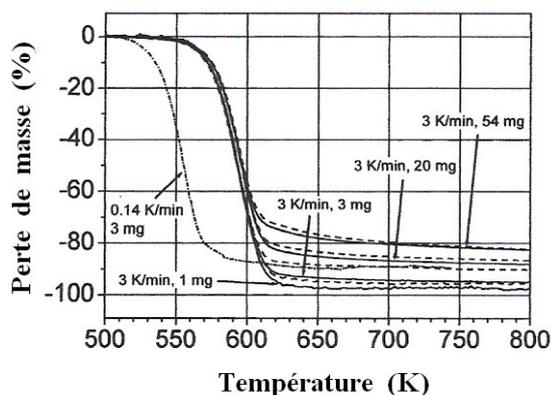


Figure I.II.9 : Perte de masse (%) en fonction de la température (K) pour une vitesse de chauffe égale à 3 K.min<sup>-1</sup> et pour des masses initiales d'échantillon de cellulose de 1, 3, 20 et 54 mg [Völker, 2002].

Sur la figure I.II.9 [Völker, 2002], on peut voir les expériences réalisées pour une faible vitesse de chauffe prise égale à  $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et pour des masses initiales de cellulose de 1, 3, 20 et 54 mg. On voit que pour toutes ces expériences thermogravimétriques, les points d'inflexion des dégradations observées sont tous compris entre 593 et 595 K. Cependant, la masse finale varie de 2 à 18 % de la masse initiale pour une température finale de 800 K.

Sur les figures I.II.9 et I.II.10, les courbes en trait continu représentent les expériences réalisées avec de la cellulose (fournisseur Avicel) de masse volumique égale à  $400\text{ kg/m}^3$  alors que les courbes en trait discontinu sont réalisées pour des échantillons de masse volumique égale à  $550\text{ kg/m}^3$ . Völker et Rieckmann [2002] ont aussi réalisé les mêmes expériences thermogravimétriques que précédemment mais avec une vitesse de chauffe égale à  $41\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ces expériences ont montré que pour une vitesse de chauffe plus élevée qu'auparavant et surtout pour une masse initiale de solide plus élevée, les effets de transferts thermiques ont une influence plus importante sur les thermogrammes obtenus. En effet, pour une masse initiale de solide qui augmente, on a une dégradation thermique moins complète et plus longue que pour des masses initiales plus faibles.

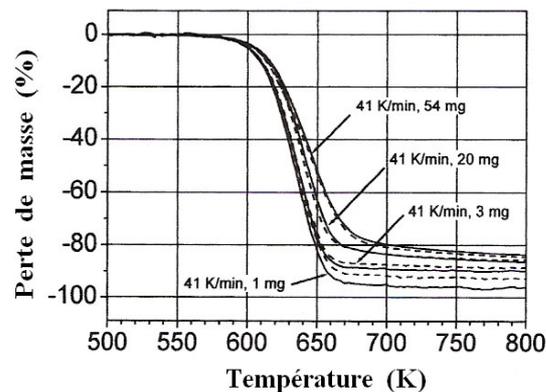


Figure I.II.10 : Perte de masse (%) en fonction de la température (K) pour une vitesse de chauffe égale à  $41\text{ K/min}$  et pour des masses initiales d'échantillon de cellulose de 1, 3, 20 et 54 mg [Völker, 2002].

Sur la figure I.II.10 représentant ces expériences thermogravimétriques, on observe que dans ces cas, l'intervalle en température de ces décompositions se situe entre 634 et 651 K selon la masse initiale de solide utilisée. D'autres auteurs [Stenseng, 2001] ont également montré l'influence de

## **Chapitre I : Analyse thermogravimétrique et bibliographie**

---

la masse initiale lors de la décomposition thermique d'un échantillon de cellulose (fournisseur Avicel) sur les analyses thermogravimétriques.

A partir de toutes ces diverses études et observations, nous utiliserons pour les expériences thermogravimétriques futures, des masses initiales d'échantillon n'excédant pas une vingtaine de milligrammes.

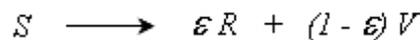
### III - CINÉTIQUE DES REACTIONS DE PYROLYSE

Les courbes obtenues à partir d'analyses thermogravimétriques peuvent donner certaines indications sur la cinétique des dégradations thermiques des solides étudiés. Toutefois, la dégradation par pyrolyse d'un échantillon solide peut s'avérer complexe et fait bien souvent intervenir de nombreux mécanismes et constituants chimiques. Devant la complexité de ces mécanismes, mais aussi en raison de la diversité en composition des matériaux solides à traiter, particulièrement en ce qui concerne les déchets, il est dans la plupart des cas impossible de tout prendre en compte. Afin de pouvoir représenter ces réactions chimiques, avec un modèle cinétique associé à un schéma réactionnel considéré, il est nécessaire d'avoir une approche simple et ainsi de prendre en considération de nombreuses hypothèses. Néanmoins, une représentation qui serait trop simple ne permettrait pas de prendre en compte les influences des différentes conditions opératoires. Afin d'obtenir alors des modèles adaptables à diverses conditions opératoires, mais qui restent cependant relativement élémentaires, un schéma réactionnel plus ou moins détaillé est nécessaire pour décrire au mieux les dégradations thermiques des matières solides. Bien souvent, les différents solides issus de la dégradation sont regroupés sous le nom de résidu solide (partie du solide n'ayant pas réagi et résidu carboné) alors que la phase gazeuse est divisée en une partie condensable et une partie non condensable [Miller, 1996]. Dans certains cas, les réactions primaires qui dégradent le matériau initial en produits gazeux et solides peuvent ensuite subir des réactions secondaires qui ne sont pas toujours prises en compte ; il est en effet difficile de les identifier et de les isoler. D'autres simplifications existent et la plus couramment employée consiste à ne pas identifier les différents produits de la dégradation thermique, mais à les rassembler en pseudo-espèces (matières volatiles, gaz, ...). Les vitesses des réactions chimiques sont généralement décrites à l'aide de lois d'Arrhenius ; toutefois plusieurs formulations différentes existent.

#### *III.1- Schémas réactionnels et formulation des lois cinétiques*

En ce qui concerne les schémas réactionnels servant à décrire les décompositions thermiques d'un solide, plusieurs types de réactions peuvent être utilisés. Font et al. [2001] considèrent

notamment, dans le cas le plus simple, une réaction qui dégrade le solide initial en un résidu carboné solide (char) et en matières volatiles comme montré sur la figure I.III.1. Sur cette figure,  $S$  représente le solide initial,  $R$  le résidu carboné solide et  $V$  les matières volatiles (gaz, goudrons).  $\epsilon$ , quant à lui, est le coefficient de production de résidu  $R$  formé par unité de masse de solide dégradé.



*Figure I.III.1 : Schéma réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide en une réaction simple.*

En ce qui concerne la formulation des lois cinétiques associées aux schémas réactionnels considérés pour décrire la dégradation thermique d'un solide, on ne trouve pas de formulation dominante. Au lieu de travailler, comme cela se fait en chimie des fluides avec des lois cinétiques qui sont fonction des concentrations des différents produits, en pyrolyse on travaille avec des lois cinétiques fonction de la masse ou d'une variable dépendant de la masse (éq. I.III.1) tel que le taux de conversion  $X$  du solide, le degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction (éq. I.III.3) ou encore la masse volumique apparente  $\rho_{app}$ . [Mousquès, 2001(b)]. Cependant, il est très important de noter que si cette variable représente la masse de l'échantillon solide, l'équation I.III.1 devra exprimer une perte de masse, autrement dit dans cette équation  $k$  deviendra  $-k$ . En effet, lors d'une expérience thermogravimétrique, le paramètre qu'il est possible d'observer au cours de la dégradation est l'évolution de la variation de masse de l'échantillon solide en fonction de la température et/ou du temps. Pour cette raison, et dans les diverses études qui seront menées dans les chapitres suivants sur la décomposition thermique de la cellulose et du carton, on utilisera exclusivement une variable qui sera la masse normalisée du solide, c'est-à-dire le rapport de la masse mesurée et de la masse initiale du solide. La masse normalisée sera donc au maximum égale à l'unité.

$$\frac{d \text{ var}}{dt} = k \cdot \text{ var}^n \quad (I.III.1)$$

$\text{var}$  représente la variable choisie fonction de la masse,  $k$  la constante de vitesse décrite dans notre cas par la loi d'Arrhenius [Agrawal, 1985] qui est donnée dans l'équation I.III.2, et  $n$

représente l'ordre de la réaction considérée. L'approche la plus simple sera l'utilisation des lois cinétiques de premier ordre, c'est-à-dire lorsque  $n$  sera égal à 1. Dans l'équation I.III.2, décrivant la constante de vitesse  $k$  par la loi d'Arrhenius,  $E$  représente l'énergie d'activation (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) qui correspond au seuil d'énergie nécessaire à partir duquel la réaction va intervenir,  $R$  représente la constante des gaz parfaits ( $\approx 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température (en K) et  $A$  représente le facteur de fréquence (ou d'Arrhenius) dont l'unité dépend du type de formulation cinétique employée et de la valeur choisie pour l'ordre  $n$  de la réaction. Dans le cas d'une loi cinétique de premier ordre, ce facteur de fréquence s'exprimera en  $\text{min}^{-1}$  (inverse du temps) si le temps est pour sa part exprimé en minutes.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{I.III.2})$$

Comme décrite sur la figure I.III.1, une réaction simple peut être parfois suffisante pour décrire correctement la dégradation thermique d'un échantillon solide. Cependant, dans la plupart des cas, et surtout pour un solide plus complexe (macromoléculaire) tel que peut l'être un déchet, certaines difficultés apparaissent. En effet, cette réaction simple est beaucoup trop élémentaire pour décrire convenablement une décomposition thermique qui engendre une multitude de produits formés et par conséquent un nombre plus important de réactions chimiques. D'un point de vue chimique et théorique, une variété de réactions peut être considérée lors de la pyrolyse d'un solide, cependant il est très difficile voire impossible de déterminer ces réactions à partir de simples analyses thermogravimétriques. Si l'on s'intéresse aux diverses réactions existantes, on peut néanmoins distinguer le cas des réactions parallèles indépendantes, c'est-à-dire les réactions parallèles dites jumelles qui diffèrent des réactions parallèles dites compétitives. Ces réactions sont employées dans le cas de dégradations thermiques où le solide de départ se décompose en plusieurs produits, par exemple dans le cas où la formation du résidu solide carboné (char) et la formation des matières volatiles s'effectuent à l'aide de deux réactions parallèles et indépendantes (Figure I.III.2). Il existe, également, des réactions appelées réactions consécutives (en série, ou successives) qui s'effectuent par étapes avec le plus souvent formation de produits solides intermédiaires comme présenté sur la figure I.III.3 (cf. également la dégradation thermique de la cellulose dans les paragraphes suivants). Pour la grande majorité des produits solides, le réactif solide de départ et les produits solides intermédiaires formés réagissent dans

une seule direction, c'est à dire vers les produits finaux de la réaction de dégradation thermique. Les réactions dites réactions réversibles ont donc été exclues des modèles décrivant notamment la pyrolyse des macrocomposants de la biomasse (cellulose, hémicelluloses, ...) puisque les expériences n'ont pas montré leur présence [Varhegyi, 1989].

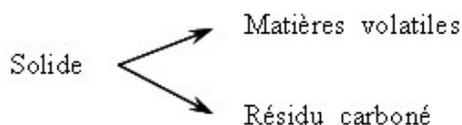


Figure I.III.2 : Schéma réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide avec deux réactions parallèles jumelles (ou indépendantes).

En ce qui concerne la dégradation thermique de matériaux solides ayant des cinétiques supposées beaucoup plus complexes, il existe de nombreuses combinaisons des schémas réactionnels utilisant les réactions que l'on vient de décrire.

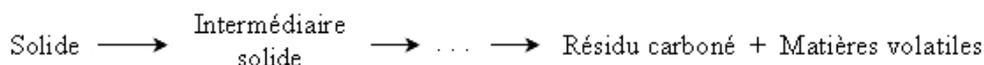


Figure I.III.3 : Schéma réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide avec des réactions consécutives (avec formation d'intermédiaires solides).

Certains auteurs [Font, 2001], afin de simplifier le problème du choix d'un schéma réactionnel et comme énoncé précédemment, utilisent le degré d'avancement  $\alpha$  (éq. I.III.3) qui est une des formulations souvent employées pour décrire la cinétique de la dégradation thermique d'un solide. Cette formulation s'écrit de façon générale comme dans l'équation I.III.4 et permet alors de considérer divers types de modèle cinétique en choisissant une fonction  $f(\alpha)$  qui représente une fonction du degré d'avancement  $\alpha$  de la réaction. Le choix de cette fonction  $f(\alpha)$  dépendra du mécanisme supposé de la réaction de dégradation et éventuellement du solide étudié. Quelques expressions usuellement utilisées de cette fonction  $f(\alpha)$  sont regroupées dans le tableau I.III.1. Ce type de méthode, servant à simuler les pyrolyses de solides, est appelé « méthode par ajustement de modèles » (ou model-fitting).

$$\alpha_{(t)} = \frac{m_0 - m_{(t)}}{m_0 - m_\infty} \quad (I.III.3)$$

$m_0$  représente la masse initiale de l'échantillon solide,  $m_{(t)}$  la masse de cet échantillon à un temps  $t$  et  $m_\infty$  est la masse obtenue en fin de dégradation thermique (masse du résidu carboné solide).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (I.III.4)$$

L'application d'une telle formulation est susceptible de cacher la complexité réelle du processus cinétique de la dégradation thermique étudiée. Cependant, elle permet de donner des paramètres cinétiques vraisemblables dans le but de simuler la décomposition du solide considéré.

<i>Modèles cinétiques</i>	<i>f(α)</i>
<u>Loi de puissance</u>	$n \alpha^{(n-1)/n}$
<u>Loi exponentielle</u>	$\alpha$
<u>Ordre de réaction</u>	$(1-\alpha)^n$
<u>Géométrique</u>	$n (1-\alpha)^{(n-1)/n}$
(dimension 2)	$2 (1-\alpha)^{1/2}$
(dimension 3)	$3 (1-\alpha)^{2/3}$
<u>Diffusionnel</u>	
Loi parabolique (dimension 1)	$1/(2\alpha)$
Loi de Valesi (dimension 2)	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$
Loi de Jander (dimension 3)	$(3/2) \cdot (1-\alpha)^{2/3} (1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$
Loi de Ginstling-Brounshtein	$(3/2) \cdot ((1-\alpha)^{-1/3} - 1)^{-1}$
<u>Croissante cristalline (nucléation)</u>	
Avrami-Erofeev	$n (1-\alpha) (-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$
Prout-Tompkins	$(1-\alpha)^m \cdot \alpha^n$

Tableau I.III.1 : Expressions utilisées pour la fonction  $f(\alpha)$  [Conesa, 1995].

En pratique, on s'aperçoit que l'on peut appliquer presque n'importe quel  $f(\alpha)$  de manière satisfaisante aux données expérimentales mais avec des variations significatives sur les valeurs

des paramètres cinétiques obtenues. Ces variations s'expliquent par le fait qu'elles compensent la différence entre la forme assumée de  $f(\alpha)$  et le modèle « vrai » de réaction(s) inconnue(s). Pour cette raison, l'application de cette méthode par ajustement de modèles, donne des paramètres cinétiques qui sont fortement incertains du point de vue de la détermination de paramètres cinétiques concrets et donc des réactions réelles se produisant lors de la dégradation thermique du solide étudié. En conséquence, si l'on considère que ces paramètres cinétiques sont obtenus en mode dynamique, ils ne pourront pas également être comparés à ceux qui seraient obtenus en mode isotherme. On constate toutefois, que cette méthode fut pendant plusieurs années une des méthodes la plus répandue dans l'étude des cinétiques de pyrolyse réalisées en mode dynamique de premier ordre. Les travaux et les publications scientifiques sur les mécanismes réactionnels d'un ordre supérieur à l'unité étaient alors inexistantes ou ne présentaient que trop peu d'intérêts. D'autres méthodes existent toutefois pour l'analyse cinétique des pyrolyses de matériaux solides, notamment les méthodes dites « model free methods » qui permettent d'évaluer les paramètres cinétiques sans avoir à choisir un modèle qui est supposé représenter la (ou les) réaction(s) de la dégradation thermique étudiée [Vyazovkin, 1999]. Ces méthodes rapportent l'énergie d'activation en fonction de l'évolution du degré d'avancement  $\alpha$ , ou parfois dans certains cas en fonction de l'ampleur de la conversion. La connaissance de la corrélation entre l'énergie d'activation et le degré d'avancement de la réaction peut aider parfois à détecter des processus multi-pas et à amener certaines conclusions mécanistiques. Cependant, nous ne développerons pas plus en détail ce type de méthode, en effet le simple fait que l'énergie d'activation puisse varier tout au long de la dégradation thermique ne sera pas un des objectifs principaux de nos travaux.

On présente dans les paragraphes suivants, les diverses études menées dans le cas de la dégradation thermique du PVC, du bois et de la cellulose. Ces études permettent de montrer que l'utilisation de modèles réactionnels comportant un grand nombre de réactions (soit un grand nombre de paramètres) ne corrèle pas forcément mieux les données expérimentales thermogravimétriques que dans le cas on l'on considère un modèle réactionnel ne considérant que quelques réactions usuelles comme celles décrites précédemment. Par exemple, le mécanisme réactionnel exact de la dégradation thermique du PVC étant connu, on peut toutefois représenter de la même manière cette décomposition thermique en considérant plusieurs schémas réactionnels différents [Marongiu, 2003].

### III.2- Pyrolyse du PVC

Le (poly)chlorure de vinyle ou chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique, connu généralement sous le sigle PVC (de l'anglais polyvinyl chloride). Un polymère thermoplastique est par définition un polymère qui se transforme et qui est façonnable sous l'effet de la chaleur, cependant il reprend sa forme initiale en refroidissant sauf dans le cas de réchauffements répétés qui nécessitent de ce fait une demande importante d'énergie dans le cadre de sa production. De formule chimique  $-(CH_2-CHCl)_n-$ , il est obtenu par polymérisation (Figure I.III.4) des monomères de chlorure de vinyle ( $CH_2 = CHCl$ ). Historiquement, le monomère de chlorure de vinyle est produit par réaction entre l'éthylène et du chlore gazeux, mais de nos jours on peut faire réagir de l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique en présence d'oxygène. Le produit intermédiaire de cette réaction, qui est le dichlorométhane, se transforme en chlorure de vinyle sous l'effet de la chaleur. Le PVC est le plus souvent mis en forme par extrusion qui est un procédé de fabrication mécanique s'effectuant sous pression.

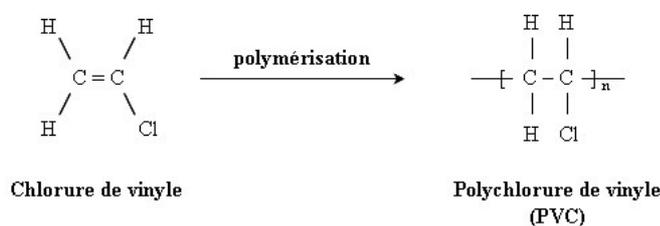
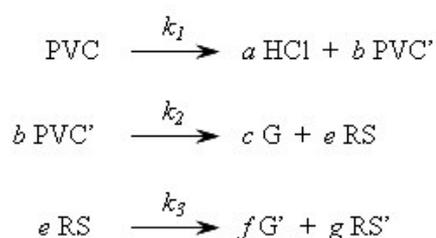


Figure I.III.4 : Réaction de synthèse du PVC  
(polymérisation du chlorure de vinyle).

Le PVC est la matière thermoplastique la plus utilisée dans le monde après le polyéthylène. C'est un matériau particulièrement apprécié dans l'emballage alimentaire ainsi que dans le milieu médical. Il est également utilisé dans de nombreuses autres applications industrielles telles que la fabrication de gaines de câble, de tubes, etc. Ce matériau présente de multiples qualités, néanmoins il est aussi décrié pour deux raisons majeures : sa plastification et surtout son incinération. La plastification consiste à ajouter au PVC des plastifiants qui ont une mauvaise réputation d'un point de vue environnemental, mais qui permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques (souplesse) du PVC. Quant à l'incinération du PVC, elle produit majoritairement un dégagement d'acide chlorhydrique et de dioxines qui représentent une pollution visuelle, olfactive et voire atmosphérique. De ce fait, l'étude de la dégradation

thermique de ce matériau, même en absence d'oxygène (pyrolyse), présente plusieurs intérêts majeurs.

Le schéma réactionnel employé par Marcilla et Beltran [1995] pour décrire la pyrolyse du PVC est un modèle en série (Figure I.III.5), c'est-à-dire un modèle utilisant trois réactions consécutives. Dans ce modèle réactionnel,  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  représentent les constantes cinétiques des trois réactions en série et  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $e$ ,  $f$  et  $g$  représentent les coefficients massiques des espèces considérées dans chacune des réactions du modèle (kg produit formé / kg masse initiale).



*Figure I.III.5 : Modèle série de Marcilla et Beltran [1995] pour la pyrolyse du PVC.*

Dans ce modèle, Marcilla et Beltran utilisent seulement les espèces intéressantes, c'est-à-dire les espèces identifiées comme majoritaires pour l'application concernée. C'est le cas notamment de l'acide chlorhydrique (HCl) et du PVC' (PVC moléculairement différent du PVC de début de pyrolyse) produits lors de la première étape de la pyrolyse du PVC. La seconde étape représente la dégradation du PVC' en espèces gazeuses G (benzène, naphtalène et anthracène) et la formation d'une chaîne de polyène RS. Dans la troisième étape, RS se dégrade à son tour en d'autres espèces gazeuses G' (toluène et d'autres composés aromatiques) ainsi qu'en char résiduel RS'. Les résultats sur l'estimation des paramètres cinétiques sont regroupés dans le tableau I.III.2.

Pour effectuer la décomposition thermique du PVC, Marcilla et Beltran ont employé une thermobalance Setaram TG-DSC 92-16.18. Les conditions de fonctionnement utilisées étaient : débit d'azote = 60 ml/min ; température initiale = 35 °C ; température finale = 850 °C ; vitesses de chauffe = 5-10-25-50 °C.min<sup>-1</sup>. Les masses des échantillons de PVC étaient d'environ 4,5-5,5 mg et ont été placées dans un creuset en alumine à l'intérieur de la thermobalance.

Réactions	Facteur d'Arrhenius ( $\text{min}^{-1}$ )	Energie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	Coefficients de rendement	Ordre de réaction
$k_1$	$A_1 = 1,65.10^{12}$	$E_1 = 136,8$	$b = 0,889$	$n_1 = 0,46$
$k_2$	$A_2 = 3,95.10^{12}$	$E_2 = 146,5$	$e = 0,380$	$n_2 = 1,54$
$k_3$	$A_3 = 4,70.10^{16}$	$E_3 = 239,1$	$g = 0,123$	$n_3 = 1,62$

Tableau I.III.2 : Paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse du PVC d'après Marcilla et Beltran [1995].

Les thermogrammes obtenus pour les différentes vitesses de chauffe ont été corrélés simultanément avec le même jeu de paramètres cinétiques. De cette façon, un ensemble simple de paramètres cinétiques est obtenu, c'est-à-dire de telle sorte qu'aucune variation de ces paramètres n'est exigée en fonction de la vitesse de chauffe. On notera que l'estimation paramétrique a été réalisée avec l'utilisation dans un premier temps d'un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 afin de résoudre le système d'équations différentielles décrivant le modèle cinétique utilisé, puis dans un second temps l'emploi de la méthode du Simplex dans le but de déterminer les paramètres cinétiques du modèle considéré.

Wu et al. [1994] ont également proposés un modèle cinétique permettant de décrire la pyrolyse du PVC dont le schéma réactionnel est donnée par la figure I.III.6. Le PVC de départ est supposé être constitué de deux réactifs initiaux que sont le  $\text{PVC}_1$  et le  $\text{PVC}_2$  qui diffèrent par leurs structures moléculaires et qui ont donc des énergies de liaisons différentes. Ceci implique que les paramètres cinétiques de la dégradation de ces deux types de PVC sont aussi différents.

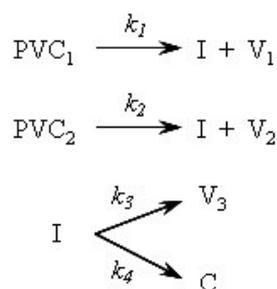


Figure I.III.6 : Modèle de Wu et al. [1994] pour la pyrolyse du PVC.

Les deux réactions, de constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_2$ , dégradent les réactifs PVC<sub>1</sub> et PVC<sub>2</sub> en deux matières volatiles qui sont respectivement V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub>. Lors de ces deux réactions de dégradation, ces réactifs donnent également une même espèce intermédiaire I. Les réactions parallèles de constantes de vitesses  $k_3$  et  $k_4$ , dégradent cette espèce intermédiaire en une espèce volatile V<sub>3</sub> et en un résidu carboné C (char). On notera que les quatre réactions de ce schéma réactionnel présentent des ordres différents de l'unité (tableau I.III.3).

Lors de cette étude, Wu et al. ont utilisées des données exclusivement cinétiques, c'est-à-dire que les transferts thermiques n'ont pas été pris en compte. Pour cela, les échantillons solides initiaux ont été choisis suffisamment petits afin de respecter au mieux la température de consigne de l'analyseur thermogravimétrique.

Réactions	Facteur d'Arrhenius ( $s^{-1}$ )	Energie d'activation ( $kJ.mol^{-1}$ )	Ordre de réaction
$k_1$	$A_1 = 1,50.10^{12}$	$E_1 = 164,0$	$n_1 = 1,50$
$k_2$	$A_2 = 1,50.10^{15}$	$E_2 = 190,0$	$n_2 = 0$
$k_3$	$A_3 = 4,80.10^{16}$	$E_3 = 267,0$	$n_3 = 1,50$
$k_4$	$A_4 = 5,60.10^{12}$	$E_4 = 218,0$	$n_4 = 1,50$

Tableau I.III.3 : Paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse du PVC d'après Wu et al. [1994].

Les expériences thermogravimétriques mises en œuvre pour la détermination des paramètres cinétiques ont été menées pour une gamme de températures d'environ 125 à 530 °C à trois vitesses de chauffe égales à 1, 2 et 5,5 °C.min<sup>-1</sup>, en milieu azoté (débit de 50 ml/min). Les résultats obtenus pour les prédictions de ce modèle cinétique concordent bien avec les données expérimentales recueillies dans cette étude.

### III.3- Pyrolyse du bois

La biomasse est une source d'énergie renouvelable ne conduisant à aucune accumulation de gaz à effet de serre. Son rôle peut être déterminant dans la substitution progressive des énergies fossiles. La biomasse a la capacité de pouvoir être transformée par un grand nombre de filières, notamment thermiques. Les différents composants du bois sont principalement : la cellulose, les

hémicelluloses et la lignine. Selon les divers types de bois existants, le pourcentage massique de ces principaux composants peut varier, cependant on retrouve approximativement 40% de cellulose, 30% d'hémicelluloses et 30% de lignine. La pyrolyse du bois permet la transformation de celui-ci en gaz combustible, en produits condensables (eau et goudrons) et en charbon de bois. La proportion de ces différents produits est néanmoins fonction des paramètres que sont la température, la pression, la vitesse de chauffe ou encore le temps de séjour. Les procédés usuels de pyrolyse du bois servent essentiellement à la production de charbon de bois, mais de nos jours ils récupèrent également l'énergie des produits volatils. Le schéma réactionnel simplifié qui décrit la pyrolyse du bois (Figure I.III.7) est issu des travaux de Miller et Bellan [1996]. Ce mécanisme de dégradation thermique du bois est décrit, dans un premier temps, par trois réactions parallèles appelées réactions primaires et de constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ . Jusqu'à 70% du bois de départ se transforme en espèces gazeuses, alors que le solide restant est constitué d'un résidu carboné (char).

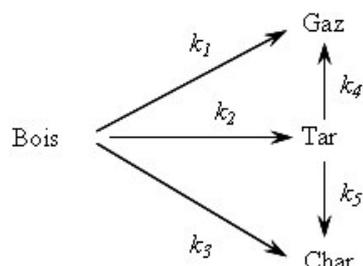


Figure I.III.7 : Schéma réactionnel général de la pyrolyse du bois [Miller, 1996].

Les espèces gazeuses produites sont très nombreuses et sont donc regroupées en deux pseudo-espèces : le « tar » englobant les espèces condensables et le « gaz » regroupant les espèces incondensables. Les trois réactions primaires sont suivies par deux réactions parallèles appelées réactions secondaires, qui transforment le « tar » en « gaz » (réaction de craquage) et le « tar » en « char » (repolymérisation), et qui ont pour constantes de vitesse respectives  $k_4$  et  $k_5$ .

Réactions	Facteurs d'Arrhenius $A_i$ ( $s^{-1}$ )	Energies d'activation $E_i$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
$k_1$	$1,43.10^4$	88,6
$k_2$	$4,13.10^6$	112,7
$k_3$	$7,38.10^5$	106,5
$k_4$	$4,28.10^6$	108,0
$k_5$	$1,00.10^5$	108,0

Tableau I.III.4 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois [Miller, 1996].

Ce schéma réactionnel utilisé par Miller et Bellan [1996] est un schéma général servant à décrire la pyrolyse du bois et peut de ce fait être appliqué à des bois d'origines diverses et variées. Les valeurs des paramètres cinétiques de ce schéma réactionnel (Tableau I.III.4) qui sont utilisées dans les travaux de Miller et Bellan sont issues d'une étude paramétrique réalisée par Thurner et Mann [1981].

### III.4- Pyrolyse de la cellulose

Comme énoncé précédemment lors de la pyrolyse du bois, la cellulose est le polymère le plus important de la biomasse et donc le plus représentatif de celle-ci. L'extraction d'une fibre de cellulose de bonne qualité nécessite d'éliminer la lignine, les hémicelluloses, ainsi que toutes les traces éventuelles d'autres composés organiques. La cellulose sera le polymère sur lequel nous mènerons, dans un premier temps, toutes nos campagnes expérimentales. Ce polymère est le constituant qui assure la protection et le soutien des organismes végétaux. La cellulose est située dans la membrane cytoplasmique des cellules et c'est une des substances organiques la plus répandue dans la nature. En effet, on estime qu'un arbre produit environ 10 g de cellulose par jour. Ainsi, à l'échelle mondiale, la production de ce composé est de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{10}$  tonnes par an. A la différence d'autres constituants des organismes végétaux, la cellulose a en grande partie une structure cristalline (Figure I.III.8).

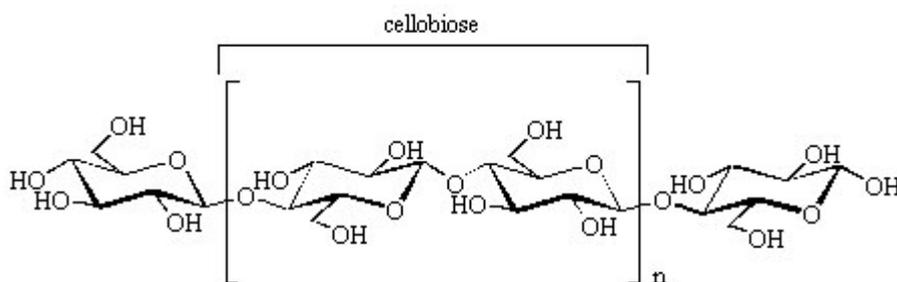


Figure I.III.8 : Représentation de la molécule de cellulose.

La cellulose est un polymère élastique et de ce fait on peut alors déterminer sa loi d'élasticité, c'est-à-dire la façon dont la longueur de ce polymère va varier progressivement avec l'intensité d'une force exercée à ses extrémités. Afin d'analyser cette loi, on introduit un module d'élasticité

(ou coefficient d'élasticité). En ce qui concerne la cellulose, ce module d'élasticité varie entre 3 et 36 GPa selon l'origine de celle-ci (pour comparaison, la valeur de ce module d'élasticité pour la fibre de verre est de l'ordre de 70-75 GPa). Le monomère de la molécule de cellulose est la cellobiose qui est elle-même formée avec deux molécules de glucose liées par une liaison  $\beta$ -1-4.

Parmi les nombreux mécanismes réactionnels de pyrolyse de la cellulose envisagés, Bradbury et al. [1979] ont proposé un premier schéma réactionnel décrit sur la figure I.III.9. La dégradation thermique de la cellulose est assurée par deux réactions parallèles : une première réaction produit une fraction condensable notée par le terme « volatils », et une seconde réaction produit simultanément le résidu carboné (char) et la fraction gazeuse regroupant l'eau, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone. Ces deux réactions ont pour constantes de vitesse respectives  $k_1$  et  $k_2$ .

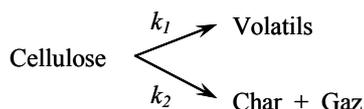


Figure I.III.9 : Schéma réactionnel de la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et al. [1979].

Dans l'étude de Bradbury et al.,  $W_{cell}$ ,  $W_v$ ,  $W_c$  et  $W_g$  représentent respectivement les masses normalisées (rapport de la masse et de la masse initiale) de cellulose, de volatils, de char et de gaz. La somme de toutes ces masses normalisées sera donc égale à 1. La fraction de char ( $W_c / (W_c + W_g)$ ), produite par la seconde réaction, a été estimée à 0,35 à partir de l'analyse de la fraction finale de tar (c'est-à-dire des volatils condensés) et de l'analyse de la masse finale de char obtenue. Cette fraction de char égale à 0,35 a été déterminée à partir de l'analyse thermogravimétrique réalisée en mode isotherme pour une température de 314 °C. Cependant, la fraction de char sera par la suite considérée comme constante pour toutes les expériences effectuées, dans les travaux de Bradbury et al., en mode isotherme pour des températures comprises entre 295 et 329 °C. La fraction de char a été prise en compte dans le système d'équations (basé sur l'équation I.III.1) qui décrit le modèle cinétique de ce schéma réactionnel à partir des masses normalisées de toutes les espèces solides présentes. Broido et Nelson [1975] ont estimé cette fraction de char égale à 0,36 pour la description de la pyrolyse de la cellulose.

Les cinétiques de décomposition thermique de la cellulose sont décrites de façon classique par une loi d'Arrhenius et les paramètres cinétiques estimés à partir des expériences réalisées dans ces travaux sont regroupés dans le tableau I.III.5. L'appareillage de pyrolyse qui a été utilisé dans cette étude est constitué d'un four horizontal cylindrique de 25 cm de long contenant deux tubes en Pyrex. L'échantillon solide de cellulose (type Whatman CF11) de masse initiale égale à 250 mg a été introduit à l'intérieur de l'un des deux tubes. La pyrolyse de cet échantillon de cellulose a été réalisée en milieu azoté et sous une pression de 1,5 Torr.

Bradbury et al. ont également proposé un second schéma réactionnel permettant de représenter avec plus d'efficacité la pyrolyse de la cellulose.



Figure I.III.10 : Schéma réactionnel modifié de la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et al. [1979].

Ce nouveau schéma réactionnel est appelé schéma réactionnel modifié ; il est basé sur le premier schéma présenté ci-dessus, où Bradbury et al. introduisent une réaction supplémentaire qui est une réaction primaire et qui dégrade la cellulose de départ en un intermédiaire solide nommé « cellulose active ». Cet intermédiaire réactionnel se dégradera à son tour sur le modèle des deux réactions parallèles du premier schéma réactionnel. Dans ces travaux,  $W_a$  sera la masse normalisée de la cellulose active.

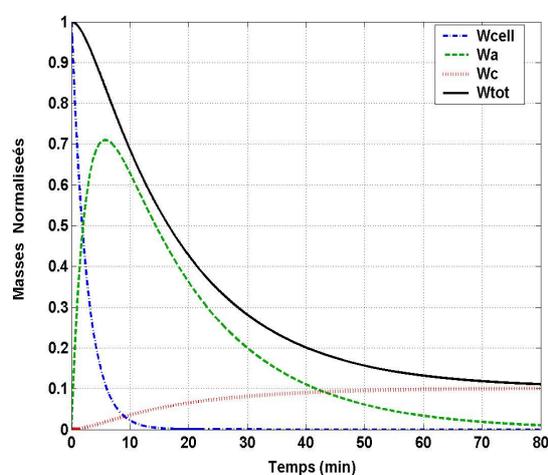


Figure I.III.11 : Evolutions simulées de  $W_{cell}$ ,  $W_a$ ,  $W_c$  et  $W_{tot}$  pour une température de 312°C.



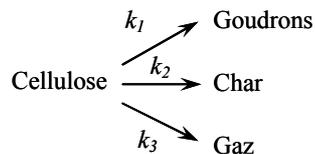


Figure I.III.12 : Schéma réactionnel de pyrolyse de la cellulose d'après Agrawal [1988(a)].

Ce modèle à trois réactions prédit assez bien les données expérimentales obtenues. Les rendements massiques en goudrons, en produits gazeux et en produit de carbonisation prédits par ce modèle à trois réactions sont comparés aux analyses expérimentales réalisées en mode isotherme pour des températures comprises entre 250 et 360 °C. Toutes les réactions cinétiques qui ont été proposées par Agrawal sont considérées de premier ordre.

Réactions	Facteur d'Arrhenius ( $\text{min}^{-1}$ )	Energie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
White $\alpha$ -cellulose		
$k_1$	$A_1 = 1,2 \cdot 10^{17}$	$E_1 = 211,6$
$k_2$	$A_2 = 4,7 \cdot 10^{14}$	$E_2 = 186,9$
$k_3$	$A_3 = 8,1 \cdot 10^{14}$	$E_3 = 191,7$

Tableau I.III.6 : Paramètres cinétiques du schéma réactionnel à trois réactions parallèles d'Agrawal décrivant la pyrolyse de la cellulose [Agrawal, 1988(a)].

On remarquera que ce modèle considère seulement deux composés solides (cellulose et char) et amène donc un accord semblable à celui obtenu avec le premier schéma réactionnel de Bradbury et al. La différenciation entre ces deux modèles n'est alors pas possible, et des données additionnelles seront alors nécessaires, telles que l'analyse des produits gazeux et des goudrons qui ne peuvent pas être mesurés indépendamment en utilisant seulement l'analyse thermogravimétrique.

D'autres études visant à la détermination des paramètres cinétiques de la dégradation thermique de la cellulose ont été menées par Agrawal [1988(b)] d'après le schéma réactionnel modifié de Kilzer-Broido [1965] montré sur la figure I.III.13. En effet, il a été montré que pour des expériences thermogravimétriques réalisées en mode isotherme pour des températures inférieures à 300 °C, il était possible de décrire correctement la pyrolyse de la cellulose d'après le modèle modifié de Kilzer-Broido.

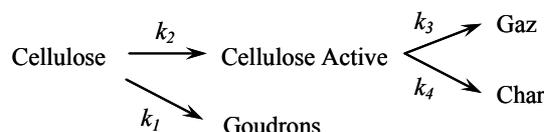


Figure I.III.13 : Schéma réactionnel modifié de Kilzer-Broido pour la pyrolyse de la cellulose [Agrawal, 1988(b)].

Selon ce modèle, la décomposition thermique de la cellulose s'effectue par deux réactions parallèles : une réaction de déshydratation qui forme la cellulose active (ou anhydrocellulose) avec une constante de vitesse  $k_2$ , et une réaction de dépolymérisation qui forme les goudrons (en particuliers le lévoglucosane) avec une constante de vitesse  $k_1$ . La cellulose active se décompose ensuite en produits gazeux (gaz) et en produit de carbonisation (char) par deux réactions parallèles.

Réactions	Facteur d'Arrhenius ( $\text{min}^{-2}$ )	Energie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-2}$ )
White $\alpha$ -cellulose		
$k_1$	$A_1 = 6,4.10^{15}$	$E_1 = 195,8$
$k_2$	$A_2 = 1,8.10^{12}$	$E_2 = 159,3$
$k_3$	$A_3 = 3,4.10^{17}$	$E_3 = 214,6$
$k_4$	$A_4 = 1,9.10^{16}$	$E_4 = 203,7$

Tableau I.III.7 : Paramètres cinétiques du schéma réactionnel modifié de Kilzer-Broido [Agrawal, 1988(b)].

Les paramètres cinétiques estimés pour ce schéma réactionnel sont regroupés dans le tableau I.III.7 et ont été déterminés avec des expériences réalisées à des températures égales à 250, 262, 288 et 298 °C. Il a été observé qu'à faibles températures la formation de la cellulose active est favorisée, alors qu'à de fortes températures c'est la formation des goudrons qui est favorisée.

D'autres types de schémas réactionnels, et notamment celui de Alves et Figueiredo [1989], ont été proposés. Ce modèle réactionnel est basé sur trois réactions consécutives de premier ordre (Figure I.III.14). Les expériences ont été réalisées en mode isotherme avec des températures de 310, 330 et 350 °C, en milieu azoté. L'appareillage thermogravimétrique utilisé est une thermobalance électronique Mk2B. Des expériences thermogravimétriques sur deux types différents de cellulose ont été réalisées : la première avec une cellulose de type Whatman (papier



Tous les paramètres stœchiométriques changent peu avec la température et pour les deux types de cellulose étudiés (Tableau I.III.8). On notera que les énergies d'activation obtenues varient entre 139 et 209 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Certaines études sur la pyrolyse de la cellulose ont été toutefois menées à partir d'expériences thermogravimétriques réalisées en mode dynamique (non-isotherme). Les vitesses de chauffe considérées sont égales à 2.16, 5.65, 10.9, 22.4 et 55.0 °C.min<sup>-1</sup>. Dans cet optique, Antal et al. [1980] ont par exemple estimé les paramètres cinétiques de la pyrolyse de la cellulose à partir d'un modèle cinétique décrit avec une fonction du degré d'avancement comme on l'a décrit dans le paragraphe III.1 précédent. La fonction  $f(\alpha)$  utilisée est prise égale à  $(1-\alpha)^n$ , où l'ordre de réaction  $n$  est quant à lui estimé égal à 1 pour toutes les expériences (sauf dans le cas où la vitesse de chauffe est égale à 55,0 °C.min<sup>-1</sup>, il sera estimé à 0,9). Tous les résultats de ces estimations paramétriques sont regroupés dans le tableau I.III.9.

Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Facteur d'Arrhenius $A$ (min <sup>-1</sup> )	Energie d'activation $E$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Ordre de réaction $n$ (-)
2,16	$2,8 \cdot 10^{17}$	221,1	1,0
5,65	$8,4 \cdot 10^{11}$	157,6	1,0
10,9	$1,6 \cdot 10^{11}$	148,8	1,0
22,4	$2,7 \cdot 10^{12}$	162,6	1,0
55,0	$4,2 \cdot 10^{11}$	153,0	0,9

Tableau I.III.9 : Paramètres cinétiques estimés par Antal [1980].

Les expériences ont été effectuées avec un analyseur thermogravimétrique Dupont 951 où l'échantillon solide étudié a été soumis à un balayage d'azote (50 ml/min) afin d'éliminer toutes traces d'oxygène. Les échantillons de cellulose étudiés (type Whatman n°1, papier filtre) ont une masse initiale comprise entre 2 et 3 mg.

Varhegyi et Antal [1989] ont interprété que la variation des paramètres cinétiques avec la vitesse de chauffe est probablement due aux transferts thermiques (les changements de mécanismes réactionnels n'étant pas probables dans la gamme des vitesses de chauffe étudiées). Ils ont également remarqué la nécessité de mesurer la température proche de l'échantillon solide ou même dans celui-ci. Varhegyi et Antal ont réalisé plusieurs expériences thermogravimétriques de la cellulose (fournisseur Avicel) et de masses initiales comprises entre 1 et 2 mg, à l'aide d'une thermobalance Perkin-Elmer TGS-2. L'expérience dite standard dans cette étude a été

menée pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , et une vitesse de chauffe prise égale à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a été également utilisée. En complément, Varhegyi et al. ont aussi réalisé une expérience avec un préchauffage du four de la thermobalance à une température de  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant une durée d'une heure avant d'appliquer la vitesse de chauffe standard de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette dernière étude est notée « expérience préchauffée » dans le tableau I.III.10 qui regroupent les résultats de toutes ces expériences. Le modèle cinétique utilisé est comme précédemment dans les travaux d'Antal et al. décrit par la fonction  $f(\alpha)$  qui est prise égale à  $(1-\alpha)^n$ , où l'ordre de réaction  $n$  est quant à lui estimé égal à 1,2.

Expérience	Facteur d'Arrhenius $A\text{ (min}^{-2}\text{)}$	Energie d'activation $E\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-2}\text{)}$
(Standard) $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$2,39\cdot 10^{19}$	234
$80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$7,56\cdot 10^{16}$	205
(Préchauffée)	$3,79\cdot 10^{18}$	222

Tableau I.III.10 : Paramètres cinétiques estimés par Varhegyi et Antal [1989].

D'après les résultats obtenus, on s'aperçoit qu'avec l'utilisation de la vitesse de chauffe la plus élevée ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), les valeurs du facteur d'Arrhenius et de l'énergie d'activation estimées ont légèrement diminuées (Tableau I.III.10) certainement dû aux transferts thermiques comme énoncé précédemment. Concernant l'expérience menée avec un préchauffage préalable, celui-ci n'amène pas de changements significatifs sur la cinétique de décomposition et permet également de modéliser de façon satisfaisante les données expérimentales obtenues. Cependant, on notera que l'opinion des différents auteurs diverge sur les conditions opératoires contrôlant le procédé de pyrolyse.

Conesa et al. [1995] ont réalisé une étude complète, sur la pyrolyse de la cellulose, dans laquelle ils regroupent quelques résultats obtenus par les différents auteurs présentés dans ce paragraphe, mais ils effectuent également de nouvelles estimations des paramètres cinétiques. Pour cela, Conesa et al. ont utilisé la fonction  $f(\alpha)$  qui prendra, dans ces travaux, plusieurs formes comme présentées précédemment dans le tableau I.III.1. Les expériences thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance Perkin-Elmer (modèle TGA 7) sous milieu azoté avec un débit de  $60\text{ ml}/\text{min}$ . Ces analyses ont été effectuées sur de la cellulose (de type Whatman n°6 paper) en mode dynamique pour des vitesses de chauffe égales à  $5, 25$  et  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les

masses initiales des échantillons solides de cellulose étudiés sont comprises entre 3 et 4 mg. Les différentes estimations des paramètres cinétiques ont été effectuées de telles sortes que ces paramètres corrèlent toutes les données expérimentales de façon simultanée. Les résultats de ces estimations paramétriques sont regroupés dans le tableau I.III.11. Ces estimations ont été réalisées de la façon suivante, dans un premier temps, l'intégration du système d'équations décrivant le modèle cinétique utilisé a été résolu à l'aide d'une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4, puis dans un second temps, les paramètres cinétiques ont été estimés à l'aide de la méthode du Simplex.

<i>Modèles cinétiques</i>	<i>f(α)</i>	<i>Facteur d'Arrhenius</i> (min <sup>-1</sup> )	<i>Energie d'activation</i> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	<i>n, m</i>
<i>Loi de puissance</i>	$n \alpha^{(n-1)h}$	$9,5.10^{17}$	227,6	n = 0,671
<i>Loi exponentielle</i>	$\alpha$	$1,3.10^{16}$	193,3	-
<i>Ordre de réaction</i>	$(1-\alpha)^n$	$3,0.10^{17}$	217,1	n = 1
<i>Géométrique</i>	$n(1-\alpha)^{(n-1)h}$	$1,4.10^{16}$	220,3	n = 36,21
<i>Diffusionnel</i>				
Loi parabolique ( <i>dimension 1</i> )	$1/(2\alpha)$	$2,0.10^{18}$	233,4	-
Loi de Valesi ( <i>dimension 2</i> )	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$	$8,4.10^{20}$	267,6	-
Loi de Jander ( <i>dimension 3</i> )	$(3/2) \cdot (1-\alpha)^{2/3} (1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$	$3,3.10^{22}$	293,8	-
Loi de Ginstling-Brounshtein	$(3/2) \cdot ((1-\alpha)^{-1/3} - 1)^{-1}$	$1,1.10^{20}$	264,8	-
<i>Croissance cristalline (nucléation)</i>				
Avrami-Erofeev	$n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)h}$	$1,5.10^{17}$	213,9	n = 1,106
Prout-Tompkins	$(1-\alpha)^m \cdot \alpha^n$	$4,0.10^{17}$	215,7	n = 1,382 m = 0,306

Tableau I.III.11 : Paramètres cinétiques estimés par utilisation de différentes expressions de la fonction  $f(\alpha)$  [Conesa, 1995].

Si l'on s'intéresse aux résultats obtenus avec le modèle cinétique prénommé « ordre de réaction », on peut voir que les résultats obtenus par Conesa et al. [1995] confirment ceux établis dans les travaux d'Antal [1980] présentés précédemment dans le tableau I.III.9 pour une vitesse de chauffe de  $2,16 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et pour un ordre  $n$  de réaction égal à 1. Le facteur d'Arrhenius et l'énergie d'activation estimés valent respectivement environ  $3,0.10^{17} \text{ min}^{-1}$  et  $220 \text{ kJ/mol}$ . Si l'on compare maintenant ces résultats avec ceux obtenus dans les travaux de Varhegyi et Antal [1989] présentés dans le tableau I.III.10, on peut voir que pour une vitesse de chauffe standard de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , les valeurs des paramètres cinétiques diffèrent quelque peu. Ces différences proviennent certainement des conditions opératoires de toutes les analyses thermogravimétriques

(autrement dit des données expérimentales recueillies) mais surtout, et dans ce cas là, du fait que l'ordre  $n$  est égal à 1,2 dans les travaux de Varhegyi et Antal.

En conclusion, de nombreux types de schémas réactionnels différents ont été utilisés dans le but de décrire au mieux la pyrolyse des solides. Selon les modèles suggérés, divers types de réactions sont employées telles que les réactions parallèles, consécutives ou bien encore diverses combinaisons de toutes ces réactions. On peut s'apercevoir selon les matières solides, que les modèles comportant un grand nombre de paramètres cinétiques et par conséquent un grand nombre de réactions, ne conduisent pas forcément à une meilleure représentation des données expérimentales thermogravimétriques par rapport au cas où les modèles ne considèrent qu'un faible nombre de réactions relativement simples. Cependant, on peut trouver dans la littérature certains modèles qui comportent des arrangements très complexes de réactions dans le but de détailler avec précision les phénomènes mécanistiques se produisant lors de la dégradation thermique des solides étudiés. En ce qui concerne la pyrolyse de la cellulose, des modèles encore plus complexes que celui de Kilzer-Broido ou encore celui d'Alves et Figueiredo ne sont donc pas indispensables et justifiés. De plus, une augmentation du nombre de réactions accroîtrait le nombre de paramètres cinétiques à estimer sans pour autant amener d'améliorations significatives sur l'accord entre le modèle proposé et les données expérimentales thermogravimétriques obtenues.





---

## CHAPITRE II

# PROCÉDURE D'ESTIMATION DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES : APPLICATION A LA DÉGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE

---







### I - INTRODUCTION

L'élaboration d'un modèle (c'est-à-dire la modélisation) est une étape fondamentale dans un projet aussi bien en génie des procédés que dans d'autres secteurs des sciences et techniques. L'étape de la modélisation constitue donc une source de recherches actives et est définie comme étant une description mathématique qui représente de façon la plus approchée possible un processus ou un phénomène réel. La modélisation assure la transition entre le procédé réel dont on ne peut parler avec exactitude et le modèle qui est un support nécessaire pour l'analyse et la synthèse. Les objectifs que vise la modélisation sont multiples : approfondir la compréhension d'un phénomène physique, chimique ou biologique donné, prévoir le comportement du phénomène étudié au-delà du domaine exploré, estimer des grandeurs non directement accessibles à la mesure, etc.

Dans le cadre de nos travaux, concernant l'essor des modèles de simulation des procédés de pyrolyse des matériaux solides, un schéma réactionnel doit pouvoir définir avec plus ou moins de précision la réaction de dégradation thermique considérée. Pour chaque schéma réactionnel permettant de décrire le phénomène, un modèle stœchio-cinétique est associé. Si un schéma réactionnel comporte une seule réaction simple, l'estimation des paramètres cinétiques de cette réaction s'avère être aisée, cependant la dégradation thermique de solides tels que les déchets dévoile un certain nombre de difficultés. En effet, les déchets sont dans la plupart des cas des produits complexes et peuvent de ce fait engendrer un nombre très important de réactions chimiques lors de leurs traitements thermiques. Autrement dit, l'étude chimique complète du phénomène devient alors très compliquée à réaliser et l'emploi de la modélisation permet de simuler ce phénomène complexe.

Après la détermination des paramètres cinétiques d'un schéma réactionnel représentant au mieux la dégradation thermique d'un solide donné et lorsque l'accord modélisation/expérience est satisfaisant, ce schéma réactionnel peut être alors validé. Dans le cas contraire, les désaccords observés permettent d'améliorer et d'affiner ce schéma réactionnel. L'objectif final reste la volonté de disposer d'un schéma réactionnel plus ou moins détaillé, validé dans une gamme de conditions expérimentales la plus large possible, et permettant ainsi de prévoir l'évolution de la décomposition thermique d'un échantillon solide.

Afin de décrire la pyrolyse d'un matériau solide, il existe comme on l'a vu dans le chapitre précédent, des méthodes qui sont basées sur l'utilisation d'une fonction du degré d'avancement

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

de réaction (Equation I.III.4) avec la température, employant un choix de fonctions plus ou moins sophistiquées selon le mécanisme réactionnel pressenti (Tableau I.III.1). Les méthodes permettant de réaliser les estimations des paramètres cinétiques, provenant d'un modèle cinétique associé à un schéma réactionnel détaillé ou d'une des formulations considérant le degré d'avancement, sont nombreuses et variées. Parmi les plus utilisées, on trouve les méthodes dites méthodes intégrales ou encore des méthodes telles que les méthodes différentielles qui sont basées sur une résolution graphique des paramètres cinétiques. Les principaux inconvénients au sujet de l'application de ces méthodes sont que les données expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique sont manipulées avec l'utilisation du logarithme qui peut « masquer » ces données brutes, et la plupart des méthodes sont seulement valides pour des décompositions thermiques représentées à l'aide d'un schéma réactionnel simple sinon une simplification devra être faite avant l'application de ces méthodes. Un autre problème de presque toutes celles-ci (exceptée la méthode de Friedman) est que seules les données expérimentales obtenues pour une seule vitesse de chauffe sont utilisées. La majorité de ces méthodes pour l'analyse cinétique sont antérieures à 1970 et à l'utilisation généralisée des moyens numériques.

Dans ce chapitre, on exposera les outils numériques utilisés dans la procédure d'estimation des paramètres cinétiques mise en place dans ces travaux (Figure II.II.2). Avant d'entreprendre l'identification des paramètres cinétiques d'un modèle supposé, il faut tout d'abord s'assurer de l'identifiabilité de celui-ci, c'est-à-dire est-ce que les mesures expérimentales obtenues, qui dans notre cas correspondent à l'évolution temporelle de la perte de masse totale de l'échantillon solide étudié, contiennent un nombre suffisant d'informations pour réaliser l'estimation des paramètres d'un modèle cinétique.

Lors de la procédure d'estimation des paramètres cinétiques, les modèles cinétiques sont décrits par un système d'équations différentielles ordinaires (EDO). Ce système d'équations sera résolu à l'aide de la méthode de Kaps-Rentrop [Press, 1992] qui est une généralisation de la méthode de Runge-Kutta. Cette première étape de la procédure est communément appelée problème direct. Afin de résoudre ce problème direct, on privilégiera l'emploi d'une résolution numérique que l'on mettra en œuvre et qui sera commenté dans le paragraphe suivant. Le fait de traiter plus d'une équation différentielle ordinaire simultanément peut engendrer des problèmes de « raideur » du jeu d'équations étudié. En conséquence, le choix de la méthode numérique utilisée sera primordial et se portera vers l'utilisation d'une méthode suffisamment robuste qui permettra, le cas échéant, de remédier à des problèmes dit raides qui pourraient se présenter.

## **Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose**

---

La seconde étape est essentielle dans la procédure d'estimation paramétrique. Elle utilise le principal outil numérique qui permet une identification paramétrique à partir de données expérimentales thermogravimétriques, et est fondé sur la méthode de Levenberg-Marquardt [Levenberg, 1944 ; Marquardt, 1963]. Cette méthode est une méthode itérative de minimisation de fonction(s) et convient pour des modèles non-linéaires. Elle a également fait ses preuves dans d'autres nombreux domaines scientifiques, si bien qu'elle constitue désormais une des méthodes standard pour résoudre les problèmes dits inverses. La méthode de Levenberg-Marquardt utilise la matrice de sensibilité du modèle considéré. Les éléments de cette matrice représentent les mesures des sensibilités de la réponse du modèle lorsque l'on modifie légèrement la valeur des paramètres à estimer, en chaque point de mesure et pour chacun des paramètres pris indépendamment. On exposera également l'utilisation de la reparamétrisation des paramètres cinétiques recherchés afin d'améliorer les valeurs des coefficients de cette matrice appelés coefficients de sensibilité. On montrera que la reparamétrisation permet une meilleure homogénéisation de ces coefficients. Toute cette procédure sera ensuite utilisée dans le cadre de l'étude de la dégradation thermique de la cellulose (fournisseur Aldrich) en mode dynamique pour différentes vitesses de chauffe, ainsi que pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe ce qui permettra d'obtenir des paramètres cinétiques indépendants des conditions opératoires de chauffe.

## **II - PROCEDURE D'ESTIMATION DES PARAMETRES CINETIQUES**

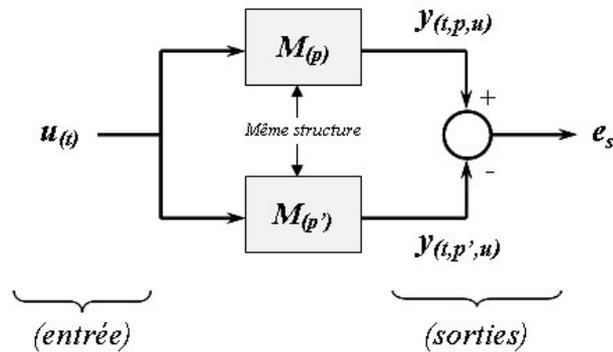
### ***II.1- Identifiabilité***

Avant d'estimer les paramètres cinétiques intervenant, dans notre cas, dans des systèmes non-linéaires, il est essentiel d'effectuer une étude d'identifiabilité, c'est-à-dire de prévoir si à partir des données expérimentales thermogravimétriques, les paramètres cinétiques peuvent être uniques ou non. Lors de la modélisation d'un phénomène quelconque, il est toujours important de savoir si le modèle choisi est bien défini et si à partir d'un comportement entrée/sortie (expérience/modèle), il est possible d'estimer soit les paramètres du système appartenant à un ensemble de façon unique, ce que l'on appelle identifiabilité globale, soit un nombre fini de vecteurs de paramètres indépendamment de toute expérience, on parle alors d'identifiabilité locale. Si plusieurs jeux de paramètres conduisent à un même comportement entrée/sortie, il est impossible de discriminer ces différents jeux et on parle dans ce cas de problème d'identifiabilité structurelle. Cette démarche est donc importante afin de permettre le rejet ou la conservation d'un modèle qui, a priori, semble satisfaisant au premier abord. De nombreuses définitions différentes de l'identifiabilité sont disponibles dans la littérature [Walter, 1996 ; Saccomani, 2003] et sont basées sur des notions d'analyse ou d'algèbre différentielles, cependant elles ne sont pas toutes équivalentes.

L'étude de l'identifiabilité structurelle d'un modèle peut être donnée par la définition suivante de Walter et al. [1996] qui se placent dans un cadre idéalisé où le processus et le modèle ont des structures identiques (il n'y a pas d'erreur de caractérisation), les données sont supposées non bruitées et les instants de mesure peuvent être librement choisis (Figure II.II.1).

Soit  $M$  une structure de modèle et  $p$  et  $p'$  deux vecteurs de paramètres appartenant à l'espace des paramètres admissibles  $P$ . Si pour presque tout  $p' \in P$ , on a :  $M(p) = M(p') \Rightarrow p = p'$ , alors on dira que le modèle  $M$  est structurellement globalement identifiable.

Quand on ne peut pas montrer que la structure considérée est structurellement globalement identifiable, on peut alors essayer d'établir son identifiabilité locale. Si pour presque tout  $p' \in P$ , il existe un voisinage  $V(p')$  tel que  $p \in V(p')$ , on a :  $M(p) = M(p') \Rightarrow p = p'$ , alors le modèle  $M$  est dit structurellement localement identifiable.



*Figure II.II.1 : Cadre idéalisé des études d'identifiabilité structurelle.*

Si pour presque tout  $p' \in P$ , il existe une infinité non dénombrable de valeurs de  $p$  telles que  $M(p) = M(p')$ , alors le modèle  $M$  est dit structurellement non identifiable.

Afin de discerner de possibles problèmes d'identifiabilité, de nombreux tests d'identifiabilité pour les modèles dynamiques sont couramment employés et basés sur diverses méthodes telles que les méthodes de transformation de Laplace, de linéarisation locale du modèle, de développement en série de Taylor ou encore d'isomorphisme local [Walter, 1996]. On notera que l'identifiabilité des paramètres dépendra de la structure du modèle et des variables qui sont mesurées.

Le test d'identifiabilité de structures de modèles conduit souvent à des manipulations algébriques lourdes, que toutefois certains logiciels de calcul peuvent éventuellement faciliter (*Axiom*, *Macsyma*, *Maple* ou *Reduce*). Cependant, les calculs requis sont parfois trop complexes pour être réalisés avec de tels logiciels. On peut alors adopter une méthode permettant de tester si le modèle est (au moins localement) identifiable. Le principe de cette méthode, qui a été utilisée dans les études des dégradations thermiques présentées par la suite, est le suivant : on choisit les valeurs du vecteur des paramètres  $p_0$  et on simule alors le modèle avec ces valeurs. On peut par exemple, prendre pour  $p_0$  des valeurs issues de la littérature et estimées sous les mêmes conditions opératoires. A partir de ce modèle simulé, on effectue alors l'identification des paramètres en initialisant la méthode d'optimisation avec  $p_0$  (soit avec  $\hat{p}_0 = p_0$ ). L'identification paramétrique donne des valeurs au vecteur des paramètres noté  $\hat{p}$ , et si  $\hat{p}$  reste stable en  $p_0$ , alors le modèle  $M$  étudié est dit structurellement localement identifiable [Walter, 1994 ; Sanchez, 2000].

### *II.2- Processus d'estimation paramétrique*

#### *II.2.1- Résolution du système d'équations différentielles ordinaires (EDO)*

Les équations différentielles ordinaires (EDO) sont utilisées de nos jours dans de nombreux domaines scientifiques comme par exemple en physique, en chimie, en génie des procédés, en biologie ou bien encore en écologie, en sciences économiques et autres. Elles permettent de construire des modèles mathématiques de divers phénomènes. En mathématiques, une équation différentielle est une relation entre une ou plusieurs fonctions inconnues et leurs dérivées. L'ordre d'une équation différentielle correspond au degré maximal de dérivation auquel la fonction inconnue est soumise. Par exemple, une équation différentielle de premier ordre contient seulement des dérivées premières de la fonction inconnue. Les équations différentielles ordinaires se distinguent des équations différentielles partielles où les fonctions inconnues de ces dernières sont dépendantes de plusieurs variables et impliquent donc des dérivées partielles.

Dans ces travaux, l'objectif principal est de déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique d'un matériau solide donné. Pour cela, on doit tout d'abord dans un premier temps, pouvoir procéder à la résolution du modèle cinétique. Celui-ci est associé au schéma réactionnel considéré pour décrire au mieux le procédé de décomposition thermique de ce matériau solide. En raison de l'utilisation de l'analyse thermogravimétrique comme source exclusive de données expérimentales, le modèle cinétique décrit les évolutions temporelles des différentes masses normalisées (par rapport à la masse initiale) de toutes les espèces solides qui sont prises en considération dans le schéma réactionnel choisi. Ces évolutions temporelles massiques sont décrites à l'aide d'équations différentielles ordinaires (EDO) du premier ordre comme montré dans l'équation I.III.1. On sera donc amené à résoudre un système d'équations différentielles ordinaires qui comportera alors autant d'équations que d'espèces solides présentes dans le modèle réactionnel pris en compte. Résoudre ce système reviendra, de ce fait, à déterminer les évolutions temporelles de ces différentes masses normalisées et donc, finalement, à évaluer l'évolution temporelle de la masse normalisée totale de l'échantillon solide étudié (Equation II.II.1). En effet, la masse normalisée totale de l'échantillon solide est définie comme étant la somme de toutes les masses normalisées des espèces solides considérées. Cette première étape est essentielle dans la procédure d'estimation paramétrique mise en place et est couramment appelée « problème direct ».

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

$$z_{(t)} = \sum_{n=1}^{n_s} m_{n(t)} = \frac{m'_{(t)}}{m'_{(0)}} \quad (II.II.1)$$

$z_{(t)}$  est la masse normalisée de l'échantillon solide à un instant  $t$ ,  $m_{n(t)}$  représente les masses normalisées des  $n_s$  espèces solides à un instant  $t$ ,  $m'_{(t)}$  est la masse de l'échantillon solide à un instant  $t$ , et  $m'_{(0)}$  est la masse initiale (instant  $t=0$ ) de l'échantillon solide.

La résolution de telles équations différentielles ordinaires ne peut pas être menée analytiquement et engendre l'emploi de méthodes numériques de résolution. L'utilisation de ces méthodes a considérablement augmenté du fait de l'accroissement de la disponibilité et de la technologie des ordinateurs depuis la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle. Certaines méthodes numériques, selon le modèle mathématique utilisé, peuvent présenter une instabilité dans les solutions numériques trouvées. Ce comportement difficile est décrit comme la « raideur » bien que le modèle mathématique étudié ne soit pas lui-même nécessairement complexe. Il peut parfois être provoqué par la présence de différentes échelles de temps dans le problème fondamental étudié. Les problèmes dits raides (stiff) sont omniprésents dans la cinétique chimique. Il est cependant difficile de formuler une définition précise de la « raideur » d'un problème. En analyse numérique, une équation raide (stiff equation) est une équation pour laquelle certaines méthodes numériques itératives de résolution sont numériquement instables, à moins que le pas de résolution de la méthode numérique utilisée soit extrêmement petit. En contrepartie, le fait de prendre un pas de résolution trop petit rend le nombre d'itérations très important et de ce fait le calcul des solutions numériques beaucoup trop long, mais surtout cela peut engendrer des erreurs significatives d'approximations. Ces erreurs peuvent être générées tout au long du calcul et pour chaque itération, et cette propagation des erreurs mène à la notion de stabilité numérique. Une méthode est dite numériquement stable si une erreur générée ne croît pas de façon excessive durant le calcul numérique. Dans une méthode de calcul itératif, une erreur trop importante ou une méthode numérique inadéquate pour un problème raide peut parfois rendre la recherche des solutions impossible. Tout l'art de l'analyse numérique consiste alors à trouver une méthode numérique stable afin de résoudre un problème mathématique donné.

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

La méthode numérique de résolution choisie, et qui est suffisamment robuste, est appelée méthode de Kaps-Rentrop [Press, 1992]. Celle-ci est relativement efficace d'un point de vue de la stabilité numérique des solutions qu'elle propose. C'est une méthode à pas variable et adaptable, c'est-à-dire que plus la fonction recherchée varie fortement et plus le pas devient faible, d'où une bonne stabilité numérique de cette méthode pour notre problème cinétique étudié. Cette méthode numérique mise en place nécessite l'emploi d'un algorithme qui énonce la série d'opérations à réaliser. La mise en œuvre de cet algorithme consiste en l'écriture de ces opérations dans un langage de programmation et constitue la base d'un programme informatique. Le langage de programmation utilisé sera le *Fortran PowerStation* employé avec l'aide d'un ordinateur doté d'un processeur Intel Pentium 4 de 2,8 GHz. L'algorithme employé pour appliquer la méthode numérique de Kaps-Rentrop a été développé par Press et al. [1992], et est présent dans la bibliothèque IMSL Fortran. Cependant certains paramètres d'utilisation et certaines opérations de cet algorithme ont été modifiés et adaptés pour la résolution de notre problème cinétique. En effet, dans cet algorithme, il faut que l'utilisateur donne de façon analytique non seulement le modèle cinétique choisi mais également les dérivées de ce modèle par rapport à chaque masse solide considérée. La matrice regroupant toutes ces dérivées est appelée matrice Jacobienne du modèle cinétique.

L'utilisateur devra aussi donner une série de valeurs initiales pour les paramètres cinétiques, en effet ceux-ci doivent être estimés dans les opérations suivantes (voir paragraphe suivant) avec la méthode de Levenberg-Marquardt, et sont donc inconnus. Puisqu'ils interviennent dans le modèle cinétique, et qu'ils seront estimés dans les prochaines opérations, ces paramètres cinétiques doivent avoir des valeurs initiales cohérentes pouvant provenir de la littérature par exemple.

### *II.2.2- Procédure d'estimation non-linéaire des paramètres cinétiques*

De façon générale, si à partir de données expérimentales on cherche à déterminer les paramètres d'un modèle représentant un phénomène, on parlera de « problème inverse ». La résolution du problème inverse passe habituellement par une étape de modélisation du phénomène étudié dite problème direct (comme vu précédemment). Mathématiquement, la résolution d'un problème inverse est rendue difficile par le fait que ces problèmes sont en général

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

des problèmes dits mal posés, c'est-à-dire que les seules données expérimentales prises en compte ne suffisent pas, dans certains cas, à identifier parfaitement tous les paramètres du modèle considéré. On retrouve des problèmes inverses dans de nombreux domaines scientifiques, en particulier dans les études de phénomènes pour lesquels on n'a accès qu'à un petit nombre de mesures expérimentales. Les problèmes inverses non-linéaires interviennent dans un grand nombre de situations en sciences appliquées, et font par ailleurs l'objet de recherches actuelles en mathématiques.

Les méthodes d'optimisation sont, en général, basées sur la comparaison du comportement d'un processus et celui d'un modèle mathématique dont on cherche à évaluer les paramètres inconnus. On appelle « processus » le système physique que l'on cherche à modéliser. Dans nos travaux, le processus étudié est la dégradation thermique d'un matériau solide, et plus précisément on cherchera à modéliser les courbes thermogravimétriques. Le modèle, quant à lui, est une expression mathématique et dépend des paramètres que l'on cherche à identifier. Dans notre cas, c'est le modèle cinétique associé au schéma réactionnel de la dégradation thermique considérée. Les paramètres à estimer seront le facteur d'Arrhenius, l'énergie d'activation et l'ordre de la réaction pour chaque réaction du modèle réactionnel considéré. Tous ces paramètres sont définis dans une matrice et l'équation II.II.2 représente la transposée de cette matrice, où  $np$  est le nombre d'éléments de la matrice, autrement dit le nombre de paramètres à estimer. Afin d'évaluer les paramètres du modèle cinétique étudié, on définit un critère que l'on nomme usuellement « critère de minimisation » et qui est noté  $J_1(p)$ . Les procédures d'optimisation impliquent la minimisation de ce critère qui est le plus souvent basé sur l'erreur quadratique entre la sortie du modèle (courbe simulée issue de la matrice des paramètres  $p$ ) et la mesure du processus (courbe réelle expérimentale). En conséquence, ce critère dépend implicitement des paramètres du modèle cinétique.

$$p^T = [p_1, p_2, \dots, p_{np}] \quad (II.II.2)$$

La convergence de l'algorithme d'optimisation vers une solution dépend fortement du choix du critère de minimisation [Walter, 1994]. Comme que le critère utilisé représente la somme des écarts quadratiques entre le modèle et les données mesurées pour une ou plusieurs expériences (Equation II.II.3), ce critère sera également appelé « critère des moindres carrés »

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

(éventuellement pondéré). Dans l'équation II.II.3,  $y_{ij}$  représente la  $j^{\text{ième}}$  mesure expérimentale de la  $i^{\text{ème}}$  expérience,  $z_{ij}$  correspond à la  $j^{\text{ième}}$  mesure du modèle en sortie pour la  $i^{\text{ème}}$  expérience, et  $w_{ij}$  représente le facteur de pondération utilisé pour donner une importance relative à chaque terme de la (ou des) somme(s).  $z_{ij}$  dépend essentiellement des variables  $t_{ij}$ ,  $m_n$ ,  $T_{ij}$  et  $p$ . Ici,  $t_{ij}$  est la variable temps,  $m_n$  représente l'ensemble des  $n_s$  masses normalisées des espèces solides présentes lors de la dégradation thermique du solide étudié,  $T_{ij}$  est la variable température et  $p$  est la matrice des paramètres cinétiques à identifier. Le nombre de mesures pour chacune des expériences et le nombre d'expériences sont respectivement  $N_{mi}$  et  $N_{ex}$ .

$$\min_p J_1(p) = \sum_{i=1}^{N_{ex}} \sum_{j=1}^{N_{mi}} w_{ij} \left( y_{ij} - z_{ij}(t_{ij}, m_n, T_{ij}, p) \right)^2 \quad (II.II.3)$$

Si l'on exprime, comme utilisé dans l'algorithme mis en place pour déterminer les paramètres cinétiques, l'équation II.II.3 sous forme vectorielle on obtient alors l'équation II.II.4. Dans cette dernière,  $Z(p)$  et  $Y$  représentent respectivement les vecteurs de la masse normalisée totale simulée et de la masse normalisée totale mesurée expérimentalement, avec  $W$  qui est une matrice de pondération.

$$\min_p J_1(p) = (Y - Z(p))^T W (Y - Z(p)) \quad (II.II.4)$$

Il existe de nombreuses techniques de résolution dont le principe est d'ajuster les paramètres en fonction de leur contribution au critère de minimisation  $J_1(p)$ .

### II.2.2.1- Méthode du gradient

De manière générale, un algorithme d'identification paramétrique non-linéaire est basé sur une recherche itérative de l'optimum paramétrique. Dans cette optique, la méthode du gradient consiste à rechercher le minimum du critère  $J_1(p)$ . Afin d'évaluer l'influence de la modification des paramètres à chaque itération, il faut un élément permettant de donner le sens d'évolution du critère de minimisation par rapport à ces paramètres. Si le critère  $J_1(p)$  est suffisamment

différentiable par rapport à  $p$ , un développement de Taylor au premier ordre de ce critère  $J_1(p)$  fait apparaître le gradient porteur de cette information. A l'origine de nombreux algorithmes d'optimisation, la méthode du gradient (ou méthode de la plus grande pente) est basée sur la recherche des paramètres dans la direction opposée à celle du gradient [Walter, 1994]. De ce fait la convergence dépend donc directement du gradient. Cette procédure itérative est présentée, de façon générale, par l'équation II.II.5 où  $\eta^k$  est le pas de descente à l'itération  $k$ .

$$p^{k+1} = p^k - \eta^k \nabla J_1(p^k) \quad (II.II.5)$$

La méthode du gradient présente les avantages d'être relativement simple à mettre en œuvre et d'être une méthode assez stable. Lorsque un vecteur  $p$  est initialement éloigné du vecteur solution recherché (autrement dit du vecteur minimisant de façon optimale le critère), cette méthode permet de diminuer rapidement la valeur du critère. En contrepartie, la convergence devient de plus en plus lente à l'approche de l'optimum lorsque le gradient tend vers zéro (Equation II.II.6).

$$\frac{\partial J_1(p)}{\partial p_1} = \dots = \frac{\partial J_1(p)}{\partial p_{np}} = 0 \quad (II.II.6)$$

Les différents tests d'arrêt peuvent être liés à un nombre maximal d'itérations, à une non évolution des paramètres entre deux itérations successives ou encore à une valeur de tolérance fixée pour le critère de minimisation afin d'éviter les itérations inutiles.

### II.2.2.2- Méthode de Gauss-Newton

La méthode de Gauss-Newton, de même que la méthode du gradient que l'on vient de décrire succinctement, consiste à rechercher le minimum du critère  $J_1(p)$ . Cette méthode est basée sur une approximation locale. Le nom de Gauss-Newton vient du fait qu'on utilise le principe de Gauss pour la résolution des systèmes linéaires et que le problème coïncide avec la méthode de Newton de résolution des systèmes non-linéaires. Si l'on applique la condition du premier ordre

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

d'existence d'un optimum, c'est-à-dire si l'on veut obtenir la valeur minimale du critère, la dérivée de celui-ci par rapport aux paramètres est nulle. Et si l'on exprime le gradient du critère de minimisation sous forme vectorielle, on obtient alors l'équation II.II.7 suivante :

$$\nabla J_l(p) = -2 \left[ \frac{\partial Z(p)^T}{\partial p} \right] \cdot [Y - Z(p)] = 0 \quad (II.II.7)$$

Une analyse de l'interdépendance des paramètres à estimer est nécessaire pour la conception d'un outil d'estimation robuste et optimal. Afin de réaliser cette analyse, on déterminera la matrice appelée « matrice de sensibilité » qui sera notée  $X$  (Equation II.II.8). Les éléments  $X_{ij}$  de cette matrice de sensibilité sont, quant à eux, appelés « coefficients de sensibilité », et seront calculés, en ce qui nous concerne, à l'aide d'une approximation par différences finies centrées. Ces coefficients représentent en chaque point de mesure et pour chaque paramètre la mesure des sensibilités du modèle lorsque l'on modifie légèrement les valeurs des paramètres estimés.

$$X = \left[ \frac{\partial Z(p)^T}{\partial p} \right]^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial z_{11}}{\partial p_1} & \cdot & \frac{\partial z_{11}}{\partial p_{np}} \\ \frac{\partial z_{12}}{\partial p_1} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial z_{Nex Nmi}}{\partial p_1} & \cdot & \frac{\partial z_{Nex Nmi}}{\partial p_{np}} \end{bmatrix} \quad (II.II.8)$$

Si l'on obtient une faible variation d'un coefficient de sensibilité, cela indique qu'une forte modification de la valeur du paramètre considéré amène une très légère évolution sur le modèle. On dira que le problème se trouve alors mal conditionné. Dans toutes nos études, la matrice de sensibilité  $X$  est fonction de la matrice  $p$  des paramètres à évaluer, ce qui est le cas de modèles non-linéaires. Dans le cadre de la conception optimale d'expériences, Beck et Arnold [1977] démontrent clairement le rôle principal des coefficients de sensibilité dans l'évaluation des paramètres. Une amélioration de la matrice de sensibilité  $X$  pourra donc amener à une meilleure optimisation de l'expérience. Si l'on exprime maintenant l'équation II.II.7 en introduisant la matrice de sensibilité  $X$  on obtient alors l'équation II.II.9.

$$\nabla J_l(p) = -2 \left[ X^T \right] \cdot [Y - Z(p)] = 0 \quad (II.II.9)$$

Le vecteur  $Z(p)$  est exprimé à l'aide d'une approximation locale de Taylor du premier ordre. Le développement de  $Z(p)$  autour de  $p^k$  permet alors d'obtenir l'équation II.II.10 qui est utilisée dans cette procédure itérative.

$$p^{k+1} = p^k + \left[ X^{kT} X^k \right]^{-1} X^{kT} (Y - Z^k) \quad (II.II.10)$$

La méthode de Gauss-Newton se montre sensible au choix du vecteur initial des paramètres  $p_0$  et l'algorithme risque de converger vers des minimas locaux, comme d'ailleurs la méthode du gradient vu précédemment. Cependant, cette méthode s'avère particulièrement efficace lorsque le vecteur  $p_0$  se trouve dans le voisinage des paramètres optimum. Elle présente l'avantage de converger rapidement vers l'optimum paramétrique, mais ne possède pas de ce fait une grande stabilité. De plus, si le nombre de paramètres est élevé, la méthode de Gauss-Newton peut présenter l'inconvénient d'être assez complexe et assez difficile à réaliser.

### *II.2.2.3- Méthode de Levenberg-Marquardt*

La méthode de Levenberg-Marquardt est une méthode dite fiable et robuste. Elle est adaptée et fonctionne bien pour résoudre de nombreux problèmes inverses non-linéaires.

Comme décrit précédemment, la méthode du gradient permet une convergence lente mais stable vers un optimum paramétrique recherché, tandis que la méthode de Gauss-Newton converge rapidement au détriment de la stabilité. La méthode de Levenberg-Marquardt permet alors de profiter des avantages des deux méthodes précédentes par un compromis entre rapidité de convergence et stabilité. Toutefois, l'algorithme de Levenberg-Marquardt a l'avantage de nécessiter beaucoup moins d'itérations qu'une descente de gradient. Cette méthode a fait ses preuves et fonctionne remarquablement bien pour des modèles et des domaines physiques fort variés, si bien qu'elle constitue désormais le standard pour résoudre les problèmes d'ajustement

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

aux moindres carrés (least-squares) de modèles non-linéaires. Bien que la méthode de Levenberg-Marquardt constitue un avantage au niveau de la rapidité de convergence, elle présente malencontreusement le même inconvénient que les autres méthodes qui est la convergence vers des minima locaux (c'est une méthode dite locale). L'obtention d'un minimum global n'est donc pas garantie, c'est-à-dire que l'on ne peut pas être sûr de trouver un jeu de paramètres unique donnant la plus petite valeur du critère de minimisation (cependant, d'autres méthodes permettent d'aller outre ce problème notamment les méthodes d'optimisation par algorithmes génétiques qui toutefois sont très lentes pour converger vers les optimums et sont assez complexes du point de vue de leurs mises en place). Généralement, la solution donnée par la méthode numérique de Levenberg-Marquardt dépendra fortement des valeurs initiales choisies pour les paramètres à évaluer. En d'autres termes, la méthode de Levenberg-Marquardt nécessite de préférence une initialisation des paramètres à estimer qui ne soit pas trop éloignée de la solution optimale recherchée. De ce fait, elle est plus fiable lorsque l'on a un minimum de paramètres et donc un minimum de valeurs initiales. La méthode de Levenberg-Marquardt est donnée par l'équation II.II.11. Dans cette expression,  $\mu^k$  est un coefficient qui est un scalaire strictement positif et qui est parfois appelé « paramètre de relaxation » (damping parameter). Ce coefficient possède une forte valeur en début de procédure (à l'itération  $k=1$ ) afin d'obtenir une forte descente. Dans cette situation là, la méthode ressemble beaucoup à la méthode de descente du gradient. A chaque itération, on regarde si le critère de minimisation est meilleur. Si c'est le cas, la valeur de  $\mu^k$  est alors diminuée puis on continue les itérations. Si ce n'est pas le cas, on augmente alors la valeur de  $\mu^k$  puis on reprend la procédure mais à la même itération. Vers la fin de cette procédure de résolution, et afin d'affiner les recherches autour de l'optimum, le coefficient  $\mu^k$  tend donc vers une valeur nulle, et on s'approche ainsi de la solution avec la méthode de Gauss-Newton.

$$p^{k+1} = p^k + \left[ X^{kT} X^k + \mu^k \Omega^k \right]^{-1} X^{kT} (Y - Z^k) \quad (II.II.11)$$

$\Omega^k$  est une matrice appelée parfois « matrice de relaxation ». Elle peut être, selon les différentes versions de la méthode de Levenberg-Marquardt que l'on peut trouver dans la littérature, une matrice identité  $I$  (matrice diagonale) définie par l'équation II.II.12. Dans l'algorithme de

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

Levenberg-Marquardt que nous utiliserons ensuite dans nos travaux, cette forme de matrice sera employée.

$$\Omega^k = I \quad (II.II.12)$$

Les différentes versions de la méthode de Levenberg-Marquardt existantes dépendent du choix de la diagonale de la matrice de relaxation [Marquardt, 1963 ; Beck, 1977]. Une autre forme de la matrice de relaxation est parfois utilisée et est donnée dans l'équation II.II.13.

$$\Omega^k = \text{diag} \left[ X^{kT} X^k \right] \quad (II.II.13)$$

L'objectif principal du terme  $\mu^k \Omega^k$  est donc d'atténuer les instabilités dues au caractère de mauvais conditionnement du problème.

Cette méthode de Levenberg-Marquardt est issue de la bibliothèque IMSL Fortran et a ensuite été modifiée selon les besoins des estimations paramétriques étudiées. Les différents critères d'arrêt de cette méthode peuvent être par exemple le nombre maximum d'itérations ou encore le nombre maximum d'appels à la fonction d'évaluation étudiée. Certains critères dits « critères de tolérance » peuvent éventuellement faire office de critère d'arrêts. Dans le but d'évaluer de façon optimale les paramètres recherchés, on emploiera un critère d'arrêt basé sur les variations des paramètres trouvés au cours des itérations. Autrement dit, la procédure itérative se poursuit jusqu'à ce que la convergence des paramètres estimés soit atteinte (Equation II.II.14), c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il y ait un changement négligeable de n'importe quel élément de la matrice  $p$  (soit de n'importe quel paramètre recherché). La valeur de  $\phi$  permettant de rendre compte de l'évolution des paramètres recherchés au cours des itérations sera fixée à  $10^{-5}$ .

$$\frac{|p^{k+1} - p^k|}{|p^k|} \leq \phi \quad (II.II.14)$$

Des méthodes d'optimisation [Beck, 1977] différentes de la méthode de Levenberg-Marquardt existent également pour l'évaluation des paramètres comme par exemple la méthode de Box-Kanemasu ou Box-Kanemasu modifiée, la méthode du simplexe ou autres.

### II.2.2.4- Récapitulatif de la procédure d'estimation non-linéaire des paramètres cinétiques

Comme décrit dans le premier chapitre, on effectue en premier lieu une expérience thermogravimétrique de l'échantillon solide, représentée sur la partie gauche de la figure II.II.2, ce qui nous donnera la variation de la masse totale expérimentale. Lors de la procédure d'estimation des paramètres cinétiques mise en place (Figure II.II.2), il faut tout d'abord choisir, d'après l'allure générale de la courbe thermogravimétrique obtenue expérimentalement et de façon intuitive, un modèle réactionnel représentant au mieux la dégradation thermique de l'échantillon solide étudié ; ensuite on doit fournir des valeurs initiales aux paramètres que l'on souhaite identifier, cependant ces valeurs ne doivent pas être trop éloignées des valeurs recherchées. Pour cela, plusieurs jeux de valeurs ont été appliqués aux paramètres initiaux afin de rechercher le jeu de valeurs amenant à des estimations paramétriques correctes, c'est à dire permettant de simuler au mieux la dégradation thermique du solide considéré. Il sera également avisé d'employer des valeurs issues de la littérature scientifique relative à cet échantillon solide. On doit aussi, s'assurer de l'identifiabilité du modèle cinétique pris en considération, cette étape s'appelle le test d'identifiabilité. C'est-à-dire, que l'on doit prévoir si le modèle permettra l'identification des paramètres à partir de données expérimentales suffisantes.

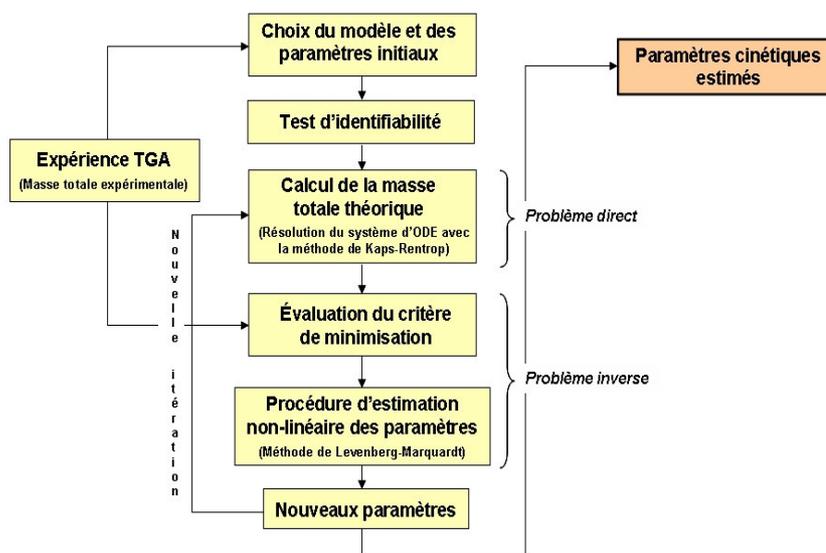


Figure II.II.2 : Schéma de principe de la procédure d'estimation paramétrique mise en place.

La procédure consiste ensuite, dans un premier temps, à résoudre de manière itérative le système d'équations différentielles ordinaires (d'après les valeurs initiales des paramètres choisies au

## **Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose**

---

préalable en ce qui concerne la première itération) ce qui nous donnera la variation de la masse totale théorique. On évalue alors le critère de minimisation qui détermine la somme des écarts quadratiques entre la masse totale expérimentale et la masse totale théorique (réponse du modèle). Dans un second temps, suivant la valeur de ce critère de minimisation et/ou si les critères d'arrêt ne sont toujours pas atteints, on procède donc à l'estimation des paramètres cinétiques cherchant à diminuer le critère de minimisation, c'est la résolution du problème inverse. A partir de l'évaluation de ces nouveaux paramètres cinétiques, on revient à l'étape de résolution du problème direct. On procédera ainsi de suite et donc de façon itérative jusqu'à ce que l'on accède à la valeur du critère de minimisation ou à la valeur du (ou des) critère(s) d'arrêt désiré(s).

### **III - COEFFICIENTS DE SENSIBILITE ET REPARAMETRISATION**

#### ***III.1- Coefficients de sensibilité et coefficients de sensibilité relative***

Comme vu précédemment, les éléments  $X_{ij}$  de la matrice de sensibilité  $X$ , définie par l'équation II.II.8, sont appelés coefficients de sensibilité. Ces coefficients permettent d'évaluer l'influence des différentes variations des paramètres recherchés sur le modèle, en chaque point de mesure et pour chacun de ces paramètres. Les coefficients de sensibilité sont, de ce fait, parfois appelés « sensibilités du modèle » par rapport aux paramètres. Pour le problème inverse présent, le calcul de ces coefficients de sensibilité est effectué avec une approximation par différences finies centrées et selon l'équation II.III.1. Dans cette expression,  $i$  et  $j$  représentent respectivement l'indice du point de mesure de l'expérience considérée et l'indice du paramètre à estimer. Le coefficient  $\varepsilon$  permet de faire varier légèrement la valeur du paramètre  $p_j$  pris en considération. La valeur de ce coefficient a été fixée à  $10^{-5}$ .

$$X_{ij} = \frac{Z_{(t_i, T_i, p_1, \dots, p_j(1+\varepsilon), \dots, p_{np})} - Z_{(t_i, T_i, p_1, \dots, p_j(1-\varepsilon), \dots, p_{np})}}{2\varepsilon p_j} \quad (II.III.1)$$

Afin de comparer, de façon plus judicieuse, les coefficients de sensibilité  $X_{ij}$  obtenus, on multiplie chacun d'entre eux par le paramètre pris en compte par le coefficient considéré. Autrement dit, dans la matrice de sensibilité  $X$ , chaque coefficient de sensibilité de la  $j^{\text{ième}}$  colonne est multiplié par le  $j^{\text{ième}}$  paramètre (Equation II.III.2). Le but de cette démarche est d'obtenir des nouveaux coefficients appelés coefficients de sensibilité relative, notés  $X_{ij}^+$ , et qui sont tous à présent, de dimension égale. Il existe différentes approches pour la détermination des coefficients de sensibilité relative [Beck, 1977].

$$X_{ij}^+ = X_{ij} \cdot p_j \quad (II.III.2)$$

L'utilisation de coefficients de sensibilité relative ayant une variation trop faible peut compliquer l'estimation des paramètres cinétiques recherchés. Afin de remédier à ce problème, on utilise par

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

la suite une reparamétrisation qui a une influence sur les variations des coefficients de sensibilité relative.

### III.2- Reparamétrisation

Pour améliorer l'efficacité des algorithmes d'estimation des paramètres cinétiques, et donc pour éviter que les coefficients de sensibilité relative aient une trop faible variation, des reparamétrisations peuvent être envisagées. Elles permettent également de réduire la forte corrélation qui existe entre l'énergie d'activation et le facteur d'Arrhenius dans la relation d'Arrhenius (Equation I.III.2).

Reparamétrisation	Constante cinétique	$A_r = f(A, E)$	$E_r = f(E)$
0	$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$		
1	$k = A_r \cdot \exp\left(-E_r \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$	$A_r = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_{ref}}\right)$	$E_r = \frac{E}{R}$
2	$k = \exp(A_r) \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{T}\right)$	$A_r = \ln(A)$	$E_r = \frac{E}{R}$
3	$k = \exp(A_r) \cdot \exp\left(-E_r \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$	$A_r = \ln(A) - \frac{E}{RT_{ref}}$	$E_r = \frac{E}{R}$
4(*)	$k = \exp(A_r) \cdot \exp\left(-E_r \left(\frac{\omega}{T} - \delta\right)\right)$	$A_r = \ln(A) - \frac{\delta E}{R\omega}$	$E_r = \frac{E}{R\omega}$
5	$k = \exp(A_r) \cdot \exp\left(-E_r \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right)$	$A_r = \ln(A) - \frac{E}{RT_{ref}}$	$E_r = \frac{E}{RT_{ref}}$

Tableau II.III.1 : Reparamétrisations utilisées dans la littérature [Sedrati, 1999]

$$(*) \left\{ \begin{array}{l} \omega = 2 \times \frac{T_f \times T_i}{T_f - T_i} \\ \delta = \frac{T_f + T_i}{T_f - T_i} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (II.III.3) \\ (II.III.4) \end{array}$$

Toutes ces reparamétrisations ont pour objectif d'obtenir une meilleure homogénéisation des variations des coefficients de sensibilité relative, et leurs effets sur les estimations paramétriques ont été analysés. La nouvelle expression de la constante cinétique doit être égale à l'originale. Néanmoins, cette démarche n'assure pas toujours selon le type de reparamétrisation, une amélioration de la convergence de l'algorithme d'estimation des paramètres. Nous avons décidé de choisir des reparamétrisations qui homogénéisent les variations des coefficients de sensibilités du modèle par rapport aux paramètres. Dans le cadre de l'estimation des paramètres cinétiques, cela revient à avoir des coefficients de sensibilité relative associés aux facteurs d'Arrhenius et aux énergies d'activation du même ordre de grandeur. Dans le tableau II.III.1 nous présentons quelques reparamétrisations (1, 2, ..., 5) utilisées dans la littérature [Sedrati, 1999], ainsi que leurs relations en fonction des paramètres originaux de la constante cinétique (reparamétrisation 0). Parmi les différentes formes de reparamétrisations présentées dans ce tableau, et dans le domaine de température considéré  $[T_i, T_f]$ , nous avons choisi uniquement les reparamétrisations 2 et 4 qui, d'après les travaux de Sedrati [1999], sont celles qui réduisent le plus la forte corrélation entre le facteur d'Arrhenius et l'énergie d'activation.

## **IV - APPLICATION A LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE EN MODE DYNAMIQUE**

### ***IV.1-Expériences thermogravimétriques et traitement des données***

Toutes les analyses thermogravimétriques, réalisées avec la cellulose étudiée, sont effectuées d'après le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent. Toutes les expériences thermogravimétriques ont été réalisées avec les mêmes conditions opératoires (débit de gaz vecteur, masse initiale de l'échantillon, ...) à l'exception bien évidemment de la vitesse de chauffe. La cellulose étudiée (fournisseur Aldrich) se présente sous la forme d'une poudre blanche de densité apparente égale à  $0.5 \text{ g.ml}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et disposant de particules ayant une taille moyenne égale à  $20 \text{ }\mu\text{m}$ . Les masses initiales de cellulose employées lors de ces analyses thermogravimétriques sont égales à environ 18 mg. Les expériences ont été accomplies dans un intervalle de température fixe et compris entre  $T_i = 70^\circ\text{C}$  et  $T_f = 690^\circ\text{C}$ , pour des vitesses de chauffe prises égales à 5, 10, 20 et  $30^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Cependant, l'intervalle d'étude temporel correspondant qui est compris entre  $t_0$  et  $t_f$ , qui sont respectivement le temps initial et final de l'analyse expérimentale, est différent selon les expériences. Les quatre thermogrammes « bruts » obtenus expérimentalement sont exposés sur les figures II.IV.1(a) et II.IV.1(b). Ils représentent les masses expérimentales totales normalisées qui sont mesurées au cours de la dégradation thermique de la cellulose respectivement en fonction de la température (en  $^\circ\text{C}$ ) et du temps (en min). Les courbes thermogravimétriques expérimentales obtenues contiennent un nombre de points de mesure compris entre 4 000 et 5 000. Tous ces points sont régulièrement répartis et compris dans l'intervalle d'étude considéré. Pour toutes les expériences, qui ont alors un intervalle d'étude temporel qui est différent, le traitement d'acquisition des données de la thermobalance conserve néanmoins, pour toutes les études, le même nombre de points de mesure. Afin d'obtenir des courbes thermogravimétriques ayant toutes le même nombre de points, on utilise une méthode visant à interpoler les données expérimentales brutes obtenues en nouvelles données expérimentales possédant un nombre défini de points de mesure (dans nos travaux, égal à 2951 points). En analyse numérique (et dans son application algorithmique discrète pour le calcul numérique), une interpolation consiste à déterminer la valeur d'un point sur une courbe pour laquelle on ne dispose pas d'équation exacte. La courbe n'étant définie que par un ensemble de points expérimentaux bruts, on estime localement sa valeur. Pour cela, une

interpolation polynomiale, et plus précisément une interpolation cubique, est utilisée. Comme son nom l'indique, on emploie ici une équation cubique pour représenter localement la courbe expérimentale.

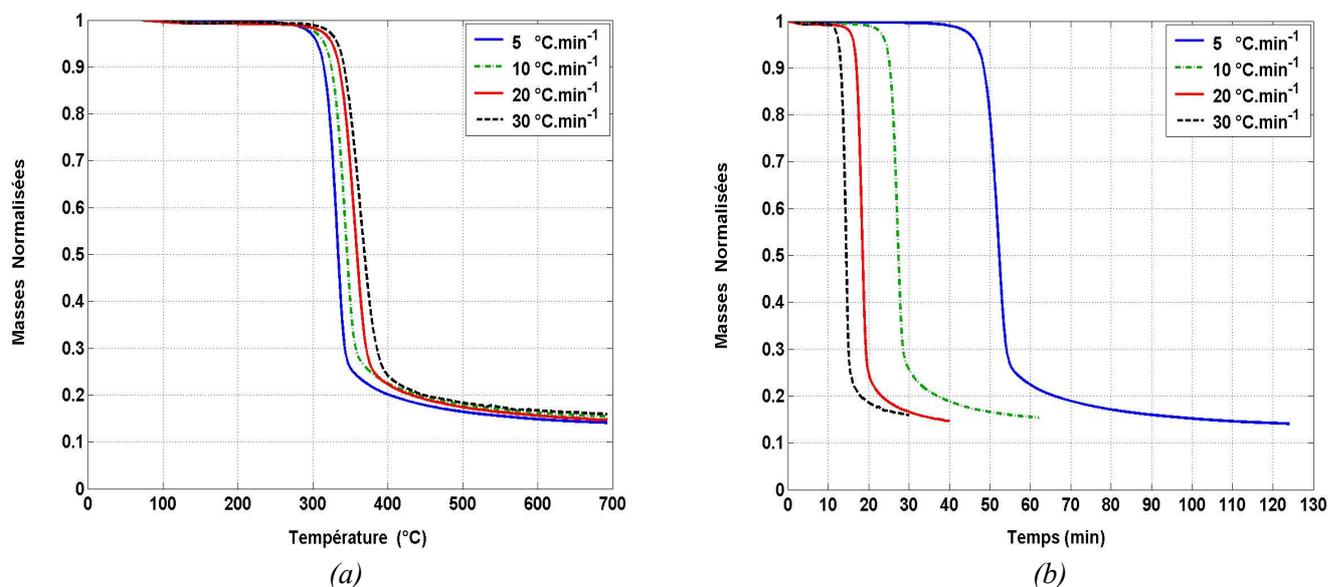


Figure II.IV.1 : Masses expérimentales « brutes » normalisées en fonction de la température en °C (a) et en fonction du temps en minutes (b) de la dégradation thermique de la cellulose, pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.

Toutes les données expérimentales utilisées par la suite comportent, après interpolation des données expérimentales brutes, le même nombre de points de mesure égal à 2951. Une étude menée sur le nombre de points de mesure, et qui n'est pas présenté dans ce manuscrit, a montré que celui-ci n'a aucune influence notable sur les résultats des estimations paramétriques.

### IV.2- Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique de la cellulose

#### IV.2.1- Estimations paramétriques pour différentes vitesses de chauffe

Toutes les estimations paramétriques ont été réalisées selon la procédure décrite précédemment (Figure II.II.2). Dans ce paragraphe, on présente les résultats obtenus pour les estimations paramétriques de la dégradation thermique de la cellulose (fournisseur Aldrich). Toutes les estimations paramétriques sont effectuées en utilisant la reparamétrisation 2 exposée à

la fin de ce paragraphe. Le choix de cette reparamétrisation sera également développé. Afin de décrire la décomposition thermique, on utilise les schémas réactionnels de Bradbury et al. [1979]. Dans un premier temps, toutes les réactions de ces schémas réactionnels seront considérées comme des réactions d'ordre 1. Par la suite, on cherchera à déterminer simultanément les ordres de réactions avec les constantes cinétiques à estimer. Autrement dit, on intégrera ces différents ordres dans la matrice  $p$  des paramètres recherchés.

D'autre part, le modèle associé au schéma réactionnel 1, qui est présenté par la suite, est non-linéaire. Un test d'identifiabilité de la structure de ce modèle, qui est dans ce cas considéré comme un modèle linéaire, a été menée (Annexe A.2).

### Schéma réactionnel 1 :

Le premier schéma réactionnel utilisé sera appelé « schéma 1 » (Figure II.IV.2). Comme vu dans le chapitre précédent, ce schéma réactionnel permet de décrire la dégradation thermique de la cellulose avec seulement deux réactions parallèles. Une première réaction, de constante de vitesse  $k_1$ , dégrade une partie de la cellulose initiale en une fraction condensable appelée volatils, et cette réaction a pour paramètres cinétiques  $A_1$  et  $E_1$ . La seconde réaction, de constante de vitesse  $k_2$ , produit simultanément le résidu carboné (char) et la fraction gazeuse. Cette seconde réaction a pour paramètres cinétiques  $A_2$  et  $E_2$ . Les deux constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  sont décrites par la loi d'Arrhenius (Equation I.III.2).

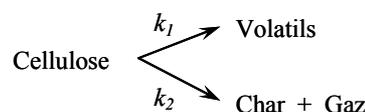


Figure II.IV.2 : Schéma 1 décrivant la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et al. [1979].

Afin de comparer de façon plus précise les diverses valeurs du critère de minimisation  $J_1(p)$ , on utilise de préférence la fonction de minimisation, notée F.M., et qui représente le rapport de la valeur du critère de minimisation sur le produit du nombre de points de mesure  $N_{mi}$  de chaque expérience thermogravimétrique considérée par le nombre  $N_{ex}$  d'expériences (Equation II.IV.1). En effet, chaque expérience comporte le même nombre  $N_{mi}$  de points de mesure ( $N_{mi} = 2951$ ).

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

Dans nos travaux, les valeurs des facteurs de pondérations  $w_{ij}$  sont considérées égales à 1. Autrement dit, toutes les données brutes provenant de l'expérience thermogravimétrique sont prises en compte avec un poids identique pour réaliser les estimations des paramètres cinétiques.

$$F.M. = \frac{J_1(p)}{Nmi \times Nex} = \frac{1}{Nmi \times Nex} \cdot \sum_{i=1}^{Nex} \sum_{j=1}^{Nmi} w_{ij} \left( y_{ij} - z_{ij}(t_{ij}, m_n, T_{ij}, p) \right)^2 \quad (II.IV.1)$$

Le modèle cinétique associé au schéma 1 est décrit par le système d'équations différentielles ordinaires donné par les équations II.IV.2 à II.IV.4. Ce modèle cinétique exprime l'évolution des différentes masses normalisées (par la masse initiale) des espèces solides, présentes dans le schéma réactionnel considéré, en fonction de la température durant le procédé de dégradation thermique.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_c}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot m_c(t) = - \left[ A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right] \cdot m_c(t) \quad (II.IV.2) \\ \frac{dm_{Char}}{dt} = k_2 \cdot m_c(t) = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot m_c(t) \quad (II.IV.3) \\ \frac{dT}{dt} = \beta \quad (II.IV.4) \end{array} \right.$$

Dans le système d'équations,  $m_c(t)$  représente la masse normalisée de cellulose,  $m_{Char}(t)$  représente la masse normalisée de résidu carboné et  $\beta$  est la vitesse de chauffe exprimée en  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  que l'on suppose constante. La masse normalisée totale théorique est ensuite déterminée par la somme de toutes les masses normalisées des espèces solides. Dans notre cas, elle est résolue par l'équation II.IV.5 suivante :

$$m_{totale}(t) = m_c(t) + m_{Char}(t) \quad (II.IV.5)$$

Les conditions initiales utilisées pour les masses normalisées sont données par les équations II.IV.6 et II.IV.7. La valeur de la température initiale  $T_i$  correspond à un temps initial  $t = 0$  noté  $t_0$ .



## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

paramétriques réalisées, on obtient des valeurs des fonctions de minimisation du même ordre de grandeur ( $\approx 10^{-4}$ ).

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques				Cellulose - schéma 1	
	( $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ )	$J_1(p)$	F.M.
<b>Initialisation</b>		$1,00.10^{14}$	150 000	$1,00.10^{14}$	140 000		
<b>Estimations</b>	5	$4,59.10^{21}$	257 485	$9,92.10^{12}$	166 122	1,299	$4,401.10^{-4}$
	10	$3,75.10^{19}$	234 904	$3,88.10^{12}$	160 967	1,337	$4,530.10^{-4}$
	20	$6,97.10^{17}$	215 915	$4,41.10^{10}$	138 387	1,040	$3,526.10^{-4}$
	30	$3,81.10^{15}$	190 274	$7,22.10^9$	129 133	0,802	$2,717.10^{-4}$

Tableau II.IV.1 : Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ , à partir du schéma 1.

La figure II.IV.3 représente l'évolution des masses normalisées totales expérimentale et estimée en fonction du temps pour la vitesse de chauffe égale à 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

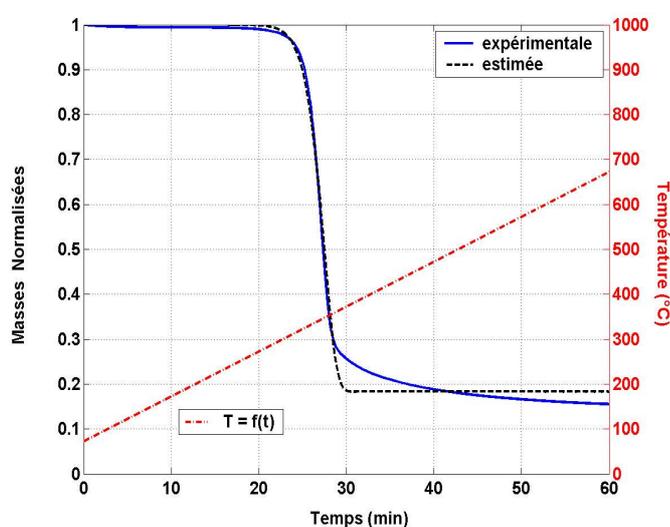


Figure II.IV.3 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min), pour le schéma 1 et une vitesse de chauffe égale à 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

Une très légère perte de masse est observée en tout début d'expérience jusqu'à environ 20 minutes ; puis, entre 20 et 28 minutes d'expérience environ, le processus de dégradation thermique proprement dit s'effectue et une perte de masse franche est observée. Ensuite, une faible perte de masse existe expérimentalement, alors que la courbe estimée tend immédiatement

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

vers la valeur finale de la masse normalisée totale, soit environ 0,18. Les résultats de l'estimation paramétrique conduisent donc à une fin de réaction plus rapide que la réalité expérimentale. Ceci est dû, en partie, au schéma réactionnel considéré pour cette étude. C'est dans ce domaine, que la plus forte différence entre la courbe expérimentale et la courbe estimée se situe.

Les résultats du problème direct décrivant l'évolution temporelle des masses normalisées  $m_c(T)$  et  $m_{Char}(T)$  ainsi que la masse normalisée totale estimée sont également représentés sur la figure II.IV.4. La plus grande partie de la production du résidu carboné (char) s'effectue dans un intervalle de temps compris entre 20 et 30 minutes. Les évolutions des coefficients de sensibilité relative en fonction du temps, qui emploient la reparamétrisation 2, sont montrées sur la figure II.IV.6(a). On peut voir que les plus grandes variations de ces coefficients sont compris dans le même intervalle de temps que celui où s'effectue la plus grande partie de la dégradation thermique (entre 20 et 30 minutes). Autrement dit, c'est dans cet intervalle de temps que les paramètres cinétiques ont la plus grande influence sur la somme des masses calculées.

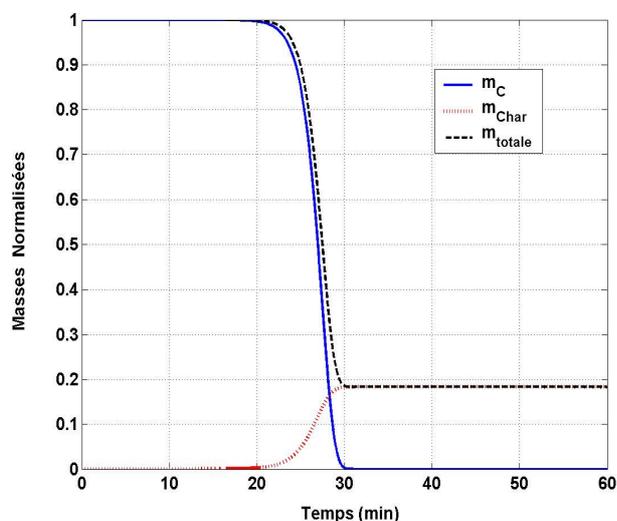


Figure II.IV.4 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), pour le schéma 1 et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Afin de mettre en évidence les différences significatives entre les évolutions des coefficients de sensibilité et des coefficients de sensibilité relative, on calcule ces évolutions à partir des paramètres cinétiques issus de l'estimation paramétrique effectuée à la vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Cette estimation fournit des valeurs aux paramètres cinétiques qui sont les suivantes :

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

$A_1 = 3,75 \cdot 10^{19} \text{ min}^{-1}$ ,  $E_1 = 234\,904 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_2 = 3,88 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$  et  $E_2 = 160\,967 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On peut observer les différentes variations de tous ces coefficients sur les figures II.IV.5(a) et II.IV.5(b).

Si l'on regarde la variation des coefficients de sensibilité obtenus sur la figure II.IV.5(a), on peut penser que ces variations associées aux paramètres  $A_i$  (facteurs d'Arrhenius) sont suffisantes, pendant la durée de décomposition principale (entre 20 et 30 min), par rapport à celles liées aux paramètres  $E_i$  (énergies d'activation). Cependant si l'on observe plus précisément, on voit que les valeurs des coefficients de sensibilité n'ont pas les mêmes ordres de grandeur en ce qui concerne les coefficients de sensibilité liés aux paramètres  $A_i$  et  $E_i$ . En effet, comme montré sur la figure II.IV.5(a), on peut voir que les valeurs des coefficients de sensibilité associés aux paramètres  $E_1$  et  $E_2$  varient respectivement jusqu'à des valeurs égalant  $6,83 \cdot 10^{-5}$  et  $-2,93 \cdot 10^{-5}$ , tandis que ceux associés aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$  varient respectivement jusqu'à des optimums valant  $-1,58 \cdot 10^{-19}$  et  $5,16 \cdot 10^{-19}$ . Au vu de ces valeurs, on s'aperçoit que les variations des coefficients de sensibilité liés aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$  sont très faibles par rapport à celles des autres coefficients de sensibilité liés aux paramètres  $E_1$  et  $E_2$ .

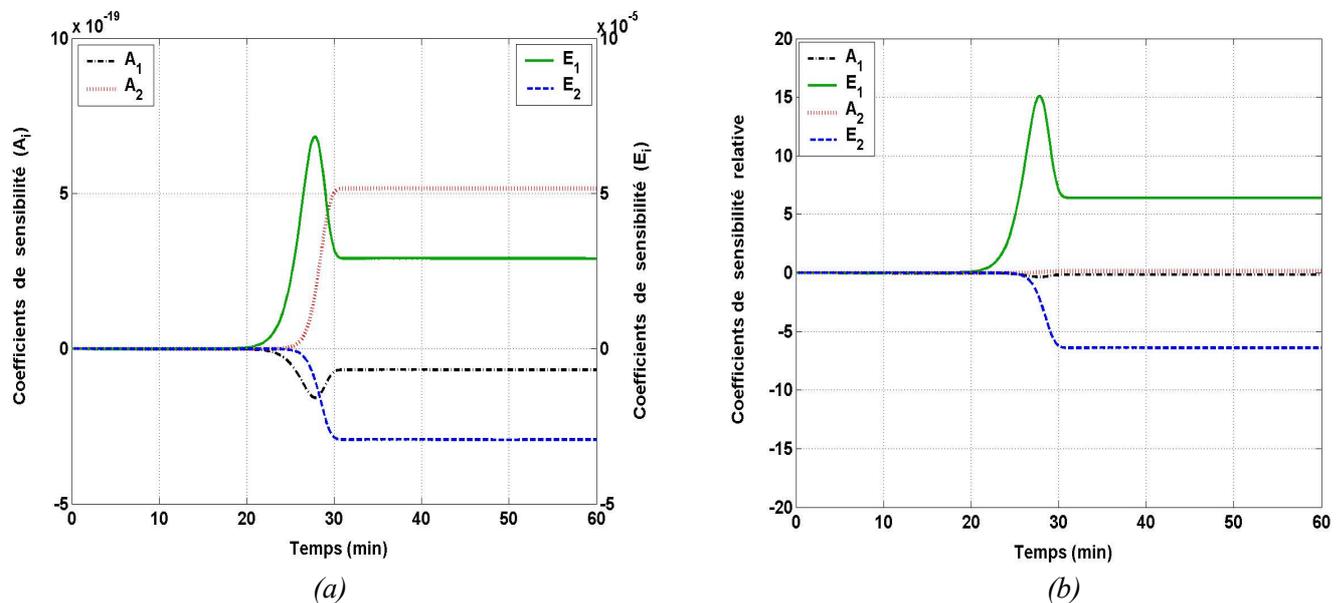


Figure II.IV.5 : Evolutions des coefficients de sensibilité (a) et évolution des coefficients de sensibilité relative (b), en fonction du temps (en min).

Afin de mieux comparer encore, les différentes variations des coefficients de sensibilité associés à tous les paramètres, on utilise les coefficients de sensibilité relative qui eux, contrairement aux coefficients de sensibilité, sont de dimensions égales. On peut voir sur la figure II.IV.5(b) que les valeurs maximales des coefficients de sensibilité relative liés aux paramètres  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E_1$  et  $E_2$  sont

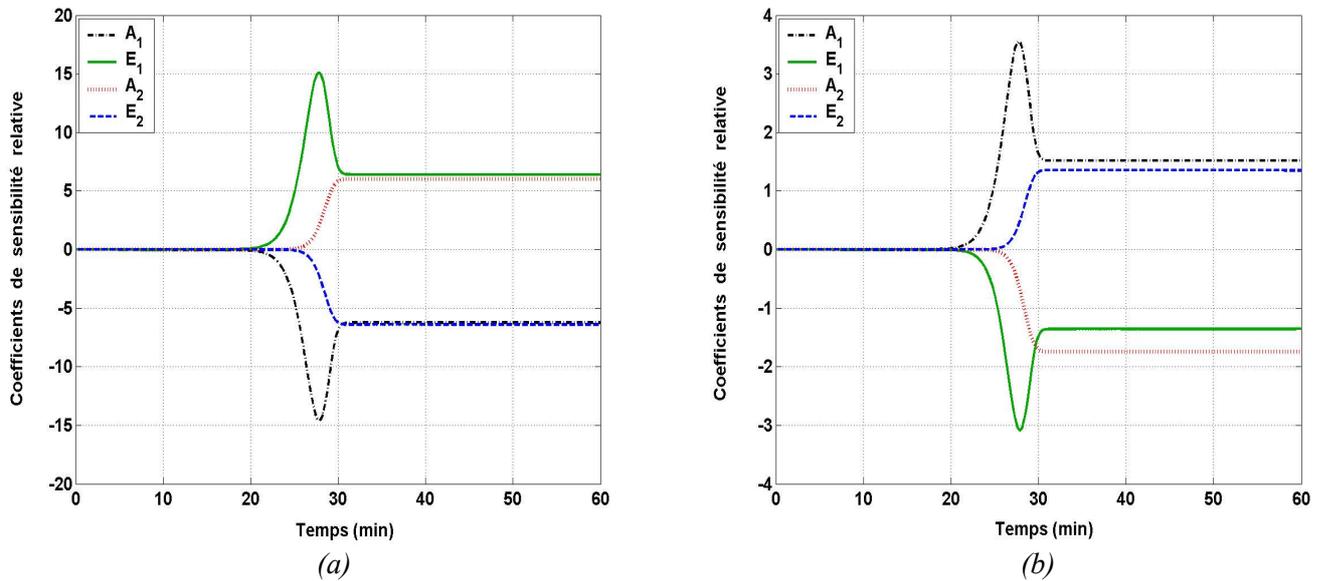
## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

respectivement égales à -0,35 ; 0,15 ; 15,08 et -6,40. D'après cette figure, on distingue donc facilement, que les sensibilités du modèle par rapport aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$  sont très faibles en comparaison avec celles liées aux paramètres  $E_1$  et  $E_2$ . Autrement dit, une variation des valeurs des paramètres  $A_1$  et  $A_2$  n'apportent pas, ou quasiment pas, de changement significatif sur la somme des masses calculées. L'utilisation de coefficients de sensibilité relative ayant une variation trop faible peut compliquer l'estimation des paramètres cinétiques recherchés. Afin de remédier à ce problème, on utilise par la suite une reparamétrisation qui a une influence sur les variations des coefficients de sensibilité relative.

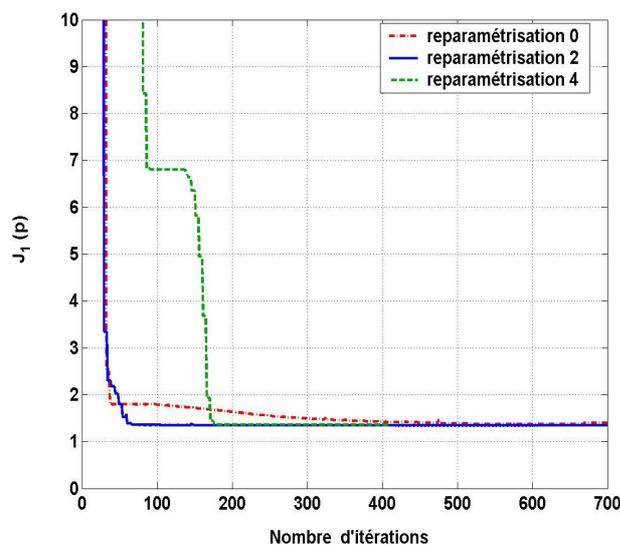
En ce qui concerne l'utilisation des reparamétrisations il est apparu, au cours de plusieurs analyses, que la reparamétrisation 2 améliore les estimations paramétriques, plus particulièrement en terme de rapidité de convergence de l'algorithme utilisé (Figure II.IV.7). On s'intéresse plus particulièrement à l'utilisation des reparamétrisations 2 et 4 pour l'étude de la dégradation thermique de la cellulose [Sedrati, 1999]. Les résultats obtenus pour les différentes variations des coefficients de sensibilité relative sont présentés sur les figures II.IV.6(a) et II.IV.6(b). Ces résultats sont toujours basés sur l'estimation paramétrique réalisée à une vitesse de chauffe égale à  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Afin de comparer les effets de la reparamétrisation 2 sur les variations des coefficients de sensibilité relative, on utilise les mêmes valeurs des paramètres cinétiques estimés précédemment. Selon les expressions données dans le tableau II.III.1, on utilise les valeurs reparamétrées des paramètres cinétiques qui sont alors les suivantes :  $A_{1r} = 45,071$  ;  $E_{1r} = 28\ 254$  ;  $A_{2r} = 28,987$  et  $E_{2r} = 19\ 361$ . De façon similaire, et concernant l'emploi de la reparamétrisation 4, les valeurs reparamétrées des paramètres cinétiques sont les suivantes :  $A_{1r} = -10,765$  ;  $E_{1r} = 26,501$  ;  $A_{2r} = -9,275$  et  $E_{2r} = 18,160$ . Pour obtenir ces dernières valeurs, le calcul des coefficients  $\omega$  et  $\delta$  est nécessaire. Le domaine de température considéré pour l'étude étant compris entre  $T_i = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_f = 690 \text{ }^\circ\text{C}$ , les valeurs des coefficients  $\omega$  et  $\delta$  (Equations II.III.3 et II.III.4) sont alors :  $\omega = 1066,15$  et  $\delta = 2,11$ . Ces coefficients sont déterminés avec les températures  $T_i$  et  $T_f$  exprimées en K. On peut voir sur la figure II.IV.6(a) que les valeurs maximales des coefficients de sensibilité relative associés aux paramètres  $E_1$  et  $E_2$  restent inchangées. En revanche, en ce qui concerne les valeurs des coefficients de sensibilité relative liés aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$ , celles-ci atteignent désormais, des valeurs qui sont respectivement égales à -14,59 et 6,02. En conclusion, la reparamétrisation 2 permet donc d'obtenir une sensibilité du modèle beaucoup plus importante par rapport aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$  que dans le cas où l'on n'utilise pas de reparamétrisation (reparamétrisation 0). Concernant les évolutions des

coefficients de sensibilité relative avec application de la reparamétrisation 4, on s'aperçoit que les valeurs maximales de ces coefficients sont plus faibles que celles obtenues avec l'utilisation de la reparamétrisation 2.



*Figure II.IV.6 : Evolutions des coefficients de sensibilité relative avec emploi de la reparamétrisation 2 (a) et de la reparamétrisation 4 (b), en fonction du temps (en min).*

Afin d'observer les effets des reparamétrisations 2 et 4, sur la rapidité de convergence de l'algorithme utilisé, on représente sur la figure II.IV.7 l'évolution de la fonction de minimisation  $J_1(p)$ , décrite par l'équation II.II.3, en fonction du nombre d'itérations.



*Figure II.IV.7 : Evolutions du critère de minimisation  $J_1(p)$  en fonction du nombre d'itérations, dans le cas des reparamétrisations 0, 2 et 4.*

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

Les estimations paramétriques effectuées avec les reparamétrisations 0, 2 et 4 s'achèvent avec une valeur minimale du critère de minimisation  $J_1(p)$  égale à 1,350. D'après la figure II.IV.7, cette valeur minimale est atteinte avec l'emploi de la reparamétrisation 0 pour un nombre d'itérations égal à environ 500. En revanche, les utilisations des reparamétrisations 2 et 4, mènent à la même valeur minimale du critère de minimisation avec respectivement un nombre d'itérations égal à 70 et 180. On décidera donc d'utiliser la reparamétrisation 2 pour la rapidité de convergence de l'algorithme qui en découle.

D'après les résultats des estimations obtenus en considérant le schéma réactionnel 1, pour décrire la dégradation thermique de la cellulose, on obtient une fin de réaction plus rapide que la réalité expérimentale. Afin de tenter de remédier à cette imperfection, on utilise maintenant un autre schéma réactionnel considérant une réaction supplémentaire, par rapport au schéma réactionnel 1, en introduisant une nouvelle espèce solide qui est une espèce intermédiaire.

### Schéma réactionnel 2 :

Afin d'améliorer éventuellement les différentes courbes estimées avec le premier schéma réactionnel, on expérimente alors ce second schéma réactionnel, toujours proposé par Bradbury et al. [1979], et qui sera appelé « schéma 2 » (Figure II.IV.8). Comme décrit dans le chapitre précédent, ce schéma réactionnel permet de décrire la dégradation thermique de la cellulose en introduisant une réaction supplémentaire en comparaison au schéma 1. Cette réaction est une réaction primaire qui dégrade la cellulose initiale en un intermédiaire solide nommé « cellulose active ». Cet intermédiaire réactionnel se dégrade à son tour sur le modèle des deux réactions parallèles du premier schéma réactionnel.



Figure II.IV.8 : Schéma 2 décrivant la dégradation thermique de la cellulose d'après Bradbury et al. [1979].

Dans ce nouveau schéma réactionnel, il faut prendre en compte l'espèce solide supplémentaire qui est la cellulose active. L'expression de la masse normalisée totale, donnée par l'équation

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

II.IV.5, s'exprime donc maintenant par l'équation II.IV.9.  $m_{Cell.Act.}(t)$  représente la masse normalisée de la cellulose active. La condition initiale sur cette masse doit être également considérée en plus des conditions initiales précédentes (Equation II.IV.10).

$$\begin{cases} m_{totale}(t) = m_{Cell.Act.}(t) + m_C(t) + m_{Char}(t) & (II.IV.9) \\ m_{Cell.Act.}(t=t_0) = 0 & (II.IV.10) \end{cases} \quad (\text{à } T = T_i),$$

Le modèle cinétique associé au schéma réactionnel 2 est décrit par le système d'équations différentielles ordinaires donné par les équations II.IV.11 à II.IV.14. Ce schéma réactionnel 2 qui comporte trois espèces solides amène donc à un système de quatre équations exprimant l'évolution des différentes masses normalisées de ces espèces solides et de la température.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_C}{dt} = -k_1 \cdot m_C(t) = -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot m_C(t) & (II.IV.11) \\ \frac{dm_{Cell.Act.}}{dt} = k_1 \cdot m_C(t) - (k_2 + k_3) \cdot m_{Cell.Act.}(t) & (II.IV.12) \\ \quad = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot m_C(t) - \left[ A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) + A_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \right] \cdot m_{Cell.Act.}(t) \\ \frac{dm_{Char}}{dt} = k_2 \cdot m_{Cell.Act.}(t) = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot m_{Cell.Act.}(t) & (II.IV.13) \\ \frac{dT}{dt} = \beta & (II.IV.14) \end{array} \right.$$

Les expériences thermogravimétriques employées précédemment pour l'estimation des paramètres du premier schéma réactionnel sont conservées pour le second schéma réactionnel (vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>). En effet, le fait d'utiliser les mêmes données expérimentales permet de comparer de façon plus avisée l'emploi des différents schémas réactionnels considérés et donc des différentes courbes estimées obtenues. Les valeurs initiales fournies aux paramètres cinétiques à estimer sont les suivantes :  $A_1 = 1,00 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$ ,  $E_1 = 150\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_2 = 1,00 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$ ,  $E_2 = 140\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_3 = 1,00 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$  et  $E_3 = 150\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les résultats des estimations des paramètres cinétiques sont montrés dans le tableau

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

II.IV.2. De la même façon que pour le schéma réactionnel 1, on peut observer que selon la vitesse de chauffe prise en considération, on obtient toujours des jeux de paramètres cinétiques sensiblement différents.

D'après les différents jeux de paramètres cinétiques estimés, on constate que l'on obtient deux groupes distincts de résultats. Un premier groupe concernant les vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>, et un second groupe relatif à la vitesse de chauffe égale à 5 °C.min<sup>-1</sup>. Si l'on s'intéresse tout d'abord, au premier groupe de résultats, on constate que comme pour le schéma réactionnel 1 on obtient une énergie d'activation E<sub>2</sub>, relative à la production du résidu carboné, plus faible que l'énergie d'activation E<sub>3</sub> liée à la formation des produits volatiles.

	Vitesse de chauffe		Paramètres cinétiques					Cellulose - schéma 2	
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	J <sub>1(p)</sub>	F.M.
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	1,00.10 <sup>14</sup>	140 000	1,00.10 <sup>14</sup>	150 000		
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	5,18.10 <sup>21</sup>	250 675	1,20.10 <sup>6</sup>	84 836	4,28.10 <sup>6</sup>	83 140	1,066	3,611.10 <sup>-4</sup>
	<b>10</b>	1,29.10 <sup>8</sup>	99 835	3,92.10 <sup>12</sup>	156 187	2,66.10 <sup>17</sup>	205 123	1,066	3,614.10 <sup>-4</sup>
	<b>20</b>	6,01.10 <sup>6</sup>	83 198	4,72.10 <sup>12</sup>	157 633	4,53.10 <sup>17</sup>	208 997	0,699	2,368.10 <sup>-4</sup>
	<b>30</b>	1,41.10 <sup>8</sup>	99 768	1,67.10 <sup>17</sup>	209 937	2,55.10 <sup>18</sup>	216 280	0,444	1,504.10 <sup>-4</sup>

*Tableau II.IV.2 : Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>, à partir du schéma 2.*

L'énergie d'activation E<sub>1</sub>, qui concerne la production de la cellulose active (intermédiaire solide) est plus faible que les deux autres énergies d'activation. Par conséquent, il semble que la cellulose active se forme plus facilement que les autres espèces solides. Pour les résultats obtenus avec la vitesse de chauffe égale à 5 °C.min<sup>-1</sup>, les deux énergies d'activation E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> sont sensiblement égales, dans ce cas là, et valent respectivement 84 836 et 83 140 J.mol<sup>-1</sup>. En revanche, contrairement aux résultats précédents, l'énergie d'activation E<sub>1</sub> est plus élevée par rapport aux deux autres énergies d'activation et vaut 250 675 J.mol<sup>-1</sup>.

Sur la figure II.IV.9 est représentée l'évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée en fonction du temps pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>. La figure II.IV.10, quant à elle, présente les évolutions temporelles des masses normalisées des différentes espèces solides considérées, d'après le schéma réactionnel 2, et qui proviennent des résultats donnés par la résolution du problème direct.

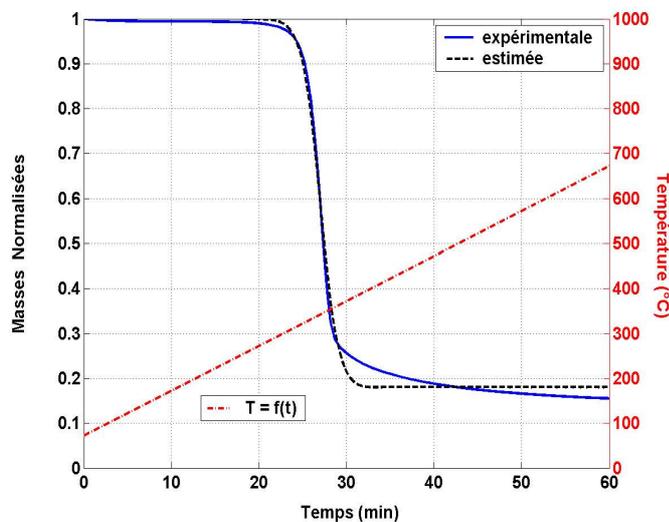


Figure II.IV.9 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min), pour le schéma 2 et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

D'après la figure II.IV.10, on observe que la cellulose initiale se dégrade dans un intervalle de temps compris entre 13 et 32 minutes, jusqu'à atteindre une valeur finale de la masse normalisée estimée qui est nulle. C'est-à-dire que toute la cellulose initiale est dégradée au cours de la décomposition thermique.

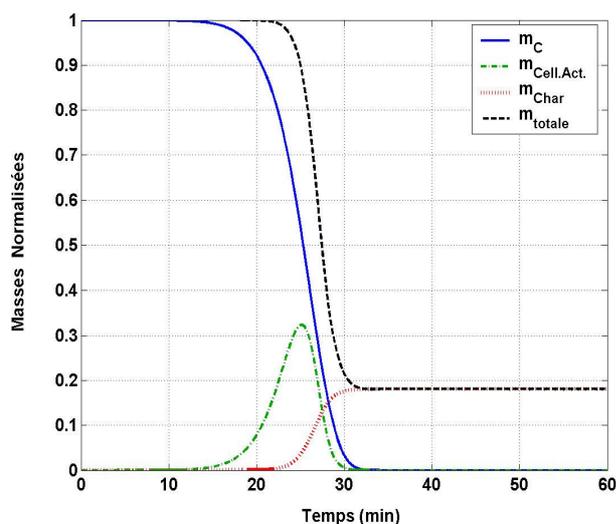


Figure II.IV.10 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), pour le schéma 2 et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

La courbe représentant l'évolution estimée de la masse normalisée de la cellulose active, montre bien que cette espèce solide intermédiaire est, dans un premier temps, produite par la dégradation thermique de la cellulose (entre 13 et 32 minutes), puis dans un second temps cette espèce se dégrade alors en résidu carboné (char), en espèces gazeuses (gaz) et en espèces volatiles (volatils). La valeur maximale de la masse normalisée de cellulose active produite est égale à 0,32 pour un temps de 25 minutes.

La production du résidu carboné s'opère dans un intervalle de temps compris entre 20 et 32 minutes, autrement dit, le résidu carboné commence à se former avant même que toute l'espèce intermédiaire (cellulose active) ne soit produite. La masse normalisée estimée de résidu carboné obtenue à la fin de la décomposition thermique de l'échantillon de cellulose est égale à 0,18. Lorsque l'on considère le schéma réactionnel 1, on a vu que la faible perte de masse observée expérimentalement vers la fin de la dégradation thermique (entre 28 et 40 minutes) est simulée par une courbe estimée qui, elle, tend rapidement vers la valeur finale de la masse normalisée totale (Figure II.IV.3). L'utilisation du schéma réactionnel 2 conduit à une légère amélioration de la simulation de cette fin de réaction. En effet, on peut visualiser sur la figure II.IV.9, que la courbe estimée tend de façon moins rapide vers la valeur finale de la masse normalisée totale. Cette légère amélioration peut être observée de façon plus précise si l'on s'intéresse aux valeurs des fonctions de minimisation F.M. obtenues pour les deux estimations réalisées à partir des schémas réactionnels 1 et 2, à une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La courbe estimée avec l'emploi du schéma réactionnel 1 génère par rapport à la courbe expérimentale une fonction de minimisation égale à  $4,530\cdot 10^{-4}$ , tandis que celle provenant de l'utilisation du schéma réactionnel 2 tend vers une valeur de  $3,614\cdot 10^{-4}$ , soit une amélioration d'environ 20%. Ce qui signifie que ce schéma réactionnel permet de représenter, de façon plus juste que le schéma réactionnel 1, les courbes expérimentales obtenues. En effet, le schéma réactionnel 2 comporte un plus grand nombre de paramètres que le schéma réactionnel 1, ce qui permet d'obtenir de meilleures estimations des courbes expérimentales.

Les évolutions des coefficients de sensibilité relative en fonction du temps sont représentées sur la figure II.IV.11. Si l'on compare les valeurs maximales de ces évolutions avec celles obtenues avec l'emploi du schéma réactionnel 1 (Figure II.IV.6(a)), on observe que ces valeurs sont manifestement plus faibles.

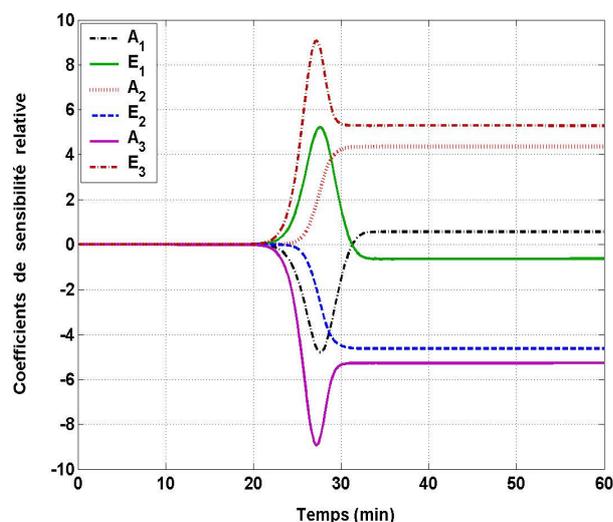


Figure II.IV.11 : Evolutions des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min).

On peut constater d'après ces résultats, que le choix du schéma réactionnel, et donc du modèle cinétique considéré, est primordial si l'on veut simuler le plus justement possible les courbes thermogravimétriques de la dégradation thermique d'une espèce solide en général.

Les autres figures relatives aux divers résultats obtenus pour les deux schémas réactionnels utilisés dans cette partie, et pour toutes les autres vitesses de chauffe considérées (5, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>), sont regroupées dans les annexes B.1 à B.6 de ce document.

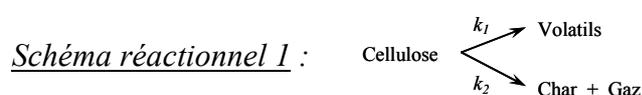
Pour le schéma réactionnel 1, et malgré le fait que l'on obtienne des jeux de paramètres cinétiques différents pour chaque vitesse de chauffe considérée, on simule les courbes thermogravimétriques relatives aux vitesses de chauffe égales à 5, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup> à partir du jeu de paramètres estimé pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup> (Tableau II.IV.1). Ces courbes ainsi simulées permettent également d'obtenir une représentation des courbes expérimentales présentées dans l'annexe B.7.

### IV.2.2- Estimations paramétriques à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe

Pour les estimations paramétriques effectuées auparavant, on a vu que selon la vitesse de chauffe employée, les jeux de paramètres cinétiques estimés sont sensiblement différents. Un des objectifs principaux est de déterminer un jeu de paramètres cinétiques indépendant des

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

conditions opératoires, donc dans notre cas indépendant de la vitesse de chauffe. Pour cela, on réalise l'estimation d'un seul jeu de paramètres cinétiques à partir d'un ensemble d'expériences thermogravimétriques considérées simultanément. Ce nouveau jeu de paramètres cinétiques doit permettre, à lui seul, de simuler toutes les courbes expérimentales thermogravimétriques prises en considération. On considère trois expériences avec des vitesses de chauffe différentes égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>. Les courbes thermogravimétriques expérimentales utilisées dans cette partie sont les mêmes que celles employées pour les estimations paramétriques précédentes.



Les résultats de l'estimation paramétrique, réalisée avec l'utilisation du schéma réactionnel 1, sont regroupés dans le tableau II.IV.3. Le jeu de paramètres obtenu conduit à une valeur de la fonction de minimisation F.M. associée qui est égale à 4,741.10<sup>-4</sup>.

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques				Cellulose - schéma 1	
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	1,00.10 <sup>14</sup>	140 000		
<b>Estimation</b>	<b>10/20/30</b>	2,28.10 <sup>15</sup>	187 223	6,14.10 <sup>14</sup>	188 362	4,197	4,741.10 <sup>-4</sup>

*Tableau II.IV.3 : Résultats de l'estimation paramétrique de la dégradation thermique de la cellulose pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément (10/20/30 °C.min<sup>-1</sup>) à partir du schéma 1.*

Si l'on compare cette valeur avec celles obtenues pour chaque vitesse de chauffe prises indépendamment (Tableau II.IV.1), on peut conclure que ce jeu de paramètres est adéquat. En effet, la valeur de la fonction de minimisation reste sensiblement du même ordre de grandeur que les autres valeurs obtenues jusqu'à présent ( $\approx 10^{-4}$ ). Si l'on examine, plus précisément, les valeurs estimées pour chaque paramètre, on constate que les facteurs d'Arrhenius A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> ont des valeurs relativement proches. Les valeurs des énergies d'activation E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> sont également très proches entre elles.

Les figures II.IV.12(a) et (b) représentent les courbes estimées et expérimentales des masses normalisées totales respectivement en fonction du temps (en min) et de la température (°C) pour les trois vitesses de chauffe considérées et égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

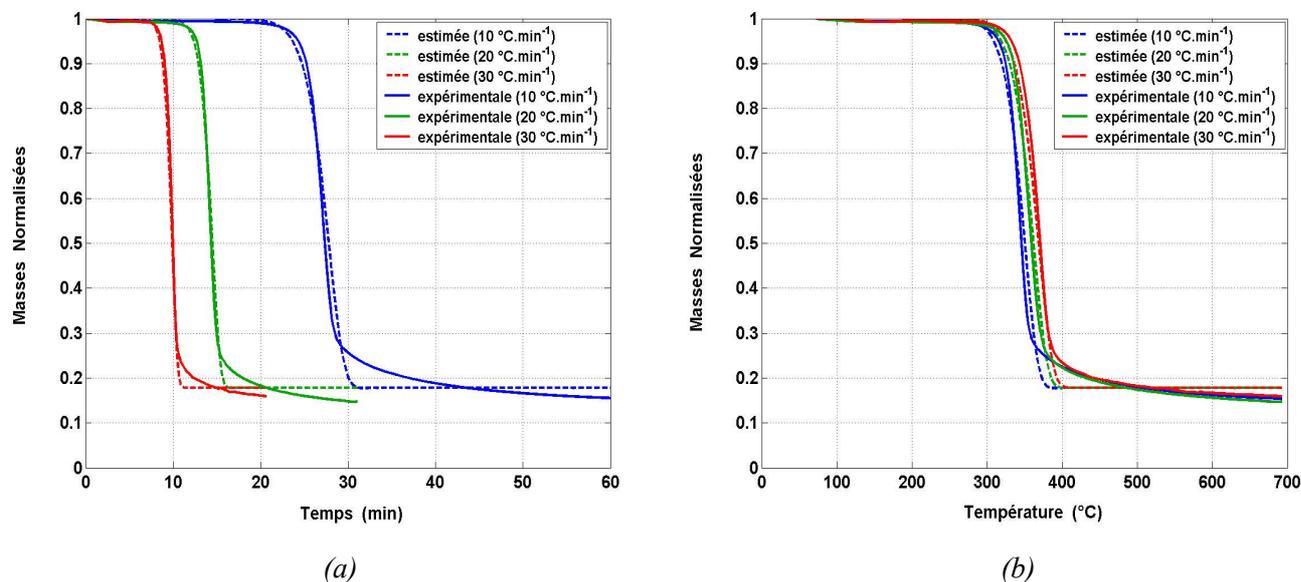


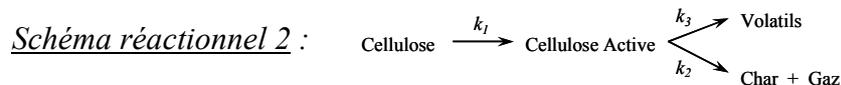
Figure II.IV.12 : Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en °C (b), pour le schéma 1 pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.

Les valeurs correspondantes aux fonctions de minimisation pour chaque vitesse de chauffe sont également calculées. C'est-à-dire que l'on calcule les fonctions qui permettent de quantifier la valeur moyenne pondérée de la somme de l'écart quadratique entre courbe estimée et expérimentale pour chaque vitesse de chauffe (Tableau II.IV.4). On peut conclure que le jeu de paramètres estimé permet de fournir une meilleure simulation des courbes expérimentales pour des vitesses de chauffe plus élevées.

Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Cellulose - schéma 1	
	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
10	1,811	6,137.10 <sup>-4</sup>
20	1,224	4,148.10 <sup>-4</sup>
30	1,162	3,938.10 <sup>-4</sup>

Tableau II.IV.4 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>) avec application du schéma 1.

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose



Si l'on réalise maintenant l'estimation paramétrique sous les mêmes conditions et à partir des mêmes données expérimentales que précédemment, mais avec l'utilisation du schéma réactionnel 2, on obtient alors un jeu de paramètres cinétiques présenté dans le tableau II.IV.5. Ce jeu de paramètres conduit à une valeur de la fonction de minimisation associée qui est égale à  $2,947.10^{-4}$  et qui est donc plus faible que celle obtenue avec l'utilisation du schéma réactionnel 1.

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques						Cellulose - schéma 2	
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
<b>Initialisation</b>		$1,00.10^{14}$	150 000	$1,00.10^{14}$	140 000	$1,00.10^{14}$	150 000		
<b>Estimation</b>	<b>10/20/30</b>	$1,70.10^8$	100 250	$3,17.10^{15}$	191 372	$5,76.10^{16}$	198 480	2,609	$2,947.10^{-4}$

Tableau II.IV.5 : Résultats de l'estimation paramétrique de la dégradation thermique de la cellulose pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément (10/20/30 °C.min<sup>-1</sup>) à partir du schéma 2.

Les paramètres cinétiques E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> qui représentent respectivement les énergies d'activation des réactions de constantes de vitesse k<sub>2</sub> et k<sub>3</sub>, ont des valeurs estimées relativement proches. La même observation est valable pour les paramètres A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> associés à ces mêmes réactions. En ce qui concerne les paramètres cinétiques liés à la réaction qui produit la cellulose active, de constante de vitesse k<sub>1</sub>, on observe un effet identique sur les valeurs estimées que lorsque l'on procède à une identification paramétrique considérant chaque vitesse de chauffe indépendamment. Autrement dit, on constate que la valeur de l'énergie d'activation E<sub>1</sub> est plus faible que les autres énergies d'activation. Il en est de même en ce qui concerne le paramètre A<sub>1</sub> en comparaison aux paramètres A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>. Les figures II.IV.13(a) et II.IV.13(b), qui représentent les courbes estimées et expérimentales des masses normalisées totales respectivement en fonction du temps (en min) et de la température (en °C), permettent de visualiser les résultats obtenus pour les trois vitesses de chauffe considérées à l'aide du seul jeu de paramètres estimé (Tableau II.IV.5).

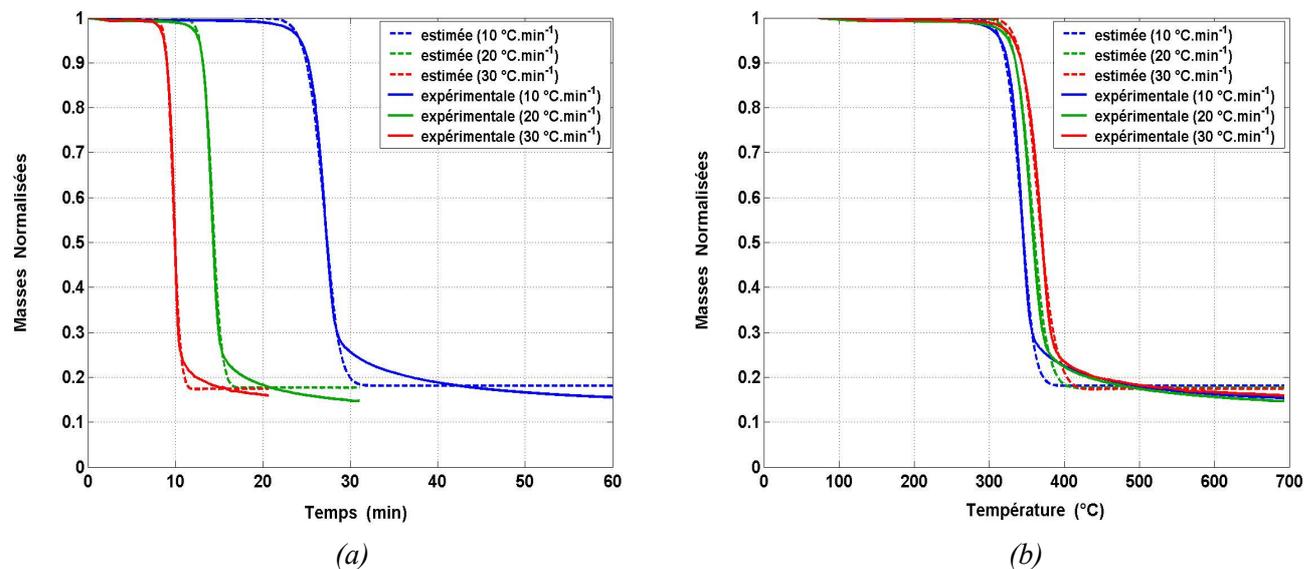


Figure II.IV.13 : Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en °C (b), pour le schéma 2 pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.

Si à partir de ce nouveau jeu de paramètres, on calcule les fonctions de minimisation associées à chaque vitesse de chauffe, on obtient alors les valeurs présentées dans le tableau II.IV.6 suivant :

Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Cellulose - schéma 2	
	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
10	1,170	3,965.10 <sup>-4</sup>
20	0,881	2,985.10 <sup>-4</sup>
30	0,557	1,887.10 <sup>-4</sup>

Tableau II.IV.6 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>) avec application du schéma 2.

De la même façon, et pour les mêmes raisons que lorsque l'on considère le schéma réactionnel 1, on obtient une valeur de la fonction de minimisation qui est meilleure pour la vitesse de chauffe égale à 30 °C.min<sup>-1</sup>.

Si l'on compare les différentes valeurs des fonctions de minimisation obtenues en considérant le schéma réactionnel 2 avec les valeurs obtenues lorsque l'on considère le schéma réactionnel 1, on voit que ces valeurs sont plus faibles. Ceci permet donc de montrer que l'utilisation du

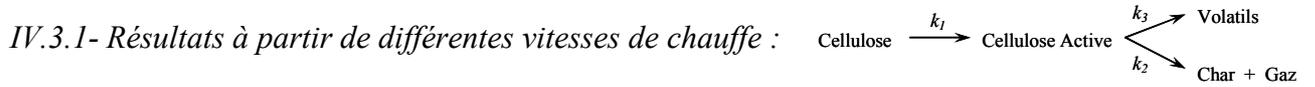
## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

schéma réactionnel 2 conduit à une meilleure simulation des courbes expérimentales thermogravimétriques que l'emploi du schéma réactionnel 1 (qui comporte moins de paramètres), principalement en fin de dégradation thermique. Dans ce paragraphe, toutes les estimations paramétriques ont été effectuées en considérant toutes les réactions des deux schémas réactionnels comme des réactions d'ordre 1. On va alors, maintenant, chercher à déterminer ces ordres de réactions ( $\neq 1$ ) simultanément aux autres paramètres cinétiques. Les ordres de réactions seront donc intégrés dans la matrice  $p$  des paramètres à estimer. Au vu des résultats précédents, on s'intéressera exclusivement, à l'utilisation du schéma réactionnel 2.

### IV.3- Estimations paramétriques avec évaluations des ordres de réaction

L'expression générale donnée par l'équation I.III.1 qui formule l'évolution massique d'un solide en fonction du temps, comporte l'ordre  $n$  de la réaction pris en compte, avec  $k$  la constante de vitesse toujours décrite par la loi d'Arrhenius par l'équation I.III.2.



Si l'on introduit dans les équations cinétiques des ordres différents de 1 pour les trois réactions considérées d'après le schéma réactionnel 2, on obtient alors les équations II.IV.15 à II.IV.18. Les ordres de réactions sont notés  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  et sont associés aux réactions de constantes de vitesse respectives  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_C}{dt} = -k_1 \cdot m_C(t)^{n_1} = -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot m_C(t)^{n_1} \quad (II.IV.15) \\ \frac{dm_{Cell.Act.}}{dt} = k_1 \cdot m_C(t)^{n_1} - k_2 \cdot m_{Cell.Act.}(t)^{n_2} - k_3 \cdot m_{Cell.Act.}(t)^{n_3} \quad (II.IV.16) \\ \quad = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot m_C(t)^{n_1} - A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot m_{Cell.Act.}(t)^{n_2} - A_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \cdot m_{Cell.Act.}(t)^{n_3} \\ \frac{dm_{Char}}{dt} = k_2 \cdot m_{Cell.Act.}(t)^{n_2} = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot m_{Cell.Act.}(t)^{n_2} \quad (II.IV.17) \\ \frac{dT}{dt} = \beta \quad (II.IV.18) \end{array} \right.$$

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

Les estimations paramétriques sont réalisées à partir de différentes vitesses de chauffe qui sont égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>. Tous les résultats de ces estimations sont exposés dans le tableau II.IV.7. Les valeurs initiales des ordres de réactions  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  à estimer sont prises égales à 3. Toutefois, afin d'évaluer des ordres de réactions qui ne soient pas physiquement incohérents, on définit un intervalle de valeurs concernant ces ordres compris entre 0 et 5.

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques							Cellulose - schéma 2			
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	1,00.10 <sup>14</sup>	140 000	1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	3,00	3,00	3,00		
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	4,21.10 <sup>12</sup>	152 928	1,98.10 <sup>14</sup>	149 835	7,92.10 <sup>13</sup>	140 365	0,39	5,00	4,47	0,172	5,840.10 <sup>-5</sup>
	<b>10</b>	5,16.10 <sup>12</sup>	152 961	2,09.10 <sup>14</sup>	149 793	6,30.10 <sup>13</sup>	140 423	0,51	5,00	4,30	0,221	7,493.10 <sup>-5</sup>
	<b>20</b>	5,75.10 <sup>12</sup>	153 119	8,39.10 <sup>13</sup>	149 935	7,28.10 <sup>13</sup>	140 357	1,14	3,06	3,09	0,736	2,495.10 <sup>-4</sup>
	<b>30</b>	7,39.10 <sup>12</sup>	153 343	6,98.10 <sup>13</sup>	149 909	2,76.10 <sup>13</sup>	140 415	1,10	3,68	3,27	0,188	6,355.10 <sup>-5</sup>

*Tableau II.IV.7 : Résultats des estimations paramétriques, avec ordres des réactions, de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>, à partir du schéma 2.*

À propos du jeu de paramètres cinétiques estimé pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>, on constate que la valeur de l'ordre  $n_2$ , de la réaction de constante de vitesse  $k_2$ , est égale à 5 (soit égale à la valeur de la borne supérieure). Ce paramètre  $n_2$  est lié à la réaction de production du résidu carboné (char) et de la fraction gazeuse, et donc il est également lié, avec le paramètre  $n_3$ , à la dégradation de l'espèce intermédiaire qui est la cellulose active. L'utilisation des ordres de réactions fournit des valeurs aux énergies d'activation qui sont toutes comprises entre 140 357 et 153 961 J.mol<sup>-1</sup>. On peut alors considérer qu'il y a relativement peu de différence entre ces valeurs. Néanmoins, l'énergie d'activation  $E_1$  est dans toutes les estimations réalisées toujours supérieure à toutes les autres énergies d'activation considérées. Les valeurs des paramètres d'Arrhenius sont comprises dans un intervalle de valeurs limité entre 4,21.10<sup>12</sup> et 2,09.10<sup>14</sup>.

On peut observer, sur la figure II.IV.14(b), les évolutions temporelles des masses normalisées estimées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale. D'après cette figure, la cellulose initiale se dégrade dans un intervalle de temps compris entre 15 et 28 minutes par la réaction de constante de vitesse  $k_1$ . La masse normalisée finale de la cellulose est nulle. La cellulose active, qui est produite à partir de la dégradation de la cellulose initiale entre 15 et 26 minutes, se dégrade en résidu carboné, en espèces gazeuses et volatiles. La cellulose active

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

produite atteint une valeur maximale de la masse normalisée égale à 0,28 pour un temps de 26 minutes. La production du résidu carboné s'effectue entre 22 et 60 minutes avec apparition d'un palier (entre 30 et 60 minutes), ce qui montre que la majorité du résidu carboné se forme donc entre 22 et 30 minutes.

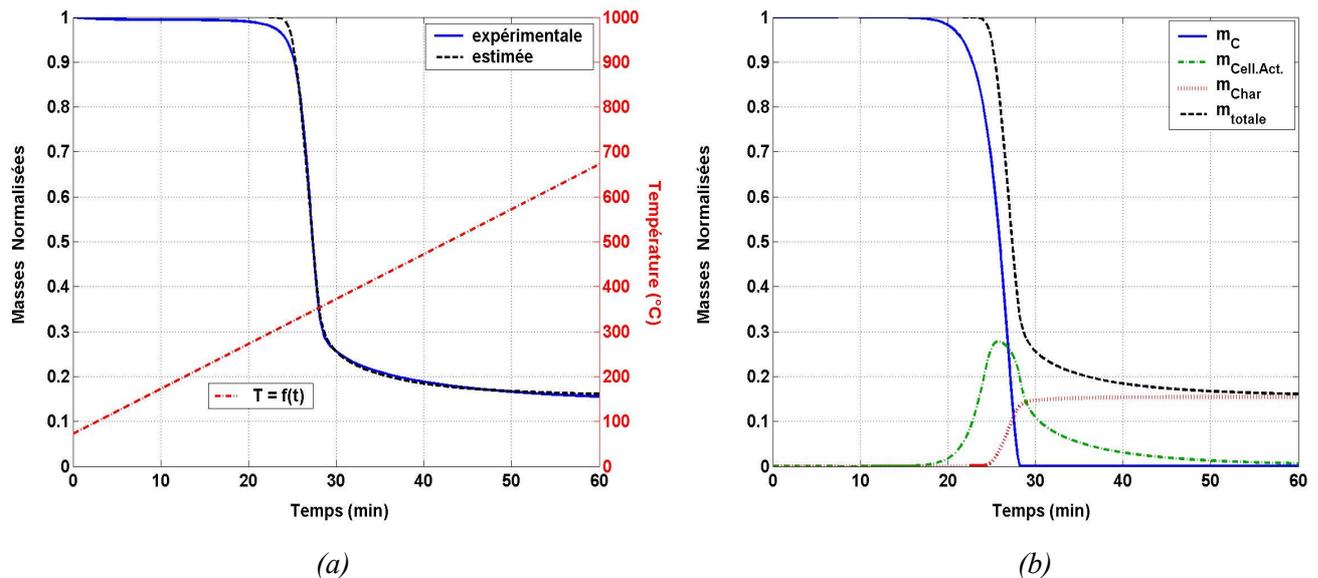


Figure II.IV.14 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée avec l'évolution de la température (a), et évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (b), pour le schéma 2 avec ordres de réactions et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Lorsque l'on considère les ordres  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  des trois réactions pris en compte d'après le schéma réactionnel 2, on voit une nette amélioration de la valeur de la fonction de minimisation qui est maintenant égale à  $7,493\cdot 10^{-5}$ , et donc une meilleure concordance entre la courbe estimée obtenue et la courbe expérimentale (Figure II.IV.14(a)). On peut voir que cette amélioration provient essentiellement d'une meilleure simulation sur la fin de la dégradation thermique qui est, cette fois-ci, plus appropriée que lors des résultats précédents. La courbe estimée tend de façon progressive vers la valeur finale de la masse normalisée totale ( $\approx 0,18$ ), de la même manière que la masse normalisée totale expérimentale. Toutefois, toujours d'après la figure II.IV.14(a), on constate qu'au début de la dégradation thermique une faible perte de masse expérimentale existe entre 15 et 25 minutes, alors que la courbe estimée représente une perte de masse plus rapide située entre 20 et 25 minutes.

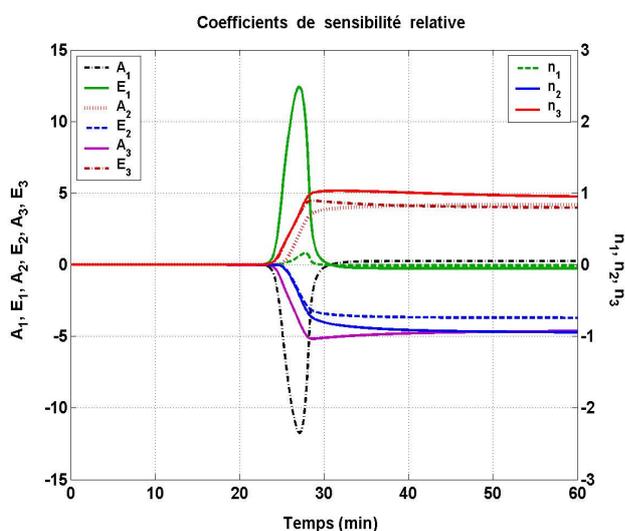


Figure II.IV.15 : Evolutions des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min).

On représente sur la figure II.IV.15 les évolutions des divers coefficients de sensibilité relative en fonction du temps (en min). Les coefficients associés aux paramètres  $n_2$  et  $n_3$ , ont une plus grande variation que celui associé au paramètre  $n_1$ . Autrement dit, la décomposition thermique de la cellulose active, à partir des deux réactions de constantes de vitesse  $k_2$  et  $k_3$ , est plus déterminante sur la simulation que la réaction de constante de vitesse  $k_1$  qui dégrade la cellulose initiale en cellulose active.

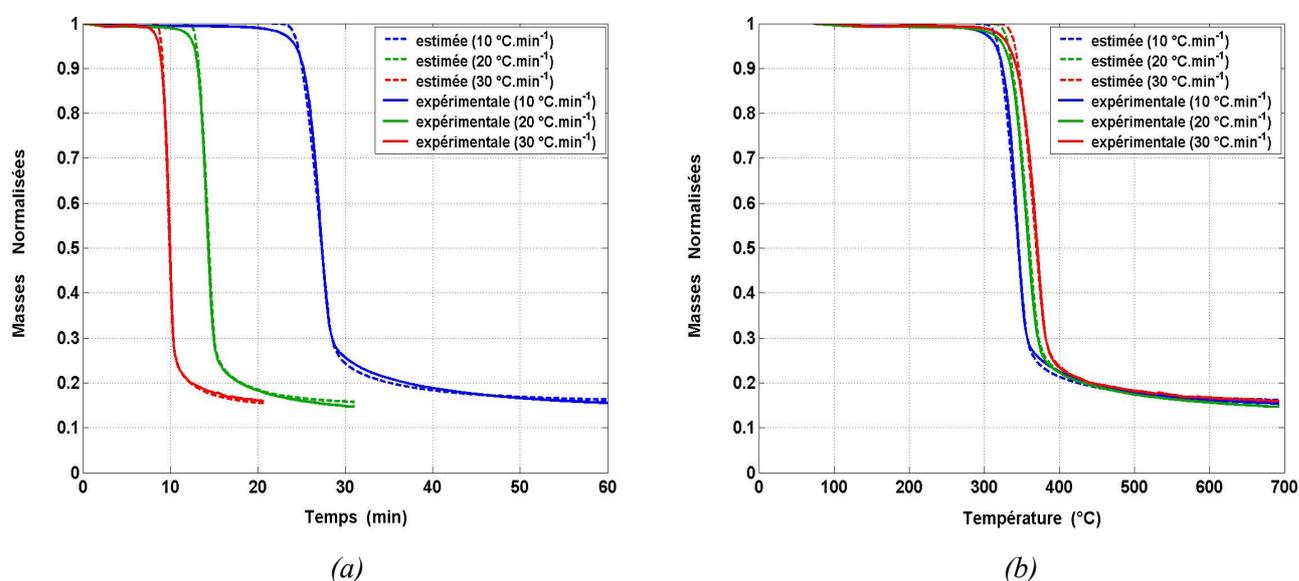
#### IV.3.2- Résultats à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe

Dans cette partie on considère simultanément, les trois courbes thermogravimétriques expérimentales réalisées pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>. Les résultats de l'estimation paramétrique réalisée en considérant les ordres  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  des trois réactions, sont donnés dans le tableau II.IV.8. A partir du jeu de paramètres obtenus, il en découle une fonction de minimisation égale à  $1,026 \cdot 10^{-4}$  soit meilleure que celle obtenue sans estimation des ordres de réaction.

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques							Cellulose - schéma 2			
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	1,00.10 <sup>14</sup>	140 000	1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	3,00	3,00	3,00		
<b>Estimation</b>	<b>10/20/30</b>	5,28.10 <sup>11</sup>	141 945	2,95.10 <sup>10</sup>	99 926	6,87.10 <sup>11</sup>	114 667	0,50	5,00	4,15	0,908	1,026.10 <sup>-4</sup>

*Tableau II.IV.8 : Résultats de l'estimation paramétrique, avec ordres des réactions, de la dégradation thermique de la cellulose pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément (10/20/30 °C.min<sup>-1</sup>) à partir du schéma 2.*



*Figure II.IV.16 : Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en °C (b), pour le schéma 2 avec ordres de réactions pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.*

De même que lorsque l'on réalise les estimations des paramètres cinétiques à partir des différentes vitesses de chauffe, on observe une valeur de l'énergie d'activation  $E_1$  supérieure aux valeurs des autres énergies d'activation. L'ordre  $n_2$  de la réaction qui produit le résidu carboné est évalué à 5, de la même façon que pour les estimations paramétriques réalisées à des vitesses de chauffe égales à 5 et 10 °C.min<sup>-1</sup>. Les valeurs estimées des ordres de réaction  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont presque identiques aux valeurs évaluées précédemment pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>.

## Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose

---

Si l'on s'intéresse aux valeurs des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (Tableau II.IV.9) à partir du jeu de paramètres estimé, on voit que pour les vitesses de chauffe égales à 10 et 30 °C.min<sup>-1</sup> on obtient des fonctions de minimisation du même ordre de grandeur.

Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Cellulose - schéma 2	
	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
10	0,293	9,929.10 <sup>-5</sup>
20	0,331	1,122.10 <sup>-4</sup>
30	0,284	9,624.10 <sup>-5</sup>

Tableau II.IV.9 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>) avec application du schéma 2.

On peut conclure d'après ces résultats, que l'utilisation et l'estimation d'ordres de réaction différents de l'unité permet d'obtenir des courbes estimées plus proches des courbes expérimentales.

Si l'on récapitule les points principaux de toutes les estimations paramétriques réalisées pour la dégradation thermique de la cellulose, on peut noter tout d'abord que l'utilisation du schéma réactionnel 2 permet de mieux représenter la décomposition thermique observée expérimentalement, notamment en fin de dégradation thermique. La prise en compte des ordres de réaction amène une nette amélioration de la courbe estimée par rapport à la courbe expérimentale.

Toutes les études menées dans ce chapitre, donnent divers jeux de paramètres obtenus pour différentes expériences et donc conditions opératoires. Cependant, une fois les estimations des paramètres cinétiques effectuées, il est très intéressant de pouvoir définir, de façon explicite, des ensembles de valeurs à l'intérieur desquels peut se trouver les valeurs « vraies » des paramètres pour un seuil de confiance déterminé. Ces ensembles de valeurs définies pour chacun des

## **Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose**

---

paramètres cinétiques du modèle sont appelés « intervalles de confiance », et c'est cette notion que nous allons développer et étudier dans le chapitre suivant.

## **Chapitre II : Procédure d'estimation des paramètres cinétiques : Application à la dégradation thermique de la cellulose**

---

---

## CHAPITRE III

# RECHERCHE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES OPTIMALES

---



# **CHAPITRE III**

## **RECHERCHE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES OPTIMALES**

---

<b>I. Introduction .....</b>	<b>p 109</b>
<b>II. Intervalles de confiance des paramètres et détermination d'un profil de température optimal .....</b>	<b>p 111</b>
II.1. Définition des intervalles de confiance .....	p 111
II.2. Notion de région de confiance et matrice d'information de Fisher .....	p 113
<b>III. Application à la dégradation thermique de la cellulose .....</b>	<b>p 116</b>
III.1. Intervalles de confiance des paramètres à partir de différentes vitesses de chauffe .....	p 116
III.2. Intervalles de confiance des paramètres à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe .....	p 120
III.3. Critères d'optimalité .....	p 123
III.4. Profil de température optimal .....	p 124
III.5. Etude en simulation .....	p 127
III.5.1. Résultats à partir d'une vitesse de chauffe .....	p 128
III.6. Etude expérimentale .....	p 136
III.6.1. Résultats à partir d'une vitesse de chauffe .....	p 137

---



### I - INTRODUCTION

L'analyse de la qualité de l'estimation est une étape essentielle du travail de détermination des paramètres cinétiques d'un modèle. La précision de ces paramètres est évaluée à l'aide des « intervalles de confiance ». Ils permettent de définir des domaines de valeurs à l'intérieur desquels peuvent se trouver les valeurs « vraies » des paramètres avec un seuil de confiance déterminé. Il n'existe pas en général de méthode directe, c'est-à-dire une solution analytique qui donnerait immédiatement une estimation des paramètres et de leurs intervalles de confiance associés à partir de données expérimentales. Ceci implique l'utilisation de méthodes itératives, procédant par approximations successives, comme présentées dans le chapitre précédent. La précision des paramètres estimés peut être liée à la notion de région de confiance. Si l'on considère qu'un modèle cinétique est adapté à partir de données expérimentales et qu'un jeu de paramètres a été évalué ; avec de nouvelles données expérimentales, différentes valeurs des paramètres seront estimées. Ceci se produit en raison de la variation aléatoire des mesures expérimentales. Soit un modèle avec deux paramètres à estimer  $p'$  et  $p''$ , si l'on représente graphiquement les différents jeux de paramètres dans un plan ( $p' - p''$ ), l'orientation et la forme de la région couverte par les tracés ne sont pas aléatoires. Une petite région indique que les paramètres estimés ne peuvent pas admettre une grande variation de leurs valeurs et donc implique une meilleure précision de ces paramètres que dans le cas d'une région plus grande. Dans le but de réduire le volume de la région de confiance des paramètres, la condition opératoire que l'on cherche à déterminer de façon optimale est le profil temporel de la température que l'on appelle « profil de température optimal ».

La recherche de ce profil optimal est réalisée afin de permettre la réduction des intervalles de confiance, et par conséquent du volume de la région de confiance (lorsque l'on considère plus de deux paramètres), liés aux paramètres cinétiques estimés. Dès lors, l'application de la procédure utilisée jusqu'à présent va comprendre une étape supplémentaire.

Deux cas de figure sont mis en œuvre. Dans un premier temps on effectue une étude en simulation afin de valider la méthode visant à déterminer un profil de température à partir duquel les paramètres et les intervalles de confiance associés sont ensuite estimés (Figure III.III.6). La « courbe expérimentale » est simulée avec le profil de température optimal trouvé. Cette étude permet d'observer si l'utilisation de ce profil de température optimal réduit les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres à partir d'un modèle cinétique connu et dont les

### **Chapitre III : Recherche des conditions expérimentales optimales**

---

valeurs des paramètres sont également données. Dans un second temps, on réalise une étude expérimentale (Figure III.III.15) où la courbe expérimentale est effectuée sur la thermobalance avec programmation du profil de température optimal. Dans ces deux études, on détermine les nouveaux intervalles de confiance obtenus que l'on compare avec les intervalles de confiance déterminés sans l'utilisation du profil de température optimal.

## II - INTERVALLES DE CONFIANCE DES PARAMETRES ET DETERMINATION D'UN PROFIL DE TEMPERATURE OPTIMAL

### II.1- Définition des intervalles de confiance

Comme décrit dans le chapitre précédent, la valeur estimée des paramètres  $p^*$  s'obtient par l'optimisation (la minimisation) du critère  $J_1(p)$  fonction des paramètres. A l'optimum,  $J_1(p)$  prend alors la valeur  $J_1(p^*)$  que l'on note  $J_1^*$ . Toutefois, il existe, autour de  $p^*$ , une région dans laquelle peut varier la valeur de  $p$  sans que la valeur optimale du critère  $J_1^*$  soit modifiée de façon significative. Cette région, appelée région d'indifférence, définit alors une mesure de la qualité de l'estimation des paramètres. Si l'on utilise le vecteur  $E(p)$  appelé vecteur des erreurs, entre l'estimation et l'expérience (Equation III.II.2), et si l'on exprime sous forme vectorielle le critère  $J_1(p)$  définie par l'équation II.II.4, on obtient une nouvelle expression du critère donnée par l'équation III.II.1 suivante.

$$J_1(p) = E^T(p) W E(p) \quad (III.II.1)$$

avec, 
$$E(p) = Y - Z(p) \quad (III.II.2)$$

On définit une région d'indifférence de niveau  $\kappa$  dans l'espace des paramètres. C'est-à-dire que  $\kappa$  est le niveau à ne pas dépasser pour la somme de la valeur absolue de l'écart entre  $J_1(p)$  et  $J_1^*$  de chaque expérience considérée (Equation III.II.3).

$$\sum_{k=1}^{N_{ex}} \left| J_1^k(p) - J_1^{k*} \right| \leq \kappa \quad (III.II.3)$$

Afin d'explicitier cette expression, on développe en série le critère  $J_1(p)$  au voisinage de la solution, ce qui donne l'équation III.II.4 suivante :

$$J_1(p) \approx J_1^* + g^{*T} \delta p + \frac{1}{2} \delta p^T H^* \delta p \quad (III.II.4)$$

Dans cette équation,  $g^*$  et  $H^*$  désignent respectivement le gradient et le hessien du critère d'estimation  $J_I^*$ .  $\delta p$  représente l'écart entre la valeur de  $p$  et  $p^*$ . A l'optimum,  $g^* = 0$ , et en posant  $H'^* = H^*$  si  $p^*$  est un minimum (ce qui est notre cas) ou  $H'^* = -H^*$  si  $p^*$  est un maximum. Si l'on s'intéresse à chacun des paramètres individuellement, l'équation III.II.4 conduit alors à l'équation III.II.5 dans laquelle  $p_i^*$  représente le  $i^{\text{ème}}$  paramètre (ou élément) de la matrice  $p$  obtenue à l'optimum.

$$p_i = p_i^* \pm \left(2\kappa / H_{ii}^{\prime*}\right)^{1/2} \quad (III.II.5)$$

D'après cette équation [Issanchou, 2002], on obtient une expression des intervalles de confiance (I.C.) donnés par l'équation III.II.6. Les intervalles de confiance sont donc des intervalles centrés sur la valeur estimée des paramètres, sauf en ce qui concerne les paramètres d'Arrhenius. Ceci est dû à l'utilisation de la reparamétrisation et c'est ce que l'on montrera avec les résultats exposés dans le paragraphe suivant.

$$I.C. = \left(2\kappa / H_{ii}^{\prime*}\right)^{1/2} \quad (III.II.6)$$

La matrice Hessienne (ou le hessien) est la matrice constituée par les dérivées secondes du critère d'estimation  $J_I^*$ . Tous les éléments de cette matrice sont disposés de façon symétrique. La dimension de celle-ci dépend du nombre de paramètres ( $np \times np$ ). Si l'on considère le jeu de quatre paramètres  $p_1, p_2, p_3$  et  $p_4$ , qui représentent respectivement les paramètres cinétiques  $A_1, E_1, A_2$  et  $E_2$  associés au schéma réactionnel 1 de la dégradation thermique de la cellulose, on obtient la matrice  $H'^*$  exposée dans l'équation III.II.7. Toutefois et même pour un nombre quelconque de paramètres, les dérivées carrées sont les éléments diagonaux  $H_{ii}^{\prime*}$  de la matrice  $H'^*$  et les dérivées croisées sont tous les autres éléments  $H_{ij}^{\prime*}$  non diagonaux. D'après les équations III.II.5 et III.II.6, seules les valeurs diagonales  $H_{ii}^{\prime*}$  de la matrice Hessienne sont nécessaires pour le calcul des intervalles de confiance des paramètres cinétiques estimés ( $p^*$ ).

$$H^* = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_1^2} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_1 \partial p_2} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_1 \partial p_3} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_1 \partial p_4} \\ \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_2 \partial p_1} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_2^2} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_2 \partial p_3} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_2 \partial p_4} \\ \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_3 \partial p_1} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_3 \partial p_2} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_3^2} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_3 \partial p_4} \\ \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_4 \partial p_1} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_4 \partial p_2} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_4 \partial p_3} & \frac{\partial^2 J_1^*}{\partial p_4^2} \end{bmatrix} \quad (III.II.7)$$

Toutes les valeurs de ces éléments diagonaux sont calculées avec une approximation par différences finies centrées d'ordre 2 comme le montre l'équation III.II.8. Le coefficient  $\varepsilon$  permet de faire varier légèrement la valeur du paramètre  $p_i$  pris en considération. La valeur de ce coefficient a été fixée à  $10^{-5}$ .

$$H_{ii}^* = \frac{J_{1(p_1, \dots, p_i(1+\varepsilon), \dots, p_{np})}^* + J_{1(p_1, \dots, p_i(1-\varepsilon), \dots, p_{np})}^* - 2J_{1(p_1, \dots, p_i, \dots, p_{np})}^*}{(\varepsilon \cdot p_i)^2} \quad (III.II.8)$$

## II.2- Notion de région de confiance et matrice d'information de Fisher

Après avoir analysé la qualité de l'estimation des paramètres cinétiques obtenus par le biais des intervalles de confiance, on peut se demander quelles seraient les conditions opératoires permettant d'améliorer ces intervalles. Autrement dit, comment peut-on obtenir des valeurs des paramètres cinétiques ayant de meilleurs intervalles de confiance (c'est-à-dire plus réduits).

Dans nos travaux, l'utilisation d'une thermobalance classique implique que seules les évolutions de la masse totale de l'échantillon solide étudié et de la température au sein de celui-ci peuvent être mesurées pendant l'évolution temporelle de l'analyse thermogravimétrique. Parmi les diverses conditions opératoires qui caractérisent une expérience thermogravimétrique, on peut distinguer la masse initiale de l'échantillon, la nature et le débit du gaz vecteur, et le profil de

température appliqué à l'échantillon solide. La précision des paramètres cinétiques estimés peut être liée à la notion de région de confiance (Figure III.II.1). En effet, dans le cas simple où il y a seulement deux paramètres  $p'$  et  $p''$ , et si l'on trace les différents paramètres dans l'espace des paramètres (plan  $p'$ - $p''$ ), l'orientation et la forme de la région couverte ne sont pas aléatoires [Issanchou, 2002].

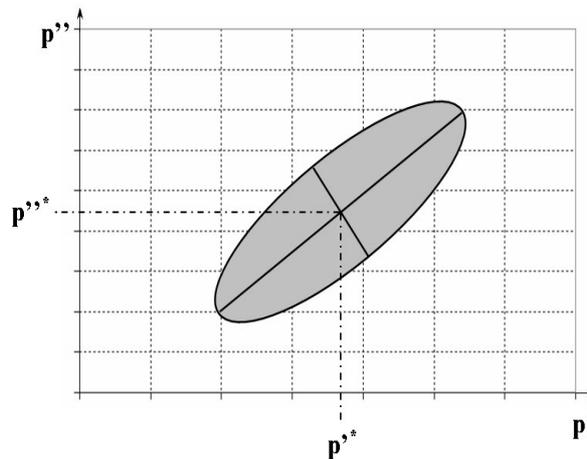


Figure III.II.1 : Interprétation géométrique de la notion de région de confiance (espace paramétrique de dimension 2).

Généralement, une petite région de confiance indique une meilleure précision des paramètres estimés que dans le cas d'une région de confiance qui serait plus grande. En d'autres termes, on notera que l'interprétation géométrique de la notion de région de confiance est donnée par un ellipsoïde. L'orientation et la forme de cet ellipsoïde sont liées à la matrice de variance-covariance des paramètres. L'élément de base, qui combine l'information sur l'erreur de mesure grâce à la matrice de pondération  $W$  et l'information sur la sensibilité de la masse totale estimée avec les paramètres grâce à la matrice de sensibilité  $X$  (Equation II.II.8), est la matrice d'information de Fisher  $F$  (Equation III.II.9). Pour les paramètres d'un modèle, l'inverse de la matrice d'information de Fisher ( $F^{-1}$ ) est une approximation de la matrice de variance-covariance des paramètres. Plus précisément, elle provient de la partie inférieure de la matrice de Cramer-Rao de variance-covariance des paramètres [Walter, 1994 ; Beck, 1977].

$$F = X^T \cdot W \cdot X \quad (III.II.9)$$

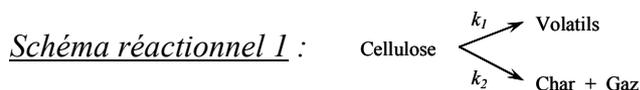
La matrice d'information de Fisher permet de fournir une information sur la qualité de l'estimation des paramètres au voisinage du vecteur « vrai » des paramètres recherchés. Dans le cas général, où  $np$  paramètres sont à estimer, le volume  $v(\kappa)$  de la région de confiance est proportionnel au déterminant de l'inverse de la matrice d'information de Fisher ( $F^{-1}$ ) comme le montre l'équation III.II.10 suivante [Issanchou, 2002] :

$$v(\kappa) \propto \det^{1/2} \left( F^{-1} \right) \quad (III.II.10)$$

Une diminution du volume de la région de confiance des paramètres implique une diminution des intervalles de confiance associés à ces mêmes paramètres. D'un point de vue mathématique, et d'après l'équation III.II.10, une réduction de la valeur du déterminant de l'inverse de la matrice d'information de Fisher permet alors de diminuer le volume de la région de confiance et de ce fait de diminuer les intervalles de confiance liés aux paramètres à estimer.

### III - APPLICATION A LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE

#### III.1- Intervalles de confiance des paramètres à partir de différentes vitesses de chauffe



Dans cette partie, on se positionne dans le cas où chaque jeu de paramètres est estimé pour chaque expérience, soit pour chaque vitesse de chauffe. On réalise le calcul des intervalles de confiance associés à chaque paramètre comme décrit précédemment. Tout d'abord, ces intervalles de confiance sont déterminés en considérant le schéma réactionnel 1, et sont donnés dans le tableau III.III.1. Tous ces résultats sont obtenus pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>. D'après les divers résultats acquis jusqu'à présent pour la valeur de  $J_1^*$  lorsque l'on considère qu'une seule vitesse de chauffe, le niveau  $\kappa$  est pris égal à 3. On retrouve dans le tableau III.III.1 les valeurs estimées des paramètres cinétiques qui étaient présentées dans le tableau II.IV.1 du chapitre précédent. On peut donc, maintenant, quantifier la qualité de chacune des estimations paramétriques réalisées.

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Cellulose - schéma 1
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	1,00.10 <sup>14</sup>	140 000
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	4,59.10 <sup>21</sup> ∈ [1,51 - 14,0.10 <sup>21</sup> ]	257 485 ± 2 944	9,92.10 <sup>12</sup> ∈ [3,11 - 31,7.10 <sup>12</sup> ]	166 122 ± 1 553
	<b>10</b>	3,75.10 <sup>19</sup> ∈ [2,10 - 6,69.10 <sup>19</sup> ]	234 904 ± 2 846	3,88.10 <sup>12</sup> ∈ [1,19 - 12,7.10 <sup>12</sup> ]	160 967 ± 5 850
	<b>20</b>	6,97.10 <sup>17</sup> ∈ [4,11 - 11,8.10 <sup>17</sup> ]	215 915 ± 2 652	4,41.10 <sup>10</sup> ∈ [1,25 - 15,6.10 <sup>10</sup> ]	138 387 ± 6 408
	<b>30</b>	3,81.10 <sup>15</sup> ∈ [2,21 - 6,57.10 <sup>15</sup> ]	190 274 ± 2 743	7,22.10 <sup>9</sup> ∈ [1,98 - 26,3.10 <sup>9</sup> ]	129 133 ± 6 634

Tableau III.III.1 : Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose (vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>, et  $\kappa = 3$ ).

En ce qui concerne les paramètres d'Arrhenius, on obtient des intervalles de confiance centrés sur les valeurs estimées et reparamétrées de ces paramètres (A<sub>1r</sub> et A<sub>2r</sub>). Cependant, si l'on exprime ces intervalles de confiance par rapport aux paramètres A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>, on obtient des intervalles de confiance qui, eux, ne sont pas centrés sur les valeurs estimées de ces paramètres.

Ceci provient exclusivement de l'expression de la reparamétrisation 2 utilisée, qui lie les paramètres  $A_{1r}$  et  $A_{2r}$  avec les paramètres  $A_1$  et  $A_2$  (tableau II.III.1), par le biais de la fonction exponentielle (Equation III.III.1). Pour cette raison, les intervalles de confiance donnés dans le tableau III.III.1, pour les paramètres d'Arrhenius, expriment l'intervalle dans lequel les valeurs estimées de ces paramètres permettent d'obtenir une courbe estimée en ne dépassant pas le seuil de confiance  $\kappa$  considéré.

$$A_i = \exp(A_i r) \quad (III.III.1)$$

Les intervalles de confiance, associés au paramètre  $E_1$  et obtenus pour les différentes vitesses de chauffe prises en considération, sont sensiblement du même ordre de grandeur et varient entre 2 652 et 2 944 J.mol<sup>-1</sup>. Toutefois, les valeurs estimées de ce paramètre ne sont pas identiques. Afin de montrer graphiquement qu'il n'existe pas de zone commune entre les différentes valeurs estimées du paramètre  $E_1$ , on représente sur la figure III.III.1(a) les valeurs obtenues pour ce paramètre et les intervalles de confiance associés à celui-ci pour toutes les vitesses de chauffe considérées. En ce qui concerne le paramètre cinétique  $E_2$ , on obtient des intervalles de confiance qui sont relativement du même ordre de grandeur, à l'exception du cas où l'on considère une vitesse de chauffe égale à 5 °C.min<sup>-1</sup> (Figure III.III.1(b)).

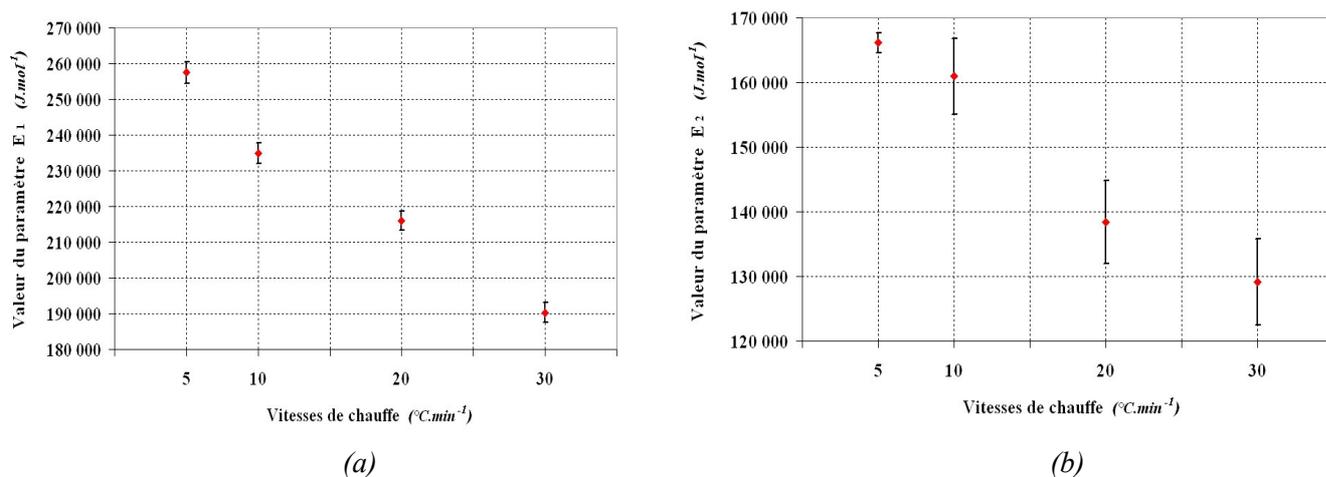
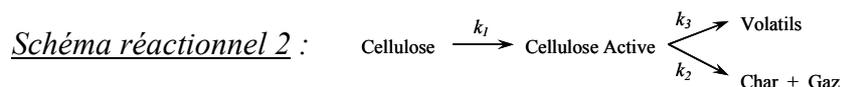


Figure III.III.1 : Valeurs du paramètre  $E_1$  (a) et du paramètre  $E_2$  (b) obtenues et intervalles de confiance associés pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup> (schéma réactionnel 1).

### Chapitre III : Recherche des conditions expérimentales optimales



	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Cellulose - schéma 2
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	1,00.10 <sup>14</sup>	140 000
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	5,18.10 <sup>21</sup> ∈ [2,17 - 12,4.10 <sup>21</sup> ]	250 675 ± 4 223	1,20.10 <sup>6</sup> ∈ [0,88 - 1,64.10 <sup>6</sup> ]	84 836 ± 1 552
	<b>10</b>	1,29.10 <sup>8</sup> ∈ [0,90 - 1,85.10 <sup>8</sup> ]	99 835 ± 2 385	3,92.10 <sup>12</sup> ∈ [2,96 - 5,18.10 <sup>12</sup> ]	156 187 ± 1 452
	<b>20</b>	6,01.10 <sup>6</sup> ∈ [5,75 - 6,28.10 <sup>6</sup> ]	83 198 ± 235	4,72.10 <sup>12</sup> ∈ [4,33 - 5,14.10 <sup>12</sup> ]	157 633 ± 1 588
	<b>30</b>	1,41.10 <sup>8</sup> ∈ [1,02 - 1,95.10 <sup>8</sup> ]	99 768 ± 2 157	1,67.10 <sup>17</sup> ∈ [1,24 - 2,27.10 <sup>17</sup> ]	209 937 ± 1 613

	Vitesse de chauffe	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	4,28.10 <sup>6</sup> ∈ [3,31 - 5,54.10 <sup>6</sup> ]	83 140 ± 1 290
	<b>10</b>	2,66.10 <sup>17</sup> ∈ [1,99 - 3,55.10 <sup>17</sup> ]	205 123 ± 1 488
	<b>20</b>	4,53.10 <sup>17</sup> ∈ [3,30 - 6,20.10 <sup>17</sup> ]	208 997 ± 1 632
	<b>30</b>	2,55.10 <sup>18</sup> ∈ [1,93 - 3,38.10 <sup>18</sup> ]	216 280 ± 1 520

Tableau III.III.2 : Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 2 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose (vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>, et κ = 3).

On procède de la même manière en considérant maintenant le schéma réactionnel 2, et l'on calcule également les intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques estimés dans le chapitre précédent et donnés dans le tableau II.IV.2. Ces intervalles de confiance obtenus pour chacun des paramètres sont regroupés dans le tableau III.III.2. Dans ce cas, le niveau κ est toujours pris égal à 3. Si l'on observe les divers résultats obtenus, et plus particulièrement les intervalles de confiance associés aux paramètres E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub>, on peut voir, malgré des valeurs estimées très différentes de ces paramètres, que les valeurs des intervalles de confiance qui leurs sont associés sont du même ordre de grandeur comme le montre les figures III.III.2(b) et III.III.2(c). Concernant les intervalles de confiance liés au paramètre cinétique E<sub>1</sub>, relatif à la production de l'intermédiaire solide (cellulose active), on obtient dans ce cas des résultats très divers. Toutefois, mise à part le cas de la vitesse de chauffe égale à 20 °C.min<sup>-1</sup>, les valeurs des intervalles de confiance associés au paramètre E<sub>1</sub> (Figure III.III.2(a)) sont supérieures à celles

obtenues pour les intervalles de confiance liés aux paramètres  $E_2$  et  $E_3$ . Autrement dit, et afin de ne pas dépasser le niveau  $\kappa$  fixé, de plus grandes variations pour les valeurs du paramètre  $E_1$  sont autorisées par rapport à celles liées aux paramètres  $E_2$  et  $E_3$ , sauf dans le cas où la vitesse de chauffe égale  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , les valeurs des intervalles de confiance associés au paramètre  $A_2$ , dans le cas du schéma réactionnel 2, sont meilleures que celles obtenues pour ce même paramètre avec le schéma réactionnel 1 (la valeur de ce paramètre  $A_2$ , dans les deux schémas réactionnels considérés, est sensiblement la même). Toutes les valeurs des intervalles de confiance des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ , acquises en considérant le schéma réactionnel 2, sont données dans le tableau III.III.2.

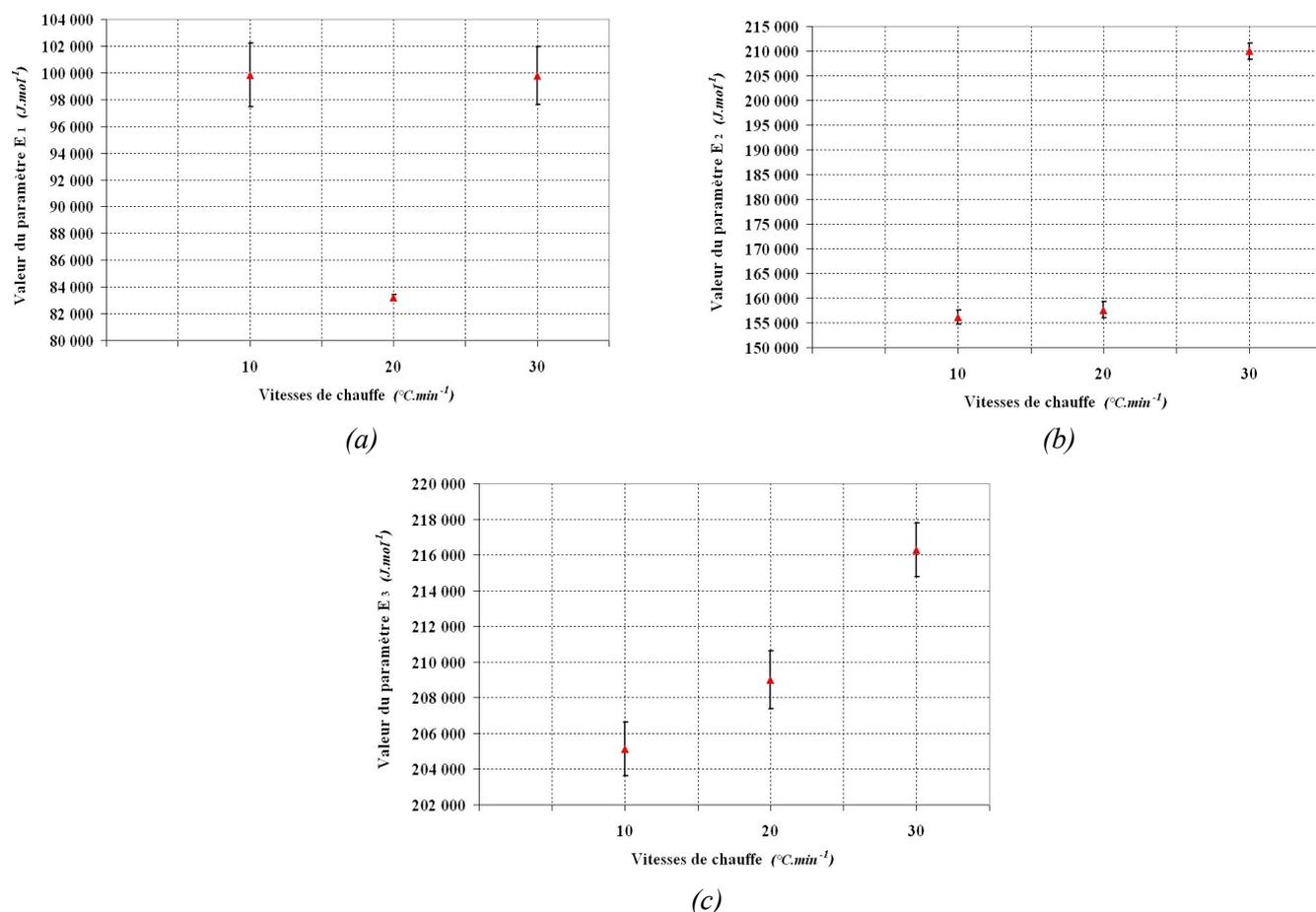
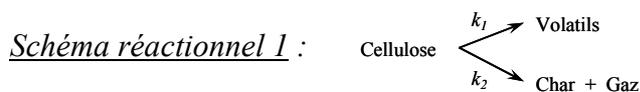


Figure III.III.2 : Valeurs du paramètre  $E_1$  (a), du paramètre  $E_2$  (b) et du paramètre  $E_3$  (c) obtenues et intervalles de confiance associés pour des vitesses de chauffe égales à 10, 20 et 30  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (schéma réactionnel 2).

Dans ce paragraphe, on a exposé tous les résultats obtenus pour le calcul des intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques estimés. Pour les schémas réactionnels 1 ou 2 considérés, on observe que le paramètre  $E_2$ , relatif à la production du résidu carboné (char) et de la phase gazeuse, a de meilleurs intervalles de confiance pour le schéma réactionnel 2 par rapport à ceux obtenus avec l'utilisation du schéma réactionnel 1 (sauf dans le cas où la vitesse de chauffe est égale à  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , en effet on peut voir que l'intervalle de confiance de ce paramètre reste inchangé dans les deux schémas réactionnels bien que la valeur du paramètre  $E_2$ , quant à elle, soit différente).

#### III.2- Intervalles de confiance des paramètres à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe

Les vitesses de chauffe considérées sont toujours égales à 10, 20 et  $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans le paragraphe précédent, qui considère seulement chaque vitesse de chauffe de façon indépendante, le seuil de confiance est égal à 3. A partir d'un jeu de trois vitesses de chauffe utilisée, on aura alors un seuil de confiance trois fois plus élevé que précédemment car on considère un nombre d'expériences égal à 3, c'est-à-dire que dans ce cas le seuil de confiance  $\kappa$  est égal à 9 (Equation III.II.3).



	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Cellulose - schéma 1
	( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
<b>Initialisation</b>		$1,00\cdot 10^{14}$	150 000	$1,00\cdot 10^{14}$	140 000
<b>Estimation</b>	<b>10/20/30</b>	$2,28\cdot 10^{15} \in [1,80 - 2,90\cdot 10^{15}]$	$187\ 223 \pm 568$	$6,14\cdot 10^{14} \in [4,52 - 8,35\cdot 10^{14}]$	$188\ 362 \pm 727$

Tableau III.III.3 : Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose ( $10/20/30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , et  $\kappa = 9$ ).

À propos de l'utilisation du schéma réactionnel 1, les résultats acquis, pour les paramètres cinétiques et les intervalles de confiance qui leurs sont associés, sont présentés dans le tableau III.III.3. On constate que les valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres  $E_1$  et  $E_2$  sont assez faibles par rapport à ceux obtenus dans le tableau III.III.1 pour chaque vitesse de chauffe prise indépendamment. Cette baisse s'explique par le fait que, lorsque l'on considère plusieurs vitesses de chauffe simultanément, une faible variation des paramètres cinétiques engendre une variation de toutes les courbes estimées qui sont associées à ces différentes vitesses de chauffe. En d'autres termes, une faible variation des valeurs des paramètres cinétiques conduit à une variation plus franche du seuil de confiance  $\kappa$  que dans le cas où l'on considère qu'une seule vitesse de chauffe. Les valeurs des paramètres cinétiques  $E_1$  et  $E_2$  ainsi que les intervalles de confiance associés à ces paramètres sont sur la figure III.III.3.

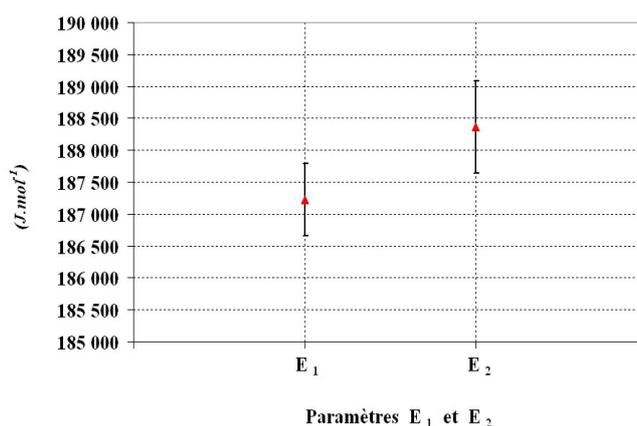
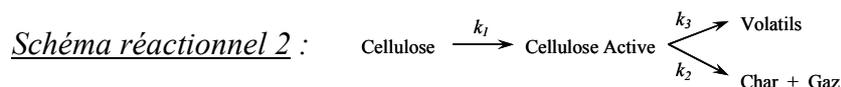


Figure III.III.3 : Valeurs des paramètres  $E_1$  et  $E_2$  obtenues et intervalles de confiance associés avec utilisation du schéma réactionnel 1 ( $10/20/30$  °C.min<sup>-1</sup>).

Les valeurs des intervalles de confiance relatifs aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$  et qui sont données dans le tableau III.III.3, ont diminué lorsque l'on considère un jeu de plusieurs vitesses de chauffe par rapport aux cas où l'on ne prend en compte qu'une seule vitesse de chauffe (Tableau III.III.1). La valeur du paramètre  $A_1$  admet alors des variations de +27,2% et de -21,1% de cette valeur, quant à la valeur du paramètre  $A_2$ , elle admet des variations de +36,0% et de -26,4%. Lorsque l'on considère qu'une seule vitesse de chauffe, les intervalles de confiance liés aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$ , sont plus élevés. Le fait de considérer un jeu de plusieurs vitesses de chauffe conduit à des valeurs des intervalles de confiance qui sont plus réduites.

## Chapitre III : Recherche des conditions expérimentales optimales



	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Cellulose - schéma 2
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000	1,00.10 <sup>14</sup>	140 000
<b>Estimation</b>	<b>10/20/30</b>	1,78.10 <sup>8</sup> ∈ [1,52 - 1,90.10 <sup>8</sup> ]	100 250 ± 488	3,17.10 <sup>15</sup> ∈ [2,60 - 3,85.10 <sup>15</sup> ]	191 372 ± 848

	Vitesse de chauffe	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>3</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>Initialisation</b>		1,00.10 <sup>14</sup>	150 000
<b>Estimation</b>	<b>10/20/30</b>	5,76.10 <sup>16</sup> ∈ [4,47 - 7,43.10 <sup>16</sup> ]	198 480 ± 552

Tableau III.III.4 : Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma 2 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique de la cellulose (10/20/30 °C.min<sup>-1</sup>, et κ = 9).

A partir de l'utilisation du schéma réactionnel 2, on obtient des valeurs des intervalles de confiance (Tableau III.III.4) associés aux paramètres E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> relativement semblables à celles obtenues dans le cas précédent qui considère le schéma réactionnel 1 (Tableau III.III.3). Afin de visualiser les valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub>, on les représente sur la figure III.III.4 ci-dessous.

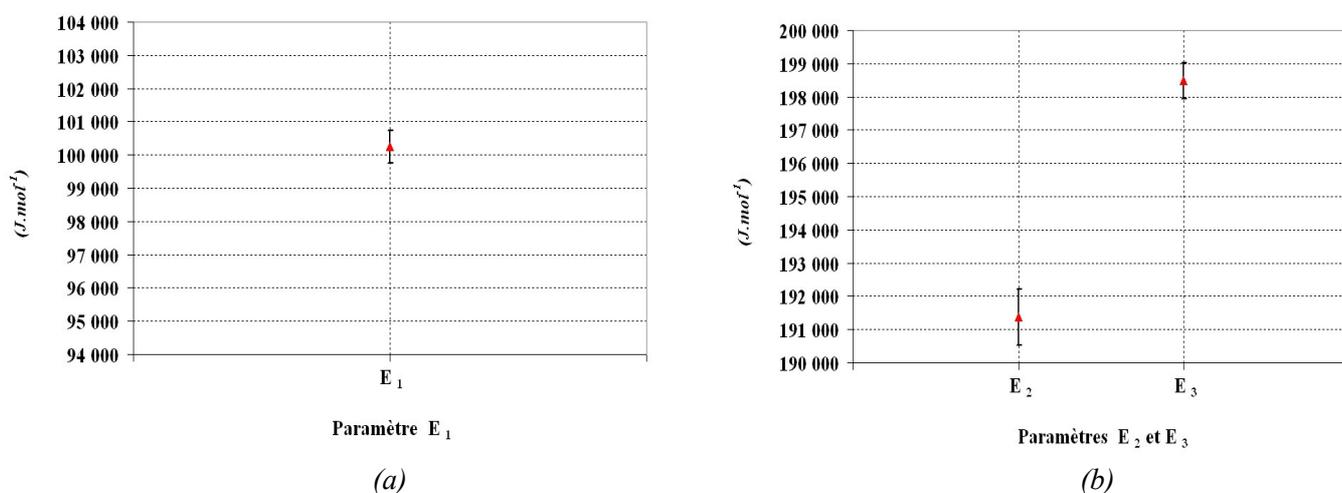


Figure III.III.4 : Valeurs du paramètre E<sub>1</sub> (a), des paramètres E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> (b) obtenues et intervalles de confiance associés avec utilisation du schéma réactionnel 2 (10/20/30 °C.min<sup>-1</sup>).

En comparant les valeurs des intervalles de confiance obtenues à celles acquises lorsque l'on considère chaque vitesse de chauffe indépendamment, on observe que ces valeurs ont diminuées (même si les valeurs des paramètres sont différentes). La valeur du paramètre  $A_1$  admet alors des variations de +6,7% et de -14,6% de cette valeur, la valeur du paramètre  $A_2$  admet des variations de +21,5% et de -18,0% et la valeur du paramètre  $A_3$  admet des variations de +29,0% et de -22,4%. De la même façon que pour le schéma réactionnel 1, l'utilisation d'un jeu de plusieurs vitesses de chauffe réduit les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques.

### III.3- Critères d'optimalité

La taille minimale du volume de la région de confiance correspond à la maximisation du déterminant de la matrice d'information de Fisher (Equation III.III.2). Une expérience permettant alors de maximiser ce déterminant sera dite « expérience optimale ». Cependant, il ne faut pas négliger que les matrices  $X$  et  $F$  dépendent des valeurs des paramètres en raison de la non-linéarité du modèle. De façon pratique, une fonction scalaire de la matrice d'information de Fisher  $F$  est utilisée comme critère dans le but de rechercher l'expérience optimale.

$$\max_{\beta} J_2(p) = \det(F) \quad (\text{III.III.2})$$

Le critère, noté  $J_2(p)$ , est appelé critère de D-optimalité (avec « D » pour Determinant) et est utilisé dans nos travaux du fait de l'expression du volume de la région de confiance donnée dans l'équation III.II.12. Ce critère permet de rechercher les conditions opératoires permettant de maximiser le déterminant de la matrice d'information de Fisher, autrement dit de minimiser le volume de la région de confiance et donc les intervalles de confiance associés aux paramètres. Il existe d'autres critères d'optimalité s'appuyant sur une grandeur scalaire de la matrice d'information de Fisher, tels que les critères de A-optimalité et de E-optimalité. Le critère de A-optimalité (avec « A » pour Average variance of parameters) consiste à rechercher les conditions opératoires qui minimisent la trace de la matrice inverse d'information de Fisher (Equation

III.III.3). Le critère de E-optimalité (avec « E » pour Eigenvalues) est un critère qui cherche à maximiser la plus petite valeur propre de la matrice d'information de Fisher (Equation III.III.4).

$$\min \left[ \text{tr} \left( F^{-1} \right) \right] \quad (\text{III.III.3})$$

$$\max \left[ \lambda_{\min} (F) \right] \quad (\text{III.III.4})$$

Du point de vue de l'interprétation géométrique de la notion de région de confiance et de manière générale, le critère de D-optimalité tend à diminuer le volume de la région de confiance, tandis que les deux autres critères, quant à eux, visent plutôt à modifier la forme de la région de confiance. Dans ces travaux, on ne s'est donc pas intéressé à ces deux derniers critères mais on essaiera cependant de garder un regard critique sur les résultats présentés ultérieurement. En ce qui concerne le critère de D-optimalité, celui-ci semble contenir dans sa définition un « caractère plutôt global » au sens de l'estimation précise des paramètres, d'où sa grande popularité. D'autre part, le critère de D-optimalité que nous utiliserons alors par la suite, induit des résultats qui restent invariants pour toute reparamétrisation [Issanchou, 2002 ; Fedorov, 1972].

### **III.4- Profil de température optimal**

Du fait que seul un modèle cinétique est utilisé dans ce travail, aucun transfert thermique n'est pris en compte. L'échantillon solide est défini comme étant un échantillon homogène en température et en composition. Ainsi, avec un tel modèle, la masse initiale de l'échantillon, le débit et la nature du gaz vecteur n'ont aucune influence. En conclusion, la seule condition opératoire à déterminer de façon optimale est le profil temporel de la température au cours de l'analyse thermogravimétrique. Nous recherchons donc le profil de température à appliquer à la thermobalance afin d'améliorer la précision et la fiabilité des paramètres cinétiques à estimer pour un modèle cinétique considéré, c'est-à-dire en maximisant le critère défini dans l'équation III.III.2.

Pour déterminer le profil de température optimal, on divise tout d'abord en sous-intervalles finis le profil de température dans l'intervalle  $[t_0, t_f]$ , où  $t_0$  et  $t_f$  représentent respectivement le temps

initial et final de la réaction de dégradation thermique. Dans le cadre de nos travaux, le temps initial  $t_0$  de la réaction est égal à 0. L'intervalle  $[0, t_f]$  est donc divisé en  $N$  sous-intervalles de longueurs égales ( $\Delta t$ ) de telle sorte que chaque sous-intervalle ait une longueur donnée par l'équation III.III.5.

$$\Delta t = \frac{t_f}{N} \quad (III.III.5)$$

On recherche les profils linéaires successifs pour chacun des sous-intervalles de façon à ce que la température soit donnée, pour le  $k^{\text{ième}}$  sous-intervalle, par l'équation III.III.6.

$$T_{(t)} = T_{(k)} + \left( \frac{T_{(k+1)} - T_{(k)}}{\Delta t} \right) \cdot (t - t_{(k)}) \quad (III.III.6)$$

où  $T_{(k)}$  et  $T_{(k+1)}$  sont respectivement la température initiale et finale du  $k^{\text{ième}}$  sous-intervalle aux temps  $t_{(k)}$  et  $t_{(k+1)}$ . On définit la valeur  $\beta_k$  comme la pente de température du  $k^{\text{ième}}$  sous-intervalle et comme le  $k^{\text{ième}}$  élément du vecteur  $\beta$  qui est le vecteur comprenant toutes les valeurs successives des  $\beta_k$  optimaux. On obtient alors l'équation III.III.7 :

$$T_{(t)} = T_{(k)} + \beta_k \cdot (t - t_{(k)}) \quad (III.III.7)$$

Des bornes inférieures et supérieures ( $\beta_{min}$  et  $\beta_{max}$ ) sont définies pour les valeurs de  $\beta_k$  à estimer (Equation III.III.8). Ces bornes sont choisies en accord avec le dispositif thermogravimétrique utilisé et les conditions opératoires initiales.

$$\beta_{min} \leq \beta_k = \frac{T_{(k+1)} - T_{(k)}}{\Delta t} \leq \beta_{max} \quad (III.III.8)$$

La figure III.III.5 traduit le principe de la discrétisation de la durée de réaction de la dégradation thermique en un nombre donné de sous-intervalles.

Le profil de température optimal, qui est une succession de profils linéaires  $\beta_k$ , est déterminé par la maximisation du critère  $J_2(p)$  (Equation III.III.2). Plusieurs méthodes existent et sont décrites [Press, 1992] pour maximiser le critère  $J_2(p)$ . Parmi celles-ci, on utilise la méthode du simplexe (ou « *downhill-simplex* ») qui permet de résoudre un problème d'optimisation et qui est donc bien adaptée à notre problème. En effet, pour les méthodes directes comme la méthode du simplexe, contrairement à d'autres méthodes, aucune dérivation du critère n'est nécessaire, ce qui est beaucoup moins contraignant pour l'utilisateur.

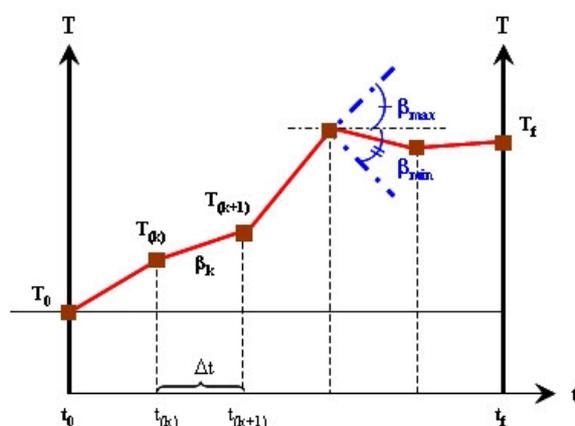


Figure III.III.5 : Principe de la discrétisation du profil de température, entre  $t_0$  et  $t_f$ .

La méthode du simplexe est une méthode qui a un bon compromis entre la précision de la solution obtenue et le temps de calcul nécessaire. Plusieurs améliorations de cette méthode existent, par exemple, l'amélioration de Nelder et Mead qui consiste à pouvoir modifier la taille du simplexe afin d'accélérer la convergence vers la solution [Nelder, 1965 ; Porte, 2002].

Ici, nous ne développerons pas en détails, une description de la méthode du simplexe. Cette méthode permet donc de déterminer le profil de température optimal. Afin de montrer que ce profil permet de réduire le volume de la région de confiance et donc de diminuer les intervalles de confiance des paramètres cinétiques estimés, on réalise dans un premier temps une étude en simulation. Autrement dit, on simule la courbe expérimentale en prenant en considération le profil de température optimal obtenu à l'aide de la méthode du simplexe.

III.5- Etude en simulation

Pour réaliser une étude en simulation, on commence tout d'abord par initialiser les valeurs des différents profils linéaires  $\beta_k$  à déterminer. Le nombre de profils linéaires successifs  $\beta_k$  est égal au nombre  $N$  de sous-intervalles. Dans cette étude, chaque sous-intervalle à une durée  $\Delta t$  égale à 5 min. Les valeurs des paramètres cinétiques considérées ( $p_1^*$ ) sont les valeurs estimées dans les chapitres précédents, pour les deux schémas réactionnels de la dégradation thermique de la cellulose. Dans le cas où l'on considère les paramètres cinétiques  $p_1^*$  obtenus avec une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ , on initialise tous les profils linéaires successifs  $\beta_k$  utilisés à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ .

Sur la partie gauche de la figure III.III.6, on expose brièvement les différentes étapes nécessaires afin de pouvoir réaliser par la suite l'étude en simulation. Pour chacun des modèles cinétiques étudiés, et en considérant le profil de température initial ainsi que les valeurs estimées des paramètres cinétiques, on détermine la matrice de sensibilité  $X$  et la matrice d'information de Fisher  $F$  (Figure III.III.6). A partir de ces deux matrices, on évalue alors le critère  $J_2(p)$  sachant que ce critère est également fonction de la valeur de la matrice  $\beta$ .

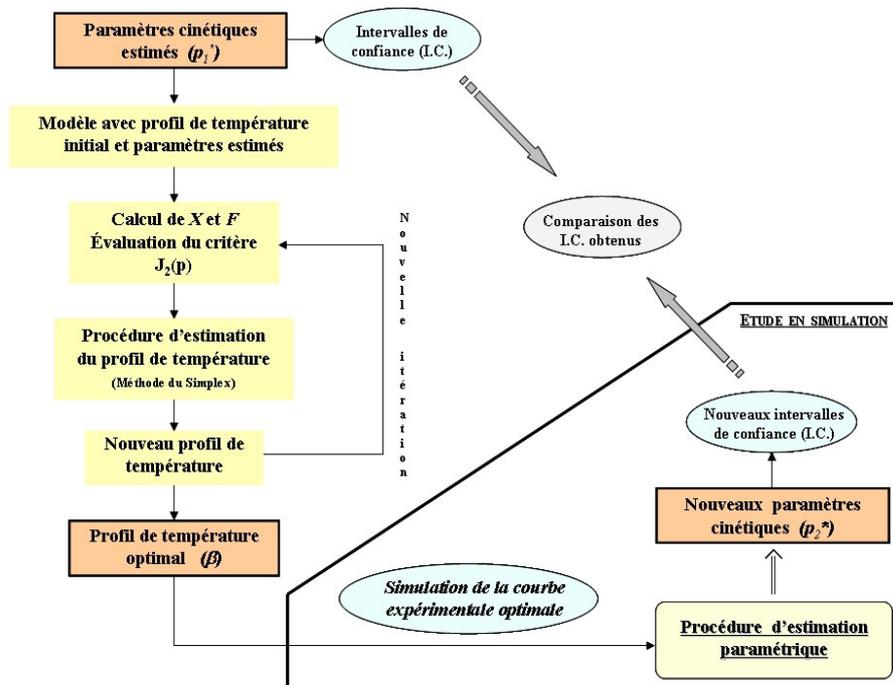
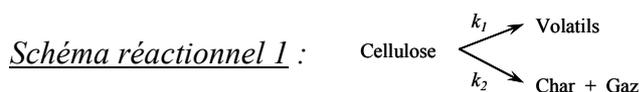


Figure III.III.6 : Principe de la détermination du profil de température optimal et étude en simulation associée.

La méthode du simplexe permet ensuite de déterminer le nouveau profil de température. Ce profil est évalué de telle sorte que le critère  $J_2(p)$  soit maximal. A partir de ce nouveau profil de température, on revient, à l'étape de calcul des matrices  $X$  et  $F$ . On procède ainsi de suite et de façon itérative jusqu'à ce que la valeur maximale du critère  $J_2(p)$  ou la valeur du critère d'arrêt soit atteinte. La valeur maximale du critère  $J_2(p)$  à atteindre étant inconnue, le critère d'arrêt utilisé est alors basé sur le nombre d'itérations égal à 3000. A partir de ce profil de température optimal ainsi obtenu, et des paramètres cinétiques  $p_1^*$  considérés, on simule alors la courbe expérimentale qui doit permettre d'obtenir une meilleure qualité sur l'estimation des paramètres cinétiques (soit de meilleurs intervalles de confiance).

Sur la partie droite de la figure III.III.6, on représente l'étude en simulation qui consiste à partir de la courbe expérimentale simulée, à effectuer la procédure d'estimation paramétrique utilisée et présentée jusqu'à présent (Figure II.II.2). Cette procédure permet d'estimer de nouveaux paramètres cinétiques ( $p_2^*$ ) avec lesquels sont associés des nouveaux intervalles de confiance que l'on comparera avec ceux obtenus initialement pour les paramètres  $p_1^*$  sans l'utilisation du profil de température optimal.

#### III.5.1-Résultats à partir d'une vitesse de chauffe



On réalise la procédure décrite précédemment d'après la figure III.III.6. La vitesse de chauffe considérée au début de la procédure est égale à  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les valeurs des paramètres cinétiques initiaux sont données dans le tableau II.IV.1. On détermine le profil de température optimal à partir de ces paramètres  $p_1^*$  et après avoir simulée la courbe expérimentale, on estime les nouveaux paramètres  $p_2^*$  et les intervalles de confiance qui leurs sont associés. Les résultats obtenus pour l'estimation des paramètres  $p_2^*$  ainsi que leurs intervalles de confiance sont donnés dans le tableau III.III.5. La courbe expérimentale est simulée dans le même intervalle d'étude (0 à 60 min) que toutes les estimations paramétriques réalisées jusqu'à présent sur la dégradation thermique de la cellulose.

Le profil de température optimal obtenu à partir des paramètres  $p_1^*$  est représenté sur la figure III.III.8. Le nombre  $N$  de sous-intervalles est égal à 12, chacun ayant une durée  $\Delta t$  égale à 5 min.

Les bornes inférieures et supérieures  $\beta_{min}$  et  $\beta_{max}$  sont respectivement égales à 0 et  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les valeurs optimales obtenues pour l'estimation des profils linéaires  $\beta_k$ , données en  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sont : 7.45, 7.91, 5.08, 9.54, 3.74, 0.89, 4.90, 7.71, 4.02, 5.39, 7.37, 6.53. La température initiale  $T_i$  ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) correspond au temps initial  $t_0$  de l'expérience et la température finale  $T_f$  ( $425 \text{ }^\circ\text{C}$ ) correspond au temps final  $t_f$  (60 min). Afin de montrer que le profil de température optimal est atteint, l'évolution de la valeur du critère  $J_2(p)$  à maximiser, c'est-à-dire du déterminant de la matrice d'information de Fisher ( $\det(F)$ ), en fonction du nombre d'itérations est représentée sur la figure III.III.7. La valeur initiale du critère  $J_2(p)$  est égale à  $4,08 \cdot 10^6$ . La valeur maximale du critère  $J_2(p)$  est égale à  $4,15 \cdot 10^{16}$ , et est atteinte au bout de 1 700 itérations.

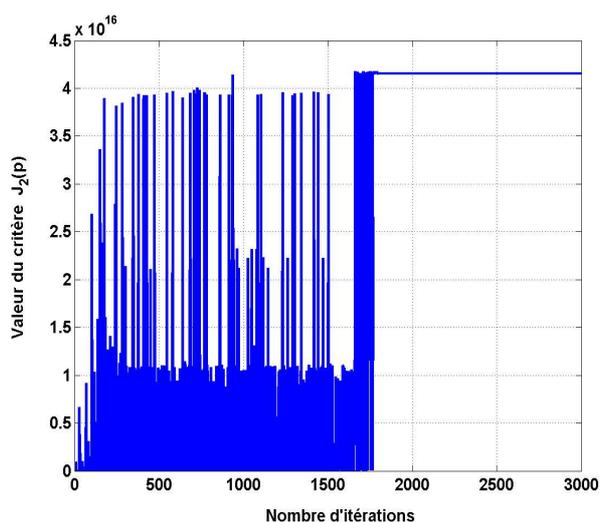


Figure III.III.7 : Evolution de la valeur du critère  $J_2(p)$  en fonction du nombre d'itérations - (schéma réactionnel 1).

La figure III.III.8 représente les évolutions temporelles des masses normalisées des espèces solides considérées d'après le schéma réactionnel 1, et l'évolution temporelle de la masse normalisée totale. Toutes ces évolutions sont simulées avec les paramètres  $p_1^*$  et application du profil de température optimal. Ce profil de température optimal est également exposé sur cette même figure. L'évolution de la masse normalisée totale est la courbe utilisée par la suite pour estimer les nouveaux intervalles de confiance associés aux nouveaux paramètres cinétiques  $p_2^*$ .

L'application du profil de température optimal implique un décalage temporel par rapport à une expérience thermogravimétrique réalisée à une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En effet, puisque les profils linéaires successifs sont inférieurs à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , le processus de dégradation thermique proprement dit est retardé. Il s'effectue dans notre cas entre 36 et 52 minutes. Toutefois, on observe entre 40 et 50 minutes que l'évolution temporelle du profil de température optimal est moins rapide car il s'agit de la zone principale de la dégradation thermique.

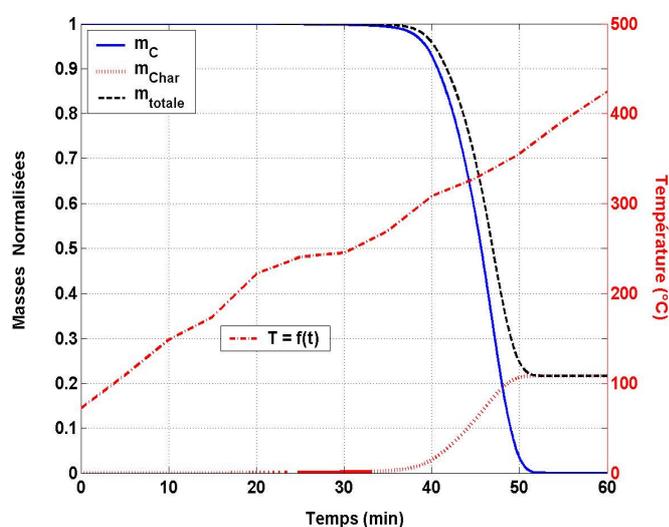


Figure III.III.8 : Évolutions simulées (avec les paramètres  $p_1^*$ ) des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), et évolution du profil de température optimal composé de 12 profils linéaires successifs - (schéma réactionnel 1).

A partir de cette courbe expérimentale, les résultats obtenus pour l'estimation des paramètres  $p_2^*$  sont regroupés dans le tableau III.III.5. Les valeurs obtenues pour l'estimation des paramètres  $p_2^*$  sont identiques à celles des paramètres cinétiques  $p_1^*$  (et donc des paramètres initiaux). Si l'on compare ces résultats, au cas où le profil de température est linéaire et égal à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant toute la durée de l'expérience, on observe que les intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques estimés sont meilleurs avec utilisation du profil optimal de température. Les intervalles de confiance associés aux paramètres  $E_1$  et  $E_2$  sont représentés sur les figures III.III.9(a) et III.III.9(b). On observe que sans considérer le profil de température optimal, on obtient des intervalles de confiance de plus grandes valeurs.

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Cellulose - schéma 1
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
p <sub>1</sub> <sup>*</sup>	10	3,75.10 <sup>19</sup> ∈ [2,10 - 6,69.10 <sup>19</sup> ]	234 904 ± 2 846	3,88.10 <sup>12</sup> ∈ [1,19 - 12,7.10 <sup>12</sup> ]	160 967 ± 5 850
p <sub>2</sub> <sup>*</sup>	Profil optimal	3,75.10 <sup>19</sup> ∈ [2,82 - 4,98.10 <sup>19</sup> ]	234 904 ± 1 446	3,88.10 <sup>12</sup> ∈ [2,68 - 5,63.10 <sup>12</sup> ]	160 967 ± 1 705

Tableau III.III.5 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 1 avec application du profil de température optimal, et intervalles de confiance associés.

(κ = 3).

En effet, la prise en compte du profil de température optimal permet de diminuer les valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub> de respectivement 49,2% et 70,8%.

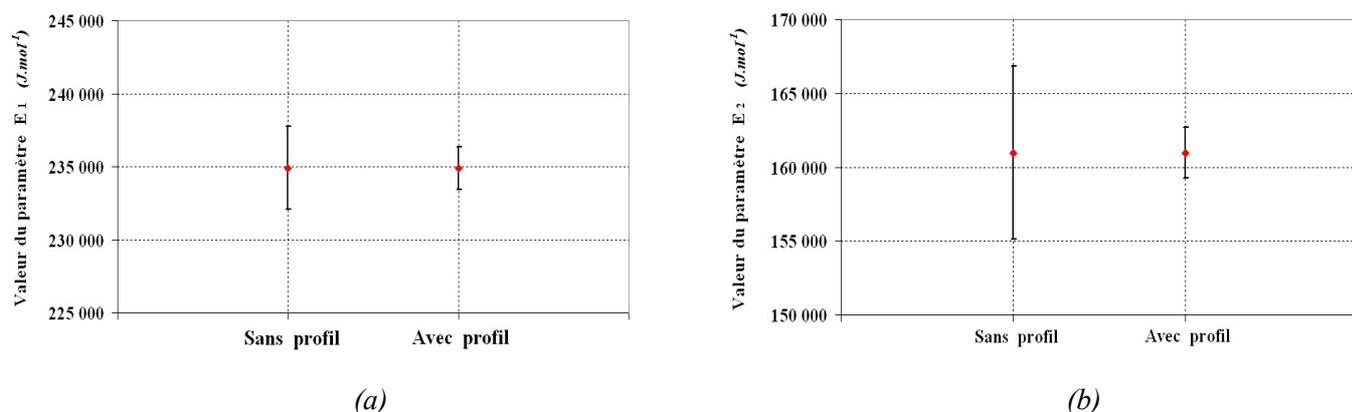


Figure III.III.9 : Valeurs du paramètre E<sub>1</sub> (a) et du paramètre E<sub>2</sub> (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 1).

Le paramètre A<sub>1</sub>, d'une valeur égale à 3,75.10<sup>19</sup> min<sup>-1</sup>, a un intervalle de confiance compris entre 2,82.10<sup>19</sup> et 4,98.10<sup>19</sup> min<sup>-1</sup> lorsque l'on utilise le profil de température optimal (Figure III.III.10). On constate que cet intervalle de confiance est plus réduit que dans le cas où l'on considère une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>. On peut faire le même constat pour les valeurs obtenues pour les intervalles de confiance associés au paramètre A<sub>2</sub> qui a une valeur égale à 3,88.10<sup>12</sup> min<sup>-1</sup>.

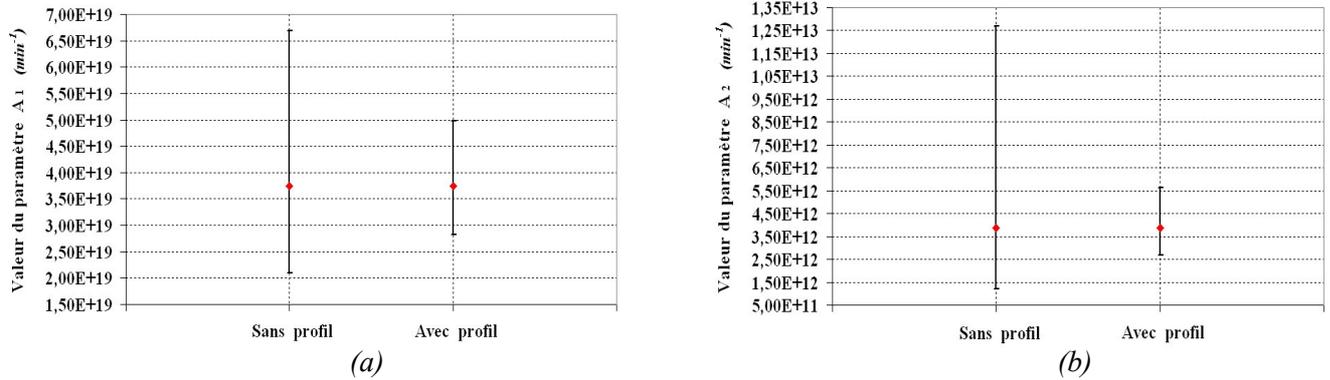
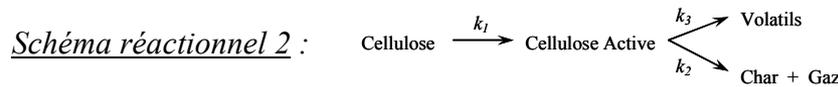


Figure III.III.10 : Valeurs du paramètre  $A_1$  (a) et du paramètre  $A_2$  (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 1).



On opère maintenant la recherche d'un profil de température avec l'utilisation du schéma réactionnel 2. L'évolution du profil de température optimal obtenue est représentée sur la figure III.III.12, et est déterminée à partir des paramètres  $p_1^*$  donnés dans le tableau III.III.6 pour une vitesse de chauffe égale à  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Ce profil est constitué, comme précédemment, de 12 profils linéaires successifs qui ont pour valeurs : 9.48, 8.61, 3.88, 5.00, 0.14, 4.60, 8.11, 0.60, 5.01, 9.63, 6.18, 9.92. Les bornes inférieures et supérieures  $\beta_{min}$  et  $\beta_{max}$  sont toujours respectivement égales à 0 et  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans ce cas, les températures initiale et finale sont  $T_i = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_f = 428 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des temps respectifs  $t_0 = 0$  et  $t_f = 60 \text{ min}$ . L'évolution de la valeur du critère  $J_2(p)$  en fonction du nombre d'itérations est représentée sur la figure III.III.11. La valeur initiale du critère  $J_2(p)$  est égale à  $4,08 \cdot 10^{12}$  et atteint sa valeur maximale au bout de 1 800 itérations et qui est égale à  $5,37 \cdot 10^{18}$ .

A partir des paramètres  $p_1^*$  on représente sur la figure III.III.12 la simulation des évolutions temporelles des masses normalisées des espèces solides considérées d'après le schéma réactionnel 2, et l'évolution temporelle de la masse normalisée totale. On représente également sur cette figure, le profil de température optimal évalué. La masse normalisée totale ainsi simulée est alors utilisée comme courbe expérimentale, et les nouveaux paramètres  $p_2^*$  et les intervalles de confiance associés à ces paramètres sont ensuite déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.III.6.

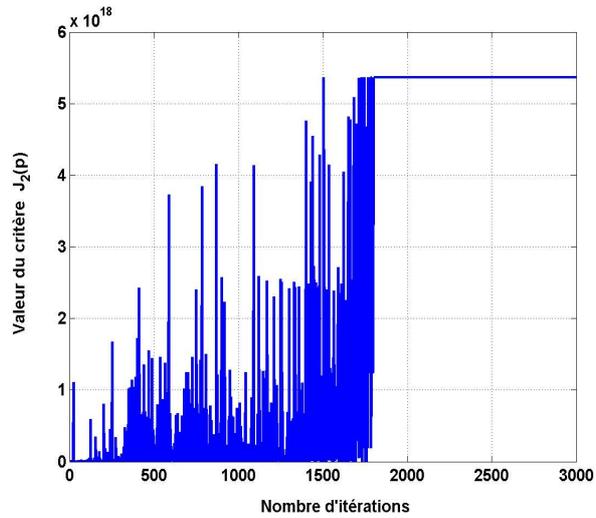


Figure III.III.11 : Evolution de la valeur du critère  $J_2(p)$  en fonction du nombre d'itérations. - (schéma réactionnel 2).

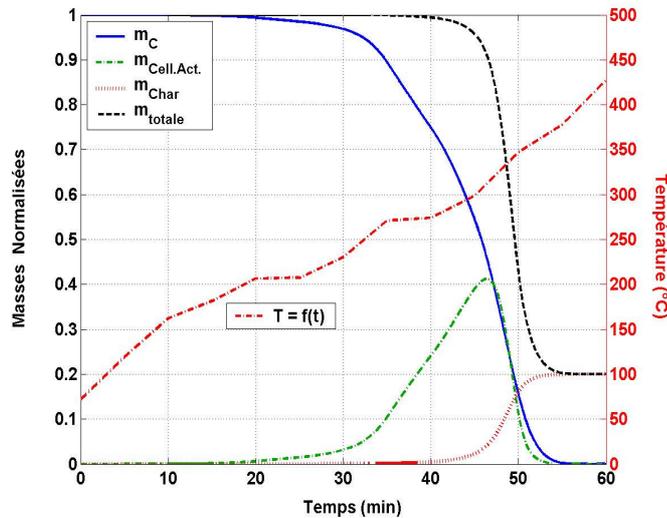


Figure III.III.12 : Evolutions simulées (avec les paramètres  $p_1^*$ ) des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), et évolution du profil de température optimal utilisé - (schéma réactionnel 2).

Si l'on compare les différentes valeurs des intervalles de confiance obtenues pour les paramètres  $p_1^*$  et pour les paramètres  $p_2^*$  (Tableau III.III.6), on observe que ces valeurs sont plus faibles et donc meilleures dans le cas où l'on considère le profil de température optimal (c'est-à-dire pour les paramètres  $p_2^*$ ). La figure III.III.13 représente les valeurs et les intervalles de confiance des

paramètres  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  dans le cas où la vitesse de chauffe est égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$  (sans profil) et dans le cas où l'on considère le profil de température optimal (avec profil).

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Cellulose - schéma 2
	( $\text{°C.min}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$p_1^*$	10	$1,29.10^8 \in [0,90 - 1,85.10^8]$	$99\,835 \pm 2\,385$	$3,92.10^{12} \in [2,96 - 5,18.10^{12}]$	$156\,187 \pm 1\,452$
$p_2^*$	Profil optimal	$1,29.10^8 \in [1,10 - 1,51.10^8]$	$99\,835 \pm 877$	$3,92.10^{12} \in [3,09 - 4,97.10^{12}]$	$156\,187 \pm 772$

	Vitesse de chauffe	$A_3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_3$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
	( $\text{°C.min}^{-1}$ )		
$p_1^*$	10	$2,66.10^{17} \in [1,99 - 3,55.10^{17}]$	$205\,123 \pm 1\,488$
$p_2^*$	Profil optimal	$2,66.10^{17} \in [2,13 - 3,33.10^{17}]$	$205\,123 \pm 650$

Tableau III.III.6 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 2 avec application du profil de température optimal, et intervalles de confiance associés.

$$(\kappa = 3).$$

Les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  ont respectivement diminuées de 63,2%, 46,8% et 56,3%. Les valeurs des autres intervalles de confiance, c'est à dire des intervalles liés aux paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  ont été également améliorées (Figure III.III.14).

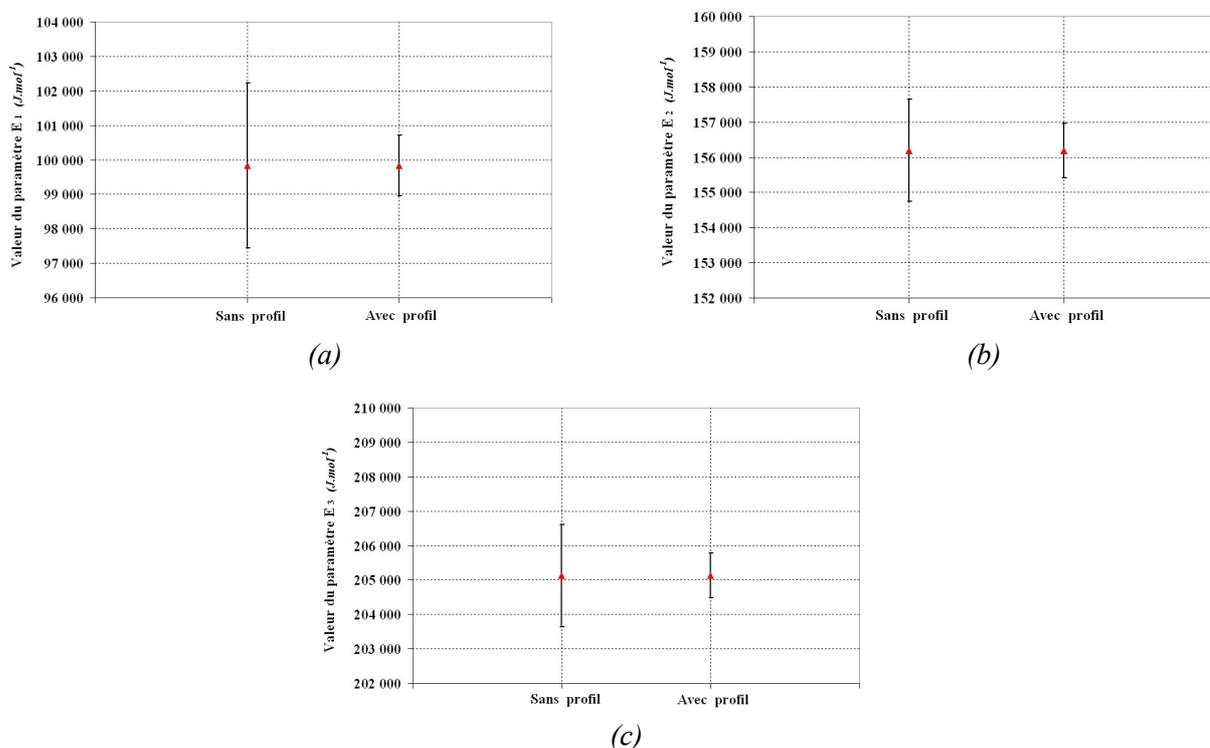


Figure III.III.13 : Valeurs du paramètre  $E_1$  (a), du paramètre  $E_2$  (b) et du paramètre  $E_3$  (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 2).

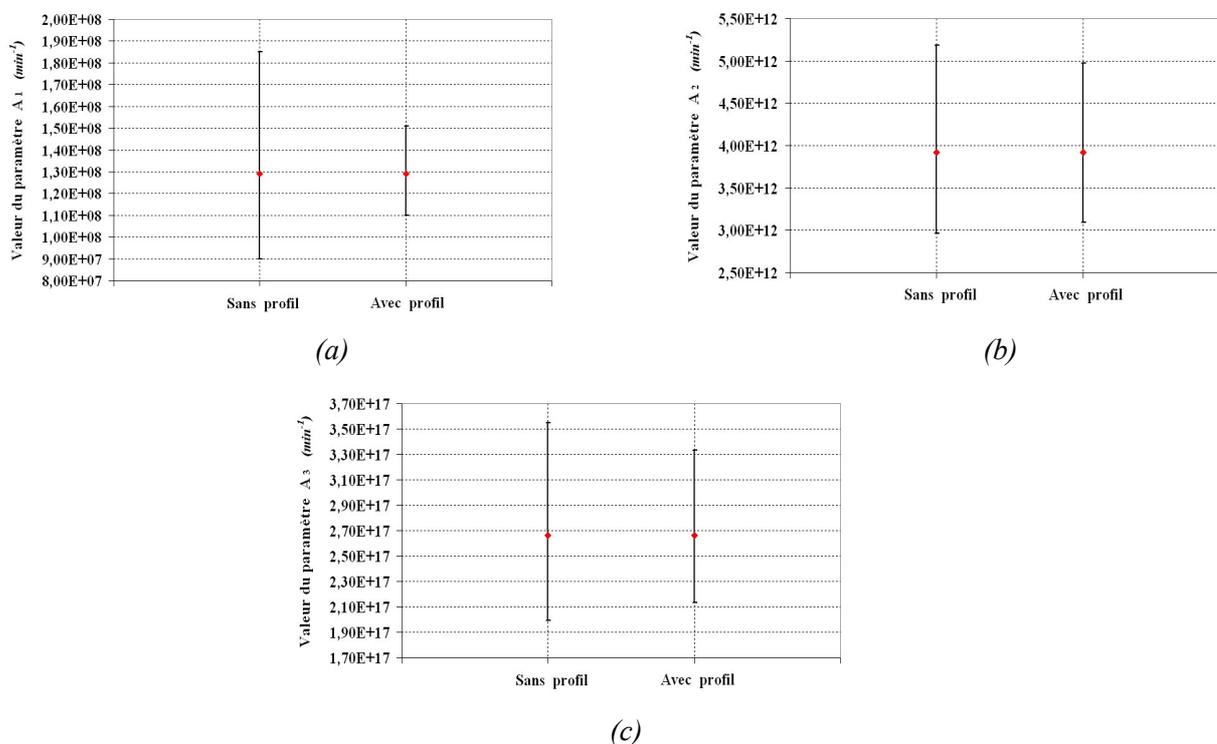


Figure III.III.14 : Valeurs du paramètre  $A_1$  (a), du paramètre  $A_2$  (b) et du paramètre  $A_3$  (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel 2).

Si l'on considère que le modèle et les paramètres sont « vrais », l'étude en simulation permet de prévoir si une future étude expérimentale pourrait éventuellement être réalisée d'après les objectifs recherchés.

L'étude en simulation a permis de montrer l'influence de la prise en considération d'un profil de température optimal sur les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques estimés. Cette partie conduit donc à la validation de la démarche qui consiste à déterminer dans un premier temps un profil de température optimal, puis dans un second temps à évaluer les nouveaux paramètres cinétiques  $p_2^*$  et leurs intervalles de confiance associés obtenus à partir d'une expérience simulée avec l'application du profil de température optimal.

Cependant, et afin d'expérimenter la démarche permettant d'améliorer les valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres cinétiques de la dégradation thermique, on considère dans la prochaine partie des données expérimentales réelles.

III.6- Etude expérimentale

Dans ce paragraphe, on utilise toujours les profils de température optimaux évalués précédemment à partir des paramètres  $p_1^*$  pour les deux schémas réactionnels de dégradation thermique de la cellulose. Ces profils de température optimaux sont déterminés avec les différentes étapes présentées sur la partie gauche de la figure III.III.15. Ensuite, au lieu de simuler une courbe expérimentale à partir de ce profil de température optimal et des paramètres  $p_1^*$ , on réalise maintenant des expériences thermogravimétriques au laboratoire reproduisant au mieux ces profils.

L'« étude expérimentale », montrée sur la partie droite de la figure III.III.15, correspond à la réalisation de l'expérience optimale ainsi qu'à l'estimation des paramètres cinétiques et de leurs intervalles de confiance associés à partir de cette expérience optimale. Le but de ce paragraphe est de déterminer les nouveaux intervalles de confiance dans le cas où l'on considère des données thermogravimétriques réelles et non des données simulées. Ces nouveaux intervalles de confiance associés aux paramètres  $p_2^*$  sont ensuite comparés aux intervalles de confiance liés aux paramètres  $p_1^*$ .

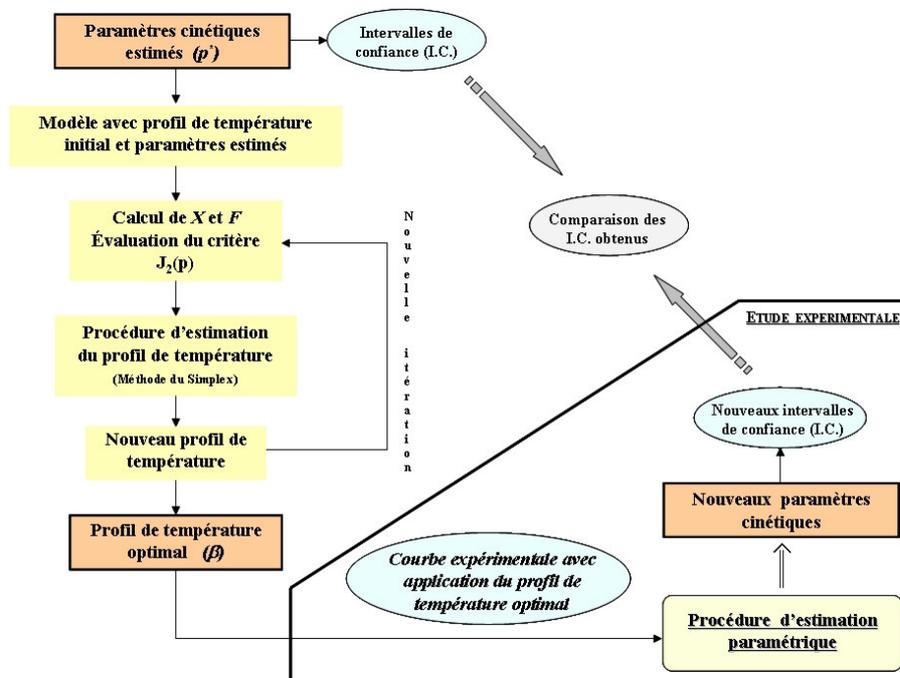
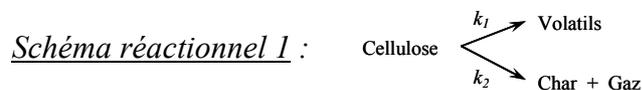


Figure III.III.15 : Principe de la détermination du profil de température optimal et étude expérimentale associée.

### III.6.1-Résultats à partir d'une vitesse de chauffe



Le profil de température optimal obtenu à partir des paramètres  $p_1^*$ , et qui est montré sur la figure III.III.8, est réalisé expérimentalement pour un échantillon de 15 mg de cellulose. On réalise alors l'estimation des paramètres cinétiques  $p_2^*$ , à partir de la courbe expérimentale obtenue, et on détermine les valeurs des intervalles de confiance associés à ces paramètres (Tableau III.III.7). Le profil de température optimal expérimental et les évolutions temporelles des masses normalisées totale expérimentale et estimée sont donnés sur la figure III.III.16. Le profil de température optimal expérimental, réalisé avec la thermobalance du laboratoire, est considéré comme étant identique au profil de température optimal de consigne.

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance				Cellulose - schéma 1	
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
$p_1^*$	10	$3,75.10^{19} \in [2,10 - 6,69.10^{19}]$	$234.904 \pm 2.846$	$3,88.10^{12} \in [1,19 - 12,7.10^{12}]$	$160.967 \pm 5.830$	1,337	$4,530.10^{-4}$
$p_2^*$	Profil optimal	$4,95.10^{19} \in [3,87 - 6,35.10^{19}]$	$234.162 \pm 1.220$	$4,87.10^{12} \in [3,03 - 7,82.10^{12}]$	$160.618 \pm 1.345$	1,433	$4,857.10^{-4}$

Tableau III.III.7 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 1 avec application du profil de température optimal expérimental, et intervalles de confiance associés.

$$(\kappa = 3).$$

En ce qui concerne les résultats de l'estimation paramétrique (Tableau III.III.7), et comme dans l'étude en simulation précédente, les valeurs des paramètres initiaux sont celles des paramètres  $p_1^*$ . Cependant, dans le cas de l'étude expérimentale, les valeurs obtenues pour les paramètres  $p_2^*$  sont légèrement différentes des valeurs des paramètres  $p_1^*$ . Les évolutions simulées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale estimée sont représentées sur la figure III.III.17. La formation du résidu carboné s'effectue dans un intervalle de temps compris entre 30 et 52 minutes. La courbe estimée tend vers sa valeur finale, qui est égale à 0,21, alors que la courbe expérimentale possède une perte de masse moins franche soit moins rapide que la courbe estimée.

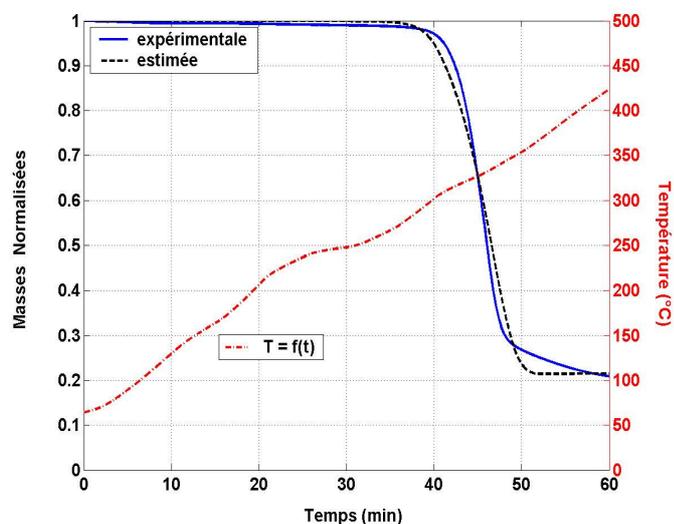


Figure III.III.16 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et de la masse normalisée totale estimée, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel I).

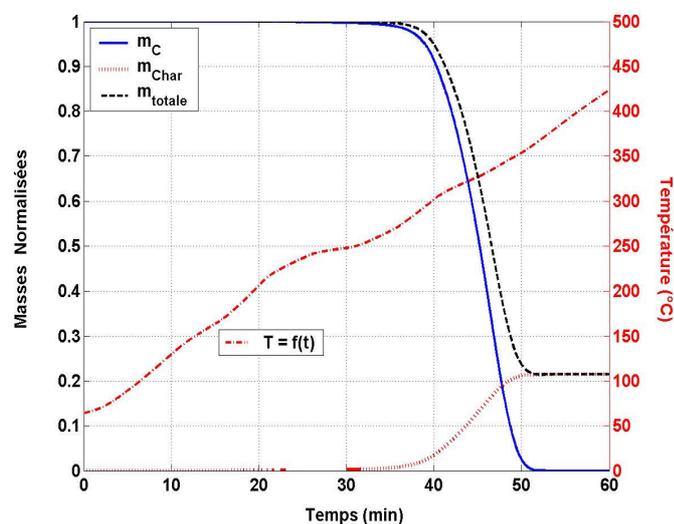


Figure III.III.17 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel I).

La figure III.III.18 permet de comparer visuellement les résultats obtenus sans l'utilisation du profil de température optimal et avec utilisation de ce profil expérimental (Tableau III.III.7) pour l'estimation des paramètres cinétiques  $E_1$  et  $E_2$ .

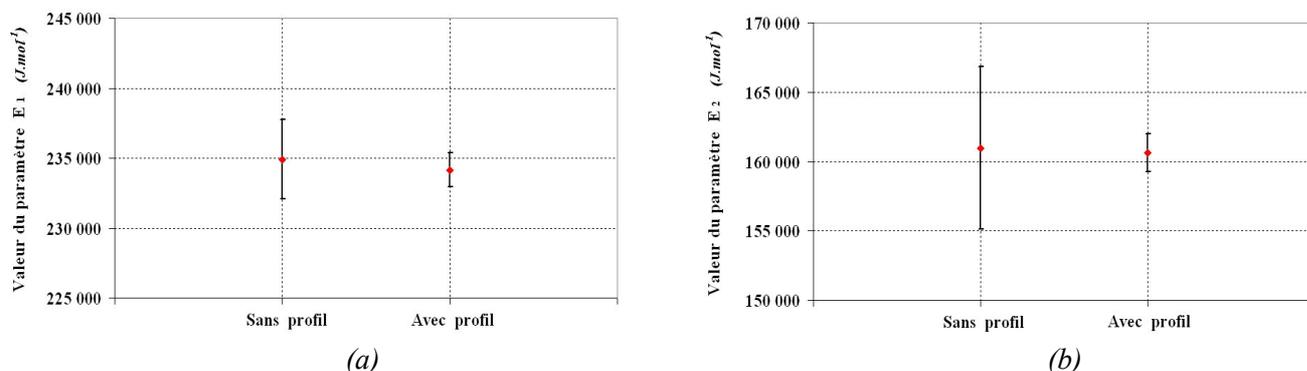


Figure III.III.18 : Valeurs du paramètre  $E_1$  (a) et du paramètre  $E_2$  (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 1).

La prise en compte du profil de température optimal réduit les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres  $E_1$  et  $E_2$  de respectivement 57,1% et 77,0%. Cependant, même si les valeurs des paramètres  $p_1^*$  diffèrent quelque peu des valeurs des paramètres  $p_2^*$ , tous les intervalles de confiance associés aux paramètres  $p_2^*$  sont meilleurs.

La figure III.III.19 montre les résultats obtenus, sans l'utilisation du profil de température optimal et avec utilisation du profil expérimental (Tableau III.III.7), pour l'estimation des intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques  $A_1$  et  $A_2$ . Les intervalles de confiance des paramètres  $A_1$  et  $A_2$  sont diminués dans le cas où l'on utilise le profil de température optimal expérimental.

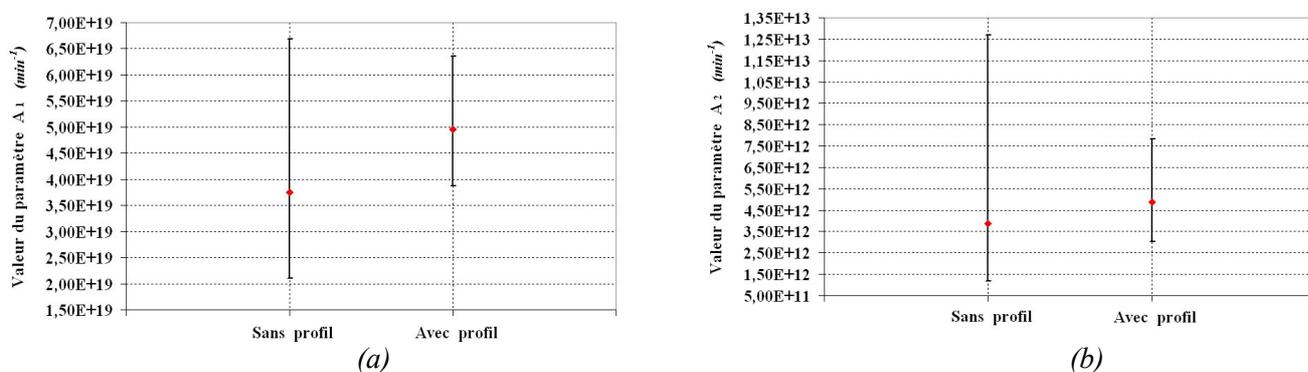
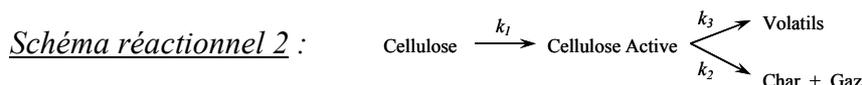


Figure III.III.19 : Valeurs du paramètre  $A_1$  (a) et du paramètre  $A_2$  (b) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 1).

Pour le schéma réactionnel 1, il peut être intéressant de simuler l'évolution de la masse normalisée totale, pour une vitesse de chauffe égale à  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , à partir des paramètres  $p_2^*$  estimés (Tableau III.III.7). Cette courbe simulée ainsi que la courbe expérimentale sont présentées dans l'annexe B.8.



Les résultats obtenus pour l'estimation des paramètres  $p_2^*$ , avec comme valeurs d'initialisation les valeurs des paramètres  $p_1^*$ , sont présentés dans le tableau III.III.8. Les paramètres  $p_2^*$  identifiés n'ont pas les mêmes valeurs que les paramètres  $p_1^*$  estimés sans l'utilisation du profil de température optimal, mais sont tout de même relativement proches. Dans le cas particulier du paramètre  $E_1$ , on constate que sa valeur n'a pas sensiblement varié. Concernant les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ , on observe que l'utilisation du profil de température optimal permet de réduire ces valeurs (Figure III.III.22). La figure III.III.20 représente les variations des masses normalisées totales expérimentale et estimée, ainsi que l'évolution du profil de température optimal expérimental.

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Cellulose - schéma 2
	( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$p_1^*$	10	$1,29\cdot 10^8 \in [0,90 - 1,85\cdot 10^8]$	$99\ 835 \pm 2\ 385$	$1,20\cdot 10^6 \in [0,88 - 1,64\cdot 10^6]$	$84\ 836 \pm 1\ 552$
$p_2^*$	Profil optimal	$4,43\cdot 10^8 \in [4,22 - 4,66\cdot 10^8]$	$99\ 868 \pm 1\ 105$	$3,11\cdot 10^{11} \in [2,29 - 4,24\cdot 10^{11}]$	$142\ 934 \pm 875$

	Vitesse de chauffe	$A_3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_3$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$J_1(p)$	F.M.
	( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )				
$p_1^*$	10	$2,66\cdot 10^{17} \in [1,99 - 3,55\cdot 10^{17}]$	$205\ 123 \pm 1\ 488$	1,066	$3,614\cdot 10^{-4}$
$p_2^*$	Profil optimal	$9,68\cdot 10^{16} \in [8,40 - 11,2\cdot 10^{16}]$	$199\ 032 \pm 1\ 362$	0,829	$2,808\cdot 10^{-3}$

Tableau III.III.8 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma 2 avec application du profil de température optimal expérimental, et intervalles de confiance associés.

$$(\kappa = 3).$$

Les évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides, qui sont présentes dans le schéma réactionnel 2, et de la masse normalisée totale sont représentées sur la figure III.III.21 ainsi que le profil de température optimal expérimental.

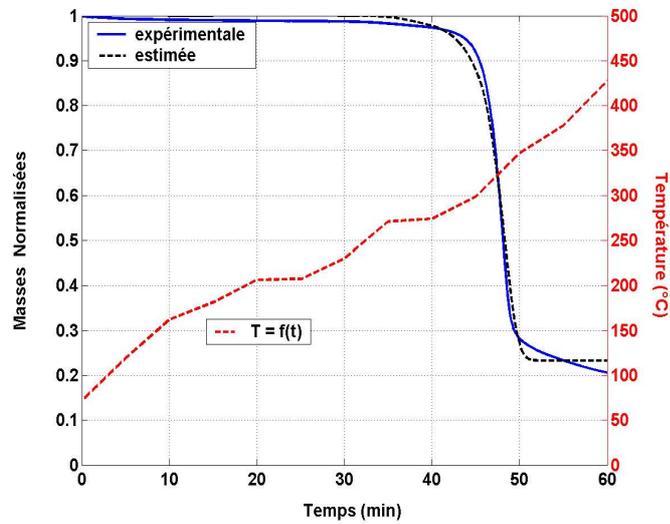


Figure III.III.20 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et de la masse normalisée totale estimée, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel 2).

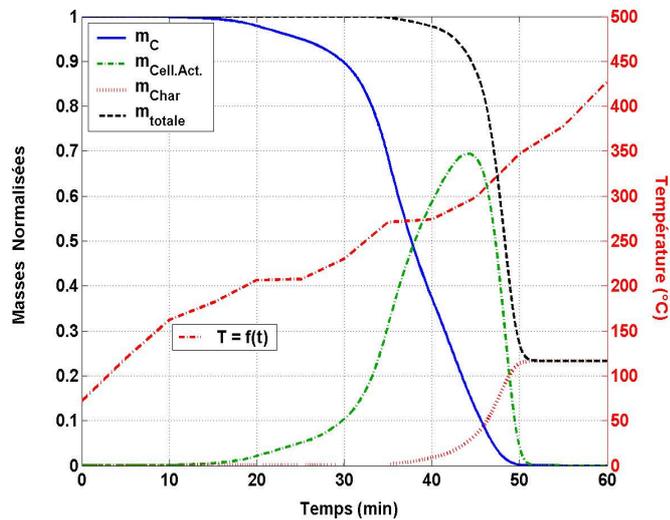


Figure III.III.21 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel 2).

On observe une dégradation thermique de la cellulose dans l'intervalle de temps compris entre 30 et 50 minutes d'expérience. La masse normalisée de l'intermédiaire réactionnel (cellulose active) atteint une valeur maximale égale à 0,69 pour un temps de 44 minutes. La production du résidu carboné s'opère dans un intervalle de temps compris entre 30 et 52 minutes. La masse normalisée totale estimée en fin de dégradation thermique, et qui est également la masse normalisée finale du résidu carboné, est égale à 0,23. D'autre part, la masse normalisée totale expérimentale en fin de dégradation thermique est égale à 0,21, et on observe une légère perte de masse entre 52 et 60 minutes.

D'après les résultats obtenus et comme montrés sur la figure III.III.22, les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  ont respectivement diminuées de 53,7%, 39,7% et 8,5% lorsque l'on utilise le profil de température optimal.

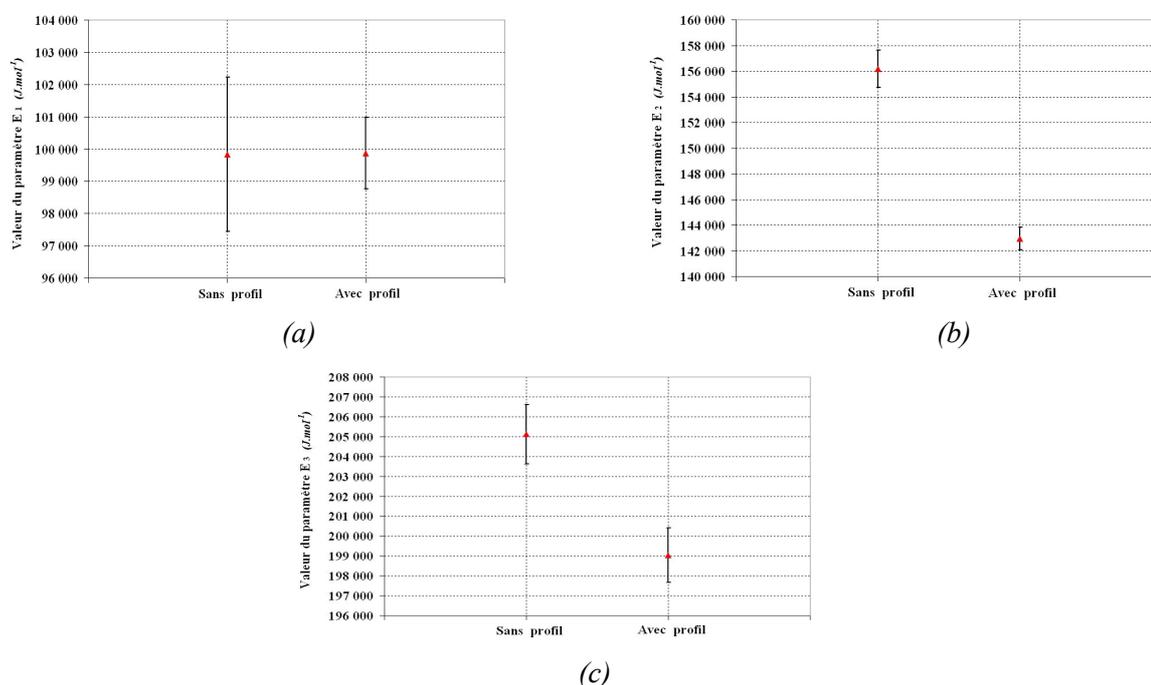


Figure III.III.22 : Valeurs du paramètre  $E_1$  (a), du paramètre  $E_2$  (b) et du paramètre  $E_3$  (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 2).

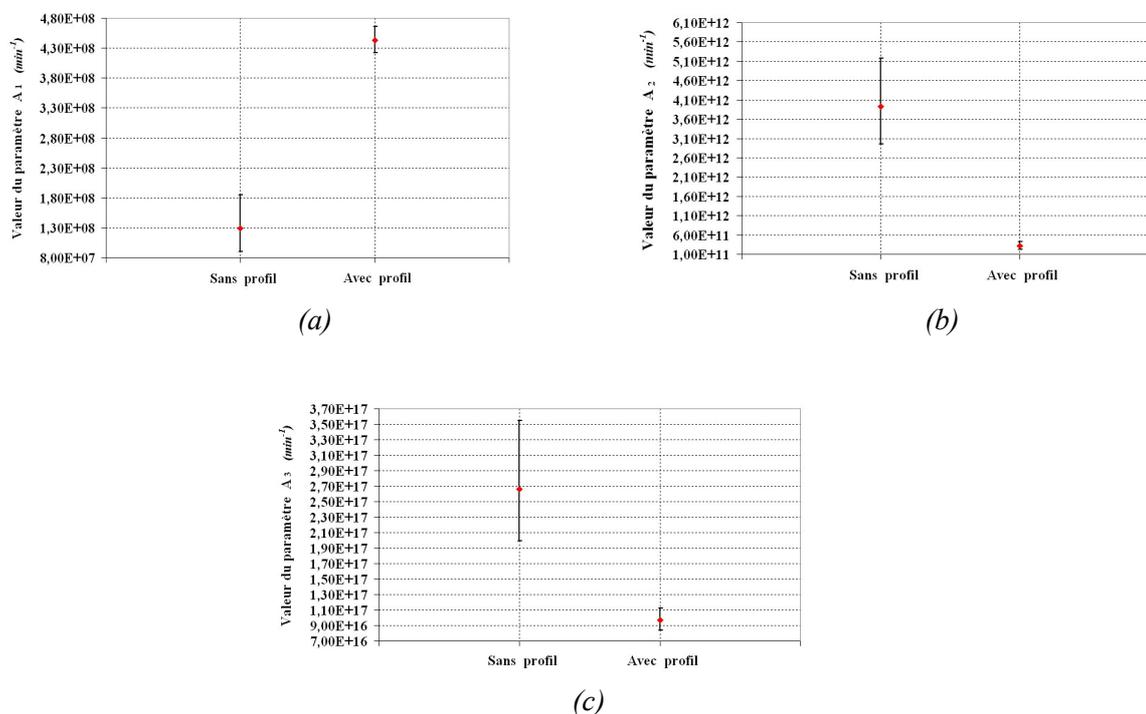


Figure III.III.23 : Valeurs du paramètre  $A_1$  (a), du paramètre  $A_2$  (b) et du paramètre  $A_3$  (c) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel 2).

Dans ce chapitre on a présenté le calcul des intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques  $p_1^*$  à évaluer en considérant les schémas réactionnels 1 et 2. Ensuite, on recherche tout d'abord, à partir du premier jeu de paramètres estimés  $p_1^*$ , le profil de température optimal qui cherche à maximiser le déterminant de la matrice d'information de Fisher. On réalise dans un premier temps une étude en simulation, c'est à dire que la courbe expérimentale est simulée à partir des paramètres  $p_1^*$  et avec l'utilisation du profil de température optimal. Ensuite, on détermine les nouveaux paramètres cinétiques  $p_2^*$  et leurs nouveaux intervalles de confiance relatifs. On observe que les valeurs de ces intervalles de confiance sont meilleures (autrement dit plus faibles) lorsque l'on considère le profil de température optimal. Dans un second temps on effectue une étude expérimentale, c'est à dire que la courbe expérimentale qui considère le profil de température optimal n'est plus simulée mais est réalisée sur la thermobalance du laboratoire. A partir de cette courbe expérimentale, on exécute l'estimation des nouveaux paramètres cinétiques  $p_2^*$  et de leurs nouveaux intervalles de confiance. Si l'on compare les valeurs de ces

intervalles de confiance qui considère le profil de température optimal par rapport aux valeurs obtenues lorsque l'on considère l'expérience thermogravimétrique à une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ , on voit, de la même façon que lors de l'étude en simulation, que les intervalles de confiance sont meilleurs. L'utilisation du profil de température optimal permet donc de réduire les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques à estimer.

En conclusion, on peut dire que chaque profil de température expérimental considéré lors de la procédure d'estimation paramétrique conduit à un jeu de paramètres différents. Cependant, l'utilisation du profil de température optimal permet d'obtenir un jeu de paramètres ( $p_2^*$ ) ayant des intervalles de confiance plus réduits que lorsque le profil de température est constant (mode dynamique). Si l'on désire donc représenter au mieux la courbe estimée d'une expérience thermogravimétrique, il suffit d'effectuer la procédure d'estimation paramétrique décrite dans le paragraphe précédent car on s'intéresse uniquement à la minimisation du critère  $J_1(p)$ . En revanche, si l'on souhaite plutôt obtenir un jeu de paramètres ayant la meilleure précision possible, c'est à dire les intervalles de confiance les plus faibles possibles, il faut considérer le profil de température optimal.

Ces travaux ont fait l'objet d'une présentation orale lors du *17<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis* de Budapest (Hongrie) et donneront lieu à une publication dans la revue scientifique *JAAP (Journal of Analytical and Applied Pyrolysis)* qui paraîtra en 2007.





---

## CHAPITRE IV

# APPLICATION A LA DÉGRADATION THERMIQUE DU CARTON

---



# **CHAPITRE IV**

## **APPLICATION A LA DÉGRADATION THERMIQUE DU CARTON**

---

<b>I. Introduction .....</b>	<b>p 151</b>
<b>II. Dégradation thermique du carton .....</b>	<b>p 152</b>
II.1. Expériences thermogravimétriques du carton .....	p 152
II.2. Schéma réactionnel et modèle cinétique associé .....	p 153
II.3. Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique du carton .....	p 156
II.3.1. Estimations paramétriques pour différentes vitesses de chauffe .....	p 156
II.3.2. Estimations paramétriques à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe .....	p 162
II.4. Profil de température optimal .....	p 165
II.4.1. Détermination d'un profil de température optimal .....	p 165
II.4.2. Estimations paramétriques et détermination des intervalles de confiance associés .....	p 166
II.4.2.1. Etude en simulation .....	p 166
II.4.2.2. Etude expérimentale .....	p 169

---



### I - INTRODUCTION

Afin d'appliquer maintenant la totalité de la procédure décrite et utilisée dans les chapitres précédents, il apparaît intéressant de se pencher sur l'étude de la dégradation thermique d'un solide contenant de la cellulose et couramment présent dans l'industrie tel que le carton (*cardboard*).

Concernant les emballages carton, ceux-ci contiennent 75 à 80% de cellulose extraite de bois. Ils présentent l'avantage d'être recyclables mais ont également d'autres atouts. Une fois vides, ils peuvent être brûlés dans des centrales thermiques appropriées et fournir de l'énergie. En raison de leur composition particulière à base de cellulose, les emballages vides peuvent offrir un potentiel énergétique intéressant. Cette récupération d'énergie convient particulièrement aux pays bien dotés en centrales d'incinération. Pour toutes ces raisons, il semble alors intéressant de chercher à déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique du carton. Cependant, il faut prendre en compte que tous les cartons ne présentent pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques selon les catégories de carton (caisses, emballages de produits liquides, etc.).

Dans ce chapitre, on déterminera, dans un premier temps, les paramètres d'un modèle cinétique associé à un schéma réactionnel considéré pour décrire la dégradation thermique du carton. On estime les valeurs de ces paramètres avec la même procédure que celle mise en place précédemment pour l'étude de la dégradation thermique de la cellulose. Les valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres estimés sont également déterminées. Dans un second temps, on détermine à partir de ces paramètres le profil de température optimal permettant alors de maximiser la valeur du déterminant de la matrice d'information de Fisher. On réalise ensuite une nouvelle expérience thermogravimétrique en considérant le profil de température optimal évalué.

### II - DEGRADATION THERMIQUE DU CARTON

#### II.1- Expériences thermogravimétriques du carton

Toutes les analyses thermogravimétriques effectuées sur le carton sont toujours réalisées avec la thermobalance *Setaram<sup>TM</sup>* 92-16.18. L'échantillon solide utilisé pour ces analyses provient d'un simple carton d'emballages. L'échantillon solide de carton est réduit sous forme de poudre à l'aide d'un broyeur cryogénique fonctionnant avec de l'azote liquide. Les masses initiales des échantillons solides sont comprises entre 3 et 5 mg. Trois expériences thermogravimétriques sont réalisées pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>. L'intervalle d'étude est choisi entre 175 et 575 °C de telle sorte qu'il contienne l'intervalle en température de la dégradation thermique du carton. Pour les vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>, on a une durée d'expérience (en min) égale respectivement à 80, 40 et 26,6 minutes. Les évolutions expérimentales de la masse normalisée totale sont représentées sur les figures IV.II.1(a) et IV.II.1(b), respectivement en fonction de la température (°C) et du temps (min) pour les trois vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>.

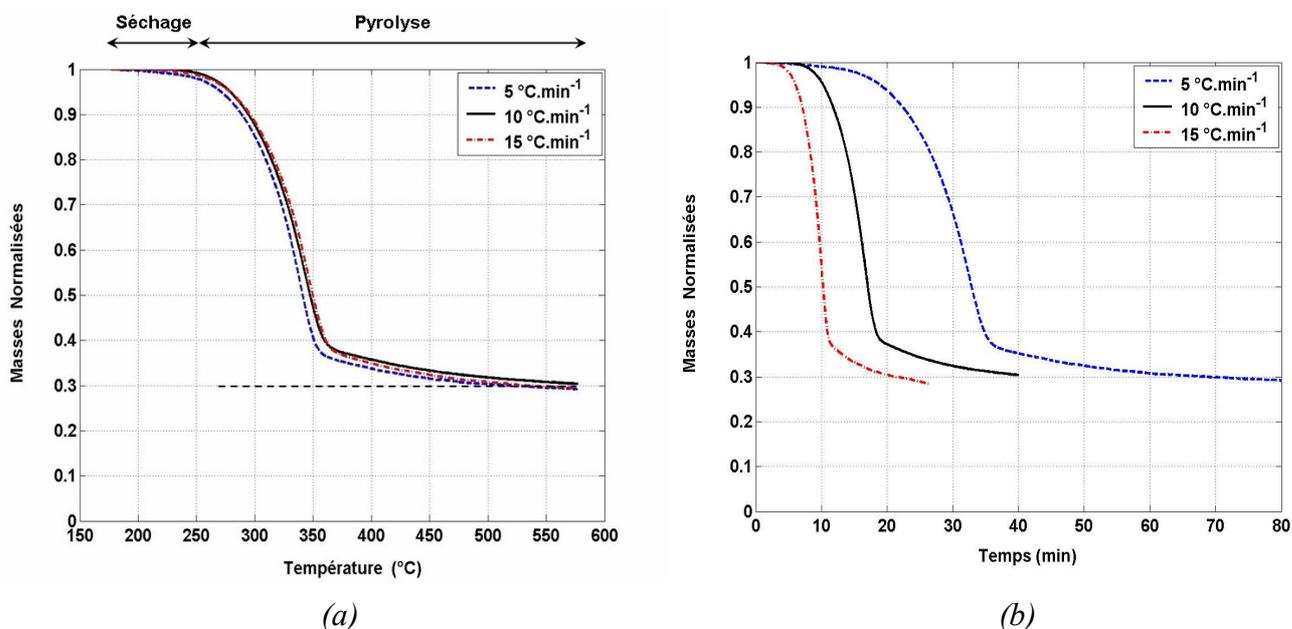


Figure IV.II.1 : Evolutions des masses normalisées expérimentales en fonction de la température en °C (a) et du temps en minutes (b) de la dégradation thermique du carton, pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C/min.

Pour le carton, une première perte de masse se produit entre 175 et 250 °C et est attribuée à l'étape de séchage. La dégradation thermique du carton génère une perte de masse beaucoup plus importante, qui se produit en deux étapes : une première étape rapide jusqu'à environ 350 °C (pour une vitesse de chauffe égale à 5 °C.min<sup>-1</sup>), puis une seconde étape avec une perte de masse plus lente à plus haute température. Une masse normalisée totale constante est obtenue à partir d'une température d'environ 550 °C, la valeur asymptotique correspondante (masse normalisée de résidu carboné) est représentée sur la figure IV.II.1(a) et égale à 0,30.

### *II.2- Schéma réactionnel et modèle cinétique associé*

Les différents schémas réactionnels qui ont été testés pour le carton [David, 2003] sont présentés dans le tableau IV.II.1. Tous ces schémas réactionnels représentent des mécanismes simples. Pour tous ces différents schémas réactionnels, les réactions prises en compte sont des réactions parallèles ou consécutives. Ces réactions introduisent des pseudos espèces : du carton (C), des espèces intermédiaires solides (I), le résidu carboné (Char) et du gaz (G). Le résidu carboné est supposé être une espèce chimique stable (carbone). Les coefficients  $\alpha$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  et  $d'$  sont des coefficients stœchiométriques massiques.

Afin de décrire au mieux la dégradation thermique du carton, présentée dans ce chapitre, on considère le schéma réactionnel n°1 (tableau IV.II.1). Ce schéma réactionnel suppose que le carton (C) produit, avec une première réaction de constante de vitesse  $k_1$ , se dégrade tout d'abord en une espèce intermédiaire solide (I<sub>1</sub>) et une espèce gazeuse (G<sub>1</sub>). L'espèce intermédiaire (I<sub>1</sub>) se dégrade alors à son tour, avec une seconde réaction de constante de vitesse  $k_2$ , en résidu carboné (Char) et en une autre espèce gazeuse (G<sub>2</sub>). Le schéma réactionnel n°2 produit le résidu carboné à partir du carton par la dégradation thermique de deux espèces intermédiaires successives (I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub>). Dans le schéma réactionnel n°3, deux espèces intermédiaires sont produites simultanément par la même réaction de constante de vitesse  $k_1$ . La proportion entre les deux espèces intermédiaires dépend des valeurs des coefficients stœchiométriques massiques  $a$  et  $b$ . Les deux espèces intermédiaires sont ensuite dégradées en résidu carboné et en fraction gazeuse par deux réactions différentes et de constantes de vitesse respectives  $k_2$  et  $k_3$ .

$n^{\circ}$	Schémas réactionnels	Paramètres à estimés
1	$C \xrightarrow{k_1} a I_1 + a' G_1$ $a I_1 \xrightarrow{k_2} b \text{Char} + b' G_2$	$A_1, E_1, a$ $A_2, E_2, b$
2	$C \xrightarrow{k_1} a I_1 + a' G_1$ $a I_1 \xrightarrow{k_2} b I_2 + b' G_2$ $b I_2 \xrightarrow{k_3} c \text{Char} + c' G_3$	$A_1, E_1, a$ $A_2, E_2, b$ $A_3, E_3, c$
3	$C \xrightarrow{k_1} a I_1 + b I_2 + a' G_1$ $a I_1 \xrightarrow{k_2} c \text{Char} + c' G_2$ $b I_2 \xrightarrow{k_3} d \text{Char} + d' G_3$	$A_1, E_1, a, b$ $A_2, E_2, c$ $A_3, E_3, d$
4	$C \xrightarrow{k_1} a I_1 + a' G_1$ $C \xrightarrow{k_2} b \text{Char} + b' G_2$ $a I_1 \xrightarrow{k_3} c \text{Char} + c' G_3$	$A_1, E_1, a$ $A_2, E_2, b$ $A_3, E_3, c$
5	$\alpha C_1 \xrightarrow{k_1} a I_1 + a' G_1$ $(1-\alpha) C_2 \xrightarrow{k_2} b \text{Char} + b' G_2$ $a I_1 \xrightarrow{k_3} c \text{Char} + c' G_3$	$A_1, E_1, a, \alpha$ $A_2, E_2, b$ $A_3, E_3, c$
6	$C \xrightarrow{k_1} a I_1 + a' G_1$ $C \xrightarrow{k_2} b I_2 + b' G_2$ $a I_1 \xrightarrow{k_3} c \text{Char} + c' G_3$ $b I_2 \xrightarrow{k_4} d \text{Char} + d' G_4$	$A_1, E_1, a$ $A_2, E_2, b$ $A_3, E_3, c$ $A_4, E_4, d$

Tableau IV.II.1 : Schémas réactionnels proposés dans la littérature pour décrire la dégradation thermique du carton [David, 2003].

Les schémas réactionnels n°4 et n°5 supposent que le carton se décompose en espèces différentes par deux réactions compétitives et que les espèces solides intermédiaires se dégradent en résidu carboné et en espèce gazeuse. La présence initiale de deux matériaux différents dans le carton est envisagée dans le schéma réactionnel n°5. La proportion entre le premier ( $C_1$ ) et le second matériau ( $C_2$ ) est déterminée par la valeur du coefficient stœchiométrique  $\alpha$ . Le premier de ces deux matériaux est dégradé en une espèce intermédiaire et une espèce gazeuse ; le second matériau se décompose en résidu carboné et en espèce gazeuse. Dans le schéma réactionnel n°6, le carton se dégrade en deux espèces intermédiaires par deux réactions compétitives. Les deux espèces intermédiaires sont supposées différentes, c'est à dire qu'elles ont des propriétés thermochimiques distinctes, ce qui implique des productions de résidu carboné différentes, suivant des cinétiques de réactions différentes. Il est intéressant de noter que pour tous ces schémas réactionnels, on a la possibilité de fixer certaines valeurs des coefficients stœchiométriques massiques à une valeur nulle, ce qui modifie le schéma réactionnel considéré et ainsi le modèle cinétique associé au schéma réactionnel considéré.

Dans notre étude sur la dégradation thermique du carton, on utilise exclusivement le schéma réactionnel n°1 (au vu des résultats obtenus ci-après). Le modèle cinétique, associé à ce schéma réactionnel n°1, est décrit par le système d'équations différentielles ordinaires (Equations IV.II.1 à IV.II.4). Ce modèle exprime les évolutions des différentes masses normalisées des espèces solides, présentes dans le schéma réactionnel n°1 considéré, en fonction de la température durant le procédé de dégradation thermique.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_c}{dt} = -k_1 \cdot m_c(t) = -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot m_c(t) \quad (IV.II.1) \\ \frac{dm_{I_1}}{dt} = a \cdot [k_1 \cdot m_c(t) - k_2 \cdot m_{I_1}(t)] \quad (IV.II.2) \\ \quad = a \cdot \left[ A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot m_c(t) - A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot m_{I_1}(t) \right] \\ \frac{dm_{Char}}{dt} = b \cdot k_2 \cdot m_{I_1}(t) = b \cdot A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot m_{I_1}(t) \quad (IV.II.3) \\ \frac{dT}{dt} = \beta \quad (IV.II.4) \end{array} \right.$$

La masse normalisée totale estimée est déterminée par la somme de toutes les masses normalisées des espèces solides. Dans notre cas, elle est résolue par l'équation IV.II.5 suivante :

$$m_{totale}(t) = m_c(t) + m_{I_1}(t) + m_{Char}(t) \quad (IV.II.5)$$

Les conditions initiales appliquées pour les masses normalisées sont données par les équations IV.II.6 à IV.II.8.

$$\begin{aligned} (\text{à } T = T_i) \quad & \left\{ \begin{array}{l} m_c(t=t_0) = 1 \\ m_{I_1}(t=t_0) = 0 \\ m_{Char}(t=t_0) = 0 \end{array} \right. \end{aligned} \quad \begin{array}{l} (IV.II.6) \\ (IV.II.7) \\ (IV.II.8) \end{array}$$

### II.3- Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique du carton

#### II.3.1- Estimations paramétriques pour différentes vitesses de chauffe

D'après le schéma réactionnel n°1 considéré pour décrire la dégradation thermique du carton, la matrice  $p$  qui est la matrice des paramètres à estimer contient un nombre  $np$  d'éléments égal à 6 et qui sont  $A_1$ ,  $E_1$ ,  $A_2$ ,  $E_2$ ,  $a$  et  $b$ . Pour évaluer les valeurs de ces paramètres, on applique la procédure d'estimation paramétrique mise en place et utilisée lors des chapitres précédents pour l'étude de la dégradation thermique de la cellulose. Les valeurs initiales des paramètres à estimer, qui sont utilisées dans la procédure d'estimation, sont prises égales à :  $A_1 = 2,42.10^7 \text{ min}^{-1}$ ,  $E_1 = 100\ 000 \text{ J.mol}^{-1}$ ,  $A_2 = 1,63.10^5 \text{ min}^{-1}$ ,  $E_2 = 75\ 000 \text{ J.mol}^{-1}$ ,  $a = 0,30$  et  $b = 0,30$ . Ces valeurs sont choisies après la réalisation de plusieurs essais, mais il est à noter que peu de données sont présentes dans la littérature relative à la dégradation thermique du carton en mode dynamique. De la même manière que lors des études précédentes menées sur la dégradation thermique de la cellulose, des bornes inférieures et supérieures sont définies pour les valeurs estimées des paramètres d'Arrhenius et des énergies d'activation. Pour les paramètres d'Arrhenius, les bornes inférieures et supérieures sont respectivement égales à  $1.10^4$  et  $1.10^{15} \text{ min}^{-1}$ . En ce qui concerne les énergies d'activation, elles seront comprises entre  $30\ 000$  et  $300\ 000 \text{ J.mol}^{-1}$ . Les estimations

## Chapitre IV : Application à la dégradation thermique du carton

des paramètres sont réalisées pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup> et tous les résultats sont exposés dans le tableau IV.II.2. D'après ces résultats, on observe que pour chaque vitesse de chauffe prise en compte, on obtient des jeux de paramètres sensiblement différents. Pour chacun de ces jeux de paramètres, on constate que la valeur de l'énergie d'activation  $E_1$  est plus forte que la valeur de l'énergie d'activation  $E_2$ . Autrement dit, la réaction de constante de vitesse  $k_1$ , qui permet de former l'espèce solide intermédiaire ( $I_1$ ) ainsi que l'espèce gazeuse ( $G_1$ ), nécessite une plus forte énergie d'activation que la réaction de constante de vitesse  $k_2$  qui produit le résidu carboné (Char) et une espèce gazeuse ( $G_2$ ).

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et coefficients stoechiométriques						Carton - schéma n°1	
	(°C.min <sup>-1</sup> )	$A_1$ (min <sup>-1</sup> )	$E_1$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$A_2$ (min <sup>-1</sup> )	$E_2$ (J.mol <sup>-1</sup> )	a	b	$J_1(p)$	F.M.
<b>Initialisation</b>		$2,42.10^7$	100 000	$1,63.10^5$	75 000	0,30	0,30		
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	$1,78.10^9$	115 249	$5,50.10^4$	74 136	0,35	0,30	0,177	$5,999.10^{-5}$
	<b>10</b>	$4,71.10^9$	117 502	$2,20.10^4$	65 730	0,37	0,31	0,086	$2,914.10^{-5}$
	<b>15</b>	$3,73.10^9$	115 016	$1,17.10^5$	73 055	0,35	0,30	0,122	$4,141.10^{-5}$

Tableau IV.II.2 : Résultats des estimations paramétriques de la dégradation thermique du carton pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>, à partir du schéma réactionnel n°1.

Pour toutes les estimations paramétriques réalisées, on obtient des valeurs des fonctions de minimisation du même ordre de grandeur ( $\approx 10^{-5}$ ). La valeur du coefficient stoechiométrique massique  $b$ , qui représente la proportion de résidu carboné produit par la réaction de constante de vitesse  $k_2$ , correspond à la valeur finale de la masse normalisée totale et qui est égale à 0,30.

La figure IV.II.2 représente l'évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée ainsi que l'évolution de la température (en °C) en fonction du temps (en min), pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>. Une très légère perte de masse est observée en tout début d'expérience jusqu'à environ 7 minutes ; puis, entre 7 et 19 minutes d'expérience environ, le processus de dégradation thermique proprement dit s'effectue et une perte de masse franche est observée. Ensuite, entre 19 et 40 minutes, on aperçoit une faible perte de masse jusqu'à une valeur égale à 0,30. La courbe représentant l'évolution temporelle de la masse normalisée totale décrit de façon convenable l'évolution temporelle de la masse normalisée totale expérimentale. C'est à dire que l'on observe le même comportement de ces deux évolutions comme le montre la figure IV.II.2. Les résultats du problème direct décrivant l'évolution temporelle des masses

normalisées  $m_C(t)$ ,  $m_{I1}(t)$  et  $m_{Char}(t)$  ainsi que la masse normalisée totale estimée sont représentés sur la figure IV.II.3. On observe que le carton initial se dégrade dans un intervalle de temps compris entre 7 et 19 minutes, jusqu'à ce que sa masse normalisée atteigne une valeur finale qui est nulle. Tout le carton s'est donc dégradé au cours de la décomposition thermique.

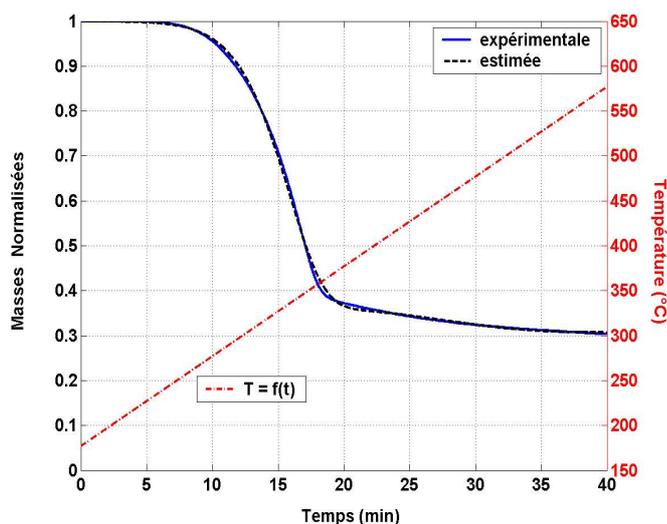


Figure IV.II.2 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min), pour le schéma réactionnel n°1 et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

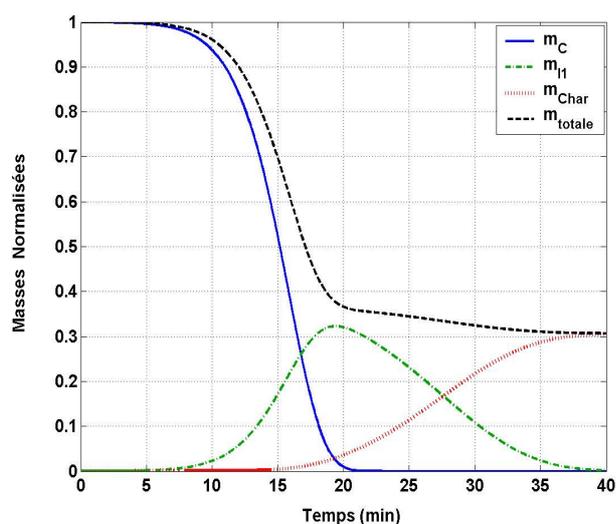


Figure IV.II.3 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), pour le schéma réactionnel n°1 et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La figure IV.II.3 montre, dans un premier temps, que l'espèce solide intermédiaire ( $I_1$ ) est produite entre 7 et 19 minutes, puis dans un second temps, qu'elle se dégrade alors en résidu carboné et en espèce gazeuse ( $G_1$ ) entre 19 et 40 minutes. La valeur maximale de la masse normalisée de l'espèce solide intermédiaire atteinte au bout de 19 minutes est égale à 0,32. La plus grande proportion de la production de résidu carboné s'opère entre 15 et 40 minutes. La masse normalisée totale correspond à la masse normalisée de résidu carboné en fin de dégradation thermique et est égale à 0,30.

Les évolutions des coefficients de sensibilité relative en fonction du temps sont représentées sur la figure IV.II.4 pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ . Les valeurs reparamétrées des paramètres cinétiques obtenus sont les suivantes :  $A_{1r} = 22,272$  ;  $E_{1r} = 14\ 133$  ;  $A_{2r} = 10,003$  et  $E_{2r} = 7\ 906$ . En ce qui concerne les coefficients stœchiométriques massiques  $a$  et  $b$ , ces derniers ne sont pas reparamétrés. Les évolutions des coefficients de sensibilité relative associées aux paramètres  $A_1$  et  $E_1$  atteignent des valeurs plus grandes que les évolutions des coefficients de sensibilité relative de tous les autres paramètres ( $A_2$ ,  $E_2$ ,  $a$  et  $b$ ). Autrement dit, une faible variation des valeurs des paramètres  $A_1$  et  $E_1$  implique une variation plus importante sur la somme des masses calculée que la même variation appliquée aux valeurs des autres paramètres.

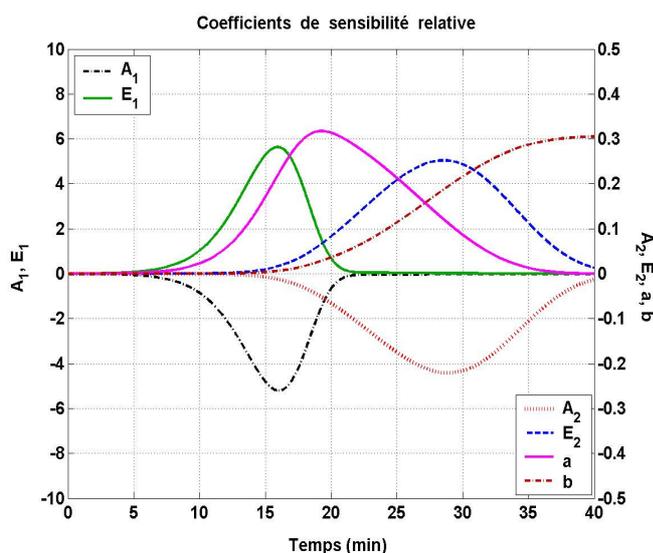


Figure IV.II.4 : Evolutions des valeurs des coefficients de sensibilité relative associés aux paramètres  $A_1$  et  $E_1$  (à gauche) et autres paramètres (à droite), en fonction du temps (en min) pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ .

## Chapitre IV : Application à la dégradation thermique du carton

Si l'on s'intéresse maintenant à l'analyse de la qualité des estimations paramétriques réalisées pour les trois vitesses de chauffe considérées, on détermine alors les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres estimés d'après la procédure présentée et utilisée dans le chapitre précédent. Tous les paramètres estimés et leurs intervalles de confiance associés sont donnés dans le tableau IV.II.3. Les valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres  $E_1$  et obtenues pour les différentes vitesses de chauffe, sont sensiblement du même ordre de grandeur et varient entre 1 887 et 1 972 J.mol<sup>-1</sup>. Toutefois, les valeurs estimées de ce paramètre ne sont pas identiques mais sont néanmoins relativement proches.

Les autres figures relatives aux divers résultats obtenus pour toutes les autres vitesses de chauffe considérées (5 et 15 °C.min<sup>-1</sup>), sont regroupées dans les annexes C.1 et C.2.

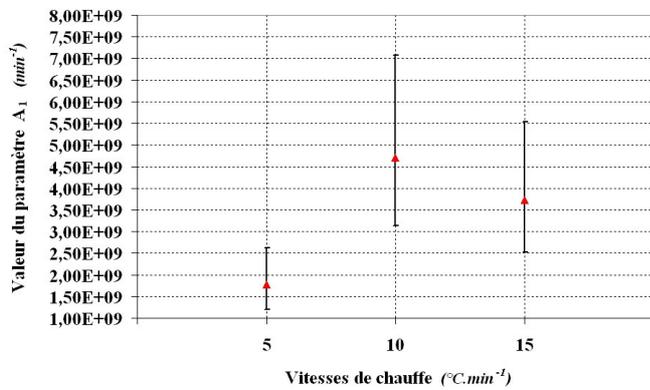
	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Carton - schéma n°1
	(°C.min <sup>-1</sup> )	$A_1$ (min <sup>-1</sup> )	$E_1$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$A_2$ (min <sup>-1</sup> )	$E_2$ (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>Initialisation</b>		2,42.10 <sup>7</sup>	100 000	1,63.10 <sup>5</sup>	75 000
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	1,78.10 <sup>9</sup> ∈ [1,20 - 2,63.10 <sup>9</sup> ]	115 249 ± 1 887	5,50.10 <sup>4</sup> ∈ [0,13 - 236,0.10 <sup>4</sup> ]	74 136 ± 2 139
	<b>10</b>	4,71.10 <sup>9</sup> ∈ [3,13 - 7,07.10 <sup>9</sup> ]	117 502 ± 1 972	2,20.10 <sup>4</sup> ∈ [0,11 - 43,3.10 <sup>4</sup> ]	65 730 ± 5 490
	<b>15</b>	3,73.10 <sup>9</sup> ∈ [2,52 - 5,53.10 <sup>9</sup> ]	115 016 ± 1 911	1,17.10 <sup>5</sup> ∈ [0,05 - 28,6.10 <sup>5</sup> ]	73 055 ± 5 814

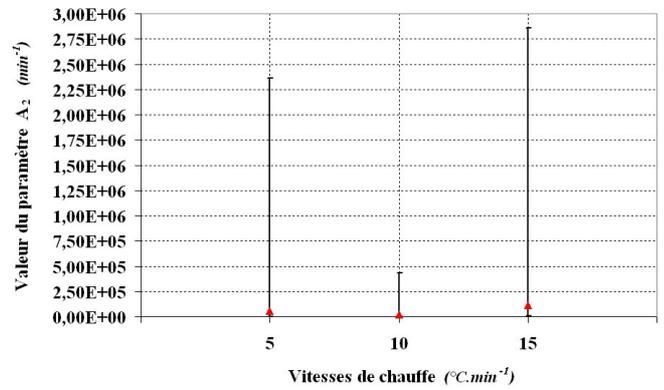
	Vitesse de chauffe	Coefficients stoechiométriques massiques et intervalles de confiance	
	(°C.min <sup>-1</sup> )	a	b
<b>Initialisation</b>		0,30	0,30
<b>Estimations</b>	<b>5</b>	0,35 ± 0,08	0,30 ± 0,06
	<b>10</b>	0,37 ± 0,08	0,31 ± 0,06
	<b>15</b>	0,35 ± 0,08	0,30 ± 0,06

Tableau IV.II.3 : Résultats des estimations des paramètres cinétiques du schéma réactionnel n°1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique du carton (vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>, et  $\kappa = 3$ ).

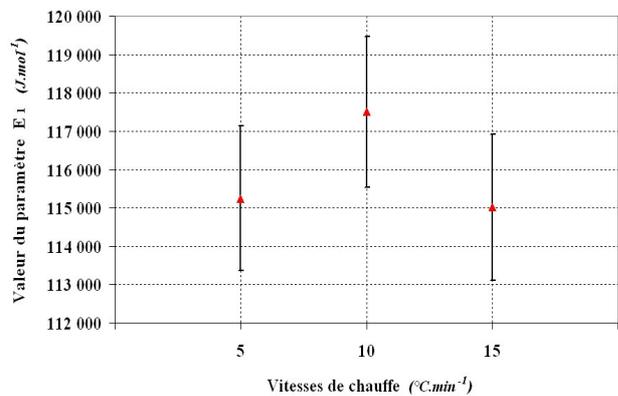
On représente sur la figure IV.II.5, les valeurs de tous les paramètres estimés pour les trois vitesses de chauffe considérées, ainsi que tous les intervalles de confiance associés à chacun de ces paramètres. On peut voir sur cette figure que les valeurs des intervalles de confiance associés au paramètre  $A_1$  semblent être du même ordre de grandeur que ce paramètre. Cependant, les valeurs des intervalles de confiance liés au paramètre  $A_2$ , et plus précisément les valeurs supérieures de ces intervalles semblent relativement élevées, mais il faut toutefois prendre en compte que la valeur du paramètre  $A_2$  est plus faible que la valeur du paramètre  $A_1$ .



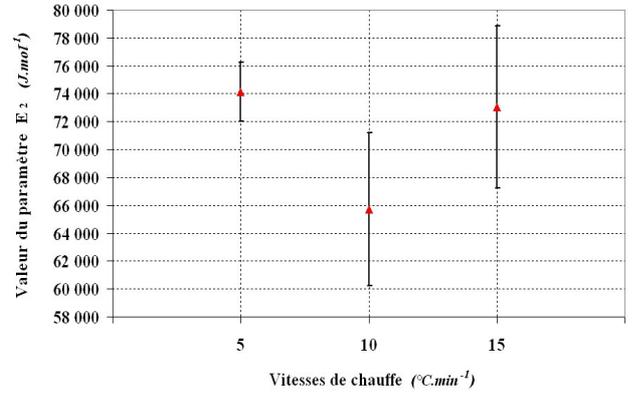
(a)



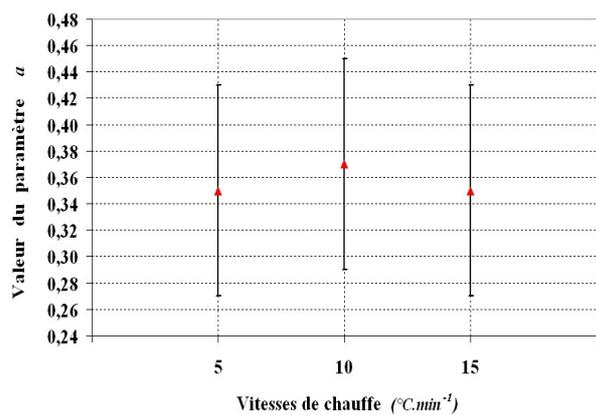
(b)



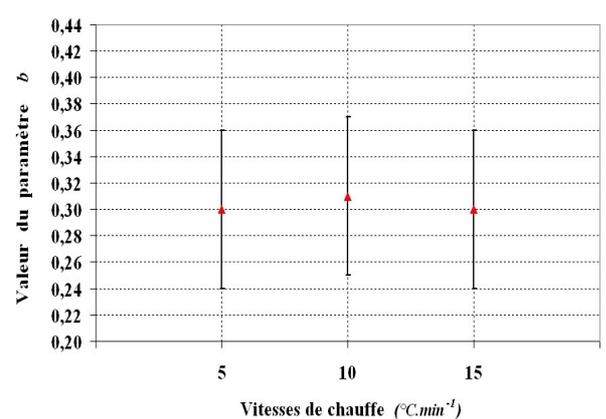
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure IV.II.5: Valeurs du paramètre  $A_1$  (a), du paramètre  $A_2$  (b), du paramètre  $E_1$  (c), du paramètre  $E_2$  (d), du paramètre  $a$  (e) et du paramètre  $b$  (f) obtenues et intervalles de confiance associés pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (schéma réactionnel n°1).

Dans cette partie, on a réalisé l'estimation des paramètres considérés dans le schéma réactionnel n°1 pris en compte pour décrire la dégradation thermique du carton. D'après les valeurs des fonctions de minimisation obtenues, et comme on peut le voir sur la figure IV.II.2 (dans le cas où la vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ ), le choix du schéma réactionnel n°1, et de ce fait du modèle cinétique associé, permet de simuler de façon représentative la réalité expérimentale. De la manière similaire, que lors des études menées sur la dégradation thermique de la cellulose dans les chapitres précédents, on constate que l'on obtient des jeux de paramètres estimés sensiblement différents (Tableau IV.II.3) à partir de chaque vitesse de chauffe considérées indépendamment. Dans le paragraphe suivant, on détermine alors un seul jeu de paramètres à partir d'un jeu de plusieurs expériences thermogravimétriques considérées simultanément. Ces trois expériences thermogravimétriques sont les mêmes que celles utilisées jusqu'à présent pour l'étude de la dégradation thermique du carton, et ont été réalisées pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et  $15\text{ °C.min}^{-1}$ .

### II.3.2- Estimations paramétriques à partir d'un ensemble d'expériences à plusieurs vitesses de chauffe

Les résultats de l'estimation paramétrique, réalisée à partir du jeu de plusieurs vitesses de chauffe considéré, sont regroupés dans le tableau IV.II.4. Le jeu de paramètres obtenu amène à une valeur de la fonction de minimisation F.M. associée qui est égale  $5,361.10^{-4}$ . En comparant cette valeur avec les autres valeurs acquises pour chaque vitesse de chauffe prises indépendamment (Tableau IV.II.2), on s'aperçoit que le jeu de paramètres estimés à partir de plusieurs vitesses de chauffe simultanées est moins adéquat. En effet, dans le cas où l'on considère chaque vitesse de chauffe indépendamment, la valeur de la fonction de minimisation a un ordre de grandeur égal à environ  $10^{-5}$ .

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et coefficients stoechiométriques					Carton - schéma n°1		
	( $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	a	b	$J_1(p)$	F.M.
<b>Initialisation</b>		$4,85.10^8$	100 000	$1,63.10^5$	75 000	0,30	0,30		
<b>Estimation</b>	<b>5 / 10 / 15</b>	$7,39.10^{11}$	142 045	$3,08.10^7$	103 185	0,37	0,31	4,746	$5,361.10^{-4}$

Tableau IV.II.4 : Résultats de l'estimation paramétrique de la dégradation thermique du carton pour un jeu de plusieurs vitesses de chauffe considérées simultanément ( $5/10/15\text{ °C.min}^{-1}$ ), à partir du schéma réactionnel n°1.

Les paramètres  $a$  et  $b$  sont respectivement estimés à des valeurs égales à 0,37 et 0,31, comme dans le cas où l'on considère la vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ . Si l'on compare les valeurs des paramètres estimés données dans le tableau IV.II.4 avec celles estimées pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$ , on constate que toutes les valeurs des paramètres estimés, à l'exception des valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  sont plus élevées que celles obtenues pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et  $15\text{ °C.min}^{-1}$  (Tableau IV.II.2). Autrement dit, le jeu de paramètres obtenu et donné dans le tableau IV.II.4 est différent des trois jeux de paramètres obtenus pour ces trois vitesses de chauffe prises indépendamment. Ce jeu permet alors de représenter simultanément la décomposition thermique du carton étudié pour les trois vitesses de chauffe considérées.

Les figures IV.II.6(a) et (b) représentent les courbes estimées et expérimentales des masses normalisées totales respectivement en fonction du temps (en min) et de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) pour les trois vitesses de chauffe. Les valeurs des fonctions de minimisation pour chaque vitesse de chauffe sont déterminées (Tableau IV.II.5).

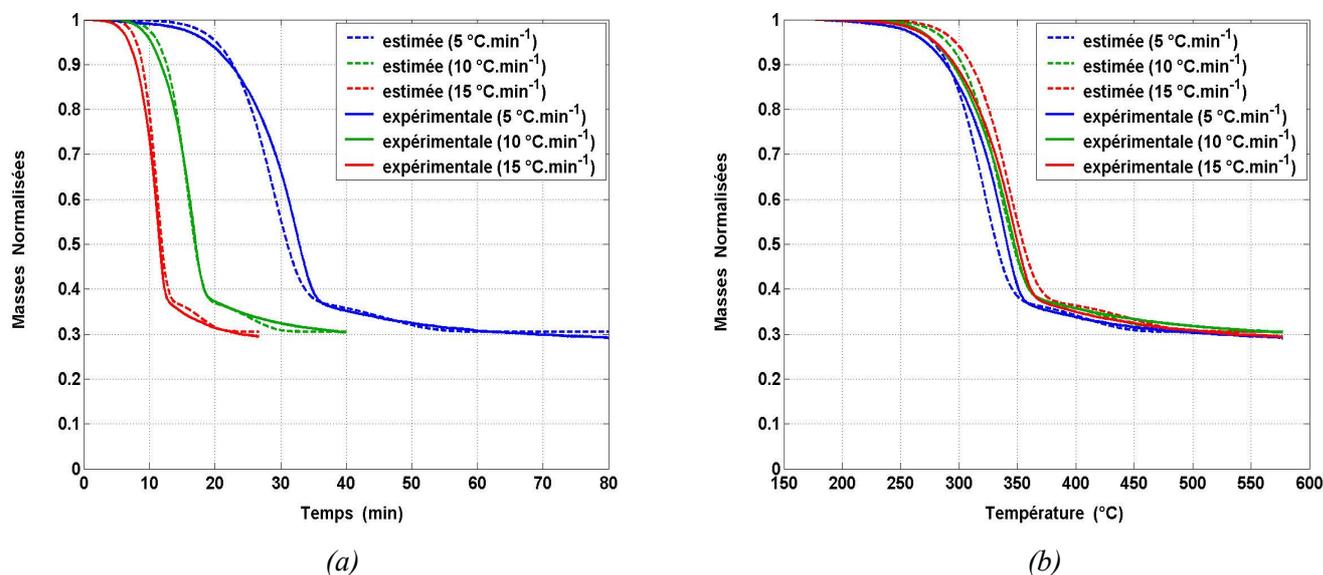


Figure IV.II.6 : Evolutions des masses normalisées totales expérimentales et estimées en fonction du temps en minutes (a) et de la température en  $^{\circ}\text{C}$  (b), pour le schéma réactionnel n<sup>o</sup>1 pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et  $15\text{ °C.min}^{-1}$ .

On peut alors voir, d'après le tableau IV.II.5, que la valeur de la fonction de minimisation associée à la vitesse de chauffe égale à  $5\text{ °C.min}^{-1}$ , est supérieure par rapport aux autres valeurs.

## Chapitre IV : Application à la dégradation thermique du carton

Autrement dit, on obtient pour cette vitesse de chauffe une moins bonne représentation de la réalité expérimentale par rapport aux autres vitesses de chauffe étudiées.

Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Carton - schéma n°1	
	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
5	2,388	8,092.10 <sup>-4</sup>
10	0,465	1,576.10 <sup>-4</sup>
15	1,893	6,415.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV.II.5 : Valeurs des critères de minimisation et des fonctions de minimisation obtenues pour chaque vitesse de chauffe (5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>) avec application du schéma réactionnel n°1.

Le jeu de paramètres estimés (Tableau IV.II.4) permet donc d'obtenir une courbe estimée qui est meilleure par rapport à la courbe expérimentale dans les cas où la vitesse de chauffe est égale à 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>. C'est ce que l'on constate également sur la figure IV.II.6.

Les résultats obtenus pour les paramètres et les intervalles de confiance qui leurs sont associés, sont présentés dans le tableau IV.II.6. Les valeurs des paramètres A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> sont respectivement comprises dans des intervalles de confiance du même ordre de grandeur que ces paramètres. Les valeurs de ces intervalles de confiance sont, de façon générale, plus faibles que celles acquises pour chaque vitesse de chauffe considérée indépendamment (Tableau IV.II.3).

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Carton - schéma n°1
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>Initialisation</b>		4,85.10 <sup>8</sup>	100 000	1,63.10 <sup>5</sup>	75 000
<b>Estimation</b>	5/10/15	7,39.10 <sup>11</sup> ∈ [3,78 - 14,4.10 <sup>11</sup> ]	142 045 ± 1 010	3,08.10 <sup>7</sup> ∈ [1,18 - 8,05.10 <sup>7</sup> ]	103 185 ± 2 571

	Vitesse de chauffe	Coefficients stoechiométriques massiques et intervalles de confiance			Carton - schéma n°1
	(°C.min <sup>-1</sup> )	a	b	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
<b>Initialisation</b>		0,30	0,30		
<b>Estimation</b>	5/10/15	0,37 ± 0,05	0,31 ± 0,01	4,746	5,361.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV.II.6 : Résultats de l'estimation des paramètres du schéma réactionnel n°1 avec les intervalles de confiance associés pour la dégradation thermique du carton (5/10/15 °C.min<sup>-1</sup>, et κ = 9).

Les valeurs estimées des paramètres  $E_1$  et  $E_2$  ainsi que les intervalles de confiance qui leurs sont relatifs, sont représentés sur la figure IV.II.7.

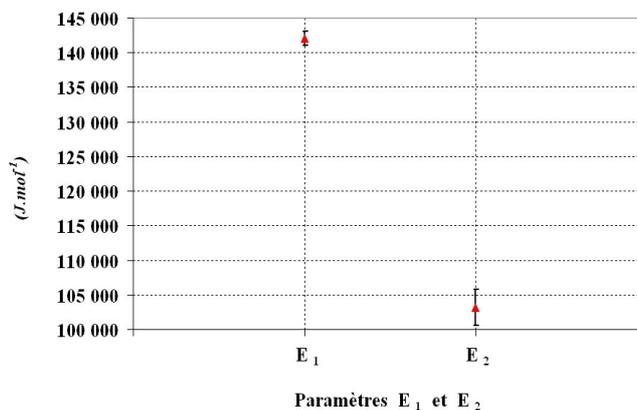


Figure IV.II.7 : Valeurs des paramètres  $E_1$  et  $E_2$  obtenues et intervalles de confiance associés avec utilisation du schéma réactionnel n°1 ( $5/10/15$  °C.min<sup>-1</sup>).

### II.4- Profil de température optimal

#### II.4.1- Détermination d'un profil de température optimal

Afin de déterminer le profil de température optimal, on réalise la procédure décrite dans le chapitre précédent (Figure III.III.6). On recherche le profil de température à partir des valeurs des paramètres  $p_i^*$  relatifs à une vitesse de chauffe égale à  $10$  °C.min<sup>-1</sup> et donnés dans le tableau IV.II.7. L'évolution du profil de température optimal est représentée sur la figure IV.II.9. Le nombre  $N$  de sous-intervalles est égal à  $8$  ; en effet, le profil de température optimal est composé de  $8$  profils linéaires successifs ayant chacun une durée  $\Delta t$  égale à  $5$  minutes. Les bornes inférieures et supérieures  $\beta_{min}$  et  $\beta_{max}$  sont respectivement égales à  $0$  et  $10$  °C.min<sup>-1</sup>. Les valeurs optimales obtenues pour l'estimation des profils linéaires  $\beta_k$ , données en °C.min<sup>-1</sup>, sont :  $3.29, 10.00, 10.00, 10.00, 5.52, 3.89, 0.00, 0.00$ . La température initiale  $T_i = 175$  °C et la température finale  $T_f = 390$  °C correspondent respectivement aux temps  $t_0 = 0$  et  $t_f = 40$  min. Le profil de température optimal est obtenu lorsque la valeur du critère  $J_2(p)$  est maximale. L'évolution de ce critère en fonction du nombre d'itérations est représentée sur la figure IV.II.8.

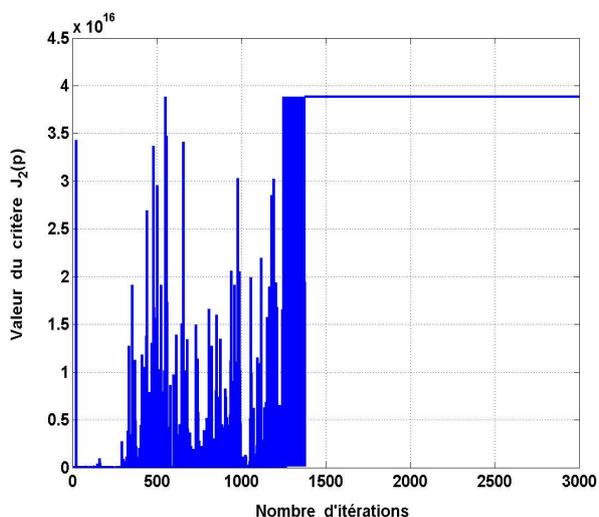


Figure IV.II.8 : Evolution de la valeur du critère  $J_2(p)$  en fonction du nombre d'itérations - (schéma réactionnel n°1).

La valeur initiale du critère  $J_2(p)$  qui est la valeur obtenue lorsque l'on considère les profils successifs initiaux  $\beta_k$  égaux à  $10 \text{ °C.min}^{-1}$  et les paramètres  $p_i^*$  lors de la première itération, est égale à  $1,95.10^2$ . La valeur maximale du critère  $J_2(p)$  est égale à  $3,89.10^{16}$ , et est atteinte au bout de 1400 itérations.

### II.4.2- Estimations paramétriques et détermination des intervalles de confiance associés

#### II.4.2.1- Etude en simulation

La figure IV.II.9 représente les évolutions temporelles des masses normalisées des espèces solides prises en compte d'après le schéma réactionnel n°1, l'évolution temporelle de la masse normalisée totale ainsi que le profil de température optimal. Toutes ces évolutions sont simulées à partir des paramètres  $p_i^*$  et application du profil de température optimal. On observe un décalage temporel par rapport à l'expérience thermogravimétrique réalisée à une vitesse de chauffe égale à  $10 \text{ °C.min}^{-1}$ . C'est à dire que le fait d'appliquer plusieurs profils linéaires successifs ayant des valeurs comprises entre 0 et à  $10 \text{ °C.min}^{-1}$ , retarde le processus de dégradation thermique proprement dit (là où la perte de masse est la plus franche). Dans ce cas précis, ce processus s'effectue entre 11 et 23 minutes.

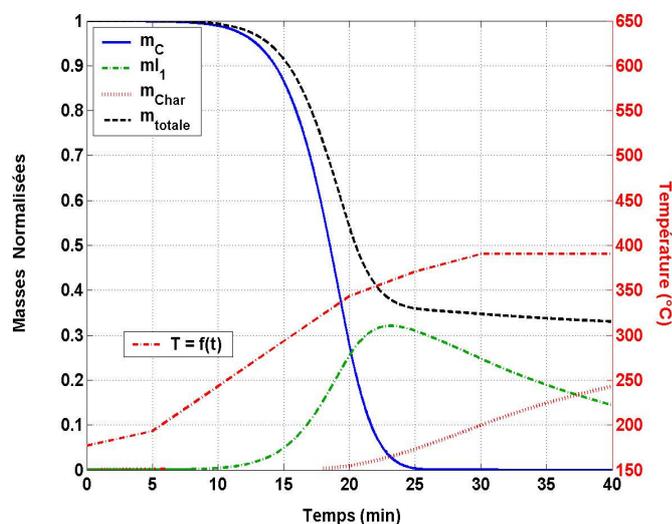


Figure IV.II.9 : Evolutions simulées (avec les paramètres  $p_1^*$ ) des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min), et évolution du profil de température optimal composé de 8 profils linéaires successifs - (schéma réactionnel n°1).

Afin de réaliser une étude en simulation, comme dans le chapitre précédent (Figure III.III.6), la courbe représentative de la masse normalisée totale estimée, qui est exposée sur la figure IV.II.9, est utilisée comme étant la nouvelle courbe expérimentale. On estime alors, à partir de cette courbe expérimentale qui a été simulé, les nouveaux paramètres  $p_2^*$  et les intervalles de confiance qui leurs sont associés. Tous les résultats sont donnés dans le tableau IV.II.7 suivant :

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Carton - schéma n°1
	(°C.min <sup>-1</sup> )	$A_1$ (min <sup>-1</sup> )	$E_1$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$A_2$ (min <sup>-1</sup> )	$E_2$ (J.mol <sup>-1</sup> )
$p_1^*$	10	$4,71 \cdot 10^9 \in [3,13 - 7,07 \cdot 10^9]$	$117\,502 \pm 1\,972$	$2,20 \cdot 10^4 \in [0,11 - 43,3 \cdot 10^4]$	$65\,730 \pm 5\,490$
$p_2^*$	Profil optimal	$4,71 \cdot 10^9 \in [3,71 - 5,98 \cdot 10^9]$	$117\,502 \pm 1\,716$	$2,20 \cdot 10^4 \in [1,80 - 2,70 \cdot 10^4]$	$65\,730 \pm 4\,125$

	Vitesse de chauffe	Coefficients stoechiométriques massiques et intervalles de confiance	
	(°C.min <sup>-1</sup> )	a	b
$p_1^*$	10	$0,37 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,06$
$p_2^*$	Profil optimal	$0,37 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,01$

Tableau IV.II.7 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma réactionnel n°1 sans et avec application du profil de température optimal, et intervalles de confiance associés.

( $\kappa = 3$ ).

Pour réaliser l'estimation des paramètres  $p_2^*$ , les valeurs initiales de ces paramètres sont prises égales aux valeurs des paramètres  $p_1^*$  données dans le tableau IV.II.7 pour la vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

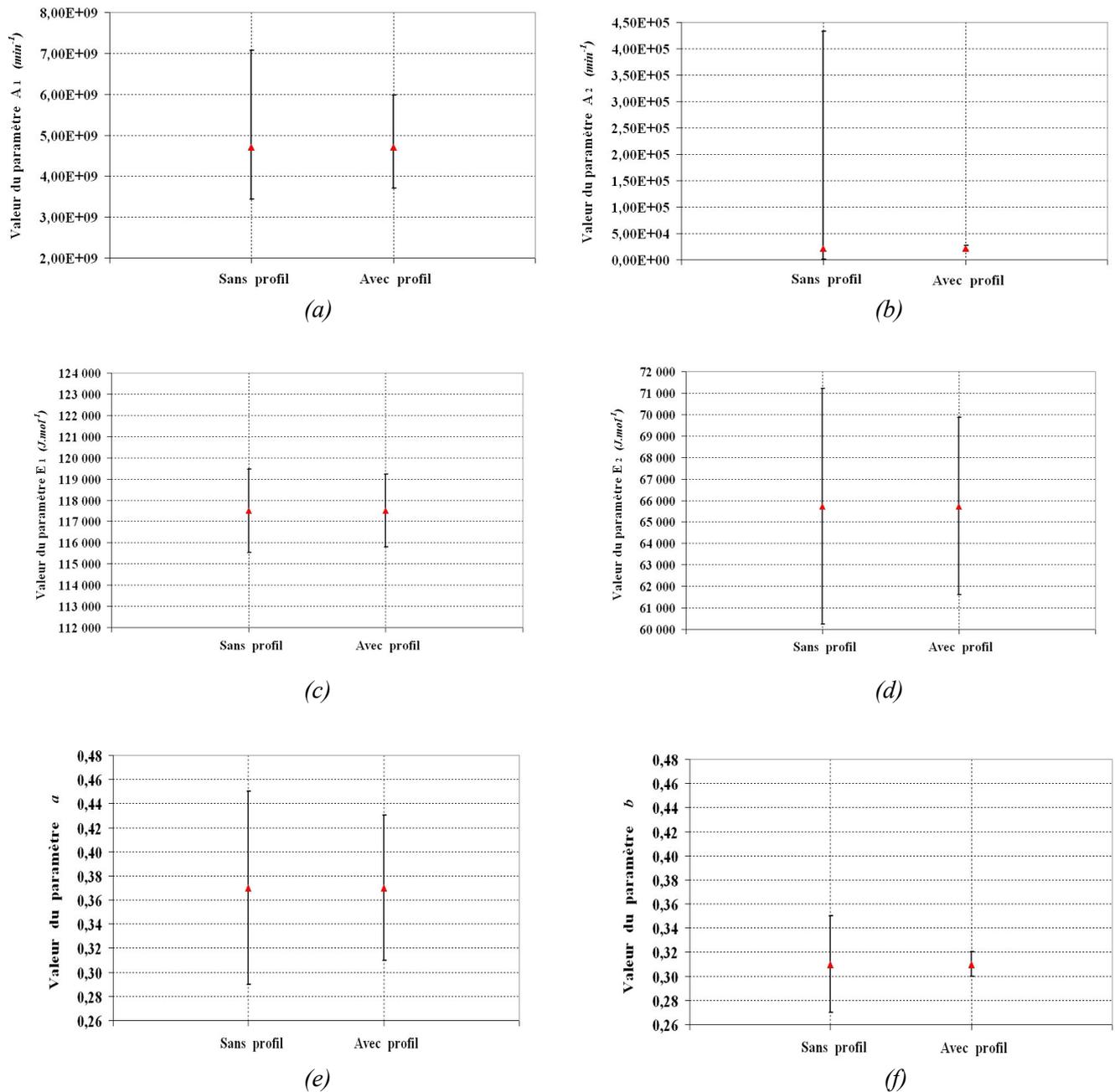


Figure IV.II.10: Valeurs du paramètre  $A_1$  (a), du paramètre  $A_2$  (b), du paramètre  $E_1$  (c), du paramètre  $E_2$  (d), du paramètre  $a$  (e) et du paramètre  $b$  (f) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal (schéma réactionnel n°1).

Dans le cadre de l'étude en simulation, les valeurs estimées des paramètres  $p_1^*$  sont identiques aux valeurs des paramètres  $p_2^*$ , cependant l'application du profil de température optimal sur la courbe expérimentale considérée a conduit à une réduction des intervalles de confiance liés aux paramètres. Si l'on compare les résultats obtenus dans le tableau IV.II.7, on remarque que tous les intervalles de confiance associés aux paramètres  $p_2^*$  (avec considération du profil de température optimal) sont plus faibles et donc meilleurs que ceux associés aux paramètres  $p_1^*$  obtenus pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C.min}^{-1}$  (sans considération du profil de température optimal). Toutes les valeurs des paramètres  $p_1^*$  et  $p_2^*$ , ainsi que les valeurs des intervalles de confiance qui leurs sont associés, sont montrées sur la figure IV.II.10. Les valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $a$  et  $b$  ont respectivement diminuées de 13,0%, 24,9%, 50% et 83,3%. Les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres  $A_1$  et  $A_2$  ont également été améliorées.

Cette étude en simulation permet de montrer que l'utilisation du profil de température optimal pour une expérience thermogravimétrique simulée conduit à de nouvelles valeurs des intervalles de confiance liés aux paramètres  $p_2^*$  qui sont meilleures que les valeurs obtenues sans utiliser le profil de température optimal (liés aux paramètres  $p_1^*$ ).

### *II.4.2.2- Etude expérimentale*

Dans cette étude expérimentale, on réalise une expérience thermogravimétrique qui considère le profil de température optimal déterminé précédemment. On détermine, également dans ce paragraphe, les nouveaux intervalles de confiance dans le cas où l'on prend en compte des données thermogravimétriques réelles et non simulées. Tous les résultats obtenus pour l'estimation des nouveaux paramètres  $p_2^*$  et de leurs intervalles de confiance relatifs sont regroupés dans le tableau IV.II.8. Le profil de température optimal expérimental et les évolutions temporelles des masses normalisées totale expérimentale et estimée sont donnés sur la figure IV.II.11. De la même façon que l'étude en simulation précédente, les valeurs des paramètres initiaux sont celles des paramètres  $p_1^*$ . Toutefois, lorsque l'on réalise l'étude expérimentale, on trouve des valeurs des paramètres  $p_2^*$  différentes des valeurs des paramètres  $p_1^*$ .

## Chapitre IV : Application à la dégradation thermique du carton

	Vitesse de chauffe	Paramètres cinétiques et intervalles de confiance			Carton - schéma n°1
	(°C.min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )
$p_1^*$	10	$4,71.10^9 \in [3,13 - 7,07.10^9]$	$117\,502 \pm 1\,972$	$2,20.10^4 \in [0,11 - 43,3.10^4]$	$65\,730 \pm 5\,490$
$p_2^*$	Profil optimal	$2,75.10^{10} \in [2,19 - 3,46.10^{10}]$	$130\,189 \pm 1\,284$	$2,20.10^4 \in [1,55 - 3,14.10^4]$	$44\,143 \pm 3\,278$

	Vitesse de chauffe	Coefficients stoechiométriques massiques et intervalles de confiance			
	(°C.min <sup>-1</sup> )	a	b	J <sub>1</sub> (p)	F.M.
$p_1^*$	10	$0,37 \pm 0,08$	$0,31 \pm 0,06$	0,086	$2,914.10^{-5}$
$p_2^*$	Profil optimal	$0,45 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$	0,205	$6,942.10^{-5}$

Tableau IV.II.8 : Résultats de l'estimation des paramètres cinétiques du schéma réactionnel n°1 sans et avec application du profil de température optimal expérimental, et intervalles de confiance associés.

( $\kappa = 3$ ).

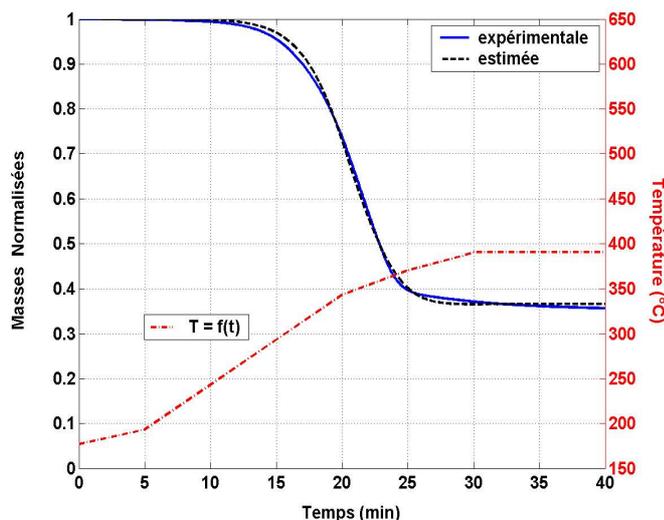


Figure IV.II.11 : Evolution de la masse normalisée totale expérimentale et de la masse normalisée totale estimée, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel n°1).

Les évolutions temporelles des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale estimée sont représentées sur la figure IV.II.12. La formation du résidu carboné (Char) s'effectue dans un intervalle de temps compris entre 12 et 28 minutes. La masse normalisée totale estimée tend vers sa valeur finale qui est égale à 0,37 et qui correspond à la

valeur du coefficient stœchiométrique massique  $b$  associé au résidu carboné, soit à la valeur finale de la masse normalisée du résidu carboné. La masse normalisée de l'intermédiaire réactionnel ( $I_1$ ) atteint une valeur maximale au bout de 20 minutes qui est égale à 0,035 et qui est relativement faible par rapport aux valeurs maximales des autres masses normalisées considérées.

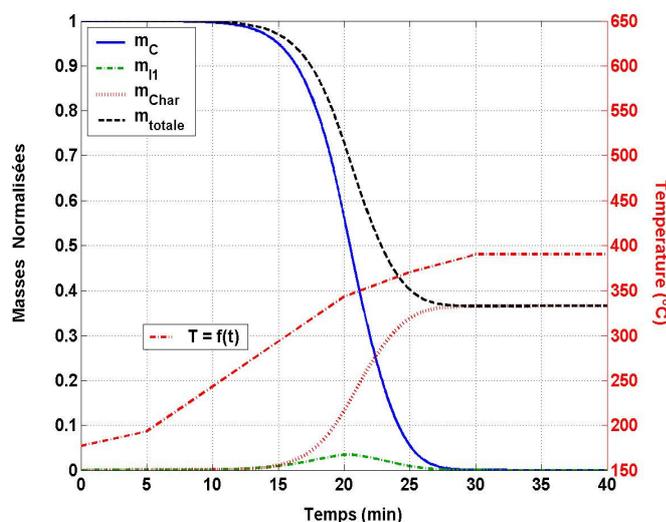


Figure IV.II.12 : Evolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale, et évolution du profil de température optimal expérimental en fonction du temps (min) (schéma réactionnel n°1).

D'après les résultats regroupés dans le tableau IV.II.8 et comme montré sur la figure IV.II.13, les valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $a$  et  $b$  ont respectivement diminuées de 34,9%, 40,3%, 75,0% et 83,3%.

L'étude expérimentale nous donne des valeurs pour les paramètres  $p_2^*$  qui sont différentes des valeurs des paramètres  $p_1^*$ . Tous les intervalles de confiance associés aux paramètres estimés sont plus faibles pour les paramètres  $p_2^*$  que pour les paramètres  $p_1^*$ . Autrement dit, le fait de considérer une expérience thermogravimétrique, réalisée en appliquant le profil de température optimal déterminé à partir des paramètres  $p_1^*$ , permet donc d'estimer de nouveaux paramètres  $p_2^*$  ayant de meilleurs intervalles de confiance que les paramètres  $p_1^*$ .

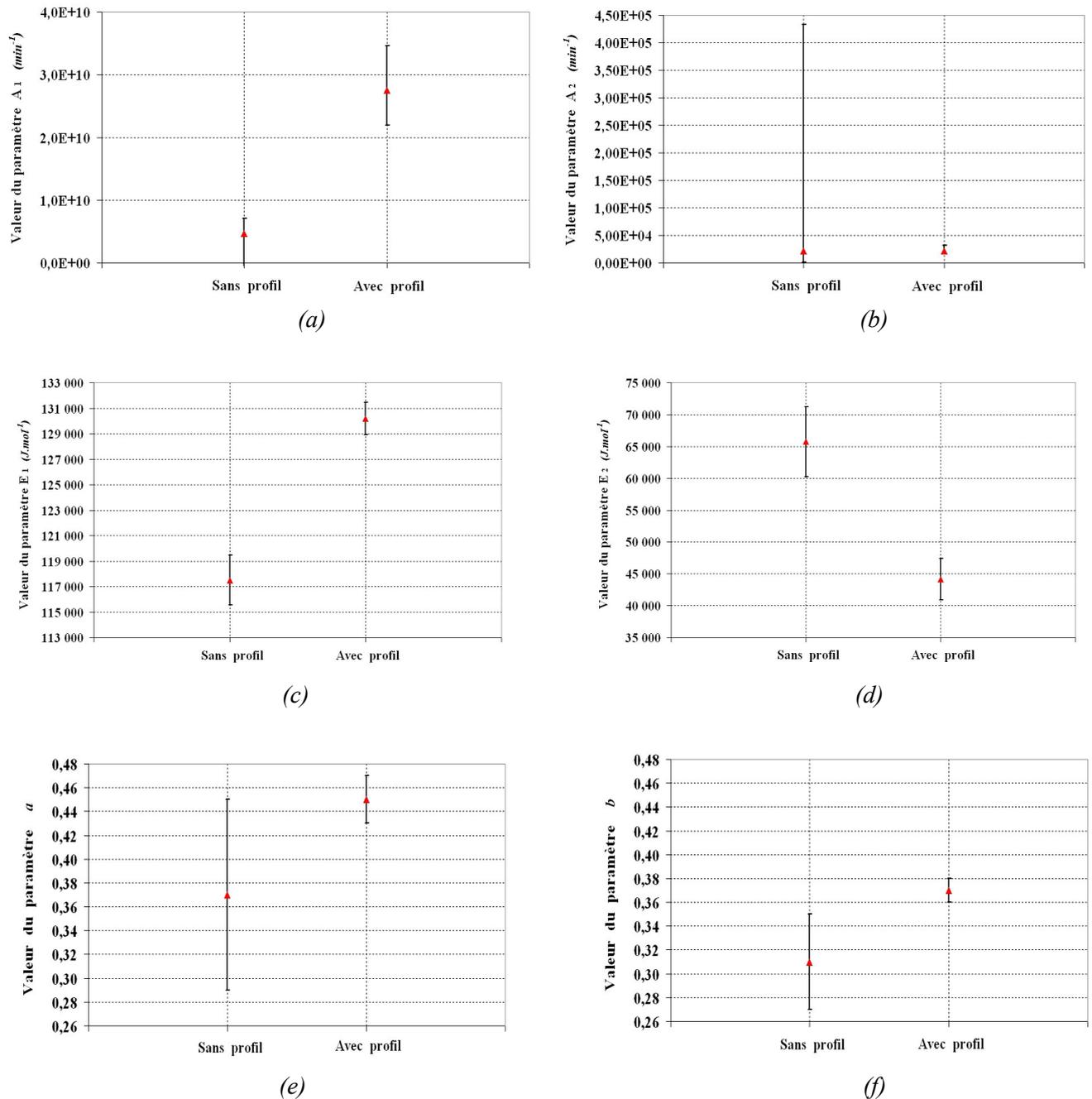


Figure IV.II.13: Valeurs du paramètre  $A_1$  (a), du paramètre  $A_2$  (b), du paramètre  $E_1$  (c), du paramètre  $E_2$  (d), du paramètre  $a$  (e) et du paramètre  $b$  (f) obtenues et intervalles de confiance associés sans et avec profil de température optimal expérimental (schéma réactionnel n°1).

Du fait que l'on obtienne des jeux de paramètres cinétiques  $p_1^*$  différents pour chaque vitesse de chauffe considérée, on simule les courbes thermogravimétriques relatives aux vitesses de chauffe égale à 5 et 15  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  à partir du jeu de paramètres estimé pour une vitesse de chauffe égale à

## Chapitre IV : Application à la dégradation thermique du carton

---

10 °C.min<sup>-1</sup> (Tableau IV.II.2). Ces courbes ainsi simulées permettent également d'obtenir une représentation des courbes expérimentales présentées dans l'annexe C.3.

Il peut être également intéressant de simuler l'évolution de la masse normalisée totale, pour une vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>, à partir des paramètres  $p_2^*$  estimés (Tableau IV.II.8). Cette courbe simulée ainsi que la courbe expérimentale sont présentées dans l'annexe C.4.

L'application de la totalité de la procédure mise en place a été réalisée dans ce chapitre, pour un solide tel que le carton, et plus précisément le carton utilisé pour les emballages classiques. L'étude de la dégradation thermique de ce matériau solide a été effectuée du fait que les cartons d'emballages contiennent 75 à 80% de cellulose extraite de bois, et que la dégradation thermique de la cellulose a été étudiée dans les chapitres précédents.

A partir d'un schéma réactionnel simple qui a été proposé [David, 2003] et de son modèle cinétique associé, on a estimé les paramètres cinétiques et les coefficients stœchiométriques massiques considérés. Les jeux de paramètres évalués, pour les différentes vitesses de chauffe étudiées, permettent d'obtenir des valeurs de fonction de minimisation d'un ordre de grandeur égal à 10<sup>-5</sup>. Ceci se traduit par le fait que ces jeux de paramètres estimés, pour le schéma réactionnel pris en compte, permettent de représenter de façon correcte la dégradation thermique du carton observée expérimentalement. Lors des diverses estimations des paramètres  $p_1^*$  réalisées, les valeurs des intervalles de confiance associés à chaque paramètre ont été déterminées. En complément des travaux réalisés dans la littérature sur la dégradation thermique du carton [David, 2003], on a effectué les estimations des paramètres  $p_1^*$  associés au schéma réactionnel n°1 considéré pour différentes vitesses de chauffe, mais pour un échantillon de carton solide d'un type différent. Toutefois, la procédure utilisée et mise en place dans nos travaux permet de déterminer un profil de température optimal à partir des paramètres  $p_1^*$  relatifs à la vitesse de chauffe égale à 10 °C.min<sup>-1</sup>. On a montré en conséquence que, la prise en compte d'une expérience thermogravimétrique considérant ce profil de température optimal, permet de diminuer les valeurs des intervalles de confiance associés aux nouveaux paramètres  $p_2^*$  obtenus par rapport aux valeurs des intervalles de confiance acquises pour les paramètres  $p_1^*$ . Dans ce chapitre, les études effectuées sont exclusivement limitées pour les cas où la dégradation thermique du carton est réalisée avec valeur de la vitesse de chauffe comprise entre 5 et 15 °C.min<sup>-1</sup>. Dans nos travaux, et à partir du schéma réactionnel considéré, on peut donc

représenter de façon élémentaire la courbe thermogravimétrique expérimentale de la dégradation thermique du carton étudié. Toutefois, il faut prendre en considération que d'autres types de carton peuvent être mieux représentés avec d'autres schémas réactionnels que celui utilisé dans ce chapitre. Il n'existe donc pas de schémas réactionnels globaux permettant de décrire la dégradation thermique de plusieurs échantillons d'un même solide mais ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Le choix du modèle réactionnel reste alors une étape primordiale dans le développement de modèles de simulation de procédés de traitement thermique de déchets solides. Plus on obtient une représentation exacte de la réalité expérimentale et plus on se rapproche des « vraies » valeurs des paramètres associés à la dégradation thermique du carton étudié à condition d'admettre que le schéma réactionnel considéré décrit parfaitement la réalité expérimentale. Cela permet alors de représenter au mieux la décomposition thermique, et dans un but de récupération d'énergie à partir de la dégradation thermique du carton, il est préférable de connaître le schéma réactionnel le plus adapté et les valeurs des paramètres représentant au mieux l'expérience thermogravimétrique considérée. Ainsi, il est possible de déterminer les évolutions temporelles massiques des différentes espèces présentes lors de la dégradation thermique de l'échantillon solide. C'est à dire de quantifier les masses normalisées des différentes espèces en fonction du temps et/ou de la température, ce qui paraît être complémentaire voire nécessaire dans le cadre d'études visant à l'optimisation de la production de certaines espèces solides ou gazeuses.





---

# CONCLUSION

---



---

## CONCLUSION

La dégradation thermique a certainement une place à prendre parmi les filières de traitement des déchets solides, et éventuellement en tant que prétraitement complémentaire à l'incinération par exemple. La conception d'un procédé de décomposition thermique dédié à un déchet particulier permet alors d'effectuer une valorisation probable de ce déchet et d'obtenir un résidu solide final. Ce procédé est particulièrement intéressant pour le traitement de déchets industriels qui présentent généralement une composition relativement homogène. Dans ce travail, un effort singulier a été fait pour représenter au mieux la dégradation thermique d'un échantillon solide.

Dans une première partie, on a présenté le procédé de traitement thermique d'un réactif solide, et on a décrit le principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique (ATG) ainsi que son contexte d'utilisation. Une description de la cinétique des réactions de dégradation thermique et de la formulation des lois cinétiques a été réalisée. Une étude bibliographique a également été menée sur les différentes réactions de dégradation thermique du PVC, du bois et en particulier de la cellulose. Cette étude permet de constater que de nombreux types de modèles réactionnels différents ont été utilisés dans le but de décrire la décomposition thermique de ces solides. Les modèles comportant un grand nombre de réactions ne corréleront pas forcément mieux les données expérimentales thermogravimétriques et les valeurs estimées obtenues pour des modèles ne considérant que quelques réactions usuelles.

Dans une seconde partie, on a présenté la procédure d'estimation numérique mise en place ainsi que les divers outils numériques utilisés dans celle-ci. Une étape, réalisée en amont de cette procédure, a consisté tout d'abord à s'assurer de l'identifiabilité d'un modèle supposé. Ensuite, on a développé une méthodologie générale utilisant la procédure numérique visant à la détermination des paramètres cinétiques de la décomposition thermique d'un solide à partir d'expériences thermogravimétriques (ATG) et sous des conditions opératoires variables. Cette procédure numérique est basée sur la méthode de Levenberg-Marquardt qui permet une identification paramétrique à partir de mesures expérimentales thermogravimétriques. Les estimations ont été réalisées en minimisant un critère basé sur la somme des écarts quadratiques entre les mesures expérimentales de la variation de masse de l'échantillon solide et l'évolution simulée de cette masse. L'utilisation de la reparamétrisation des paramètres cinétiques a été

---

employée dans le cadre de l'estimation paramétrique des réactions de dégradation thermique de la cellulose. Ces réactions ont été décrites à l'aide de deux schémas réactionnels différents. Toutes les études menées dans ce chapitre ont permis d'évaluer plusieurs jeux de paramètres obtenus, selon le schéma réactionnel considéré, à partir de diverses expériences thermogravimétriques réalisées pour différentes vitesses de chauffe.

La troisième partie, a permis de développer des techniques numériques supplémentaires permettant d'évaluer les intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques estimés. On a donc effectué une analyse sur la qualité des estimations, ce qui représente une étape essentielle du travail de détermination des paramètres cinétiques d'un modèle. Dans le but d'améliorer la précision et la fiabilité des paramètres estimés, on a cherché à réduire les intervalles de confiance associés à ces paramètres. Pour cela, on a déterminé les conditions opératoires optimales nécessaires, et plus précisément le profil de température optimal à appliquer à l'échantillon solide au cours de l'analyse thermogravimétrique. De ce point de vue, ce travail peut être vu comme une conception optimale des expériences ATG afin de modéliser la cinétique de décomposition thermique d'un solide donné. Les applications qui ont été réalisées sur la dégradation thermique de la cellulose ont montrées les améliorations apportées aux valeurs des intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques estimés.

Dans une dernière partie, on a appliqué la totalité de la procédure d'estimation numérique dans le but d'évaluer les paramètres cinétiques, d'un modèle réactionnel considéré pour décrire la dégradation thermique d'un déchet industriel tel que le carton, ainsi que les intervalles de confiance associés à ces paramètres. Les analyses thermogravimétriques réalisées sur le carton, ont été effectuées pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>. Ces travaux ont permis, à partir des différents jeux de paramètres cinétiques estimés, de simuler l'évolution temporelle de la masse totale normalisée ainsi que les évolutions temporelles des masses normalisées des différentes espèces solides présentes lors de la décomposition thermique du carton. De la même façon que les études menées sur la dégradation thermique de la cellulose, on a déterminé un profil de température optimal qui a conduit à la réduction des intervalles de confiance des paramètres cinétiques évalués.

Les diverses recherches et études menées dans ce manuscrit concernent autant la mise au point de méthodes applicables en génie de la réaction que l'application industrielle en valorisation de

---

déchets. La démarche développée dans ces travaux peut s'avérer être très intéressante dans de nombreux secteurs différents et variés, tel que le secteur de l'industrie alimentaire par exemple. Ces travaux ouvrent des perspectives intéressantes comme l'utilisation de la procédure mise en place qui pourrait être appliquée à l'étude la dégradation thermique d'autres déchets solides voire de mélanges de déchets solides. En ce qui concerne la détermination d'un profil de température, il est possible d'élargir les études en faisant varier un certains nombres de facteurs prépondérants tels que la durée totale de l'expérience, où encore le nombre de profils linéaires successifs qui constituent la totalité du profil de température optimal que l'on cherche à déterminer. On pourrait également chercher à optimiser les différents profils linéaires successifs, le nombre d'intervalles considérés ou encore la durée de chacun de ces intervalles.

La planification expérimentale bien connue pour les modèles simples, dits souvent statiques, est très peu développée dans le cas des modèles cinétiques. De nombreuses études sont en cours dans le cadre de l'identification de schémas réactionnels mais les méthodes pour minimiser les mesures coûteuses ou discriminer différents schémas réactionnels sont rarement employées. Les travaux présentés ici peuvent alors apporter une contribution particulièrement bienvenue.

Dans l'avenir, plusieurs pistes nous semblent nécessaires à approfondir afin d'améliorer hypothétiquement la qualité des résultats de l'estimation. Une première consisterait à augmenter les mesures ; par exemple, en couplant la thermobalance à un analyseur de gaz fournissant un signal exploitable sur les gaz émis lors de la dégradation. Une autre piste serait d'introduire plus de connaissances dans le modèle. Tout d'abord comme conséquence de la première proposition, puisqu'il faudra insérer les nouvelles mesures dans le modèle utilisé. Cela pourrait aussi consister à la remise en cause de certaines hypothèses, comme par exemple l'égalité entre la température moyenne de l'échantillon et la température de consigne du four. Dans ce cas, l'équation de température devra prendre en compte les transferts thermiques entre le four et l'échantillon. Si l'on s'intéresse, par exemple, à la dégradation thermique de la biomasse, il serait également utile d'intégrer des données physico-chimiques caractéristiques de la biomasse considérée comme la composition en biopolymères (cellulose, hémicelluloses, lignine), la masse volumique apparente, la conductivité et la chaleur spécifique (qui conditionnent le transfert thermique) afin d'élargir le domaine d'application du modèle à différents déchets organiques dont les compositions chimiques varient sensiblement.

---

D'après les divers résultats, acquis dans le cadre de l'identification des paramètres cinétiques de la dégradation thermique de la cellulose et du carton, on obtient des jeux de paramètres cinétiques différents selon les conditions opératoires prises en compte (autrement dit, selon la vitesse de chauffe considérée). De ce fait, et concernant l'identification/discernement/choix du meilleur modèle réactionnel, on peut penser que selon les conditions opératoires employées, il est possible que les mécanismes chimiques de dégradation thermique d'un solide, et en conséquence le schéma réactionnel, soient quelque peu voire complètement différents.

L'outil numérique que nous avons développé pourrait donc être, à terme, éventuellement intégré dans un outil d'identification/discernement/choix du meilleur schéma réactionnel représentant la dégradation thermique du déchet solide étudié.

---

# NOMENCLATURE

---



# NOMENCLATURE

## Lettres majuscules :

A	Facteur d'Arrhenius (ou de fréquence)	(min <sup>-1</sup> )
E	Energie d'activation	(J.mol <sup>-1</sup> )
E(p)	Vecteur des erreurs	(-)
F	Matrice d'information de Fisher	(-)
F.M.	Fonction de Minimisation	(-)
H	Hessien	(-)
I	Matrice identité	(-)
I.C.	Intervalle de Confiance	(-)
J <sub>1</sub> (p)	Critère de minimisation	(-)
J <sub>2</sub> (p)	Critère de D-optimalité	(-)
M	Modèle	(-)
N	Nombre de sous-intervalles	(-)
Nex	Nombre d'expériences	(-)
Nmi	Nombre de mesures	(-)
R	Constante des gaz parfaits	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
T	Température	(°C ou K)
W	Matrice de pondération	(-)
X	Matrice de sensibilité	(-)
Y	Vecteur de la masse normalisée totale expérimentale	(-)
Z(p)	Vecteur de la masse normalisée totale simulée	(-)

## Lettres minuscules :

f(α)	Fonction du degré d'avancement	(-)
g	Gradient	(-)
k	Constante cinétique	(min <sup>-1</sup> , pour n=1)
m	Masse normalisée	(-)
m'	Masse	(mg)

n	Ordre de la réaction	(-)
np	Nombre de paramètres	(-)
ns	Nombre d'espèces solides	(-)
p	Matrice des paramètres	(-)
t	Temps	(min)
var	Variable dépendant de la masse	(-)
w	Facteur de pondération	(-)
y	Masse normalisée totale expérimentale	(-)
z	Masse normalisée totale simulée	(-)

Indices et Exposants :

C	Cellulose ou Carton
Cell. Act.	Cellulose Active
Char	Résidu carboné
F	Forte vitesse de chauffe
I	Espèce intermédiaire solide
S	Faible vitesse de chauffe
r	Valeur reparamétrée
T	Transposée
k	Itération
+	Relative
*	A l'optimum

Lettres grecques :

$\alpha$	Degré d'avancement	(-)
$\beta$	Vitesse de chauffe	(°C.min <sup>-1</sup> ou K.min <sup>-1</sup> )
$\delta$	Coefficient	(-)
$\varepsilon$	Coefficient	(-)
$\eta^k$	Pas de descente à l'itération k	(-)

$\kappa$	Niveau d'indifférence	(-)
$\lambda$	Valeur propre	(-)
$\mu^k$	Paramètre de relaxation (damping parameter)	(-)
$v$	Volume de la région de confiance	(-)
$\phi$	Critère d'arrêt	(-)
$\Omega$	Matrice de relaxation	(-)
$\omega$	Coefficient	(K)

Abréviations :

ATD (ou DTA)	Analyse Thermique Différentielle
ATG (ou TGA)	Analyse Thermogravimétrique
EDO (ou ODE)	Equations Différentielles Ordinaires
FTIR (ou IRTF)	Infrarouge à Transformée de Fourier
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry



---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---



## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

Agrawal R.K., 1985, *On the use of the Arrhenius equation to describe cellulose and wood pyrolysis*, *Thermochimica Acta*, 91, 343-349.

Agrawal R.K., 1988(a), *Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. I. The three reaction model*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 403-412.

Agrawal R.K., 1988(b), *Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. II. The modified Kilzer-Broido model*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 413-418.

Altun N.E., Hicyilmaz C., Kök M.V., 2003, *Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 369-379.

Alves S.S., Figueiredo J.L., 1989, *Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17(1), 37-46.

Antal M.J., Friedman H.L., Rogers F.E., 1980, *Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam*, *Combustion Science and Technology*, 21, 141-152.

Bard Y., 1974, *Nonlinear Parameter Estimation*, Academic Press, New-York, USA.

Beck J., Arnold K., 1977, *Parameter estimation in engineering and science*, Wiley Interscience, New-York, USA.

Bradbury A.G.W., Shafizadeh F., Sakai Y., 1979, *A kinetic model for pyrolysis of cellulose*, *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 3271-3280.

Broido A., Nelson M.A., 1975, *Char yield on pyrolysis of cellulose*, *Combustion and Flame*, 24, 263-268.

Caballero J.A., Font R., Esperanza M.M., 1998, *Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47, 165-181.

Conesa J.A., Caballero J.A., Marcilla A., Font R., 1995, *Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose*, *Thermochimica Acta*, 254, 175-192.

David C., Salvador S., Dirion J.-L., Quintard M., 2003, *Determination of a reaction scheme for cardboard thermal degradation using thermal gravimetric analysis*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 307-323.

Fedorov V.V., 1972, *Theory of Optimal Experiments*, Academic Press, New-York, USA.

Font R., Caballero J.A., Esperanza M.M., Fullana A., 1999, *Pyrolytic products from tannery wastes*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 243-256.

- Font R., Esperanza M.M., Martin-Gullon I., Fullana A., 2001, *Kinetic law for solids decomposition. Application to thermal degradation of heterogeneous materials*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58/59, 703-731.
- Fouad N.E., 1997, *Impacts of hydrogen spillover on the reduction behavior of tungsten oxide : Isothermal and non-isothermal approaches*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 44, 13-28.
- Gürüz G.A., Üçtepe U., Durusoy T., 2004, *Mathematical modeling of thermal decomposition of coal*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71, 537-551.
- Issanchou S., 2002, *Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles cinétiques en milieu liquide-liquide*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Kilzer F.J., Broido A., 1965, *Speculation on the nature of cellulose pyrolysis*, Pyroynamics, 2, 151-163.
- Lázaro M.J., Moliner R., Suelves I., 1998, *Non-isothermal versus isothermal technique to evaluate kinetic parameters of coal pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 47, 111-125.
- Levenberg K., 1944, *A method for the solution of certain non-linear problems in least square*, Q. Appl. Math, 2(2), 164-168.
- Marcilla A., Beltran M., 1995, *Thermogravimetric kinetic of poly(vinylchloride) pyrolysis*, Polymer Degradation and Stability, 48, 219-229.
- Marongiu A., Faravelli T., et al., 2003, *Thermal degradation of poly (vinyl chloride)*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 70, 519-553.
- Marquardt D.W., 1963, *An algorithm for least square estimation of nonlinear parameters*, J. Soc. Ind. Appl. Math, 11(2), 431-441.
- Miller R.S., Bellan J., 1996, *Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles*, Combust. Sci. and Tech., 119, 331-373.
- More J., 1978, *Numerical Analysis, Lectures Notes in Mathematics*, Dold E.B. et Watson G. (eds), Vol. 630 (Springer, Berlin, Germany), 105-116.
- Mousquès P., Dirion J.-L., Grouset D., 2001(a), *Modeling of solid particles pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58/59, 733-745.
- Mousquès P., 2001(b), *Modélisation du couplage réactions chimiques-transferts de chaleur/matière en vue du dimensionnement des réacteurs de pyrolyse*, Thèse de l'Université de Perpignan.
- Napoli A., 1998, *Pyrolyse d'un déchet carboné en vue de sa valorisation : application aux pneumatiques usagés*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse.

- Nelder J.A., Mead R., 1965, *A simplex method for function minimization*, Computer Journal 7, 308-313.
- Opfermann J., 2000, *Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. (i) Basic concepts*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60(2), 641-658.
- Porte C., 2002, *Méthodes dérivées de la méthode Simplex*, Techniques de l'Ingénieur, P 229, 1-14.
- Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., 1992, *Numerical recipes in Fortran*, Cambridge University Press, UK.
- Roduit M.M.B., Baiker A., 1996, *Influence of experimental conditions on the kinetic parameters of gas-solid reactions - parametric sensitivity of thermal analysis*, Thermochemica Acta, 282/283, 101-119.
- Saccomani M.P., Audoly S., D'Angiò L., 2003, *Parameter identifiability of nonlinear systems : the role of initial conditions*, Automatica, 39, 619-632.
- Sanchez A., 2000, *Approche non-linéaire de la commande en contraction d'un muscle artificiel pneumatique de McKibben*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- Sedrati Y., 1999, *Stratégie expérimentale pour la détermination des modèles stœchio-cinétiques*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Solomon P.R., Serio M.A., Suuberg E.M., 1992, *Coal pyrolysis : experiments, kinetics rates and mechanisms*, Prog. Energy Combust. Sci., 18, 133-220.
- Stenseng M., Jensen A., Dam-Johansen K., 2001, *Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58/59, 765-780.
- Turner F., Mann U., 1981, *Kinetic investigation of wood pyrolysis*, Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development, 20, 482-488.
- Varhegyi G., Antal M.J., 1989, *Kinetics of thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse*, Energy & Fuels, 3, 329-335.
- Völker S., Rieckmann Th., 2002, *Thermogravimetric investigation of cellulose pyrolysis - impact of initial and final mass on kinetic results*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62, 165-177.
- Vyazovkin S., Wight C. A., 1999, *Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data*, Thermochemica Acta, 340/341, 53-68.
- Walter E., Pronzato L., 1994, *Identification de modèles paramétriques : A partir de données expérimentales*, Ed. Masson.
- Walter E., Pronzato L., 1996, *On the identifiability and distinguishability of nonlinear parametric models*, Mathematics and Computers in Simulation, 42, 125-134.

Wampler T.P., Levy E.J., 1985, *Effect of heating rate on oxidative degradation of polymeric materials*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 8, 153-161.

Wendlandt W.W.M., 1986, *Thermal analysis*, Chemical Analysis Vol. 19, John Wiley Interscience Publication, New-York.

Wu C.H., Chang C.Y., Hor J.L., Shih S.M., Chen L.W., 1994, *Two stage pyrolysis model of PVC*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 72, 644-650.

---

# ANNEXES

---



---

# ANNEXES A

---



**SCHÉMA RÉACTIONNEL n°1**

Vitesse de chauffe =  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2$   $\approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 3,5\text{ mg}$

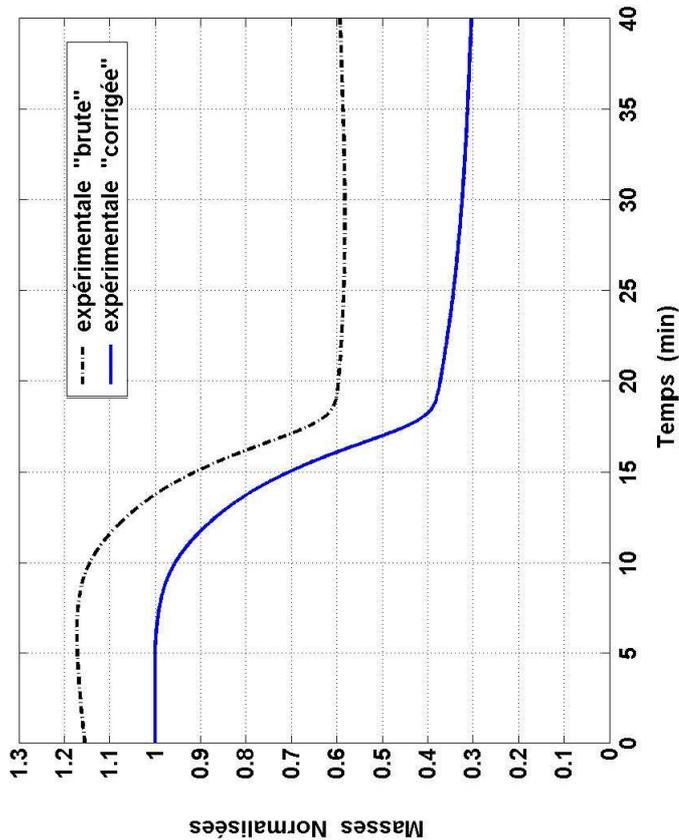


Figure A.1.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale « brute » et « corrigée » en fonction du temps (en min).

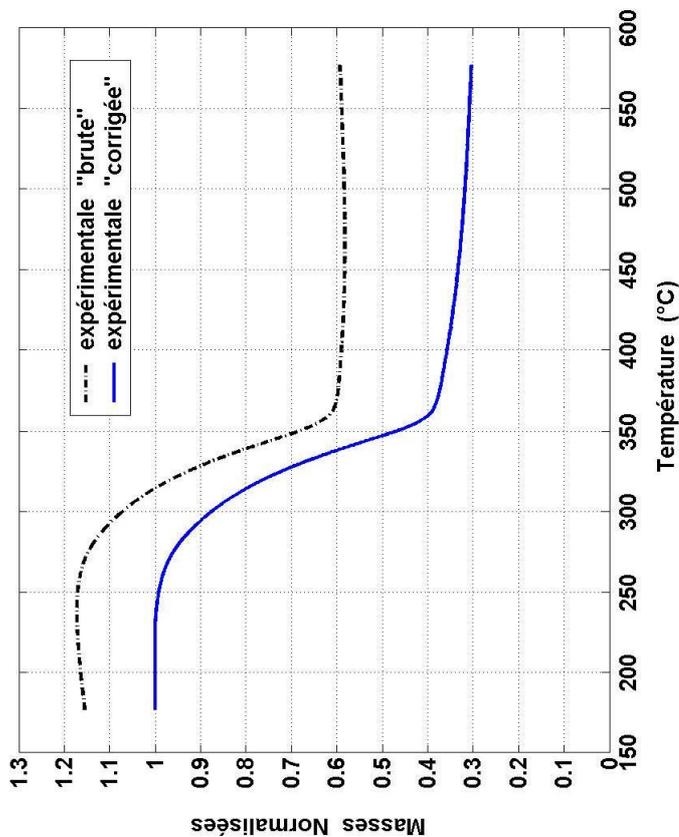


Figure A.1.2 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale « brute » et « corrigée » en fonction de la température (en  $^{\circ}\text{C}$ ).

**Annexe A.1 : Corrections des mesures thermogravimétriques (dégradation thermique du carton, pour vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1**

---

## Annexe A.2 : Identifiabilité structurelle d'un modèle linéaire

---

On considère une structure de modèle décrite par  $n$  équations différentielles ordinaires linéaires dépendant de  $np$  paramètres qui s'écrivent sous forme vectorielle :

$$(S_1) \begin{cases} \dot{x}(t, \theta) = A(\theta) x(t, \theta) + B(\theta) u(t) \\ x(0, \theta) = x_0(\theta) \\ y(t, \theta) = C(\theta) x(t, \theta) \end{cases}$$

où,  $\theta$  : vecteur des paramètres  
 $x, \dot{x}$  : vecteur des variables d'état et dérivée  
 $u, y$  : vecteurs entrée et sortie  
 $A, B, C$  : matrices

Pour conclure sur l'identifiabilité d'un tel système, une étude particulière doit être menée.

### Approche par la transformée de Laplace

Soit  $p$  la variable de Laplace, la transformée de Laplace de  $(S_1)$  peut s'écrire sous la forme :

$$Y(p, \theta) = H_1(p, \theta) x_0(\theta) + H_2(p, \theta) u(p)$$

avec,

$$H_1(p, \theta) = C(\theta) [p I_n - A(\theta)]^{-1}$$
$$H_2(p, \theta) = C(\theta) [p I_n - A(\theta)]^{-1} B(\theta)$$

Le modèle  $(S_1)$  est structurellement identifiable si et seulement si pour presque tout  $\theta^*$  :

$$Y(p, \theta) = Y(p, \theta^*) \quad \rightarrow \quad \theta = \theta^*$$

Remarquons que lorsque  $x_0(\theta) = 0$ , cette méthode s'appelle méthode par la fonction de transfert puisque la transformée de Laplace est réduite à la fonction  $H_2(p, \theta) u(p)$  où  $H_2(p, \theta)$  est la fonction de transfert.

## Annexe A.2 : Identifiabilité structurelle d'un modèle linéaire

---

Le cas d'un modèle linéaire non contrôlé est décrit de la façon suivante :

$$(S_2) \begin{cases} \dot{x}(t, \theta) = A(\theta) x(t, \theta) \\ x(0, \theta) = x_0(\theta) \\ y(t, \theta) = C(\theta) x(t, \theta) \end{cases}$$

La fonction de transfert du modèle est égale à celle obtenue en considérant un modèle contrôlé (S<sub>3</sub>) suivant :

$$(S_3) \begin{cases} \dot{x}(t, \theta) = A(\theta) x(t, \theta) + B(\theta) u(t) \\ x(0, \theta) = 0 \\ y(t, \theta) = C(\theta) x(t, \theta) \end{cases}$$

avec,  $B(\theta) = x_0(\theta)$

Le modèle (S<sub>2</sub>) sera identifiable si et seulement si le modèle (S<sub>3</sub>) l'est.

### Application au schéma réactionnel 1 considéré pour la dégradation thermique de la cellulose :

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -k_1 \cdot x_1 \\ \dot{x}_2 = k_1 \cdot x_1 - (k_2 + k_3) \cdot x_2 \\ \dot{x}_3 = k_3 \cdot x_2 \\ y = x_1 + x_2 + x_3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{x}_{(t,k)} = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) & 0 \\ 0 & k_3 & 0 \end{bmatrix} \cdot x_{(t,k)} \\ x_{(0,\theta)} = x_{0(\theta)} = x_0 \\ y = [I \quad I \quad I] \cdot x \end{cases}, \text{ avec, } x_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

## Annexe A.2 : Identifiabilité structurelle d'un modèle linéaire

---

On s'intéresse à  $H_1$  et  $H_2$  :

$$H_1 = [I \quad I \quad I] \cdot \begin{bmatrix} p+k_1 & 0 & 0 \\ -k_1 & p+k_2+k_3 & 0 \\ 0 & -k_3 & p \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$H_1 = [I \quad I \quad I] \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{p+k_1} & 0 & 0 \\ \frac{k_1}{(p+k_1)(p+k_2+k_3)} & \frac{1}{p+k_2+k_3} & 0 \\ \frac{k_1 k_3}{(p+k_1)(p+k_2+k_3)p} & \frac{k_3}{p(p+k_2+k_3)} & \frac{1}{p} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

et, 
$$H_{2(k)} = \frac{1}{p+k_1} + \frac{k_1}{(p+k_1)(p+k_2+k_3)} + \frac{k_1 k_3}{p(p+k_1)(p+k_2+k_3)}$$

$$H_{2(k)} = \frac{p(p+k_2+k_3) + p k_1 + k_1 k_3}{p(p+k_1)(p+k_2+k_3)}$$

$$H_{2(k)} = \frac{p^2 + (k_1+k_2+k_3)p + k_1 k_3}{p^3 + (k_1+k_2+k_3)p^2 + k_1(k_2+k_3)p}$$

$$\begin{cases} \text{(a)} & k_1 + k_2 + k_3 = k_1^* + k_2^* + k_3^* \\ \text{(b)} & k_1 k_3 = k_1^* k_3^* \\ \text{(c)} & k_2 + k_3 = k_2^* + k_3^* \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{(a) - (c)} & k_1 = k_1^* \\ \text{(b)} & k_3 = k_3^* \\ \text{(c)} & k_2 = k_2^* \end{cases}$$

A partir des résultats obtenus ci-dessus, on peut conclure que le modèle est dit structurellement identifiable.



---

# ANNEXES B

## DÉGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE EN MODE DYNAMIQUE

---



Annexe B.1 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

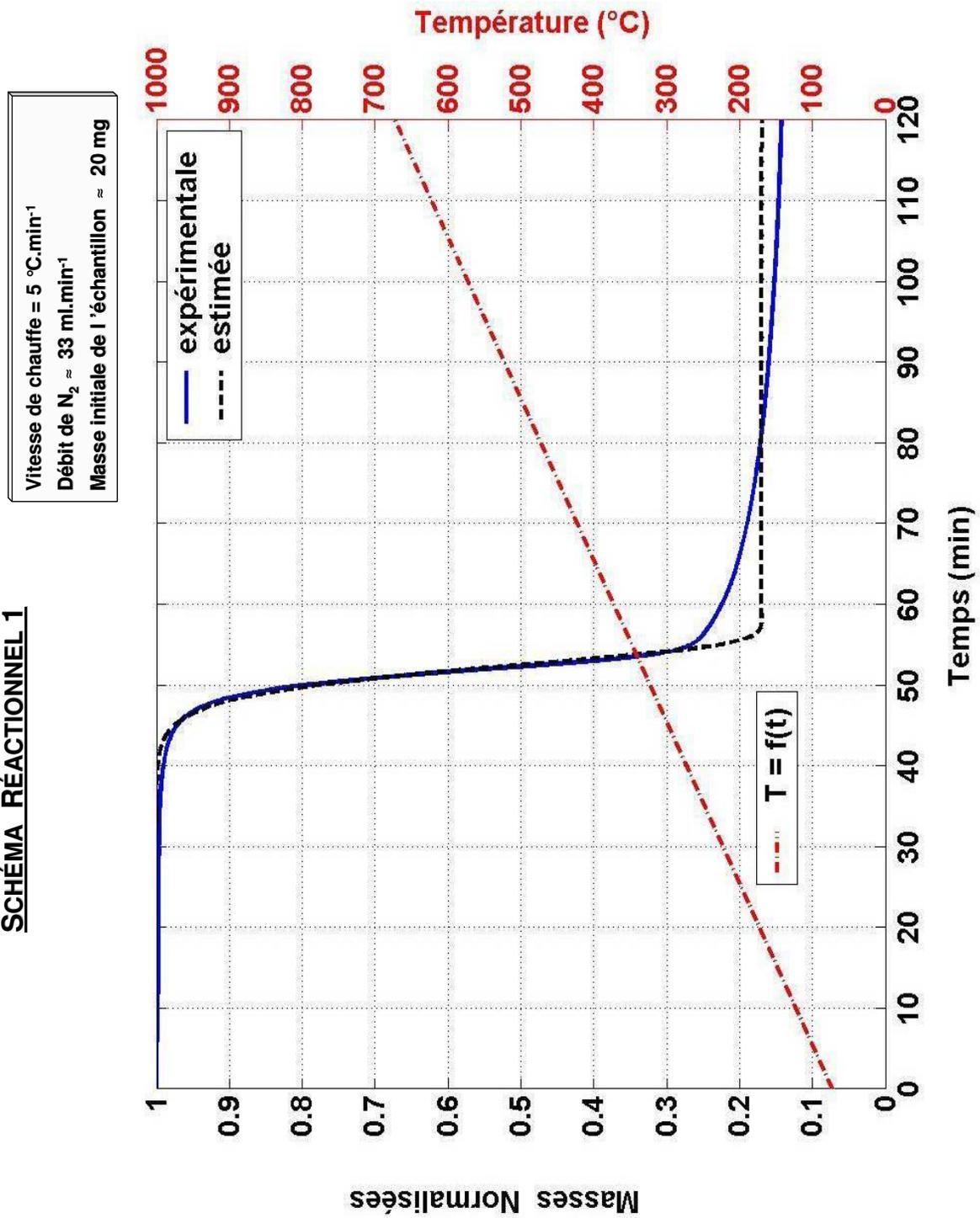


Figure B.1.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

Annexe B.1 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

Vitesse de chauffe =  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 20\text{ mg}$

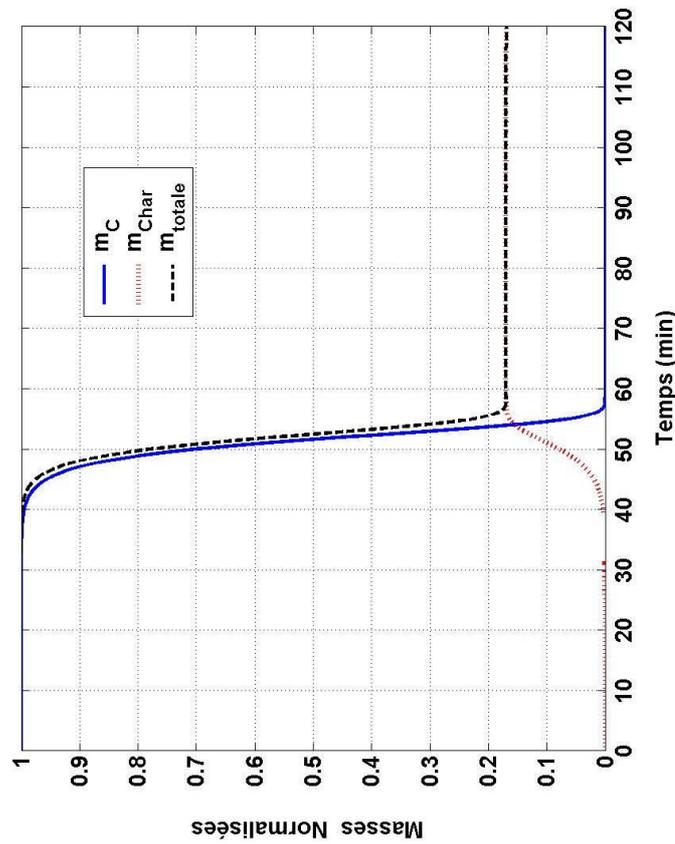


Figure B.1.2 : Évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

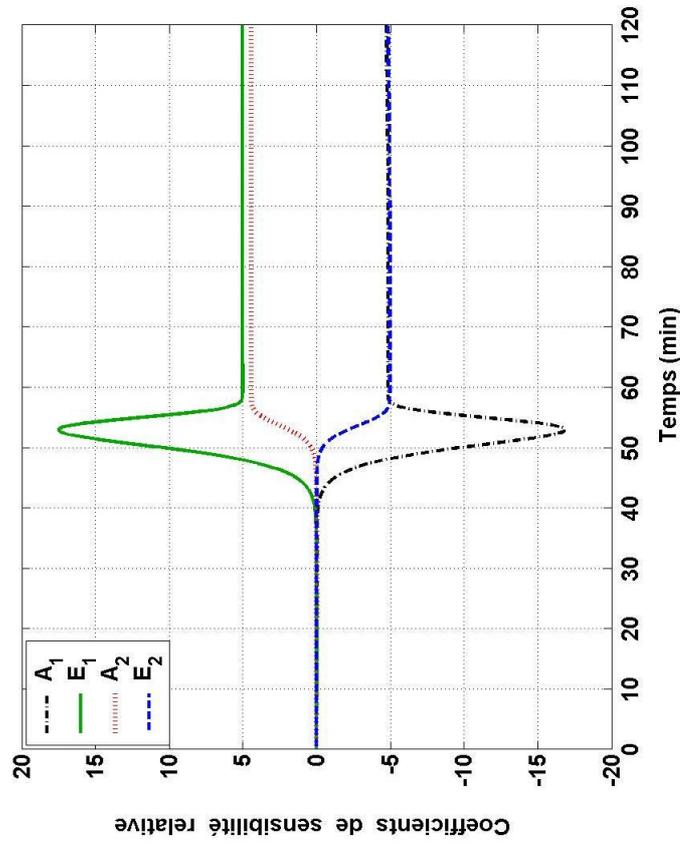


Figure B.1.3 : Évolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

Annexe B.2 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1

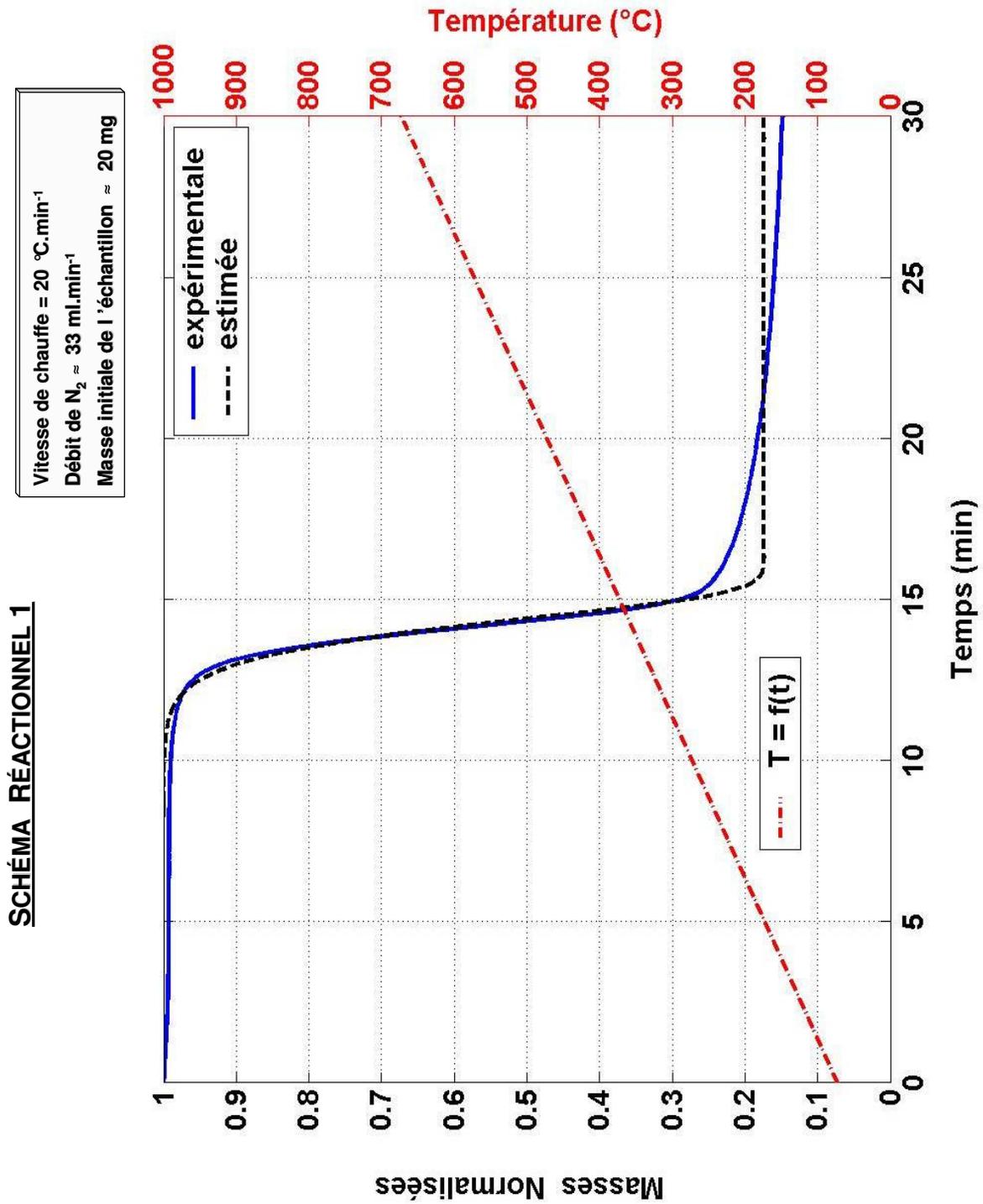


Figure B.2.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

Vitesse de chauffe =  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 20\text{ mg}$

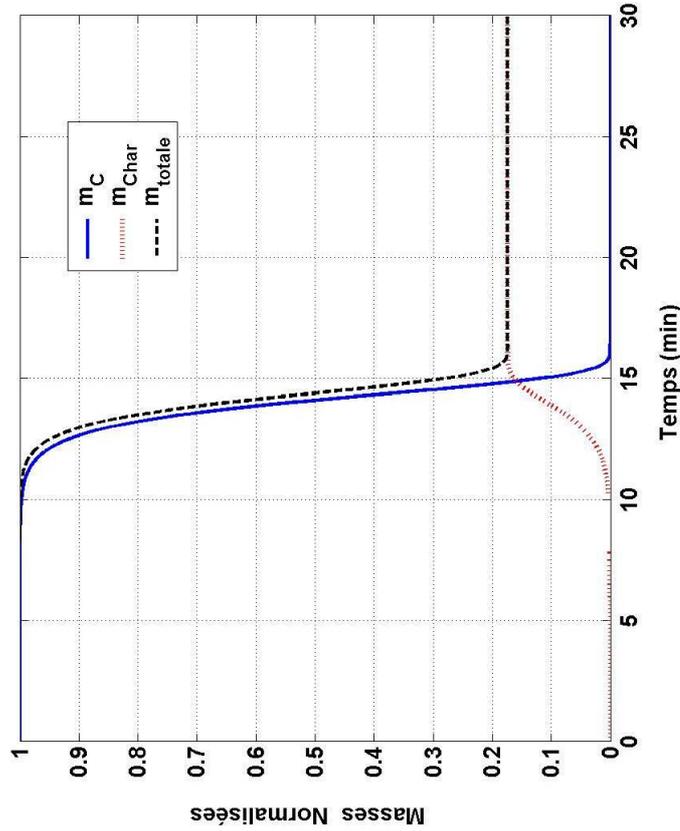


Figure B.2.2 : Évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) -  $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

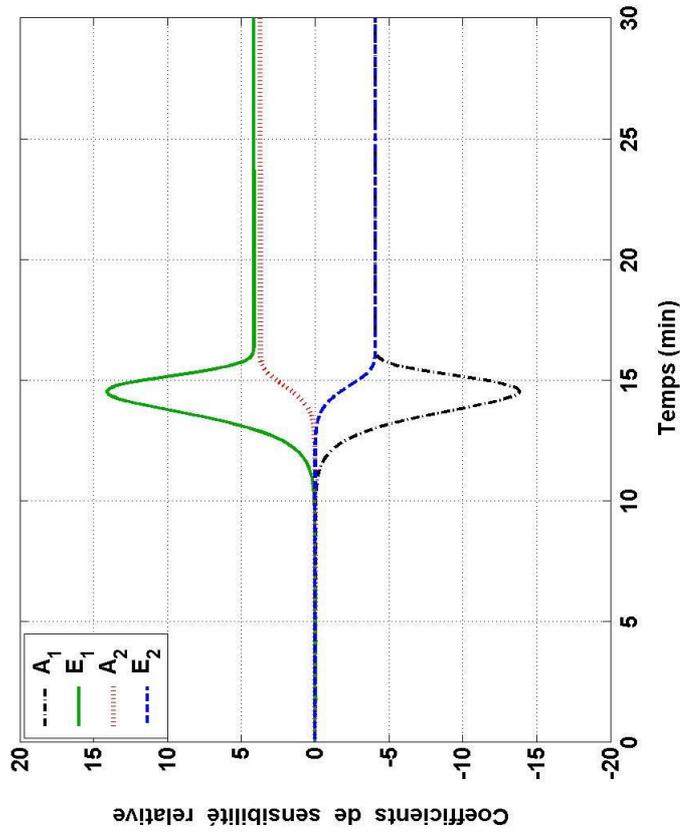


Figure B.2.3 : Évolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) -  $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

Annexe B.3 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

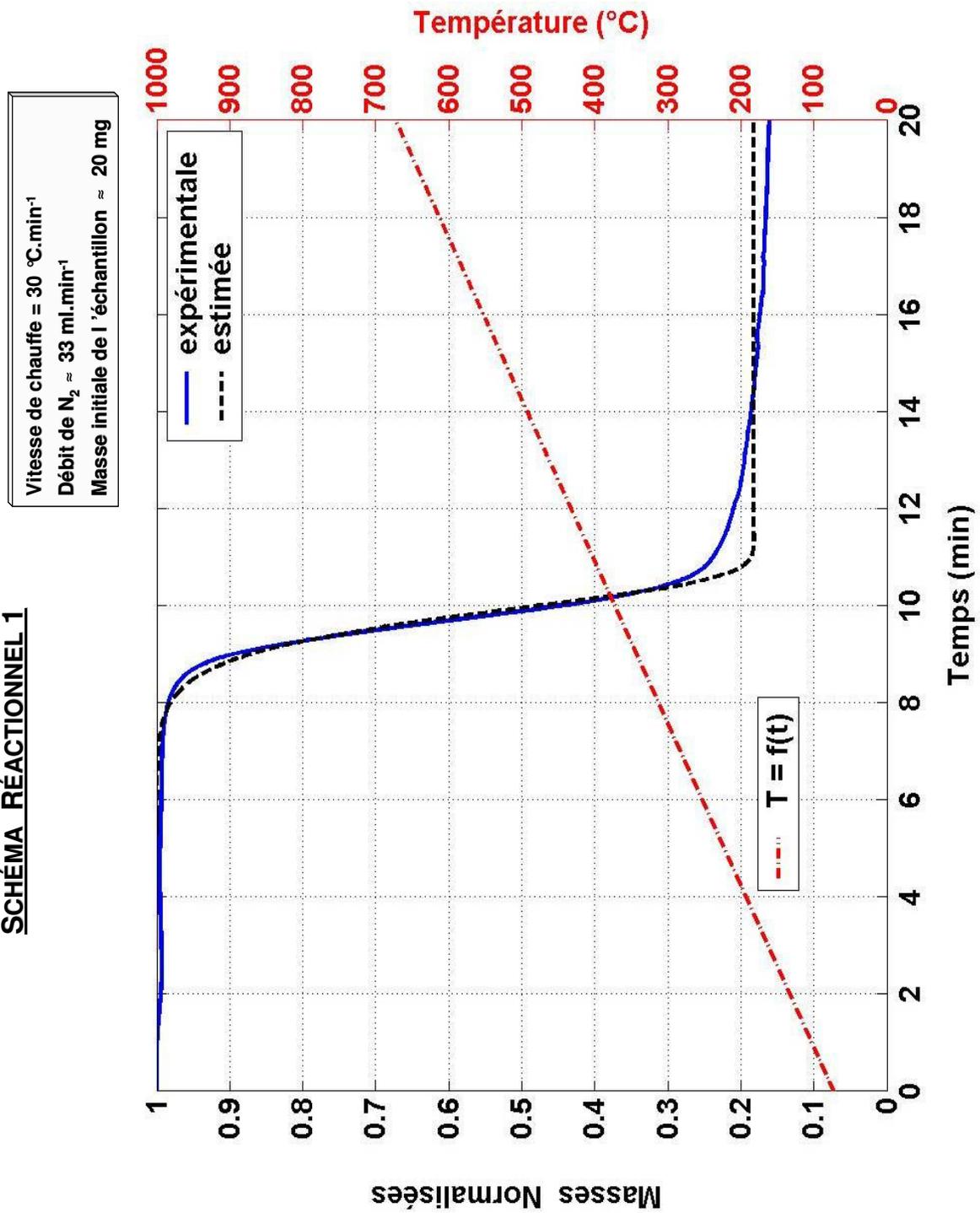


Figure B.3.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

Vitesse de chauffe =  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 20\text{ mg}$

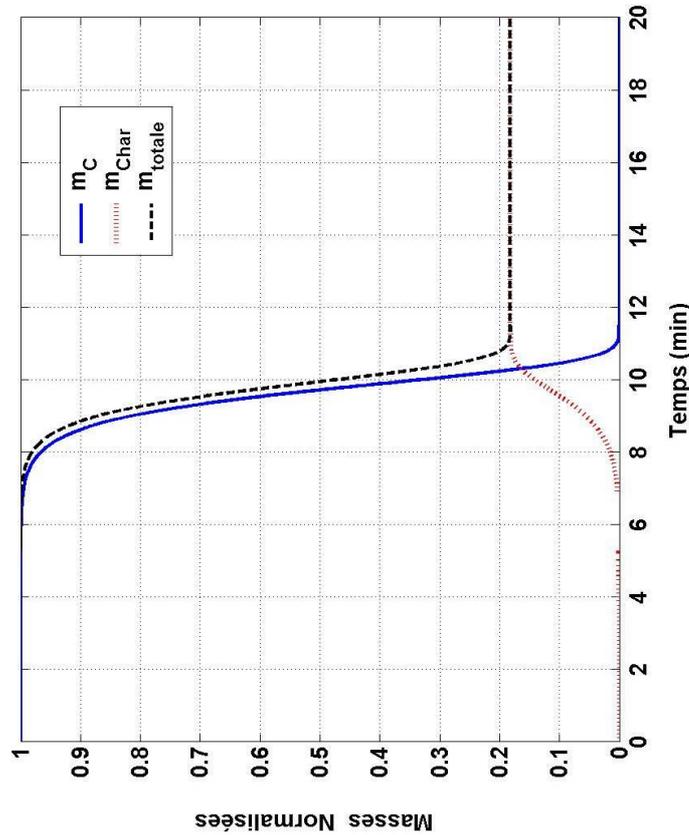


Figure B.3.2 : Évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) -  $\beta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

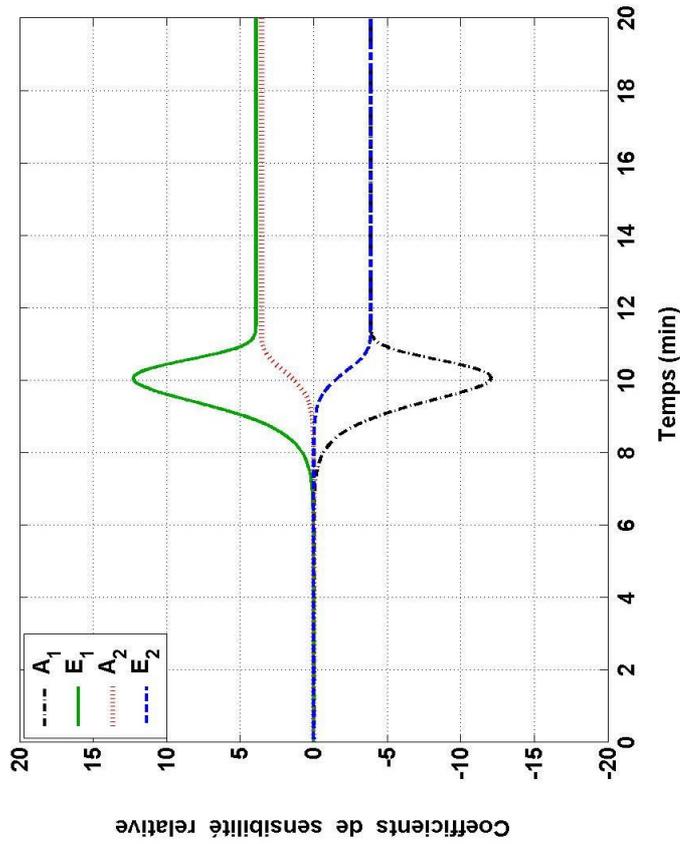


Figure B.3.3 : Évolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) -  $\beta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 1.

Annexe B.4 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 2**

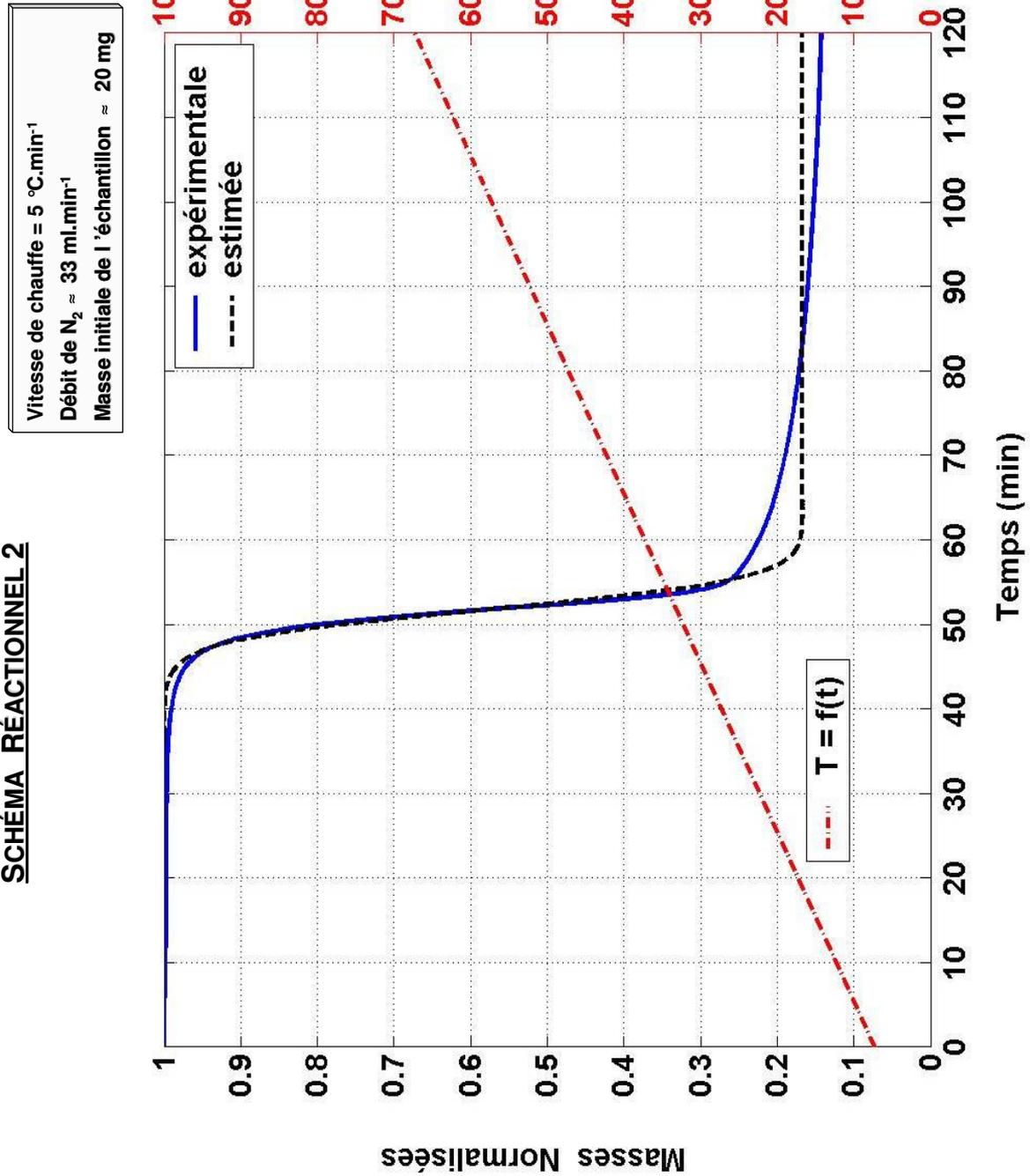


Figure B.4.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2.

Annexe B.4 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 2**

Vitesse de chauffe =  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 20\text{ mg}$

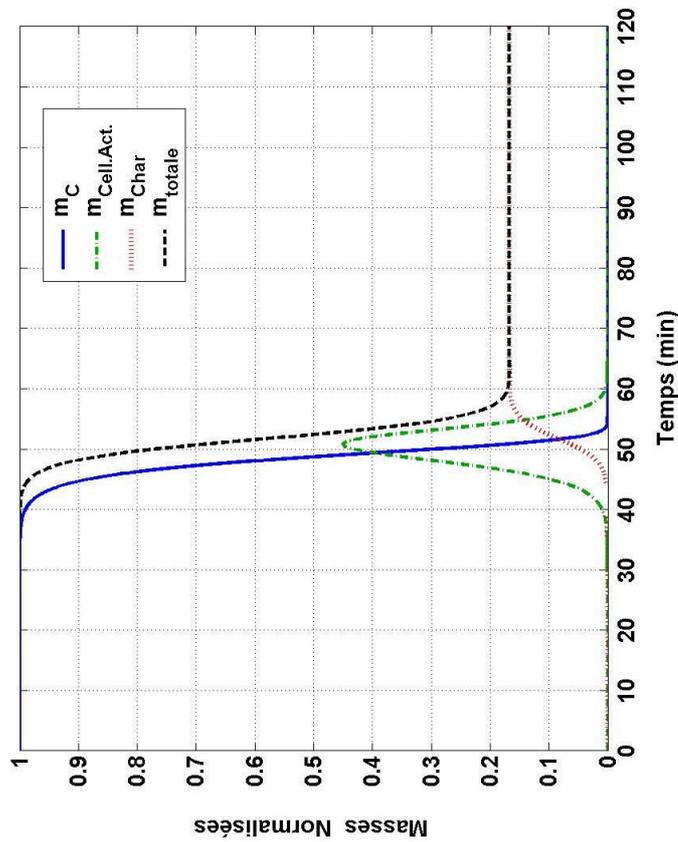


Figure B.4.2 : Évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2.

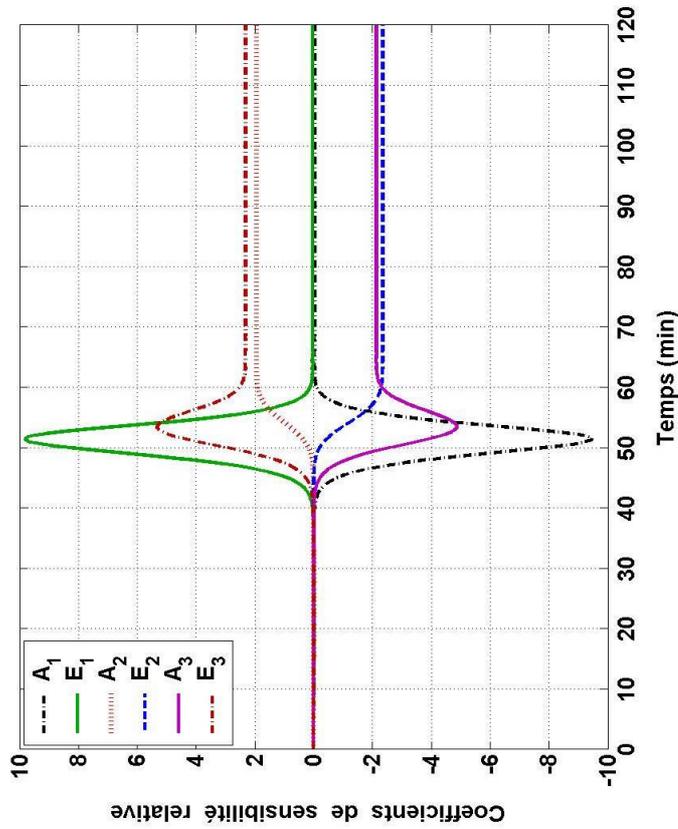


Figure B.4.3 : Évolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2.

Annexe B.5 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2

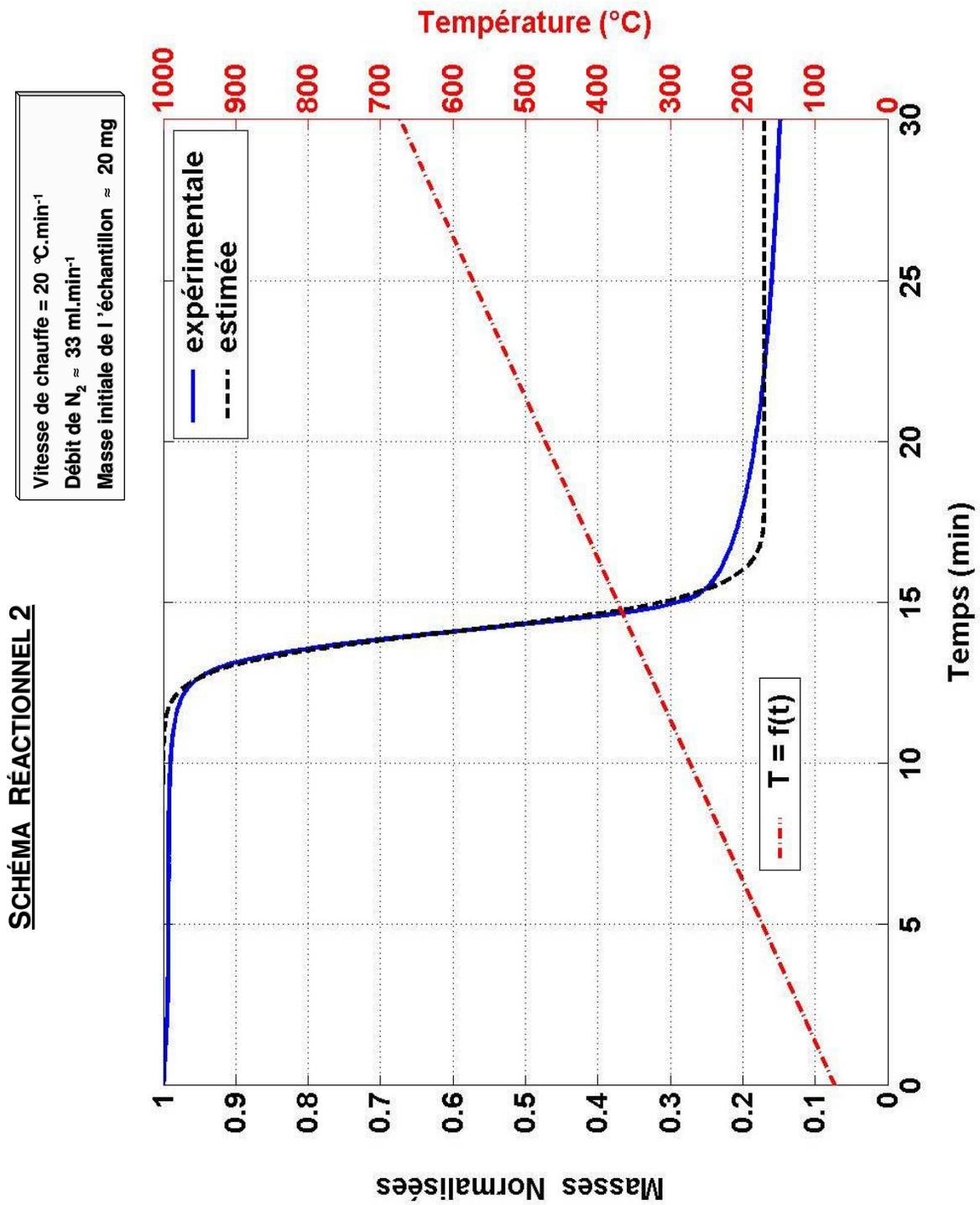


Figure B.5.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2.

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 2**

Vitesse de chauffe =  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 20\text{ mg}$

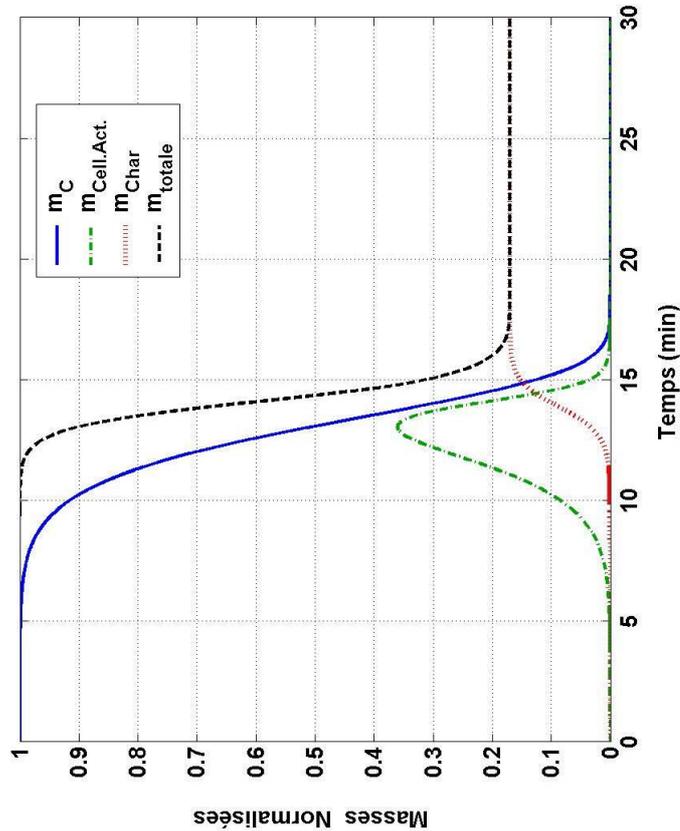


Figure B.5.2 : Évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) -  $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2.

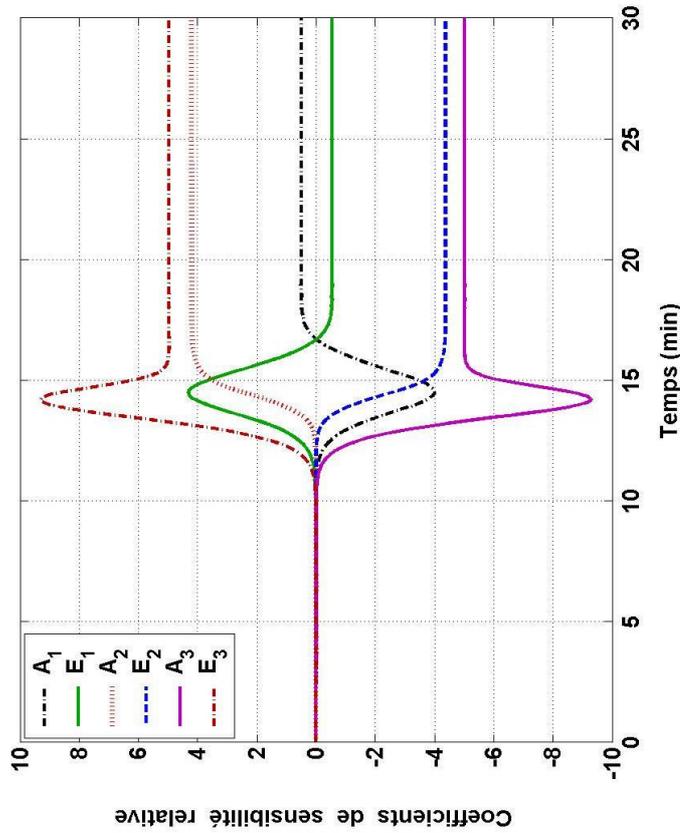


Figure B.5.3 : Évolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) -  $\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2.

Annexe B.6 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $30\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 2**

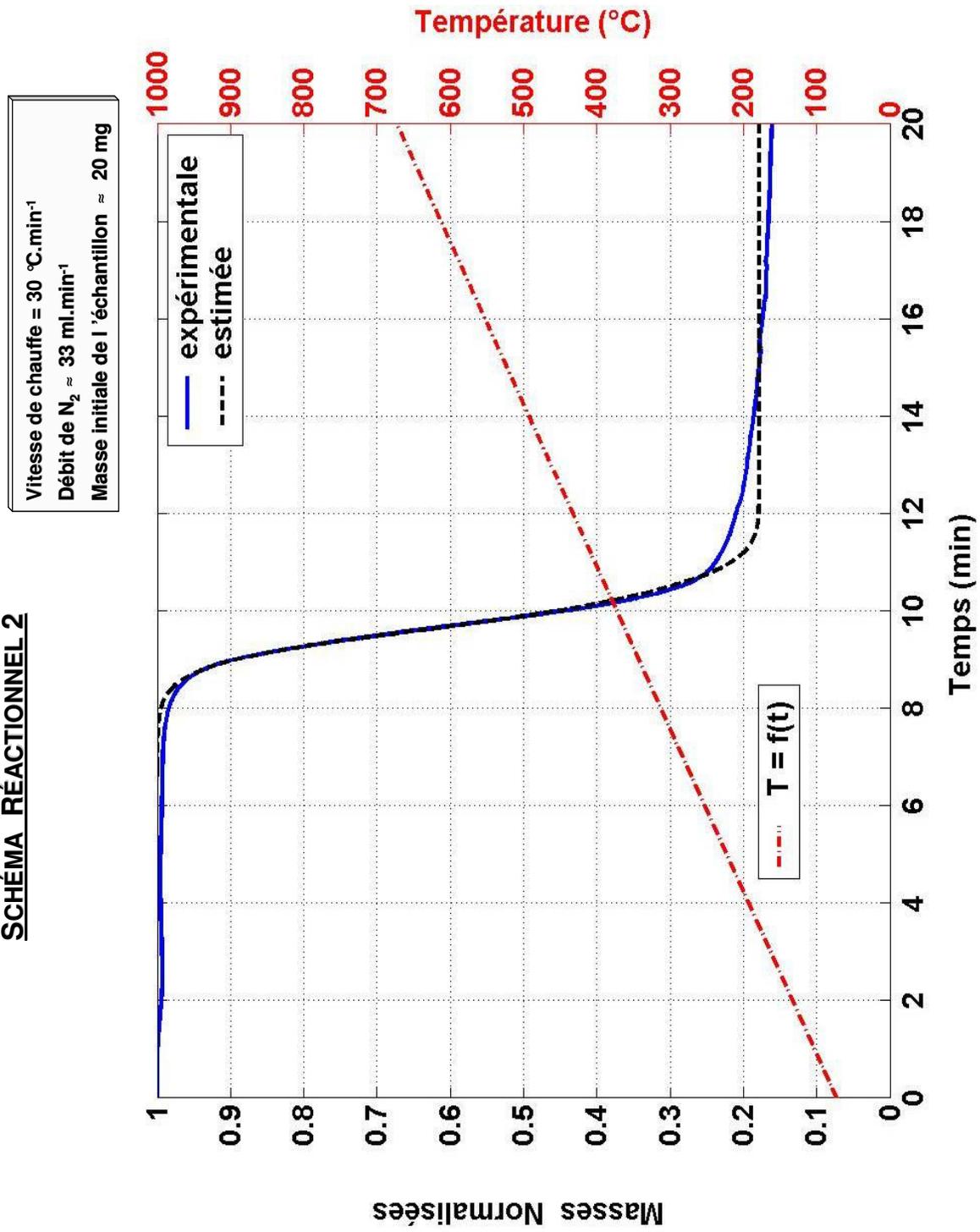
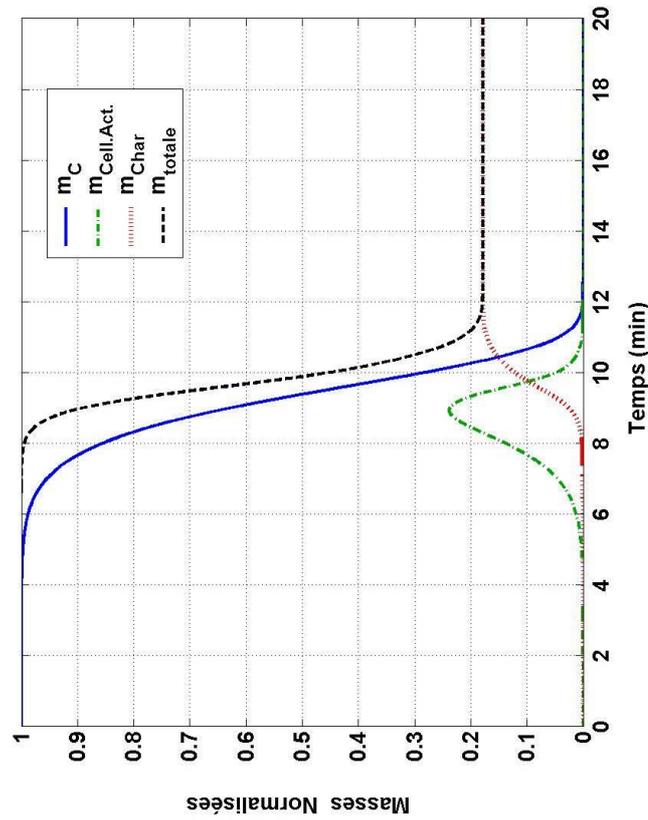
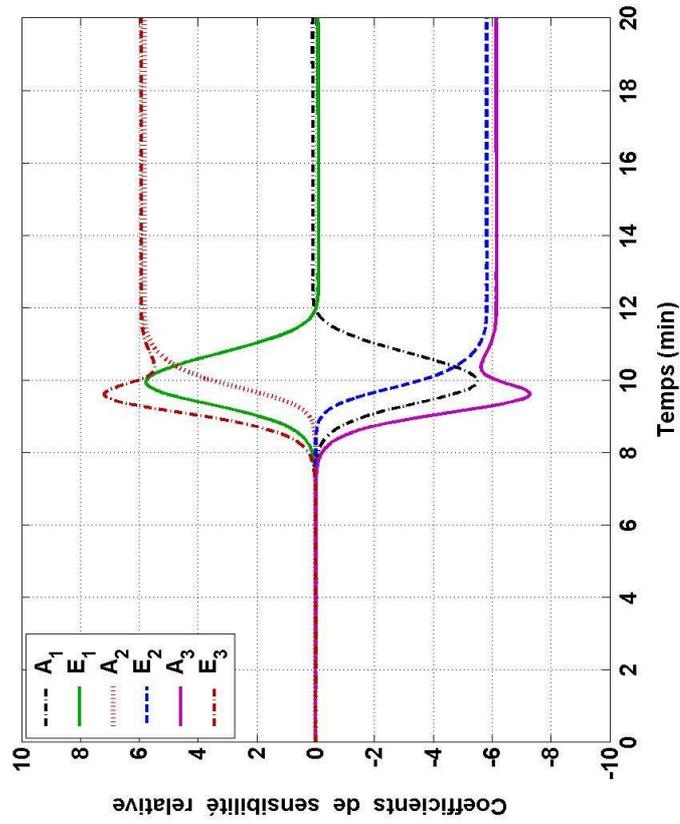


Figure B.6.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 30\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2.

Annexe B.6 : Dégradation thermique de la cellulose, pour une vitesse de chauffe égale à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma 2

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 2**

Vitesse de chauffe =  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 20\text{ mg}$



**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

Vitesses de chauffe = 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>

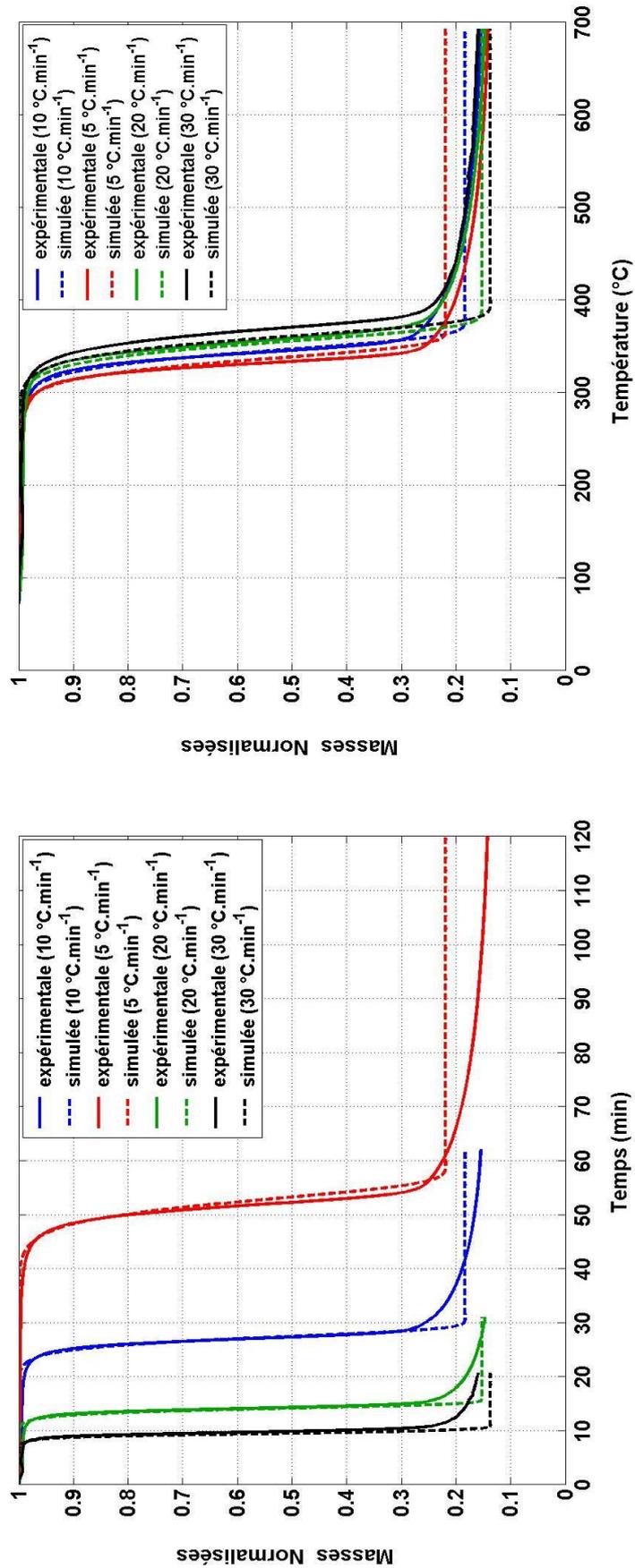


Figure B.7.1 : Évolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à 10 °C.min<sup>-1</sup>) en fonction du temps (en min).

Figure B.7.2 : Évolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à 10 °C.min<sup>-1</sup>) en fonction de la température (en °C).

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

Vitesses de chauffe = 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>

Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Paramètres cinétiques				Cellulose - schéma 1	
	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	J <sub>1</sub> (φ)	F.M.
<b>5</b>	3,75.10 <sup>19</sup>	234 904	3,88.10 <sup>12</sup>	160 967	6,207	2,103.10 <sup>-3</sup>
<b>10</b>	3,75.10 <sup>19</sup>	234 904	3,88.10 <sup>12</sup>	160 967	1,337	4,530.10 <sup>-4</sup>
<b>20</b>	3,75.10 <sup>19</sup>	234 904	3,88.10 <sup>12</sup>	160 967	2,844	9,636.10 <sup>-4</sup>
<b>30</b>	3,75.10 <sup>19</sup>	234 904	3,88.10 <sup>12</sup>	160 967	9,528	3,229.10 <sup>-3</sup>

Tableau B.7.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique de la cellulose pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10, 20 et 30 °C.min<sup>-1</sup>.

**SCHEMA RÉACTIONNEL 1**

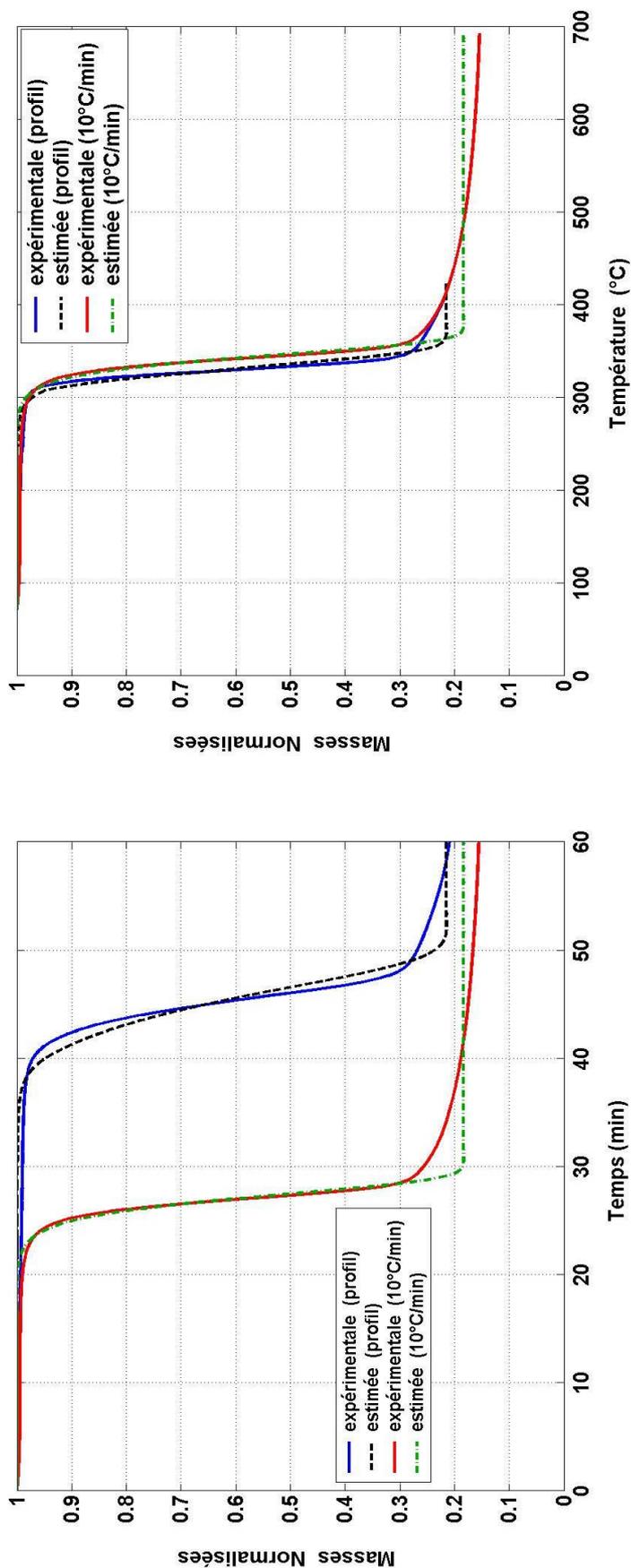


Figure B.8.1 : Évolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques  $p_2^*$  estimés) en fonction du temps (en min), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Figure B.8.2 : Évolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques  $p_2^*$  estimés) en fonction de la température (en  $^{\circ}\text{C}$ ), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**SCHÉMA RÉACTIONNEL 1**

	Vitesse de chauffe		Paramètres cinétiques				Cellulose - schéma 1	
	$(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$J_1(p)$	F.M.
$P_2^*$	Profil optimal		$4,95\cdot 10^{19}$	234 162	$4,87\cdot 10^{12}$	160 618	1,433	$4,857\cdot 10^{-4}$
$P_2^*$	10		$4,95\cdot 10^{19}$	234 162	$4,87\cdot 10^{12}$	160 618	1,354	$4,586\cdot 10^{-4}$

Tableau B.8.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique de la cellulose avec profil de température optimal et pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (à partir des paramètres  $p_2^*$  estimés).

---

# ANNEXES C

## DÉGRADATION THERMIQUE DU CARTON EN MODE DYNAMIQUE

---



Annexe C.1 : Dégradation thermique du carton, pour une vitesse de chauffe égale à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma réactionnel n°1

**SCHEMA RÉACTIONNEL n°1**

Vitesse de chauffe =  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
Masse initiale de l'échantillon  $\approx 3,5\text{ mg}$

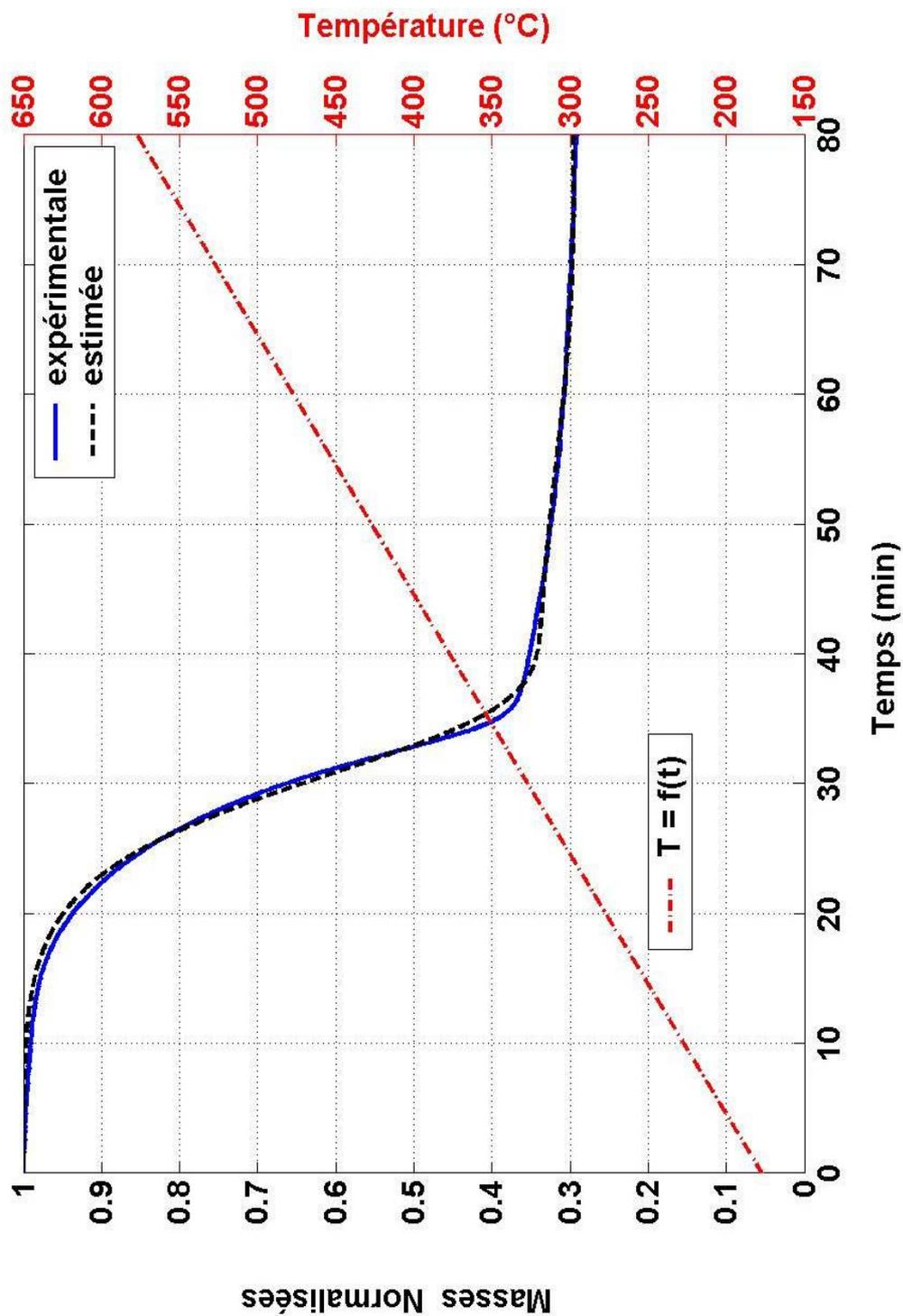


Figure C.1.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**SCHÉMA RÉACTIONNEL n°1**

Vitesse de chauffe =  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $N_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 3,5\text{ mg}$

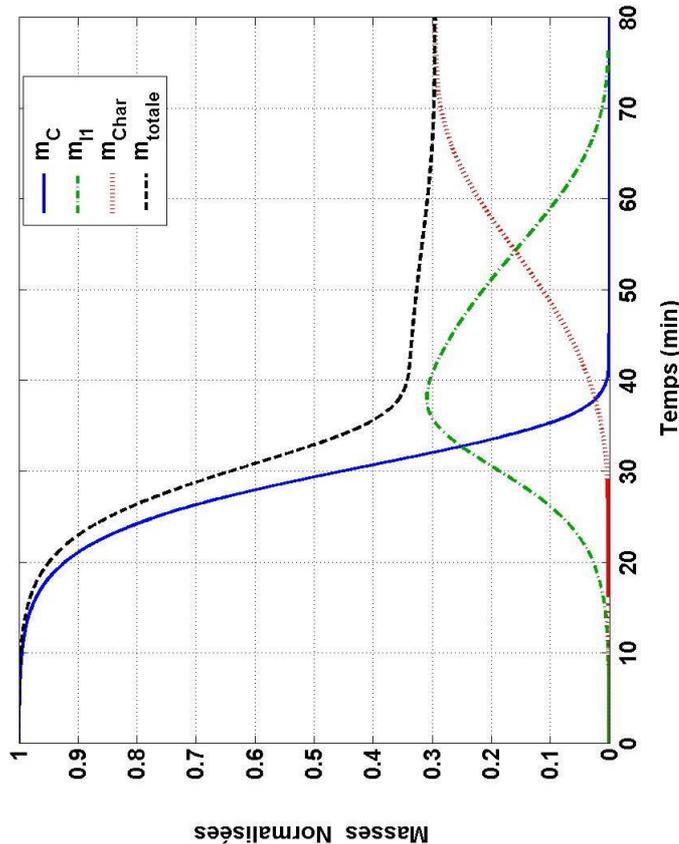
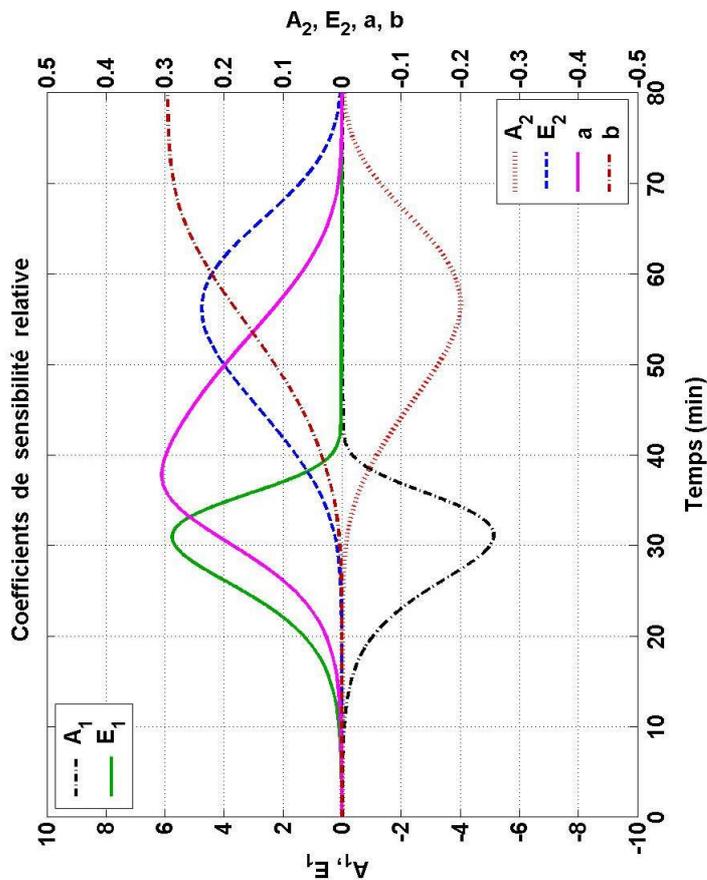


Figure C.1.3 : Évolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Figure C.1.2 : Évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) -  $\beta = 5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Annexe C.2 : Dégradation thermique du carton, pour une vitesse de chauffe égale à  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma réactionnel n°1

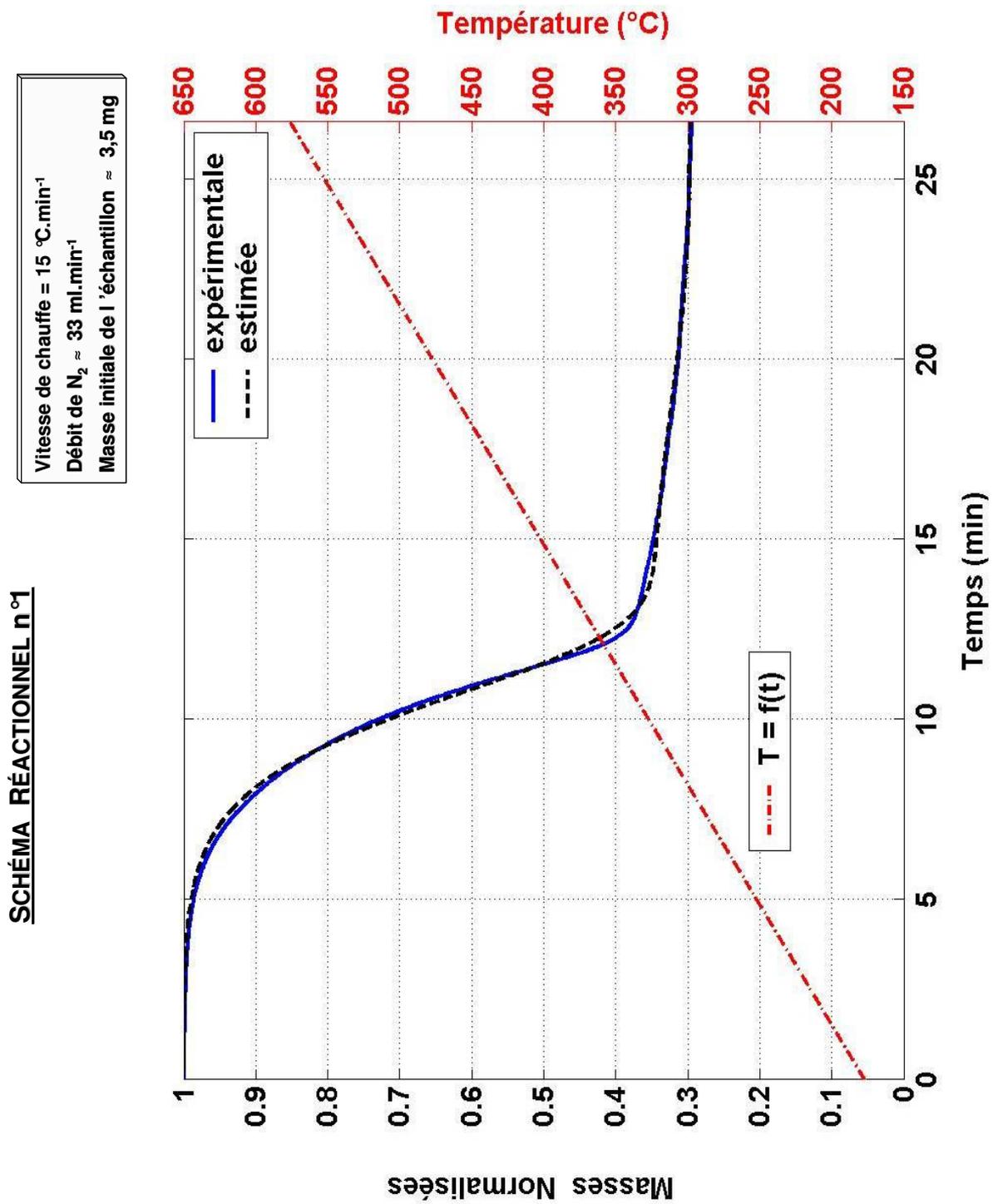


Figure C.2.1 : Évolution de la masse normalisée totale expérimentale et estimée, et évolution de la température en fonction du temps (en min) -  $\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Annexe C.2 : Dégradation thermique du carton, pour une vitesse de chauffe égale à  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , schéma réactionnel n°1

**SCHÉMA RÉACTIONNEL n°1**

Vitesse de chauffe =  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Débit de  $\text{N}_2 \approx 33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   
 Masse initiale de l'échantillon  $\approx 3,5\text{ mg}$

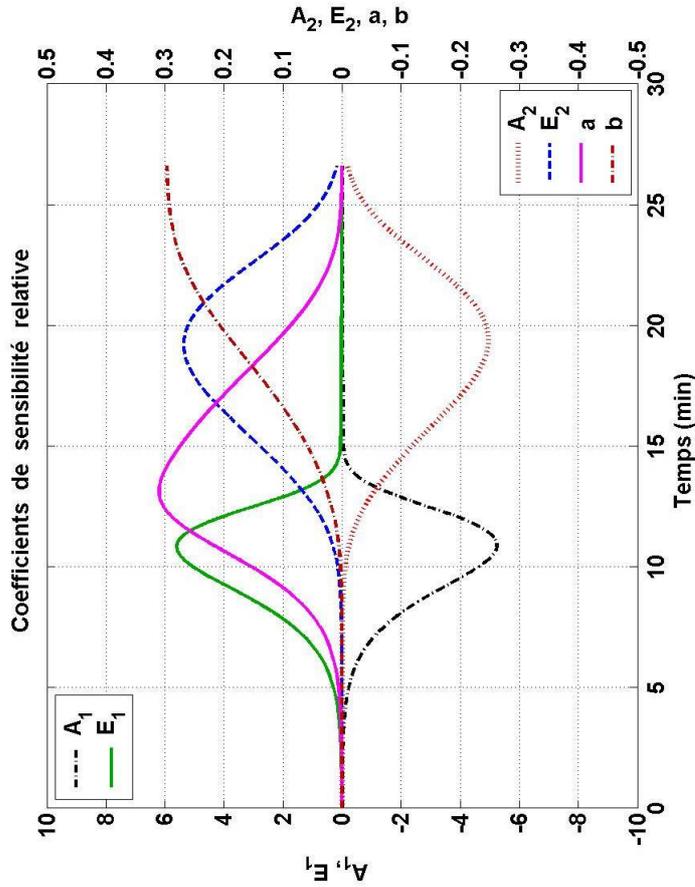


Figure C.2.3 : Évolution des coefficients de sensibilité relative, en fonction du temps (en min) -  $\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

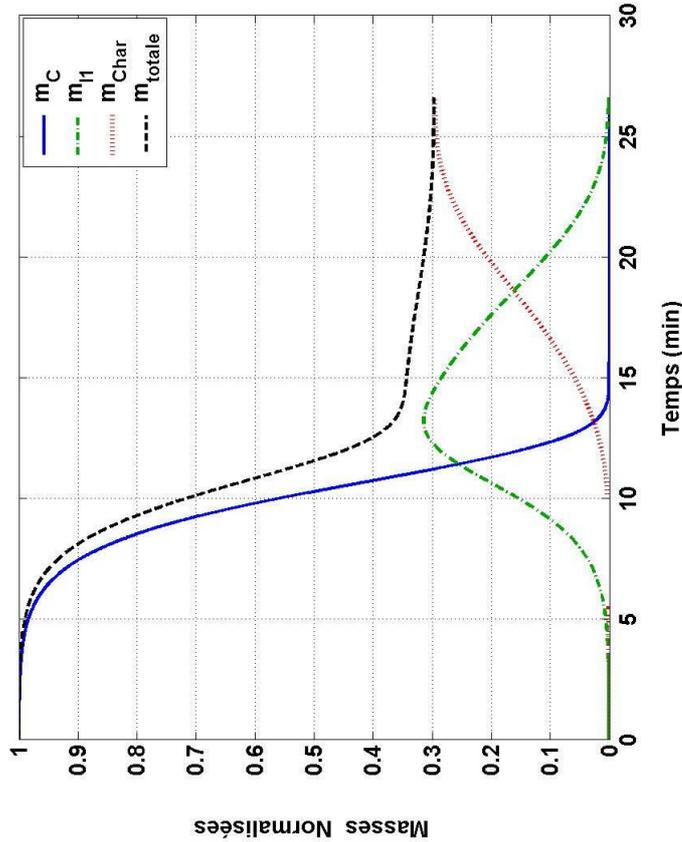


Figure C.2.2 : Évolutions estimées des masses normalisées des différentes espèces solides et de la masse normalisée totale en fonction du temps (en min) -  $\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**SCHÉMA RÉACTIONNEL n°1**

Vitesses de chauffe = 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>

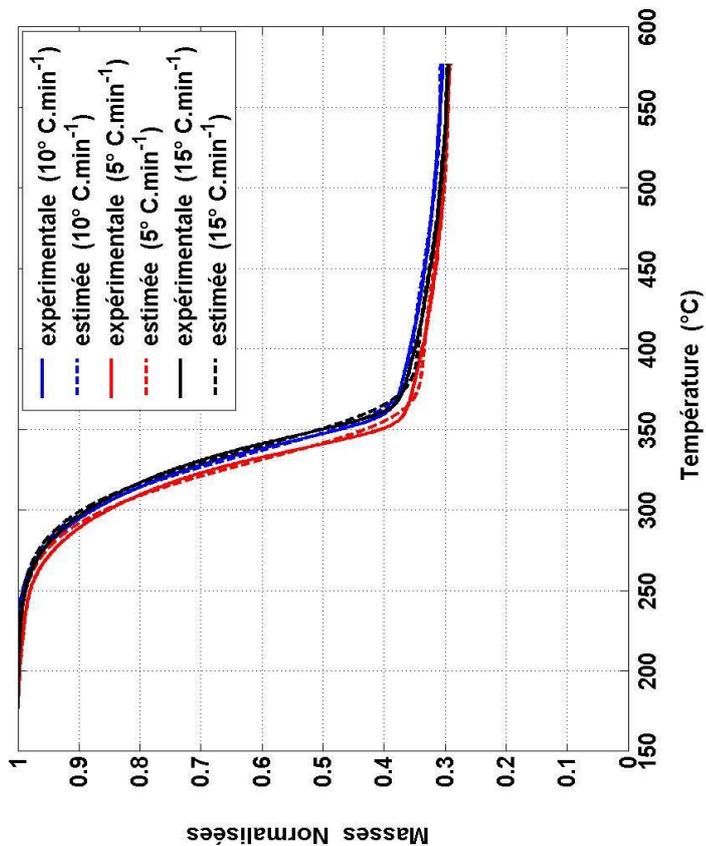


Figure C.3.1 : Évolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à 10 °C.min<sup>-1</sup>) en fonction du temps (en min).

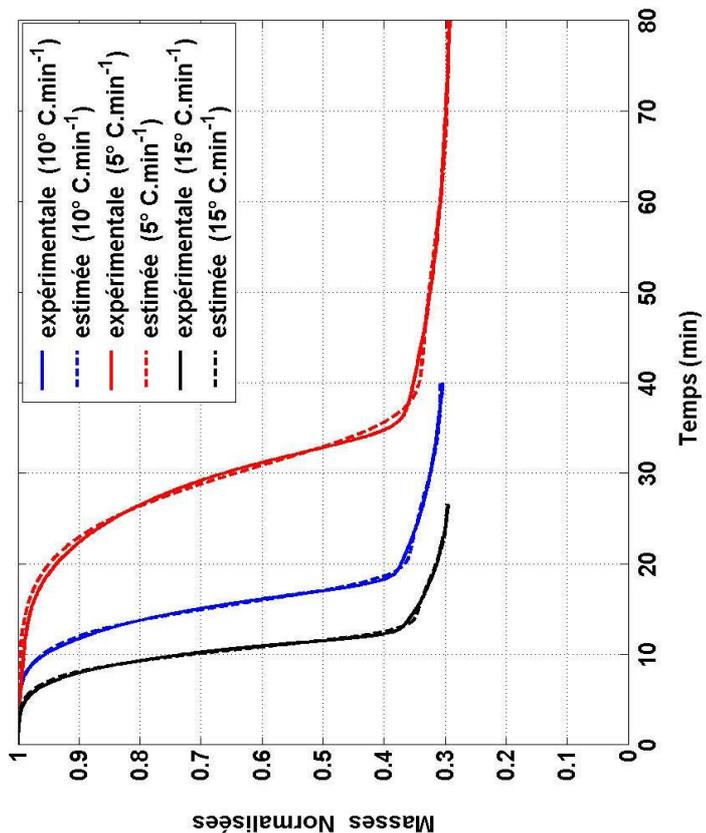


Figure C.3.2 : Évolution des masses normalisées totales expérimentales et simulées (à partir des paramètres cinétiques estimés à 10 °C.min<sup>-1</sup>) en fonction de la température (en °C).

Annexe C.3 : Simulations de la dégradation thermique du carton, pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>, schéma réactionnel n°1

**SCHÉMA RÉACTIONNEL n°1**

Vitesses de chauffe = 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>

Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Paramètres cinétiques et coefficients stoechiométriques						Carton - schéma n°1	
	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>1</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (J.mol <sup>-1</sup> )	a	b	J <sub>1</sub> (φ)	F.M.
<b>5</b>	4,71.10 <sup>9</sup>	117 502	2,20.10 <sup>4</sup>	65 730	0,37	0,31	0,177	5,998.10 <sup>-5</sup>
<b>10</b>	4,71.10 <sup>9</sup>	117 502	2,20.10 <sup>4</sup>	65 730	0,37	0,31	0,086	2,914.10 <sup>-5</sup>
<b>15</b>	4,71.10 <sup>9</sup>	117 502	2,20.10 <sup>4</sup>	65 730	0,37	0,31	0,122	4,141.10 <sup>-5</sup>

Tableau C.3.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique du carton pour des vitesses de chauffe égales à 5, 10 et 15 °C.min<sup>-1</sup>.

## SCHÉMA RÉACTIONNEL n°1

Annexe C.4 : Simulation de la dégradation thermique du carton, pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  et avec profil de température optimal.

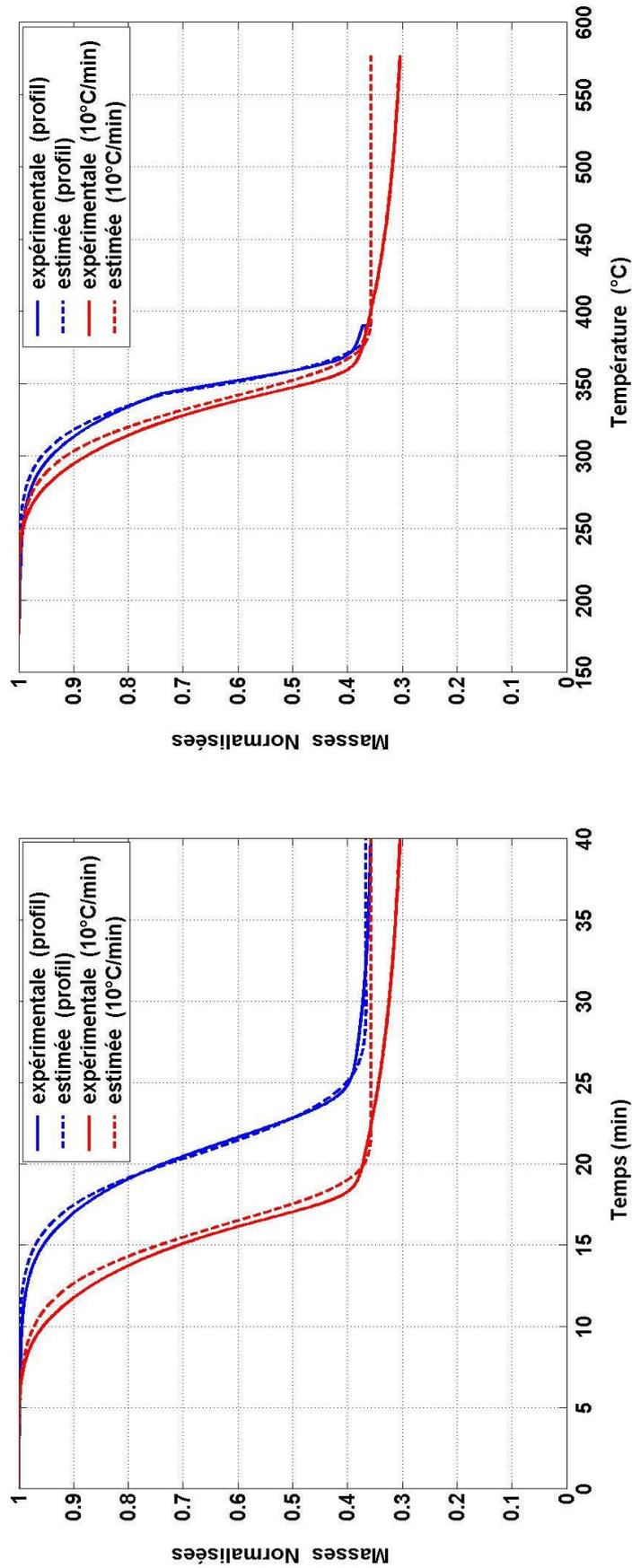


Figure C.4.2 : Évolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques  $p_2^*$  estimés) en fonction de la température (en °C), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Figure C.4.1 : Évolutions des masses normalisées totales expérimentale et estimée (à partir des paramètres cinétiques  $p_2^*$  estimés) en fonction du temps (en min), avec profil de température optimal et une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**SCHEMA RÉACTIONNEL n°1**

	Vitesse de chauffe		Paramètres cinétiques				Cellulose - schéma I			
	$(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$		$A_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_2$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	a	b	$J(\Phi)$	F.M.
$P_2^*$		<b>Profil optimal</b>	$2,75\cdot 10^{10}$	130 189	$2,20\cdot 10^4$	44 143	0,45	0,37	0,205	$6,942\cdot 10^{-5}$
$P_2^*$	<b>10</b>		$2,75\cdot 10^{10}$	130 189	$2,20\cdot 10^4$	44 143	0,45	0,37	2,636	$8,934\cdot 10^{-4}$

Tableau C.4.1 : Résultats des simulations de la dégradation thermique du carton avec profil de température optimal et pour une vitesse de chauffe égale à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (à partir des paramètres  $p_2^*$  estimés).







## « Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles stœchio-cinétiques des réactions de dégradation thermique »

### Résumé :

Le développement d'outils de simulation de procédés thermiques à l'échelle industrielle adaptés à divers déchets ou mélange de déchets solides, implique de comprendre convenablement et de décrire les phénomènes physico-chimiques se produisant au cours du traitement de ces déchets.

Les travaux présentés font partie d'un effort continu de recherches sur le développement d'une méthodologie générale visant à la détermination des paramètres cinétiques de la décomposition thermique d'un solide à partir d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique (TGA) et sous des conditions opératoires variables. Tout d'abord, une procédure d'estimation numérique est mise en place et utilise la méthode de Levenberg-Marquardt qui, à partir de mesures expérimentales thermogravimétriques, permet une identification des paramètres cinétiques. L'estimation est réalisée en minimisant un critère basé sur la somme des écarts quadratiques entre les mesures expérimentales de la variation de masse de l'échantillon solide et l'évolution simulée de cette masse. Une analyse de l'interdépendance des paramètres à estimer est réalisée par le biais du calcul des coefficients de sensibilité relative. Une meilleure homogénéisation de ces coefficients est obtenue en opérant une reparamétrisation des paramètres recherchés. Les applications concernent la dégradation thermique de la cellulose.

Ensuite, nous présentons des techniques numériques supplémentaires permettant d'évaluer les intervalles de confiance associés aux paramètres cinétiques estimés, autrement dit, une analyse sur la qualité de l'estimation est apportée, ce qui représente une étape essentielle du travail de détermination des paramètres cinétiques d'un modèle. Dans le but d'améliorer la précision et la fiabilité des paramètres estimés, on cherche à réduire les intervalles de confiance associés à ces paramètres. Pour cela, on détermine les conditions opératoires optimales nécessaires, et plus précisément le profil de température optimal à appliquer à l'échantillon solide au cours de l'analyse thermogravimétrique. De ce point de vue, ce travail peut être vu comme une conception optimale des expériences TGA pour modéliser la cinétique de dégradation thermique d'un solide donné. Dans une dernière partie, le solide étudié est un déchet industriel qui est le carton. Toutes les applications réalisées sur la dégradation thermique de la cellulose et du carton ont montré les améliorations apportées à la procédure d'estimation des paramètres cinétiques.

**Mots-clés :** *Identification paramétrique, cinétique chimique, dégradation thermique, simulation, analyse thermogravimétrique, intervalles de confiance, conception expérimentale.*

---

SPECIALITE : Génie des Procédés et de l'Environnement  
Soutenu le 5 février 2007  
Par M. Cédric REVERTE

---

**CENTRE DE RECHERCHES D'ALBI EN GENIE DES PROCEDES DES SOLIDES  
DIVISES, DE L'ENERGIE ET DE L'ENVIRONNEMENT (RAPSOEE)  
Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (EMAC) - UMR CNRS 2392  
Campus Universitaire de Jarlard, 81 013 ALBI Cedex 09**