



HAL
open science

Contribution à la modélisation des feux de forêt: Cinétique de dégradation thermique et Cinétique de combustion des végétaux

Valérie Leroy

► **To cite this version:**

Valérie Leroy. Contribution à la modélisation des feux de forêt: Cinétique de dégradation thermique et Cinétique de combustion des végétaux. Chimie. Université Pascal Paoli, 2007. Français. NNT : . tel-00343986

HAL Id: tel-00343986

<https://theses.hal.science/tel-00343986>

Submitted on 3 Dec 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse



présentée à

L'UNIVERSITÉ DE CORSE
Faculté des Sciences et Techniques

par

Valérie LEROY

pour obtenir le grade de Docteur en Chimie
Spécialité Chimie Théorique, Physique et Analytique

**CONTRIBUTION A LA MODELISATION DES FEUX DE FORÊT :
CINETIQUE DE DEGRADATION THERMIQUE ET
CINETIQUE DE COMBUSTION DES VÉGÉTAUX**

Soutenue publiquement le 19 Novembre 2007 à 13h30 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	M. PRIVAT	Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale
	P. DAGAUT	Directeur de Recherche à ICARE, Orléans
Examineurs :	N. BALBI	Professeur à l'Université de Corse
	PA. SANTONI	Professeur à l'Université de Corse
	E. LEONI	Maître de Conférences à l'Université de Corse
	J.H. BALBI	Professeur à l'Université de Corse
	L. BONNEAU	Maître de Conférences à l'Université de Poitiers

Je dédie cette thèse à la mémoire de

ma mamie

jeannine

et vanessa

Avant-propos

Cette thèse a été réalisée au laboratoire des Sciences Pour l'Environnement, Unité Mixte de Recherche 6134 associée au CNRS.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Madame Nicole Balbi, Professeur à l'Université de Corse. La confiance qu'elle m'a accordée et ses encouragements ont permis la réalisation de cette thèse.

Monsieur Jacques-Henri Balbi, Professeur à l'Université de Corse, m'a fait l'honneur de m'accueillir au sein du laboratoire SPE-UMR 6134. Je tiens à lui exprimer ici toute m'a reconnaissance.

Je suis très honorée que Madame Mireille Privat, Professeur à l'Université de Brest et Monsieur Philippe Dagaut, Directeur de Recherche au LCSR d'Orléans, aient bien voulu porter leur attention bienveillante à ce travail en acceptant d'être rapporteurs. Qu'ils soient assurés de mes sincères remerciements.

Que Monsieur Paul-Antoine Santoni, Professeur à l'Université de Corse trouve ici l'expression de mes remerciements pour sa disponibilité, sa bienveillance et ses conseils. Il a grandement contribué à ce travail.

Monsieur Eric Leoni, Maître de Conférences à l'Université de Corse, a toujours manifesté un grand intérêt pour ce travail qui n'aurait jamais vu le jour sans son expérience et ses conseils. Je tiens également à lui exprimer ma reconnaissance pour avoir dirigé mes travaux depuis la maîtrise.

Monsieur Dominique Cancellieri, Maître de Conférences à l'Université de Corse, a par son aide, sa patience et ses conseils, grandement contribué à la réalisation de ce travail. Je le remercie chaleureusement.

Madame Laurence Bonneau, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, m'a accueillie au Laboratoire de Combustion et Détonique afin de réaliser une partie de mes expériences. Je la remercie sincèrement.

De part leur disponibilité, leur intérêt et leur maîtrise de l'expérimental, Madame Véronique Bertin et Monsieur Daniel Falaise ont grandement contribué à la réalisation des expériences. Je les remercie pour leur aide précieuse.

Je tiens à remercier Mademoiselle Nathalie Chiaramonti, Maître de Conférences à l'Université de Corse, pour son aide, sa gentillesse et ses encouragements.

Que les membres de l'équipe Feu trouvent ici l'expression de mes remerciements pour leur soutien et les échanges fructueux que nous avons eus au cours de ce travail.

Je tiens à remercier mes collègues doctorants, Melle Virginie Tihay et Monsieur Toussaint Barboni pour leur collaboration au quotidien.

Ces trois années ont été financées par une bourse de recherche allouée par la Collectivité Territoriale de Corse que je remercie pour cette aide.

Table des matières

Table des matières	5
Liste des figures	8
Liste des tableaux	11
Introduction	12
Chapitre I : Introduction à la chimie du feu	17
I.1. Composition chimique des combustibles végétaux	17
I.1.1. Les composés extracellulaires	18
I.1.1.1. Les extractibles simples	18
I.1.1.2. Les tannins	19
I.1.2. Les pectines	20
I.1.3. La cellulose	21
I.1.4. Les hémicelluloses	22
I.1.5. La lignine	23
I.2. Les combustibles végétaux étudiés	25
I.2.1. Cistus monspeliensis (CM)	26
I.2.2. Arbutus unedo (AU)	26
I.2.3. Erica arborea (EA)	26
I.2.4. Pinus pinaster (PP)	27
I.3. Analyse constitutionnelle des végétaux étudiés	27
I.3.1. Détermination des extractibles	29
I.3.2. Détermination de la lignine	30
I.3.3. Détermination de l'holocellulose	30
I.3.4. Détermination de la cellulose	31
I.4. Mécanismes de propagation d'un feu de forêt	33
I.4.1. La propagation	34
I.4.2. Les réactions chimiques mises en jeu	35
Chapitre II : Cinétique de dégradation thermique en phase solide	40
II.1. L'analyse thermogravimétrique	42
II.1.1. L'analyseur thermogravimétrique	42
II.1.2. Protocole expérimental	44
II.1.2.1 La calibration	44
II.1.2.2. Conditionnement des espèces	45

II.1.2.3. Mode opératoire.....	45
II.1.3. Thermogrammes.....	48
II.1.3.1. Etude sous atmosphère oxydante.....	48
II.1.3.2. Identification des phénomènes.....	51
II.1.3.3. Thermogrammes des bio-polymères issus des végétaux.....	53
II.1.3.4. Corrélation comportement thermique/analyse constitutionnelle.....	55
II.2. Les méthodes cinétiques en phase solide.....	58
II.2.1. Généralités.....	58
II.2.2. Les méthodes Cinétique à Modèle Imposé (CMI).....	60
II.2.2.1. Principe.....	60
II.2.2.2. Détermination des paramètres thermocinétiques.....	63
II.2.2.3. Limites de la méthode.....	65
II.2.3. Les méthodes Cinétique Sans Modèle (CSM) ou d'isoconversion.....	66
II.2.3.1. Principe.....	66
II.2.3.2. Détermination des paramètres thermocinétiques.....	67
II.2.3.2. Limite de la méthode.....	68
II.2.5. La méthode Cinétique Hybride (CH).....	69
II.3. Résultats et discussion.....	71
II.3.1. Initiation/Prédiction : Etape A.....	71
II.3.2. Modélisation/Résolution : Etape B.....	77
II.3.3. Prédiction : Etape C.....	84
II.3.4. Détermination de la constante de vitesse.....	88
II.4. Conclusion.....	90
Chapitre III : Cinétique d'oxydation en phase gazeuse.....	93
III.1. Cinétique chimique de combustion en phase gazeuse.....	95
III.1.1. Cinétique de réactions élémentaires.....	96
III.1.1.1. Vitesse d'une réaction.....	96
III.1.1.2. Loi et constante de vitesse.....	97
III.1.1.3. Cas particulier : les réactions trimoléculaires.....	98
III.1.2. Cinétique de réactions complexes en phase gazeuse.....	98
III.1.3. Approximations.....	101
III.1.3.1. Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire : AEQS.....	101
III.1.3.2. Approximation de l'Equilibre Partiel : AEP.....	103
III.1.4. Hierarchisation – Des mécanismes détaillés aux mécanismes réduits.....	103
III.2. Outils d'analyse réactionnelle.....	106
III.2.1. Outils expérimentaux.....	106
III.2.1.1. Principe du réacteur parfaitement agité.....	109
III.2.1.2. Caractéristiques du réacteur utilisé.....	111
III.2.1.3. Circuit de prélèvement et d'injection.....	113
III.2.1.4. Analyse des gaz produits.....	115
III.2.1.4.1. Girdel 30 [®]	115
III.2.1.4.2. Périchrom 2100 [®]	116
III.2.2. Outil numérique.....	119
III.2.2.1. Structure de CHEMKIN II [®]	119

III.2.2.1.1. L'interpréteur chimique.....	121
III.2.2.1.2. Le code de calcul PSR.....	122
III.2.2.2. Analyse de sensibilité.....	123
III.2.2.3. Analyse des voies réactionnelles.....	125
III.3. Etude expérimentale d'un mélange gazeux typique des flammes de végétaux	125
III.3.1. Conditions expérimentales	125
III.3.1.1. Nature du mélange gazeux étudié	125
III.3.1.2. Richesse du mélange gazeux.....	128
III.3.1.3. Composition du mélange gazeux	129
III.3.1.4. Calcul des débits gazeux	130
III.3.2. Comparaison mécanisme complet / expériences.....	132
III.4. Construction du mécanisme squelettique.....	138
III.4.1. Le sous-mécanisme H ₂ / O ₂	139
III.4.2. Le sous-mécanisme CO / CO ₂	143
III.4.3. Le sous-mécanisme CH ₂ O	146
III.4.4. L'oxydation du CH ₄	149
III.4.4.1. Oxydation à basse température	149
III.4.4.2. Oxydation à haute température	150
III.4.5. Comparaison mécanismes squelettiques / expériences	159
III.4.6. Comparaison de différents mécanismes squelettiques	163
III.5. Construction du mécanisme réduit.....	167
III.5.1. Réduction du mécanisme squelettique	168
III.5.2. Comparaison mécanisme réduit / expériences	176
III.6. Conclusion.....	180
Conclusion.....	182
Bibliographie.....	186
Annexe A.....	196
Annexe B.....	198
Annexe C.....	199
Annexe D.....	201
Annexe E.....	205
Annexe F.....	211
Annexe G.....	214
Annexe H.....	216
Annexe I.....	219

Liste des figures

Fig. I.1 : Exemples d'extractibles.	19
Fig. I.2 : Unité de base des tannins condensés.	20
Fig. I.3 : Représentation de la chaîne de cellulose.	21
Fig. I.4 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.	22
Fig. I.5 : Représentation de l'unité C ₉ caractéristique de la lignine.	23
Fig. I.6 : Unités phénylpropanes précurseurs des lignines.	24
Fig. I.7 : Extractions multi-étapes des bio-polymères.	28
Fig. I.8 : Les zones importantes à considérer pour modéliser la propagation d'un feu.	35
Fig. I.9 : Schéma de dégradation d'un combustible en condition d'incendie.	37
Fig. I.10 : Schéma de la combustion en phase gazeuse.	39
Fig. II.1 : Thermogravimètre Pyris1 [®] Perkin-Elmer [®]	44
Fig. II.2 : Méthode de travail en ATG.	46
Fig. II.3 : Thermogrammes des végétaux à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$	49
Fig. II.4 : Détermination des paramètres thermogravimétriques.	50
Fig. II.5 : Thermogrammes du pin sous air, azote et air après azote à $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$	52
Fig. II.6 : Thermogramme de la cellulose de pin à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$	53
Fig. II.7 : Thermogramme de la lignine de pin à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$	54
Fig. II.8 : Thermogramme de l'holocellulose de pin à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$	55
Fig. II.9 : Corrélation perte de masse/composition d'un végétal.	56
Fig. II.10 : Structure du logiciel ForK [®]	64
Fig. II.11 : Etapes d'une CMI.	65
Fig. II.12 : Etapes d'une CSM.	68
Fig. II.13 : Schéma résumant les étapes de la méthode cinétique hybride (CH).	70
Fig. II.14a : Droites d'isoconversion pour la dégradation, sous air, de l'arbousier.	72
Fig. II.14b : Droites d'isoconversion pour la dégradation, sous air, de l'arbousier.	72
Fig. II.15 : Evolution de Ea calculée selon KAS pour l'arbousier.	74
Fig. II.16 : Evolution de Ea calculée selon KAS pour la bruyère.	74
Fig. II.17 : Evolution de Ea calculée selon KAS pour le ciste.	75
Fig. II.18 : Evolution de Ea calculée selon KAS pour le pin.	75
Fig. II.19 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} pour l'arbousier.	82
Fig. II.20 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} pour la bruyère.	82
Fig. II.21 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} pour le ciste.	83
Fig. II.22 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} pour le pin.	83
Fig. II.23 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour l'arbousier.	85
Fig. II.24 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour la bruyère.	86
Fig. II.25 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour le ciste.	86
Fig. II.26 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour le pin.	87
Fig. II.27 : Constantes de vitesse en fonction de la température pour le premier processus.	88
Fig. II.28 : Constantes de vitesse en fonction de la température pour le second processus.	89

Fig. III.1 : AEQS.....	102
Fig. III.2 : Procédure schématique de réduction.....	105
Fig. III.3 : Données associées à un réacteur parfaitement agité.....	110
Fig. III.4 : Schéma de principe du réacteur de David et Matras.....	111
Fig. III.5 : Présentation du réacteur utilisé.....	112
Fig. III.6 : Système d'injection des gaz.....	114
Fig. III.7 : Chromatographe Girdel 30® et Périchrom 2100®.....	115
Fig. III.8 : Système Périchrom 2100 ®.....	118
Fig. III.9 : Description fonctionnelle de CHEMKIN II.....	120
Fig. III.10 : Four tubulaire.....	126
Fig. III.11 : Commandes des vannes à gaz.....	129
Fig. III.12 : Exemple de fractions molaires calculées et expérimentales pour CH ₄ et CO	133
à $\phi = 1$	133
Fig. III.13 : Fractions molaires calculées et expérimentales CH ₄ et CO à différentes richesses.	134
.....	136
Fig. III.14 : Fractions molaires calculées et expérimentales O ₂ et CO ₂ à différentes richesses.	136
.....	138
Fig. III.15 : Ensemble de sous-mécanismes constituant un mécanisme détaillé.....	138
Fig. III.16 : Contribution à la consommation du dihydrogène (H ₂) et du radical oxygène (O).	140
.....	140
Fig. III.17 : Formation du radical hydroperoxyde (HO ₂) suivant la réaction 16 à $0,6 \leq \phi \leq 1,4$.	141
.....	142
Fig. III.18 : Analyse de sensibilité du méthane (CH ₄).	142
Fig. III.19 : Contribution à la consommation du monoxyde de carbone (CO).	144
Fig. III.20 : Analyse de sensibilité du monoxyde de carbone (CO) à T = 973 K et $\phi = 0,6$. ..	146
Fig. III.21 : Contribution à la consommation du formaldéhyde (CH ₂ O).	147
Fig. III.22 : Contribution à la consommation du radical formyle (HCO).	148
Fig. III.23 : Contribution à la consommation du méthane (CH ₄).	151
Fig. III.24 : Contribution à la consommation du radical méthoxy (CH ₃ O).	153
Fig. III.25 : Contribution à la consommation de radical méthyle (CH ₃).	154
Fig. III.26 : Contribution à la consommation de l'éthane (C ₂ H ₆).	156
Fig. III.27 : Contribution des différentes réactions de consommation de l'éthylène (C ₂ H ₄). ..	157
Fig. III.28: Schéma réactionnel du mécanisme squelettique.....	158
Fig. III.29a : Comparaison expériences / mécanisme détaillé et mécanisme squelettique (MS)	160
$\phi = 0,6$	160
Fig. III.29b : Comparaison expériences / mécanisme détaillé et mécanisme squelettique	161
(MS) $\phi = 1$	161
Fig. III.29c : Comparaison expériences / mécanisme détaillé et mécanisme squelettique	162
(MS) $\phi = 1,4$	162
Fig. III.30 : Comparaison expériences / mécanismes squelettiques pour le méthane à $\phi = 0,6$.	164
.....	164
Fig. III.31 : Comparaison expériences / mécanismes squelettiques pour le méthane à $\phi = 1,4$.	164
.....	164
Fig. III.32 : Comparaison mécanisme squelettique / mécanisme de Zhou à $\phi = 1$ pour le	166
mélange (H).....	166

Fig. III.33 : Comparaison mécanisme squelettique / mécanismes de Zhou à $\phi = 1$ pour le mélange (E).	166
Fig. III.34 : Taux de production et de consommation des espèces instationnaires.	168
Fig. III.35a : Comparaison expériences / mécanismes détaillé, mécanisme squelettique (MS) et mécanisme réduit (MR).	177
Fig. III.35b : Comparaison expériences / mécanismes détaillé, mécanisme squelettique (MS) et mécanisme réduit (MR).	178
Fig. III.35c : Comparaison expériences / mécanismes détaillé, mécanisme squelettique (MS) et mécanisme réduit (MR).	179
Fig. III.36 : Schématisation du gain en temps de calcul.	181

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Analyse constitutionnelle des végétaux étudiés.....	32
Tableau I.2 : Analyse élémentaire des végétaux étudiés.....	33
Tableau II.1 : Matériaux de référence pour l'étalonnage de l'ATG.....	45
Tableau II.2 : Paramètres influençant les mesures d'analyse thermogravimétrique.....	47
Tableau II.3 : Pertes de masse et températures de fin de processus des végétaux	50
Tableau II.4 : Modèles répertoriés pour les réactions de décomposition thermique.....	62
Tableau II.5 : Droites de régression linéaire de l'arbousier.	73
Tableau II.6 : Données thermocinétiques initiales pour la résolution de la CMI.....	77
Tableau II.7 : Données thermocinétiques du premier processus.....	79
Tableau II.8 : Données thermocinétiques du second processus.	80
Tableau II.10 : Coefficient de validité.	84
Tableau II.11 : Classement des espèces suivant leur comportement à la chaleur.....	91
Tableau III.1. : Les différents dispositifs expérimentaux utilisés en combustion.....	107
Tableau III.2 : Caractéristiques de la colonne remplie du Girdel 30 [®]	116
Tableau III.3 : Caractéristiques des colonnes remplies du Périchrom 2100 [®]	117
Tableau III.4 : Récapitulatif du matériel utilisé.	118
Tableau III.5 : Résultats obtenus en four tubulaire pour le Pin Maritime.....	127
Tableau III.6 : Fractions molaires d'entrée dans le réacteur, dilution : 9,2 dans l'argon.....	130

Introduction

Le pourtour méditerranéen est encore trop souvent le théâtre de nombreux incendies qui voit des milliers d'hectares de notre patrimoine forestier et agricole partir en fumée. Le maquis et la garrigue sont plus sujets aux incendies que d'autres catégories de couvert végétaux. Cette prédisposition s'explique par la composition chimique mais aussi par les conditions climatiques : les effets conjugués de la sécheresse et d'une faible teneur en eau des sols favorisent l'éclosion des incendies en période estivale.

Les feux de forêt ont un impact considérable sur la dynamique de la végétation.. Ils constituent une perturbation majeure pour l'écosystème naturel et contribuent à l'augmentation des gaz atmosphériques qui provoquent les changements climatiques. Lors d'un incendie, les combattants du feu doivent faire des choix cruciaux en ce qui concerne les positionnements des véhicules d'intervention et des moyens aériens. En effet, certaines reprises ou sautes de feu doivent être traitées en priorité, afin d'assurer la protection de la population et des habitations.

La propagation des incendies est un sujet de recherche qui se développe depuis une soixantaine d'années en Europe, aux Etats-Unis, au Canada, en Australie [Alb 85, Lar 97]. Le SPE Corte s'est associé a plusieurs équipes françaises et européenne telles que l'IUSTI de Marseille, le LEMTA de Nancy et l'IST de Lisbonne dans un projet commun dont le but est de créer un outil d'aide à la prédiction du risque incendie.

Différentes disciplines interviennent conjointement afin de décrire le phénomène global, mais il est clair que la dégradation thermique du combustible et la combustion des gaz émis dans l'air constituent une base commune à toutes les démarches de modélisation car ce processus est la source du feu. Cependant, les équipes de recherche ont développé des études fondées en grande majorité sur des considérations de biologie végétale [Gro 98] ou de mécanique des fluides [Gri 83, Mar 98] permettant de modéliser la propagation des feux. Il subsiste toujours à l'heure actuelle, un manque d'information sur les mécanismes réactionnels, mais également sur les réactions en phase gazeuse mises en jeu lors de la combustion. La communauté scientifique internationale est en attente de résultats qui permettront de mieux définir le processus thermo-chimique qui consiste à dégrader un combustible solide en combustible gazeux qui alimente la flamme. Cette attente a été formulée aussi bien lors des réunions du GDR *feux* que de l'ERT *feux de forêts* ; mais aussi dans les objectifs du programme PIF, ce qui justifie l'existence de la présente étude.

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans l'axe de recherche concernant la modélisation des feux de forêts. La majeure partie de l'étude est financée par L'Appel Régional à Proposition dans le cadre du projet « feux » soutenu par l'université de Corse et l'UMR CNRS 6134. Depuis le mois de janvier 2006, ces travaux sont financés pour partie par l'ANR puisque le laboratoire participe au programme : *Modélisation de la propagation et de la lutte contre les feux de forêts* (PIF) financé dans le cadre des programmes non-thématique du GIS ANR.

Depuis 1997 les travaux entrepris au SPE Corte ont conduit à l'élaboration de plusieurs modèles de propagation [Bal 00]. La propagation d'un incendie peut être modélisée de façon plus ou moins complexe suivant le degré de simplification adopté pour appréhender les phénomènes mis en jeu à l'échelle du terrain.

Les simulations obtenues à partir des modèles de propagation confrontées à des expériences de laboratoire [Mar 02, Leo 02], parfois étendues à la réalité [San 06] ne prennent pas en compte les aspects chimiques. Dans la perspective de l'amélioration des modèles, dans le cadre de cette thèse, nos efforts se sont portés sur l'intégration d'un sous-modèle de combustion des végétaux en phase gazeuse et solide.

La propagation d'un incendie est déterminée par des facteurs naturels, parmi lesquels on distingue :

- Le vent qui active la combustion par apport d'oxygène, rabat les flammes sur la végétation, modifie la direction du feu et transporte des particules incandescentes,
- le relief qui conditionne la vitesse de propagation en inclinant plus ou moins les flammes par rapport au sol,
- la structure et la composition de la végétation qui vont influencer la combustibilité (aptitude de la végétation à propager le feu).

Sur ce dernier point, le scientifique peut intervenir pour améliorer et créer des outils d'aide à la décision grâce à une meilleure connaissance des mécanismes chimiques de propagation du feu. La chimie physique et analytique intervient dans ce domaine pour l'étude de la composition des combustibles et la cinétique des réactions mises en jeu. Il s'agit d'aller un peu plus loin que de considérer uniquement l'information qualitative donnée par le mécanisme élémentaire connu sous le nom de triangle du feu présenté en figure I.1.

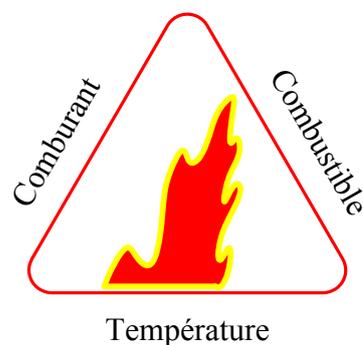


Figure I.1 : Le triangle du feu.

Pour qu'il y ait inflammation et combustion, trois facteurs doivent être réunis, chacun en proportions convenables. Le triangle est constitué de trois cotés représentant : le combustible, une source externe de chaleur et le comburant. La combustion est une réaction d'oxydation violente d'un combustible par un comburant, accompagnée de la production de chaleur et de lumière. Le comburant est l'air ambiant dans le cas des incendies, et la production de chaleur permet à cette réaction de s'auto-entretenir dans la plupart des cas.

Or, la combustion constitue le moteur de la propagation d'un feu. Dans tout processus de combustion il y a rarement une seule réaction chimique mais plutôt plusieurs qui se produisent simultanément. C'est pourquoi il est primordial d'établir la nature des ces réactions ainsi que leurs caractéristiques cinétiques afin d'apporter des outils de prédiction de la position d'un front de flamme à l'usage des combattants du feu et des gestionnaires forestiers.

Ce mémoire présente l'étude menée durant les trois années passées au sein du laboratoire SPE, UMR 6134 (CNRS – Université de Corse) sous la direction de M^{me} Nicole Balbi, et co-encadré par M^r Paul-Antoine Santoni et M^r Eric Leoni.

Le premier chapitre permet de définir le cadre de la présente étude. La composition et les propriétés chimiques des principaux bio-polymères constitutifs des végétaux y sont présentées avec leur extraction. Les étagements des zones végétales à l'origine de la croissance du feu expliquent le choix des quatre espèces étudiées. Lors de la propagation d'un feu, les mécanismes intervenant sont identifiés dans le but de mieux interpréter les phénomènes observés en analyse thermique et en combustion.

Le second chapitre présente l'étude cinétique en phase solide de la dégradation des combustibles végétaux. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les paramètres thermocinétiques par l'application d'une nouvelle méthode élaborée au laboratoire et baptisée méthode Cinétique Hybride (CH). Le modèle cinétique proposé est validé par comparaison avec les thermogrammes expérimentaux pour la gamme de température 323-923 K et de vitesse de chauffe 10-30 K min⁻¹. Les quatre espèces sont classées suivant les valeurs des paramètres cinétiques. L'intérêt majeur d'un tel travail est l'obtention de la « carte d'identité » cinétique des végétaux étudiés, et la simulation de ces réactions à des vitesses de chauffe irréalisables expérimentalement afin de se rapprocher des conditions d'incendie.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique de la combustion des gaz émis durant la phase de pyrolyse, d'un point de vue expérimental et numérique. Une collaboration avec le Laboratoire de Combustion et Détonique de Poitiers a permis une meilleure connaissance des mécanismes cinétiques des mélanges d'hydrocarbures légers. L'étude de l'oxydation du méthane et du monoxyde de carbone a été réalisée pour une échelle de température allant de 773 à 1373 K, pour une large gamme de richesse (0,6 à 1,4) et pour un temps de séjour fixe de 1,3 seconde. Sur le plan théorique, plusieurs mécanismes cinétiques détaillés sont testés afin de déterminer le mécanisme se rapprochant le plus des expériences. Nous procédons alors à une réduction du mécanisme choisi pour obtenir un mécanisme dit squelettique, passant ainsi d'environ 300 réactions à une cinquantaine. La dernière étape vise à proposer un mécanisme réduit de 4 équations globales.

Chapitre I : Introduction à la chimie du feu

Afin d’appréhender correctement le comportement au feu des combustibles végétaux dans le cadre d’un incendie de forêt, il est bon de connaître leur composition. Abordée généralement par des physiciens, la modélisation des feux de forêts comporte peu d’intrants chimiques. Ce chapitre est donc consacré à la définition des combustibles végétaux puis à la caractérisation des processus chimiques mis en jeu dans le cadre des feux de forêt.

I.1. Composition chimique des combustibles végétaux

La paroi et les cellules végétales sont composées d'un assemblage de divers polysaccharides (pectines, hémicelluloses, cellulose) mêlés aux composés phénoliques dont la lignine et à certaines protéines. La nature et les proportions relatives de ces différents polymères varient selon la plante considérée et son développement.

Les constituants non structuraux (les extractibles, par exemple), qui représentent une fraction mineure, sont composés majoritairement de substances de faible poids moléculaire et sont présents à l'extérieur des parois cellulaires [Sak 00].

L'holocellulose (cellulose et hémicelluloses) est responsable de l'absorption d'humidité par le biais des liaisons hydrogènes. L'eau dans le bois prend trois formes [Kol 84]. L'eau de constitution appartient aux molécules des fibres cellulaires et ne peut s'extraire que par une dégradation thermique de ces dernières. L'eau liée se situe au niveau de la paroi cellulaire grâce aux ponts hydrogènes ou à des liaisons de type Van Der Waals. Enfin, l'eau libre est reliée à la porosité du bois, puisqu'elle se trouve maintenue, sous forme liquide, dans les lumens par des phénomènes de capillarité. La lignine, qui ne gouverne pas le comportement hygroscopique du bois, a quant à elle, une fonction d'adhésif de la paroi cellulaire.

Nous proposons dans cette partie de passer en revue les différents constituants du végétal avec une attention particulière pour ses composants majoritaires : les ligno-cellulosiques. Nous nous sommes intéressés aux structures et caractéristiques de chaque famille des constituants des combustibles végétaux.

I.1.1. Les composés extracellulaires

Dans un incendie, le végétal est chauffé par le front de flamme, sa température augmente et il se dégrade. Parmi les premiers composés émis lors de l'échauffement du végétal à $T < 200^{\circ}\text{C}$, on compte dans une étape de vaporisation : l'eau et les composés extracellulaires ; et plus particulièrement les extractibles constituant les Composés Volatiles Organiques (COV) émis. [Owe 97, Hol 06]. Ces composés gazeux représentent une importance capitale dans la compréhension des phénomènes car ils peuvent être à l'origine d'embrasement généralisé éclair [Bar 06].

I.1.1.1. Les extractibles simples

Les extractibles sont reconnus pour avoir des effets importants sur les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du bois. Ils sont notamment responsables de la couleur et de l'odeur, en particulier celle des végétaux fraîchement coupés est caractéristique des extraits qui y sont présents. Ils représentent 3 à 15% de la masse totale de la plante. Par définition, les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane...) ou dans l'eau.

Ce terme d'« extractibles » peut englober les constituants de la plante autres que la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ils comprennent un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés).

Le terme « résine » est souvent utilisé pour inclure tous les extractibles lipophiles (exception faite des substances phénoliques) pouvant être extraits par des solvants organiques non polaires. De manière générale, les composants majeurs des résines sont des acides gras ou leurs esters glycériques, et des terpènes (figure I.1) [Gan 96].

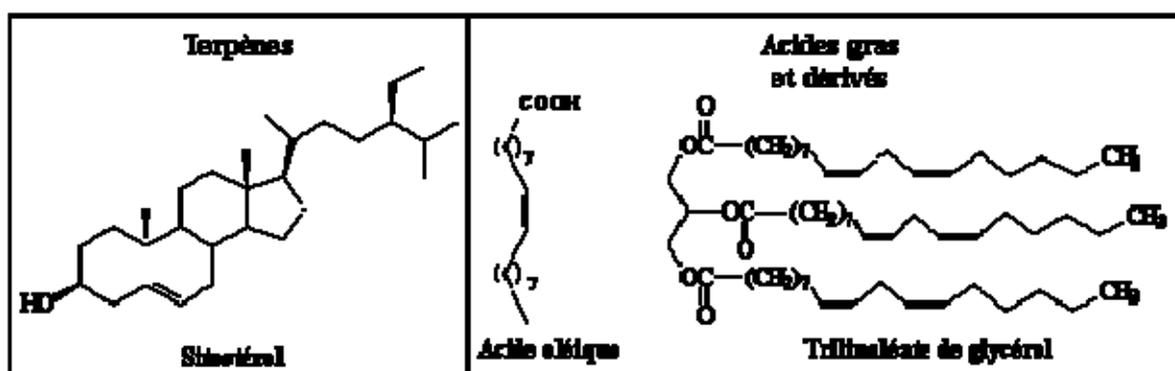


Fig. I.1 : Exemples d'extractibles.

1.1.1.2. Les tannins

Souvent classés dans les extractibles, les tannins sont des oligomères de poids moléculaire variant de 1000 à 4000 unités selon la source végétale. Ils représentent environ 2 à 5 % de la masse du végétal. Ils peuvent être divisés en deux grands groupes : les tannins hydrolysables et les tannins condensés [McG 92]. Les tannins hydrolysables sont un mélange de composés phénoliques simples, comme l'acide ellagique, et d'esters de glucides, principalement d'acides gallique et digallique [Iso 00]. Les tannins condensés sont constitués d'un monomère appelé flavonoïde pouvant être répété de 2 à 30 fois selon leur origine (figure I.2). Ces tannins portent aussi le nom de tannins catéchiques.

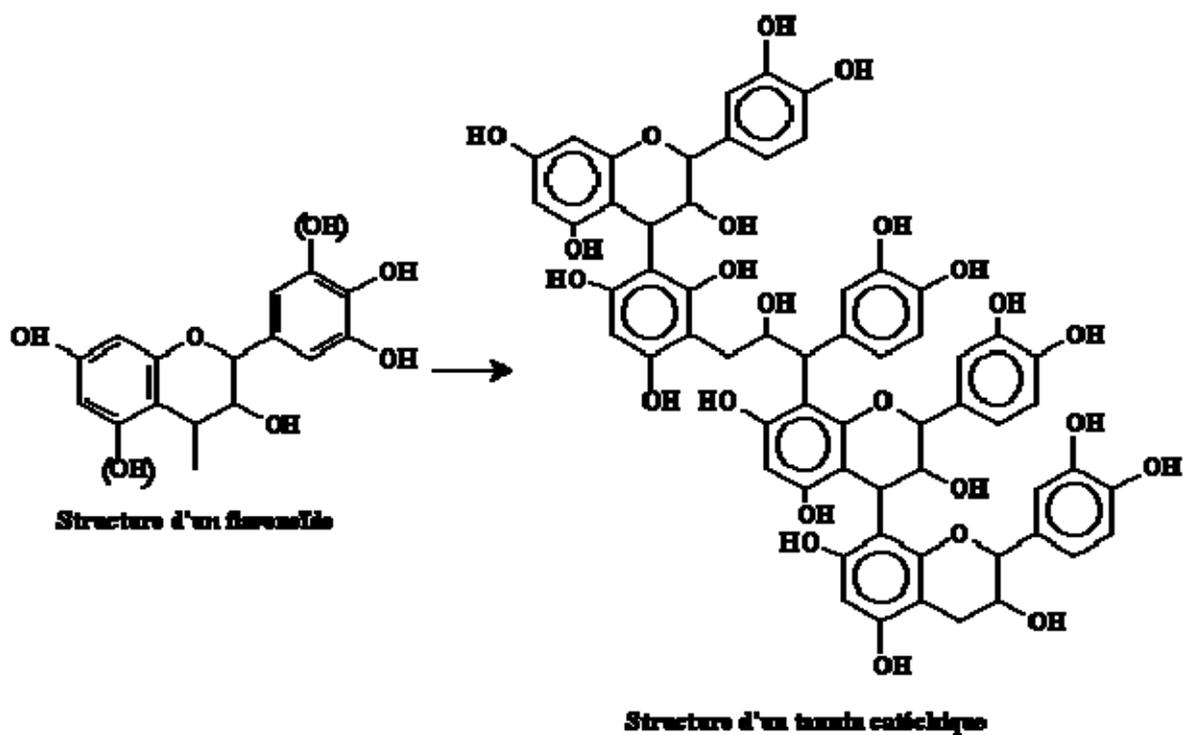


Fig. I.2 : Unité de base des tannins condensés.

I.1.2. Les pectines

Les substances pectiques sont présentes dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire. Elles contribuent à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'unités d'acide β -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons β (1-4), interrompu par la présence d'unités L-rhamnopyranose [Flo 61].

I.1.3. La cellulose

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois cellulaires du végétal. C'est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière appartenant à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type β (1-4). L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (figure I.3). La réunion de plusieurs de ces macromolécules linéaires, parallèles, forme une fibrille ou micelle, dont la cohésion est assurée par les liaisons hydrogènes qui s'établissent d'une macromolécule à une autre, à partir des groupements hydroxyles [Jol 03]. La réunion de ces fibrilles constitue les fibres, forme sous laquelle se présente la cellulose.

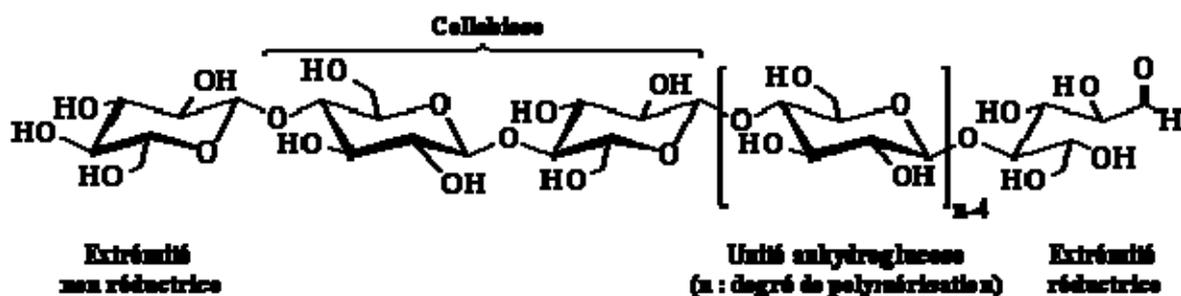


Fig. I.3 : Représentation de la chaîne de cellulose.

Le nombre de maillons glucose, ou degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale dans une gamme de 8000 à 30000. Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

La cellulose présente un polymorphisme important, on dénombre sept morphologies cristallines. La cellulose native se trouve sous la forme I, c'est à dire sous la forme du mélange des celluloses I α et I β [Kro 96].

Elle se dégrade thermiquement à partir de 300°C [DiB01, DiB98 Alè 96] pour alimenter la flamme en gaz et goudrons.

I.1.4. Les hémicelluloses

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent en moyenne de 15 à 30% de la masse sèche du végétal.

Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. La figure I.4 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

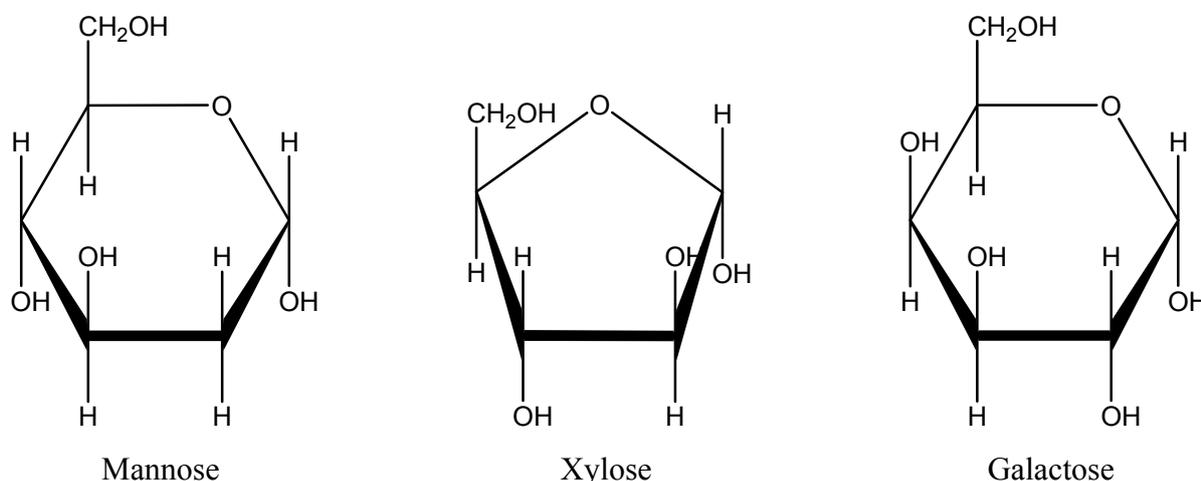


Fig. I.4 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.

Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, on trouve les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée de xylose, de mannose et de galactose respectivement. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités de sucres ou des groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation de sucres dans la chaîne linéaire. Thermiquement sensibles, elles se dégradent très rapidement au delà de 250°C. [Met 03, Wei 98].

I.1.5. La lignine

La lignine est un polymère pariétal qui représente le deuxième constituant le plus abondant dans le végétal. De façon générale, la structure de la lignine naturelle dépend de l'origine botanique, de l'âge de la plante, du type de tissu, des cellules et des couches pariétales dans lesquelles elle se trouve. Cette forte variabilité naturelle associée aux variations relevant des méthodes d'analyse rend difficile la présentation de la structure de cette dernière. Elle consiste en l'assemblage d'unités phénylpropanes possédant un atome d'oxygène (groupements hydroxyles ou éthers) en position *para* et zéro à deux substituants en position *ortho* de cet oxygène. La figure I.5 représente ces différentes unités, qualifiées d'unités C₉. Les positions 3 et 5 peuvent être *O*- ou *C*-substituées.

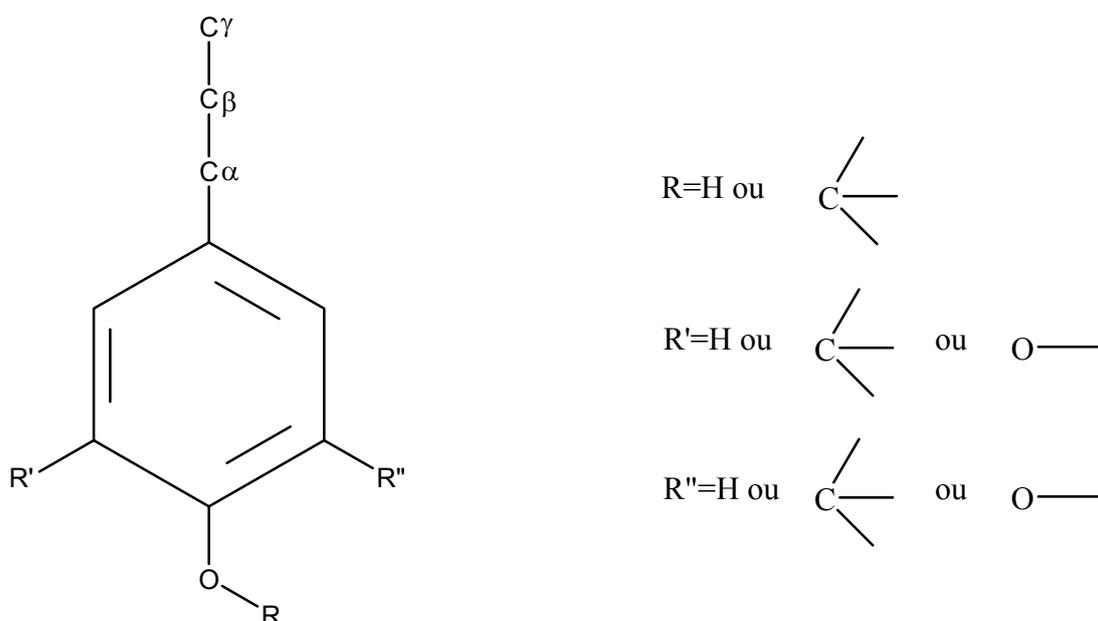


Fig. I.5 : Représentation de l'unité C₉ caractéristique de la lignine.

Ces différents éléments structuraux proviennent de l'oxydation des alcools *p*-hydroxycinnamiques (figure I.6), à savoir les alcools *p*-coumaryliques, coniféryliques et sinapyliques [Bru 99].

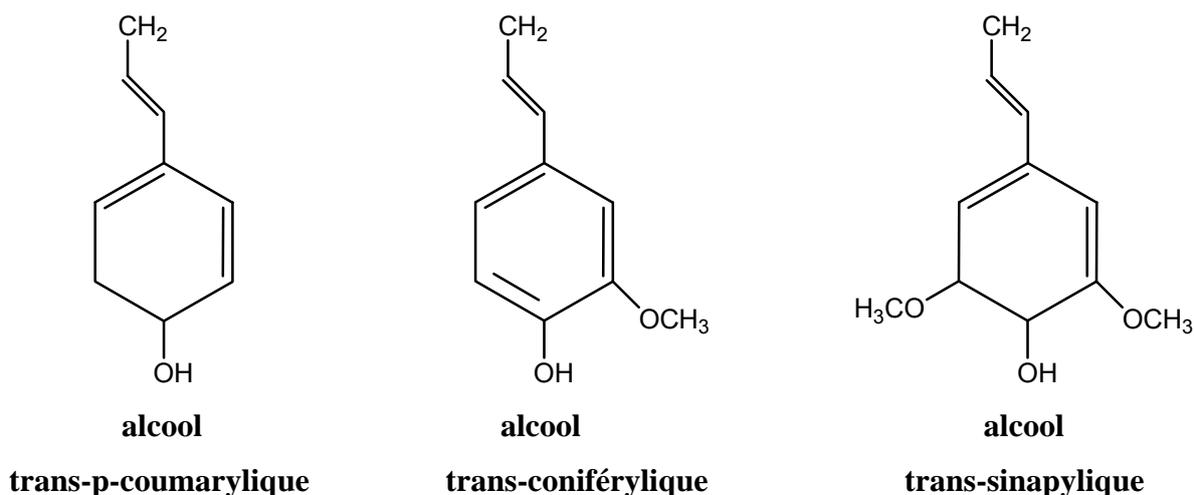


Fig. I.6 : Unités phénylpropanes précurseurs des lignines.

Contrairement à d'autres polymères végétaux, tels que la cellulose ou le caoutchouc naturel, pour lesquels une formule structurale générale existe, la structure des lignines ne peut pas être définie de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques car elles sont liées entre elles de façon désordonnée.

L'étude de la structure des lignines est difficile et, de plus, les relations entre les lignines et les autres constituants des parois sont mal connues. Les lignines peuvent être classées en trois groupes [Lap 94] :

- Lignines solubles dans l'eau : c'est le cas des acides ligno-sulfoniques qui possèdent des fonctions hydrophiles.
- Lignines solubles en milieu alcalin : c'est le cas des lignines issues des procédés alcalin.
- Lignines solubles dans les solvants : c'est le cas des lignines issues des procédés organosolubles.

Toutes les lignines ne sont en fait que partiellement soluble et ce quel que soit le procédé utilisé [Zak 94]. Sa décomposition thermique se déroule lentement à partir de 250°C. [Rob 70, Cab 93, Bar 04].

La complexité de composition des végétaux explique la difficulté de la tâche entreprise. En effet, soumis à la chaleur, les constituants des combustibles se dégradent avec des vitesses différentes suivant leur type et leur proportion. De plus, la diversité des espèces renforce la complexité du phénomène lorsqu'il s'agit de définir le comportement à la chaleur pour une échelle macroscopique. Nous avons choisi d'étudier différents végétaux constitutifs du couvert végétal Corse.

I.2. Les combustibles végétaux étudiés

La disposition en strates de la forêt méditerranéenne peut dans un premier temps expliquer le sens de propagation des incendies, on distingue :

- Des strates herbacées sans végétaux à parties aériennes ligneuses,
- le maquis (ou broussailles) qui constitue une strate arbustive de ligneux de moins de deux mètres de hauteur,
- la forêt qui constitue une strate arborée de ligneux de plus de deux mètres de hauteur.

Le feu prend naissance au niveau de la litière et de la strate herbacée, il s'amplifie suite à la combustion de broussailles qui génère des flammes dont la puissance est suffisante pour échauffer puis, enflammer les ligneux hauts. Les braises des cimes embrasées tombent ou sont emportées par le vent et enflamment la litière de la strate herbacée voisine.

Il est clair que, suivant les espèces végétales et par conséquent la nature du combustible le comportement dynamique du feu va varier.

Les expériences réalisées au cours de cette thèse concernaient l'étude thermique et cinétique d'échantillons constitués à partir de feuilles et rameaux de différents combustibles rencontrés en Corse. Les végétaux sélectionnés sont : le ciste de Montpellier (*Cistus Monspeliensis*), l'arbousier (*Arbutus Unedo*), la bruyère arborescente (*Erica Arborea*) et le pin maritime (*Pinus Pinaster*). Ces végétaux sont les principaux constituants du maquis corse, ils appartiennent à deux des trois strates évoquées précédemment. En période estivale ces combustibles « participent activement » aux incendies rencontrés en Corse et sur le pourtour méditerranéen.

I.2.1. Cistus monspeliensis (CM)

Il s'agit d'un arbuste à tiges dressées et sinueuses. C'est une plante très visqueuse exaltant une forte odeur et très inflammable. Les fructicées basses sont essentiellement représentées par des cistaies, les plus répandues sont dominées par le *Cistus monspeliensis* et ont une hauteur variant de 0,5 à 1,5 mètres. Elles résultent parfois de la dégradation des forêts et maquis en particulier sous l'action renouvelée du feu. Le passage répété du feu dans les cistaies, phénomène fréquent, conduit à la prééminence de plus en plus accusée des cistes, en particulier du ciste de Montpellier. En effet, ces plantes dites pyrophytes ont la particularité d'avoir des graines incombustibles qui peuvent germer rapidement après le passage du feu [Gui 92].

I.2.2. Arbutus unedo (AU)

Poussant habituellement sur les sols siliceux, il occupe une place importante dans le sous-bois de la forêt. C'est une plante caractéristique du maquis élevé (2 à 4 mètres). Il présente des feuilles vertes, persistantes de 7 à 10 centimètres de long. Son tronc est court, ses branches sinueuses et ascendantes [Mit 86]. L'arbousier fait apparaître de novembre à janvier, lors de sa floraison, des fleurs blanches regroupées en panicule de 4 à 5 centimètres. Il offre des fruits comestibles, les arbouses qui sont sphériques, jaunes puis rouge à maturité.

I.2.3. Erica arborea (EA)

Cet arbuste vivace de la famille des éricacées, pouvant atteindre 6 mètres de haut, est en floraison du mois de mars à mai où il présente des petites fleurs blanches [Gui 92]. Les rameaux sont composés de feuilles persistantes en aiguilles disposées par 3-4 autour de la tige, à un même niveau. Il s'agit d'une espèce qui affectionne les sols secs (dite xérophile) de préférence siliceux. Elle préfère également une exposition au soleil voire légèrement ombragée. C'est une plante à l'inflammation vive et rapide.

I.2.4. Pinus pinaster (PP)

Le pin maritime est une espèce répandue aux étages méso et supraméditerranéen, sa taille est de 25 mètres de haut en moyenne, le tronc et les branches plus basses sont nus, la cime est touffue. C'est une espèce exigeante en lumière et en chaleur, ne supportant pas les hivers rigoureux. Le pin maritime demande une certaine humidité et se développe bien dans les sols suffisamment profonds et sablonneux car il s'agit d'une espèce calcifuge [Rol 81, Mit 86]. Les aiguilles sont disposées par deux (15 –25 cm) elles sont raides, épaisses et souvent contournées. L'espèce est fortement pyrophyte [Gam 99].

I.3. Analyse constitutionnelle des végétaux étudiés

Pour mieux comprendre les phénomènes observés lors de la dégradation des espèces végétales étudiées, il est intéressant d'en connaître la composition propre. Des travaux ont été réalisés sur l'analyse thermique et cinétique sur ces composés, mais il s'agit dans la plus part des cas de produits industriels [Orf 99, Cap 04] et donc peu représentatifs de la diversité végétale. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'extraire directement de chaque plante étudiée les bio-polymères correspondants. Comme nous l'avons vu précédemment, certains composés peuvent se présenter sous différentes formes, ainsi la cellulose native est constituée de cristaux à chaînes parallèles. De ce fait, les chercheurs proposent des méthodes d'extraction favorisant l'obtention d'une forme préférentiellement à une autre selon l'utilisation. En vue d'étudier le comportement thermique des bio-polymères nous voulons travailler sur le produit le plus représentatif possible, mais également garantir une représentation exacte des proportions de chacun au sein de la plante. Il a été alors possible de définir deux voies, l'une abouti à la détermination de la fraction de chaque constituant au sein de la plante ; l'autre entraînent une perte de matière mais assure une conformité constitutionnelle des composés. Toutes ces méthodes sont multi-étapes et consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires des végétaux. Ces extractions vont d'abord agir sur les composés extracellulaires puis sur les constituants de la paroi cellulaire.

Nous avons opté pour une méthode multi-étapes schématisée en figure I.7.

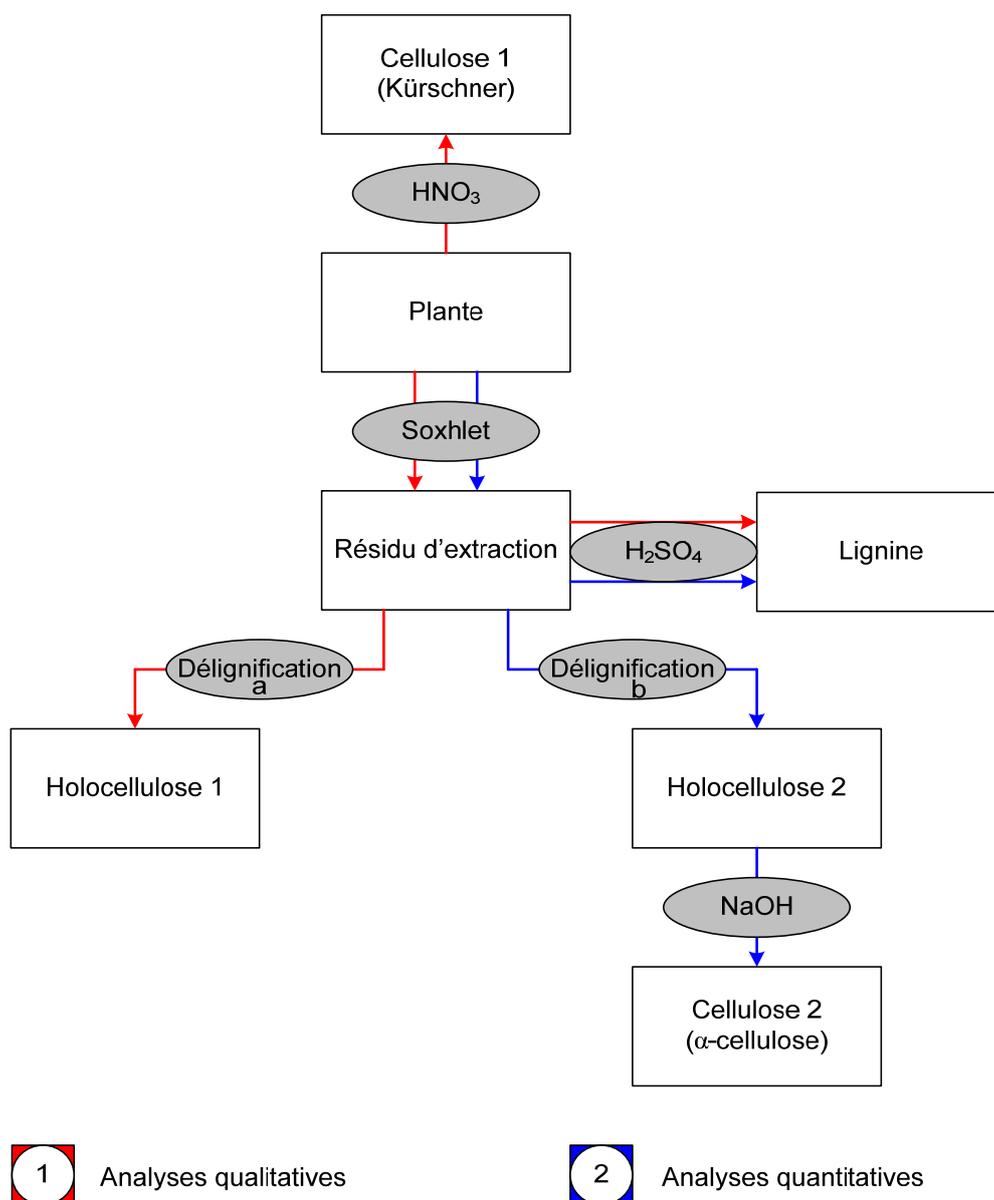


Fig. I.7 : Extractions multi-étapes des bio-polymères.

Cette procédure complète a été mise en place lors de la première année de thèse, elle peut être appliquée à n'importe quel végétal. Les données obtenues sont rarement répertoriées dans la littérature car les procédés chimiques utilisés sont lents et répétitifs pour chaque espèce. En général, la détermination de la composition des végétaux est effectuée en vue d'une valorisation d'un composé en particulier (matériaux biodégradables, résine, chimie verte...). Cependant, dans le cadre de la modélisation des feux de forêt, il est utile de connaître la composition des combustibles potentiels.

Les hémicelluloses sont absentes de ce schéma, en effet elles jouent un rôle de liant entre les autres constituants du végétal, et leur structure diffère suivant de nombreux critères. De ce fait leur isolement est difficile et la littérature n'offre pas de méthodes fiables permettant leur extraction. C'est pourquoi nous avons préféré travailler sur l'holocellulose (cellulose + hémicelluloses) dont on en déduit ensuite la quantité d'hémicelluloses. Les rendements sont calculés en pourcentage de matière sèche (%MS). Afin de ne pas alourdir le manuscrit, les généralités concernant les extractions sont traités dans les paragraphes suivants mais les protocoles sont présentés en annexe A.

I.3.1. Détermination des extractibles

Ces substances peuvent être lipophiles ou hydrophiles et sont considérées comme des composants non structuraux du bois qui représentent classiquement environ 2 à 15 % de la matière sèche. Les extractibles peuvent être isolés par extraction aux solvants avec un appareil de type Soxhlet. La méthode permet d'obtenir d'excellents rendements et jouit d'une remarquable réputation quand elle s'applique au domaine végétal [Afn 85]. En effet, cette extraction permet d'isoler les principes actifs des végétaux sans les dégrader, dans un processus lent permettant le transfert des molécules, donc des principes actifs, de la plante vers l'extrait entre la phase vapeur et la phase liquide. Pour effectuer ces analyses, nous avons fait appel aux normes françaises et internationales. Le but étant de débarrasser l'échantillon de ses extractibles, on ne peut définir un axe privilégiant la quantité au détriment de son aspect qualitatif. Le pourcentage des matières extraites au soxhlet est calculé suivant l'équation [I.1] avec PE, la masse de la prise d'essai initiale et ME, la masse de matières extraites.

$$\text{Matières Extraites (\%MS)} = \frac{ME (g)}{PE (g)} \times 100 \quad [I.1]$$

I.3.2. Détermination de la lignine

La lignine est dépolymérisée par la vapeur et les hautes températures pendant un court temps. Cependant, elle est soumise à différents types de modification en plus de la dépolymérisation durant le chauffage. [Cho 71] montre que durant le chauffage du bois à hautes températures (100 à 240°C), un changement significatif se produit à une intensité de 1730 cm^{-1} pour la bande d'IR, ce qui indique une modification en carbonyles des groupes carboxyles et éthers du bois. Il a également été montré [Alè 00] que la lignine extraite du bois s'autohydrolyse à 195°C; entraînant (avec l'augmentation du temps d'autohydrolyse) un changement des formes guaiacyl-syringyl en syringyl déficient.

La lignine dite de « Klason » est considérée comme une méthode standard pour mesurer la lignine présente dans une plante. Sa préparation consiste à traiter l'échantillon de bois avec de l'acide sulfurique pour hydrolyser les polysaccharides. Les liaisons arylalkyl-ethers, les liaisons inter-monomériques les plus souvent rencontrées dans la lignine, sont rompues en condition acide avec formation de composés phénoliques de faibles poids moléculaires et dépolymérisation de la structure de la lignine et/ou des complexes lignine-carbohydrates. On obtient alors un résidu insoluble. C'est cette méthode qui a été utilisée lors de la présente étude. Pour son obtention, nous avons également fait appel aux normes françaises et internationales qui décrivent le même protocole [Tap 74].

La quantité de lignine dans la plante est calculée suivant la relation [I.2].

$$Lignine (\%MS) = \left[\frac{Lignine\ pesée\ (g)}{PE\ (g)} \times \frac{100 - ME\ (\%)}{100} \right] \times 100 \quad [I.2]$$

I.3.3. Détermination de l'holocellulose

L'étape consistant à extraire l'holocellulose du résidu d'extraction est nommé délignification [Met 03]: elle correspond à l'utilisation de chlorite de sodium en milieu acétate à environ 75°C. Cependant l'étude bibliographique nous a amené à découvrir différents protocoles se distinguant uniquement par des différences de concentrations des réactifs et des temps de chauffe.

Ces variations protocolaires s'expliquent par la volonté des auteurs à vouloir poursuivre, dans certains cas, l'extraction jusqu'à obtention de la cellulose [Kal 97, Ona 94]. Le pourcentage d'holocellulose rapporté à la matière sèche est calculé en utilisant l'équation [I.3] dans laquelle intervient le rendement des matières extraites ME car l'holocellulose est isolée à partir du résidu d'extraction au soxhlet.

$$\text{Holocellulose (\%MS)} = \left[\frac{\text{Holocellulose pesée (g)}}{\text{PE (g)}} \times \frac{100 - \text{ME (\%)}}{100} \right] \times 100 \quad [\text{I.3}]$$

I.3.4. Détermination de la cellulose

Plusieurs méthodes d'obtention de la cellulose à partir de la biomasse ont été décrites. Toutes ces méthodes consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires des végétaux. Deux voies d'analyse sont possibles, suivant la nature de la cellulose désirée [Jol 03]:

- L'extraction en milieu acide qui conserve la structure parallèle des chaînes et donc plus caractéristique de la cellulose originelle. Cette dernière ne contient qu'une infime quantité d'hémicellulose, mais elle est partiellement détruite par la force de l'acide nitrique hautement concentré (75%). [Kal 97]. La quantité de cellulose 1 est obtenue par application de l'équation [I.4].

$$\text{Cellulose (\%MS)} = \left[\frac{\text{Cellulose pesée (g)}}{\text{PE (g)}} \right] \times 100 \quad [\text{I.4}]$$

- L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes anti-parallèles. L'emploi de soude permet la solubilisation des polyoses et le résidu obtenu est défini comme étant la cellulose. Cependant cette méthode ne détruit pas toutes les hémicelluloses ($\approx 3\%$) et est donc peu représentative de la cellulose native [Pet 84]. La proportion de cellulose 2 est déterminée par la relation [I.5].

$$\text{Cellulose (\%MS)} = \left[\frac{\text{Cellulose pesée (g)}}{\text{PE (g)}} \times \frac{\text{Holocellulose (\%)}}{100} \right] \times 100 \quad [I.5]$$

Le tableau I.1 présente les proportions moyennes des différents constituants calculées à partir de quatre essais réalisés sur le même échantillon.

Tableau I.1 : Analyse constitutionnelle des végétaux étudiés.

	<i>Cellulose (%)</i>	<i>Lignine (%)</i>	<i>Holo-cellulose (%)</i>	<i>Hémi-celluloses déduites (%)</i>	<i>Extractibles (%)</i>	<i>Total (%)</i>
<i>AU</i>	38,0	41,6	43,2	5,2	13,1	97,9
<i>EA</i>	40,7	39,7	54,3	13,6	5,8	99,8
<i>CM</i>	39,4	34,4	52,0	12,6	9,2	95,6
<i>PP</i>	38,3	38,9	43,4	5,1	12,9	95,2

L'analyse chimique révèle que le total dosé n'atteint pas 100%, il subsiste une quantité comprise entre 0,2 et 4,8 % que l'on désigne comme le reste. Ce reste provient du fait que certaines extractions ont été réalisées indépendamment les unes des autres et non en cascade. Par conséquent, leur somme peut être inférieure à 100%. De plus, malgré le soin apporté aux manipulations des substances, des pertes de matière peuvent être provoquées. Le tableau révèle des quantités de cellulose et de lignine sensiblement égales.

Les matières extraites sont en quantité supérieure dans les échantillons d'arbousier et de pin par rapport aux deux autres, la forte teneur en extractibles devrait conditionner un comportement thermique différent des autres végétaux étudiés. Ces végétaux contiennent principalement de la cellulose et de la lignine, constituants qui devraient donc dicter le comportement à la chaleur de ces plantes.

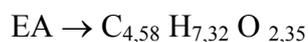
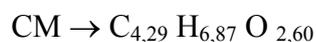
Inversement, les feuilles et rameaux de bruyère et de ciste semblent avoir un profil chimique assez proche, avec des proportions en lignine, cellulose et hémicelluloses relativement importantes.

D'autre part, une analyse élémentaire de chaque plante a été réalisée au Service Central d'Analyse du CNRS (USR 59) par infra-rouge et utilisation de détecteurs catharomètres et coulométrique, les résultats sont présentés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Analyse élémentaire des végétaux étudiés.

	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>O (%)</i>	<i>N, minéraux (%)</i>
<i>AU</i>	48,24	6,15	40,33	5,28
<i>EA</i>	52,43	6,98	35,92	4,63
<i>CM</i>	46,58	6,22	37,68	9,52
<i>PP</i>	50,64	6,76	41,53	1,70

Il en résulte la formule chimique de chaque espèce :



Pour mieux appréhender les phénomènes thermiques mis en jeu, nous allons voir plus en détails les réactions pilotant l'éclosion puis la propagation d'un feu de forêt.

I.4. Mécanismes de propagation d'un feu de forêt

Trois facteurs sont nécessaires à l'incendie : un combustible, une source de chaleur et de l'oxygène, alimentant la combustion. Les trois éléments décrits ci-dessus constituent les trois côtés du triangle du feu, maillon fondamental dans la compréhension de la combustion des végétaux. Le feu se propage en consommant des combustibles végétaux tout en étant une source de transfert thermique des zones qui brûlent vers les zones imbrûlées.

Le mécanisme de propagation du feu, au niveau du front de feu, est constitué de trois étapes qui font intervenir des mécanismes physiques à différentes échelles :

- La pyrolyse du constituant végétal qui produit un composant gazeux ainsi que la combustion de ce composant gazeux dans la zone en feu.
- Les transferts thermiques émis vers le combustible imbrûlé en avant du front de feu.
- L'absorption de l'énergie reçue par le combustible imbrûlé qui sèche avant de pyrolyser.

I.4.1. La propagation

Selon Grishin [Gri 96], un feu de forêt est un phénomène se déroulant dans un espace ouvert, sur une surface recouverte de végétation et mettant en jeu un processus multi-étapes (transfert d'énergie, pyrolyse, combustion, etc...). Le feu débute principalement au niveau de la litière (couverture morte et herbes sèches) et de la strate herbacée. Il s'amplifie ensuite au contact de la strate arbustive. La hauteur de flamme peut être trois fois supérieure à celle de la strate en combustion. Si celle-ci est abondante, les flammes acquièrent une puissance suffisante pour échauffer la cime des arbres qui peuvent alors s'enflammer. Les cimes embrasées, le feu est aspiré vers le haut par les mouvements de convection. Il ne peut pas se propager de cime en cime sur de longues distances. Seules des braises tombant sur des cimes ou emportées par des rafales de vent peuvent réenflammer les litières et les strates herbacées plus lointaines.

Le feu progresse ainsi de proche en proche et a nécessairement besoin dans sa progression du relais que constitue les broussailles. De manière plus détaillée, le feu peut être divisé en cinq zones schématisées en figure I.8 [San 03].

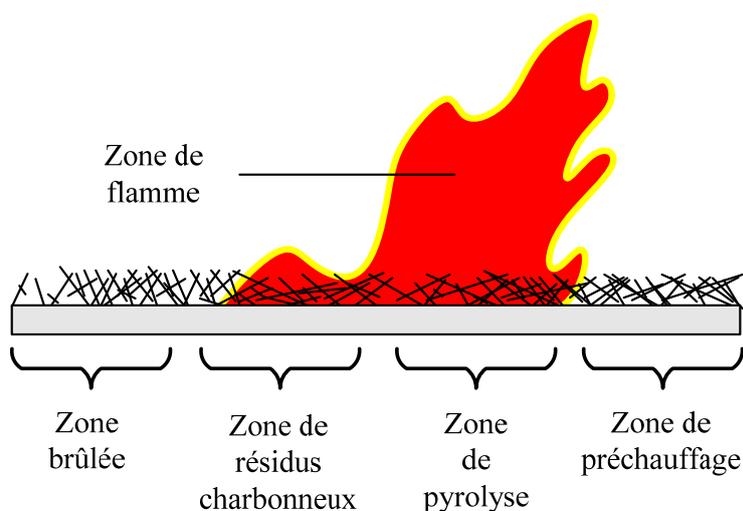


Fig. I.8 : Les zones importantes à considérer pour modéliser la propagation d'un feu.

- La zone de préchauffage située devant le front de feu. Il s'agit du lieu où le combustible se déshydrate et émet des COV sous l'action des transferts thermiques en provenance des flammes,
- la zone de pyrolyse intense, où les composés volatils sont émis,
- la zone où les gaz issus de la pyrolyse (entraînés par convection et diffusion) réagissent au contact de l'oxygène. Il s'agit d'une flamme turbulente,
- la zone de combustion des résidus carbonneux, située entre la zone de pyrolyse intense et le combustible brûlé,
- la zone de combustibles brûlés où sont présents les cendres et certains combustibles résiduels.

I.4.2. Les réactions chimiques mises en jeu

La « chimie » d'un feu de forêt est traduite par des réactions multiples se produisant en milieu multiphasique. On peut cependant regrouper les réactions en deux processus moteurs :

- La dégradation du solide et,
- la combustion des gaz émis.

La cinétique chimique des feux de forêts est peu connue. Cette constatation provient de raisons assez diverses :

- Grande diversité d'espèces végétales concernées par les incendies.
- Composition complexe et variable de ces espèces.
- Procédés multiphasiques mis en jeu.
- Composition complexe et variable des espèces chimiques produites.
- Fort couplage entre les procédés chimiques et physiques.

Par conséquent, il était important d'apporter une contribution au domaine de la modélisation de la propagation des feux de forêt dans la spécialité de la chimie-physique. Les travaux entrepris concernent l'étude de la cinétique de la dégradation thermique des combustibles solides d'une part et l'étude du mécanisme de combustion des gaz émis lors de cette dégradation thermique d'autre part. Ces deux aspects nécessitent une attention particulière car il constituent le moteur de la propagation et se doivent d'être connus dans la perspective d'une modélisation correcte du phénomène global. La présente étude se veut utilisable par des non-chimistes puisque le domaine des feux de forêt est intrinsèquement pluridisciplinaire et que le travail entrepris au cours de ces trois années s'intègre dans une perspective de recherche plus vaste que la physico-chimie des combustibles.

Le schéma global de décomposition thermique du combustible solide est une combinaison de réactions d'évaporation de l'eau, d'extraction des composés volatils, de pyrolyse, de craquage et d'oxydation des goudrons, de réactions en phase gazeuse et d'oxydation du charbon formé par la pyrolyse.

La pyrolyse produit, à partir de 250°C , les gaz inflammables en parallèle avec le charbon de bois et les goudrons, constitués de composés aromatiques condensés à température ambiante. Les réactions de combustion ont lieu en phase gazeuse, avec production d'une flamme, et en surface du charbon de bois (incandescence).

La combustion du charbon, exothermique, peut par la suite apporter l'énergie requise à l'inflammation des matières volatiles produites lors de la pyrolyse. La figure I.9 traduit ces propos et met en avant les réactions opérant en phase gazeuse et en phase solide.

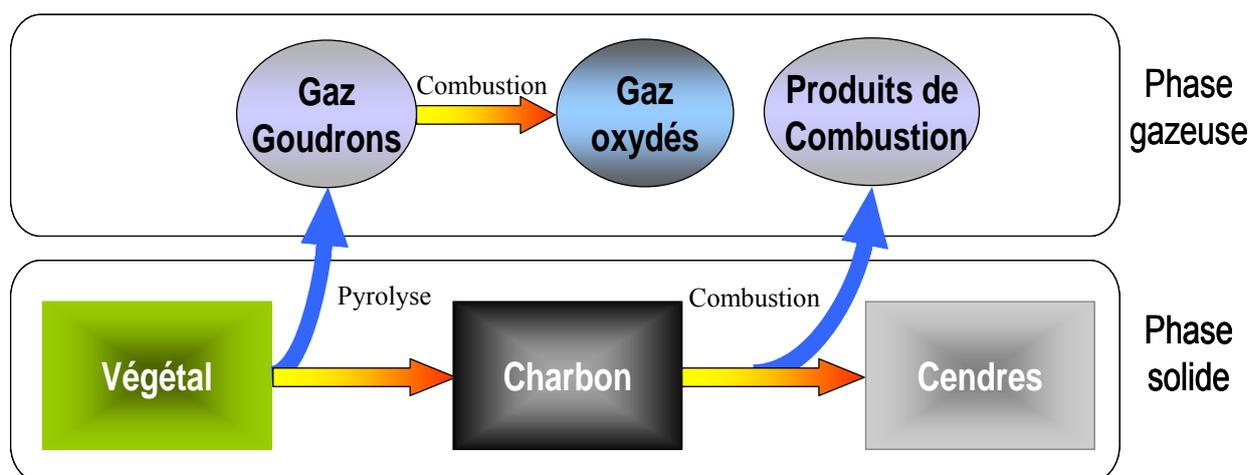


Fig. I.9 : Schéma de dégradation d'un combustible en condition d'incendie.

Dans son sens étymologique de « pyro » (chaleur) et « lyse » (coupure), la pyrolyse est un processus de dégradation thermique de la biomasse en atmosphère inerte ou confinée. Elle conduit à la formation de trois phases:

- Un gaz composé principalement de CO , CO_2 , CH_4 et H_2 . D'autres hydrocarbures légers incondensables tels que C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 sont également obtenus, en moindre proportion.
- Une fraction condensable complexe, appelée jus pyroligneux, composée d'une phase aqueuse, contenant essentiellement des alcools et des acides, et d'une phase organique contenant une grande variété d'hydrocarbures formant les goudrons.
- Un résidu solide carboné, le charbon de bois, qui conduit aux cendres après combustion.

L'importance relative de chacune de ces phases dépend des conditions de pyrolyse. On distingue en particulier deux types de pyrolyse dont les limites demeurent encore arbitraires :

- La pyrolyse lente pour laquelle la vitesse de chauffe est de quelques degrés par minute.
- La pyrolyse rapide à vitesse de chauffage de quelques dizaines à quelques milliers de degrés par seconde.

Les deux régimes peuvent être présents dans les conditions d'un feu de forêt mais nous porterons notre attention sur la pyrolyse lente puisque la pyrolyse rapide est plutôt un procédé industriel permettant d'obtenir des liquides valorisables. Lors d'une pyrolyse lente, le bois commence à connaître une décomposition lente qui atteint environ un dixième de la masse anhydre à 250°C . La perte de masse est essentiellement due à la dégradation des hémicelluloses et de la cellulose passant par un intermédiaire instable, le levoglucosane. Cet intermédiaire produit notamment l'acide acétique, le méthanol et l'acide formique. A partir de 250°C , le dégagement de gaz devient important. Sa composition chimique change puisqu'on voit apparaître les gaz combustibles (CO , CH_4 , H_2 ,) caractéristiques de la décomposition des produits primaires et les produits condensables aromatiques (phénols, crésols, vanilline) attribués à la dégradation de la lignine.

De nombreuses études effectuées sur la température d'inflammation des végétaux conduisent à estimer que ceux-ci s'enflamment tous pour une température d'environ 320°C [Dég 04]. La température d'inflammation est néanmoins variable, notamment selon les conditions de combustion et la nature de l'espèce végétale: [Bab 01] a relevé dans la littérature des températures d'inflammation comprises entre 200 et 350°C pour le bois. Les études physiques déjà menées [Sim 03, Mor 05] se basent habituellement sur une réaction globale pour traduire le comportement d'un végétal au feu. Or, la réaction doit être détaillée afin de décrire les transferts d'énergie et de matière.

Afin d'appréhender les mécanismes opérant en phase gazeuse il est nécessaire d'étudier finement la cinétique d'oxydation des combustibles gazeux (intermédiaires réactionnels réactifs consommés et produits formés). La figure I.10 schématise les trois étapes principales rencontrées lors de la combustion d'un mélange gazeux.

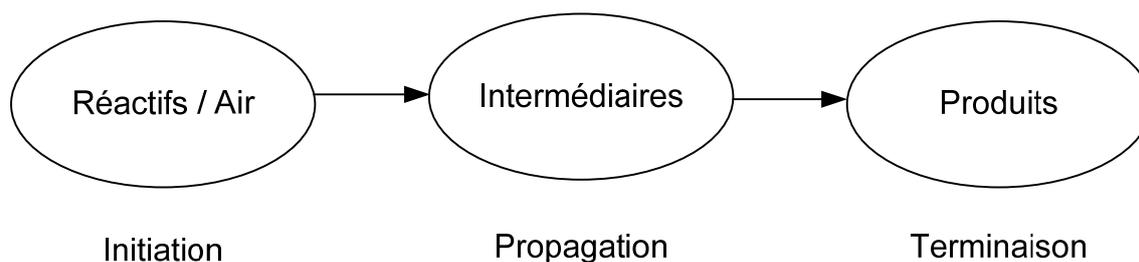


Fig. I.10 : Schéma de la combustion en phase gazeuse.

Lors de l'étape d'initiation les réactifs produisent des radicaux. Lors de l'étape de propagation ces radicaux consomment les réactifs, forment d'autres radicaux et des produits stables. Pour finir, les radicaux et intermédiaires de réaction réagissent en général avec un troisième corps lors de l'étape de terminaison pour former des produits stables. La cinétique gazeuse s'appuie sur un ensemble de réactions élémentaires permettant de traduire les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison d'un processus en chaîne. Cette ensemble de réactions élémentaires définit le processus chimique nommé mécanisme de réaction. Chaque mécanisme peut être découpé en sous-mécanismes correspondant à l'oxydation de combustibles simples (CH_4 , H_2 , CO ...). Les constantes de vitesses étant assignées à chaque réaction élémentaire, un modèle cinétique chimique peut alors être développé. Suivant la richesse et la température du mélange, différents chemins ou voies réactionnelles pourront être empruntés pour passer des réactifs aux produits. L'étude cinétique détaillée de la combustion permet de déterminer l'ignition, la vitesse de chaleur émise et de prendre en compte l'émission de polluants tels que le monoxyde de carbone, les composés aromatiques polycycliques et les suies.

Chapitre II : Cinétique de dégradation thermique en phase solide

L'étude cinétique des réactions en phase solide a connu un intérêt grandissant tout au long du 20^{ème} siècle, engendrant le développement des techniques d'analyse thermique. Le concept de cinétique en phase solide a été élaboré sur la base d'expériences issues de conditions isothermes. Le véritable pionnier de la cinétique en phase solide fut Flynn [Fly 66]. L'exploration tardive de cette voie est due au fait que certaines théories utilisées sont controversées au sein de la communauté scientifique [Sbi 97, Bel 98, Bro 00].

Dans le cadre de la problématique feux de forêt, les données cinétiques, sont des informations capitales car elles nous renseignent sur l'intensité du feu. Elles permettent également d'établir un schéma réactionnel, malgré la complexité des réactions.

Ces données cinétiques sont généralement obtenues lors de l'exploitation des enregistrements expérimentaux donnés par les outils d'Analyse Thermique (AT). L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température.

Après avoir été utilisée en recherche et développement dans les laboratoires, l'analyse thermique trouve depuis quelques temps une application croissante dans l'industrie, notamment pour la maîtrise de procédés et le contrôle de qualité concernant les métaux, produits pharmaceutiques, explosifs, produits alimentaires et végétaux [Hat 99]. Les premiers travaux entrepris sur l'AT de combustibles forestiers par Philpot [Phi 70] et Tang [Tan 70] ont démontré que l'outil est simple à mettre en œuvre pour l'étude de l'inflammation des végétaux. Depuis, plusieurs auteurs ont utilisé l'AT pour l'étude de la dégradation thermique de résidus forestiers, de végétaux et de composés ligno-cellulosiques [Lio 02, Coz 97] mais peu de travaux ont été consacrés à la cinétique de dégradation thermique de végétaux avec une application aux feux de forêt.

Les avantages de l'AT sur les autres techniques analytiques peuvent être résumés comme suit :

- L'échantillon peut être étudié sur une large plage de température en utilisant divers programmes de chauffage ou refroidissement.
- Différentes formes physiques du matériau (solide, liquide ou gel) sont acceptées grâce à la grande variété de creusets disponibles.
- Une faible quantité de matière est nécessaire pour l'étude ($0,1\mu\text{g}$ à $\sim 20\text{ mg}$).
- L'atmosphère environnant l'échantillon peut être standardisée.
- Le temps requis pour la réalisation d'une expérience varie entre quelques minutes et quelques heures.
- Les prix d'achat et le coût d'entretien des instruments sont raisonnables par rapport aux appareils d'analyse chimique (chromatographie, spectrométrie...).

En AT la matière est exposée à un flux thermique, elle subit alors des changements de propriétés physiques et /ou chimiques. Le but est de mesurer l'évolution de ces propriétés en fonction de la température.

Il existe différentes techniques, citons en autres :

- L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) mesure la différence de température entre un échantillon et une référence lorsqu'ils sont soumis à un cycle thermique.
 - L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) mesure la variation de masse d'un échantillon soumis à un cycle thermique.
-

- L'Analyse Thermo-Mécanique (ATM) mesure la déformation d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle thermique.
- L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou plus couramment nommé DSC) mesure un flux associé aux transitions du composé.

Il faut cependant rester vigilant quant à l'interprétation des résultats fournis par une expérience d'AT et surtout bien définir le protocole expérimental en tenant compte des caractéristiques de l'appareil utilisé. En effet, les données enregistrées sont influencées par certains paramètres expérimentaux tels que la masse et les dimensions de l'échantillon, la vitesse de chauffe ou de refroidissement, la nature et la composition de l'atmosphère dans la zone de réaction. De plus, l'AT n'est pas une méthode expérimentale passive et la structure d'un échantillon (cristallinité, morphologie) peut être modifiée durant la mesure.

Nous avons opté pour un analyseur thermogravimétrique qui est l'instrument de référence en matière d'étude cinétique de dégradation thermique du solide [Bra 04, Dim 01, Kok 01, Sta 97]. D'autre part, dans le cadre d'une thèse [Can 05a] entreprise au sein du laboratoire, notre équipe s'était déjà penchée sur la cinétique de dégradation en phase solide. Ce travail mené en DSC, avait abouti à l'élaboration d'une méthode cinétique hybride permettant d'obtenir les paramètres thermo-cinétiques de la dégradation thermique de végétaux sous air. Nous nous sommes donc basé sur cette méthode pour la détermination des paramètres cinétiques caractéristiques de la dégradation thermique de végétaux.

II.1. L'analyse thermogravimétrique

II.1.1. L'analyseur thermogravimétrique

L'Analyseur Thermo-Gravimétrique a pour rôle l'enregistrement de l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une programmation en température. La balance de l'ATG *Pyris1*[®] de Perkin Elmer[®] visualisée en figure II.1, est constituée à une extrémité d'une tige en quartz soutenant la nacelle, et à l'autre d'un peson assurant l'équilibre de l'ensemble de pesée.

Elle est dotée d'un détecteur de position à faisceau optique qui mesure la déflexion et utilise le courant pour remettre le faisceau dans sa position initiale.

La quantité de courant nécessaire au maintien du système à l'état "nul" est directement proportionnelle au changement de poids de l'échantillon. Son seuil de détection est de 10 ppm pour un échantillon de masse initiale de 100 mg .

La nacelle est en platine pour éviter toutes réactions d'oxydo-réduction avec le produit à analyser et pour résister aux températures élevées. Sa faible masse permet des temps de refroidissement brefs, et son faible diamètre assure une répartition uniforme de la chaleur au sein de l'échantillon. Elle permet d'analyser des échantillons solides ou liquides dont les masses peuvent aller de 2 à 50 mg en moyenne.

Afin d'éviter les gradients de température au sein du système métrique, la balance est placée sous cloche et balayée par un flux de gaz inerte (azote) avec un débit de 40 à 60 mL min^{-1} . Un iris d'anti-convection empêche des produits indésirables et la chaleur de décomposition du four de remonter dans la chambre d'équilibre. L'appareil dispose d'un micro-four dont la gamme de température s'étend de l'ambient à 1273 K . La température de l'échantillon est donnée par un thermocouple chromel-alumel situé au plus près de la nacelle, avec une précision de $\pm 2^\circ\text{C}$. L'ATG *Pyris1*[®] permet de réaliser des expériences multi-étapes composées de chauffage, refroidissement et isotherme ; avec possibilité de faire varier la vitesse de chauffe pour chaque étape de $0,1$ à 200 K min^{-1} .

L'atmosphère auquel l'échantillon est soumis peut être sélectionnée parmi différents gaz, et son flux peut être régulé. Nous utilisons pour la régulation des flux une station de gaz : le *TAGS*[®] de Perkin-Elmer[®] (Thermal Analysis Gaz Station).

Afin d'éviter une pollution causée par des produits de décomposition la pression du four est maintenue inférieure à celle de la balance. La figure II.1 représente le dispositif de mesure de l'ATG *Pyris1*[®] qui a été utilisé.

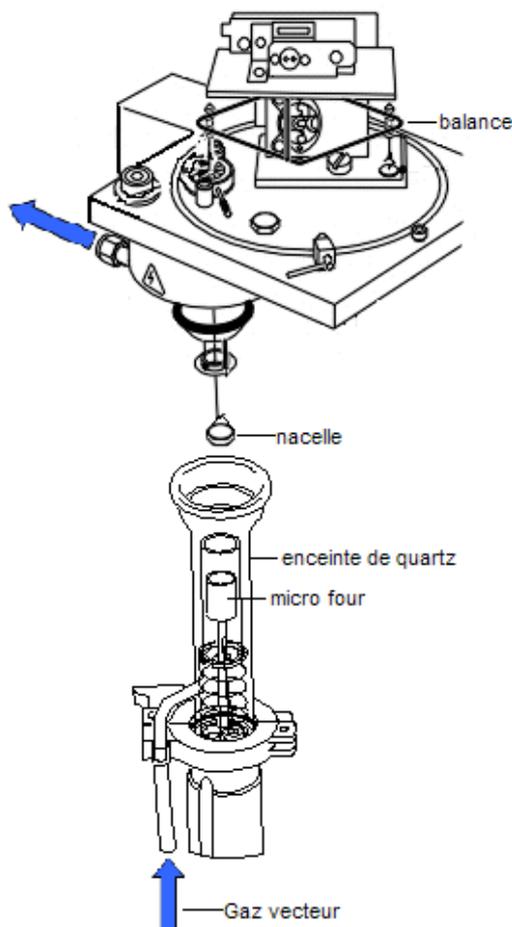


Fig. II.1 : Thermogravimètre Pyris1[®] Perkin-Elmer[®].

II.1.2. Protocole expérimental

II.1.2.1 La calibration

Des calibrations périodiques sont nécessaires pour assurer un fonctionnement de précision de l'appareil. Ainsi 3 calibrations sont utiles :

- La masse est déterminée selon une tare de 20 mg certifiée.
- Le four se calibre automatiquement sur une plage de 100 à 900°C.
- La température : son réglage se fait selon les propriétés ferromagnétiques des substances de références sélectionnées, en l'occurrence ici l'alumel[®] et le perkallo[®].

La température est fixée selon les points de Curie de ces deux métaux, dont les températures de transition sont précisées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Matériaux de référence pour l'étalonnage de l'ATG.

<i>Substances de référence</i>	<i>Températures de transition magnétique (°C)</i>
<i>Alumel</i>	154,5
<i>Perkalloy®</i>	596,6

L'annexe B propose un exemple de courbe d'étalonnage. Lors des travaux menés dans le cadre de cette étude, la calibration était réalisée au besoin toutes les 10 expériences.

II.1.2.2. Conditionnement des espèces

L'étude est réalisée sur les feuilles et rameaux qui ont été broyés et tamisés (1,5mm) dans le but d'obtenir une substance homogène pour une meilleure reproductibilité des expériences. Les conditions climatiques connues en période estivale en région méditerranéenne, où le déficit hydrique est particulièrement marqué, nous conduisent à occulter l'étude de la déshydratation du végétal [Leo 01].

La dessiccation effectuée au préalable sur le végétal permet également d'éviter le rôle inhibiteur de l'eau dans les procédés de combustion ; pour se faire l'échantillon est placé à l'étuve à 60°C pendant 24 heures [Gro 98]. Ce prétraitement permet d'obtenir un végétal ayant le même état de stress hydrique qu'en période sèche, lorsque le risque incendie est maximal.

II.1.2.3. Mode opératoire

Le bon choix des paramètres des méthodes permet souvent d'interpréter plus facilement les courbes obtenues. En effet, la vitesse de chauffe, le type de creuset et l'atmosphère du four par exemple ont une grande influence sur la mesure.

Une méthode, inspiré du procédé de *Taguchi* [Roy 90, Ros 98] a été mise au point afin de prendre compte les différents facteurs influençant une mesure thermo-gravimétrique. Elle s'applique lors du déroulement des étapes présentées en figure II.2.

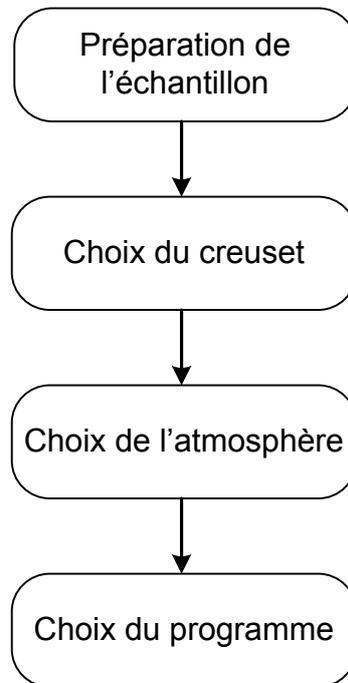


Fig. II.2 : Méthode de travail en ATG.

Ainsi des essais préliminaires ont été effectués afin d'obtenir les conditions optimales de mesure. Le tableau II.2 présente les résultats de l'application de cette méthode.

Tableau II.2 : Paramètres influençant les mesures d'analyse thermogravimétrique.

Etapes de la méthode	Paramètres influençant la mesure	Limites d'acceptabilité	Conséquences hors limites
Préparation de l'échantillon	Etat de division de l'échantillon	1,5 mm à ± 0,5 mm	Un état de division inconstant induit des enregistrements non reproductibles causés par des phénomènes de diffusion dans la matière.
	Masse de l'échantillon	10 mg ± 10 µg	Une masse trop faible produit une perte du signal lors d'oxydation du résidu carbonneux. Une masse trop importante augmente la réponse thermique de l'échantillon.
Choix du creuset	Nature du creuset	Platine	L'échantillon ne doit pas réagir avec le matériau du creuset.
Choix de l'atmosphère	Gaz vecteur	Débit entre 20 et 50 mL min ⁻¹	Un défaut de gaz vecteur empêche l'élimination des gaz formés pouvant réagir avec le solide restant, un excès de gaz de balayage perturbe la nacelle.
Choix du programme	Isotherme de début de programme	15 min	Un temps inférieur à 15 min ne permet pas de saturer l'atmosphère en gaz, une durée supérieure à 15 min peut provoquer un début de perte de masse durant la phase isotherme.
	Vitesse de chauffe	De 0,1 à 30 K min ⁻¹	Lorsque la vitesse de chauffe augmente, les phénomènes sont déplacés vers des températures supérieures. Au-delà de 30 K/min la température limite de l'appareil (1000 K) n'est plus suffisante pour visualiser l'intégralité des phénomènes.

Les échantillons, homogénéisés par broyage et tamisage de chaque végétal, ont été placés dans des creusets en platine insensible aux réactions d'oxydation et dont la résistance thermique est faible. Ces derniers ont un volume de $33 \mu\text{L}$. Leur faible volume génère un meilleur échange des gaz avec l'atmosphère. Les masses pesées sont approximativement de 10 mg . Cet ordre de grandeur des prises d'essai autorise la diminution de l'inertie thermique de l'échantillon et l'accroissement de la sensibilité de l'appareil. Toutefois cette masse n'est pas trop faible, ce qui altérerait la résolution en fin d'expérience (lorsque la masse restante après dégradation est infime). Ces caractéristiques ont pour but d'obtenir une meilleure séparation des effets superposés.

Les analyses ont été réalisées sous atmosphère oxydante (air 80/20) ou inerte avec un débit de 30 mL min^{-1} . La plage de température est comprise entre 323 K et 923 K . Dans cet intervalle de température le phénomène est visible dans son intégralité. Les vitesses de chauffe sont comprises entre 10 K min^{-1} et 30 K min^{-1} , vitesses relativement élevées afin de tenter de se rapprocher des conditions minimales d'incendie (environ 60 K min^{-1} , données recueillies en laboratoire sur banc de combustion pour une litière de pin maritime de charge comprise entre 400 et 500 g.m^{-2} [Leo 03]) et très peu utilisées en analyse thermique. 30 K min^{-1} est la vitesse de chauffe limite puisque, lorsque les vitesses de chauffe augmentent, les réactions chimiques sont déplacées vers les températures plus élevées faisant déborder la fin du processus de la température maximum sélectionnée.

II.1.3. Thermogrammes

II.1.3.1. Etude sous atmosphère oxydante

Dans le cadre de l'étude sur la modélisation des incendies les expériences dans cette section, ont été réalisées à une vitesse de chauffe de $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$. Cette vitesse de chauffe nous permet d'obtenir des thermogrammes de très bonne résolution. La figure II.3 présente les thermogrammes obtenus en ATG sous atmosphère oxydante pour les différentes espèces.

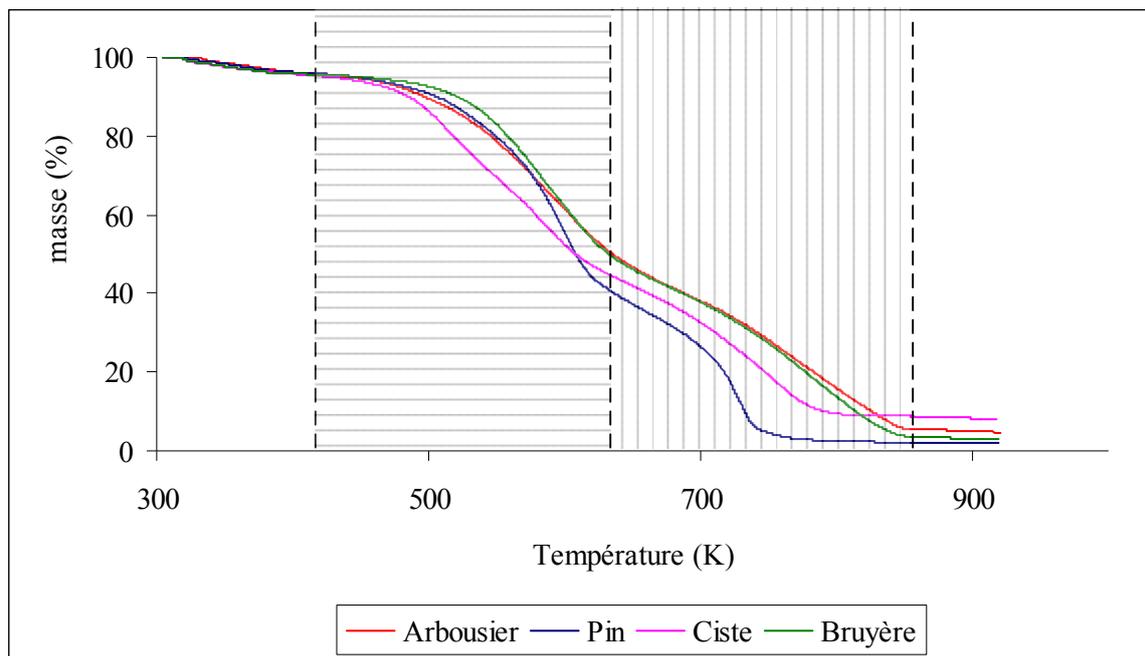


Fig. II.3 : Thermogrammes des végétaux à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$.

A $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$, on constate sur les thermogrammes deux pertes de masse caractéristiques des phénomènes thermiques attendus, à savoir :

- l'émission des composés gazeux issus de la pyrolyse entre 465 K et 677 K selon le végétal,
- l'oxydation du résidu carbonneux entre 652 K et 872 K .

Le premier phénomène engendre une perte de masse moyenne pour tous les végétaux, de 60% , et le second occasionne une perte de 35% .

Dans le cadre des études cinétiques, les données significatives sont : la température de début de dégradation (onset), les températures et pertes de masse de fin de phénomènes (offset). Ces paramètres ont été déterminés à la dérivée de la courbe d'ATG. Pour une meilleure compréhension, la figure II.4 indique l'obtention des données thermo-gravimétriques répertoriées dans le tableau II.3.

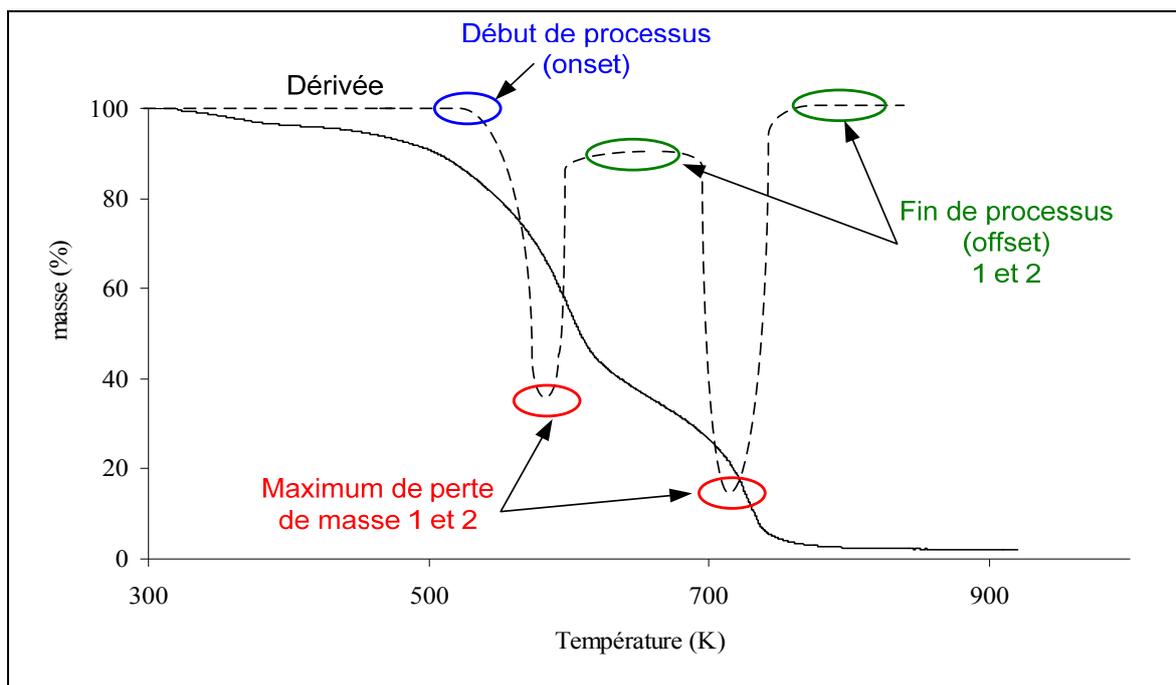


Fig. II.4 : Détermination des paramètres thermogravimétriques.

Tableau II.3 : Pertes de masse et températures de fin de processus des végétaux à $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$.

Végétal	$T_{onset} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset1} \text{ (%)}$	$T_{offset1} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset2} \text{ (%)}$	$T_{offset2} \text{ (K)}$
AU	483	59,9	673	34,6	845
EA	512	56,6	677	40,2	872
CM	465	58,1	652	33,1	817
PP	488	65,3	664	31,8	788

Les résultats listés dans le tableau II.3 correspondent à une moyenne effectuée sur 4 analyses réalisées dans des conditions opératoires similaires.

Les profils des courbes d'ATG montrent des différences selon le combustible étudié, tant au niveau de la perte de masse, que de la température de fin de réaction.

Dans la mesure où, l'aspect géométrique caractérisant les plantes (taille, formes et épaisseurs des feuilles) a été occulté par l'intermédiaire du broyage suivi du tamisage, il est évident que ces différences ne peuvent provenir que de leur composition. De plus, le conditionnement des échantillons a permis d'obtenir un rapport surface/volume et une teneur en eau identique quelque soit le végétal.

Enfin, on peut remarquer que le pourcentage de masse restante correspond à celui de composés azotés et minéraux présents dans les plantes déterminés par analyse élémentaire (tableau I.2).

II.1.3.2. Identification des phénomènes

Pour assurer une bonne interprétation des phénomènes visualisés, il est courant en AT [Wie 99, Orf 99, Leo 03], de soumettre l'échantillon à différentes atmosphères : inerte et oxydante. De la même manière que cela avait été réalisé lors d'un précédent travail [Can 05b], nous avons procédé à la séquence suivante pour chaque plante. Le végétal est d'abord soumis à une montée en température sous atmosphère inerte (diazote). De ce fait, il y a émission des gaz de pyrolyse et dégradation du végétal, mais on inhibe les réactions d'oxydation. Ainsi, en exposant le végétal à une montée en température sous diazote on obtient uniquement la transformation en charbon. Dans un second temps, un nouveau programme de température, sous atmosphère oxydante, est appliqué au résidu carbonneux restant. Cette étape permet la visualisation de l'oxydation du charbon en cendre. A titre d'exemple, la figure II.5 illustre ces propos.

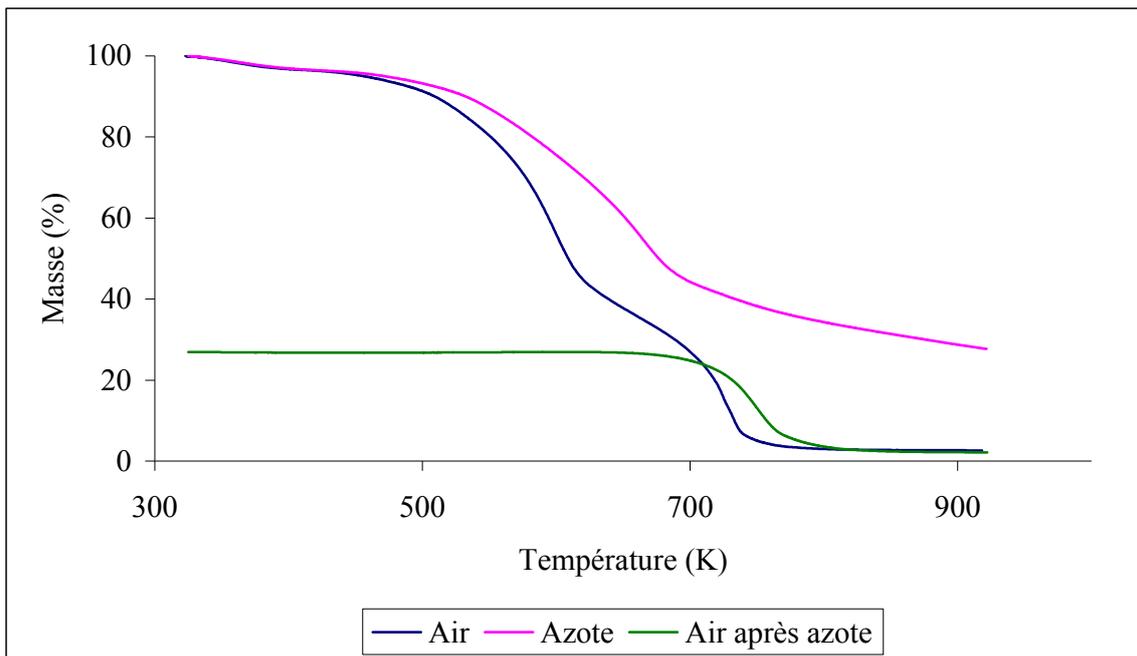


Fig. II.5 : Thermogrammes du pin sous air, azote et air après azote à $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$.

Sous azote, on visualise un seul processus dont la perte de masse et la température de perte correspondent à celles de l'émission des gaz de pyrolyse observé sous air. Lorsque le végétal est soumis au second programme sous air, on observe une perte de masse correspondant à l'oxydation du résidu charbonneux.

Grâce à cette méthode, nous pouvons apporter un élément de précision, quant aux phénomènes observés. En effet, on remarque que la pente de la courbe sous azote n'est pas la même que celle sous air pour tous les végétaux. On peut en conclure que lors du premier processus, interviennent à la fois l'émission et l'oxydation des gaz de pyrolyse. En effet l'oxydation de ces derniers joue un rôle de catalyseur au sein du milieu réactionnel, accélérant la dégradation.

II.1.3.3. Thermogrammes des bio-polymères issus des végétaux

Afin de comprendre l'action des bio-polymères au cours de la dégradation nous avons réalisé l'étude thermogravimétrique de chaque composé ligno-cellulosique précédemment extrait des végétaux. Les figures II.6 à II.8 présentent les thermogrammes obtenus pour les constituants du pin. Les autres espèces sont présentées en annexe C.

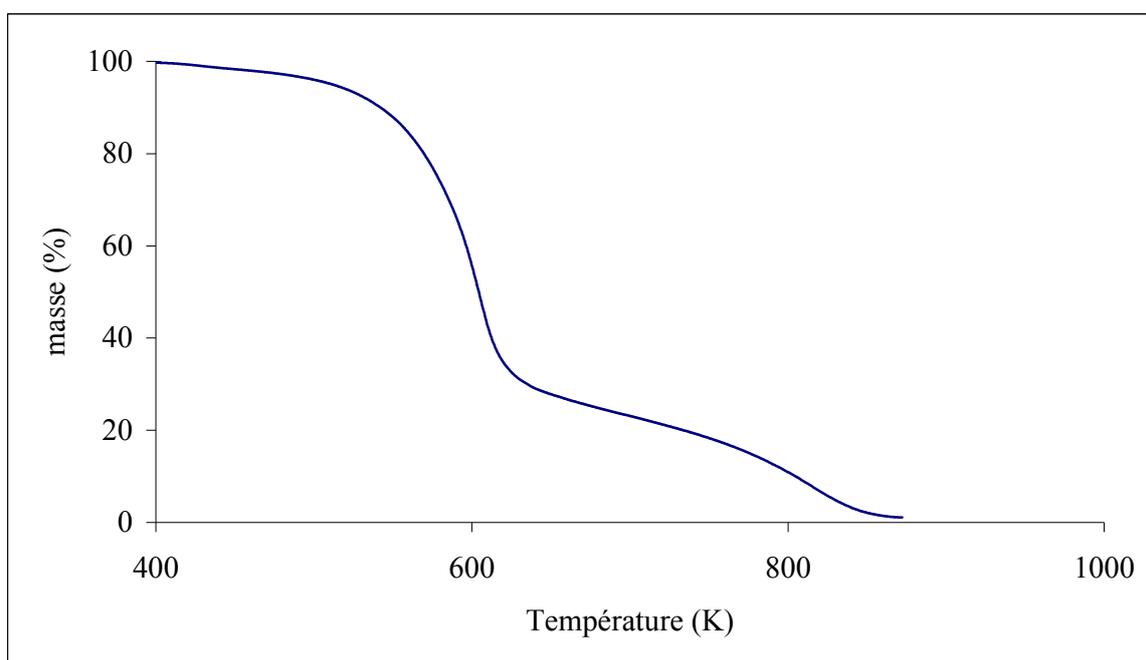


Fig. II.6 : Thermogramme de la cellulose de pin à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$.

Le comportement thermique de la cellulose extraite est similaire à celui des plantes, sa dégradation s'effectue en deux étapes. Cependant la perte de masse associée au premier processus s'élève en moyenne à 70% alors que la seconde perte est faible, de l'ordre de 20%, pour tous les végétaux. Ceci indique que la cellulose est le constituant contenant le plus de matière susceptible d'être émise sous forme de gaz au cours du premier processus. Ce fait est en accord avec la littérature [DiB 98, Mog 06, Rou 06].

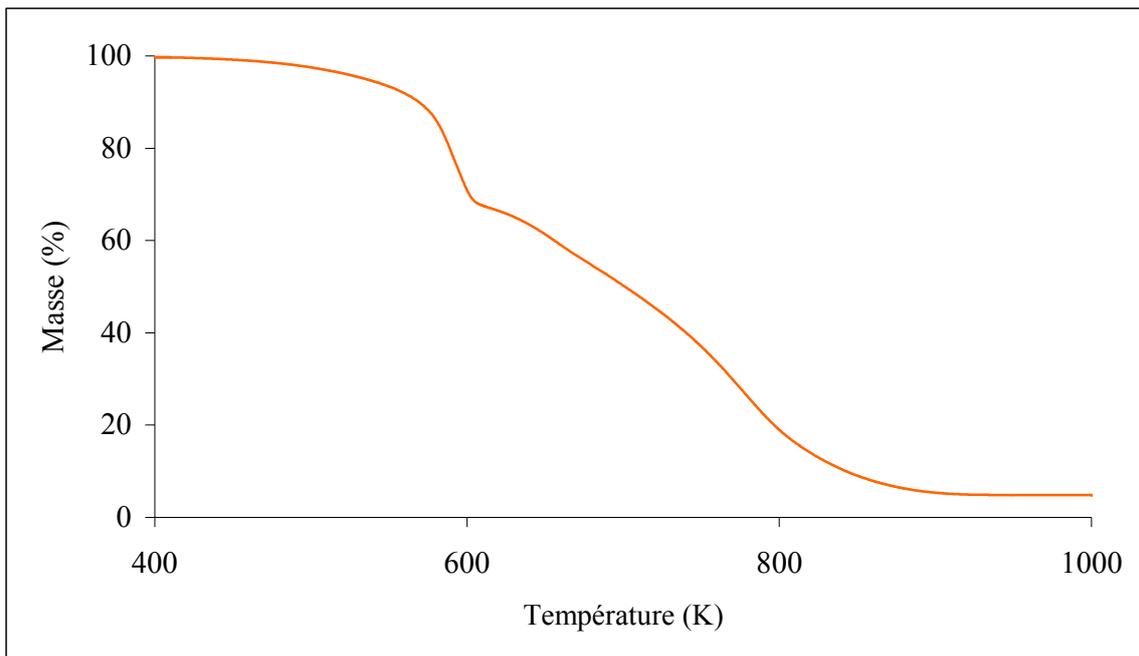


Fig. II.7 : Thermogramme de la lignine de pin à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$.

Pour la lignine, on voit clairement que la tendance est inversée. La perte de masse enregistrée est nettement plus importante pour le second phénomène que pour le premier. On visualise en moyenne 30% de perte de masse due à l'émission et l'oxydation des gaz, et 60% de perte correspondant à la combustion du charbon. La lignine est bien comme l'indique [Jak 97, Roc 96, Sun 00] un composé qui se transforme principalement en charbon lors de sa pyrolyse. Ce qui implique, sous air, une forte prédominance de l'oxydation des résidus charbonneux sur l'oxydation des gaz.

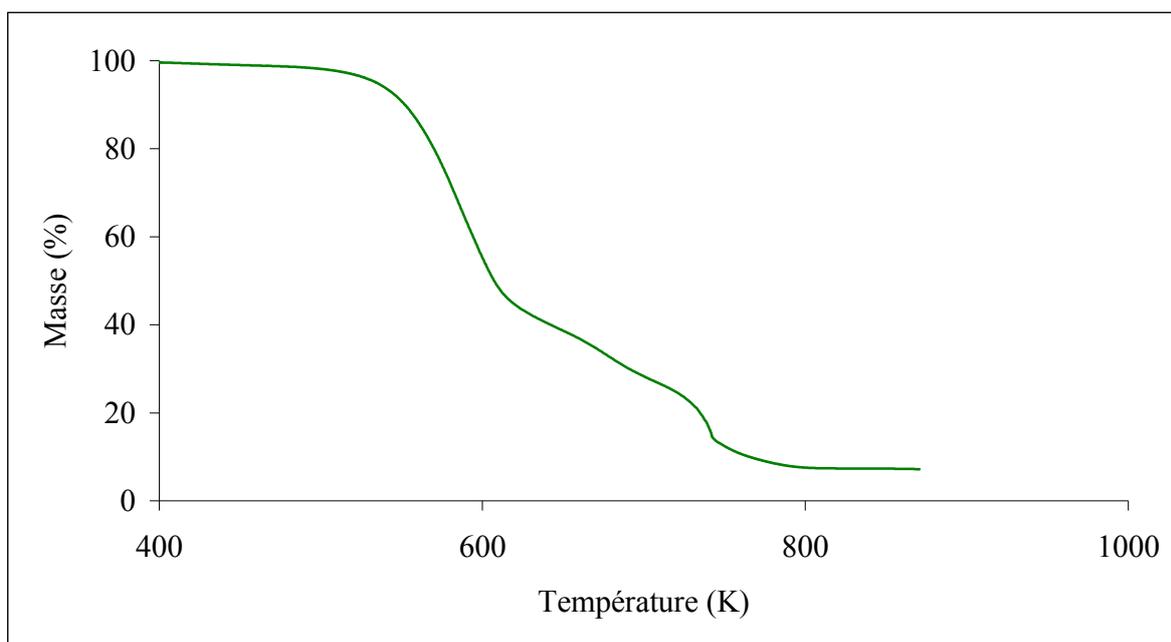


Fig. II.8 : Thermogramme de l'holocellulose de pin à $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$.

Concernant l'holocellulose, on note une tendance globale similaire à celle du végétal brut. De précédentes études [Can 05a] montrent qu'elle participe activement à la production de volatils lors de la première étape mais également à l'oxydation du résidu carbonneux.

Les matières extraites au solvant sont thermiquement instables et ne peuvent être étudiés en thermogravimétrie. Par conséquent aucun thermogramme de ces composés ne figure dans le présent travail.

II.1.3.4. Corrélation comportement thermique/analyse constitutionnelle

Il a déjà été démontré que le premier processus thermique visualisé est du principalement à la dégradation de la cellulose, tandis que l'oxydation du charbon provient majoritairement de la décomposition tardive de la lignine [Cab 96, Kou 89, Fag 01]. Ce fait a bien été confirmé par nos analyses comme on le visualise sur les figures II.6 et II.7.

Afin de mieux interpréter les courbes expérimentales obtenues, la figure II.9 schématise l'action de chaque bio-polymère lors de la dégradation de la plante.

Cette corrélation globale résulte des enregistrements expérimentaux obtenus pour les différents combustibles et le végétal lui-même.

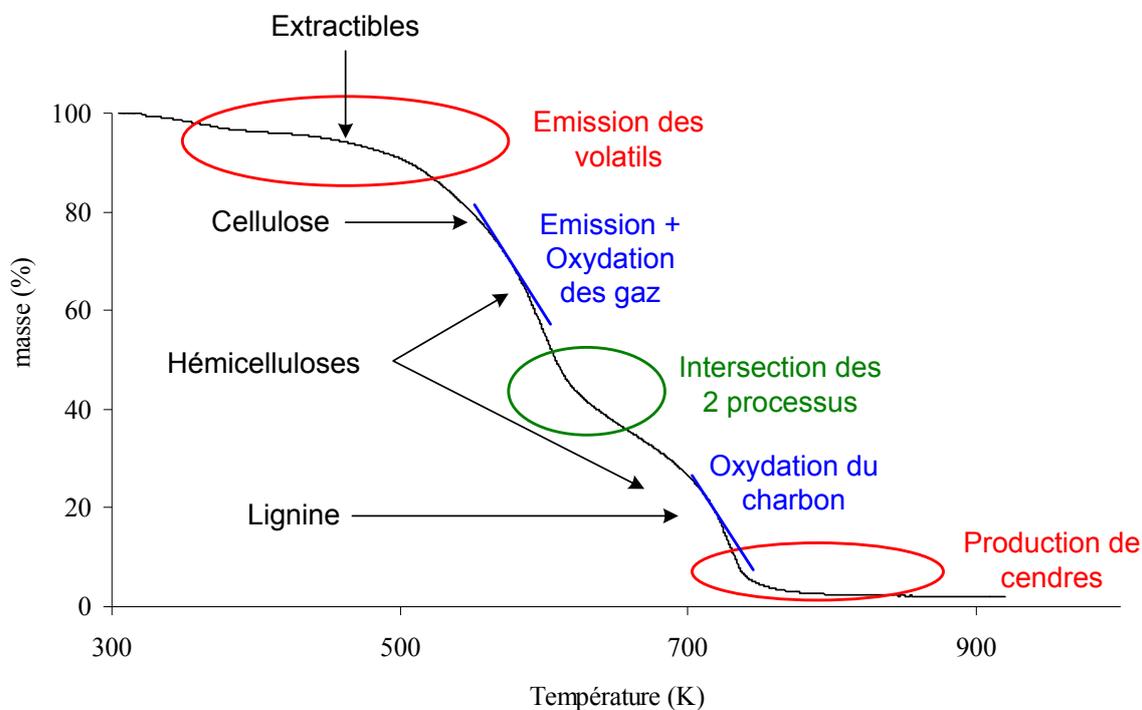


Fig. II.9 : Corrélation perte de masse/composition d'un végétal

Malgré le fait que tous les combustibles se dégradent sur l'ensemble de la gamme de température étudiée, chacun d'eux est surtout dégradé dans une zone plus restreinte de température, comme le montre la figure précédente.

Toutes les espèces ont des caractéristiques constitutionnelles différentes préalablement listées dans les tableaux I.1 et I.2. Cependant des rapprochements sont possibles d'un point de vue chimique et thermique. Pour plus de clarté, les données ont été analysées par processus.

Premier processus :

Dans cette étape, nous nous focalisons sur les teneurs en cellulose, hémicelluloses et extractibles. Le tableau I.2 répertorie ces données et met en évidence deux groupes d'espèces : le premier groupe est constitué de l'arbousier et du pin et le second comprend le ciste et la bruyère.

Arbousier/Pin : Les constituants intervenant lors du premier processus, à savoir : la cellulose, les hémicelluloses et les extractibles, sont en quantité quasi égale pour les 2 végétaux. Ce qui explique le comportement identique de la courbe d'ATG pour ces 2 espèces au début de la dégradation (*cf.* figure II.3). D'autre part on remarque dans le tableau II.3 que les températures de début de phénomène (T_{onset}) sont très proches pour ces 2 combustibles.

Ciste/Bruyère : De même que pour les végétaux précités, la bruyère et le ciste ont des quantités en composés saccharidiques proches avec un taux plus élevé d'hémicelluloses par rapport au groupe arbousier/pin. Leur comportement à la chaleur lors de l'émission et de l'oxydation des gaz est donc voisin en quantité et en vitesse de perte de masse. Cependant, la perte de masse due au premier processus démarre à une température plus basse pour le ciste ($T_{\text{onset ciste}} < T_{\text{onset bruyère}}$). Par rapport à la bruyère, le ciste contient plus d'extractibles qui sont émis en début de dégradation.

La différence de comportement entre les deux groupes provient donc pour le début de la dégradation de la répartition hémicelluloses/extractibles puisque les autres constituants sont relativement constants pour toutes les espèces.

Second processus :

Etant donnée que les hémicelluloses, la lignine et la teneur en minéraux influencent la formation et la consommation du résidu charbonneux, nous avons porté une attention particulière à ces constituants. Les hémicelluloses et surtout la lignine se dégradent en donnant du charbon, tandis que les matières minérales catalysent sa formation [Phi 70]. De plus, certains minéraux sont connus pour leur effet retardant sur les réactions de combustion. [Lio 07]. Ces deux effets combinés expliquent le comportement similaire de l'arbousier et la bruyère qui ont des compositions proches en lignine et minéraux. Pour le second processus nous avons donc identifié un groupe arbousier/bruyère avec un taux important de lignine et de minéraux

Arbousier/Bruyère : Pour ces 2 espèces, le plus fort pourcentage de lignine et le taux élevé de cendres vont participer à la lente oxydation de leur charbon. On voit bien sur la figure II.3 que la seconde partie de la dégradation est identique pour les 2 végétaux.

Le ciste possède des teneurs en hémicelluloses et surtout en minéraux élevées, ce qui explique probablement qu'il a un comportement similaire au groupe arbousier/bruyère mais décalé en température.

D'autre part, le pin est la seule espèce présentant 2 phénomènes bien distincts, du probablement au fait que ses quantités en constituants majoritaires (cellulose et lignine) sont égales. De plus la très faible présence de minéraux ne jouent pas de rôle inhibiteur sur les étapes de dégradation. On observe donc une température de fin de phénomène (T_{offset2}) plus faible pour ce combustible que pour les autres.

Après avoir identifié les phénomènes, nous avons réalisé leur étude cinétique qui est présentée ci-après, en commençant par les généralités sur la cinétique en phase solide.

II.2. Les méthodes cinétiques en phase solide

II.2.1. Généralités

En condition dynamique, pour un balayage en température linéaire à une vitesse de chauffe β depuis la température initiale T_0 , il est habituel d'exprimer la séquence de réaction en terme du taux de conversion α , défini par :

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad [\text{II.1}]$$

avec m_0 : la masse initiale, m la masse à l'instant t et m_∞ la masse finale.

La vitesse de réaction sous forme dérivée est donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad [\text{II.2}]$$

que l'on peut écrire :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} f(\alpha)k(T) \quad [\text{II.3}]$$

$f(\alpha)$ étant une fonction de α tenant compte du mécanisme réactionnel, $\beta = dT/dt$ représente la vitesse de chauffe et $k(T)$ la constante de vitesse.

L'établissement des relations entre la température, le temps et le degré d'avancement d'une transformation a ouvert la voie aux études cinétiques en ATG. Les programmes de calcul sont fondés sur l'équation [II.2]. La forme de $f(\alpha)$ est donnée par une expression générale due à Sestak [Ses 71]

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n (-\log(1-\alpha))^p \quad [\text{II.4}]$$

où l'un au moins des exposants est nul (le plus souvent on a $m=0$ et $p=0$).

La constante de vitesse suit la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [\text{II.5}]$$

avec : R la constante des gaz parfaits en $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$, T la température en K , E_a l'énergie d'activation en $J \text{ mol}^{-1}$ et k_0 le facteur pré-exponentiel dans la même unité que la constante de vitesse.

La combinaison des équations [II.3] et [II.5] donne :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad [\text{II.6}]$$

En intégrant, on obtient :

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad [\text{II.7}]$$

que l'on peut écrire :

$$G(\alpha) = \frac{k_0 E_a}{R \beta} p(x) \quad [\text{II.8}]$$

avec :

$$p(x) = \int_{x_0}^{\infty} \frac{\exp -x}{x^2} dx \quad [\text{II.9}]$$

où $x = \frac{E_a}{RT}$

Si $p(x)$ n'est pas résolu numériquement, la littérature [Gao 01] fournit des approximations permettant de calculer cette intégrale pour des domaines assez larges de x .

Les méthodes thermocinétiques peuvent être classées en fonction des hypothèses introduites sur la fonction modèle $f(\alpha)$ ou $G(\alpha)$ qui traduit le mécanisme réactionnel :

- Méthodes de recherche de la nature de $f(\alpha)$: Cinétique à Modèle Imposé (CMI).
- Méthodes fournissant la valeur de l'énergie d'activation sans connaître la nature de $f(\alpha)$

ou $G(\alpha)$: Cinétique Sans Modèle (CSM) ou méthodes d'isoconversion.

II.2.2. Les méthodes Cinétique à Modèle Imposé (CMI)

II.2.2.1. Principe

On classe dans cette catégorie les méthodes de calcul qui permettent d'obtenir les valeurs de l'énergie d'activation, l'ordre de la réaction et le facteur pré-exponentiel d'une réaction unique associée à un effet thermique enregistré en DSC ou ATG.

Cependant la nature du mécanisme réactionnel $f(\alpha)$ doit être préalablement définie. Ce sont les premières méthodes à avoir été développées [Fis 99, Wu 98]. Parmi les différentes méthodes on compte :

- La régression multi-linéaire qui suppose $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. La forme logarithmique de l'équation [II.2] est exploitée en cherchant les coefficients de la corrélation multilinéaire de Y lié par X_1 et X_2 avec :

$$\underbrace{\ln \frac{d\alpha}{dt}}_Y = \ln k_0 + n \underbrace{\ln(1 - \alpha)}_{X_1} + E_a \underbrace{\left(-\frac{1}{RT}\right)}_{X_2} \quad [\text{II.10}]$$

Ainsi à partir d'un thermogramme, les coefficients : $\ln k_0$, n et E_a du modèle multi-variables [II.10] sont déterminés en utilisant le critère des moindres carrés. L'avantage de cette méthode par rapport aux autres est qu'elle permet de déterminer tous les coefficients cinétiques simultanément sur la même courbe. Cependant, cette méthode ne permet pas d'apprécier la variation de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement.

- Proposé dès 1947 [Bor 57], pour des données d'ATD, la méthode de Borchardt-Daniels (BD) est applicable également en ATG. Elle suppose aussi que la loi cinétique est d'ordre n , soit : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. L'équation [II.10] peut être écrite sous la forme :

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} - n \ln(1 - \alpha) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad [\text{II.11}]$$

Ainsi, la valeur de n est alors ajustée (par incrément de 0,1) afin d'obtenir une droite lors du tracé de $\left[\ln \frac{d\alpha}{dt} - n \ln(1 - \alpha) \right]$ en fonction de $1/T$ avec une pente égale à $-E_a/R$. Cette méthode couramment utilisée permet d'obtenir E_a et n . La valeur de $\ln K_0$ correspond à l'ordonnée à l'origine du tracé est obtenue avec trop d'incertitude.

- Les autres méthodes se différencient par la forme de $f(\alpha)$ dont les expressions sont listées dans le tableau II.4. Ces formules ont été développées par différents chercheurs qui ont travaillé sur la plupart des réactions observables en AT depuis les années 60 [Vya 97, Ort 96, Cap 04].

Tableau II.4 : Modèles répertoriés pour les réactions de décomposition thermique.

<i>Modèle</i>	<i>Formule</i>
Ordre n	$(1 - \alpha)^n$
Autocatalyse	$(1 - \alpha)^{n_1} (z + \alpha^{n_2})$
Topochimique	$\alpha^{n_1} (1 - \alpha)^{n_2} (-\ln(1 - \alpha))^{n_3}$
Erofeev	$(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^n$
Avrami-Erofeev (pour $1 < n < 4$)	$n(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{n-1/n}$
Jander	$(1 - \alpha)^{2/3} (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^{-1}$

L'ordre n traduit la cinétique de réactions complexes. Une réaction multi-étapes se décompose en un ensemble de réactions élémentaires ; on définit cet ensemble par le terme de mécanisme global d'ordre n. L'ordre cinétique correspond à la somme des ordres partiels n_i des réactions élémentaires. Notons que n_i n'est pas nécessairement un terme entier ou positif [Laf 91]. Il faut préciser que tous les modèles sont établis sur la base de l'ordre n.

L'autocatalyse permet de décrire une auto-accélération rapide due à un effet catalytique d'un produit issu de la réaction. Les réactions autocatalysées débutent quand le mélange réactionnel initial contient des sous-produits catalytiques. La première réaction est d'ordre n, tandis que la suivante autocatalysée traduit l'accélération.

Le modèle topochemique traduit une transformation chimique agissant dans un solide. Elle permet la description des interactions entre le solide et les réactifs gazeux. Parmi les modèles topochemiques on compte : l'Avrami-Erofeev, le Jander et le topochemique général. Une fonction topochemique associe un modèle Erofeev, un ordre n et une autocatalyse.

L'Avrami-Erofeev opère dans une substance cristalline solide. Ce modèle prend en compte, à la fois l'accélération d'une réaction due à l'augmentation de la surface active des noyaux et l'inhibition causée par le chevauchement des noyaux [Hat 99].

Le modèle Jander [Jan 27] permet de décrire les interactions présentes lors d'une réaction entre les particules sphériques d'un solide et un gaz. Ce modèle s'applique plus particulièrement quand la vitesse de la réaction est contrôlée par la diffusion des gaz à travers la surface du solide.

II.2.2.2. Détermination des paramètres thermocinétiques

Pour la détermination des paramètres cinétiques suivant une CMI nous avons utilisé un logiciel commercial de traitement des données d'ATG. Le principe consiste à résoudre l'équation [II.6] par optimisation paramétrique. La résolution de l'équation [II.6] est habituellement réalisée par le biais d'une intégration numérique de type Runge Kutta qui n'est autre que la méthode d'Euler à l'ordre 4. Une méthode plus robuste peut également être utilisée : Livermore Solver of Ordinary Differential Equation (LSODE) [Rad 93]. Le principe de résolution (le pas est calculé de manière interne et variable avec détection de la traversée zéro) permet d'avoir un mode d'intégration le plus efficace possible. Toutefois LSODE est instable si les courbes à intégrer possèdent des cassures de pentes trop franches.

Ensuite, l'optimisation paramétrique est réalisée par la méthode Newton Gauss. C'est une méthode itérative consistant à construire une suite de vecteurs $\{\theta_k\} \geq 0$ convergeant vers la solution du problème. Le critère quadratique $J(\theta)$ est par l'intermédiaire du modèle $\hat{\varphi}$, une fonction du vecteur des paramètres estimés $\{\theta\}$.

$$J(\theta) = \frac{1}{2} \sum_k \left(\varphi_k(t_k) - \hat{\varphi}_k(t_k; \theta) \right)^2 \quad [\text{II.12}]$$

La fonctionnelle est réduite par minimisation du gradient et de la hessienne.

Ce travail de résolution est effectué grâce aux logiciels ForK[®] (Formal Kinetics) et TDPro[®] (Thermoanalytical Data Processing) commercialisés par la société CISP dont la structure est présentée en figure II.10.

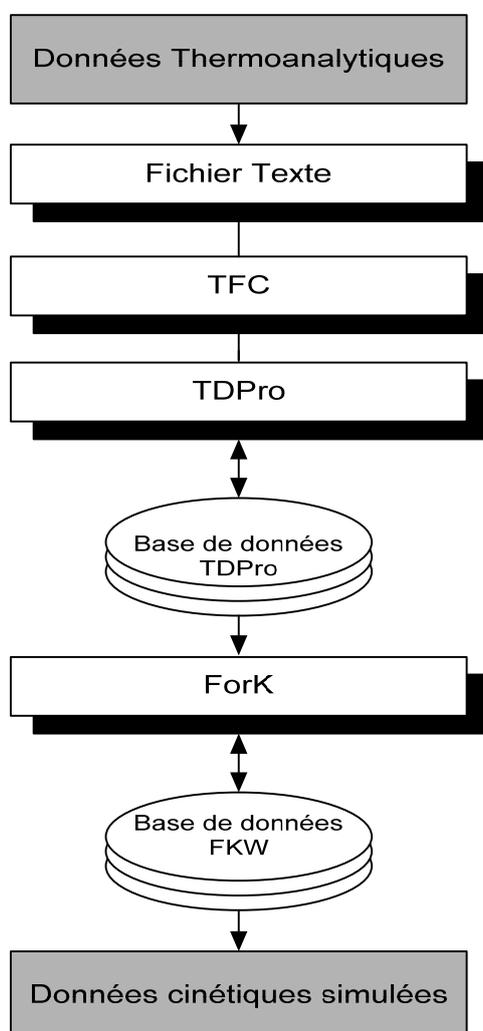


Fig. II.10 : Structure du logiciel ForK[®].

Les données expérimentales d'ATG sous forme texte sont converties en fichier ASCII grâce au Convertisseur de Fichier Texte (TFC). Les données sont alors traitées par le logiciel TDPro[®]. Après traitement mathématique elles sont formatées pour l'étude cinétique. Dans le cadre des CMI, la résolution par la méthode LSODE pour laquelle nous avons opté, exige d'imposer un schéma cinétique.

Cette résolution est effectuée par le logiciel Fork[®] qui permet l'utilisation des différents modèles réactionnels (ordre n, avrami-eofeev, jander...).

Ainsi, pour chaque étape du modèle cinétique (réactions indépendantes, successives) est associé un modèle réactionnel. Une fois la solution numérique donnée, ForK[®] effectue une modélisation du comportement thermique de la réaction. La figure II.11 résume les étapes de la CMI usitée.

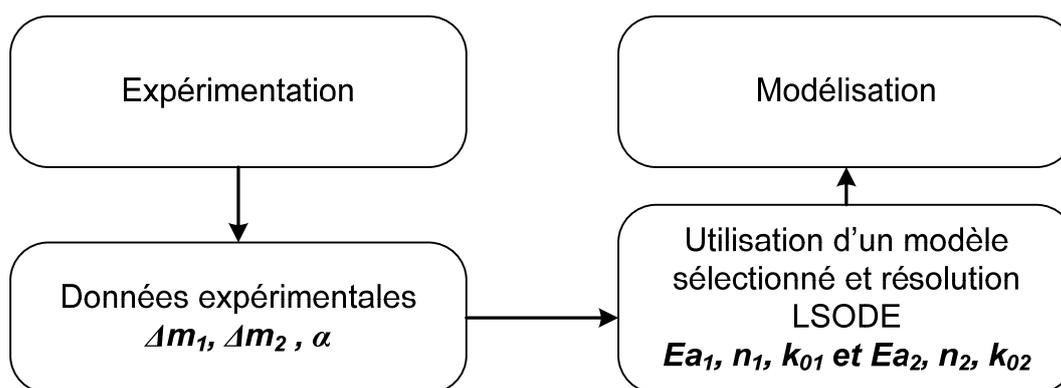


Fig. II.11 : Etapes d'une CMI.

II.2.2.3. Limites de la méthode

Pour une réaction se produisant en une seule étape sur tout l'intervalle de température et de conversion, avec un mécanisme parfaitement connu, il est suffisant d'utiliser une seule mesure non-isotherme (avec une montée en température linéaire) pour l'application d'une méthode tel que Borchards-Daniels. Elle va permettre d'obtenir les paramètres cinétiques de la réaction. Bien que cette méthode soit très rapide et simple d'utilisation il faut reconnaître toutefois que, dans notre domaine d'investigation, cette situation est extrêmement rare et donc quasiment inapplicable. Il paraît donc nécessaire de travailler avec plusieurs vitesses de chauffe.

Dans le cadre de nos travaux sur les feux, nous avons étudié les phénomènes thermiques à 10,20 et 30 K min⁻¹. Nous avons présenté auparavant les thermogrammes et les données d'ATG pour β=20 K min⁻¹, or l'étude étant menée pour les 3 vitesses de chauffes, les enregistrements aux 3 vitesses de chauffe pour les 4 végétaux sont présentés en annexe D.

Dans le cas d'une réaction en plusieurs étapes avec un mécanisme réactionnel connu ou supposé, les méthodes faisant varier la forme de $f(\alpha)$, partent du principe que les étapes limitantes contrôlent la réaction globale. Ces méthodes sont basées sur une optimisation non-linéaire qui permet de retrouver les paramètres thermocinétiques adéquats. Bien qu'elles permettent d'obtenir tous les paramètres cinétiques, elles imposent un modèle réactionnel qui n'est pas forcément le plus approprié. Dans notre cas d'étude, la complexité d'un mécanisme réactionnel tel que la combustion n'est plus à démontrer, excluant ainsi tout schéma réactionnel arbitraire.

Or, en présence de mécanisme inconnu, de nombreux travaux montrent clairement que les méthodes Cinétique Sans Modèle permettent d'obtenir des informations sur les différentes étapes limitantes de la réaction globale.

II.2.3. Les méthodes Cinétique Sans Modèle (CSM) ou d'isoconversion

On classe dans cette catégorie les méthodes de calcul qui permettent d'obtenir l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion de la réaction, sans présupposer un modèle à priori pour le mécanisme réactionnel. Ces méthodes ont été développées pour l'étude cinétique de phénomènes en phase solide visualisés sur les enregistrements expérimentaux d'ATG.

II.2.3.1. Principe

Dans un article général sur l'Analyse Thermique [Oza 00], Ozawa mentionne que les méthodes cinétiques les plus fiables sont celles d'isoconversion telles que Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [Fly 66] ou encore Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [Kis 57].

En effet, il démontre que lors de l'utilisation des CMI, le choix d'un modèle réactionnel $f(\alpha)$ est directement lié à l'obtention des paramètres cinétiques. Dans ce cas, la connaissance de la fonction $f(\alpha)$ n'est pas nécessaire.

Il s'agit en fait de trouver la corrélation entre la vitesse de balayage β et une température T , pour laquelle le degré de conversion est constant sur l'ensemble des expériences réalisées à différentes vitesses de chauffe [Sta 96, Vya 98].

En d'autres termes, l'expression analytique de $f(\alpha)$ n'est pas connue, mais sa valeur est la même pour toutes les températures pour lesquelles on a le même degré de conversion α .

Parmi les diverses approximations permettant de calculer $p(x)$ dans l'équation [II.8], deux ont plus particulièrement été employées :

$$p(x) \approx 0,0048 \exp -(1,0516x) \quad [\text{II.13}]$$

connue aussi sous le nom d'approximation de Doyle,
et :

$$p(x) \approx \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad [\text{II.14}]$$

Il est important de noter que les valeurs de l'énergie d'activation obtenues à partir de ces méthodes sont très proches ($\approx 1\%$) de celles calculées en utilisant la valeur exacte de la fonction $p(x)$ [Ort 96]. La valeur exacte de $p(x)$ est exprimée par l'équation [II.15] :

$$p(x) = \frac{\exp -x}{x^2} \frac{x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad [\text{II.15}]$$

II.2.3.2. Détermination des paramètres thermocinétiques

Le report de l'équation [II.13] dans l'équation [II.8] amène à :

$$\ln \beta = \left(\ln \frac{0,0048 k_0 E_a}{R} - \ln G(\alpha) \right) - \frac{1,0516}{RT} E_a \quad [\text{II.16}]$$

Ainsi, le tracé de $\ln \beta$ en fonction de $1/T$ à différents α conduit à la détermination de l'énergie d'activation apparente E_a selon la méthode OFW.

De façon similaire, si l'équation [II.14] est reportée dans l'équation [II.8], il vient :

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \left[\ln \left(\frac{k_0 R}{E_a} \right) - \ln G(\alpha) \right] - \frac{1}{RT} E_a \quad [\text{II.17}]$$

C'est alors le tracé de $\ln(\beta/T^2)$ en fonction de $1/T$ qui permet la détermination de l'énergie d'activation selon la méthode KAS.

Ainsi, ces deux méthodes reposent sur un principe commun ; elles permettent, en estimant les pentes des droites, de calculer l'énergie d'activation de la réaction à différentes valeurs du degré d'avancement (en général $\alpha \in [0,1 ; 0,9]$) afin d'obtenir la variation de E_a en fonction de α notée $E_a(\alpha)$. L'allure du tracé permet d'obtenir des renseignements sur la complexité du mécanisme réactionnel [Vya 97, 99]. La figure II.12 reprend les différentes étapes de la CSM utilisée.

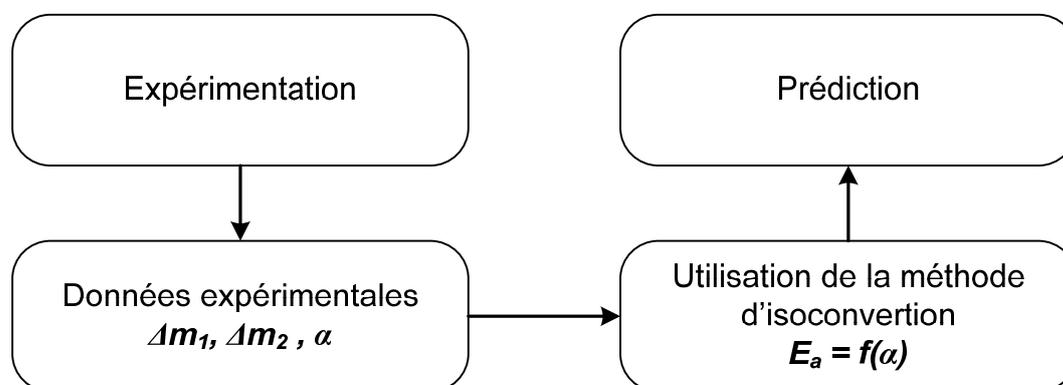


Fig. II.12 : Etapes d'une CSM.

II.2.3.2. Limite de la méthode

Les informations fournies par les CSM ne faussent pas le calcul dès le départ en faisant appel à des hypothèses (non vérifiées) sur le supposé mécanisme. Or, la majeure partie des autres méthodes fonctionne uniquement suivant un mécanisme réactionnel prédéfini.

Toutes les méthodes précitées : CSM et CMI, prises isolément ne sont pas véritablement adaptées à la complexité des réactions rencontrées lors de la dégradation d'un combustible végétal. Pour mener une étude cinétique le laboratoire a développé une méthode cinétique dite hybride [Can 05a] présentée dans la section suivante.

II.2.5. La méthode Cinétique Hybride (CH)

Pour notre étude, l'intérêt majeur des CSM est leur impartialité car elles n'exigent pas de modèle réactionnel arbitraire. Ces méthodes permettent d'obtenir une vue d'ensemble des mécanismes prédominants, et ainsi fournissent des renseignements capitaux à la compréhension des processus. Cependant, avec l'absence de schéma réactionnel, un seul des 3 paramètres cinétiques (E_a) est obtenu. Il nous est paru judicieux de combiner ces 2 types de méthodes. La méthode cinétique hybride est une technique évolutive dont l'opérateur peut choisir, selon ses besoins, le nombre d'étape. Dans notre cas elle se déroule en trois étapes. La première peut être considérée comme une initiation et une prédiction, la seconde est consacrée à la modélisation et la résolution intégrale. Enfin, la dernière permet de prédire le comportement thermique à différentes vitesses de chauffe, à partir des données des étapes précédentes.

Initiation cinétique : Etape A

Au cours de cette étape les méthodes d'isoconversion sont utilisées. L'énergie d'activation apparente de chaque processus est calculée. La variation de l'énergie d'activation apparente ou sa constance en fonction du degré de conversion de chaque réaction, nous informe sur l'état de complexité des mécanismes réactionnels. La valeur moyenne de l'énergie d'activation de chaque réaction sert ensuite d'intrant au calcul par la CMI.

Lors de l'élaboration de la méthode [Can 05a] a montré que les méthodes KAS et OFW donnaient des résultats semblables. Bien que l'étude fût menée en DSC, nous n'avons utilisé ici qu'une seule méthode de résolution, celle de KAS.

Modélisation / Résolution : Etape B

La solution de l'équation différentielle [II.6] est calculée par LSODE et les paramètres cinétiques sont déterminés par la méthode de Newton Gauss.

Cette méthode d'optimisation n'est efficace que si les paramètres initiaux ne sont pas trop éloignés des paramètres recherchés. Nous sommes bien dans cette configuration puisque E_a et Δm sont pré-déterminés.

Une fois le triplet cinétique obtenu, il est possible de visualiser le comportement de α en fonction de la température pour chaque réaction. La perte de masse Δm_{mod} est alors déterminée en fonction de la température pour l'intégralité du thermogramme.

Prédiction :Etape C

Enfin, Fork[®] permet la prédiction de thermogrammes à des vitesses de chauffe différentes de celles ayant servi à l'identification des paramètres.

En résumé, comme on peut le voir sur la figure II.12, la méthode cinétique hybride a été construite comme une combinaison de trois étapes A, B et C.

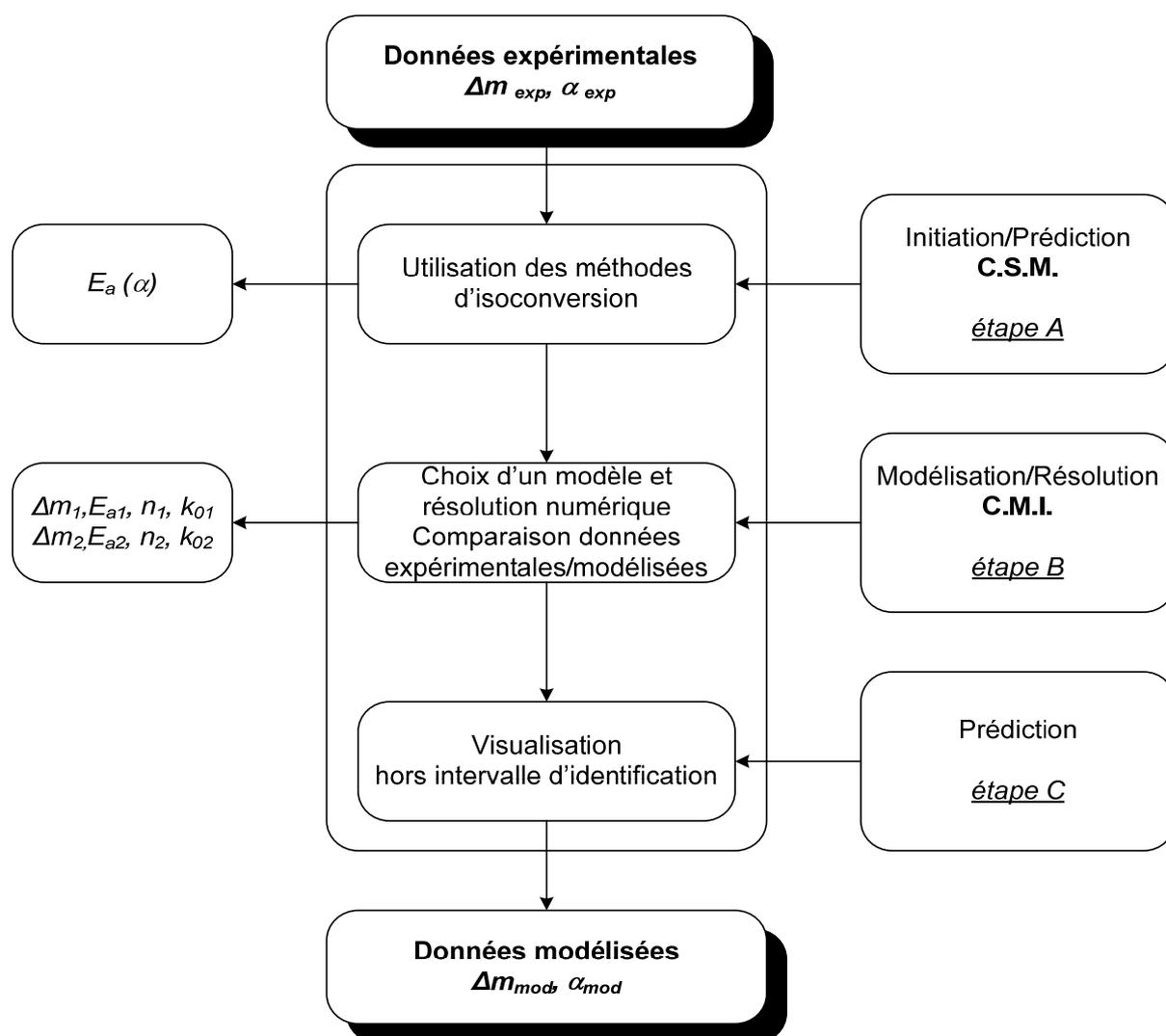


Fig. II.13 : Schéma résumant les étapes de la méthode cinétique hybride (CH).

L'étape A permet de déterminer les énergies d'activation apparentes par l'intermédiaire des méthodes d'isoconversion.

L'étape B vise à déterminer des paramètres cinétiques restants et à fixer la valeur d'énergie d'activation préalablement obtenue. La comparaison données expérimentales/modélisées sert de validation.

Pour terminer l'étape C est consacrée à la prédiction de la perte de masse à des vitesses de chauffe irréalisables en ATG.

II.3. Résultats et discussion

La cinétique de dégradation thermique des 4 végétaux a été étudiée au moyen de la CH pour l'ensemble de la plage de température considérée sous atmosphère oxydante.

II.3.1. Initiation/Prédiction : Etape A

Nous présentons les résultats de cinétique des réactions obtenus par la méthode isoconversionnelle KAS. Selon l'équation [II.17], le tracé des droites d'isoconversion permet d'obtenir les valeurs d'énergie d'activation. En effet pour un degré de conversion donné, la pente de la droite d'isoconversion correspond à $-E_a/R$. La résolution de l'équation a été réalisé pour $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$ avec un pas de $0,05$. A titre d'illustration, seules les droites correspondant à l'arbousier sont représentées ici. Les résultats pour les autres végétaux sont consignés en annexe E. Pour plus de lisibilité, nous utilisons 2 graphiques, la figure II.14a présente les courbes d'isoconversion $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$ avec un pas de $0,1$ et la figure II.14b concerne la plage $0,15 \leq \alpha \leq 0,85$ avec le même pas.

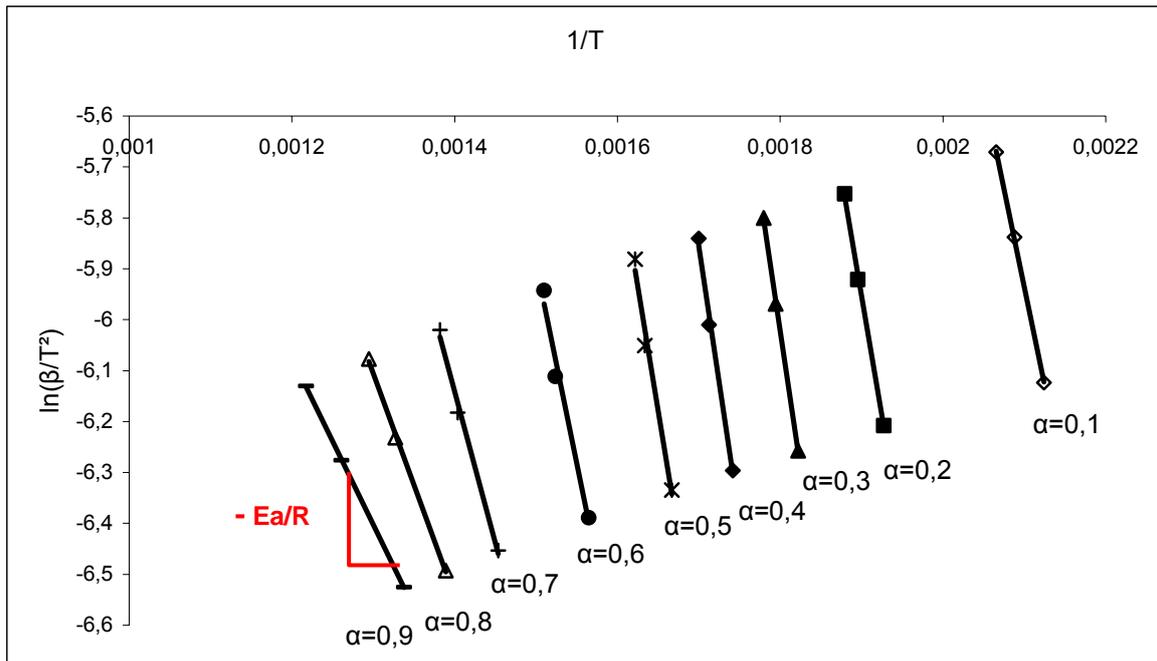


Fig. II.14a : Droites d'isoconversion pour la dégradation, sous air, de l'arbutin.

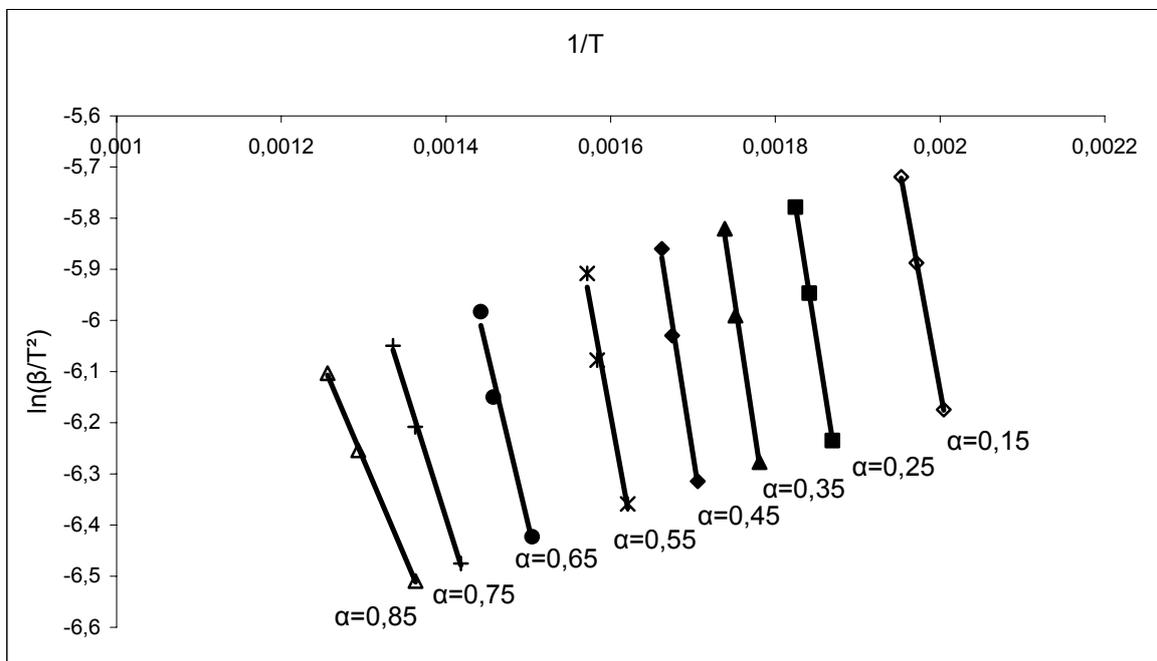


Fig. II.14b : Droites d'isoconversion pour la dégradation, sous air, de l'arbutin.

Le tableau II.5 liste les droites de régression linéaire pour chaque degré d'avancement.

Tableau II.5 : Droites de régression linéaire de l'arbousier.

α	$y=ax+b$	Coefficient de corrélation
0,10	$y = -7700,8x + 10,236$	0,9999
0,15	$y = -8788,9x + 11,442$	0,9998
0,20	$y = -9449x + 11,999$	0,9986
0,25	$y = -10169x + 12,774$	1
0,30	$y = -10709x + 13,254$	0,9995
0,35	$y = -10577x + 12,553$	0,9948
0,40	$y = -10709x + 12,349$	0,9939
0,45	$y = -10199x + 11,073$	0,9915
0,50	$y = -9781,2x + 9,9597$	0,9858
0,55	$y = -8782,7x + 7,8668$	0,9801
0,60	$y = -7824,7x + 5,8464$	0,9806
0,65	$y = -6741,2x + 3,7126$	0,9789
0,70	$y = -5940,2x + 2,1753$	0,9935
0,75	$y = -5132,2x + 0,7982$	0,9975
0,80	$y = -4368,2x - 0,4271$	0,999
0,85	$y = -3777,5x - 1,3623$	0,9994
0,90	$y = -3265,5x - 2,1571$	0,9999

Il est possible de tracer l'évolution de E_a en fonction du degré de conversion : $E_a(\alpha)$. Pour l'intégralité de la dégradation, la valeur de $E_a(\alpha)$ a été calculée avec un pas de 0,05. Les figures II.15 à II.18 représentent l'évolution de l'énergie d'activation en $kJ mol^{-1}$ selon le degré de conversion calculé par la méthode KAS pour chaque espèce.

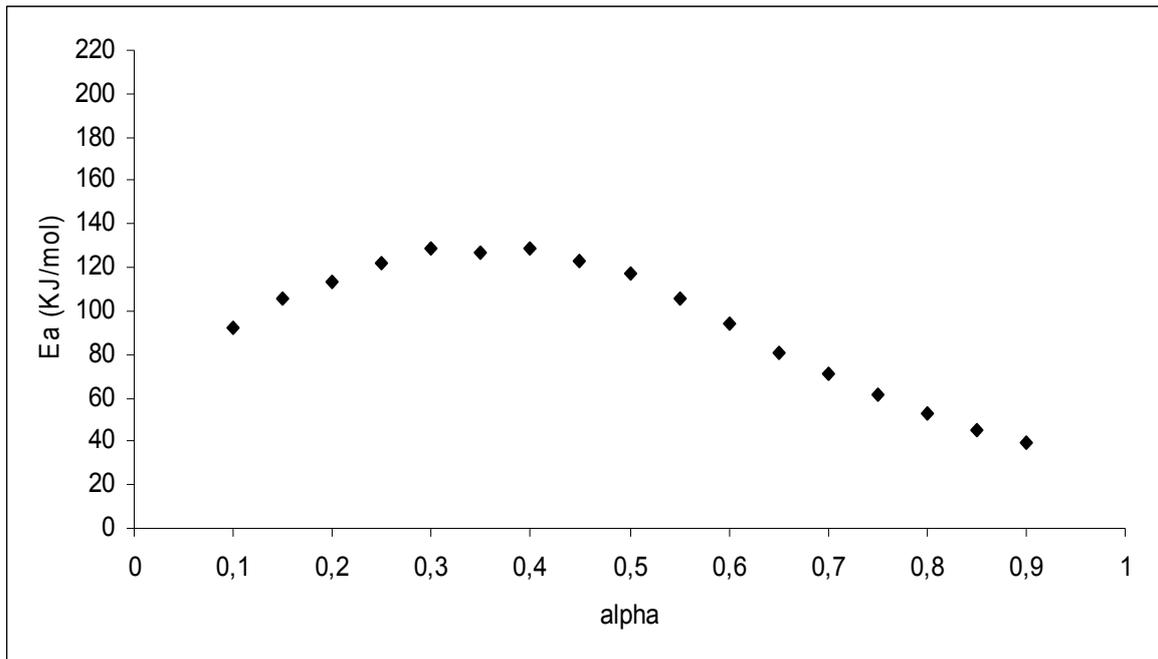


Fig. II.15 : Evolution de E_a calculée selon KAS pour l'arbousier.

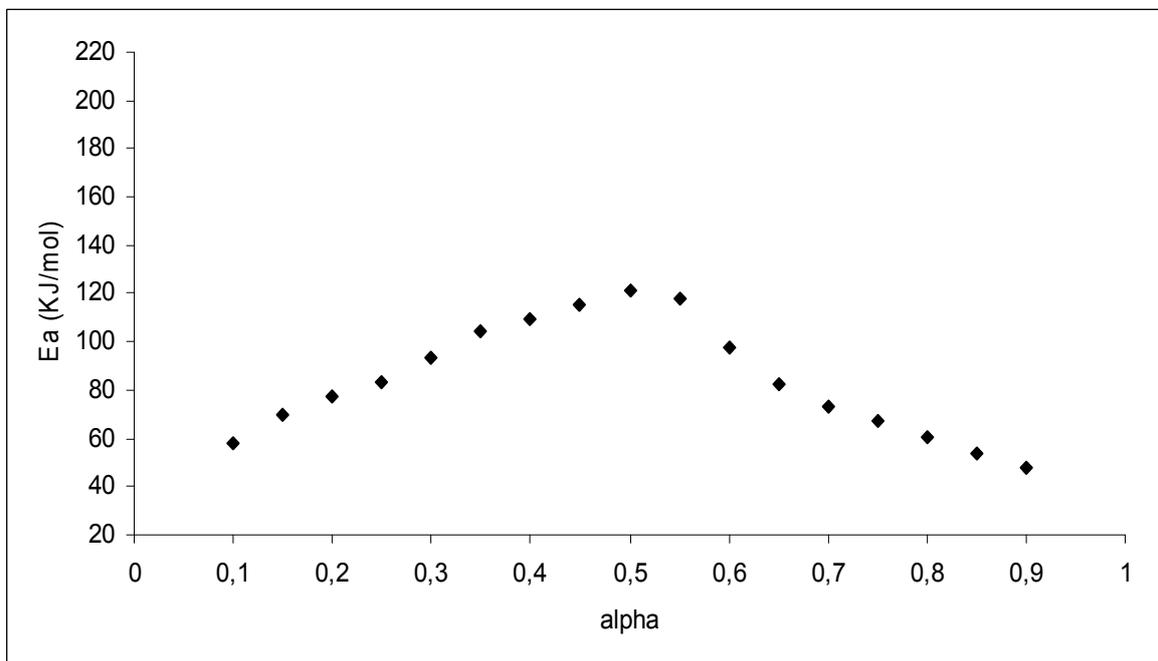


Fig. II.16 : Evolution de E_a calculée selon KAS pour la bruyère.

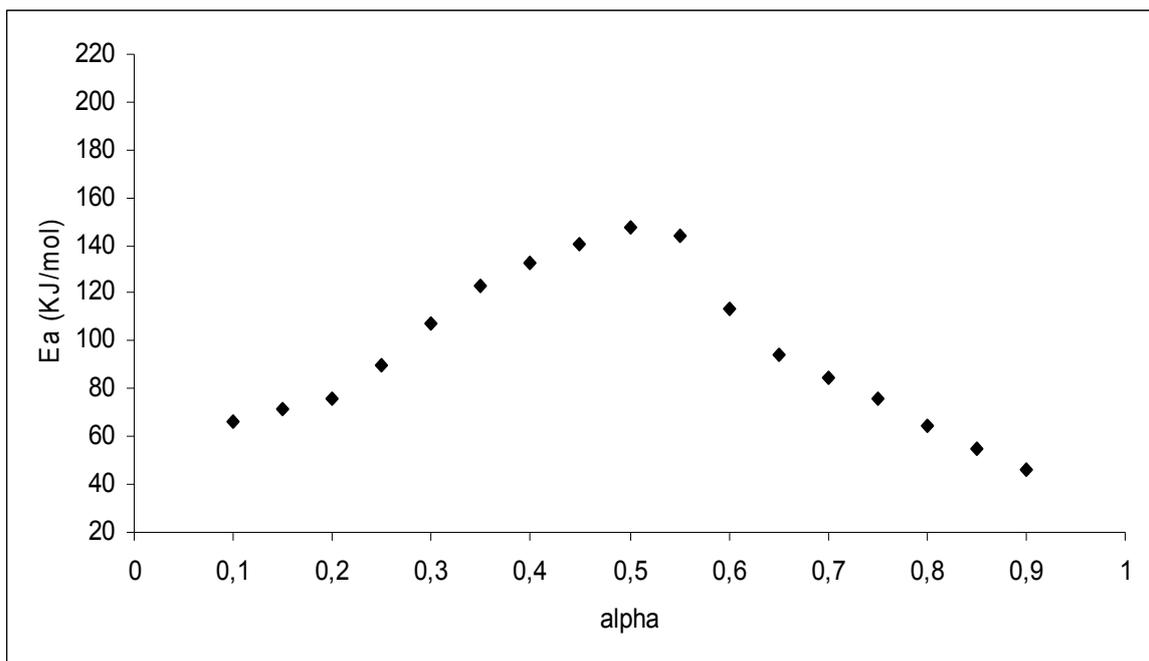


Fig. II.17 : Evolution de Ea calculée selon KAS pour le ciste.

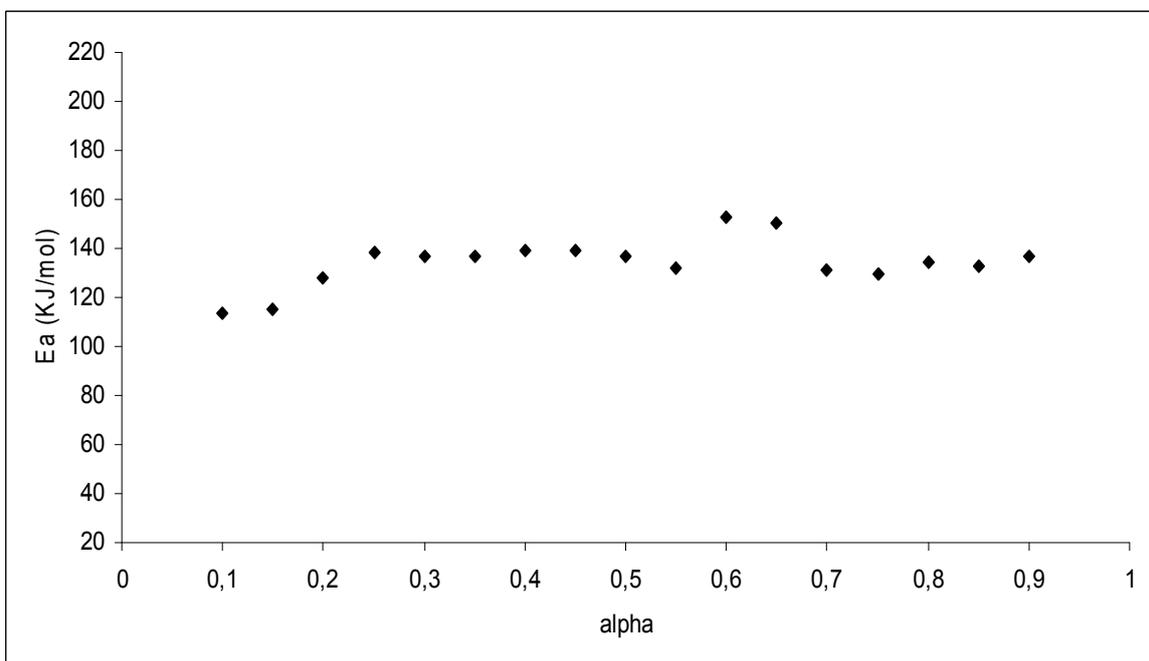


Fig. II.18 : Evolution de Ea calculée selon KAS pour le pin.

De manière générale, on distingue 2 zones, dont les intervalles de degré de conversion varient légèrement selon les espèces.

- Pour $0,1 \leq \alpha \leq 0,5$
- Pour $0,5 \leq \alpha \leq 0,9$

➤ Pour la première zone, on remarque une courbe globalement ascendante plus ou moins marquée suivant la complexité des phénomènes et par conséquent des réactions engagées au cours de ce palier ainsi que des gaz concernés. Car rappelons que la nature des gaz susceptibles d'être émis diffère selon les espèces.

Pour le ciste on note une augmentation de l'énergie d'activation apparente allant de 65 à 150 kJ mol^{-1} , de forme exponentielle, c'est la plus importante. La bruyère présente une tendance similaire pour une variation de $E_a(\alpha)$ de 55 à 120 kJ mol^{-1} . Une légère augmentation de $E_a(\alpha)$ est constatée pour l'arbousier. Enfin la forme générale du pin s'apparente à une droite.

➤ Pour $0,5 \leq \alpha \leq 0,6$, nous nous trouvons à la jonction entre la fin du premier processus et le début du second. Provoquant de fortes perturbations pour la détermination de l'énergie d'activation apparente. En effet, on constate sur le tableau II.5, un coefficient de corrélation moins bon dans cette gamme de degré de conversion. Nous sommes en présence d'une transition réactionnelle entre les 2 phénomènes.

➤ Pour la dernière zone, les variations d'énergie d'activation apparente sont sensiblement du même ordre que pour la première zone. Le ciste, la bruyère et l'arbousier présentent une courbe semblable tandis que le comportement du pin est différent. Ce palier concerne les réactions se produisant exclusivement en phase solide.

Les réactions engagées lors de la dégradation du ciste et de la bruyère sont complexes comme en témoignent les fortes variations de l'énergie d'activation apparente. D'un point de vue constitutionnel, les 2 plantes présentent un important pourcentage d'hémicelluloses. On peut en conclure que lors de la pyrolyse, de nombreux gaz sont émis engendrant de multiples réactions.

Le tracé de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion pour le pin s'est révélé relativement plat, traduisant ainsi la simplicité des réactions mises en jeu. Les réactions de dégradation de l'arbousier sont légèrement plus complexes que pour le pin, de part la faible variation de l'énergie d'activation apparente.

Cette étape de la méthode cinétique hybride nous a permis de mettre en évidence 2 réactions prépondérantes. On retrouve des comportements similaires entre la bruyère et le ciste.

L'analyse des thermogrammes et l'étude cinétique préliminaire nous ont permis de déterminer les pertes de masse (annexe D) ainsi que les valeurs limites d'énergie d'activation pour chaque processus. Ces résultats présentés dans le tableau II.6 sont les intrants pour la résolution de la CMI.

Tableau II.6 : Données thermocinétiques initiales pour la résolution de la CMI.

	<i>1^{er} processus</i>		<i>2nd processus</i>	
	Δm_1 (%)	$E_{a1}(\alpha)$ (kJ mol ⁻¹)	Δm_2 (%)	$E_{a2}(\alpha)$ (kJ mol ⁻¹)
<i>AU</i>	59,6 ≤ Δm_1 ≤ 61,3	90 ≤ $E_{a1}(\alpha)$ ≤ 130	33,5 ≤ Δm_2 ≤ 34,7	30 ≤ $E_{a2}(\alpha)$ ≤ 130
<i>EA</i>	56,6 ≤ Δm_1 ≤ 59,1	55 ≤ $E_{a1}(\alpha)$ ≤ 120	38,7 ≤ Δm_2 ≤ 40,2	40 ≤ $E_{a2}(\alpha)$ ≤ 120
<i>CM</i>	57,0 ≤ Δm_1 ≤ 58,1	65 ≤ $E_{a1}(\alpha)$ ≤ 150	33,1 ≤ Δm_2 ≤ 35,5	40 ≤ $E_{a2}(\alpha)$ ≤ 150
<i>PP</i>	64,7 ≤ Δm_1 ≤ 66,5	110 ≤ $E_{a1}(\alpha)$ ≤ 140	30,4 ≤ Δm_2 ≤ 33,4	115 ≤ $E_{a2}(\alpha)$ ≤ 160

II.3.2. Modélisation/Résolution : Etape B

Les méthodes cinétiques sans modèle dont fait partie la méthode KAS nous ont permis de démontrer qu'un minimum de 2 étapes réactionnelles sont présentes au cours de la dégradation des végétaux. Sous atmosphère oxydante, en ATG, nous visualisons comme il a été montré auparavant, pour la première perte de masse : l'émission et l'oxydation des gaz de pyrolyse avec obtention du charbon ; et pour la seconde perte : l'oxydation du résidu charbonneux. D'un point de vue mécanistique, le charbon peut être considéré comme un intermédiaire réactionnel.

D'autre part, la réaction d'émission des gaz de pyrolyse est une étape clé de cette dégradation, étant donnée qu'elle constitue l'étape limitante de l'ensemble du mécanisme réactionnel.

Nous avons opté pour un schéma simplifié en 2 étapes, en accord avec les données obtenues lors de l'étape d'initiation, que l'on peut écrire :



avec $\text{Végétal} \xrightarrow{k_1} \text{Charbon}$ englobant l'émission et l'oxydation des gaz et par conséquent la formation du charbon.

et $\text{Charbon} \xrightarrow{k_2} \text{Cendre}$ l'étape de transformation du charbon en cendres.

Le schéma établi, les modèles de chaque réaction ont été sélectionnés. Au cours de cette étude, l'enjeu était de travailler sur l'intégralité des phénomènes, sans tenter de les séparer. Le charbon étant considéré comme un intermédiaire réactionnel, il était évident d'intégrer cette condition dans le modèle. Le schéma réactionnel est par conséquent traduit par 2 équations différentielles :

$$\text{Pour le 1}^{\text{er}} \text{ processus : } \frac{d\alpha_1}{dT} = \frac{1}{\beta} k_{01} \exp\left(-\frac{Ea_1}{RT}\right) (1 - \alpha_1)^{n_1} \quad [\text{II.18}]$$

$$\text{Pour le 2}^{\text{d}} \text{ processus : } \frac{d\alpha_2}{dT} = \frac{1}{\beta} k_{02} \exp\left(-\frac{Ea_2}{RT}\right) (\alpha_1 - \alpha_2)^{n_2} \quad [\text{II.19}]$$

Le phénomène étant traité dans sa globalité, la seconde équation prend en compte l'étape précédente d'émission et d'oxydation des gaz de pyrolyse. Dans les 2 processus, on considère une loi d'ordre n. Il est possible d'employer d'autres fonction $f(\alpha)$ tel que le modèle Jander, cependant il est alors plus délicat de comparer les résultats obtenus en analyse enthalpique provenant d'un travail précédemment effectué au laboratoire [Can 05b].

A partir du logiciel ForK[®], l'optimisation paramétrique selon Newton-Gauss est guidée par enregistrement à chaque itération, du coefficient de corrélation entre le thermogramme expérimentale et le thermogramme reconstruit à partir des paramètres thermocinétiques calculés.

La méthode de résolution par défaut de ces logiciels laisse les paramètres k_0 , E_a , Δm et n libres. Ceci conduit la plupart du temps à des résultats erronés suite à des problèmes de divergence. En revanche, dans notre cas l'étape A, permet de fixer 2 paramètres sur 4 (Δm et $E_a(\alpha)$). Les résultats sont alors obtenus sans ambiguïté.

Après résolution et optimisation, nous avons obtenu les valeurs présentées dans les tableaux II.7 et II.8 respectivement caractéristiques du premier et second processus.

Tableau II.7 : Données thermocinétiques du premier processus : *Végétal* \longrightarrow *Charbon*

	<i>AU</i>	<i>EA</i>	<i>CM</i>	<i>PP</i>
n_I	3,74	2,63	3,19	3,97
Ea_I	122,85	79,20	90,74	129,04
$\ln k_{0I}$	22,16	12,92	12,79	23,21
Δm_I	59,51	62,98	62,03	69,58

Les énergies d'activation initiales obtenues grâce aux CSM et les pertes de masse encadrent véritablement les résultats obtenus par l'application d'une CMI. Les résultats confirment ainsi un choix cohérent du modèle sélectionné et des schémas réactionnels.

On remarque que l'énergie d'activation obtenue ici est une valeur constante et non plus apparente. Cependant quelque soit l'échantillon, soulignons qu'elle est située entre les valeurs $E_a(\alpha)$ données par l'isoconversion. L'ordre nous renseigne sur la complexité du mécanisme. Concernant le premier phénomène, l'ordre considérablement élevé et les fortes variations du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation entre les combustibles, nous indiquent un mécanisme multi-étapes. Ce qui implique que lors de cette première étape de dégradation, beaucoup de gaz sont émis par les végétaux. De plus [Tih 07] a montré que la nature de ces gaz diffère suivant les espèces. Enfin, les pertes de masse calculées grâce à ForK[®] donnent des valeurs proches de l'expérience.

Tableau II.8 : Données thermocinétiques du second processus : *Charbon* → *Cendre*

	<i>AU</i>	<i>EA</i>	<i>CM</i>	<i>PP</i>
n_2	0,52	0,52	0,47	0,43
Ea_2	123,28	113,94	125,92	120,53
$\ln k_{02}$	14,47	12,54	10,82	14,21
Δm_2	35,44	33,7	35,01	28,72

Dans le cas du second processus, les résultats montrent que pour un paramètre donné, les valeurs diffèrent très peu suivant les espèces. L'énergie d'activation se situe entre 114 et 125 kJ.mol^{-1} ce qui est relativement stable. De même le facteur pré-exponentiel oscille entre 10 et 14. L'ordre est assez constant, induisant un mécanisme en une seule étape.

Les résultats mettent en exergue la présence de 2 processus totalement distincts, confirmant ainsi les variations d'énergie d'activation apparente établies au cours de l'étape A.

Ce travail s'inscrit dans la continuité d'une précédente étude menée au laboratoire ; ayant abouti à l'élaboration de la méthode cinétique hybride. Lors de la réalisation de la CH une étape supplémentaire dite de simplification (baptisée TIT Technique d'Individualisation Thermique) avait été indispensable. Au cours de cette dernière il a été observé l'athermicité du processus d'émission des gaz pyrolyse. Par conséquent il était impossible d'effectuer l'étude cinétique de ce processus qui nécessitait l'intégration d'un flux thermique inexistant. A contrario les phénomènes visualisés par des pertes de masse en ATG permettent l'étude de la totalité des processus.

Pour résumé en ATG l'étude est menée sur toutes les étapes caractérisant le processus, tandis que la DSC permet de nous focaliser exclusivement sur les étapes d'oxydation. De ce fait la différence principale entre ces 2 techniques concerne exclusivement le premier processus. Nous avons répertorié dans le tableau II.9 les différentes données thermocinétiques obtenues en DSC et en ATG.

Tableau II.9 : Comparaison des données thermocinétiques obtenues par DSC et ATG.

	<i>AU</i>		<i>EA</i>		<i>CM</i>		<i>PP</i>	
	<i>DSC</i>	<i>ATG</i>	<i>DSC</i>	<i>ATG</i>	<i>DSC</i>	<i>ATG</i>	<i>DSC</i>	<i>ATG</i>
n_1	1,55	3,74	1,68	2,63	1,58	3,19	1,70	3,97
Ea_1	100,50	122,85	95,30	79,2	98,00	90,74	101,00	129,04
$\ln k_{01}$	12,80	22,16	13,20	12,9	13,60	12,79	14,10	23,21
n_2	0,52	0,52	0,49	0,52	0,49	0,47	0,49	0,43
Ea_2	124,11	123,28	116,26	113,94	124,94	125,92	120,85	120,53
$\ln k_{02}$	12,10	14,47	12,98	12,54	11,52	10,82	11,10	14,21

En toute logique, on constate une divergence pour les résultats du premier processus. Pour le premier processus, en DSC on visualise l'oxydation des gaz émis, tandis qu'en ATG on observe l'émission et l'oxydation des gaz de pyrolyse. Ce fait est bien traduit par l'ordre des réactions étant donné qu'il est quasiment double en ATG par rapport à la DSC. Pour le second processus, les données obtenues sont très proches pour les 2 techniques opératoires. Ces travaux sont donc complémentaires. Concernant l'oxydation du résidu carbonneux, les données d'ATG sont très proches de celle de DSC. Cette étape comparative permet ainsi de valider la méthode créée et les résultats obtenus.

Lorsque le meilleur jeu de paramètre est obtenu, le logiciel permet de tracer l'évolution de la perte de masse calculée. Ainsi on obtient sur les figures II.19 à II.22 une comparaison entre les courbes expérimentales et la modélisées. Pour des raisons de lisibilité, les thermogrammes ci-après sont présentés en fonction du temps et non de la température comme se fut le cas jusqu'à présent.

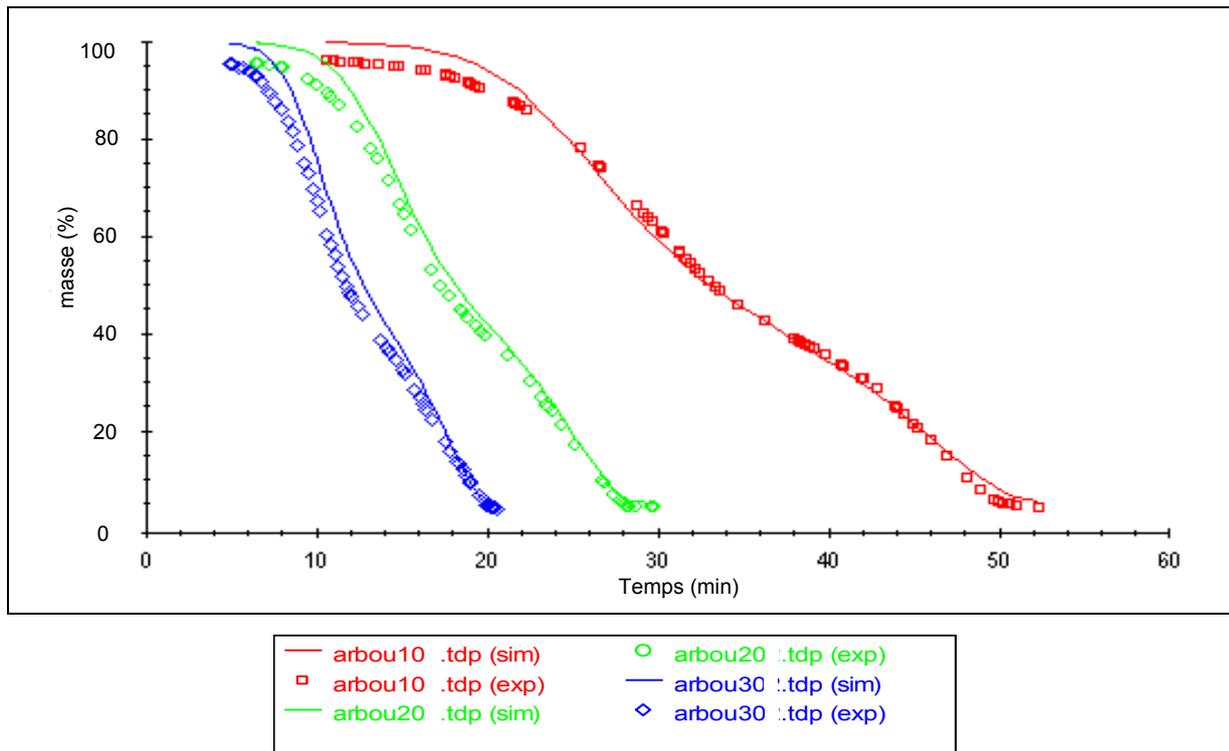


Fig. II.19 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} pour l'arbousier.

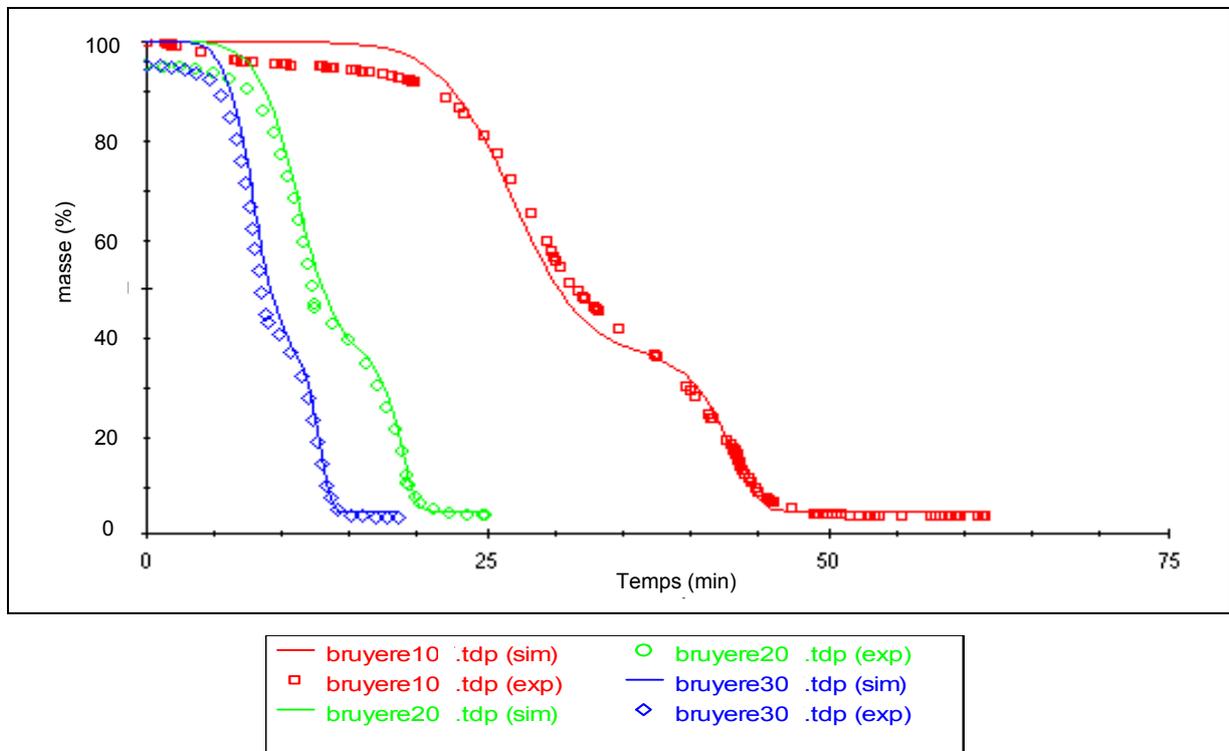


Fig. II.20 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} pour la bruyère.

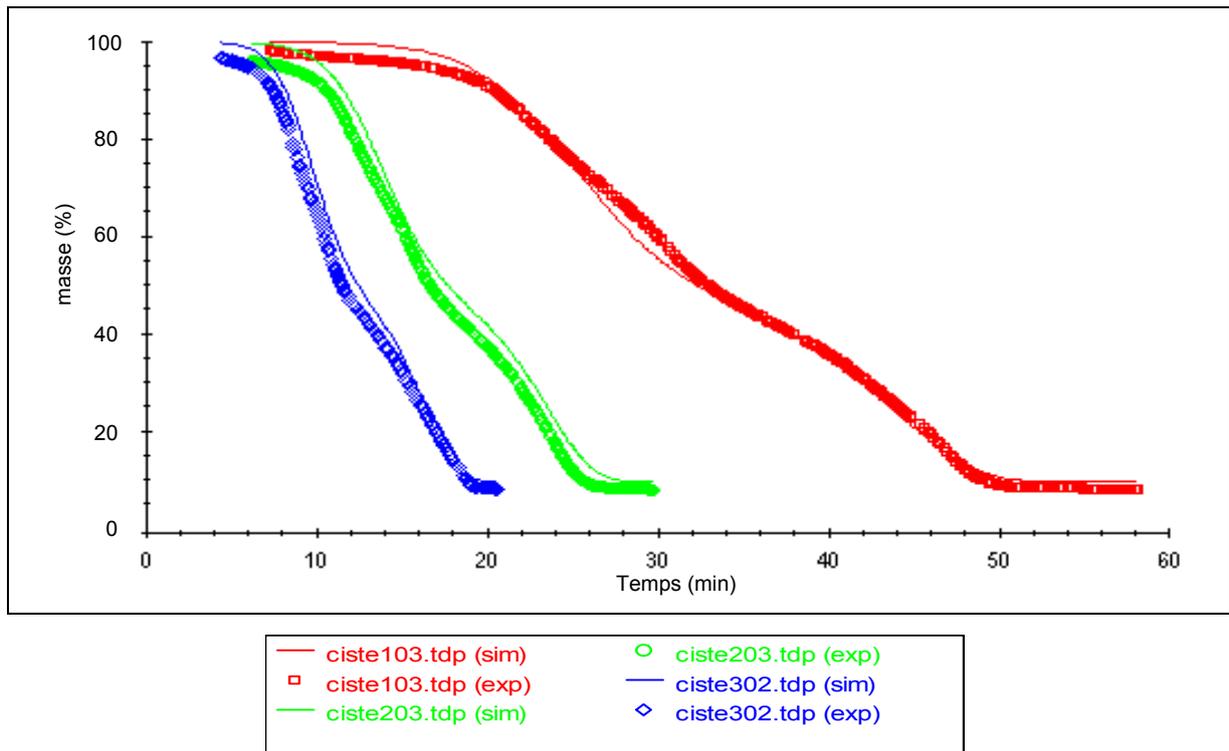


Fig. II.21 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K.min^{-1} pour le ciste.

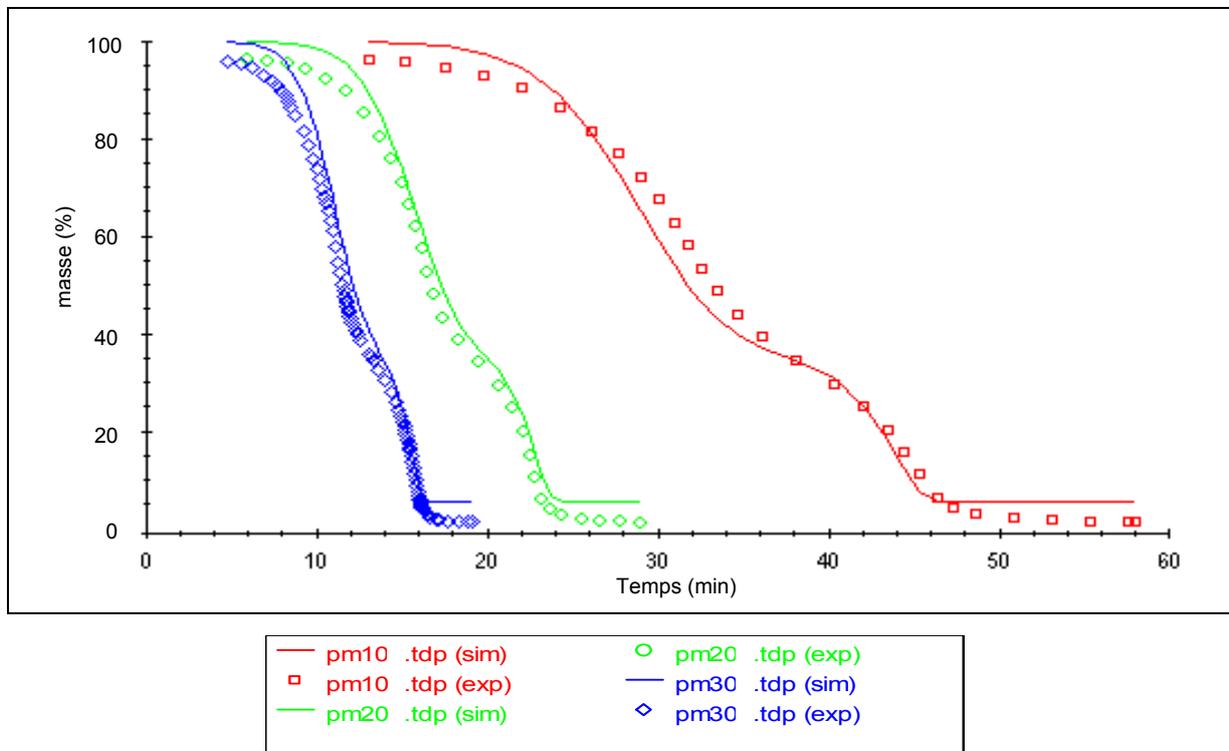


Fig. II.22 : Courbes expérimentales et modélisées à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} pour le pin.

Les courbes modélisées donnent de bons résultats quelque soit la vitesse de chauffe et l'espèce. Il faut cependant remarquer que la simulation n'est pas très satisfaisante en début de processus et ce quelque soit le végétal. Or, le premier phénomène correspond à la fois à l'émission et à l'oxydation des gaz de pyrolyse. De plus, plusieurs constituants interviennent majoritairement durant cette phase de dégradation. Peut être faudrait-il insérer une étape supplémentaire traduisant la dégradation des extractibles.

Le logiciel ForK[®] nous renseigne sur la validité des données cinétiques obtenues par rapport à la simulation effectuée. Ce qui est traduit par un coefficient qui s'apparente à un coefficient de corrélation listé dans le tableau II.10 pour chaque processus et chaque espèce.

Tableau II.10 : Coefficient de validité.

	<i>AU</i>	<i>EA</i>	<i>CM</i>	<i>PP</i>
<i>r</i> ₁	0,9966	0,9978	0,9964	0,9936
<i>r</i> ₂	0,9990	0,9993	0,9979	0,9967

Les coefficients de validité sont acceptables. On constate cependant de meilleurs résultats sur la simulation du second phénomène avec pour la bruyère $r_2 = 0,9993$.

Malgré les coefficients de validité convenables obtenus, on peut penser que pour le premier phénomène, le modèle ne traduit pas fidèlement la réalité de la réaction car il s'agit d'un mécanisme complexe. De plus même avec un autre modèle que l'ordre n, il est difficile de prendre en compte de façon très satisfaisante les réactions d'initiation dans les processus de dépolymérisation. Une approche plus fine mériterait d'être menée mais pas dans le cadre de la modélisation des feux de forêt.

II.3.3. Prédiction : Etape C

La dernière étape de la méthode cinétique hybride vise à prédire l'évolution de la perte de masse pour des vitesses de chauffe différentes de celles utilisées pour la détermination des paramètres. Toujours dans l'optique de se rapprocher des conditions de feu, nous avons menée cette étude à $\beta = 40 \text{ K min}^{-1}$.

Afin de s'assurer de la validité de la simulation obtenue, nous avons comparé la courbe expérimentale à la courbe simulée par ForK[®]. Les figures II.23 à II.26 donnent une représentation de ces courbes pour les différentes espèces végétales.

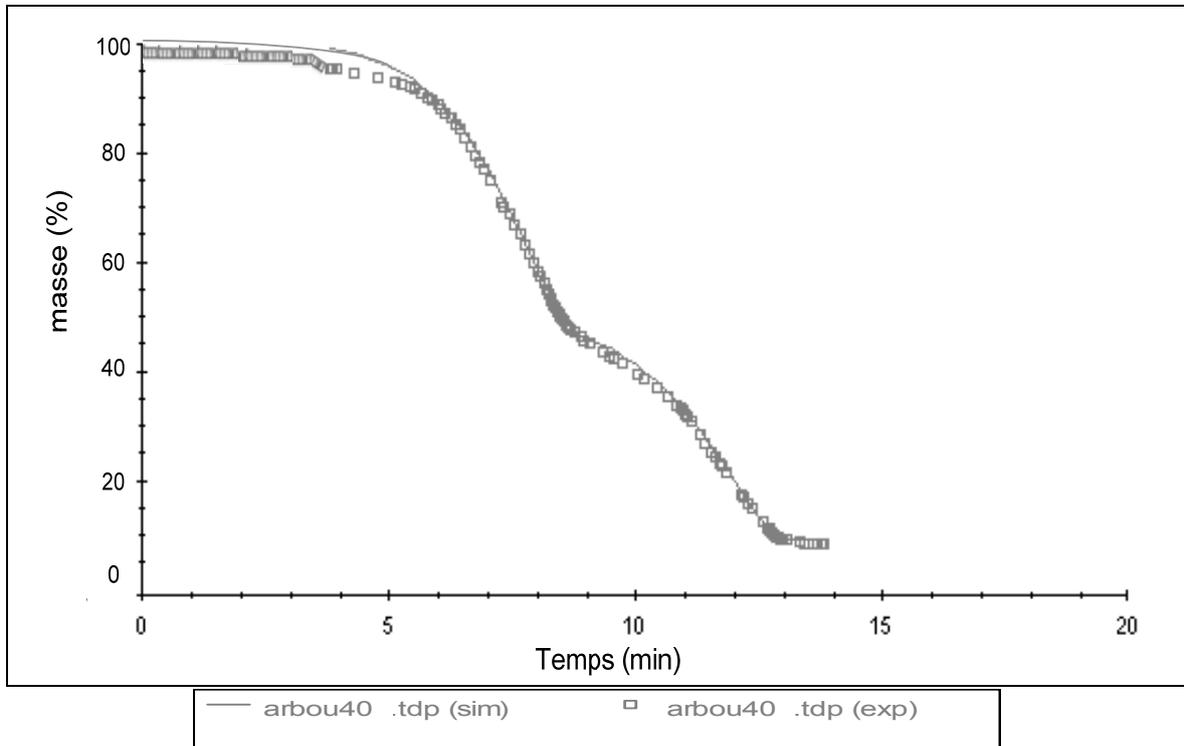


Fig. II.23 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour l'arbousier, $r=0,9961$.

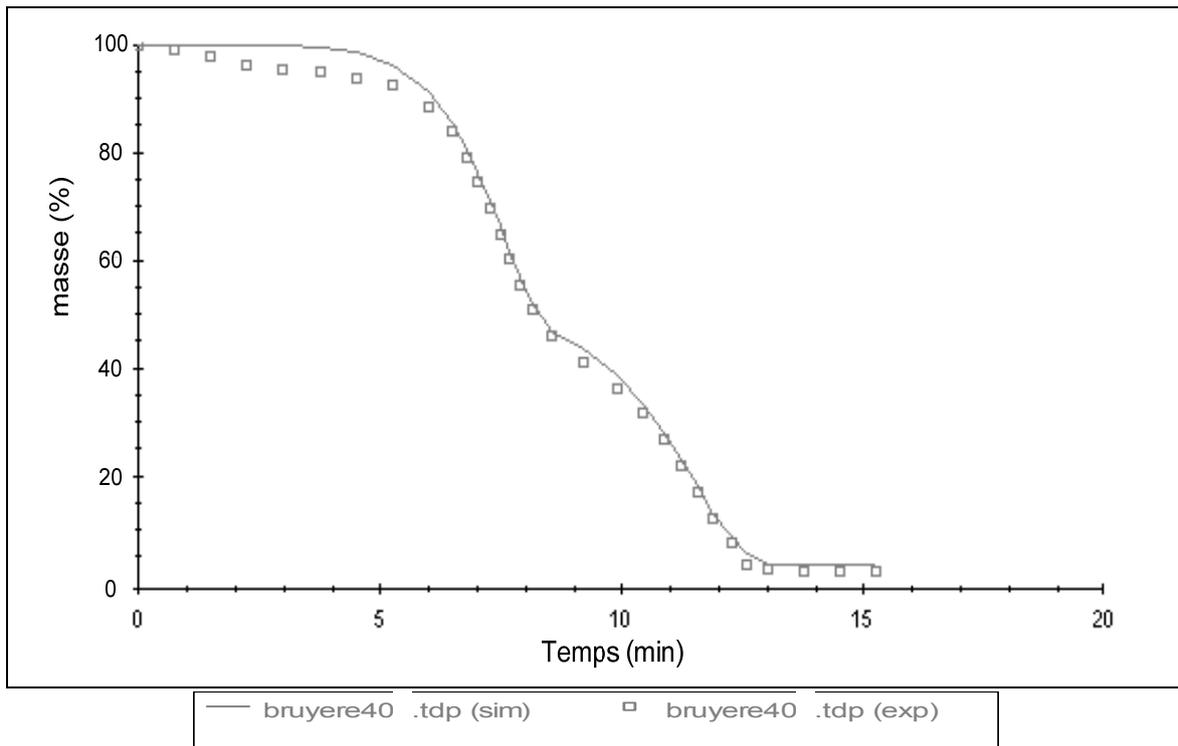


Fig. II.24 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour la bruyère, $r=0,9952$.

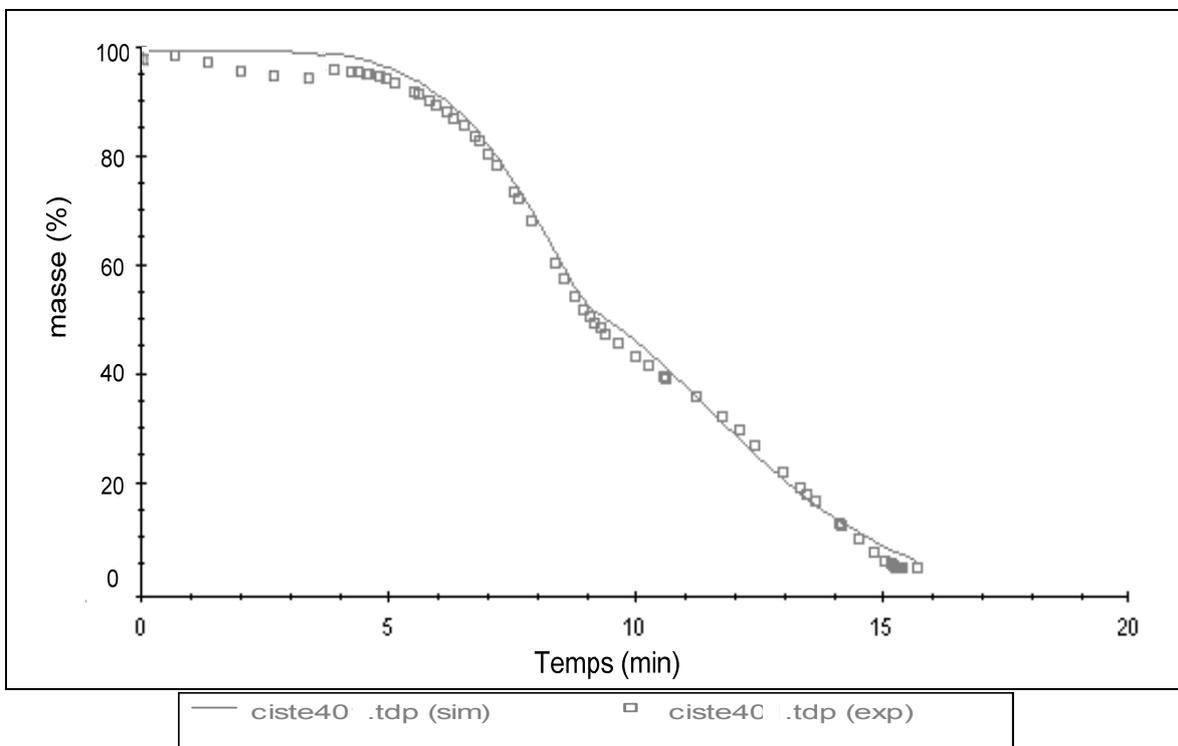


Fig. II.25 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour le ciste, $r=0,9977$.

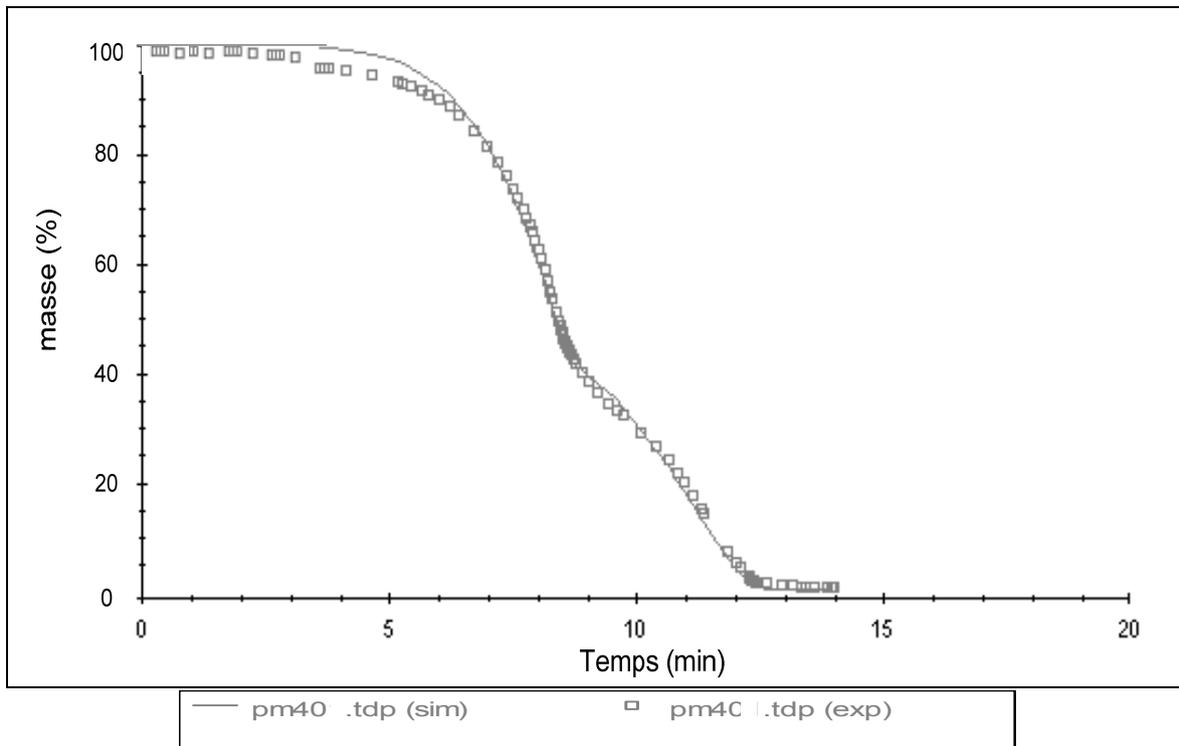


Fig. II.26 : Courbes expérimentale et simulée à $\beta=40 \text{ K min}^{-1}$ pour le pin, $r=0,9989$.

Le tracé simulé est proche du tracé expérimental quelque soit le combustible étudié, et la valeur du coefficient de corrélation associé en atteste. Les simulations ont été réalisées avec le même jeu de paramètres que pour les précédentes vitesses de chauffe. Le résultat est très satisfaisant car nous sommes en mesure de représenter très correctement la perte de masse pour des vitesses de chauffe éloignées les unes des autres ($\Delta\beta=10 \text{ K/min}$). Classiquement en analyse thermique et calorimétrique on réalise des expériences exploitables en cinétique avec $1 < \beta(\text{K/min}) < 10$, ici nous sommes bien au delà et nous avons étudié la cinétique plus globalement que les études conventionnelles. La méthode cinétique hybride a permis l'obtention des paramètres caractérisant les différentes étapes de dégradation thermique de végétaux. Chaque variable nous renseigne sur l'évolution des réactions, de plus, en reportant les paramètres déterminés dans la loi d'Arrhenius, il nous est possible d'obtenir la constante de vitesse.

II.3.4. Détermination de la constante de vitesse

La détermination de la constante de vitesse pour chaque étape de la dégradation est un élément précieux dans la caractérisation de la propagation d'un feu. Les données cinétiques obtenues sont incorporées dans la loi d'Arrhenius [II.5] nous permettant ainsi de calculer cette constante de vitesse pour une température donnée. Les graphiques des figures II.27 et II.28 traduisent l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température pour chaque processus. Pour des raisons de cohérence, le calcul de la constante de vitesse a été limité à la plage de température attribuée pour chaque phénomène. Cette gamme de température est donnée par les tableaux en annexe D (D.1 à D.4) qui rassemblent les valeurs de température de fin de processus (T_{offset}) pour chaque espèce à différentes vitesses de chauffe.

Le but de ce travail était à terme, d'établir un classement des 4 combustibles selon leur vitesse de dégradation.

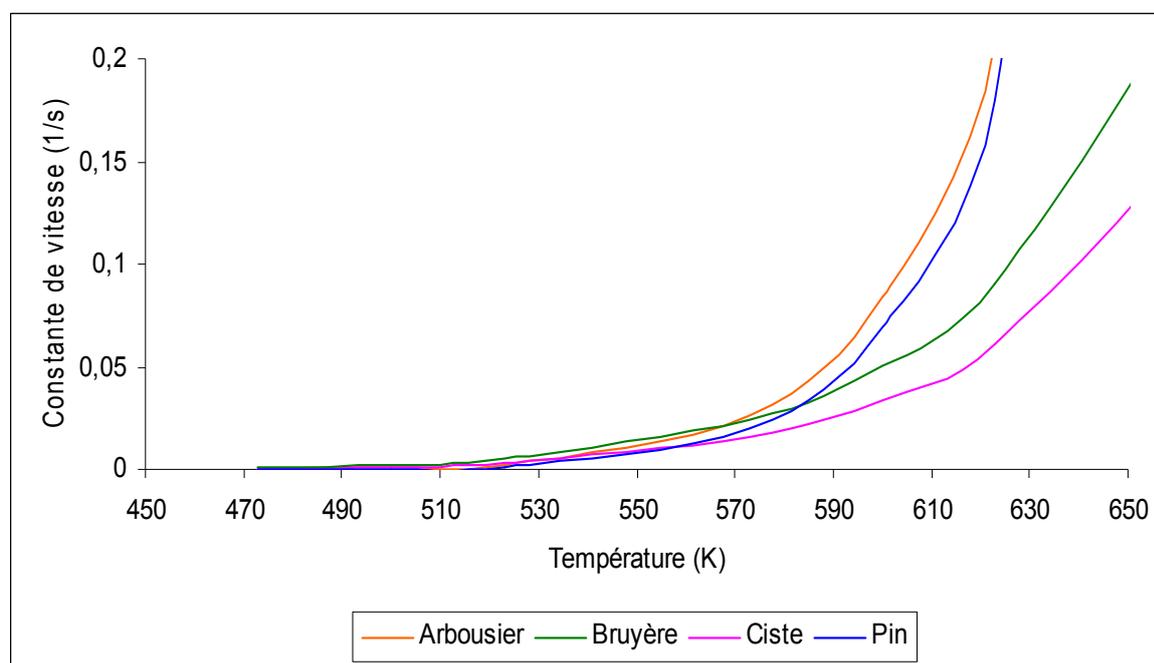


Fig. II.27 : Constantes de vitesse en fonction de la température pour le premier processus.

Le graphique nous indique que l'arbousier et le pin sont les espèces se dégradant le plus vite lors du premier phénomène. La bruyère a une vitesse intermédiaire. L'émission et l'oxydation des gaz émis par le ciste sont plus lentes que les autres végétaux.

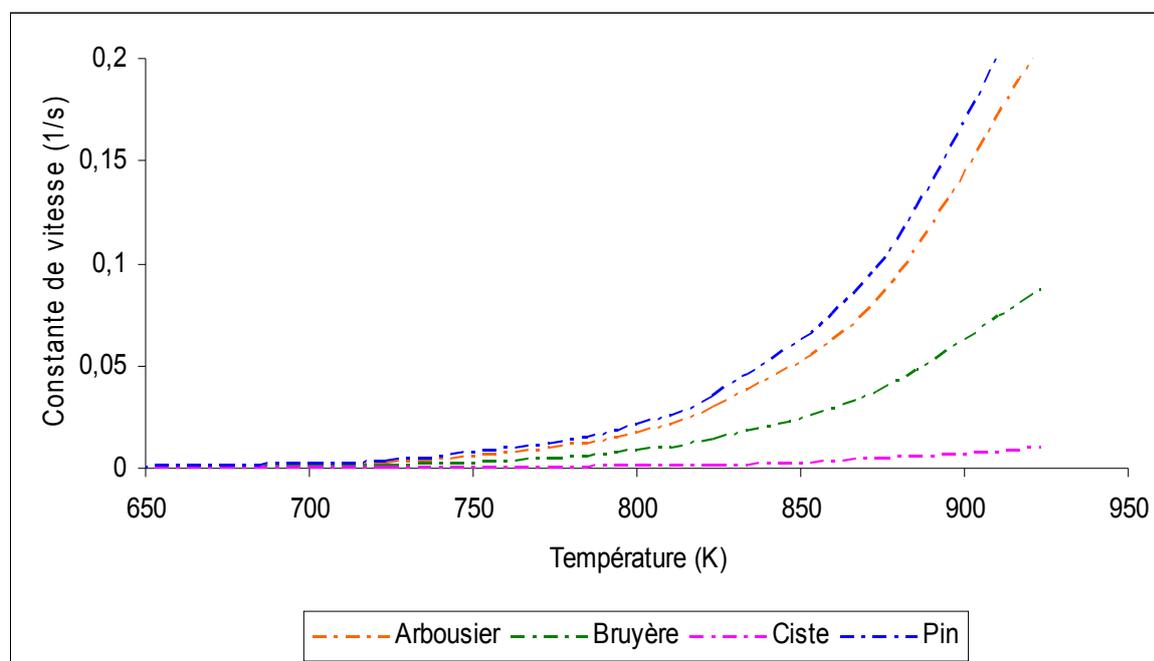


Fig. II.28: Constantes de vitesse en fonction de la température pour le second processus.

Pour l'oxydation du résidu charbonneux, on constate une même tendance que pour le premier processus. Le charbon de pin et d'arbousier est oxydé plus rapidement que le charbon des autres végétaux. La constante de vitesse pour la bruyère est intermédiaire et très faible pour le ciste.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés met en évidence 2 types de comportement bien distinct. On peut ainsi regrouper la bruyère et le ciste en opposition au pin et à l'arbousier. Remarquons que nous avons déjà classés les espèces selon ces mêmes groupes lors de la corrélation analyse constitutionnelle/comportement thermique (section II.1.3.4)

II.4. Conclusion

Quatre végétaux représentatifs du couvert végétal corse ont été étudiés par analyse thermogravimétrique. Les expériences ont été dans des conditions opératoires se rapprochant au mieux de celles rencontrées en incendie. Pour des végétaux secs, broyés et tamisés, la dégradation thermique se déroule entre 323 K et 923 K pour des vitesses de chauffe allant de 10 à 30 K min⁻¹. Plusieurs études ont été menées afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu lors de la dégradation. Les échantillons ont été soumis à des montées en température sous atmosphère inerte et oxydante. Parallèlement une étude thermogravimétrique des bio-polymères extraits des plantes a été menée selon le même protocole opératoire.

Les expériences ont mis en évidence 2 phénomènes à savoir, dans la gamme de température 300–600 K l'émission et l'oxydation des gaz de pyrolyse et de 600 à 900 K l'oxydation du résidu carbonneux. Lors de la corrélation analyse constitutionnelle/analyse thermique nous avons vu que la cellulose est majoritairement responsable du premier processus tandis que la lignine donne principalement du charbon lors de sa dégradation.

Une méthode cinétique hybride de détermination paramétrique et de modélisation a été appliquée et validée. Nous avons tout d'abord estimé l'énergie d'activation apparente par une méthode d'isoconversion pour chaque végétal.

Ensuite, un modèle de dégradation a été posé à la lecture des enregistrements expérimentaux et de l'allure de l'énergie d'activation apparente en fonction de degré de conversion. Les paramètres cinétiques des deux principales étapes de la dégradation ont alors été calculés pour des lois d'ordre n.

L'objectif était de déterminer les paramètres cinétiques lors de la dégradation thermique oxydante de végétaux par analyse thermogravimétrique. L'intérêt majeur d'un tel travail est l'obtention de la « carte d'identité » cinétique des végétaux étudiés, et la prédiction de ces réactions à des vitesses de chauffe irréalisables expérimentalement afin de se rapprocher ainsi des conditions d'incendies. Dans la mesure où ce travail a été mené sur quatre espèces constitutives du maquis corse, un classement suivant leur caractéristique thermique et leur cinétique de dégradation peut être réalisé. Il sera d'une grande utilité pour la caractérisation

thermochimique des combustibles ligno-cellulosiques et l'insertion de ces données dans un modèle de propagation d'incendie.

A ce titre, nous avons répertoriés dans le tableau ci-dessous les données thermocinétiques déterminées traduisant le comportement à la chaleur des végétaux.

La valeur de l'énergie d'activation du premier processus d'émission / oxydation des volatils, E_{a1} traduit une mesure de l'inflammabilité du végétal.

Les constantes de vitesses, $k(T)_i$ permettent de quantifier la vitesse des réactions de dégradation.

Tableau II.11 : Classement des espèces suivant leur comportement à la chaleur.

		<i>Bruyère</i>	<i>Ciste</i>	<i>Arbousier</i>	<i>Pin</i>
<i>Inflammabilité</i>	$E_{a1} (kJ mol^{-1})$	79	91	123	129
	<i>classement</i>	++++	+++	++	+
<i>Vitesse de dégradation</i>	$k(T)_1$	moyenne	faible	très rapide	très rapide
	$k(T)_2$	moyenne	faible	rapide	très rapide
	<i>classement</i>	++	+	+++	++++

L'énergie d'activation du second processus étant quasiment la même pour toutes les espèces, elle ne figure pas dans le tableau. D'autre part, le second processus n'est pas moteur dans la modélisation de la propagation du feu puisqu'il s'agit de la combustion du résidu carbonneux. L'énergie nécessaire pour amorcer ce processus présente peu d'intérêt dans le cadre du présent travail. Comme précédemment 2 groupes se distinguent :

Bruyère/Ciste :

Pour ces 2 espèces la valeur de l'énergie d'activation du processus émission/oxydation des volatils est plus faible que pour les 2 autres. Par conséquent, la bruyère et le ciste peuvent être considérée comme plus inflammable que le pin et l'arbousier.

Le calcul de la constante de vitesse pour les 2 végétaux révèle une faible vitesse globale de dégradation. Bien que la bruyère et le ciste soient les plus inflammables, leur vitesse de dégradation est lente.

Pin/Arbousier

Après modélisation et résolution du problème cinétique, le pin et l'arbousier présentent les plus fortes énergies d'activation du premier processus. De ce fait, ces 2 combustibles végétaux sont moins inflammables que le groupe précédent. Les constantes de vitesse déterminées classent le pin comme étant le combustible le plus rapidement dégradé en condition de feu. Ce fait est en accord avec l'allure générale de son thermogramme d'ATG sous air (*cf.* figure II.3).

De part le conditionnement des échantillons, seuls les effets chimiques ont été pris en compte lors de cette étude (séchage, broyage, tamisage). D'un point de vue chimique, le classement présenté dans le tableau II.11 a pu être établi. Des expériences de terrain et de laboratoire menées par notre équipe ont montrées des comportements différents en condition réelle de feu. Par conséquent, bien que la chimie de la dégradation thermique des végétaux soit un processus capital dans la modélisation des feux de forêt, les aspects physiques et géométriques sont loin d'être négligeables. Le couplage entre les transferts thermiques et la cinétique chimique est une contrainte forte pour une modélisation fine des feux de végétation.

Chapitre III : Cinétique d'oxydation en phase gazeuse

La description des processus physico-chimiques mis en jeu lors de la propagation d'un feu de forêt est une tâche difficile de par le fort couplage existant entre les divers phénomènes. Une des difficultés concerne la modélisation exacte de la combustion en phase gazeuse. Dans les modèles mathématiques de feux de végétation, ce processus n'est pas traité en détail.

Comme cela a été décrit précédemment, dans un premier temps, la végétation préchauffée par le front de flamme émet des composés volatils. Dans un deuxième temps, la température du combustible solide augmentant, les réactions de pyrolyse conduisent à la formation d'un mélange gazeux combustible. Ce mélange volatils/gaz s'oxyde alors au contact de l'air ambiant dans la flamme alimentant ainsi la propagation du feu à travers la végétation.

La connaissance de la cinétique d'oxydation des gaz issus de la dégradation revêt donc une grande importance dans la compréhension et la modélisation de la propagation des feux de forêt. Il faut préciser à ce niveau que seule la combustion en phase gazeuse est examinée au cours de ce chapitre.

En effet, même si lors de la pyrolyse des combustibles, une fraction liquide et une fraction solide sont formées, leur oxydation n'est pas motrice dans le processus de propagation.

Au terme de la phase de pyrolyse, la fraction liquide est en très faible quantité. La proportion de résidu carbonneux formé est variable suivant la puissance du feu [Coz 95] et sa combustion ne débute que lorsque la particule est entièrement pyrolysée.

On dispose aujourd'hui, pour nombre de corps purs, de schémas réactionnels détaillés permettant de prédire leur oxydation [Pet 87, Dag 02]. La représentation correcte des différents profils (température, concentration d'espèces) conduit à mettre en oeuvre plusieurs dizaines d'espèces chimiques et plusieurs centaines de réactions élémentaires. Ces mécanismes détaillés sont dans la plupart des cas construits pour modéliser la combustion d'une seule espèce gazeuse. Par conséquent, l'établissement d'un modèle traduisant l'oxydation de fractions gazeuses issues d'une seule plante est complexe.

La pyrolyse rapide rencontrée en condition d'incendie est caractérisée par un chauffage brutal (supérieur à 100 K min^{-1}) des particules conduisant à la production d'un mélange gazeux riche en CO_2 , CO , et hydrocarbures légers [Coz 95]. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'oxydation d'un mélange gazeux composé de CH_4 , CO et CO_2 . En conséquence, la taille d'un schéma réactionnel détaillé permettant de décrire l'oxydation d'un mélange gazeux représentatif des gaz émis par les végétaux peut rapidement devenir un lourd handicap, dès lors qu'on veut l'intégrer dans un modèle de propagation. Il apparaît clairement qu'avec les moyens de calcul actuels, l'utilisation d'une chimie détaillée de combustion s'avère impossible pour les codes de calcul multi-dimensionnels. Ceci implique de diminuer la taille du mécanisme tout en essayant de préserver son potentiel de prédictivité : ce travail s'appelle la réduction. Le recours aux mécanismes réduits s'impose dans notre cas d'étude car on désire tenir compte de la cinétique chimique dans la modélisation des feux de végétation.

L'objectif final est de disposer d'un mécanisme chimique moins détaillé, validé dans une gamme de conditions expérimentales la plus large possible, et permettant de prévoir l'évolution d'un système chimique réactif spécifique.

Dans la littérature, les modèles cinétiques d'oxydation des hydrocarbures [Ber 00, Pet 06, Dag 88] et des composés organiques de faible masse moléculaire [Wan 93] sont validés par comparaison entre différents modèles et des données expérimentales [Gla 92]. En revanche dans le cas des feux de forêt, les données expérimentales sont inexistantes et un seul travail [Zho 01] traite numériquement cette problématique pour des mélanges gazeux peu représentatifs des conditions d'incendie.

Nos travaux ont consisté à mettre au point une méthodologie de réduction à partir d'un schéma cinétique détaillé du gaz naturel. Ainsi un mécanisme squelettique puis un mécanisme réduit ont été développés pour la modélisation de l'oxydation des gaz de pyrolyse de combustibles forestiers. Les mécanismes élaborés ont été validés par comparaison à des expériences réalisées en réacteur parfaitement agité.

Tout d'abord, les outils théoriques et expérimentaux nécessaires à la conduite de cette étude sont présentés. Ensuite, les résultats expérimentaux sont comparés aux simulations numériques du mécanisme complet, du mécanisme squelettique développé pour notre problématique et du mécanisme réduit qui en découle. A chaque étape les résultats obtenus sont commentés et analysés pour différentes richesses et dans la gamme de température correspondant à la combustion du mélange.

III.1. Cinétique chimique de combustion en phase gazeuse

La combustion est l'évolution irréversible d'un mélange gazeux d'un état initial vers un état final avec production d'énergie.

Le mécanisme réactionnel peut être représenté à différents niveaux de complexité, allant d'une simple réaction globale à un mécanisme détaillé comprenant parfois plus d'une centaine d'espèces. Par ordre de complexité croissante, on trouve :

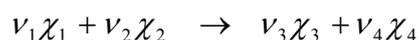
- Les mécanismes réduits ou globaux (moins de 10 réactions et environ 4 ou 5 espèces).
- Les mécanismes courts ou squelettiques (moins de 50 réactions et une vingtaine d'espèces).
- Les mécanismes détaillés (au-delà de 200 réactions et une soixantaine d'espèces).

L'étude des vitesses de réaction amène à comprendre les mécanismes réactionnels et à les analyser en une succession d'étapes élémentaires. C'est pourquoi, afin d'appréhender les rouages des systèmes de réactions en phase gazeuse, il faut définir les lois régissant la cinétique fondamentale.

III.1.1. Cinétique de réactions élémentaires

III.1.1.1. Vitesse d'une réaction

La vitesse d'une réaction dépend de la composition du mélange réactionnel et de la température de ce mélange. La plupart des réactions élémentaires impliquées en combustion sont bimoléculaires [Pai 04] :



Pour pouvoir étudier l'évolution de la réaction en fonction du temps il ne suffit pas de connaître son état initial et son état final, il faut définir son avancement à tout instant [Wil 85].

Si on a $n_0(\chi_k)$ moles de χ_k à l'instant initial $t = 0$ et $n(\chi_k)$ moles à l'instant t , on définit l'avancement de la réaction à cet instant t par :

$$\xi = \frac{n(\chi_k) - n_0(\chi_k)}{\nu_k} \quad \text{[III.1]}$$

La vitesse de réaction se traduit comme la dérivée de l'avancement ξ par rapport au temps :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_k} \frac{dn(\chi_k)}{dt} \quad \text{[III.2]}$$

Suivant cette définition, la vitesse s'exprime en mol s^{-1} .

Dans le cas de réactions effectuées dans un système fermé à volume constant V , on détermine une vitesse volumique de réaction, notée ω , par la relation :

$$\omega = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_k \cdot V} \frac{dn(\chi_k)}{dt} \quad [\text{III.3}]$$

La concentration $[\chi_k]$ du constituant k étant égale à $n(\chi_k)/V$ il vient :

$$\omega = \frac{1}{\nu_k} \frac{d[\chi_k]}{dt} \quad [\text{III.4}]$$

La vitesse volumique s'exprime en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

III.1.1.2. Loi et constante de vitesse

On appelle loi de vitesse la relation entre la vitesse de réaction et les concentrations de toutes les substances présentes dans le milieu réactionnel. Cette loi de vitesse doit être établie expérimentalement. En général, la loi de vitesse s'exprime sous la forme suivante :

$$\omega = \kappa [\chi_1]^{\nu_1} [\chi_2]^{\nu_2} = -\frac{1}{\nu_1} \frac{d[\chi_1]}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{d[\chi_2]}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \frac{d[\chi_3]}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \frac{d[\chi_4]}{dt} \quad [\text{III.5}]$$

Dans cette relation, κ est la constante de vitesse de réaction et dépend principalement de la température. Cette constante de vitesse s'écrit généralement sous la forme de la loi d'Arrhenius modifiée :

$$\kappa = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [\text{III.6}]$$

où A est le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$), b est l'exposant pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation (J mol^{-1}) et R la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

La théorie collisionnelle et la cinétique des gaz permettant de donner la dépendance en température sont détaillées en annexe F.

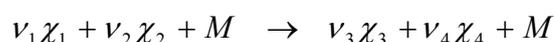
Le taux de la réaction est alors défini par :

$$\frac{d[\chi_1]}{dt} = -\nu_1[\chi_1]^{\nu_1}[\chi_2]^{\nu_2} AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [\text{III.7}]$$

Les paramètres A , b et E_a sont déterminés expérimentalement.

III.1.1.3. Cas particulier : les réactions trimoléculaires

Dans les mécanismes de combustion interviennent aussi des étapes trimoléculaires correspondant aux réactions très exothermiques telles que les recombinaisons radicalaires [Pai 04]. Ces réactions font participer trois espèces réactives sous la forme générale :



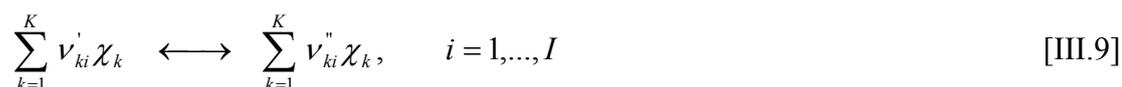
Ces réactions sont d'ordre trois et le taux de consommation de χ_1 peut s'écrire :

$$\frac{d[\chi_1]}{dt} = -\nu_1 \kappa [\chi_1]^{\nu_1} [\chi_2]^{\nu_2} [M] \quad [\text{III.8}]$$

Dans les réactions radical-radical, le troisième corps M récupère l'énergie libérée par la formation de l'espèce stable. En effet, pendant la collision, l'énergie interne de l'espèce créée est transférée vers le troisième corps M et se manifeste comme énergie cinétique de M . Sans ce transfert d'énergie, l'espèce créée n'est pas stable et se redissocie en radicaux initiaux.

III.1.2. Cinétique de réactions complexes en phase gazeuse

On considère une cinétique chimique à I réactions élémentaires et K espèces chimiques, qui peut s'écrire :



où χ_k est le symbole de la $k^{\text{ème}}$ espèce et ν_{ki}' et ν_{ki}'' les coefficients stoechiométriques de cette espèce pour la $i^{\text{ème}}$ réaction. ν_{ki}' et ν_{ki}'' sont des entiers et vérifient les I relations de conservation de la masse :

$$\sum_{k=1}^K \nu_{ki}' W_k = \sum_{k=1}^K \nu_{ki}'' W_k, \quad [\text{III.10}]$$

avec W_k la masse molaire de l'espèce k .

Une réaction ne fait souvent intervenir qu'un ou deux réactifs et un ou deux produits, et donc trois ou quatre espèces seulement, de telle sorte que les matrices de coefficients stoechiométriques ν_{ki}' et ν_{ki}'' sont creuses pour les gros schémas réactionnels. Le taux de production molaire de l'espèce k s'écrit sous la forme :

$$\Omega_k^{mol} = \sum_{i=1}^I \nu_{ki} \omega_i \quad [\text{III.11}]$$

où $\nu_{ki} = \nu_{ki}'' - \nu_{ki}'$ et ω_i est la vitesse volumique de la réaction i .

On en déduit que :

$$\sum_{k=1}^K W_k \Omega_k^{mol} = \sum_{i=1}^I \omega_i \sum_{k=1}^K W_k (\nu_{ki}'' - \nu_{ki}') = 0 \quad [\text{III.12}]$$

ce qui traduit la conservation de la masse totale.

La vitesse volumique ω_i est la différence entre la vitesse volumique directe et inverse de la réaction i . Elle est donnée par :

$$\omega_i = \kappa_{fi} \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{\nu_{ki}'} - \kappa_{ri} \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{\nu_{ki}''} \quad [\text{III.13}]$$

où $[\chi_k]$ est la concentration molaire de l'espèce k et κ_{fi} et κ_{ri} sont les constantes de vitesse directe et inverse de la réaction i .

D'après l'équation [III.6], la constante de vitesse directe κ_{fi} de la réaction i est donnée par la loi d'Arrhenius modifiée :

$$\kappa_{fi} = A_i T^{b_i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad [\text{III.14}]$$

La constante inverse κ_{ri} est reliée à la constante de réaction directe κ_{fi} et à la constante d'équilibre K_{ei} par la relation :

$$\kappa_{ri} = \frac{\kappa_{fi}}{K_{ei}} \quad [\text{III.15}]$$

et la constante d'équilibre K_{ei} est donnée par la thermodynamique :

$$K_{ei} = \left(\frac{p_{atm}}{RT}\right)^{\Delta v_i} K_{pi} \quad [\text{III.16}]$$

avec $\Delta v_i = \sum_{k=1}^K \nu_{ki}$, $\Delta_r G_i^0 = \nu_{ki} \sum_{k=1}^K G_k^0$, $K_{pi} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_i^0}{RT}\right)$

où $\frac{G_k^0}{RT} = \frac{H_k^0}{RT} - \frac{S_k^0}{T}$

p_{atm} désigne la pression atmosphérique, H_k^0 l'enthalpie molaire, G_k^0 l'enthalpie libre molaire et S_k^0 l'entropie molaire à la pression atmosphérique de l'espèce k .

Dans le cas de réactions faisant intervenir un troisième corps arbitraire, la vitesse volumique de l'espèce i devient :

$$\omega_i = [M] \left(\kappa_{fi} \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v'_{ki}} - \kappa_{ri} \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v''_{ki}} \right) \quad [\text{III.17}]$$

avec : $[M] = \sum_{k=1}^K \alpha_{ki} [\chi_k]$

où les α_{ki} sont égaux à 1 si toutes les espèces contribuent aussi efficacement comme troisième corps, mais peuvent différer de 1 si des espèces contribuent plus efficacement que d'autres.

Dans la situation où toutes les espèces contribuent de la même manière, la concentration du troisième corps s'exprime :

$$[M] = \sum_{k=1}^K [\chi_k] = p/RT \quad \text{[III.18]}$$

Enfin, certaines réactions entre hydrocarbures ont des constantes de vitesse qui dépendent de la pression. Ces constantes de vitesse peuvent être estimées par une formule de type Lindemann [Mil 82] :

$$\kappa_{fi} = \frac{A_i T^{b_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{1 + A_i' T^{b_i'} \exp\left(-\frac{E_i'}{RT}\right)} [M] \quad \text{[III.19]}$$

où A_i' , b_i' et E_i' sont des constantes empiriques. Elles sont également données par des formules plus complexes comme les sommes de Kassel [War 83].

III.1.3. Approximations

III.1.3.1. Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire : AEQS

Pour comprendre comment le processus chimique s'opère en phase gazeuse, il est important de faire une distinction entre les espèces stables qui peuvent s'accumuler et les espèces très réactives qui ne le peuvent pas. Les espèces stables sont les réactifs, quelques intermédiaires stables et les produits. La concentration significative en espèces stables correspond donc à la concentration totale du mélange.

Dans le mélange réactif sont également présentes, un certain nombre d'espèces très réactives parmi lesquelles, des radicaux libres, des ions ou des espèces chimiquement excitées. Les radicaux libres jouent un rôle important dans les réactions en phase gazeuse, tandis que les ions s'imposent en phase liquide [Kee 03]. Dû à leur forte réactivité, ces espèces radicalaires ont une courte durée de vie et sont présentes à de faibles concentrations.

La complexité mathématique croît considérablement dès que le nombre d'étapes du mécanisme réactionnel augmente légèrement. Une approche, largement utilisée, consiste à faire des approximations pour aboutir à des systèmes plus faciles en simplifiant le calcul des espèces radicalaires.

Soit la réaction suivante faisant intervenir un intermédiaire I :



Dans l'approximation de l'état quasi stationnaire, on suppose qu'il y a en premier lieu une période d'induction initiale, pendant laquelle la concentration des intermédiaires, $[\chi_I]$, augmente. La vitesse de production associée à chacun des intermédiaires est par la suite faible et négligeable durant la majeure partie de la réaction comme présentée sur la figure III.1.

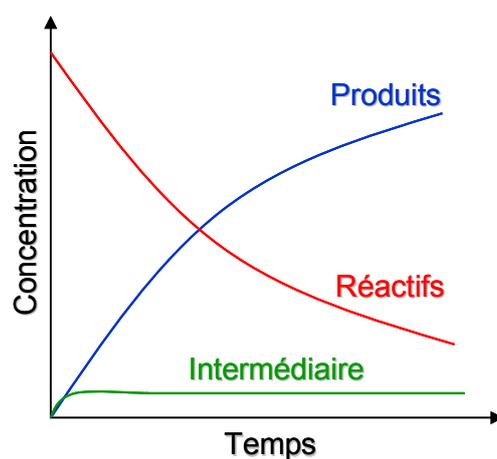


Fig. III.1 : AEQS.

Soit pour l'espèce intermédiaire I, fortement réactive et constante tout au long de la réaction :

$$\frac{d[\chi_I]}{dt} \approx 0 \quad \text{[III.20]}$$

D'après l'équation [III.13] on peut écrire :

$$\kappa_f [\chi_1]^{\nu_1} [\chi_2]^{\nu_2} - \kappa_b [\chi_I]^{\nu_I} [\chi_3]^{\nu_3} = 0 \quad \text{[III.21]}$$

III.1.3.2. Approximation de l'Equilibre Partiel : AEP

L'approximation de l'équilibre partiel diffère de l'AEQS dans la mesure où elle réfère à une réaction particulière et non à une espèce. L'AEP consiste à supposer un équilibre entre les vitesses d'avancement dans le sens direct et inverse de certaines réactions réversibles très rapides. On parle de réactions à l'équilibre partiel.

Soit la réaction élémentaire suivante :



où au moins un des réactifs ou un des produits est un intermédiaire, on peut alors écrire :

$$K_e = \frac{[\chi_3]^{\nu_3} [\chi_4]^{\nu_4}}{[\chi_1]^{\nu_1} [\chi_2]^{\nu_2}} \quad \text{[III.22]}$$

avec : K_e est la constante d'équilibre partiel.

III.1.4. Hierarchisation – Des mécanismes détaillés aux mécanismes réduits

La validation d'un modèle est réalisée lorsque les résultats expérimentaux sont en accord avec les simulations du modèle mécanistique choisi. Suivant la précision voulue sur les données à modéliser (énergie de réaction, vitesse de propagation de flamme, délais d'auto-inflammation,...) le schéma du mécanisme cinétique utilisé sera plus ou moins détaillé. A ce titre, on distingue différents types de mécanismes chimiques : les mécanismes moléculaires (réduits et squelettiques) et les mécanismes détaillés.

Dans le cadre des mécanismes détaillés, la chimie est décrite par une collection de réactions élémentaires, détaillant le processus au niveau moléculaire. Un tel mécanisme peut être écrit en considérant toutes les espèces intermédiaires possibles et toutes les réactions possibles entre ces espèces.

Leurs paramètres thermocinétiques sont issus de travaux antérieurs effectués sur le même système réactionnel, de mesures directes ou indirectes de constantes de vitesse de réactions élémentaires publiées dans la littérature (compilations de Baulch [Bau 94], NBS, NIST), de calculs ou d'estimations théoriques.

Le passage aux mécanismes moléculaires (squelettiques puis réduits) se fait par l'intermédiaire d'une procédure de réduction schématisée en figure III.2. Elle se déroule en 2 étapes :

1) A partir du mécanisme détaillé choisi comprenant environ 300 réactions on procède à une extraction d'un mécanisme semi-détaillé dit squelettique, contenant typiquement 50% des espèces et 30% des réactions initiales. Les mécanismes squelettiques sont obtenus après élimination des espèces chimiques non significatives et des réactions dont la vitesse n'est pas déterminante. Cette tâche est assurée par l'analyse des voies réactionnelles et l'analyse de sensibilité sur les vitesses nettes de réactions. Ce mécanisme squelettique doit reproduire sans dégradation notable l'ensemble des profils calculés à partir du mécanisme initial.

2) L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire pour un certain nombre d'espèces chimiques et l'hypothèse de l'équilibre partiel pour certaines réactions sont utilisées pour obtenir un mécanisme réduit. Il comprend moins d'une dizaine de réactions et fait intervenir le même nombre d'espèces que le mécanisme squelettique.

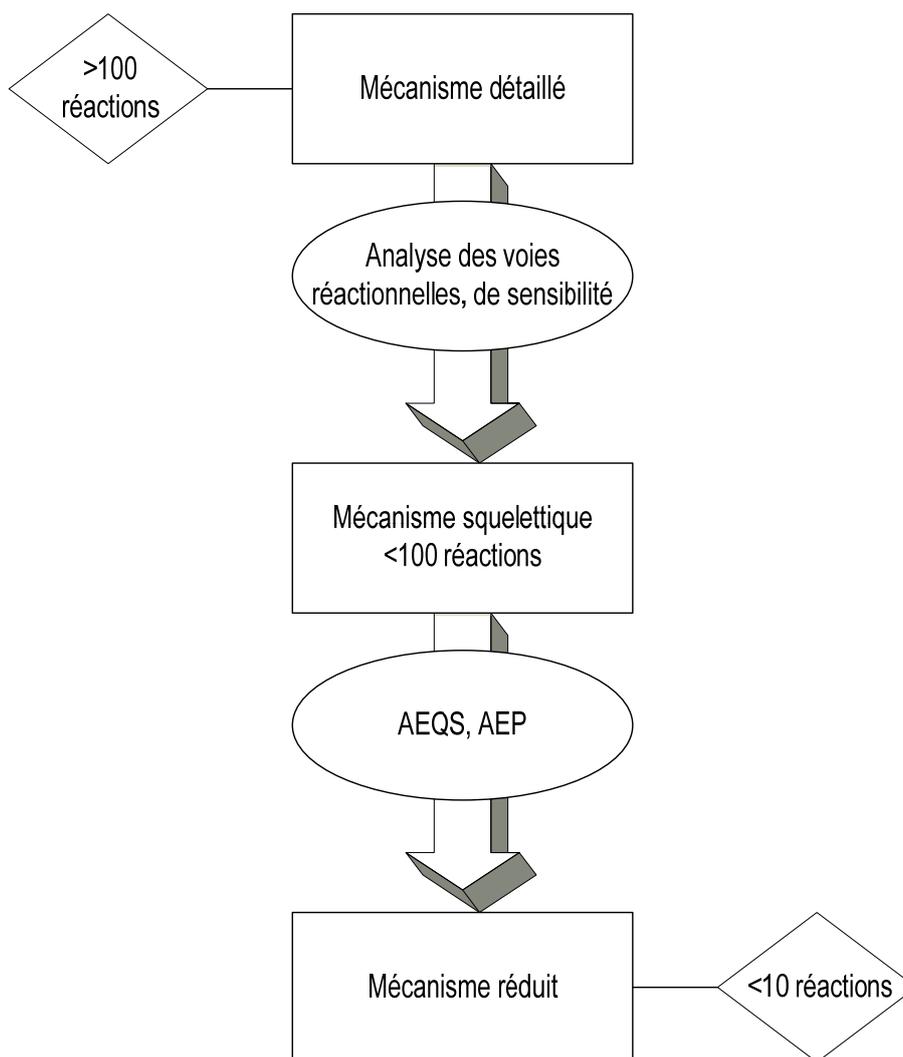


Fig. III.2 : Procédure schématique de réduction.

Afin de proposer un mécanisme réduit applicable aux conditions expérimentales représentatives de notre problématique sur les feux de forêts, nous sommes partis du mécanisme complet Gri-Mech 3.0.

Le Gri-Mech est un mécanisme détaillé de réactions chimiques capable de transcrire une représentation optimale des flammes de gaz naturel et de leur ignition.

Il résulte d'une collaboration entre l'Université de l'état de Pennsylvanie, de Stanford, du Texas à Austin, et SRI International, sous le financement du « Gas Research Institute ». La dernière version du mécanisme Gri-mech 3.0 est disponible depuis le 30/07/1999 et succède à la version 2.11 [Smi 98, Fre 95].

Ce mécanisme comporte 53 espèces impliquées dans 325 réactions. Il a été validé dans de nombreuses conditions expérimentales et notamment en réacteur parfaitement agité [Cur 03].

Plusieurs critères ont dicté le choix du Gri-Mech 3.0 comme point de départ de notre analyse:

- La présente étude porte sur l'oxydation d'un mélange gazeux composé entre autre de méthane, élément pour lequel le mécanisme Gri-Mech 3.0 a été établi,
- le Gri-Mech 3.0 a été validé dans de nombreuses configurations expérimentales [Ste 06, Wan 04],
- enfin il est considéré comme une référence pour la communauté scientifique travaillant en combustion.

III.2. Outils d'analyse réactionnelle

Afin de modéliser la combustion d'un mélange gazeux représentatif des gaz émis lors de la pyrolyse des végétaux, nous avons utilisé les outils expérimentaux et numériques présentés ci-après.

III.2.1. Outils expérimentaux

Les résultats expérimentaux jouent un rôle clé sur : le développement, la réduction et la validation d'un mécanisme, ainsi que sur l'évaluation des capacités prédictive d'un mécanisme existant. Pour réaliser ces expériences, les laboratoires disposent de divers types de dispositifs expérimentaux selon les conditions analytiques souhaitées.

Les grandeurs essentielles qui caractérisent les réactions thermochimiques en phase gazeuses sont :

- Le temps de séjour dans le dispositif expérimental : τ_r
- la température : T_r
- la pression : P_r

Le tableau III.1 rassemble les domaines d'étude qui peuvent être explorés par les 5 principaux dispositifs expérimentaux de laboratoire.

Tableau III.1. : Les différents dispositifs expérimentaux utilisés en combustion.

<i>Type de réacteur</i>	<i>Temps de séjour (s)</i>	<i>Température (K)</i>	<i>Pression (Pa)</i>
<i>Réacteur fermé « Batch »</i>	10-10 ⁶	300-1400	10 ³ -10 ⁹
<i>Réacteur continu agité</i>	1-10	300-1400	10 ⁻¹ -10 ⁶
<i>Réacteur tubulaire</i>	10 ⁻³ -1	300-1400	10 ³ -10 ⁶
<i>Flamme laminaire de diffusion</i>	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	1500-3000	10-10 ⁵
<i>Tube à ondes de choc</i>	10 ⁻⁶ -10 ⁻³	1500-3000	10 ⁵ -10 ⁷

Le réacteur de type « Batch » est idéalement fermé et mélangé. Tous les réactifs sont chargés en même temps. Le mélange est homogène au niveau moléculaire. Les temps de séjour sont longs avec un bon taux de conversion.

Le réacteur continu agité est caractérisé par une composition et un état instantané du mélange réactionnel parfaitement uniforme dans tout son volume. Cette condition est remplie si :

- les réactifs ajoutés sont mélangés dans un temps infiniment court,
- la recirculation interne est telle que le temps mis par une molécule pour aller d'un point à un autre du réacteur est infiniment petit devant le temps de passage.

Il en résulte que le courant de produits extraits du réacteur a la même composition instantanée que le mélange réactionnel.

Un réacteur tubulaire est caractérisé par un écoulement des gaz analogue au déplacement d'un piston dans un cylindre. Chaque tranche de gaz de volume dV circule donc dans le réacteur sans échanger de matière ni avec la précédente ni avec la suivante ; les molécules qui sont contenues dans cette tranche évoluent comme si elles étaient contenues dans un réacteur fermé. En régime permanent, toutes ces tranches de gaz séjournent le même temps dans le réacteur. Pour ce faire il faut que la vitesse d'écoulement soit la même en tous points d'une section droite donnée du réacteur.

La flamme de diffusion se définit comme une structure de combustion où le mélange des réactifs initialement séparés s'effectue par diffusion laminaire et détermine la zone de réaction. D'un côté de la flamme arrive le combustible, de l'autre le comburant. Les produits de combustion sont diffusés de part et d'autre.

Un tube à choc est un tube dans lequel est produite une onde de choc plane, susceptible d'élever brutalement la température et la pression d'un gaz. Une membrane sépare les deux compartiments d'un tube à choc : dans le compartiment dit basse pression se trouve le gaz à étudier, dans le compartiment dit haute pression on introduit un gaz "moteur" qui est généralement de l'hélium.

Notre choix s'est porté sur un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux. Il permet de figer la réaction en s'affranchissant des contraintes de transport par diffusion et convection.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le matériel mis à notre disposition par le Laboratoire de Combustion et Détonique (LCD) de l'UPR 9028 basé au Centre d'Etude Aérodynamique et Thermique de Poitiers. L'ensemble du dispositif comprend:

- Un réacteur parfaitement agité par jets gazeux,
- un ensemble de système de prélèvement et de compression,
- un dispositif d'analyses par chromatographie en phase gazeuse.

Le principe de fonctionnement du dispositif expérimental utilisé est défini dans les sections suivantes.

III.2.1.1. Principe du réacteur parfaitement agité

Un réacteur parfaitement agité est caractérisé par un état homogène du mélange réactionnel dans tout le volume du réacteur, c'est à dire que la concentration de chaque constituant, la température et la pression ont la même valeur en tout point du réacteur.

Il en résulte deux conséquences :

- La concentration en sortie des gaz est également celles des gaz au sein du réacteur,
- les vitesses de conversion sont identiques en tout point du réacteur.

Le réacteur parfaitement agité est un volume thermiquement isolé où un flux stationnaire de combustible et d'oxydant pré-mélangés est introduit. Le mélange réactionnel doit être fortement turbulent afin que la composition et la température soient le plus homogène possible. Dans ces conditions, le réacteur est stabilisé en régime stationnaire : la composition et la température ne varient pas. La vitesse de conversion des réactifs en produits est contrôlée uniquement par les processus chimiques.

Le réacteur parfaitement agité est caractérisé par les conditions à l'entrée telles que le débit massique \dot{m} , la température T^* les fractions massiques Y_k^* et le volume de la chambre V . Les données d'entrée et de sortie sont visualisées en figure III.3. Le temps de séjour dans la chambre τ dépend du volume de la chambre, du flux massique et de la masse volumique ρ du mélange :

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad [\text{III.23}]$$

Les conservations de la masse et de l'énergie sont les deux principes [Gla 86] qui régissent le fonctionnement des réacteurs parfaitement agités.

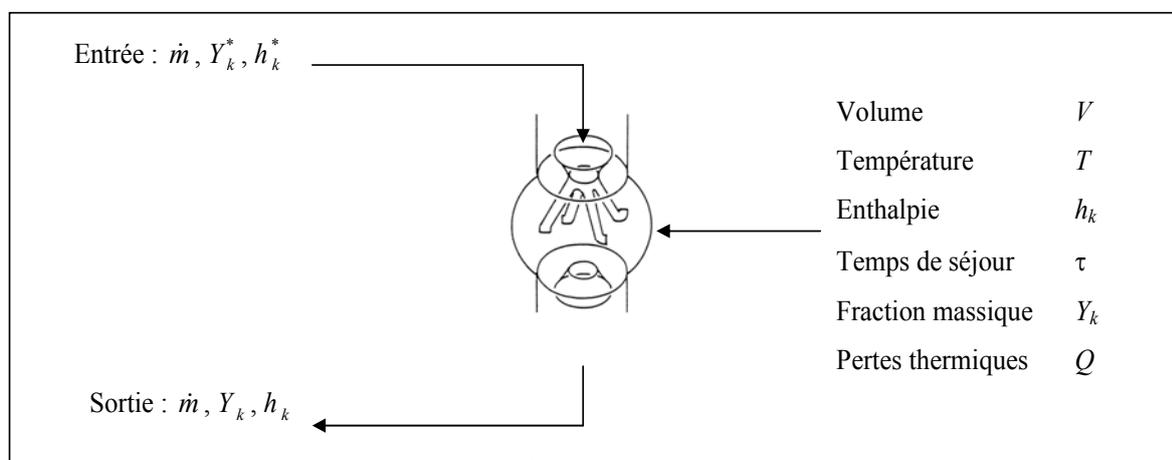


Fig. III.3 : Données associées à un réacteur parfaitement agité.

Bien qu'en général le problème soit stationnaire, il est parfois nécessaire d'intégrer numériquement le système d'équations différentielles lié au régime transitoire du réacteur. Dans ce cas, les équations de la conversion de la masse et de l'énergie s'écrivent :

$$\rho V \frac{dY_k}{dt} = \dot{m} (Y_k^* - Y_k) + \Omega_k^{mas} V \quad [\text{III.24}]$$

$$\rho V \frac{dh}{dt} = \dot{m} \sum_{k=1}^K Y_k^* h_k^* - \dot{m} \sum_{k=1}^K Y_k h_k - Q \quad [\text{III.25}]$$

où Q représente les pertes thermiques par unité de temps.

Ces équations sont explicitées en annexe G.

Dans l'hypothèse d'un système stationnaire, la mise en équation de ces principes s'écrit de la manière suivante :

$$\text{Conservation de la masse } \dot{m} (Y_k^* - Y_k) + \Omega_k V = 0 \quad [\text{III.26}]$$

$$\text{Conservation de l'énergie } \dot{m} \left(\sum_{k=1}^K Y_k^* h_k^* - Y_k h_k \right) - Q = 0 \quad [\text{III.27}]$$

Les équations [III.26] et [III.27] forment un système de $K+1$ équations algébriques non linéaires dont les solutions sont les fractions massiques et la température. La solution du système d'équations différentielles [III.24] et [III.25], à $t = \infty$, est la solution du système algébrique.

III.2.1.2. Caractéristiques du réacteur utilisé

Dans le dispositif expérimental utilisé au LCD, le réacteur parfaitement agité a été dimensionné selon les critères de David et Matras [Dav 75]. Le réacteur de David et Matras est composé d'un volume réactionnel sphérique comportant en son centre 4 injecteurs disposés en croix. Ces injecteurs émettent 4 jets turbulents dans 4 directions différentes. La figure III.4 en montre une représentation schématique.

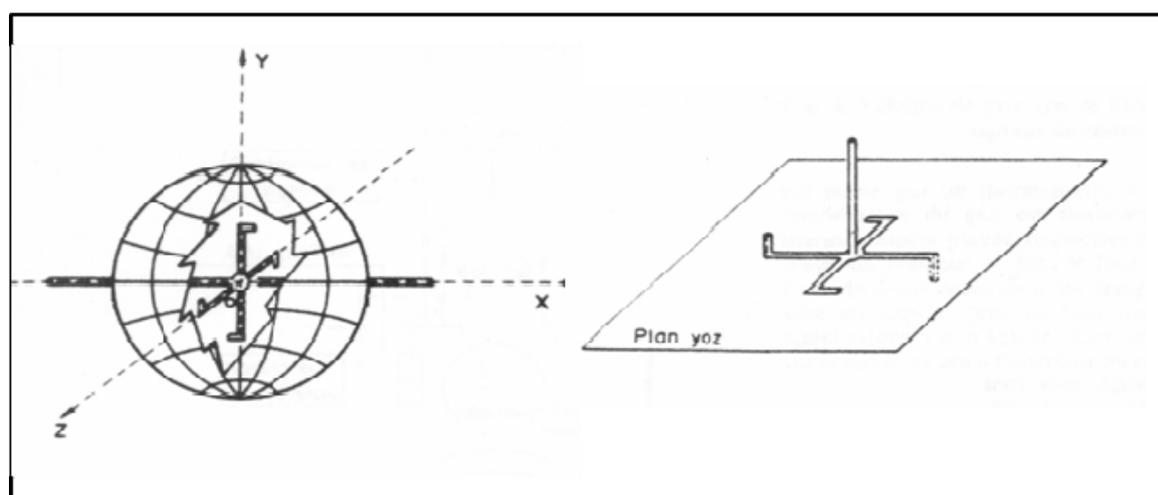


Fig. III.4 : Schéma de principe du réacteur de David et Matras.

L'homogénéité de ce type de réacteur a été vérifiée par des études de distribution de temps de séjour basées sur la réponse du réacteur à une injection de traceur dans le courant d'entrée. Selon leurs dimensions, la gamme exploitable de temps de séjour varie de 0,5 à 10 secondes. [Aza 79] ont mis en évidence des gradients de température au sein du volume réactionnel. Ils montrent que le préchauffage des réactifs à une température proche de l'étude permet de diminuer ces gradients.

La mesure des gradients est une méthode de mesure du caractère uniforme de l'agitation. Ce réacteur est actuellement utilisé en chimie de la combustion dans les universités de Nancy et d'Orléans [Bar 95, Dag 86a].

Le réacteur employé est présenté en figure III.5. Sa mise au point a fait l'objet d'une thèse [Jal 01] précédemment effectuée au LCD où il a été utilisé pour l'étude de l'oxydation du méthane. Il est composé d'une sphère en quartz d'un diamètre de 6 cm munie de quatre injecteurs de 0,3 mm de diamètre. Les injecteurs sont orientés de façon à assurer une bonne homogénéité dans l'ensemble du réacteur.

De plus, leurs formes permettent de déplacer une sonde de prélèvement et un thermocouple le long de l'axe vertical du réacteur pour en vérifier l'homogénéité en température et en concentration durant les expériences.

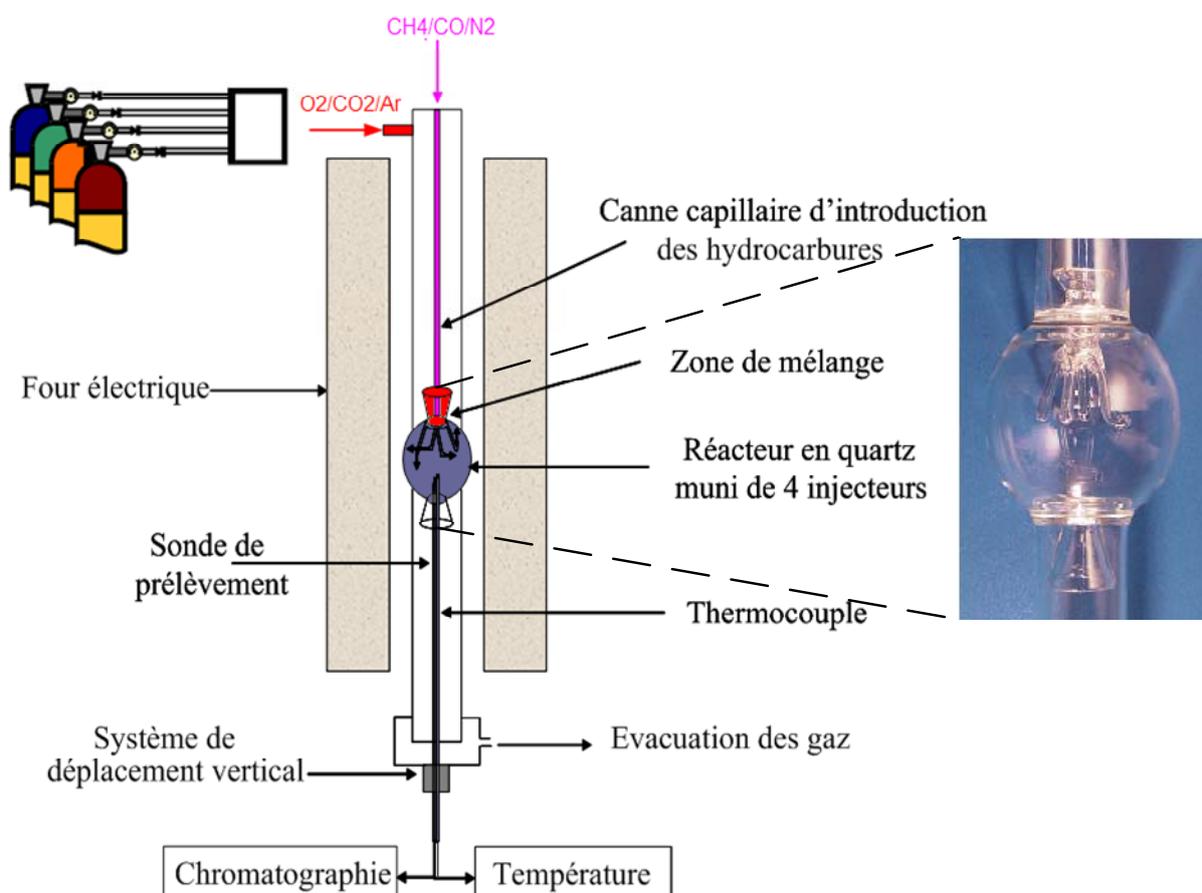


Fig. III.5 : Présentation du réacteur utilisé.

Le réacteur est placé dans un four qui permet des études cinétiques jusqu'à 1500 K . Les réactifs (hydrocarbures et oxygène) dilués dans un gaz inerte sont préchauffés séparément à une température proche de la température d'étude. Le combustible est acheminé jusque dans le réacteur par un tube capillaire (en quartz, de 1 mm de diamètre interne) afin de minimiser l'oxydation avant son mélange avec l'oxygène à l'intérieur des injecteurs. Le temps de séjour des gaz dans la canne capillaire est de l'ordre de 50 msec . Les réactifs sont mélangés à l'entrée des injecteurs et le temps de séjour à l'intérieur des injecteurs τ_{inj} est négligeable comparé au temps de séjour à l'intérieur du réacteur τ ($\tau_{inj}/\tau \approx 10^{-2}$).

La mesure de température en sein du réacteur est effectuée à l'aide d'un thermocouple Thermocoax isolé d'un diamètre de 1 mm . Ce thermocouple peut être déplacé le long de l'axe vertical du réacteur.

Comme ce fut le cas dans les travaux déjà menés au laboratoire [Jal 01], aucune correction n'a été effectuée pour prendre en compte les pertes par rayonnement au niveau du thermocouple, considérant que le rayonnement du four compense cet effet [Dag 86b]. D'autre part nous considérons une absence de gradient de température au sein du réacteur, il n'est donc pas nécessaire de résoudre l'équation de conservation de l'énergie. Notre système se limite à la résolution de l'équation [III.26] traduisant la conservation de la masse.

III.2.1.3. Circuit de prélèvement et d'injection

La mesure des concentrations n'est précise que si les réactions en cours à l'intérieur du réacteur sont figées dans la sonde. Les vitesses de réaction étant sensibles à la pression et à la température, le figeage de la réaction peut être obtenu par refroidissement des gaz à l'intérieur d'une sonde, ou par une diminution de pression à l'intérieur de la sonde de prélèvement. Afin de minimiser la perturbation des gaz lors du prélèvement, on utilise une sonde où règne une faible pression (1 kPa). Cette sonde de prélèvement est constituée d'un tube de diamètre extérieur 6 mm en quartz soudé à un tube de 4 mm effilé sur environ 1 cm à son extrémité.

Pour le prélèvement, la pression monte dans le système piston - sonde jusqu'à une pression limite de 10 kPa mesurée grâce à un capteur de pression statique Keller (0 – 20 kPa). Le rapport des pressions à l'extérieur et à l'intérieur de la sonde est largement supérieur à 2,5 [Jal 01]. On peut donc considérer que la sonde utilisée est sonique et capable de figer la réaction chimique. De plus, le temps de passage des gaz dans la partie chauffée est bien inférieur à celui des gaz dans le réacteur, ce qui évite les réactions en dehors du réacteur. L'échantillon est alors comprimé à la pression atmosphérique en agissant sur le piston comme présenté en figure III.6. En actionnant la vanne d'injection, l'échantillon est introduit dans la colonne chromatographique où il est analysé.

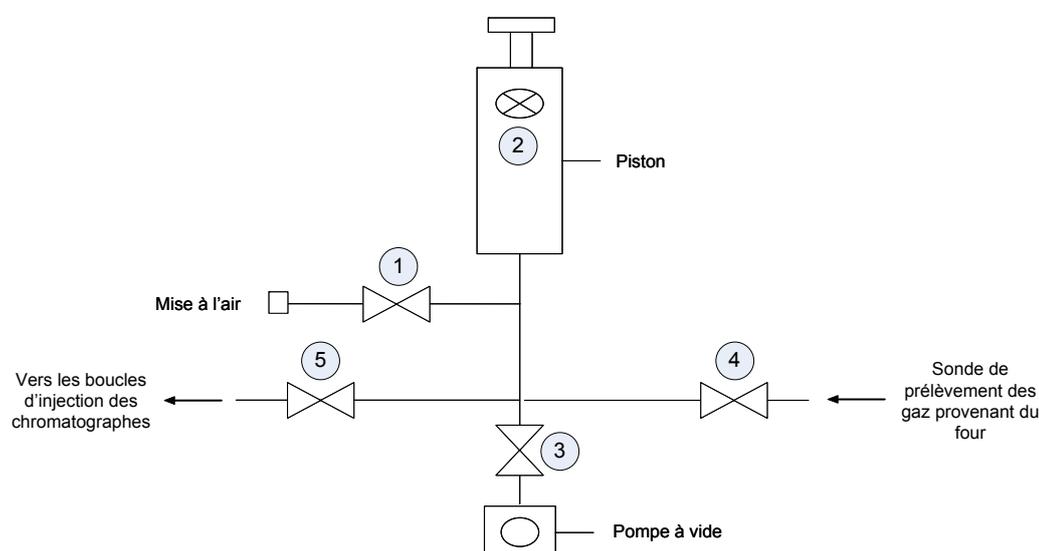


Fig. III.6 : Système d'injection des gaz.

Mode opératoire :

- 1) ①②③④⑤ fermés.
- 2) Ouvrir ①, tirer le piston et verrouiller ②.
- 3) Fermer ①.
- 4) Mettre en route la pompe à vide.
- 5) Ouvrir ③⑤ pour créer le vide.
- 6) Fermer ③.
- 7) Ouvrir ④ afin de monter la pression dans le système à 10 kPa.
- 8) Déverrouiller ②.
- 9) Ajuster la pression à 1 bar à l'aide du piston.
- 10) Les boucles d'injection sont remplies ce qui peut être vérifié par le manomètre à aiguille situé sur la boucle d'injection des chromatographes.

III.2.1.4. Analyse des gaz produits

Afin d'analyser les gaz issus du réacteur parfaitement agité, deux chromatographes en phase gazeuse sont utilisés. Ils sont photographiés en figure III.7. Il s'agit de :

- un Girdel 30[®]
- un Périchrom 2100[®]



Fig. III.7 : Chromatographe Girdel 30[®] et Périchrom 2100[®].

III.2.1.4.1. Girdel 30[®]

Cet appareil est équipé d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector) et ne permet le branchement que d'une seule colonne. Sur cet appareil, nous cherchons à analyser le dihydrogène dans un mélange gazeux en utilisant une colonne remplie Tamis Moléculaire 13X dont les caractéristiques sont précisées dans le tableau III.2.

Le gaz vecteur utilisé habituellement dans les chromatographes est l'hélium. Or, ce gaz n'est pas approprié pour détecter l'hydrogène, ayant une conductibilité thermique trop semblable à celle de l'hélium. L'idée est donc de détecter l'hydrogène séparément, sur ce chromatographe, employant comme gaz vecteur l'argon à un débit de 20 mL min^{-1} .

Tableau III.2 : Caractéristiques de la colonne remplie du Girdel 30[®].

<i>Colonne</i>	<i>Température de conditionnement (°C)</i>	<i>Longueur (m)</i>	<i>Diamètre intérieur (mm)</i>	<i>Granulométrie (μm)</i>
<i>Tamis 13X</i>	350	3	4	250/177

Cet appareil est entièrement commandé à la main en réglant les différents paramètres séparément (rampe de température, pression ou débit, ..). Les données sont traitées par le logiciel Winilab II.

III.2.1.4.2. Périchrom 2100[®]

Cet appareil est équipé de deux détecteurs TCD + FID (Flame Ionization Dectector) et de 3 vannes d'injection. Il permet le branchement de trois colonnes remplies. Elles sont situées dans la même enceinte thermostatée et sont donc soumises aux mêmes variations de températures.

- Tamis 5A : colonne utilisée pour séparer le pic d'air (O₂ et N₂) et de CO.
- Porapack Q : elle sert à séparer le CO₂ contenu dans un mélange gazeux.
- Alumine : cette colonne sépare les hydrocarbures courts (C₁-C₅).

Les caractéristiques techniques de chacune des colonnes sont détaillées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Caractéristiques des colonnes remplies du Périchrom 2100®.

<i>Colonne</i>	<i>Température de conditionnement (°C)</i>	<i>Longueur (m)</i>	<i>Diamètre intérieur (mm)</i>	<i>Granulométrie (µm)</i>
<i>Tamis 5A</i>	320	3	2	250/177
<i>Porapack Q</i>	340	2,5	2	177/149
<i>Alumine activée</i>	350	2	2	177/149

Dans le four du Périchrom, les trois colonnes sont montées en parallèle. Une est reliée au détecteur FID, les deux autres sont reliées au détecteur TCD. Le schéma est présenté en figure III.8.

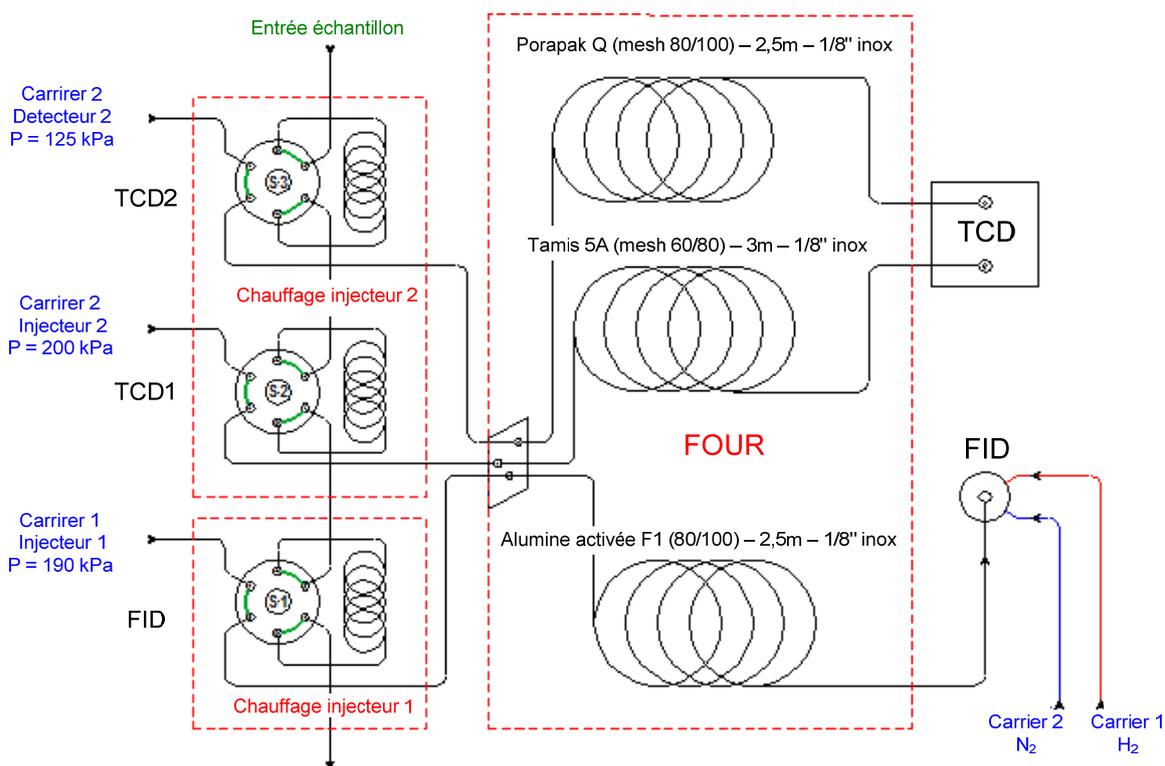


Fig. III.8 : Système PÉRICHROM 2100 ®.

L'ensemble de l'analyse chromatographique est synthétisé dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Récapitulatif du matériel utilisé.

<i>Chromatographes</i>	<i>Espèces à déterminer</i>	<i>Colonnes</i>	<i>Gaz vecteur</i>	<i>Détecteur</i>
Girdel	H ₂	Tamis 13X	Argon	TCD
Périchrom	CO, N ₂ , O ₂ CO ₂ C ₁ à C ₅	Tamis 5A Porapak Q Alumine	Hélium	TCD TCD FID

III.2.2. Outil numérique

L'évolution des performances des calculateurs et les progrès obtenus dans la description des mécanismes de combustion des hydrocarbures permettent aujourd'hui de résoudre des systèmes complexes d'équations cinétiques. Les schémas cinétiques détaillés s'appuient sur l'hypothèse que les combustibles complexes brûlent suivant des successions de mécanismes élémentaires connus, valables pour des combustibles plus simples. Pour résoudre les systèmes cinétiques, des codes de calcul performants sont aujourd'hui disponibles, tels que CHEMKIN[®] [Kee 89], COSILAB[®] [Rot 05].

III.2.2.1. Structure de CHEMKIN II[®]

Les codes de calcul les plus utilisés à l'heure actuelle ont été développés à partir du compilateur chimique CHEMKIN II[®] [Kee 87]. CHEMKIN II[®] est constitué d'une bibliothèque de programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse et de divers utilitaires écrits en langage Fortran [Kee 83,89]. La structure originale de CHEMKIN II[®] permet à l'utilisateur de développer son propre code de calcul. Ceci à partir de la formulation d'un problème de cinétique en phase gazeuse décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel. Le code de calcul fait alors appel à différents sous-programmes et utilitaires disponibles dans CHEMKIN II[®].

Les modèles cinétiques classiques comprennent un mécanisme réactionnel plus ou moins détaillé et un jeu de données thermodynamiques pour les espèces présentes dans le mécanisme.

CHEMKIN II[®] est constitué de quatre parties: l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse. Les données de transport sont inutiles dans notre étude. Un calcul de simulation correspond à deux étapes bien distinctes : l'interprétation des données thermocinétiques par l'interpréteur chimique et la résolution du problème par le code de calcul tels que présentés en figure III.9.

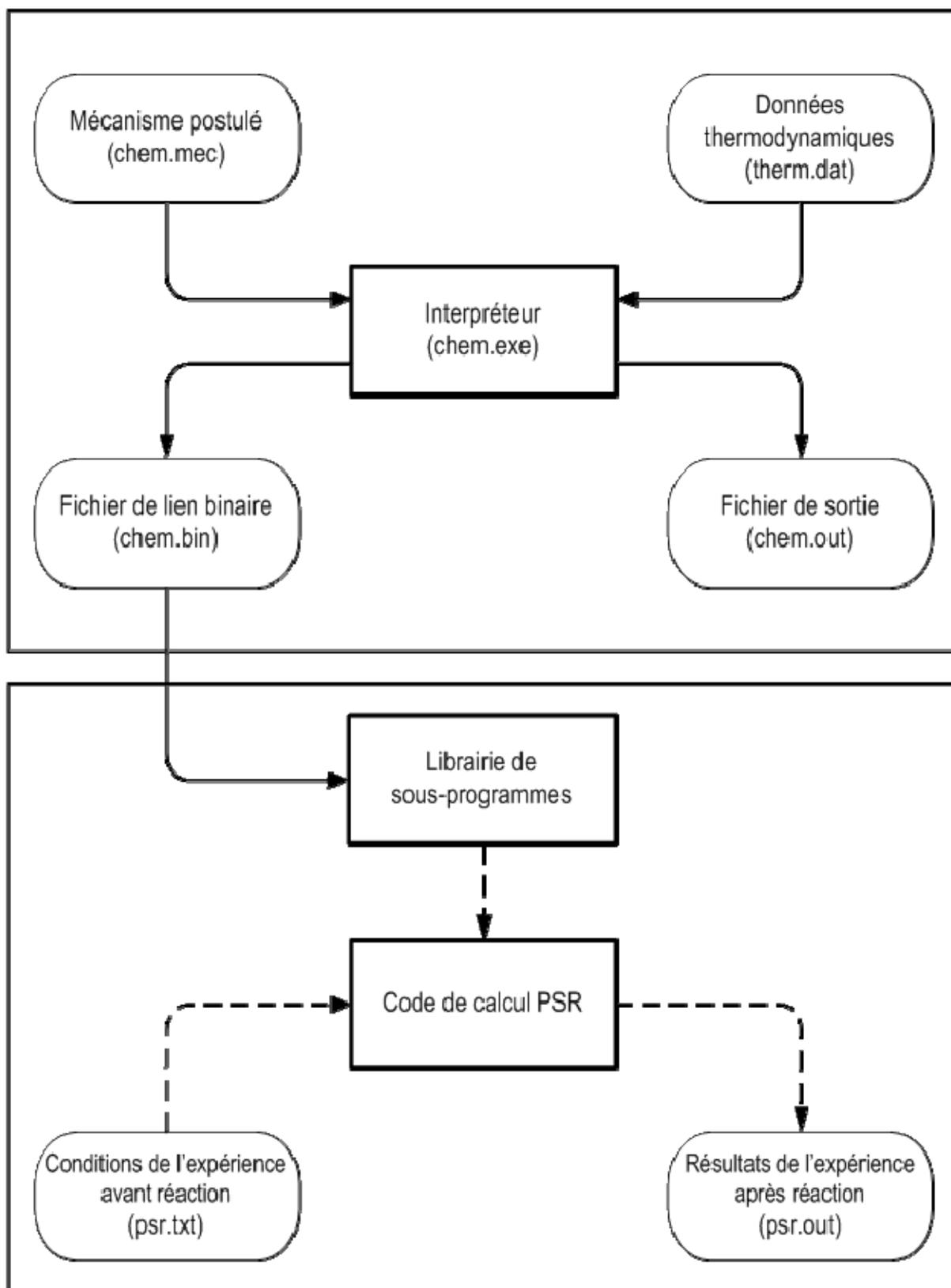


Fig. III.9 : Description fonctionnelle de CHEMKIN II.

III.2.2.1.1. L'interpréteur chimique

Il contrôle toutes les informations relatives aux espèces chimiques impliquées dans le mécanisme, ainsi que le mécanisme chimique proprement dit. Ces informations correspondent à des données d'entrée nécessaires à la phase de modélisation. Une fois ce premier contrôle réalisé, il convertit le mécanisme chimique en son équivalent numérique et calcule ou stocke les propriétés thermodynamiques de chacune des espèces à partir de la base de données thermodynamique utilisée. Cette étape génère un fichier lien binaire qui peut être utilisé par les autres modules et qui est nécessaire pour la suite des calculs.

CHEMKIN II[®] contient initialement sa propre base de données thermodynamiques. Les données thermodynamiques des espèces (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) proviennent le plus souvent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de JANAF [Jan 71] et des compilations de Burcat [Bur 84]. Le formalisme utilisé est celui de la NASA [Gor 71]. Avec l'hypothèse des gaz parfaits, la chaleur spécifique à pression constante et l'enthalpie ne dépendent pas de la pression et une approximation dépendant de la température est suffisante.

Les données thermodynamiques sont constituées de 2 jeux de 7 facteurs polynomiaux définis pour un domaine de basses ou de hautes températures. Les relations reliant ces facteurs aux grandeurs thermodynamiques sont les suivantes pour une espèce donnée :

$$\text{Capacité calorifique : } C_p^0 = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad [\text{III.28}]$$

$$\text{Enthalpie standard : } \frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \quad [\text{III.29}]$$

$$\text{Entropie standard : } \frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad [\text{III.30}]$$

$$\text{Enthalpie libre standard : } G^0 = H^0 - TS^0 \quad [\text{III.31}]$$

Les données thermodynamiques sont nécessaires pour le calcul des constantes de vitesse des réactions inverses. Celles-ci sont liées aux constantes de vitesse des réactions directes par les constantes d'équilibre (*cf* équation [III.15]).

L'interpréteur chimique a été utilisé avec la base de donnée thermodynamique fournie avec le mécanisme complet du Gri-Mech 3.0 et avec différents mécanismes détaillés, squelettiques et réduits.

III.2.2.1.2. Le code de calcul PSR

Les conditions expérimentales choisies pour cette étude nous ont conduit à utiliser le code de calcul PSR (Perfectly Stirred Reactor) [Gla 86] qui consiste à résoudre les équations III.26 et III.27 pour un mélange gazeux défini. Ce système est résolu par la méthode de Newton modifiée et amortie. A partir des fichiers lien binaires créés lors de l'étape précédente, et à l'aide du descriptif des conditions utilisées en réacteur parfaitement agité (fichier de données d'entrée) le code de calcul réalise la simulation proprement dite (*cf* Figure III.9). Ainsi lorsque le système aura convergé, l'utilisateur aura accès à une multitude d'informations permettant de décrire très précisément le milieu réactionnel étudié : profil d'évolution de la concentration des espèces chimiques impliquées, profil de la température, vitesses des réactions, analyse de sensibilité. Les informations contenues dans les fichiers liens et n'importe quels programmes de la bibliothèque de CHEMKIN II[®] peuvent être appelées et utilisées par les codes de calcul propres à l'utilisateur.

Le fichier de données d'entrée (PSR.TXT) permet d'une part de décrire les caractéristiques générales des réactions à modéliser, et d'autre part de spécifier les paramètres de calcul à utiliser. Voyons les différents paramètres du fichier PSR.TXT avec ci-après un exemple:

CONDITIONS DE CALCUL

```
TGIV
REAC CH4 0.04
REAC O2 0.06
REAC N2 0.7
REAC CO 0.2
PRES 1.0
VOL 109.0
TAU 1.3
TIME 50 1.E-6
SEN CH4
EPSS 0.2
SFLR -1.E-10
PRNT 0
TEMP 500
CNTN
END
TEMP 700
CNTN
END
```

TGIV : profil de température imposé (équation d'énergie non résolue)
ou bien

ENRG : résolution en adiabatique (pas de profil de température imposé)

CARACTERISATION DU REACTEUR

VOL : volume du réacteur (cm³)

TAU : temps de séjour (s)

CARACTERISATION DU MELANGE

PRES : pression (atm) du milieu réactionnel

REAC : composition du mélange gazeux initial

PROD : estimation de la concentration des produits de combustion

TEMP : température du réacteur

SEN : sensibilité sur une espèce

ROP : analyse des voies réactionnelles

PARAMETRES DE CONVERGENCE

TIME : paramètre temporel de la méthode de résolution

Le code de calcul PSR a été utilisé pour résoudre l'équation III.26 traduisant la conservation de la masse des espèces pour différentes richesses et à différentes températures du réacteur de manière à comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux.

Comme nous l'avons vu précédemment, la réduction des mécanismes détaillés en mécanismes squelettiques, se fait par l'intermédiaire d'une analyse de sensibilité et d'une analyse des voies réactionnelles. Ces dernières interviennent au niveau du code de calcul PSR.

III.2.2.2. Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité est un des moyens d'exploitation des résultats de simulation. Elle permet d'analyser et d'interpréter quantitativement la façon dont la solution obtenue dépend des paramètres du modèle.

Du point de vue de la cinétique chimique, les paramètres les plus importants sont le schéma réactionnel développé ainsi que les constantes de vitesse des réactions chimiques du mécanisme postulé. L'analyse de sensibilité [Ols 87] est généralement utilisée pour affiner un mécanisme chimique ou le réduire à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires. Ce travail permet de déceler les réactions qui vont influencer les concentrations calculées.

Le but de l'analyse de sensibilité est de déterminer le comportement d'un système quand il est soumis à des perturbations. Dans le contexte cinétique, cela revient à quantifier la réponse à la variation de chaque constante de vitesse. La réponse mesurée correspond à la variation des changements provoqués dans les concentrations des espèces ou dans les vitesses de réactions. Pour les modèles cinétiques détaillés, on calcule la sensibilité des fractions massiques Y_k des espèces, à la variation des constantes de vitesse des réactions. Le coefficient de sensibilité d'une espèce k par rapport à la réaction i est défini par :

$$S_{ki} = \frac{\alpha_i}{Y_k} \cdot \frac{\partial Y_k}{\partial \alpha_i} \quad \text{[III.32]}$$

En générale, $\alpha_i = K_{0i}$, le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse de la réaction i . Le signe du coefficient de sensibilité est positif lorsque l'augmentation du facteur pré-exponentiel induit une augmentation de la fraction massique de l'espèce considérée. Dans le cas contraire il est négatif. Si tous les coefficients S_{ki} pour une réaction donnée sont faibles alors elle peut être considérée comme inutile dans le schéma réactionnel. Inversement, si un ou plus S_{ki} sont élevés la réaction joue un rôle prépondérant dans le mécanisme cinétique total.

Dans le présent travail, cet outil a été utilisé pour l'élaboration du mécanisme squelettique à partir du mécanisme détaillé. L'analyse de sensibilité est complétée par l'analyse des voies réactionnelles.

III.2.2.3. Analyse des voies réactionnelles

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient dans le réacteur, il est intéressant de préciser leur rôle dans les mécanismes. La méthode d'analyse des chemins réactionnels consiste, dès lors qu'un mécanisme postulé a été validé, par exemple par comparaison expérience - modélisation, à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce donnée. Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée [Bil 90, Gri 95]. Elle est complémentaire de l'analyse de sensibilité, dans la mesure où une réaction élémentaire peut engendrer un flux important sans pour autant avoir un rôle cinétique majeur dans la réactivité globale du système chimique ; à l'inverse une réaction dont le flux est négligeable peut être cinétiquement déterminante, comme par exemple une réaction de branchement. L'analyse des voies réactionnelles a été utilisée pour analyser le mécanisme détaillé et construire ainsi notre mécanisme squelettique.

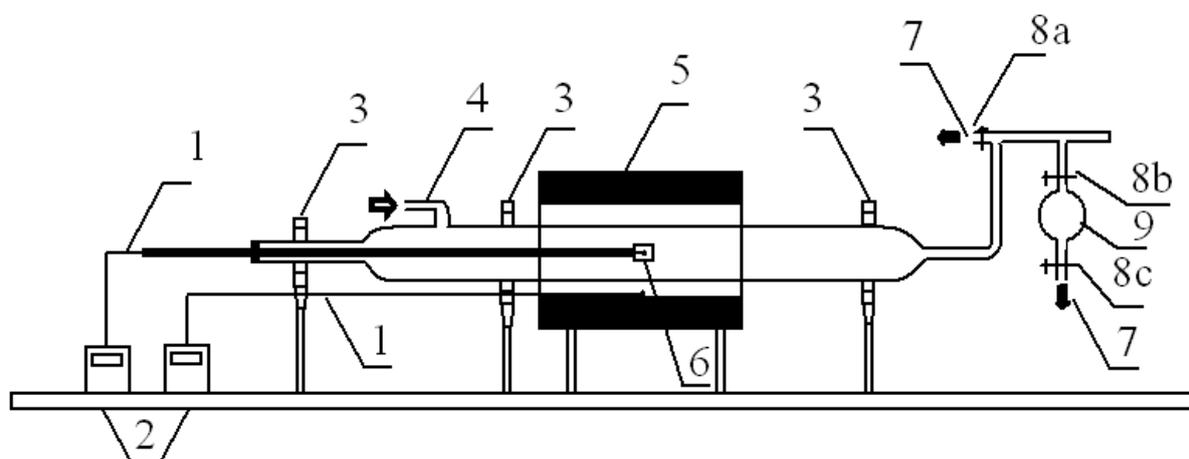
III.3. Etude expérimentale d'un mélange gazeux typique des flammes de végétaux

III.3.1. Conditions expérimentales

III.3.1.1. Nature du mélange gazeux étudié

Nous avons déjà vu que lors de la dégradation des plantes, il y a émission puis oxydation des gaz de pyrolyse. Ces gaz, en condition d'incendie, sont principalement composés de CO, CO₂ et d'hydrocarbures dits « légers ». De ce fait nous nous sommes intéressés à l'oxydation d'un mélange constitué de méthane, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Ce choix a été confirmé par une étude menée en parallèle dans notre équipe et qui vise à déterminer la nature des gaz émis lors de la pyrolyse des végétaux.

Les fractions molaires des gaz introduits dans le réacteur sont donc dictées par des expériences également réalisées au LCD dans le cadre d'une thèse [Tih 07]. Le principe consiste à chauffer de la matière végétale dans un four tubulaire balayé en permanence par un flux d'azote. La plage de température étudiée est comprise entre 563 et 698 K. Cette gamme de température a été dictée par les expériences réalisées en ATG présentées en figure II.3. La perte de masse la plus importante est observée dans cet intervalle de température. La figure III.10 détaille le montage du dispositif.



1- Thermocouple ; 2- Thermocouple de contrôle ; 3- Fixation ; 4 – Injection d'azote ; 5- Four électrique ; 6- Nacelle 8-a,b,c Valves ; 9- Ballons de prélèvement

Fig. III.10 : Four tubulaire.

Dans le four se trouve un réacteur en verre, qui est relié à un ensemble de ballons de prélèvement. L'échantillon est placé dans une nacelle où se trouve un thermocouple afin de suivre l'évolution de sa température. L'ensemble du dispositif est maintenu sous un flux d'azote pour se placer en atmosphère inerte. Une fois le prélèvement réalisé, les gaz produits sont analysés en direct par un ensemble de chromatographie identique au dispositif analytique présenté précédemment.

Ce type d'expérience permet de définir la nature et la quantité des gaz de pyrolyse dégagés lors de la dégradation. Notre étude peut alors être définie comme l'oxydation des gaz issus de la pyrolyse des végétaux. Cependant il est impossible de considérer toutes les espèces émises. Les analyses ont été effectuées sur 3 types de Pin : le Pin Maritime, le Pin Laricciu (espèce endémique Corse) et le Pin d'Alep. Le Pin Maritime ayant fait l'objet d'une étude thermique présentée en première partie de la thèse, il était logique de choisir d'analyser l'oxydation des gaz émis par ce combustible.

Le tableau III.5 présente les résultats obtenus par four tubulaire pour des échantillons de Pin Maritime.

Tableau III.5 : Résultats obtenus en four tubulaire pour le Pin Maritime.

<i>Espèces</i>	<i>Fraction molaire</i>	<i>Pourcentage molaire (%)</i>
CH_4	0,151	15,1
CO	0,251	25,1
CO_2	0,420	42,0
C_2H_4	0,011	1,1
C_2H_6	0,016	1,6
C_3H_6	0,001	0,1
C_3H_8	0,005	0,5
C_4H_6	0,020	2,0
C_4H_8	0,006	0,6
C_4H_{10}	0,001	0,1
H_2O	0,118	11,8

Ceci revient à considérer que le mélange gazeux représentatif de la fraction émise par le pin maritime lors de la pyrolyse est constitué de CO à 30,5% ; CO_2 à 51,1 % et CH_4 à 18,4%.

III.3.1.2. Richesse du mélange gazeux

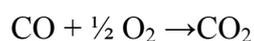
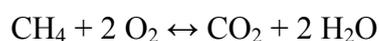
La richesse (noté ϕ) d'un mélange réactif (sous-entendu richesse en combustible) est le rapport entre la quantité de combustible relative à l'oxydant, à cette même quantité pour le mélange stœchiométrique. Pour un mélange stœchiométrique la richesse vaut 1.

Le calcul de la richesse d'un mélange s'effectue donc selon :

$$\phi = \frac{\frac{\% (\text{combustible})_{\text{initial}}}{\% (\text{O}_2)_{\text{initial}}}}{\frac{\% (\text{combustible})_{\text{stœchiométrique}}}{\% (\text{O}_2)_{\text{stœchiométrique}}}} \quad [\text{III.33}]$$

En cas de déficience en oxygène on parle de milieu riche ($\phi > 1$), tandis qu'en excès d'oxygène on a un milieu pauvre ($\phi < 1$). Le travail à différentes richesses nous permet de reproduire les conditions rencontrées lors d'un feu de forêt. En effet, suivant la topographie, la géométrie des végétaux et la présence de vent, les apports d'air peuvent varier dans la zone de combustion. Il est donc utile d'expérimenter l'oxydation des gaz pour des richesses variant autour de l'unité.

Afin de mener cette étude à richesse 0,6/0,8/1,0/1,2/1,4; il faut déterminer la quantité de dioxygène à introduire dans le réacteur en fonction des fractions molaires du mélange gazeux à reconstituer. Pour ce faire, il faut prendre en compte les 2 équations de combustion individuellement :



De ce fait si on désire connaître le pourcentage de dioxygène à introduire en fonction de la richesse désirée on applique la formule suivante :

$$(\% \text{O}_2)_{\text{initial}} = \frac{(\% \text{combustible})_{\text{initial}}}{\phi} \left(\frac{\% \text{O}_2}{(\% \text{combustible})_{\text{stœchiométrique}}} \right) \quad [\text{III.34}]$$

Le rapport $\left(\frac{\% O_2}{\% \text{ combustible}} \right)_{\text{stoechiométrie}}$ est égal à 2 dans le cas de la combustion du méthane et à 0,5 dans celui du monoxyde de carbone.

Soit l'exemple suivant : on a un mélange de 5% en CH₄ et 40% en CO ; on désire connaître $(\% O_2)_{\text{initial}}$ pour une richesse de 0,6. Le $(\% O_2)_{\text{initial}}$ par rapport au CH₄ est de 16,66% et de 33,33% pour le CO. Donc le $(\% O_2)_{\text{initial}}$ total à introduire dans le réacteur est de 49,99%.

III.3.1.3. Composition du mélange gazeux

Afin d'éviter une élévation de température dans le réacteur lors de l'oxydation du mélange, les combustibles sont dilués dans l'argon. L'oxydant est constitué par un mélange à 20% de dioxygène et 80% d'azote. Ainsi nous nous plaçons dans les conditions d'incendie, à savoir une oxydation des gaz par l'air ambiant. Pour des raisons pratiques, le réacteur est alimenté par 2 mélanges gazeux : CH₄/CO/N₂ et O₂/CO₂/Ar à partir du panneau de commande présenté en figure III.11.

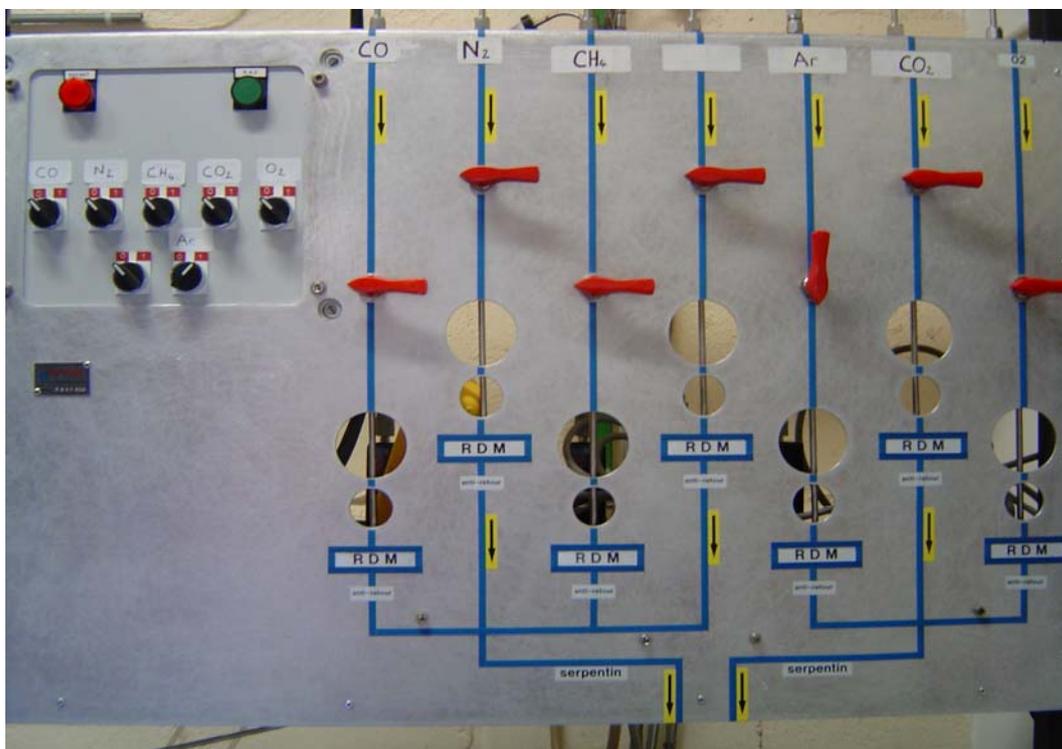


Fig. III.11 : Commandes des vannes à gaz.

Les premières expériences ont été réalisées pour un mélange réactif de concentration initiale de 3 % en méthane et 5 % en monoxyde de carbone, ce qui représente une dilution de 6,1 des gaz obtenus en four tubulaire. Cette concentration induisait une élévation trop importante de la température par rapport à la température de consigne du réacteur (de l'ordre de 20 à 30 °C) à richesse élevée.

Afin d'assurer l'homogénéité en température sur l'axe vertical du réacteur, nous sommes passés à une dilution d'environ 9,2 de la fraction recueillie en sortie du four tubulaire (proportion classiquement utilisée en réaction d'oxydation). Cette valeur permet d'une part de limiter le dégagement d'énergie au sein du réacteur ($\Delta T < 10^\circ\text{C}$) et d'autre part, d'éviter l'apparition de phénomènes d'oscillations de température déjà observés dans le cadre d'une étude similaire faite au LCD [Jal 01]. Le tableau III.6 présente les concentrations des différents réactifs et inerts à introduire dans le réacteur agité suite à cette dilution.

Tableau III.6 : Fractions molaires d'entrée dans le réacteur, dilution : 9,2 dans l'argon.

Richesse	CH_4	CO	CO_2	O_2	N_2	Ar
0,6	2,00	3,33	5,57	9,44	37,76	41,90
0,8				7,08	28,32	53,70
1,0				5,66	22,66	60,78
1,2				4,72	18,88	65,50
1,4				4,05	16,18	68,87

III.3.1.4. Calcul des débits gazeux

Afin de reconstituer le mélange gazeux à étudier en fonction de la richesse souhaitée, il faut calculer le débit volumique à introduire dans le réacteur pour chaque gaz.

Le calcul des débits gazeux est réalisé à partir de l'expression du temps de séjour τ des gaz à l'intérieur du réacteur. Le réacteur d'un volume de 109 cm^3 , est traversé par un écoulement volumique total D_t supposé uniforme et constant.

Les expériences sont réalisées à temps de séjour constant ce qui nécessite de diminuer le débit des réactifs lorsque la température du réacteur augmente. D'après les travaux précédents [Jal 01] le temps de séjour optimum est de 1,3 secondes. Nous avons sélectionné cette valeur pour toutes nos expériences.

L'expression suivante permet de calculer les débits gazeux [Jal 01] :

$$\tau = \left(\frac{V_r}{D_t} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{[III.35]}$$

avec τ : temps de séjour (s)

V_r : volume du réacteur (cm^3)

D_t : débit total à l'entrée du réacteur ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)

T : température du réacteur (K)

T_0 : température ambiante (K)

P : pression de travail (bar)

P_0 : pression ambiante (bar)

Dans le cadre de notre étude sur les feux de forêts, nous travaillons à pression atmosphérique ce qui permet d'éliminer le rapport des pressions dans l'équation [III.35].

A partir de cette équation et des fractions molaires initiales X_i des réactifs à l'entrée du réacteur, il est possible de calculer le débit de chacun des réactifs :

$$D_i = X_i D_t = X_i \left(\frac{V_r}{\tau} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad \text{[III.36]}$$

Les débits sont mesurés et régulés à l'aide de débitmètres massiques numériques Brooks. Leur précision est de l'ordre de $\pm 0,5\%$ à la pleine échelle.

III.3.2. Comparaison mécanisme complet / expériences

Afin de vérifier l'adéquation entre le mécanisme complet sélectionné et les expériences, nous avons effectué une comparaison des fractions molaires des espèces stables sur la plage de températures allant de 773 à $1273K$ pour des richesses comprises entre $0,6$ et $1,4$. Les données expérimentales ont été comparées à 2 mécanismes détaillés : le Gri-Mech 3.0 et le mécanisme développé durant la thèse de S. Jallais [Jal 01] lors de la mise au point et de la caractérisation du dispositif expérimental utilisé dans le cadre de notre travail. La figure III.12 présente un exemple de résultat de simulation pour les deux mécanismes détaillés précités.

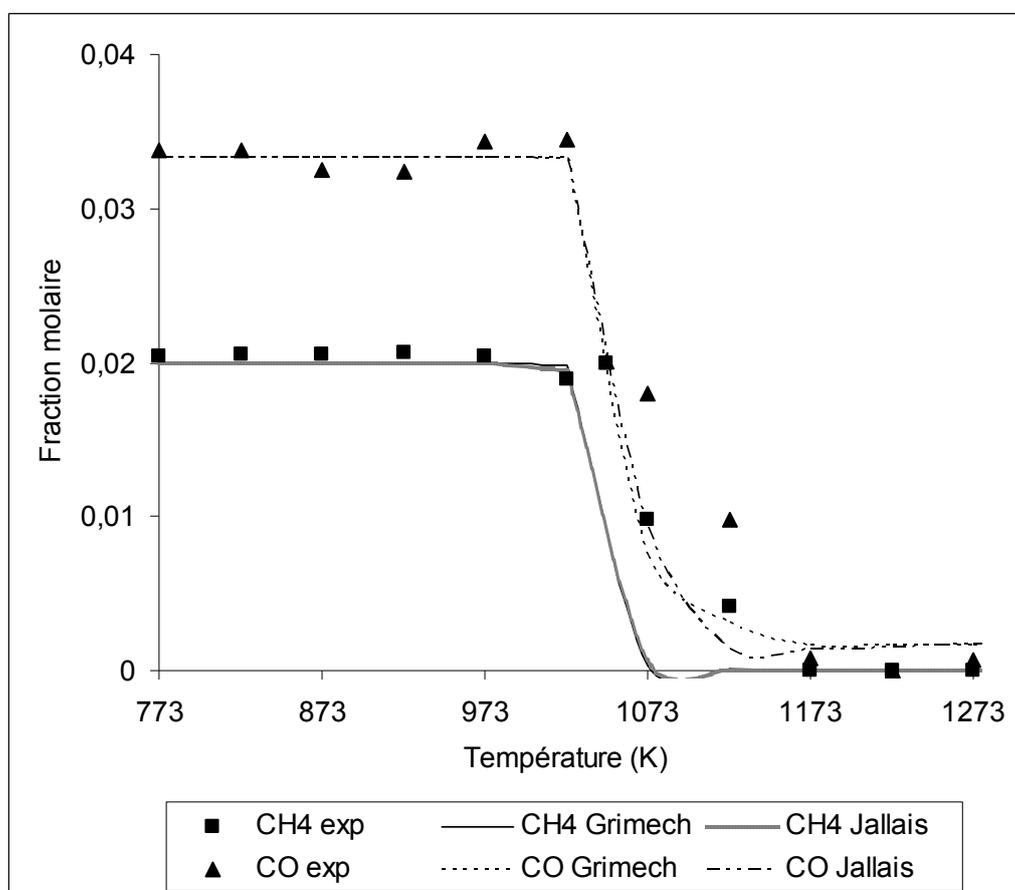


Fig. III.12 : Exemple de fractions molaires calculées et expérimentales pour CH_4 et CO à $\phi = 1$.

Les données fournies par le code PSR de la base CHEMKIN II[®] sont similaires pour les deux mécanismes complets que nous avons étudiés. On constate sur cet exemple la grande similitude du comportement des fractions molaires en CO et CH_4 .

La figure III.13 présente les résultats de simulations et expérimentaux pour les fractions molaires de deux réactifs : CH_4 et CO en fonction de la température pour différentes richesses (0,6 à 1,4) du mélange initial. Par souci de clarté les fractions molaires du monoxyde de carbone et du méthane sont présentées conjointement sur les figures suivantes.

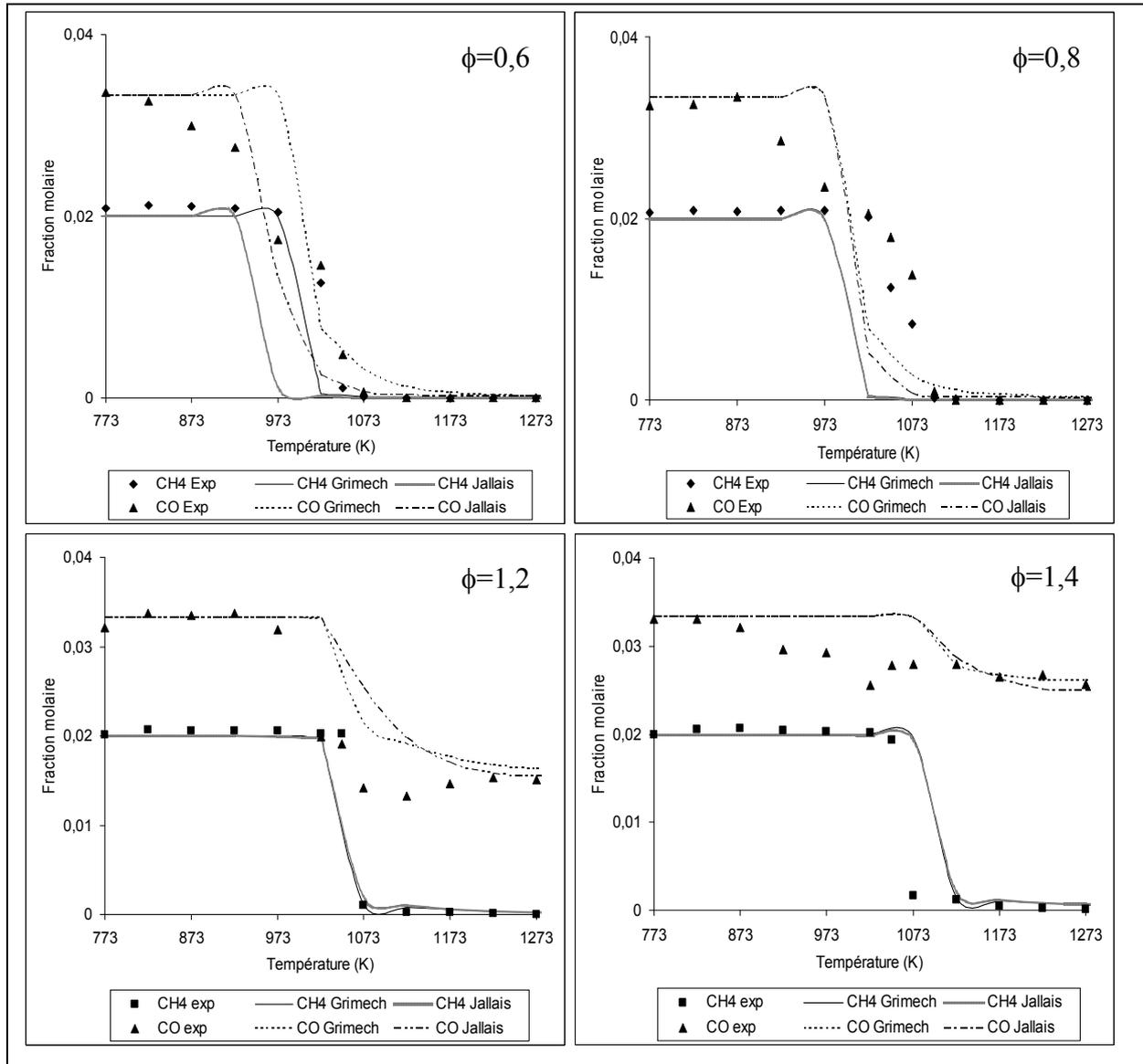


Fig. III.13 : Fractions molaires calculées et expérimentales CH_4 et CO à différentes richesses.

Pour les différentes richesses, les résultats expérimentaux montrent une disparition brutale du méthane entre 973 et 1073 K. Les réactions de consommation du méthane sont donc actives dans cette gamme de température pour le mélange étudié. En revanche, on note une disparition du monoxyde de carbone plus étendue sur la gamme de température. Contrairement au méthane, la consommation du monoxyde de carbone dépend de la richesse puisque on remarque une disparition de 100 % pour $0,6 < \phi < 1$ alors qu'elle est seulement de 50 % pour les richesses supérieures à 1.

Le mécanisme du Gri-Mech 3.0 a été développé pour la modélisation de l'oxydation du CH_4 et les simulations obtenues pour le mélange étudié traduisent bien cet état de fait puisque le comportement du CH_4 est mieux représenté que celui du CO pour toutes les richesses étudiées. Cependant, même si les simulations obtenues ne reproduisent pas parfaitement les données expérimentales, le comportement global de la fraction molaire du CO est bien représenté pour des richesses variées. La différence de comportement entre les richesses 1,2 et 1,4 d'une part et les richesses >1 d'autre part, illustre bien ce fait, on note la prise en compte de la faible conversion de cette espèce lorsque la richesse croît.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension du mécanisme de dégradation, nous avons simulé l'oxydation de chaque combustible (CH_4 et CO) séparément. Les quantités de chacun présentes dans le mélange sont respectées. On obtient une conversion du méthane identique avec un décalage de 50° vers les températures plus élevées. Le CO ne converti pas quelque soit la température et la richesse. Lors de la combustion du mélange gazeux étudié, le méthane joue un rôle de catalyseur dans l'oxydation du CO . On peut en conclure que le méthane brûle mieux que le monoxyde de carbone. En outre, en présence de mélange riche nous avons vu que le CO n'est converti qu'à 50% ce qui représente un risque toxique pour les pompiers.

La figure III.14 présente les résultats de simulations et expérimentaux pour les fractions molaires en O_2 et CO_2 pour les richesses 0,6 à 1,4. De même que précédemment, les fractions molaires du dioxygène et du dioxyde de carbone sont présentées conjointement.

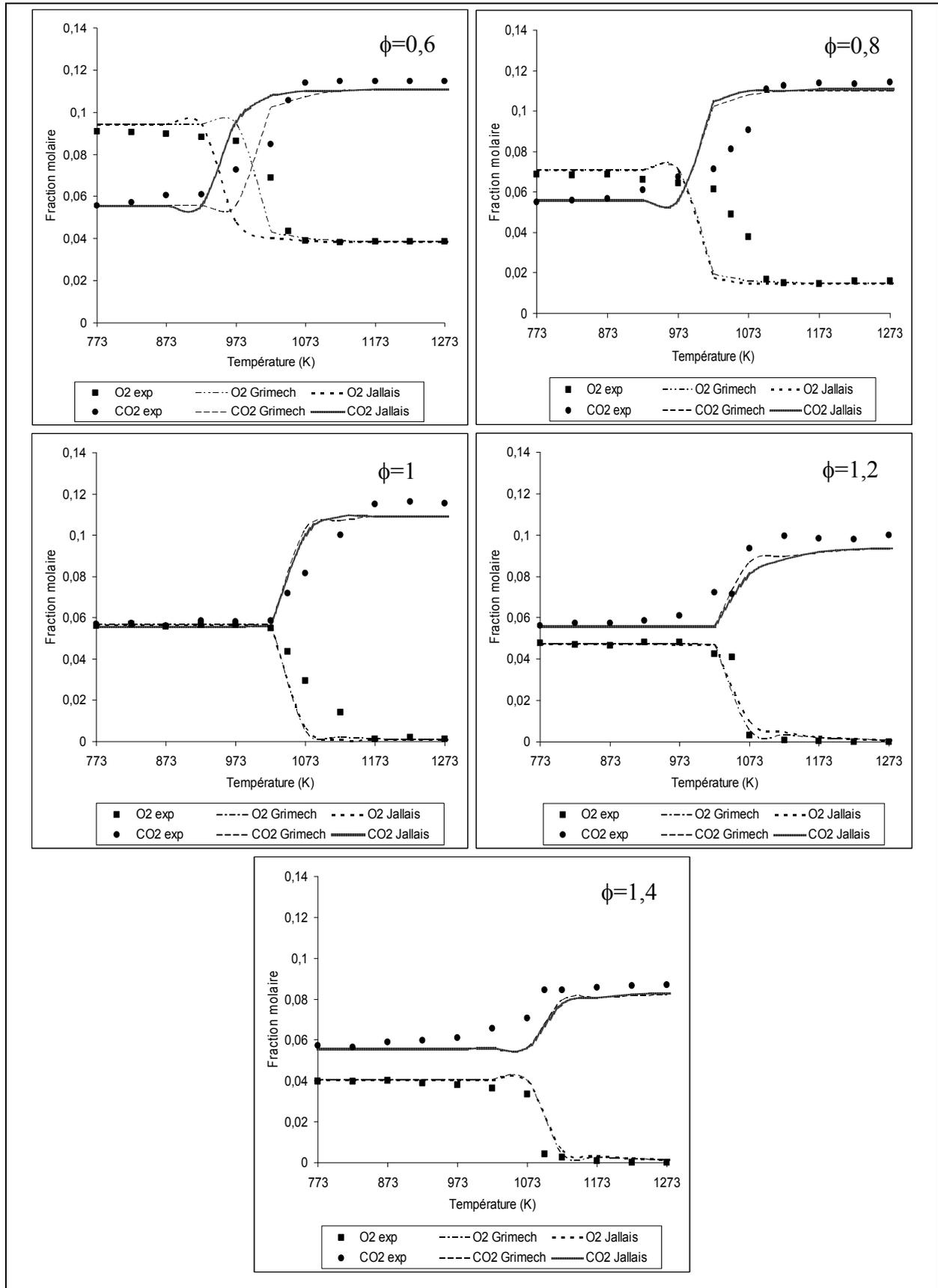


Fig. III.14 : Fractions molaires calculées et expérimentales O_2 et CO_2 à différentes richesses.

Les profils expérimentaux de fraction molaire du dioxygène suivent très sensiblement ceux du méthane pour toutes les richesses avec une consommation nulle pour $T < 973 \text{ K}$ et une disparition brutale dans la même gamme de température que le méthane. La production de CO_2 est symétrique à la consommation du dioxygène.

Les résultats de simulation reproduisent de façon satisfaisante l'évolution des fractions molaires du O_2 et du CO_2 comme on peut le visualiser sur la figure III.14 malgré une légère sous estimation de la fraction molaire en CO_2 à température élevée. Cette constatation est consistante avec le fait que ce mécanisme n'a pas été développé pour des mélanges initiaux comprenant des quantités élevées en CO_2 et CO .

Il est difficile de reproduire exactement les données expérimentales car nous étudions un mélange $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ où CO est à la fois un réactif et un produit d'oxydation. De plus, malgré le détail des mécanismes complets une seule étude [Zho 01] a été consacrée à l'étude de l'oxydation de tels mélanges et le Gri-Mech a été développé pour modéliser essentiellement la combustion du méthane et des hydrocarbures.

Il est important de préciser que malgré l'existence d'un décalage entre les simulations et les données expérimentales, ces résultats sont satisfaisants car nous avons opéré dans une gamme étendue de températures et de richesses. Toutefois, le mécanisme de Jallais n'est pas approprié pour l'étude à faible richesse. En effet, on constate à $\phi=0,6$ un décalage au niveau de la température de la conversion des espèces. On peut donc conclure que le mécanisme du Gri-Mech 3.0 constitue une bonne base de départ pour l'établissement d'un mécanisme squelettique puis d'un mécanisme réduit de l'oxydation du mélange gazeux étudié en condition de réacteur parfaitement agité. Pour finir, l'analyse de ces figures (III.13 et III.14) nous permet de définir la température d'auto-ignition, c'est-à-dire la température pour laquelle la conversion débute. On relève à :

$$\phi=0,6 \rightarrow T=973 \text{ K}$$

$$\phi=0,8 \rightarrow T=973 \text{ K}$$

$$\phi=1 \rightarrow T=1023 \text{ K}$$

$$\phi=1,2 \rightarrow T=1023 \text{ K}$$

$$\phi=1,4 \rightarrow T=1073 \text{ K}$$

III.4. Construction du mécanisme squelettique

Les modèles cinétiques détaillés se décomposent en plusieurs modules appelés sous-mécanismes. Chaque sous-mécanisme est constitué de plusieurs réactions élémentaires entre les espèces chimiques d'intérêt. Suivant le niveau de détail et le problème étudié, les schémas comprennent plus ou moins d'espèces et de réactions. Chaque sous-mécanisme a son propre rôle, néanmoins, il existe des relations étroites entre chacun d'eux.

Les mécanismes complets d'oxydation des hydrocarbures possèdent tous une structure hiérarchisée schématisée par la figure III.15.

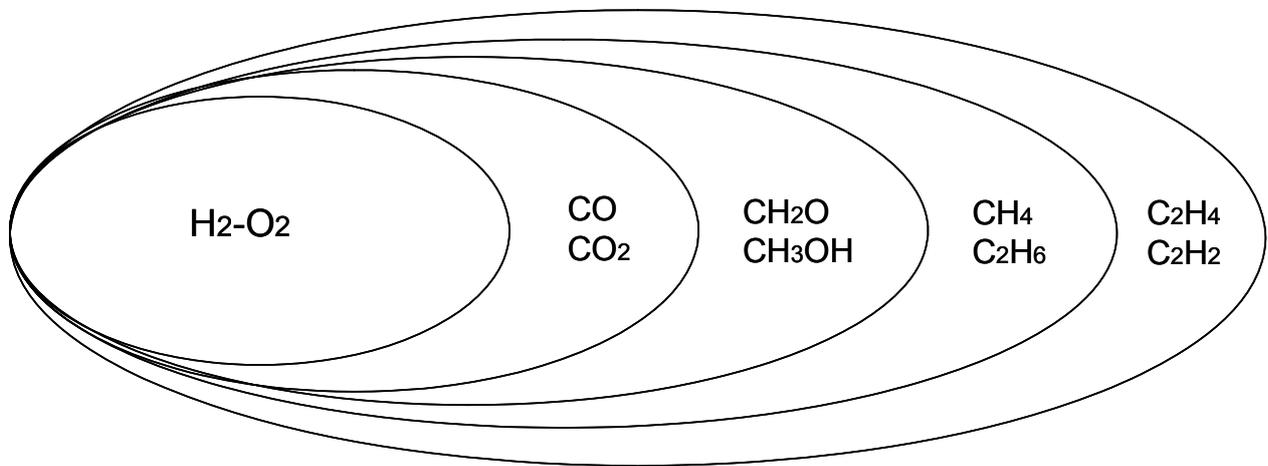


Fig. III.15 : Ensemble de sous-mécanismes constituant un mécanisme détaillé.

Dans le cadre de l'étude d'une combustion, le mécanisme et ses modules constitutifs doivent être testés et validés par comparaison entre des résultats numériques et expérimentaux.

Pour le présent travail, la réduction a été établie à partir du mécanisme détaillé Gri-Mech 3.0 (MD), nous avons plus particulièrement porté notre attention sur les sous-mécanismes suivants :

- H₂ - O₂,
- CO - CO₂,
- CH₄,
- C₂H₆.

Le mécanisme squelettique (MS) que nous avons constitué comprend 49 réactions et 18 espèces, il est présenté en annexe I.

La réduction a été réalisée grâce à :

- l'analyse de sensibilité
- l'analyse des voies réactionnelles.

Les études de sensibilité et des voies réactionnelles ont été conduites de manière globale, prenant ainsi en compte chaque sous-mécanisme constitutif du Gri-Mech 3.0. Seules ont été retenues les réactions dont la sensibilité sur le méthane et le monoxyde de carbone est supérieure à 5% et les réactions dont la contribution sur les vitesses de production et de consommation des différentes espèces est supérieure à 5%.

Les numéros des réactions élémentaires correspondent à l'ordre dans lequel elles ont été écrites dans le MS. Afin de ne pas alourdir le manuscrit, seules sont présentées dans les paragraphes suivants les études menées aux richesses 0,6/1/1,2. Les richesses intermédiaires (0,8/1,2) figurent en annexe H.

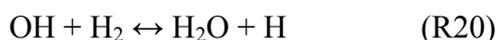
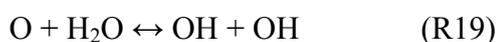
III.4.1. Le sous-mécanisme H₂ / O₂

Historiquement, le système hydrogène-oxygène est le premier mécanisme de combustion à avoir été développé pour l'étude expérimentale. Le système H₂ / O₂ est d'une importance capitale pour la combustion des composés hydrocarbonés en raison de sa forte participation à la formation de radicaux réactifs. Ce système, a été largement étudié et par conséquent, le mécanisme d'oxydation de l'hydrogène est bien établi.

A haute température la probabilité de collision des molécules augmente et des réactions d'initiation ont lieu [Pet 06]. Pour les conditions de cette étude, la réaction d'initiation prépondérante (déterminée par analyse des voies réactionnelles) est la suivante :



Cette réaction, à l'aide d'un partenaire quelconque de collision M produit des espèces intermédiaires : les radicaux O. Ces radicaux sont des atomes réactifs qui peuvent attaquer à leur tour d'autres molécules et déclencher des réactions en chaîne telles que :



La figure III.16 présente la consommation du dihydrogène et du radical oxygène aux richesses extrêmes. On voit qu'à elles seules, les réactions (R1) et (R20) consomment tout le dihydrogène produit, ces deux réactions font donc partie du MS.

La réaction (R19) contribue de façon non négligeable à la consommation du radical O comme on peut le visualiser sur la figure III.16. On note également que les réactions (R19) et (R1) agissent plus fortement sur la consommation en O à fortes températures. La réaction (R7) fait partie du mécanisme squelettique d'après les résultats de l'analyse de sensibilité présentés en figure III.18.

Cette chaîne de réaction est importante en cas d'oxydation à haute température pour tous les combustibles hydrocarbonés puisque elle constitue un « réservoir » de radicaux.

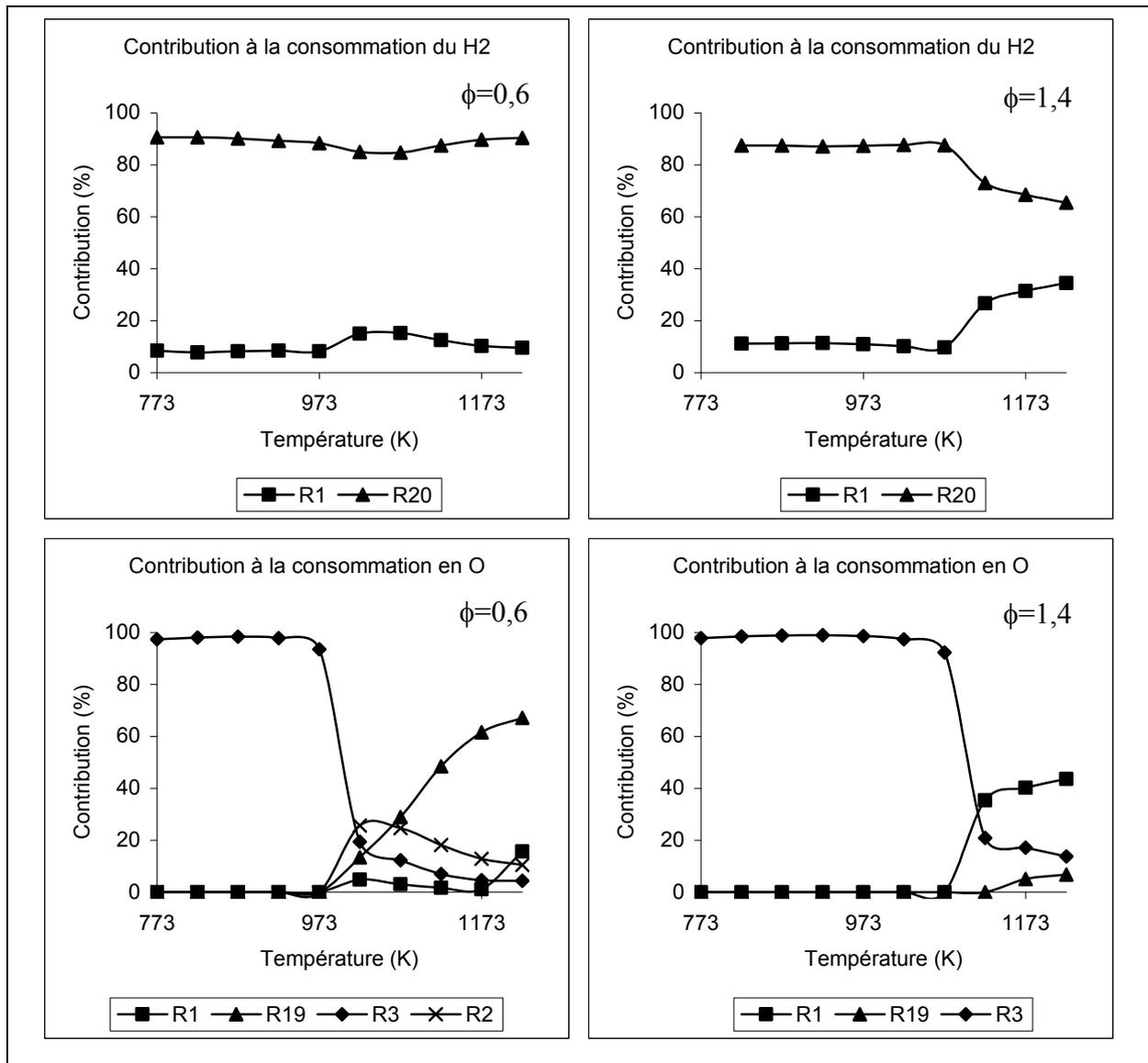


Fig. III.16 : Contribution à la consommation du dihydrogène (H₂) et du radical oxygène (O).

L'analyse des voies réactionnelles montre également l'importance des réactions (R2) à faible richesse et (R3) sur la consommation des radicaux oxygène. Ces deux réactions sont présentées plus loin. A plus basses températures et/ou sous haute pression, la formation du radical HO₂ devient importante. Comme l'indique le graphique en figure III.17, la réaction (R16) contribue de façon non négligeable à la formation du radical hydroperoxyde pour la présente étude.

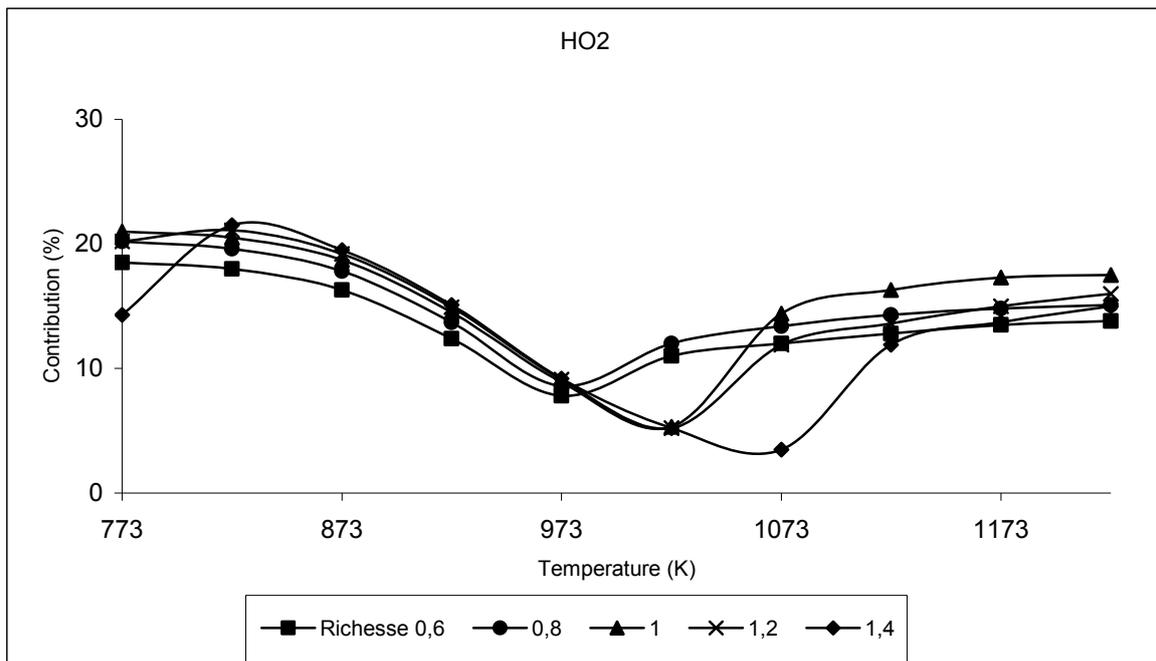
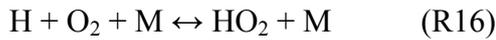
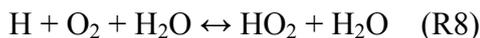


Fig. III.17 : Formation du radical hydroperoxyde (HO₂) suivant la réaction 16 à 0,6 ≤ φ ≤ 1,4.

Lors des collisions associant le troisième corps M, différents rendements énergétiques peuvent être obtenus suivant l'efficacité du choc. Ainsi l'eau est plus efficace que l'azote dans le cas de cette réaction (la vitesse de la réaction est plus grande quand le 3^{ème} corps est l'eau). Le mécanisme que nous avons constitué présente 4 réactions pouvant s'apparenter à la réaction (R16), il s'agit de :



L'analyse de sensibilité à la température d'ignition du méthane (figure III.18) révèle l'importance de ces réactions surtout à faible richesse. La figure III.18 présente les coefficients de sensibilité normalisés calculés pour chaque réaction. On constate que le nombre de réactions est plus important à richesse faible.

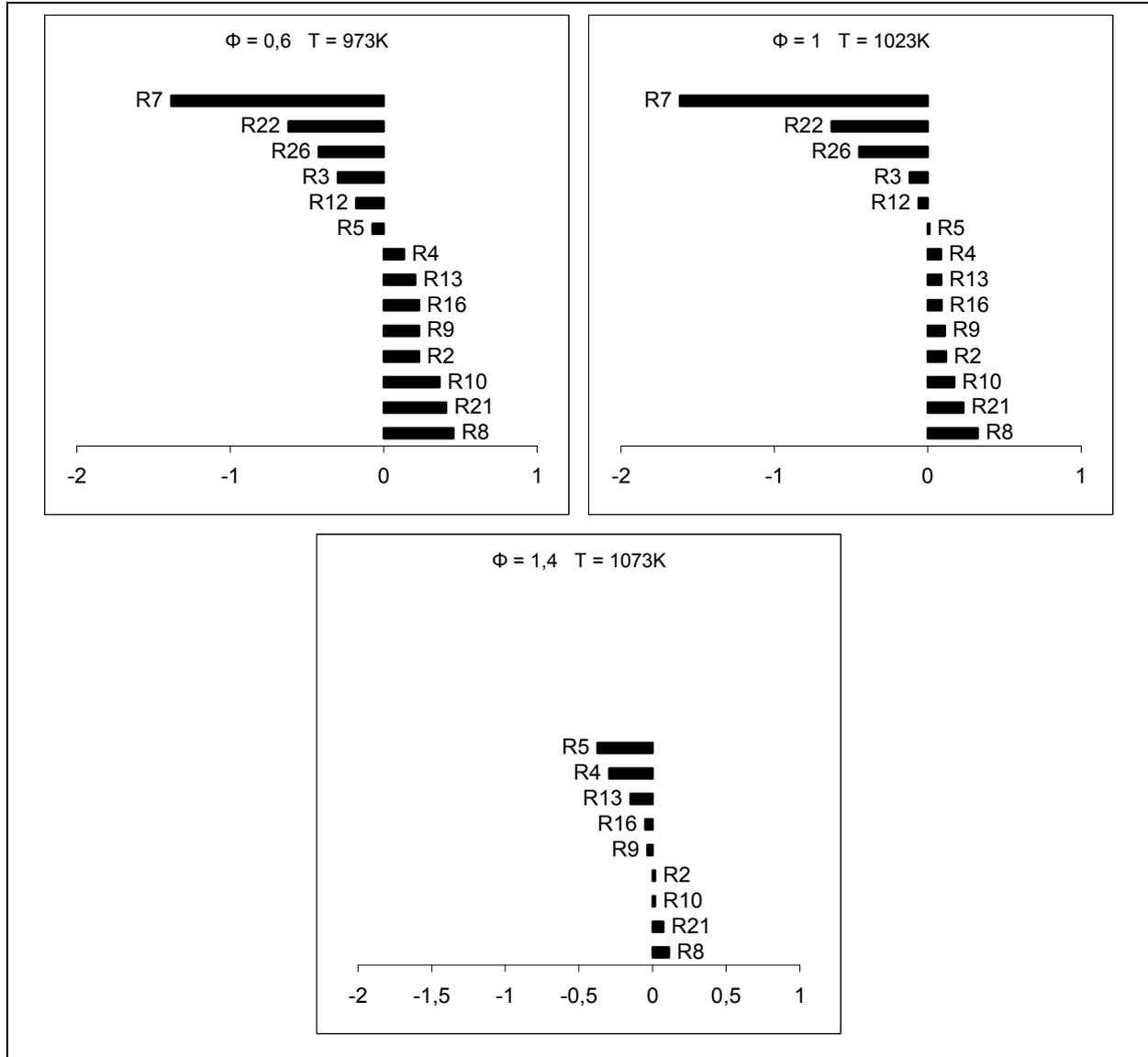


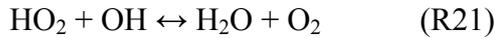
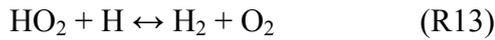
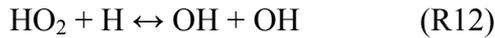
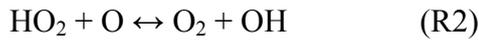
Fig. III.18 : Analyse de sensibilité du méthane (CH_4).

On remarque aussi que pour les faibles richesses et jusqu'à la stoechiométrie, la réaction (R7) influence majoritairement le comportement du méthane.

A partir de l'initiation, la concentration en radicaux hydrogène croit de façon significative selon : (R1) et (R20). De ce fait, la réaction de ramification (R7) devient très importante. Cette réaction est primordiale en combustion [Mil 90] et il est intéressant de noter qu'elle ne dépend pas du combustible étudié malgré la forte sensibilité du méthane à cette réaction.

N'importe quel processus augmentant la production d'atome d'H accélère la vitesse de combustion en augmentant la quantité nette de (R7). Inversement, les processus réduisant la concentration d'H tendent à inhiber la combustion [Wes 84].

La suite de la séquence correspond à la propagation (R2, R12) et la terminaison (R13, R21) conduisant à la formation d'espèces stables, il s'agit de :

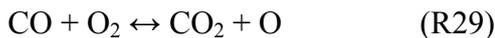


L'analyse de sensibilité montre également que le comportement du méthane est influencé par ces réactions.

Le radical HO₂ réagit aussi avec lui-même pour former H₂O₂. Les réactions entraînant la formation et la consommation d'H₂O₂ sont en général négligées par de nombreux auteurs, aussi bien dans le cadre d'études sur l'oxydation du méthane [Pet 87, Mau93] que du monoxyde de carbone [Wan 93]. Nous faisons de même et décidons ne pas prendre en compte ces réactions qui constituent une boucle influençant peu le mécanisme global.

III.4.2. Le sous-mécanisme CO / CO₂

Ce sous-mécanisme est un prolongement du précédent. Le monoxyde de carbone est un intermédiaire important pour l'oxydation de tous les hydrocarbures. Une connaissance précise de la chimie du CO renseigne sur la compréhension des processus d'oxydation d'hydrocarbures complexes. Le mécanisme d'oxydation du CO dépend de la présence de composés hydrogénés. En l'absence de donneurs d'hydrogène, l'atome d'oxygène est le seul porteur de chaîne, et le CO est oxydé par des réactions avec O ou O₂ selon :



Cette dernière réaction est absente des analyses de voies réactionnelles présentées en figure III.19, nous décidons donc de la négliger dans le MS.

En revanche, la réaction (R29) contribue de manière significative à la consommation du CO comme on peut le constater sur cette même figure.

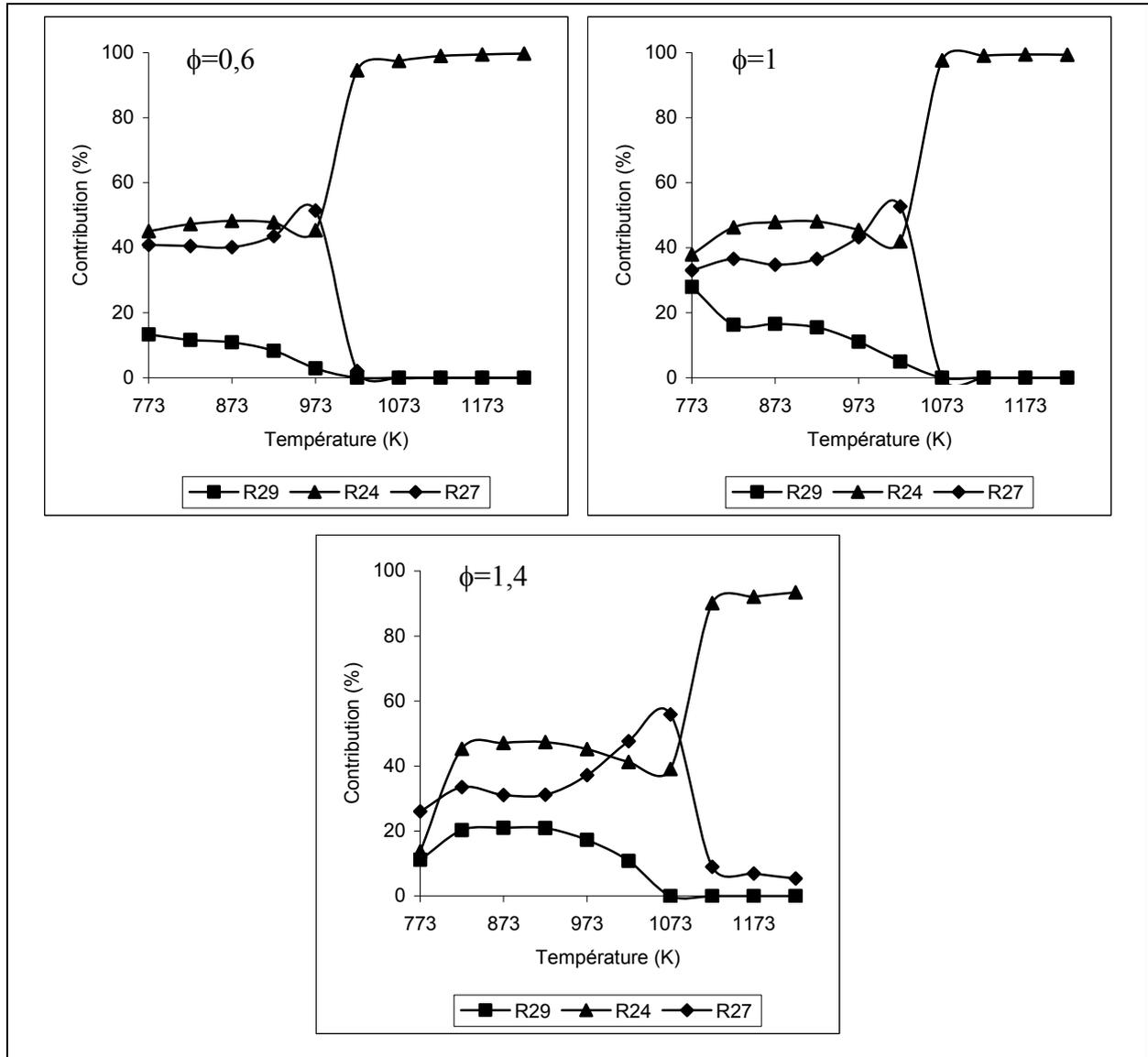
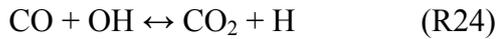


Fig. III.19 : Contribution à la consommation du monoxyde de carbone (CO).

L'oxydation du CO est un système lent [Pet 93]. Des petites quantités d' H_2 et d' H_2O peuvent augmenter extrêmement la vitesse d'oxydation du CO.

En présence de ces composés, des radicaux hydroxyle sont formés selon les réactions (R1) et (R19). Ces deux réactions du sous-mécanisme $H_2 - O_2$, sont présentes dans les résultats de l'analyse de sensibilité du monoxyde de carbone présentés en figure III.20.

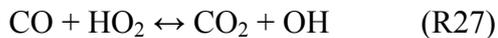
Sous ces conditions, le monoxyde de carbone est largement consommé par la réaction avec OH comme on peut le constater sur la figure III.19 selon :



De même, sur la figure III.19 on voit que la réaction (R24) influe de façon significative la combustion à température d'ignition.

Les réaction (R7) et (R24) sont deux réactions élémentaires très importantes en combustion. (R7) est la réaction essentielle permettant l'articulation du mécanisme H_2 / O_2 , alors que (R24) est une étape primordiale générant des radicaux H. En outre, (R24) est hautement exothermique et responsable d'une large portion d'énergie dégagée durant la combustion des combustibles hydrocarbonés.

Dans certaines conditions (température pas trop élevée), le CO réagit avec HO_2 selon :



L'importance de cette réaction dans le mécanisme pour les conditions de la présente étude est confirmée par l'analyse des voies réactionnelles. En effet, les résultats présentés en figure III.19 montrent son importance à $T < 1073\text{K}$.

L'analyse de sensibilité du monoxyde de carbone présenté à la figure II.20, montre que cette espèce est influencée par de nombreuses réactions. Cette étude a été menée à 1023K correspondant à la température d'ignition pour une richesse de 0,6 (le plus grand nombre de réaction est obtenu à richesse faible). Sur la figure III.20 sont présentés ces résultats en séparant les réactions avec un coefficient de sensibilité élevé ($> 0,2$) de celles ayant un coefficient de sensibilité faible ($< 0,2$) par souci de clarté.

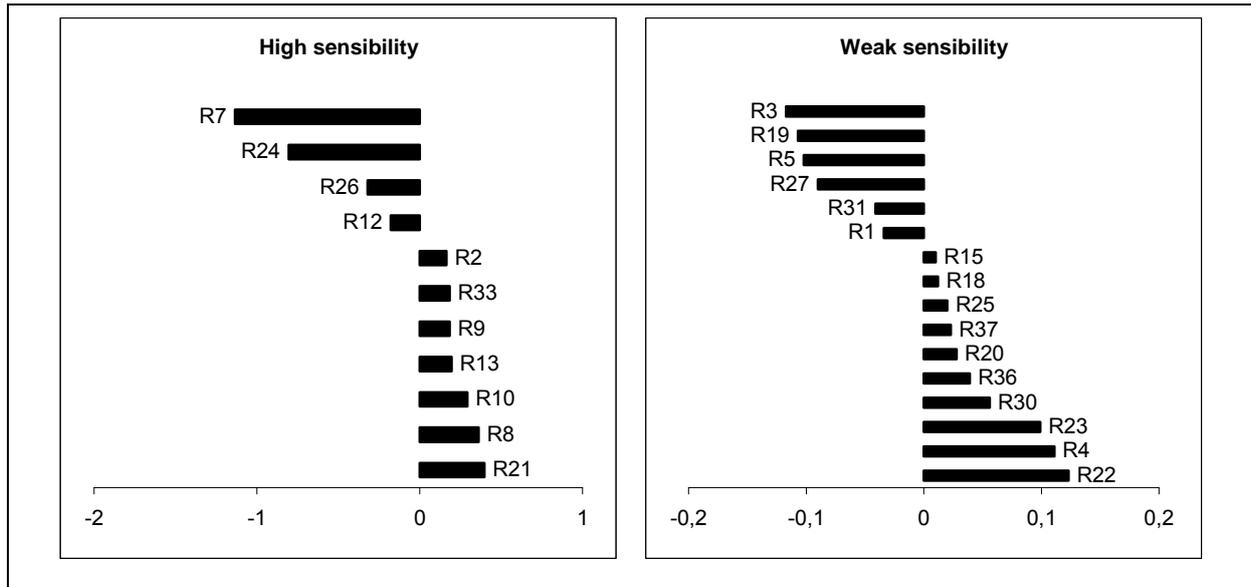


Fig. III.20 : Analyse de sensibilité du monoxyde de carbone (CO) à $T = 973\text{ K}$ et $\phi = 0,6$.

Les réactions (R7), (R8), (R9) et (R10) s'étaient déjà révélées comme importantes dans le système H_2 / O_2 , on souligne qu'elles influencent aussi fortement le comportement du CO. Toutes les réactions présentes dans les résultats de l'analyse de sensibilité du CO sont prises en compte dans le MS.

III.4.3. Le sous-mécanisme CH_2O

Le formaldéhyde est un intermédiaire influençant l'oxydation de nombreux combustibles hydrocarbonés. La consommation du formaldéhyde se fait majoritairement par les réactions (R28) et (R35).



Pour les conditions de l'étude, la figure III.21 met en évidence la prédominance de ces réactions (R28) et (R35) avant la température d'ignition, tandis qu'à températures plus élevées ce sont les réactions (R5) et (R23) qui prévalent.

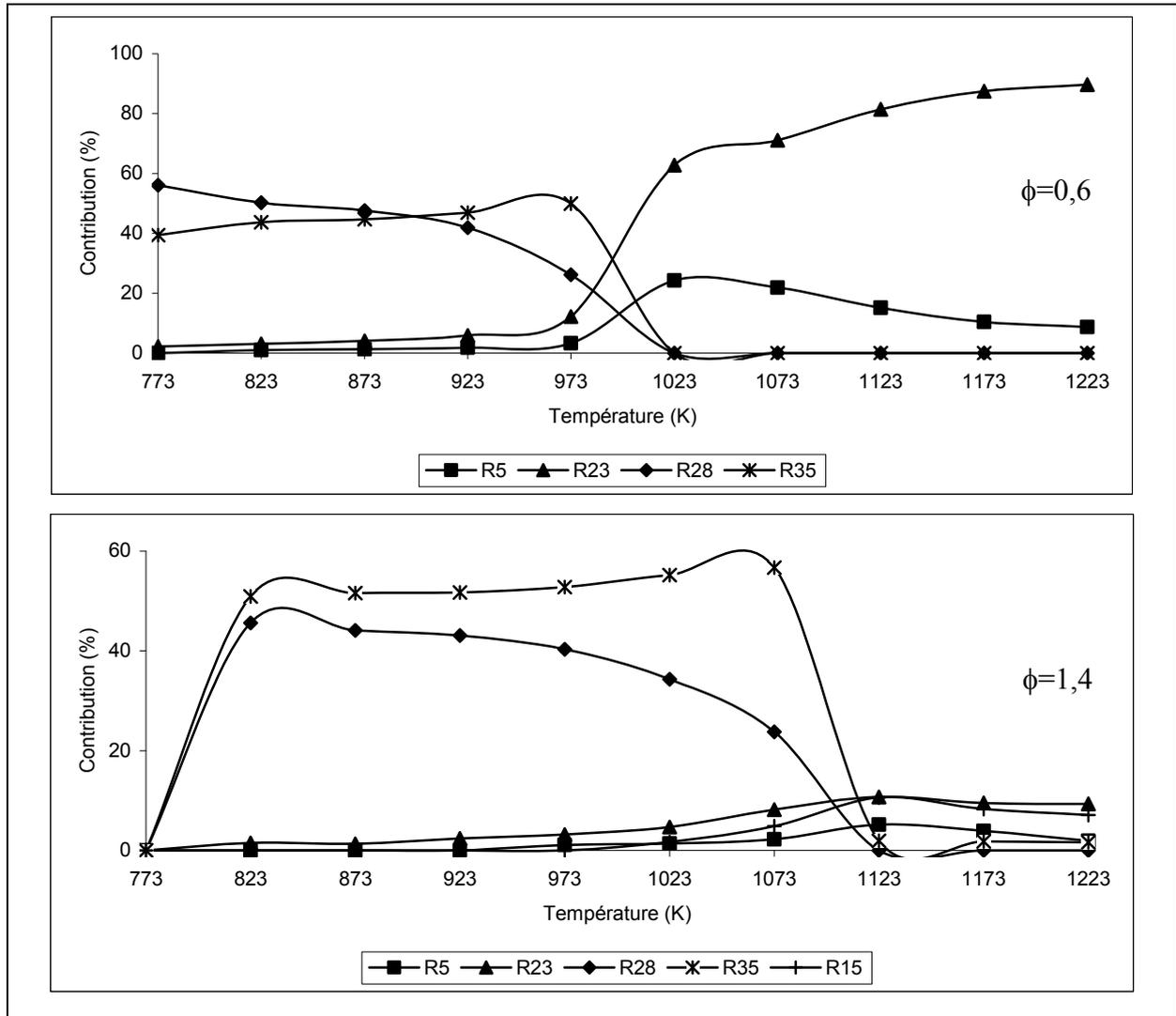


Fig. III.21 : Contribution à la consommation du formaldéhyde (CH_2O).

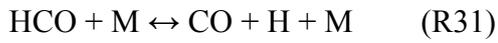
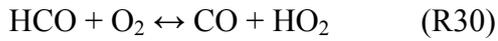
Les réactions entre CH_2O et les espèces radicalaires sont importantes à faible richesse pour des températures élevées. La consommation se produit avec les radicaux oxygénés O et OH selon :



La réaction faisant intervenir l'atome d'hydrogène (R15) n'intervient que pour des richesses élevées comme on peut le constater sur la figure III.21.



L'ensemble de ces réactions mène à la formation d'un radical formyle. Il est très rapidement transformé en CO par les réactions (R30) et (R31).



Ces deux réactions complémentaires permettent la conversion totale du radical formyle comme on peut le constater sur la figure III.22.

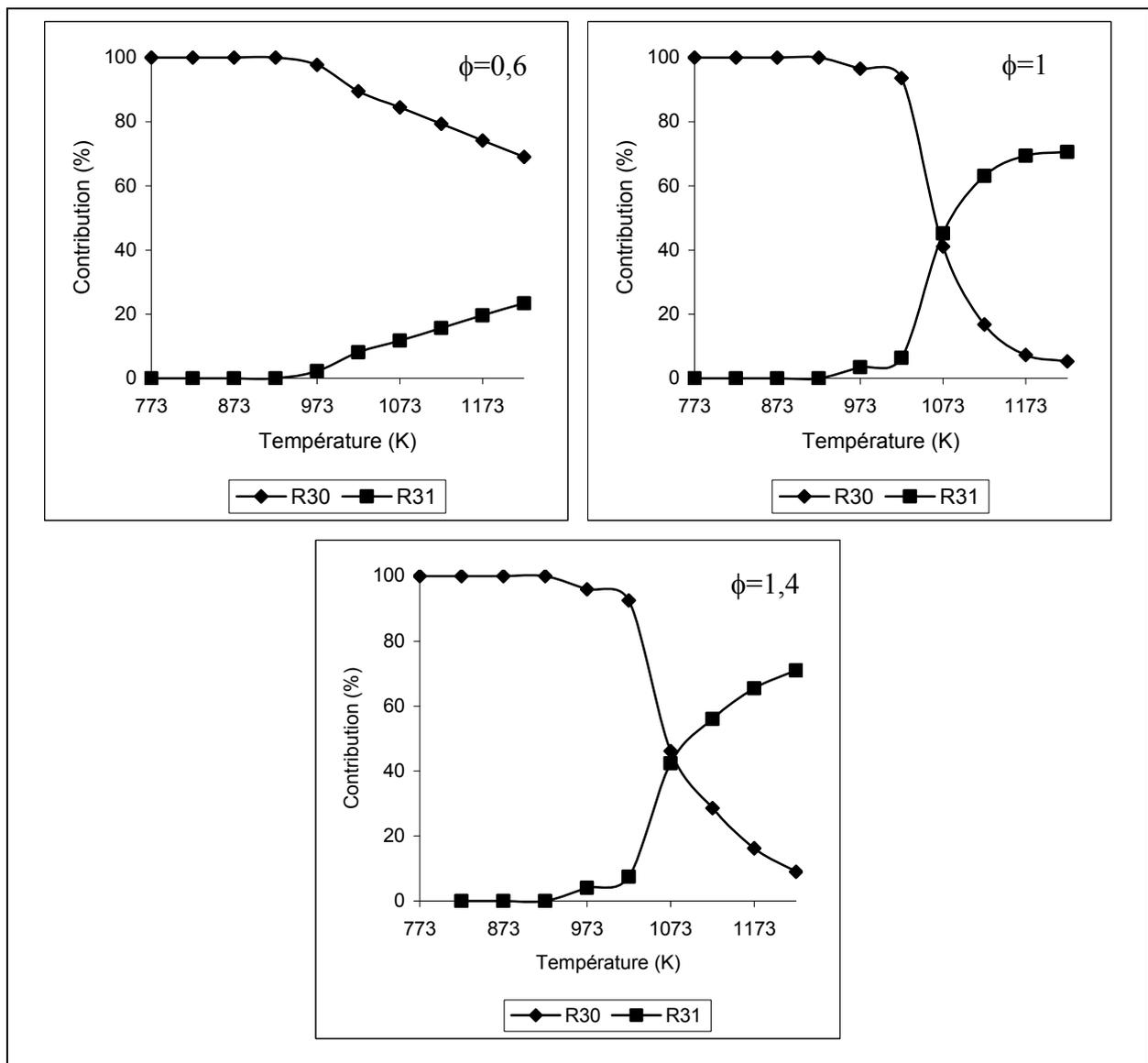
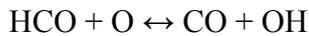
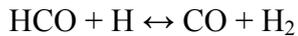
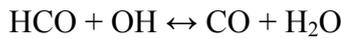


Fig. III.22 : Contribution à la consommation du radical formyle (HCO).

Le radical formyle réagit également avec des espèces radicalaires :



Cependant, les très faibles valeurs des constantes de vitesses de ces réactions nous ont conduits à les éliminer du schéma réactionnel.

III.4.4. L'oxydation du CH₄

Le méthane est probablement le combustible hydrocarboné le plus étudié. D'une part à cause de sa structure simple et d'autre part car il s'agit d'un gaz très utilisé pour des besoins industriels et domestiques. Il s'agit également d'un sous-produit typique apparaissant dans de nombreux procédés industriels. Le mécanisme d'oxydation du méthane dépend fortement du régime de température. Dans le schéma général de l'oxydation des alcanes, on peut distinguer deux domaines de température auxquels sont associés deux mécanismes [Bud 06]:

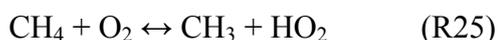
- le mécanisme basse température pour $T < 800 \text{ K}$,
- le mécanisme haute température pour $T > 1000 \text{ K}$.

Entre ces deux domaines de températures, aucun des deux mécanismes ne peut être négligé a priori.

III.4.4.1. Oxydation à basse température

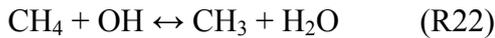
La chimie du méthane à faibles températures n'a qu'une importance moindre dans les systèmes de combustion. Cependant, elle est impliquée dans l'émission d'hydrocarbures imbrûlés. L'oxydation partielle du méthane produit des composés oxygénés tels que le méthanol (CH₃OH, qui n'est formé qu'à très faible température et par conséquent négligeable dans la présente étude) et le formaldéhyde (CH₂O). L'étape d'initiation de l'oxydation du méthane correspond tout d'abord à l'abstraction d'un atome d'hydrogène.

Cependant, de part la structure tétraédrique de la molécule et les fortes liaisons énergétiques C-H, le méthane est extrêmement stable, et à faibles températures l'étape d'ignition peut être la réaction limitante pour la conversion globale. Dans les systèmes méthane-oxygène, la chimie est généralement initiée par la réaction :



Après une analyse des voies réactionnelles, il apparaît que cette réaction contribue davantage à la production du méthane qu'à sa consommation (à température d'ignition à richesse 0,6). Cependant certains auteurs ont montré son importance [Dag 91]. Les radicaux méthyle (CH_3) et peroxyde (HO_2) sont faiblement réactifs. L'oxydation du méthane implique des caractéristiques différentes de celles des hydrocarbures plus lourds en raison notamment de la faible réactivité du radical CH_3 .

La consommation du méthane est principalement issue de la réaction [Mac 91] :



Ce fait est confirmé par l'analyse des voies réactionnelles présentée en figure III.23. On remarque la prédominance de la réaction (R22) quelque soit la richesse pour nos conditions d'étude.

Le radical méthyle peut quant à lui réagir avec le radical peroxyde pour former directement le radical méthoxy.

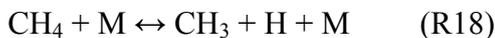


L'importance de cette réaction est surtout visible dans la zone de température correspondant à l'ignition et à faible richesse comme décrit sur la figure III.25.

Les réactions suivantes appartiennent au mécanisme haute température.

III.4.4.2. Oxydation à haute température

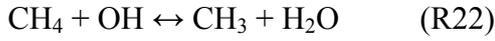
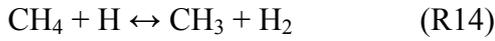
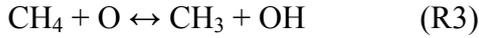
A haute température et richesse, l'ignition se produit à travers la réaction (R18), produisant ainsi une grande quantité de radicaux méthyle.



Une autre réaction d'ignition est possible, il s'agit de la réaction (R25) cependant, il a été montré [Tab 79] qu'elle est beaucoup moins importante que la réaction (R18).

L'abstraction d'un atome d'hydrogène sur la molécule de méthane donne lieu à plusieurs réactions.

Ces dernières permettent la consommation du méthane grâce à l'intervention de radicaux O/H/OH.



Les résultats de l'analyse des voies réactionnelles présentés en figure III.23 met en évidence l'implication de ces 4 réactions dans la consommation du méthane.

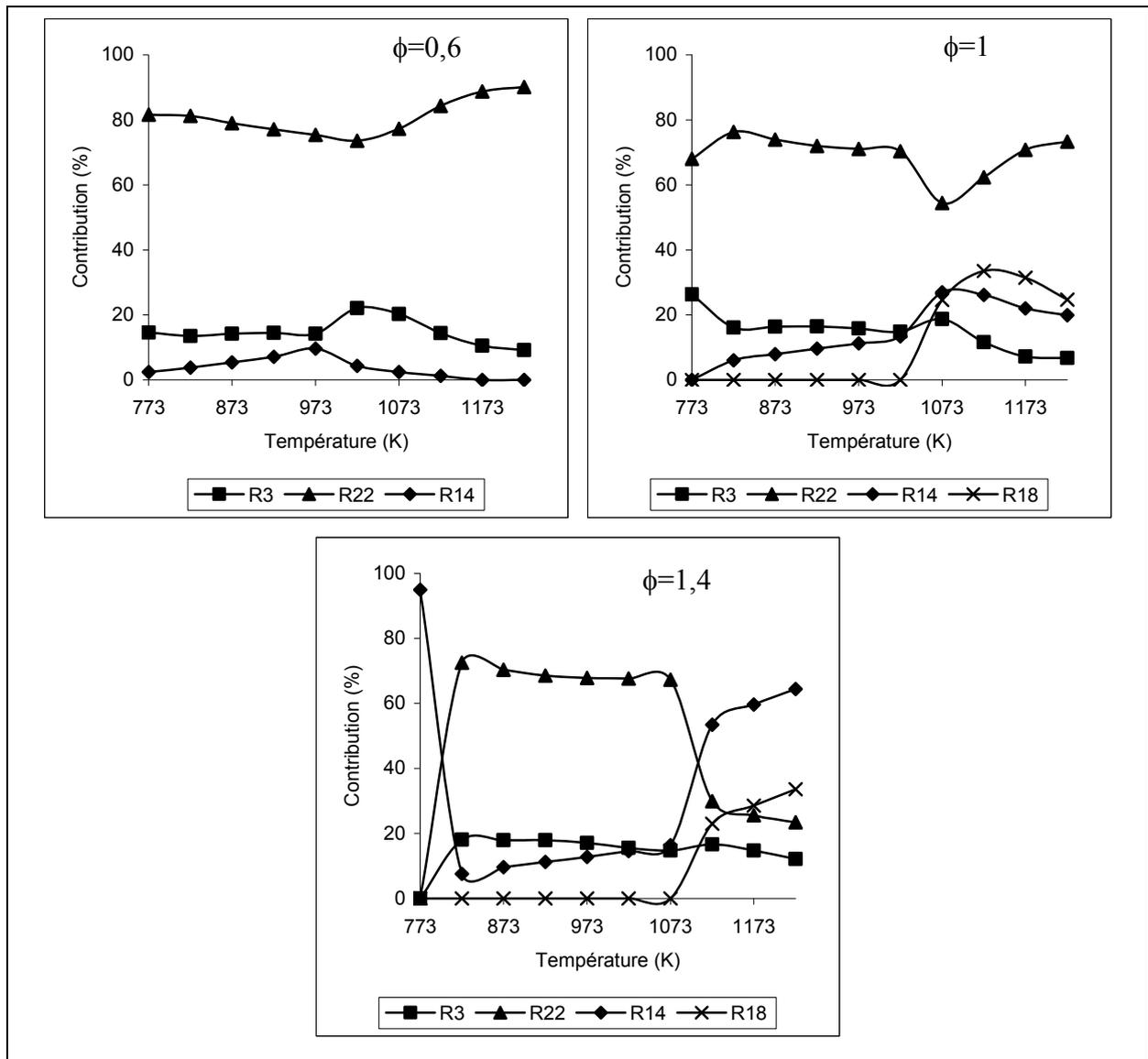


Fig. III.23 : Contribution à la consommation du méthane (CH₄).

La réaction conduisant à la formation du radical méthyle et d'eau est prépondérante. Cependant, à richesse et température élevées la tendance s'inverse, la réaction (R14) contribue davantage à la consommation du méthane que la (R22). La réaction (R3) contribue surtout aux réactions avec O et OH qu'à la consommation du combustible [Pet 87]. Si on remonte à la figure III.16 on voit bien que la réaction (R3) consomme la quasi-totalité du radical oxygène, tandis qu'il ne participe que très peu à la consommation du méthane. Cette réaction peut être qualifiée de piège à radicaux oxygène.

Le radical méthyle formé dans ces réactions est l'espèce clé de l'oxydation du méthane et est responsable du comportement inhabituel de l'oxydation de cet hydrocarbure. A la différence des autres radicaux hydrocarbonés, le CH₃ est peu réactif et sa concentration peut augmenter considérablement. Plusieurs réactions de consommation sont en compétition avec le CH₃, et la vitesse globale d'oxydation du méthane dépend de ces compétitions.

L'oxydation rapide du CH₃ en CH₂O nécessite une température élevée et une concentration suffisante en O₂. L'ignition est très sensible à la réaction entre CH₃ et O₂, [Kee 03] en particulier, la voie menant au méthoxy (R33). Cette étape fait partie de la séquence de réaction :



A hautes températures, la dissociation thermique du radical méthoxy (R17) est facilitée, et les autres réactions de consommation de CH₃O sont négligeables comme on le démontre la figure III.24. La concentration en CO est sensible à la réaction (R33) visualiser sur la figure III.20 même si elle n'apparaît pas dans la contribution à la consommation du radical CH₃O.

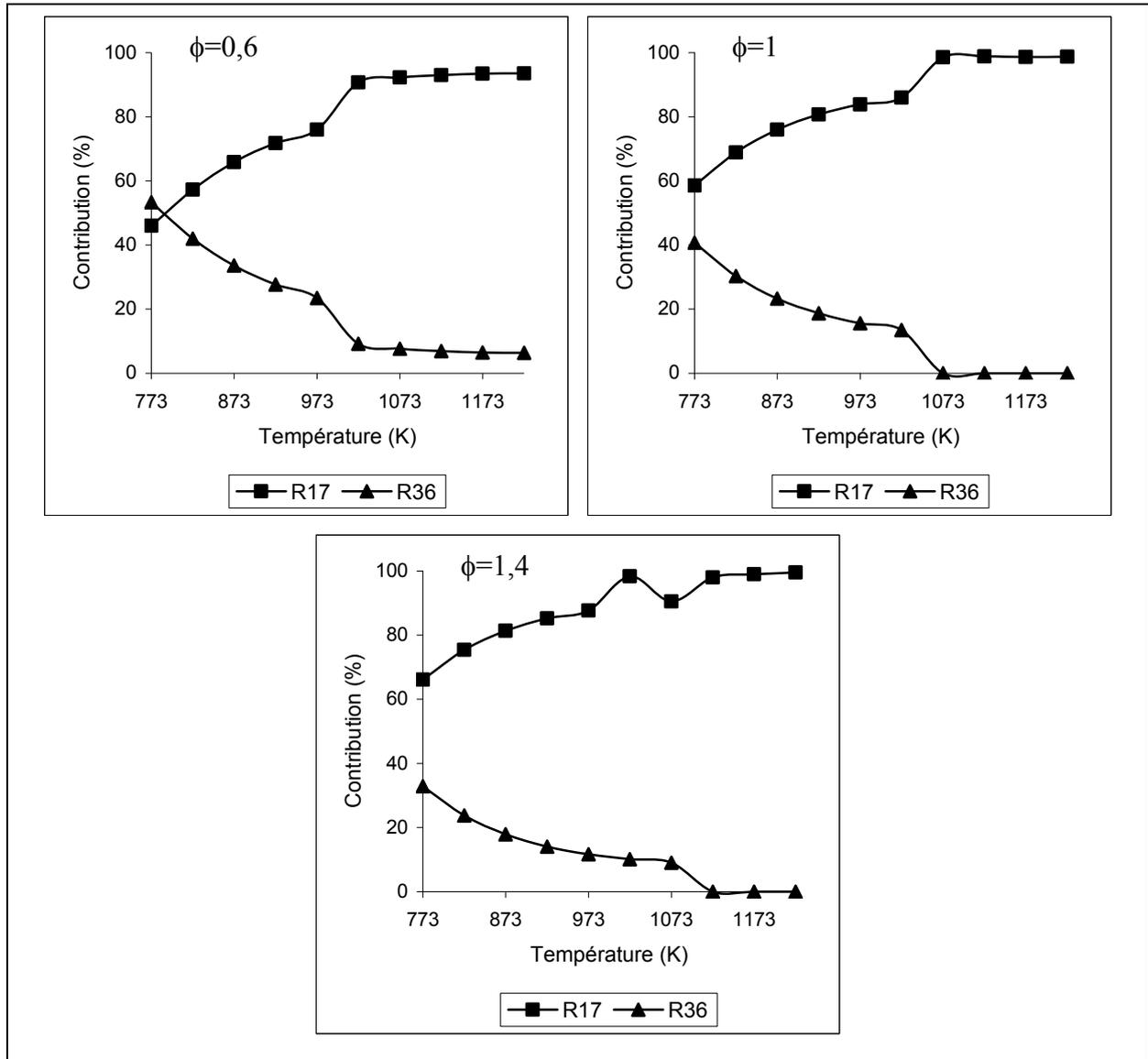
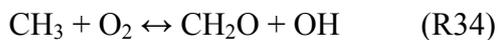
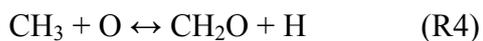


Fig. III.24 : Contribution à la consommation du radical méthoxy (CH_3O).

Sur la figure III.25 on observe que le formaldéhyde peut également être formé directement par :



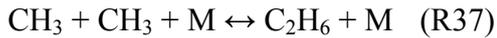
Après la formation de ce groupe radicalaire, le CH_3 est principalement consommé par la réaction faisant intervenir l'atome d'oxygène.



L'hydrogène libéré est rapidement réapprovisionné en dioxygène par la réaction (R7). Les réactions entre le formaldéhyde et les radicaux O/H conduisent à la formation du radical formyle selon les réactions (R5), (R15) et (R23). La figure III.21 illustre ce propos.

Les radicaux HCO [Pet 87] se dissocient alors thermiquement (R31) ou réagissent avec O₂ (R30) pour former du CO (cf. fig. II.22).

En condition de mélange riche, la réaction de CH₃ avec O ou O₂ est moins importante et le radical méthyle peut se recombiner selon :



Visible sur la figure III.25.

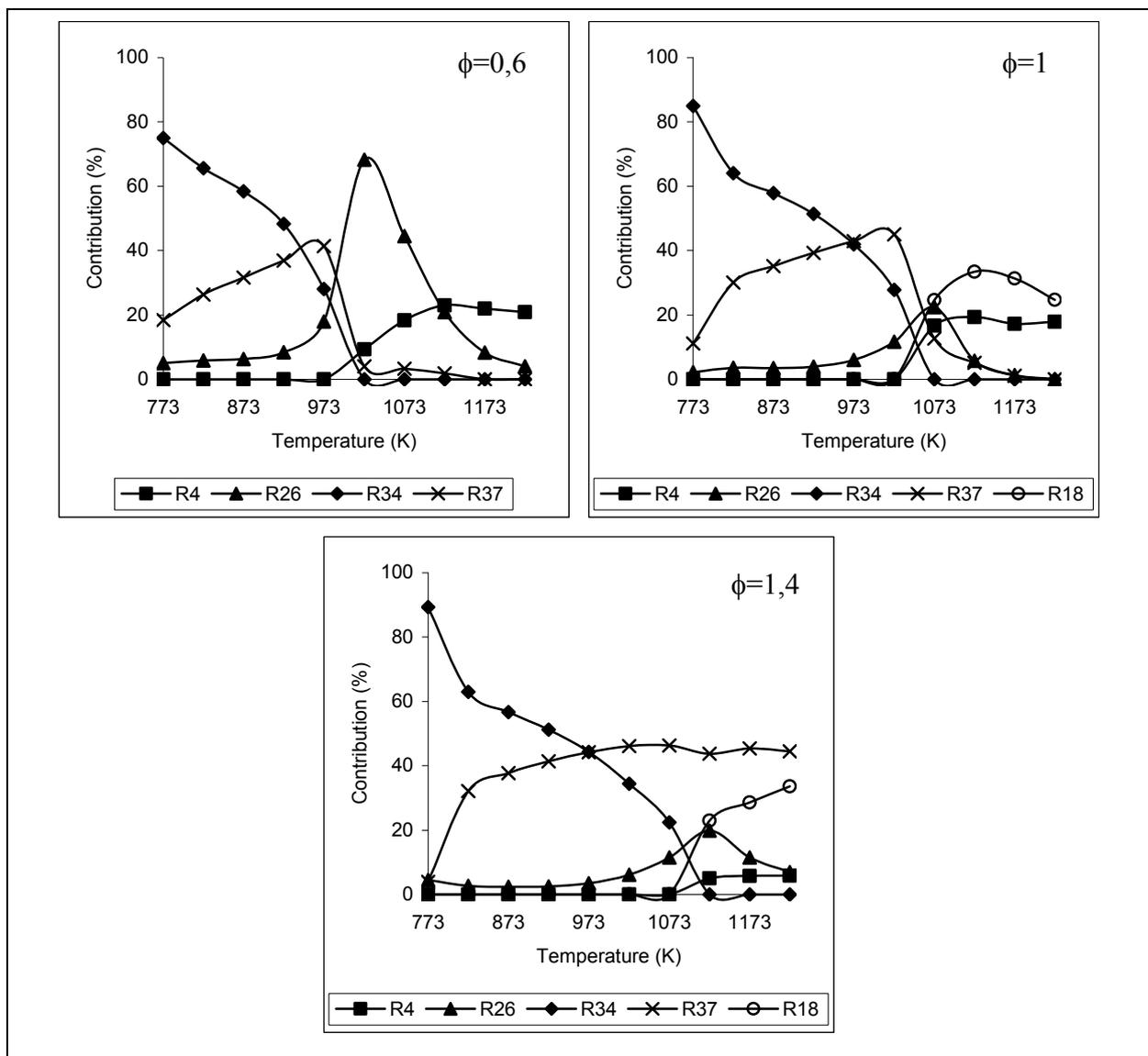


Fig. III.25 : Contribution à la consommation de radical méthyle (CH₃).

Selon Warnatz [War 84] on peut établir 2 voies d'oxydation du méthane :

1. Oxydation directe du CH₃ en CH₃O et CH₂O
2. Recombinaison aboutissant à la formation des C₂.

L'orientation vers l'une ou l'autre des voies se fait en fonction de la richesse. En défaut d'oxygène on aura préférentiellement formation de C₂ tandis qu'en excès d'oxygène la voie de l'oxydation directe est privilégiée.

Les hydrocarbures en C₂ sont alors oxydés par une série de réactions débutant par une abstraction d'un atome d'hydrogène [Kee 03]. Cette séquence permet la conversion de l'éthane en radical éthyle selon la séquence suivante :



La réaction (R41) est décrite comme rapide par la littérature, elle se produit immédiatement après les réactions conduisant à la formation de radicaux méthyle.

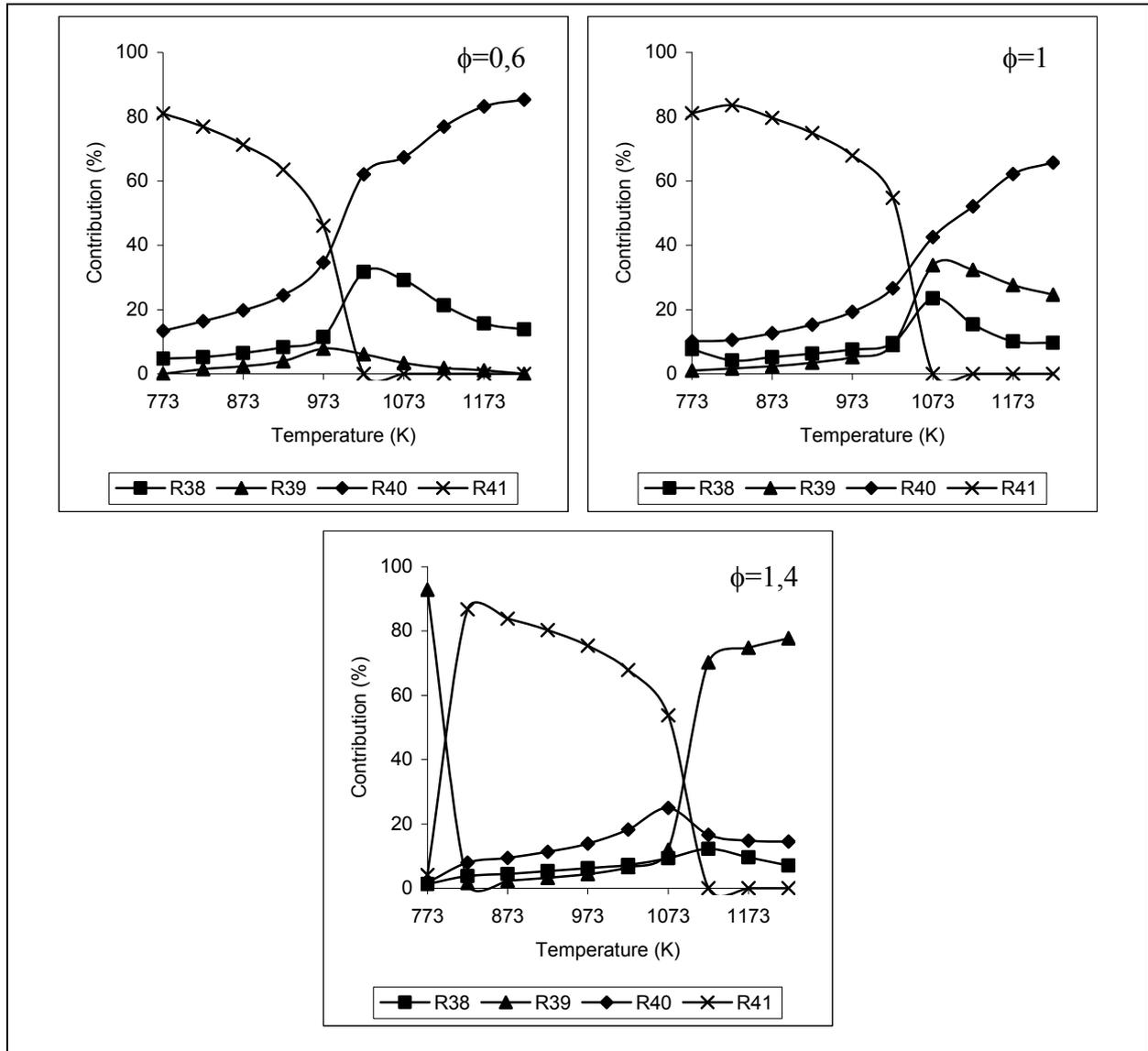
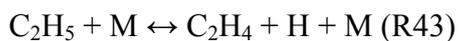


Fig. III.26 : Contribution à la consommation de l'éthane (C_2H_6).

Lorsque le radical méthyle est formé, à faibles températures il permet la formation d'éthyle par le biais de la réaction (R41), tandis qu'à hautes températures il donne du methoxy (R4,34). A l'ignition, la tendance s'inverse, les réactions avec H et OH prévalent.

Principalement 2 réactions permettent la consommation de l'éthyle :



La compétition entre ces 2 réactions est un point clé du mécanisme d'oxydation du méthane, du à l'émission d'un atome d'hydrogène qui présente une grande réactivité. Dans la séquence suivante, l'éthylène formé réagit avec les radicaux O/OH/CH₃.

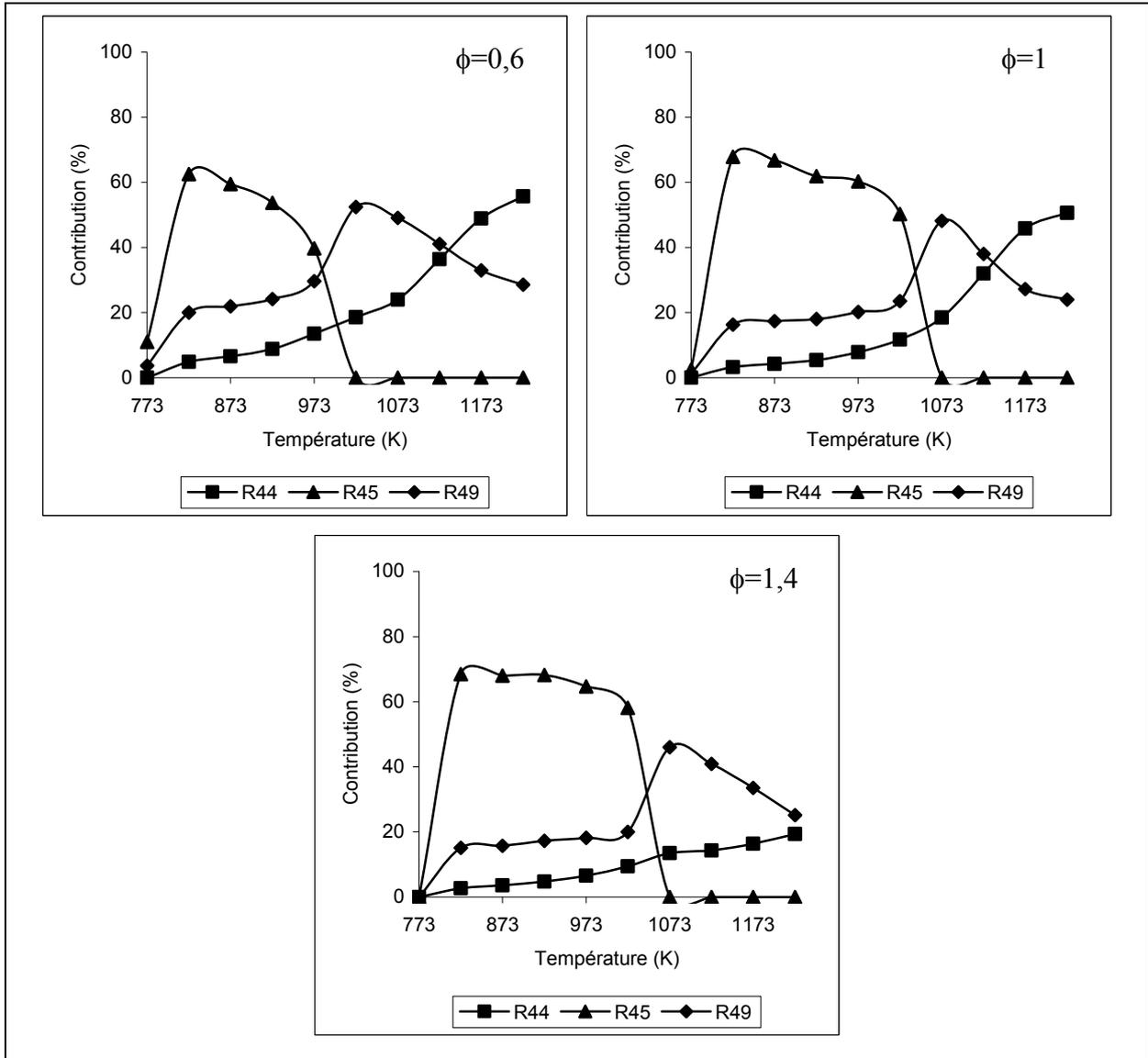
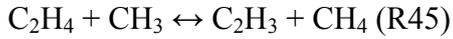
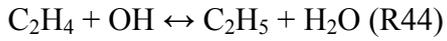
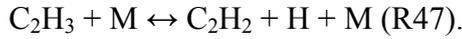


Fig. III.27 : Contribution des différentes réactions de consommation de l'éthylène (C₂H₄).

Comme précédemment, le radical méthyle réagit (R45) dans les températures basses pour laisser ensuite la place aux autres radicaux.

Dans la perspective d'une prise en compte du mécanisme de formation des suies, il est intéressant d'inclure les réactions suivantes dans notre mécanisme squelettique :

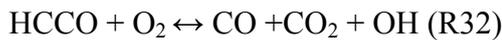


En effet, l'acétylène est le précurseur des noyaux aromatiques qui vont conduire à la constitution des suies dans les produits de la combustion.

L'acétylène principalement consommé par réaction avec l'atome d'oxygène [Mil 90], selon :



Le radical cétonique HCCO est ensuite oxydé en CO et CO₂, principalement par une réaction rapide avec O₂.



La totalité du mécanisme squelettique établi comprend 49 réactions élémentaires et 18 espèces, il figure en annexe I.

En résumé, le schéma réactionnel du mécanisme squelettique que nous avons élaboré est le suivant :

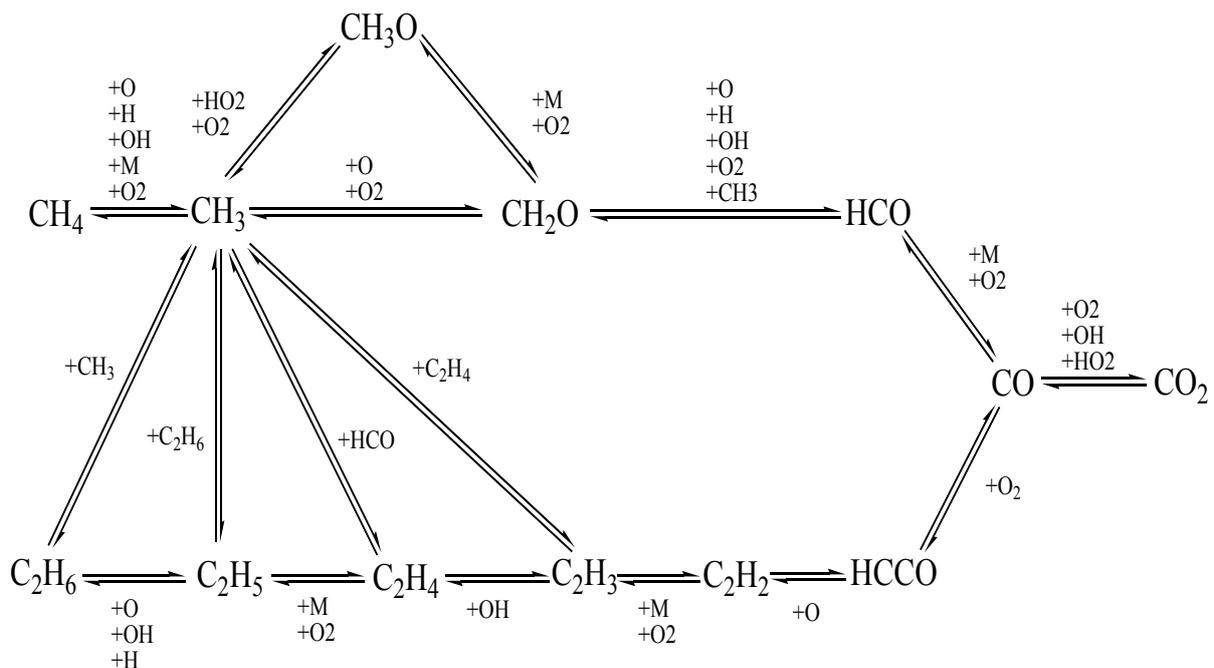


Fig. III.28: Schéma réactionnel du mécanisme squelettique.

Pour des raisons de clarté, le sous-mécanisme H_2 / O_2 n'est pas pris en compte dans le schéma présenté. Dans le paragraphe suivant les résultats de simulation utilisant le MS comme modèle cinétique sont comparés aux données expérimentales.

III.4.5. Comparaison mécanismes squelettiques / expériences

La première étape de réduction est validée par comparaison au mécanisme détaillé. Si les deux mécanismes sont en accord on peut alors continuer la réduction pour aboutir à un mécanisme en quelques étapes. Si le MS présente un comportement différent du complet, alors il est nécessaire d'affiner le mécanisme squelettique établi. L'apport de données expérimentales conforte les solutions numériques obtenues. La figure III.29 présente les résultats issus des expériences et des simulations pour les richesses $0,6/1/1,4$.

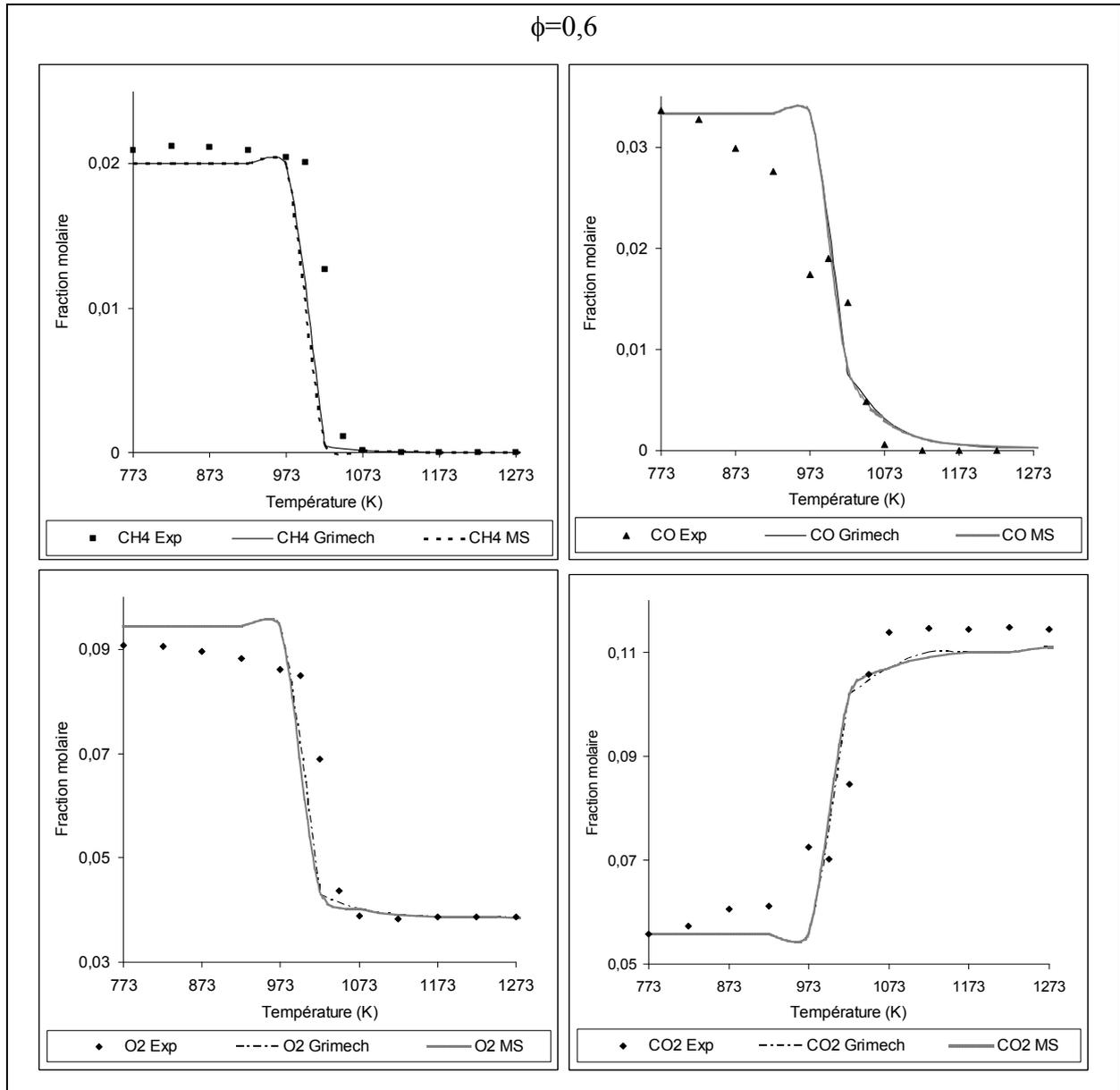


Fig. III.29a : Comparaison expériences / mécanisme détaillé et mécanisme squelettique (MS)

$\phi=0,6$.

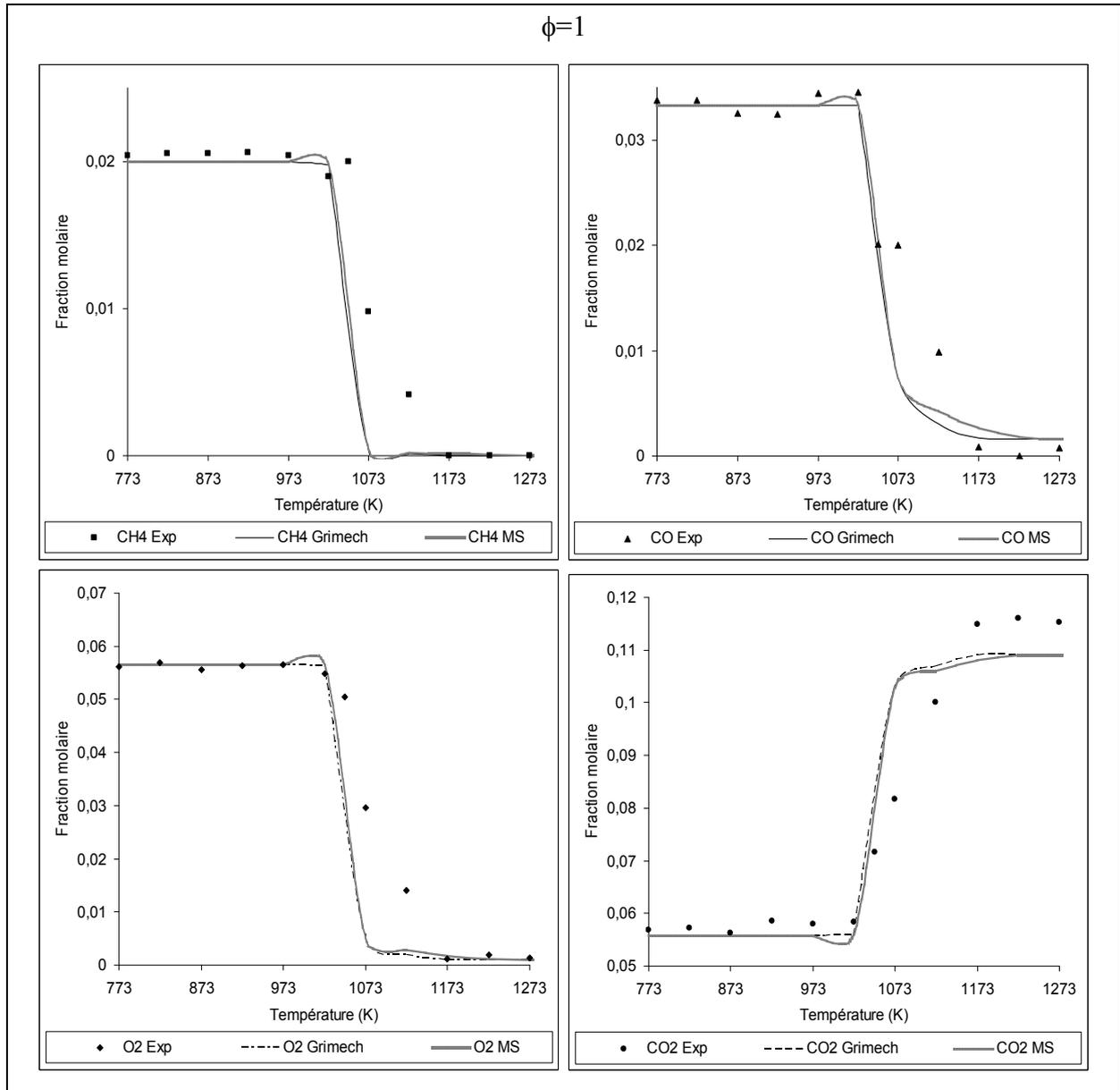


Fig. III.29b : Comparaison expériences / mécanisme détaillé et mécanisme squelettique

(MS) $\phi=1$.

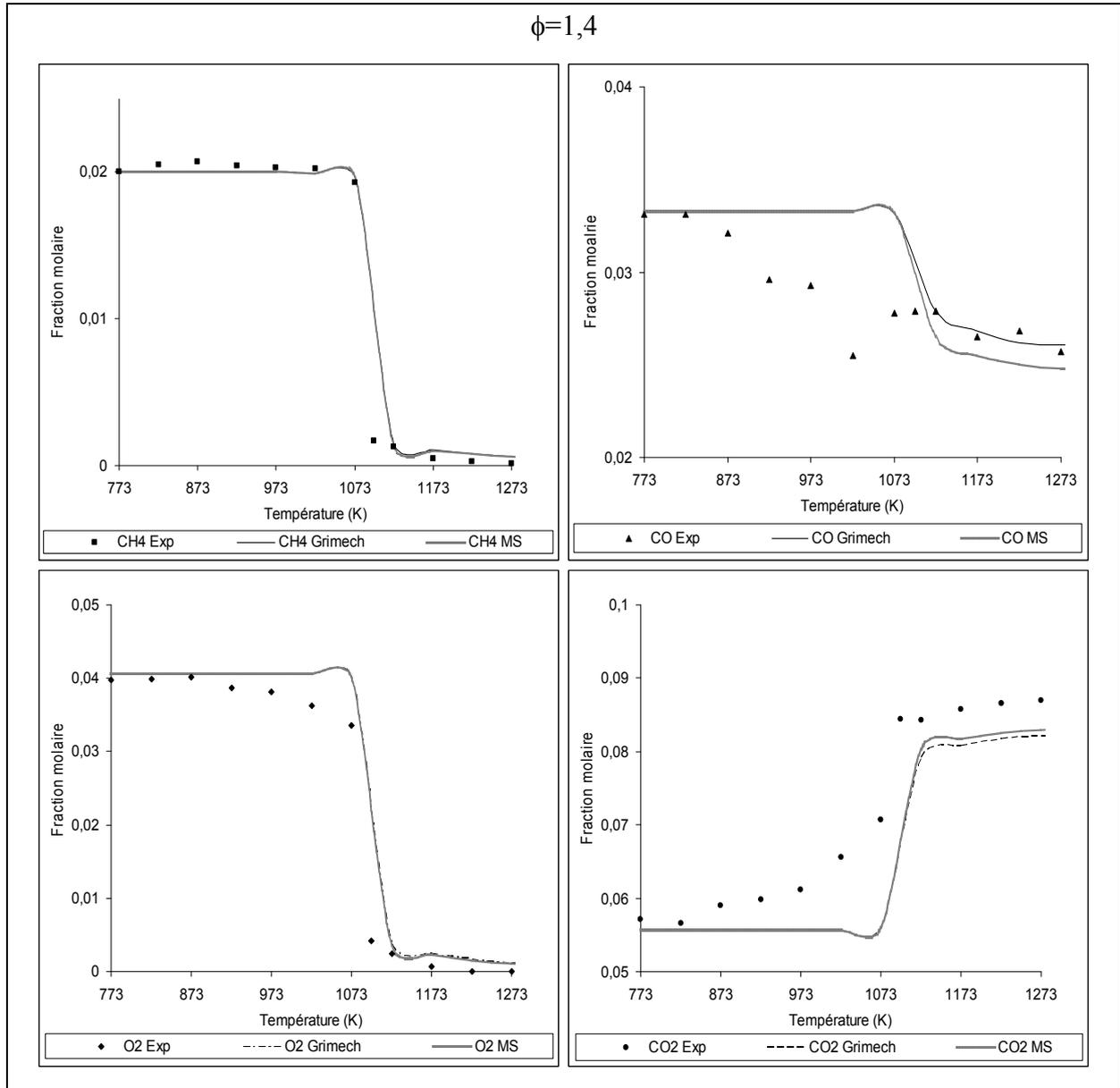


Fig. III.29c : Comparaison expériences / mécanisme détaillé et mécanisme squelettique

(MS) $\phi=1,4$.

On constate pour toutes les richesses un comportement quasi identique entre le Gri-Mech 3.0 et le mécanisme squelettique. On remarque, dans le cas du CO, qu'à richesse élevée le mécanisme squelettique s'éloigne du complet. Cependant nous avons déjà noté une différence entre la simulation obtenue par le Gri-Mech et les données expérimentales, du à l'imprécision du Gri-Mech vis-à-vis de la simulation du CO. On peut considéré comme valide le mécanisme squelettique construit.

III.4.6. Comparaison de différents mécanismes squelettiques

Pour étayer la justesse de notre mécanisme squelettique, nous avons entrepris de comparer notre MS à d'autres mécanismes issus de la littérature.

Ces mécanismes squelettiques ont été testés dans les intervalles de température et de richesse choisis pour ce travail. Ainsi le mécanisme squelettique développé (MS) a été comparé aux données expérimentales et aux mécanismes squelettiques JJ, G, P et Z.

JJ : mécanisme de James [Jam 00]

G : mécanisme de Glarborg [Gla 92]

P : mécanisme de Peters [Pet 93]

Z : mécanisme de Zhou [Zho 01]

Le mécanisme de James et Jaber à été développé pour les simulations de jets réactifs Il comprend 35 réactions et 17 espèces

Le mécanisme de Glarborg a été développé dans le cadre d'une première approche sur la formation des NO_x lors de l'oxydation du méthane. Les conditions d'étude sont similaires aux nôtres. En effet, les expériences sont réalisées par le code de calcul PSR pour différentes richesses et températures. Le mécanisme squelettique comprend 77 réactions et 26 espèces

Peters a étudié l'oxydation du méthane pour des flammes laminaires de diffusion. Après examen numérique des solutions il a constitué un mécanisme squelettique de 18 réactions et 12 espèces. Son étude visait à amener une interprétation plus complète sur les interactions entre la chimie et le transport.

Enfin Zhou est le seul auteur proposant un mécanisme élaboré dans la thématique sur les feux de forêt. Malgré des conditions d'analyses similaires (code de calcul, richesse) l'auteur ne propose pas de comparaison expérimentales. Le mécanisme squelettique développé comprend 22 réactions et 14 espèces.

A titre d'exemple, les figures III.30 et III.31 représentent l'évolution de la fraction molaire du méthane en fonction de la température pour ces différents mécanismes à richesses de 0,6 et 1,4.

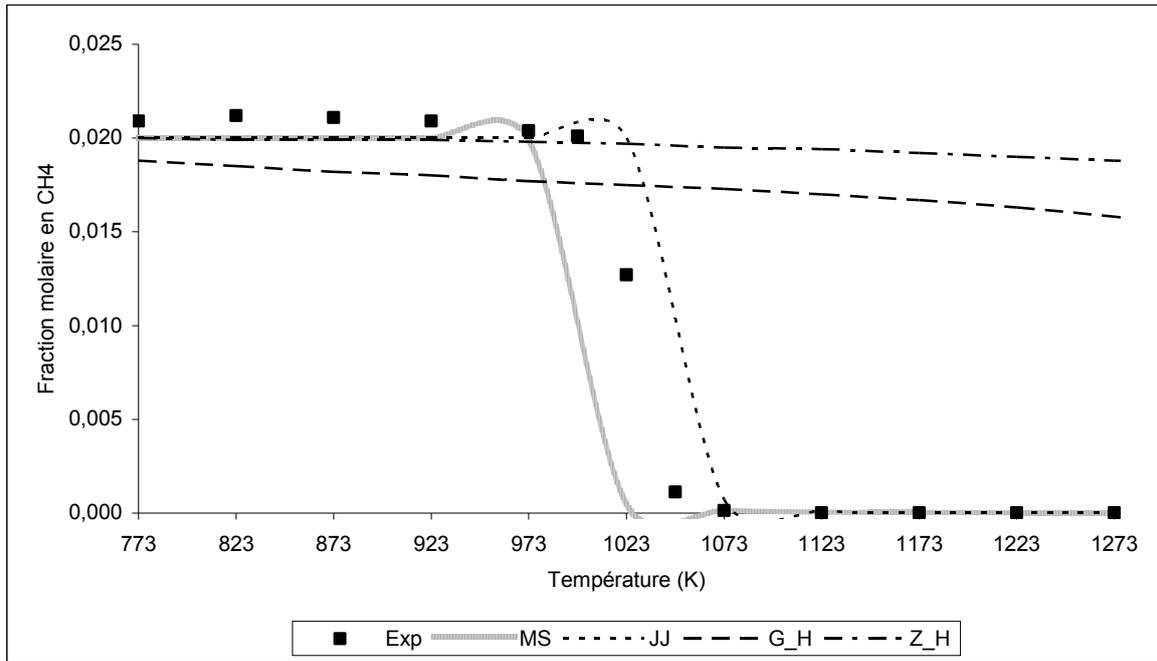


Fig. III.30 : Comparaison expériences / mécanismes squelettiques pour le méthane à $\phi = 0,6$.

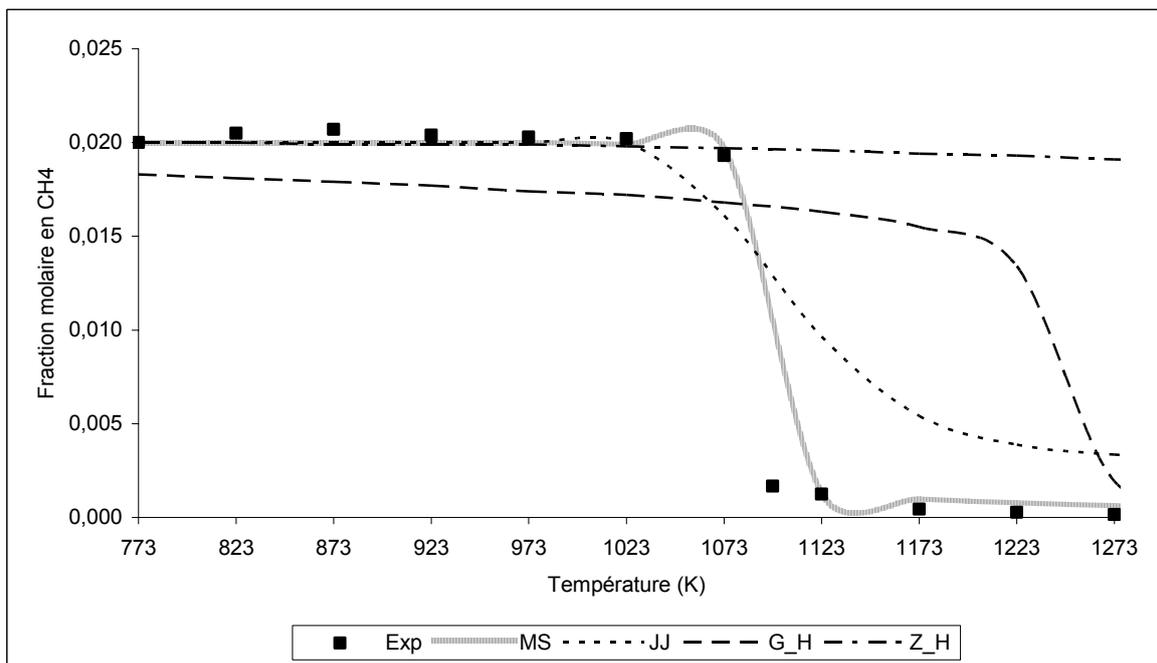


Fig. III.31 : Comparaison expériences / mécanismes squelettiques pour le méthane à $\phi = 1,4$.

Ces deux figures mettent en évidence la disparité entre les fractions molaires calculées données par les mécanismes Z et G et les résultats expérimentaux. De plus les simulations présentées notées G_H et Z_H sur les figures ont été obtenues pour un mélange d'entrée du code PSR contenant l'espèce hydrogène à hauteur de 0,001 en fraction molaire.

En l'absence d'hydrogène ces mécanismes ne traduisent pas l'amorce de la consommation du méthane et de monoxyde de carbone. Le mécanisme de Perters (P) est absent des figures car il ne donne aucune consommation du méthane. En revanche on note que le mécanisme squelettique JJ traduit de manière satisfaisante la consommation du méthane à richesse faible mais il est beaucoup moins satisfaisant à richesse élevée.

Par conséquent, le mécanisme développé au cours de cette thèse est plus performant que les autres pour les mélanges considérés et il ne nécessite pas d'amorçage par l'hydrogène.

Par souci de validation nous avons également testé le MS pour l'oxydation d'un mélange de composition différente de celui étudié dans le cadre de ce travail. Les travaux de Zhou et Mahalingam [Zho 01] ont servi de référence. Ils se rapprochent de la présente étude et sont appliqués à la problématique des feux de forêts mais les compositions des mélanges gazeux étudiés sont celles de bois (hêtre et érable) assez différents des espèces rencontrées en région méditerranéenne. Les fractions molaires des quatre constituants des mélanges gazeux formés lors de la pyrolyse sont les suivantes :

(H) Hêtre : $X_{H_2} = 0,253$; $X_{CO} = 0,307$; $X_{CH_4} = 0,112$; $X_{CO_2} = 0,328$;

(E) Erable : $X_{H_2} = 0,410$; $X_{CO} = 0,256$; $X_{CH_4} = 0,077$; $X_{CO_2} = 0,257$.

La composition de ces mélanges gazeux est très différente de celle issue du pin maritime ($X_{CO} = 0,305$; $X_{CH_4} = 0,184$; $X_{CO_2} = 0,511$).

La figure III.31 présente des résultats de simulation obtenus sur la gamme de température choisie pour notre étude. A titre d'exemple nous avons choisi de suivre l'évolution de la fraction molaire du méthane pour un mélange gazeux de richesse *I*.

On remarque que notre mécanisme (MS) traduit l'oxydation du méthane pour les deux mélanges alors que les compositions sont sensiblement différentes de celles étudiées dans cette thèse. En revanche, le mécanisme de Zhou et Mahalingam (Z) montre un comportement très différent avec notamment une non consommation du méthane dans le cas du mélange (H) sur l'intervalle de température considéré.

La robustesse du mécanisme squelettique est démontrée sur ces résultats de simulation puisque nous obtenons un comportement très similaire pour MS et Gri-Mech pour les deux mélanges. On notera la présence d'une déviation entre 823K et 923K pour le mélange (E) par rapport au Gri-Mech.

Les limites de notre mécanisme semblent apparaître pour des mélanges contenant de forte quantité d'hydrogène, ce qui est logique puisqu'il a été développé pour un mélange CO/CO₂/CH₄.

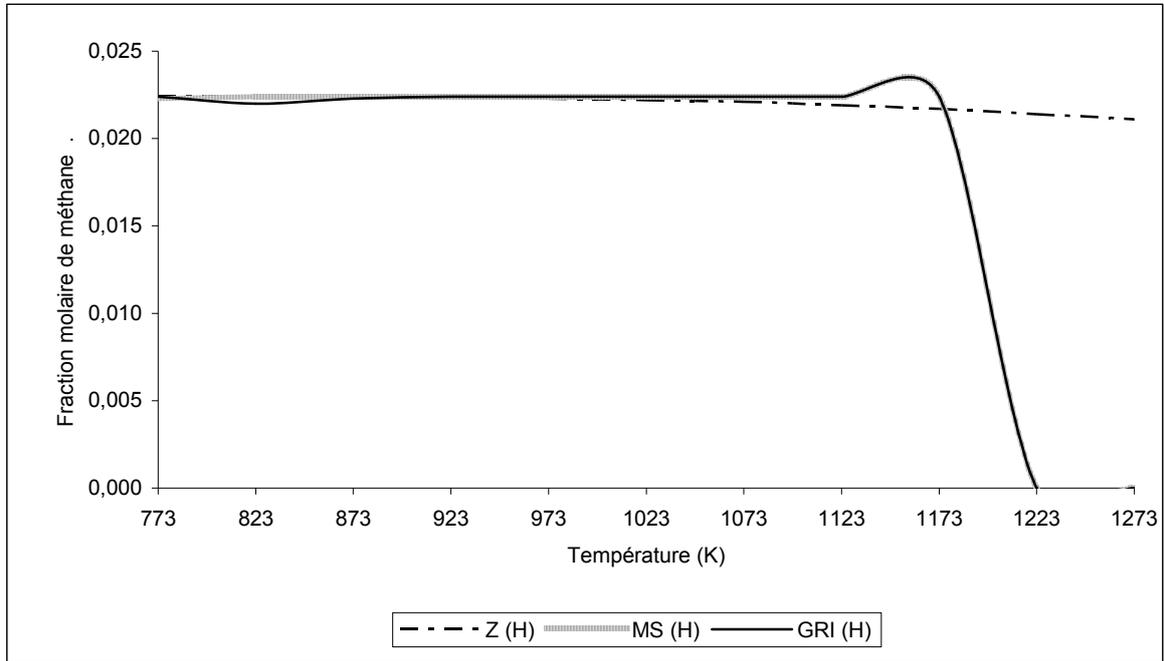


Fig. III.32 : Comparaison mécanisme squelettique / mécanisme de Zhou à $\phi = 1$ pour le mélange (H).

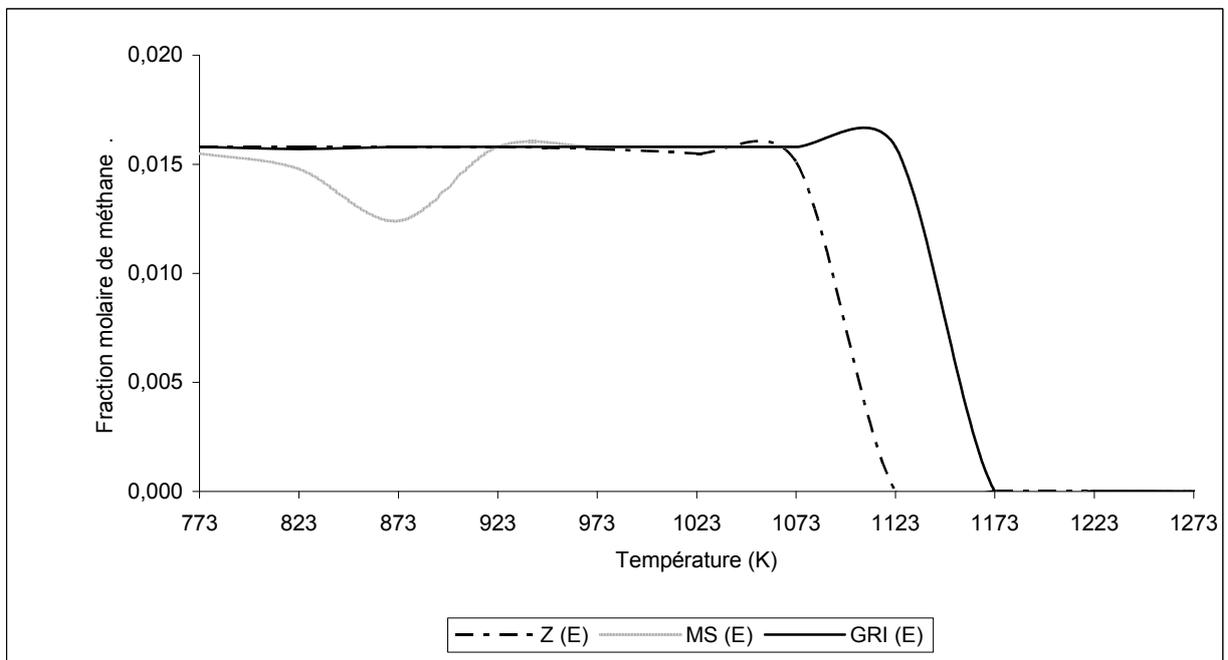
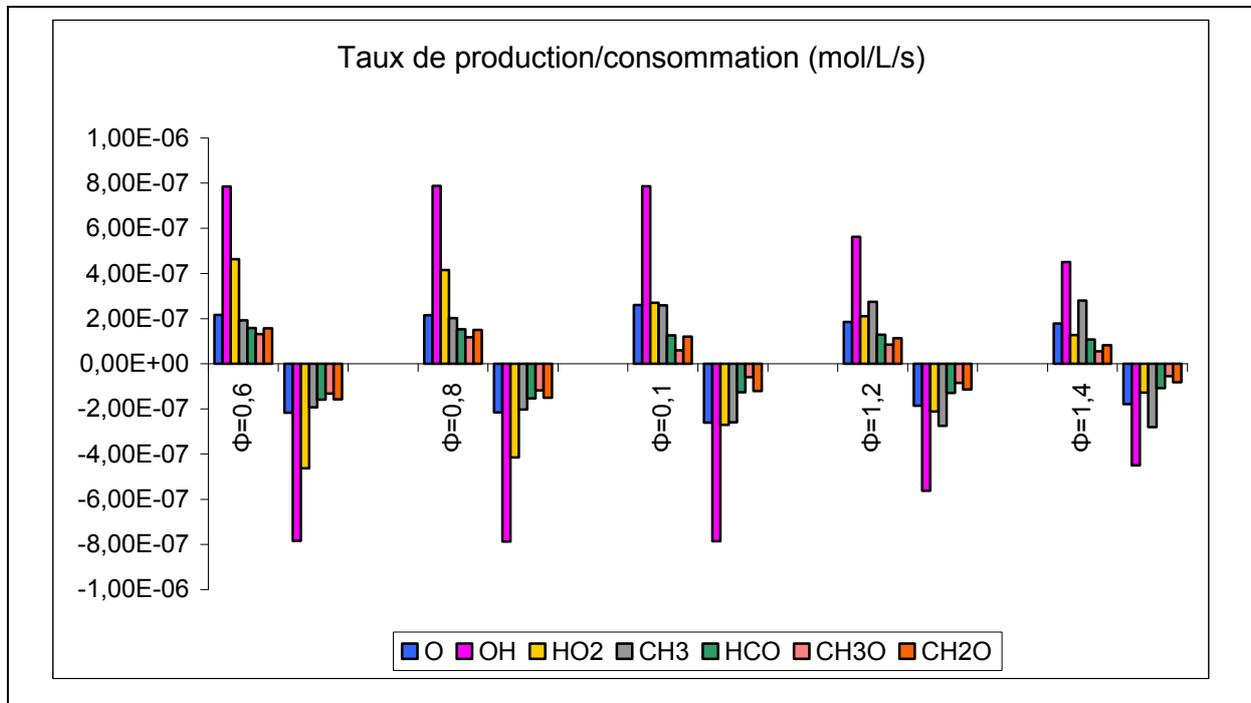


Fig. III.33 : Comparaison mécanisme squelettique / mécanismes de Zhou à $\phi = 1$ pour le mélange (E).

III.5. Construction du mécanisme réduit

Le travail visant à obtenir un mécanisme réduit réside dans l'utilisation de l'AEQS et de l'AEP dont les aspects ont été décrits précédemment (*cf.* paragraphe III.1.3.). En s'affranchissant des espèces instables et des réactions en équilibre partiels, il sera possible d'établir un mécanisme à 4 étapes. Sur les 22 espèces (en comptant le diazote et l'argon) du MS, une analyse de vitesse de production/consommation (ROP dans CHEMKIN[®]) montre que l'AEQS peut être appliquée à : O, OH, HO₂, CH₃, CH₃O, CH₂O, HCO, C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂ et HCCO. En effet pour toutes ces espèces, les vitesses globales de disparition sont égales aux vitesses globales de formation à toutes les températures et richesses étudiées dans le cadre du présent travail. La figure III.34 illustre ce propos pour chaque richesse aux températures d'auto ignition.



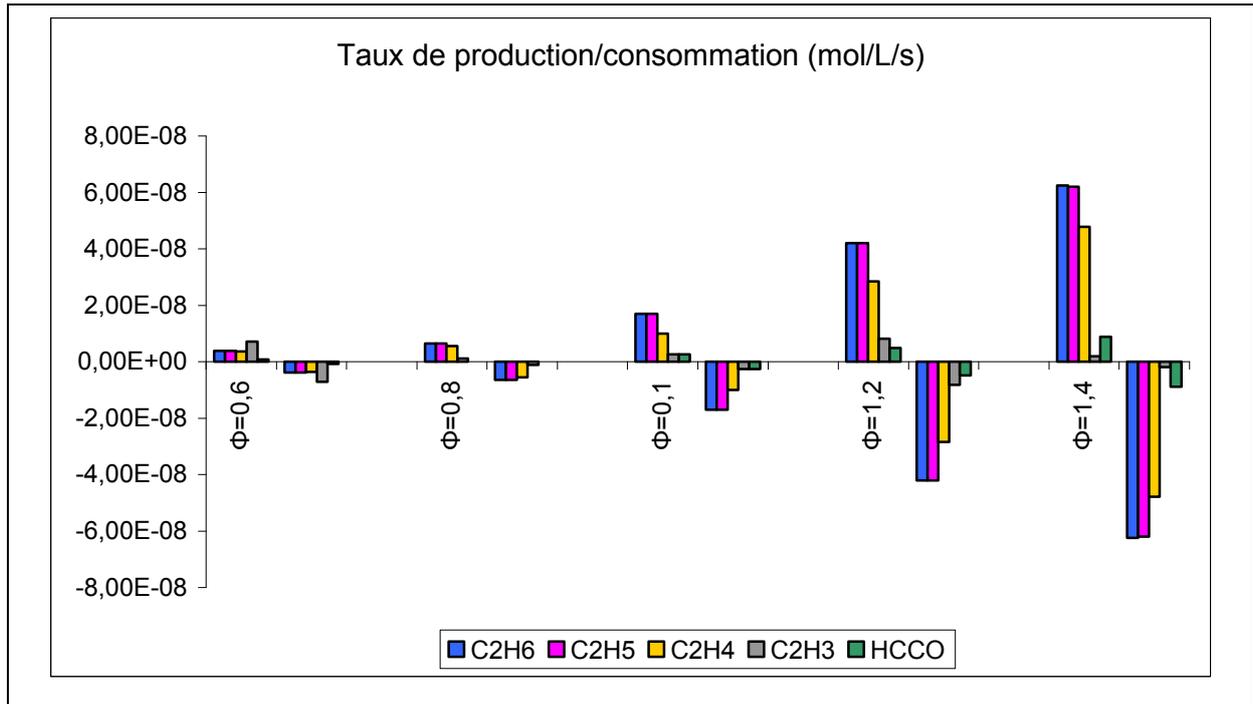


Fig. III.34 : Taux de production et de consommation des espèces instationnaires.

Les espèces non stationnaires sont donc : CH₄, CO, H₂, O₂, CO₂, H₂O et H.

Des travaux précédents [Gri 95, Pet 93] menés sur la réduction de mécanismes montrent la justesse de l'A.E.Q.S. sur les espèces précitées. On notera que le radical hydrogène, bien qu'étant un intermédiaire réactionnel est classée dans les espèces instationnaires de la même manière que cela avait été réalisé par Zhou [Zho 01], Peters [Pet 87], Glarborg [92].

III.5.1. Réduction du mécanisme squelettique

Les vitesses de réaction des espèces (consommation et production) sont fonction des vitesses élémentaires (ω_i) des i équations élémentaires du mécanisme squelettique. Ainsi, d'après le MS, pour les espèces non-stationnaires on peut écrire :

$$L([\text{CH}_4]) = -\omega_3 - \omega_{17} + \omega_{22} - \omega_{28} + \omega_{33} + \omega_{40} + \omega_{41} + \omega_{42} \quad [\text{III.38}]$$

$$L([\text{CO}]) = -\omega_{30} - \omega_{35} - \omega_{37} + \omega_{45} + \omega_{46} + 2\omega_{49} \quad [\text{III.39}]$$

$$L([\text{H}_2]) = -\omega_1 + \omega_{16} + \omega_{17} + \omega_{18} + \omega_{19} - \omega_{26} \quad [\text{III.40}]$$

$$L([O_2]) = \omega_2 + \omega_9 - \omega_{10} - \omega_{11} - \omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{14} + \omega_{16} - \omega_{20} + \omega_{27} \quad [\text{III.41}]$$

$$+ \omega_{33} - \omega_{36} - \omega_{37} - \omega_{38} - \omega_{39} - \omega_{44} - \omega_{45} - \omega_{47} - \omega_{48} - \omega_{49}$$

$$L([CO_2]) = \omega_{30} + \omega_{35} + \omega_{37} \quad [\text{III.42}]$$

$$L([H_2O]) = \omega_{25} + \omega_{26} + \omega_{27} + \omega_{28} + \omega_{29} + \omega_{31} + \omega_{32} \quad [\text{III.43}]$$

$$L([H]) = \omega_1 + \omega_4 + \omega_8 - \omega_{10} - \omega_{11} - \omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{14} - \omega_{15} - \omega_{16} - \omega_{17} \quad [\text{III.44}]$$

$$- \omega_{18} - \omega_{19} - \omega_{20} - \omega_{21} - \omega_{22} - \omega_{23} - \omega_{24} + \omega_{26} + \omega_{30} + \omega_{46}$$

Pour les espèces en AEQS d'après le MS, on peut écrire :

$$L([O]) = -\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \omega_4 - \omega_5 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - 2\omega_9 + \omega_{10} + \omega_{25} + \omega_{37} + \omega_{38} = 0 \quad [\text{III.45}]$$

$$L([OH]) = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_5 + \omega_6 + \omega_{10} + 2\omega_{15} - 2\omega_{25} - \omega_{26} - \omega_{27} \quad [\text{III.46}]$$

$$- \omega_{28} - \omega_{29} - \omega_{30} - \omega_{31} - \omega_{32} + \omega_{34} + \omega_{35} + \omega_{39} + \omega_{49} = 0$$

$$L([HO_2]) = -\omega_2 + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} - \omega_{15} - \omega_{16} + \omega_{20} - \omega_{27} \quad [\text{III.47}]$$

$$- \omega_{33} - \omega_{34} - \omega_{35} + \omega_{36} + \omega_{44} + \omega_{45} + \omega_{47} + \omega_{48} = 0$$

$$L([CH_3]) = \omega_3 - \omega_4 + \omega_7 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{33} - \omega_{34} \quad [\text{III.48}]$$

$$- \omega_{38} - \omega_{39} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42} - 2\omega_{43} = 0$$

$$L([CH_3O]) = \omega_{21} + \omega_{34} + \omega_{38} - \omega_{44} = 0 \quad [\text{III.49}]$$

$$L([CH_2O]) = \omega_4 - \omega_5 - \omega_{18} - \omega_{21} - \omega_{29} - \omega_{36} + \omega_{39} - \omega_{40} + \omega_{44} = 0 \quad [\text{III.50}]$$

$$L([HCO]) = \omega_5 + \omega_7 + \omega_{18} + \omega_{29} + \omega_{36} + \omega_{40} - \omega_{45} - \omega_{46} = 0 \quad [\text{III.51}]$$

$$L([C_2H_6]) = -\omega_6 - \omega_{19} - \omega_{31} - \omega_{41} + \omega_{43} = 0 \quad [\text{III.52}]$$

$$L([C_2H_5]) = \omega_6 + \omega_{19} + \omega_{23} + \omega_{31} + \omega_{41} - \omega_{47} = 0 \quad [\text{III.53}]$$

$$L([C_2H_4]) = -\omega_7 - \omega_{23} - \omega_{32} - \omega_{42} + \omega_{47} = 0 \quad [III.54]$$

$$L([C_2H_3]) = \omega_{24} + \omega_{32} + \omega_{42} - \omega_{48} = 0 \quad [III.55]$$

$$L([C_2H_2]) = -\omega_8 - \omega_{24} + \omega_{48} = 0 \quad [III.56]$$

$$L([HCCO]) = \omega_8 - \omega_{49} = 0 \quad [III.57]$$

Grâce à l'analyse des voies réactionnelles les vitesses suivantes ont été identifiées comme étant les plus élevées pour les espèces en AEQS considérées : ω_1 pour O, ω_{26} pour OH, ω_{15} pour HO₂, ω_{34} pour CH₃, ω_{21} pour CH₃O, ω_{18} pour CH₂O, ω_{46} pour HCO, ω_{19} pour C₂H₆, ω_{23} pour C₂H₅, ω_{32} pour C₂H₄, ω_{24} pour C₂H₃, ω_8 pour C₂H₂, ω_{49} pour HCCO.

De la même façon que Peters [Pet 87] et Zhou [Zho 01], par combinaison linéaire des équations [III.45] à [III.57], les vitesses de consommation les plus élevées des espèces en AEQS sont substituées dans les équations [III.38] à [III.44].

On obtient :

$$L([CH_4]) = -\omega_3 - \omega_{17} + \omega_{22} - \omega_{28} + \omega_{33} + \omega_{40} + \omega_{41} + \omega_{42} \quad [III.58]$$

$$\begin{aligned} &L([CO]) + \{L([HCO]) + L([CH_2O]) + L([CH_3O]) + L([CH_3]) + 2L([HCCO]) \\ &+ 2L([C_2H_2]) + 2L([C_2H_3]) + 2L([C_2H_4]) + 2L([C_2H_5]) + 2L([C_2H_6])\} = \\ &\omega_3 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{30} - \omega_{33} - \omega_{35} - \omega_{37} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42} \end{aligned} \quad [III.59]$$

$$\begin{aligned} &L([H_2]) - \{L([OH]) - 2L([HO_2]) - 2L([O]) + L([HCCO]) + L([C_2H_2]) \\ &+ L([C_2H_3]) + 2L([C_2H_4]) + 2L([C_2H_5]) + 3L([C_2H_6]) + L([CH_2O]) \\ &+ L([CH_3O]) + 2L([CH_3])\} = \\ &3\omega_2 + 3\omega_3 + \omega_4 + 2\omega_7 + 4\omega_9 - 3\omega_{10} - 2\omega_{11} - 2\omega_{12} - 2\omega_{13} - 2\omega_{14} + \\ &3\omega_{16} + 3\omega_{17} - 2\omega_{20} - 2\omega_{22} + 3\omega_{27} + 3\omega_{28} + \omega_{30} + \omega_{35} - 3\omega_{36} - 2\omega_{37} \\ &- 3\omega_{38} - 2\omega_{39} - 3\omega_{40} - 3\omega_{41} - 3\omega_{42} - \omega_{43} - 2\omega_{44} - 2\omega_{45} - 2\omega_{47} - 2\omega_{48} \end{aligned} \quad [III.60]$$

$$\begin{aligned}
 &L([O_2]) - \{L([HCCO]) + L([C_2H_2]) + L([C_2H_3]) + L([C_2H_4]) + L([C_2H_5]) \\
 &+ L([C_2H_6])\} = \\
 &\omega_2 + \omega_7 + \omega_9 - \omega_{10} - \omega_{11} - \omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{14} + \omega_{16} - \omega_{20} + \omega_{27} + \omega_{33} \\
 &- \omega_{36} - \omega_{37} - \omega_{38} - \omega_{39} - \omega_{43} - \omega_{44} - \omega_{45} - \omega_{47} - \omega_{48}
 \end{aligned} \tag{III.61}$$

$$L([CO_2]) = \omega_{30} + \omega_{35} + \omega_{37} \tag{III.62}$$

$$\begin{aligned}
 &L([H_2O]) + \{L([OH]) + 2L([HO_2]) + L([O]) - L([CH_3])\} = \\
 &- 2\omega_2 - \omega_3 - 2\omega_7 - 2\omega_9 + 2\omega_{10} + 2\omega_{11} + 2\omega_{12} + 2\omega_{13} + 2\omega_{14} - 2\omega_{16} \\
 &- \omega_{17} + 2\omega_{20} + \omega_{22} - 2\omega_{27} - \omega_{28} - \omega_{30} - \omega_{33} - \omega_{35} + 2\omega_{36} + \omega_{37} + 2\omega_{38} \\
 &+ 2\omega_{39} + \omega_{40} + \omega_{41} + \omega_{42} + 2\omega_{43} + 2\omega_{44} + 2\omega_{45} + 2\omega_{47} + 2\omega_{48}
 \end{aligned} \tag{III.63}$$

$$\begin{aligned}
 &L([H]) + \{L([OH]) + 2L([O]) + L([HO_2]) + L([HCO]) + L([C_2H_3]) \\
 &+ L([C_2H_5]) + L([CH_3]) + L([CH_3O])\} = \\
 &- 2\omega_2 - 2\omega_4 - 4\omega_9 + 2\omega_{10} - 2\omega_{16} - 2\omega_{22} - 2\omega_{27} - 2\omega_{33} + 2\omega_{36} \\
 &+ 2\omega_{37} + 2\omega_{38} - 2\omega_{43}
 \end{aligned} \tag{III.64}$$

Ce système d'équations peut s'écrire sous la forme suivante afin de faire apparaître les vitesses globales de réaction du mécanisme réduit. Les valeurs des opérateurs comprises entre accolades dans [III.59] à [III.64] sont négligées puisque les espèces considérées sont en AEQS.

$$L([CH_4]) = -\underbrace{(\omega_3 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{33} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42})}_{\omega_I} \tag{III.65}$$

$$L([CO]) = \underbrace{(\omega_3 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{33} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42})}_{\omega_I} - \underbrace{(\omega_{30} + \omega_{35} + \omega_{37})}_{\omega_{II}} \tag{III.66}$$

$$\begin{aligned}
 L([H_2]) = & 4 \left(\underbrace{\omega_3 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{33} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42}}_{\omega_I} + \underbrace{(\omega_{30} + \omega_{35} + \omega_{37})}_{\omega_{II}} \right) \\
 & + \underbrace{\left(\begin{array}{l} -\omega_3 + \omega_4 - \omega_7 + \omega_9 + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} - \omega_{17} + \omega_{20} + 2\omega_{22} - \omega_{28} \\ + \omega_{33} + \omega_{39} + \omega_{40} + \omega_{41} + \omega_{42} + 2\omega_{43} + \omega_{44} + \omega_{45} + \omega_{47} + \omega_{48} \end{array} \right)}_{\omega_{III}} \\
 & - 3 \underbrace{\left(\begin{array}{l} -\omega_2 - \omega_7 - \omega_9 + \omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} - \omega_{16} + \omega_{20} - \omega_{27} \\ -\omega_{33} + \omega_{36} + \omega_{37} + \omega_{38} + \omega_{39} + \omega_{43} + \omega_{44} + \omega_{45} + \omega_{47} + \omega_{48} \end{array} \right)}_{\omega_{IV}}
 \end{aligned} \quad [III.67]$$

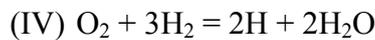
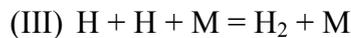
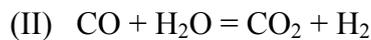
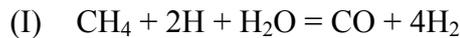
$$L([O_2]) = - \underbrace{\left(\begin{array}{l} -\omega_2 - \omega_7 - \omega_9 + \omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} - \omega_{16} + \omega_{20} - \omega_{27} \\ -\omega_{33} + \omega_{36} + \omega_{37} + \omega_{38} + \omega_{39} + \omega_{43} + \omega_{44} + \omega_{45} + \omega_{47} + \omega_{48} \end{array} \right)}_{\omega_{IV}} \quad [III.68]$$

$$L([CO_2]) = \underbrace{(\omega_{30} + \omega_{35} + \omega_{37})}_{\omega_{II}} \quad [III.69]$$

$$\begin{aligned}
 L([H_2O]) = & - \underbrace{(\omega_3 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{33} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42})}_{\omega_I} - \underbrace{(\omega_{30} + \omega_{35} + \omega_{37})}_{\omega_{II}} \\
 & + 2 \underbrace{\left(\begin{array}{l} -\omega_2 - \omega_7 - \omega_9 + \omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} - \omega_{16} + \omega_{20} - \omega_{27} \\ -\omega_{33} + \omega_{36} + \omega_{37} + \omega_{38} + \omega_{39} + \omega_{43} + \omega_{44} + \omega_{45} + \omega_{47} + \omega_{48} \end{array} \right)}_{\omega_{IV}}
 \end{aligned} \quad [III.70]$$

$$\begin{aligned}
 L([H]) = & -2 \underbrace{(\omega_3 + \omega_{17} - \omega_{22} + \omega_{28} - \omega_{33} - \omega_{40} - \omega_{41} - \omega_{42})}_{\omega_I} \\
 & - 2 \underbrace{\left(\begin{array}{l} -\omega_3 + \omega_4 - \omega_7 + \omega_9 + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} - \omega_{17} + \omega_{20} + 2\omega_{22} - \omega_{28} \\ + \omega_{33} + \omega_{39} + \omega_{40} + \omega_{41} + \omega_{42} + 2\omega_{43} + \omega_{44} + \omega_{45} + \omega_{47} + \omega_{48} \end{array} \right)}_{\omega_{III}} \\
 & + 2 \underbrace{\left(\begin{array}{l} -\omega_2 - \omega_7 - \omega_9 + \omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{14} - \omega_{16} + \omega_{20} - \omega_{27} \\ -\omega_{33} + \omega_{36} + \omega_{37} + \omega_{38} + \omega_{39} + \omega_{43} + \omega_{44} + \omega_{45} + \omega_{47} + \omega_{48} \end{array} \right)}_{\omega_{IV}}
 \end{aligned} \quad [III.71]$$

Avec ω_I , ω_{II} , ω_{III} et ω_{IV} les vitesses globales des équations globales I, II, III et IV qui constituent le mécanisme réduit.



Ce mécanisme global à 4 étapes est le même que celui proposé par Zhou [Zho 01] et Peters [Pet 87] pour des flammes de diffusion.

Ce mécanisme réduit comporte quatre étapes puisque il découle d'un mécanisme squelettique à 22 espèces dont 13 sont en AEQS et que le principe de conservation des atomes s'applique sur 5 éléments (H, O, C, N, Ar) dans le présent travail.

On peut donc écrire les vitesses de réaction globale des espèces instationnaires en fonction des quatre vitesses globales des équations I, II, III et IV :

$$L([CH_4]) = -\omega_I \quad [\text{III.72}]$$

$$L([CO]) = \omega_I - \omega_{II} \quad [\text{III.73}]$$

$$L([CO_2]) = \omega_{II} \quad [\text{III.74}]$$

$$L([O_2]) = -\omega_{IV} \quad [\text{III.75}]$$

$$L([H]) = -2\omega_I - 2\omega_{III} + 2\omega_{IV} \quad [\text{III.76}]$$

$$L([H_2]) = 4\omega_I + \omega_{II} + \omega_{III} - 3\omega_{IV} \quad [\text{III.77}]$$

$$L([H_2O]) = -\omega_I - \omega_{II} + 2\omega_{IV} \quad [\text{III.78}]$$

Les concentrations des espèces instationnaires apparaissant explicitement dans le MR sont calculées numériquement à partir de CHEMKIN II[®].

En revanche, les concentrations des espèces en AEQS n'apparaissent pas explicitement dans le MR mais sont indispensables pour calculer les vitesses globales ω_I , ω_{II} , ω_{III} et ω_{IV} . Les équations suivantes expriment les concentrations des espèces en AEQS en fonction des concentrations de toutes les espèces.

En appliquant l'AEQS au radical oxygène, on peut écrire :

$$[O] = \frac{k_{b1}[H][OH] + k_{b2}[OH][O_2] + k_{b3}[OH][CH_3] + k_{b4}[H][CH_2O] + k_{b5}[OH][HCO]}{k_{f1}[H_2] + k_{f2}[HO_2] + k_{f3}[CH_4] + k_{f4}[CH_3] + k_{f5}[CH_2O]} \cdot \frac{k_{b6}[OH][C_2H_5] + k_{b7}[CH_3][HCO] + k_{b8}[H][HCCO] + 2k_{b9}[O_2][M] + k_{f10}[H][O_2]}{k_{f6}[C_2H_6] + k_{f7}[C_2H_4] + k_{f8}[C_2H_2] + 2k_{f9}[O][M] + k_{b10}[OH]} \cdot \frac{k_{f25}[OH][OH] + k_{f37}[O_2][CO] + k_{f38}[CH_3][O_2]}{k_{b25}[H_2O] + k_{b37}[CO_2] + k_{b38}[CH_3O]} \quad [\text{III.79}]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce OH, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 [OH] = & \frac{k_{f1}[O][H_2] + k_{f2}[O][HO_2] + k_{f3}[O][CH_4] + k_{f5}[O][CH_2O]}{+ k_{b1}[H] + k_{b2}[O_2] + k_{b3}[CH_3] + k_{b5}[HCO]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{f6}[O][C_2H_6] + k_{f10}[H][O_2] + 2k_{f15}[H][HO_2] + 2k_{b25}[O][H_2O]}{+ k_{b6}[C_2H_5] + k_{b10}[O] + 2k_{b15}[OH] + 2k_{f25}[OH]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{b26}[H][H_2O] + k_{b27}[H_2O][O_2] + k_{b28}[CH_3][H_2O] + k_{b29}[HCO][H_2O]}{+ k_{f26}[H_2] + k_{f27}[HO_2] + k_{f28}[CH_4] + k_{f29}[CH_2O]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{b30}[H][CO_2] + k_{b31}[C_2H_5][H_2O] + k_{b32}[C_2H_3][H_2O] + k_{f34}[HO_2][CH_3]}{+ k_{f30}[CO] + k_{f31}[C_2H_6] + k_{f32}[C_2H_4] + k_{b34}[CH_3O]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{f35}[HO_2][CO] + k_{f39}[CH_3][O_2] + k_{f49}[HCCO][O_2]}{+ k_{b35}[CO_2] + k_{b39}[CH_2O] + k_{b49}[CO][CO]}
 \end{aligned} \quad [III.80]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce HO₂, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 [HO_2] = & \frac{k_{b2}[OH][O_2] + k_{f11}[H][H_2O][O_2] + k_{f12}[H][O_2][Ar] + k_{f13}[H][O_2][N_2] + k_{f14}[H][O_2][O_2]}{k_{f2}[O] + k_{b11}[H_2O] + k_{b12}[Ar] + k_{b13}[N_2] + k_{b14}[O_2]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{b15}[OH][OH] + k_{b16}[O_2][H_2] + k_{f20}[H][O_2][M] + k_{b27}[O_2][H_2O] + k_{b33}[O_2][CH_4]}{+ k_{f15}[H] + k_{f16}[H] + k_{b20}[M] + k_{f27}[OH] + k_{f33}[CH_3]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{b34}[OH][CH_3O] + k_{b35}[OH][CO_2] + k_{f36}[O_2][CH_2O] + k_{f44}[CH_3O][O_2]}{+ k_{f34}[CH_3] + k_{f35}[CO] + k_{b36}[HCO] + k_{b44}[CH_2O]} \\
 & \cdot \frac{+ kf45[HCO][O_2] + kf47[C_2H_5][O_2] + kf48[C_2H_3][O_2]}{+ k_{b45}[CO] + k_{b47}[C_2H_4] + k_{b48}[C_2H_2]}
 \end{aligned} \quad [III.81]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce CH₃, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 [CH_3] = & \frac{k_{f3}[O][CH_4] + k_{b4}[H][CH_2O] + k_{f7}[O][C_2H_4] + k_{f17}[H][CH_4] + k_{b22}[CH_4][M]}{k_{b3}[OH] + k_{f4}[O] + k_{b7}[HCO] + k_{b17}[H_2] + k_{f22}[H][M]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{f28}[OH][CH_4] + k_{b33}[O_2][CH_4] + k_{b34}[OH][CH_3O] + k_{b38}[O][CH_3O] + k_{b39}[OH][CH_2O]}{+ k_{b28}[H_2O] + k_{f33}[HO_2] + k_{f34}[HO_2] + k_{f38}[O_2] + k_{f39}[O_2]} \\
 & \cdot \frac{+ k_{b40}[HCO][CH_4] + k_{b41}[C_2H_5][CH_4] + k_{b42}[C_2H_3][CH_4] + 2k_{b43}[C_2H_6][M]}{+ k_{f40}[CH_2O] + k_{f41}[C_2H_6] + k_{f42}[C_2H_4] + 2k_{f43}[CH_3][M]}
 \end{aligned} \quad [III.82]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce CH_3O , on peut écrire :

$$[CH_3O] = \frac{k_{f21}[H][CH_2O][M] + k_{f34}[HO_2][CH_3] + k_{f38}[CH_3][O_2] + k_{b44}[HO_2][CH_2O]}{k_{b21}[M] + k_{b34}[OH] + k_{b38}[O] + k_{f44}[O_2]} \quad [III.83]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce CH_2O , on peut écrire :

$$[CH_2O] = \frac{k_{f4}[O][CH_3] + k_{b5}[OH][HCO] + k_{b18}[HCO][H_2]}{k_{b4}[H] + k_{f5}[O] + k_{f18}[H]} \\ + \frac{k_{b21}[M][CH_3O] + k_{b29}[HCO][H_2O] + k_{b36}[HO_2][HCO]}{k_{f21}[H][M] + k_{f29}[OH] + k_{f36}[O_2]} \\ + \frac{k_{f39}[CH_3][O_2] + k_{b40}[HCO][CH_4] + k_{f44}[CH_3O][O_2]}{k_{b39}[OH] + k_{f40}[CH_3] + k_{f44}[HO_2]} \quad [III.84]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce HCO , on peut écrire :

$$[HCO] = \frac{k_{f5}[O][CH_2O] + k_{f7}[O][C_2H_4] + k_{f18}[H][CH_2O] + k_{f29}[OH][CH_2O]}{k_{b5}[OH] + k_{b7}[CH_3] + k_{b18}[H_2] + k_{b29}[H_2O]} \\ + \frac{k_{f36}[O_2][CH_2O] + k_{f40}[CH_3][CH_2O] + k_{b45}[HO_2][CO] + k_{b46}[H][CO][M]}{k_{b36}[HO_2] + k_{b40}[CH_4] + k_{f45}[O_2] + k_{f46}[M]} \quad [III.85]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce $HCCO$, on peut écrire :

$$[HCCO] = \frac{k_{f8}[O][C_2H_2] + k_{b49}[OH][CO]^2}{k_{b8}[H] + k_{f49}[HCCO][O_2]} \quad [III.86]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce C_2H_6 , on peut écrire :

$$[C_2H_6] = \frac{k_{b6}[OH][C_2H_5] + k_{b19}[C_2H_5][H_2] + k_{b31}[C_2H_5][H_2O]}{k_{f6}[O] + k_{f19}[H] + k_{f31}[OH]} \\ + \frac{k_{b41}[C_2H_5][CH_4] + k_{f43}[CH_3][CH_3][M]}{k_{f41}[CH_3] + k_{b43}[M]} \quad [III.87]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce C_2H_5 , on peut écrire :

$$[C_2H_5] = \frac{k_{f6}[O][C_2H_6] + k_{f19}[C_2H_6][H] + k_{f23}[C_2H_4][H][M]}{k_{b6}[OH] + k_{b19}[H_2] + k_{b23}[M]} + \frac{k_{f31}[C_2H_6][OH] + k_{f41}[C_2H_6][CH_3] + k_{b47}[C_2H_4][HO_2]}{k_{b31}[H_2O] + k_{b41}[CH_4] + k_{f47}[O_2]} \quad [III.88]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce C_2H_4 , on peut écrire :

$$[C_2H_4] = \frac{k_{b7}[CH_3][HCO] + k_{b23}[C_2H_5][M] + k_{b32}[C_2H_3][H_2O]}{k_{f7}[O] + k_{f23}[H][M] + k_{f32}[OH]} + \frac{k_{b42}[C_2H_3][CH_4] + k_{f47}[C_2H_5][O_2]}{k_{f42}[CH_3] + k_{b47}[HO_2]} \quad [III.90]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce C_2H_3 , on peut écrire :

$$[C_2H_3] = \frac{k_{f24}[H][C_2H_2][M] + k_{f32}[C_2H_4][OH] + k_{f42}[C_2H_4][CH_3] + k_{b48}[C_2H_2][HO_2]}{k_{b24}[M] + k_{b32}[H_2O] + k_{b42}[CH_4] + k_{f48}[O_2]} \quad [III.91]$$

En appliquant l'AEQS à l'espèce C_2H_2 , on peut écrire :

$$[C_2H_2] = \frac{k_{b8}[H][HCCO] + k_{b24}[C_2H_3][M] + k_{f48}[C_2H_3][O_2]}{k_{f8}[O] + k_{f24}[H][M] + k_{b48}[HO_2]} \quad [III.92]$$

III.5.2. Comparaison mécanisme réduit / expériences

L'ultime étape de la réduction vise à comparer les résultats obtenus par les différents mécanismes (détaillé, squelettique et réduit), afin d'assurer l'exactitude des approximations effectuées. Comme précédemment, sont présentés ci-dessous en figure III.35 les résultats de simulation obtenus par le code de calcul PSR pour des richesses de 0,6/1/1,4.

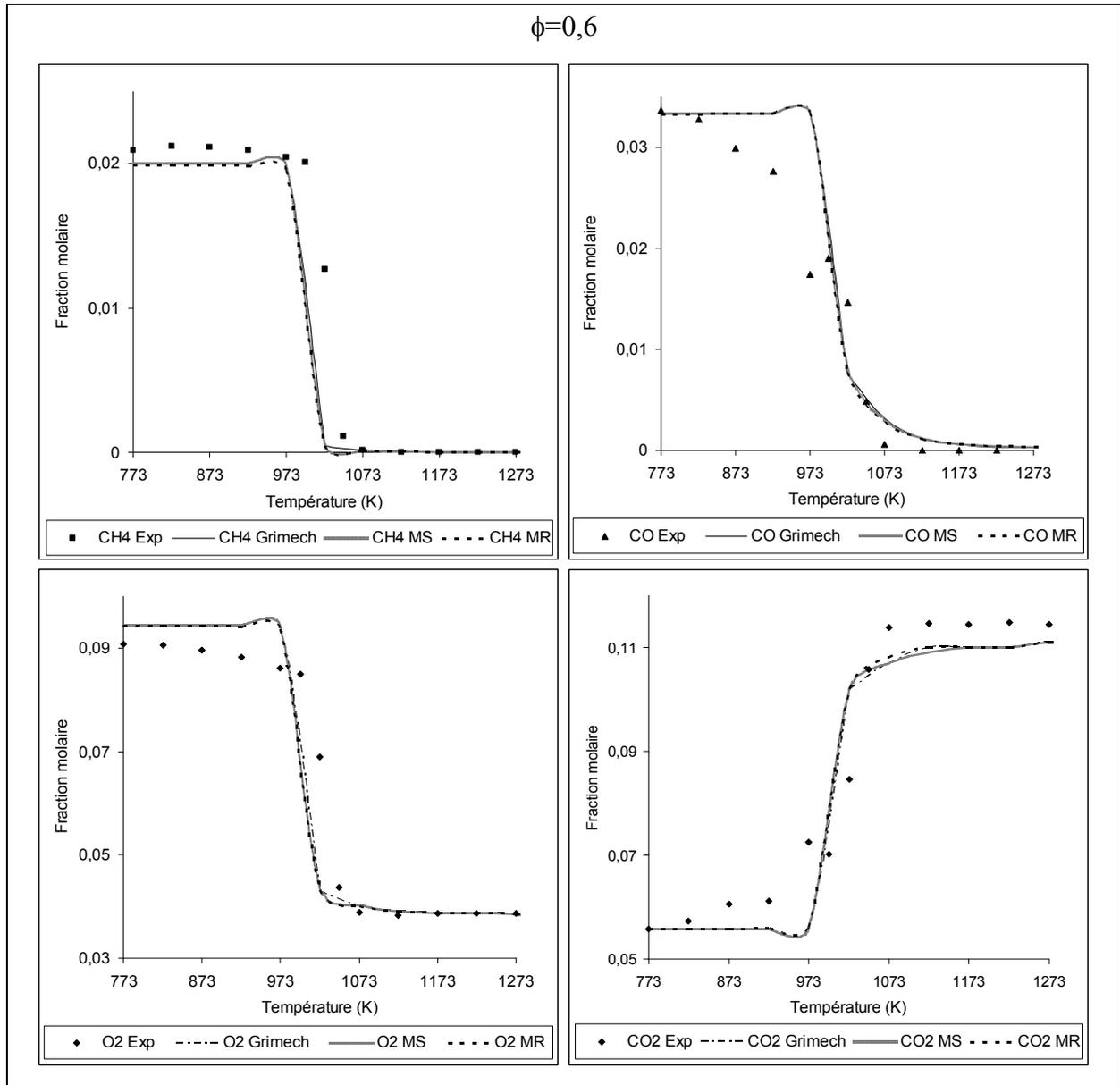


Fig. III.35a : Comparaison expériences / mécanismes détaillé, mécanisme squelettique (MS) et mécanisme réduit (MR).

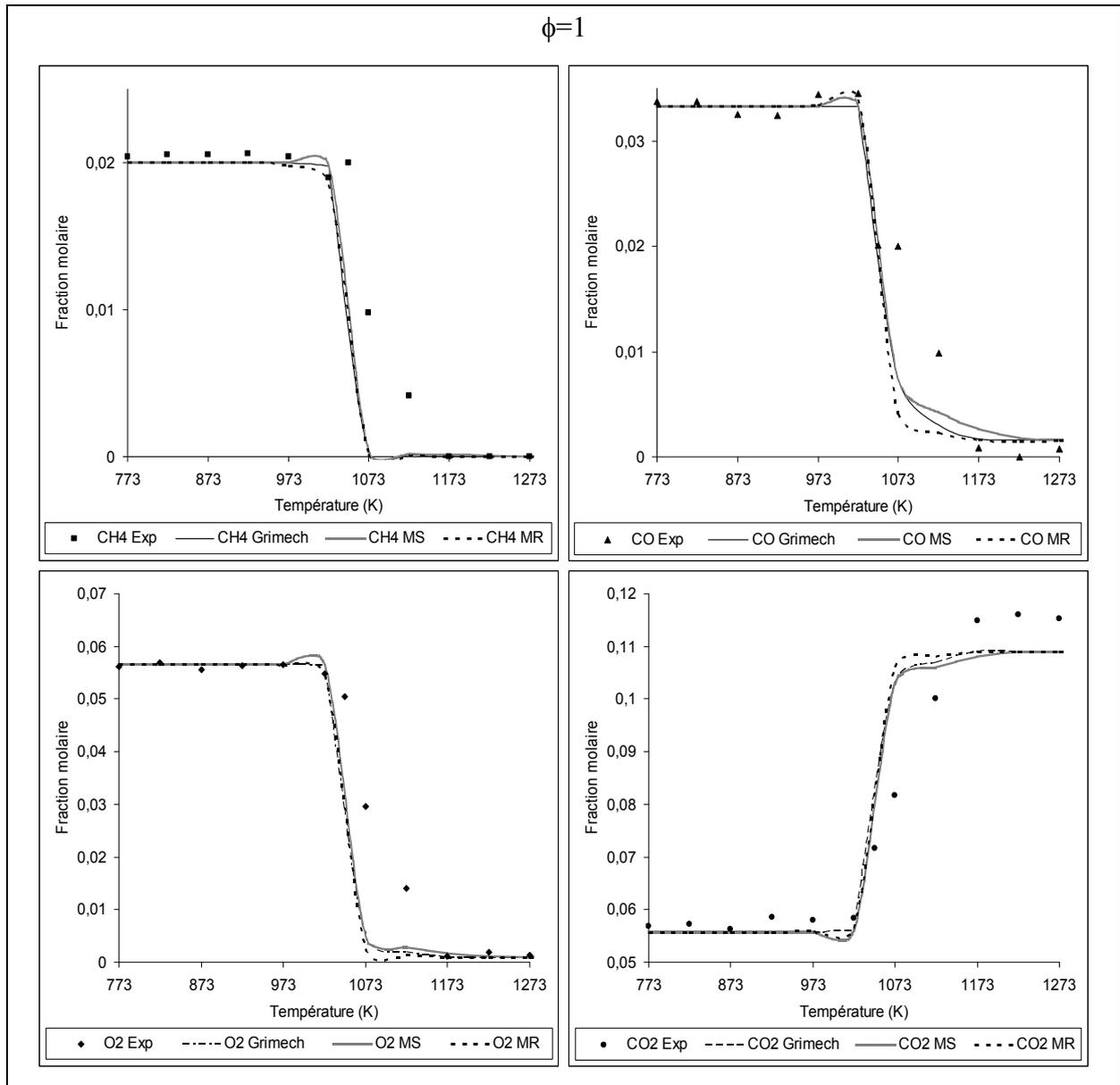


Fig. III.35b : Comparaison expériences / mécanismes détaillé, mécanisme squelettique (MS) et mécanisme réduit (MR).

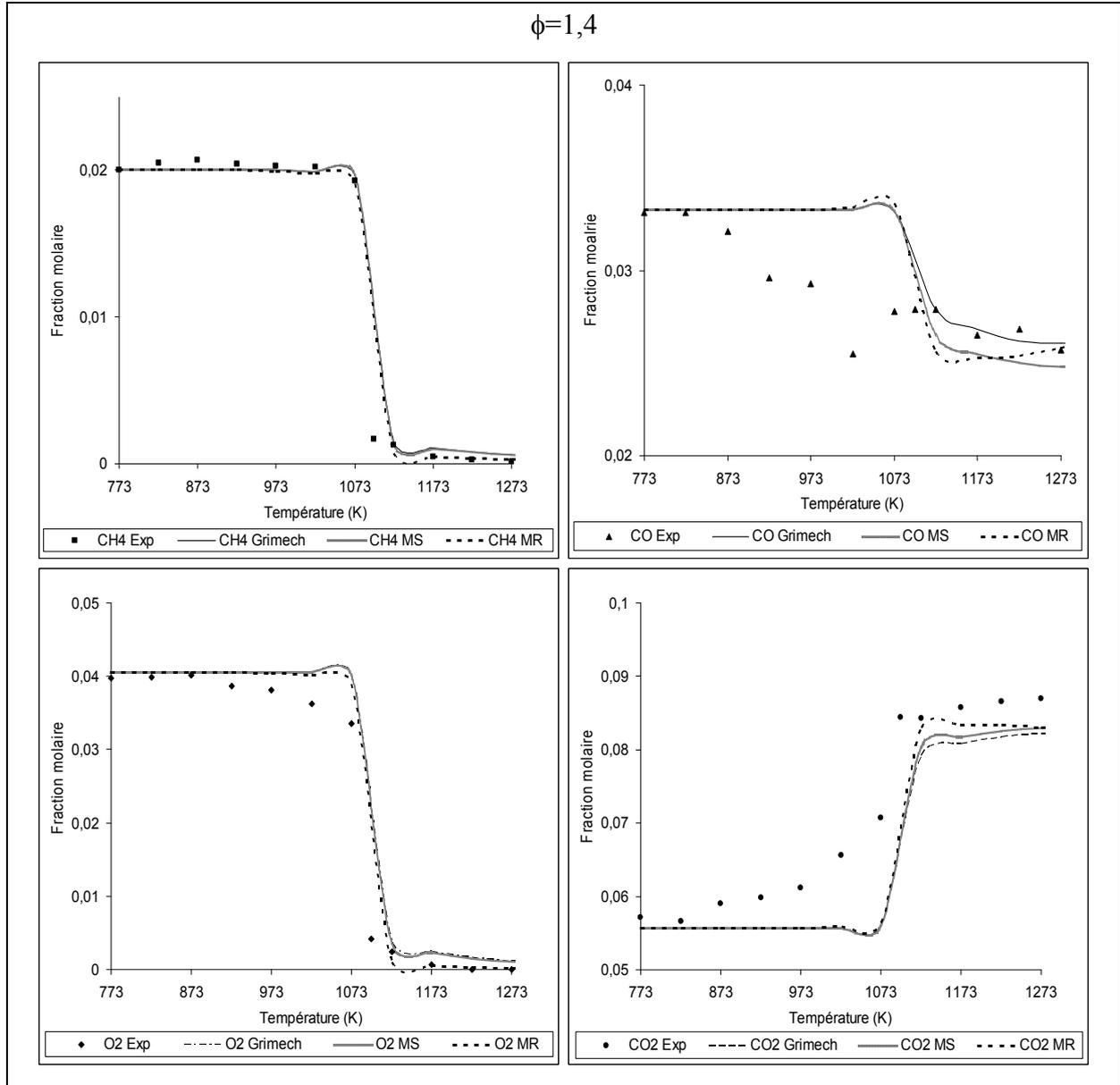


Fig. III.35c : Comparaison expériences / mécanismes détaillé, mécanisme squelettique (MS) et mécanisme réduit (MR).

Le mécanisme réduit est en adéquation avec le mécanisme squelettique, les approximations sont donc validées. Le constat est le même que pour le MS, on note une différence au niveau de la simulation du CO surtout à richesse élevée, pour un temps de calcul quasi nul.

III.6. Conclusion

Un mélange gazeux reconstitué représentatif de la fraction gazeuse émise lors de la pyrolyse des végétaux a été étudié expérimentalement.

La combustion dans l'air de ce mélange a été réalisée dans les conditions d'un réacteur parfaitement agité à différentes richesses et dans un intervalle de température correspondant aux conditions des feux de forêts. Les fractions molaires de réactifs et produits de combustion ont été mesurées au cours de la combustion par chromatographie.

A partir d'un mécanisme cinétique détaillé et du logiciel CHEMKIN[®] les données expérimentales ont été confrontées aux données numériques obtenues par résolution des équations de conservation des espèces introduite dans le réacteur parfaitement agité.

Un mécanisme squelettique comprenant 49 réactions élémentaires réversibles et 22 espèces a été élaboré. Il traduit le comportement des fractions molaires des principaux réactifs et produits de la même manière que le mécanisme détaillé. De plus, le mécanisme squelettique révèle un meilleur comportement que d'autres mécanismes issus de la littérature pour le mélange considéré dans ce travail.

A partir de ce mécanisme squelettique, un mécanisme réduit constitué de 4 réactions globales a été construit. Il se comporte de la même manière que les mécanismes squelettiques et détaillés en traduisant de façon satisfaisante le comportement expérimental.

Ce mécanisme réduit est très intéressant car le temps de calcul pour la résolution du problème dans le cas du réacteur parfaitement agité est fortement réduit. On constate en figure III.36 que ce temps est passé de l'ordre de la minute à celui de la seconde.

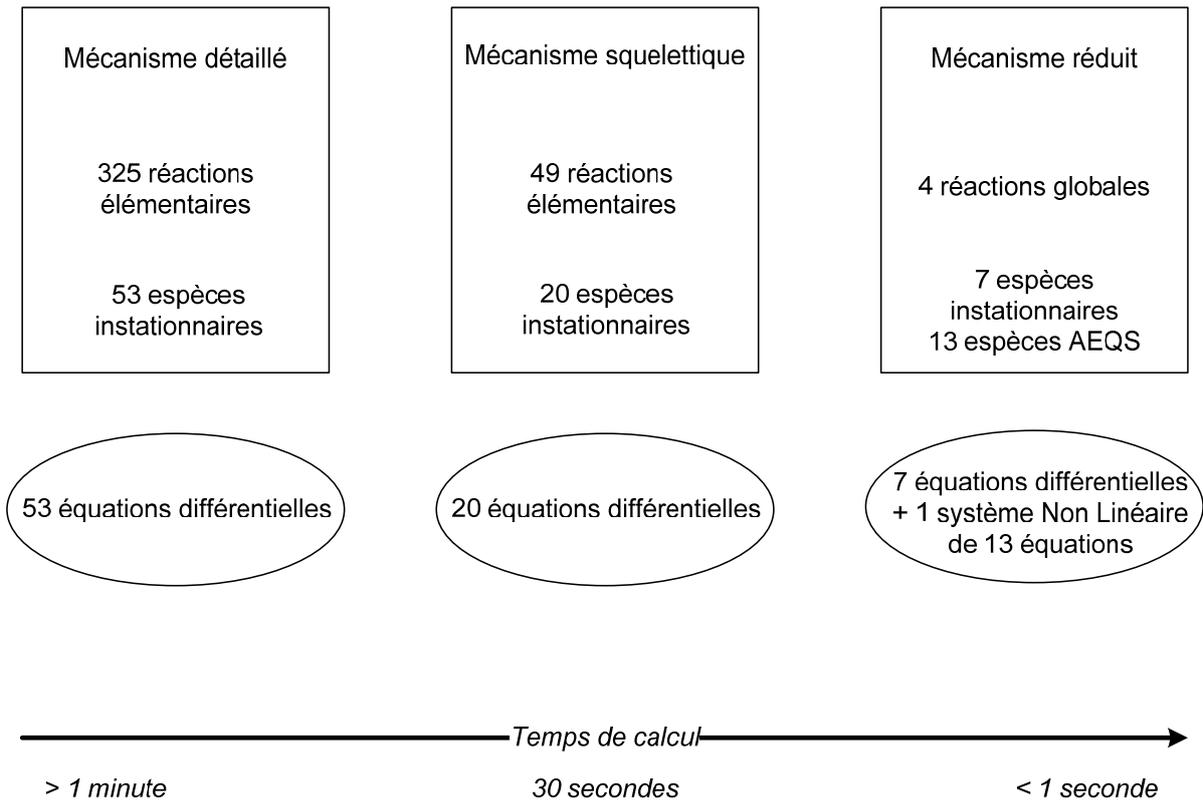


Fig. III.36 : Schématisation du gain en temps de calcul.

Le gain en temps de calcul est important et le comportement cinétique du MR est identique au comportement du mécanisme squelettique.

Il est alors envisageable d'intégrer ce schéma cinétique dans un code de simulation de fluides réactifs pour modéliser le comportement d'une flamme de combustion de végétaux.

De plus ce mécanisme réduit a été développé à partir d'un mécanisme squelettique construit pour un mélange de gaz (CO , CO_2 , CH_4) et avec une prise en compte d'une partie de la chimie d'oxydation des C_2 . Le mécanisme squelettique et par conséquent le mécanisme réduit pourront donc évoluer pour prendre en compte l'oxydation de mélanges différents et les mécanismes de formation de suies dont un précurseur fait partie des C_2 .

Conclusion

L'UMR 6134 est un partenaire associé à d'autres laboratoires dans les différents programmes de recherche (PIF – ANR, EUFIRELAB) dédiés à l'étude des feux de forêts. Le Groupement De Recherche « feux » est un espace de rencontre et de travail de différents acteurs de la recherche (dont l'UMR 6134) concernant les feux en général. Lors des réunions des membres du GDR et des membres des différents programmes nationaux et européens, il est apparu que la problématique liée à la chimie des végétaux en conditions de feu était mal connue.

L'objectif de cette thèse était donc d'apporter une contribution à la connaissance de :

- la cinétique de dégradation thermique des végétaux et,
- la cinétique de combustion des gaz émis lors de la pyrolyse.

La dégradation thermique de végétaux méditerranéens a été étudiée par thermogravimétrie. Etant donné que le conditionnement des matériaux étudiés était identique quelque soit le végétal, les différences observées en thermogravimétrie ne pouvaient provenir que de la composition chimique des combustibles. Deux processus enchaînés ont été identifiés pour les quatre végétaux étudiés :

- une perte de masse entre 373 K et 700 K correspondant à l'émission de gaz et de composés volatils et,
 - une perte de masse entre 700 K et 900 K correspondant à l'oxydation du résidu charbonneux formé.
-

Les thermogrammes ont montré des valeurs de perte de masse et de température de perte maximum différentes suivant le végétal étudié. Afin d'analyser l'influence de la composition chimique des combustibles sur leur comportement thermique, une méthode d'extraction et de dosage des principaux constituants a été utilisée durant ces travaux. Comme le montrent les analyses chimiques et thermiques, le premier processus est attribué essentiellement à l'émission de gaz lors de la dégradation de la cellulose et des hémicelluloses tandis que le second processus est attribué essentiellement à l'oxydation du résidu carbonneux formé par la dégradation de la lignine et des hémicelluloses. Après avoir identifié les deux processus chimiques mis en jeu, les efforts se sont portés sur l'étude de la cinétique de la dégradation thermique qui peut être considérée comme l'étape motrice dans la propagation d'un feu.

La cinétique de dégradation thermique des végétaux a été étudiée par la méthode cinétique hybride développée au laboratoire :

- L'évolution de l'énergie d'activation des deux processus a été calculée en fonction du degré de conversion de chaque processus.
- Un schéma réactionnel à deux étapes a été établi et les paramètres cinétiques de chaque processus ont été calculés avec une loi d'ordre n.

Ainsi, nous apportons une connaissance importante pour la modélisation des feux de forêts grâce à une méthode (appliquée ici à des végétaux collectés en Corse) permettant :

- de quantifier la perte de masse des combustibles végétaux soumis à un programme de température,
- de proposer un modèle de dégradation thermique des combustibles et,
- de déterminer la cinétique de dégradation thermique des combustibles dans des conditions se rapprochant de celles d'un feu.

La méthode hybride est applicable pour les matériaux soumis à une montée en température. Lors de la présente étude nous avons choisi 4 végétaux représentatifs du couvert méditerranéen, il est aisé de déterminer la cinétique de dégradation d'autres combustibles naturels ou de synthèse par le biais de cette technique.

Afin de mieux définir le comportement et la cinétique de la dégradation thermique des végétaux (ou d'autres matériaux) le laboratoire s'est récemment équipé d'un système complet de chromatographie en phase gazeuse spécialement conçu pour l'analyse des gaz émis lors de la dégradation dans le thermogravimètre.

Parmi la poursuite des travaux engagés au cours de ces trois années figure cette activité qui combine chimie physique et chimie analytique appliquée aux feux de forêts. En effet, la révélation de l'identité des gaz émis associée à la détermination de la perte de masse du solide et de sa cinétique sera un apport important pour la connaissance et la modélisation de la dégradation thermique.

La combustion des gaz émis lors de la dégradation a été étudiée dans un réacteur parfaitement agité afin de s'affranchir des contraintes de transport des espèces chimiques. Grâce à un système chromatographique, les profils de concentration des réactifs, des intermédiaires réactionnels et des produits ont été enregistrés à différentes températures et richesses. Le mélange étudié ($\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$) était représentatif de la fraction gazeuse émise lors de la dégradation thermique d'un combustible végétal.

Le travail à différentes richesses autour de la stoechiométrie a été mené afin d'enregistrer des conditions diverses rencontrées durant un incendie. Les expériences ont montré :

- une consommation du méthane et du monoxyde de carbone dans l'intervalle de température : $973\text{K}-1123\text{K}$,
- que la richesse influe fortement la consommation du CO puisque celle-ci est complète en condition de mélange pauvre et à la stoechiométrie alors qu'elle diminue fortement ($<50\%$) pour un mélange riche et,
- que le méthane est totalement converti sur la gamme de richesse choisie.

La modélisation de la combustion en phase gazeuse appliquée aux feux de forêts est généralement globalisée dans une équation bilan du type : Combustible + Air \rightarrow Produits.

Or, cette approche ne permet pas de prendre en compte la formation d'imbrûlés, des suies, de polluants... Comme l'ont montré les expériences, la concentration d'un polluant tel que le CO dépend de la richesse du mélange et seule une modélisation prenant en compte le mécanisme cinétique d'oxydation du combustible peut traduire ce fait. Nous avons donc choisi le code PSR de CHEMKIN II[®] pour résoudre les équations de conservation de la masse et d'énergie sur le mélange $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$. Le mécanisme cinétique complet choisi était le Gri-Mech 3.0 qui a été développé pour étudier la combustion du méthane et du gaz naturel. Ce mécanisme comprenant 325 réactions élémentaires entre 53 espèces réactives peut induire des longueurs de calcul inacceptable dans la perspective d'introduction du modèle dans un code de simulation plus vaste d'écoulement réactif.

Dans une première étape, nous avons par conséquent développé un mécanisme squelettique comprenant 49 réactions élémentaires entre 18 espèces réactives grâce à l'analyse des voies réactionnelles et l'analyse de sensibilité qui ont permis d'éliminer les réactions et espèces les moins significatives. Les simulations ont montré la justesse de ce mécanisme par rapport au Gri-Mech et aux résultats expérimentaux. Le mécanisme squelettique est original dans le sens où il permet de simuler le comportement des profils de concentration des réactifs et des produits aussi bien en condition de mélange pauvre que de mélange riche. De plus, au cours de la simplification du Gri-Mech, il est apparu qu'une partie de la chimie des C₂ permettait de traduire le comportement observé lors des expériences. Cette séquence fait apparaître la l'oxydation de C₂H₆ et C₂H₅ formés à partir du radical méthyle. Dans la perspective d'un développement des travaux, la présence de ce branchement dans le mécanisme squelettique est intéressante puisque le C₂H₂ formé est un précurseur des suies qui participent activement au rayonnement de la flamme dans les feux de forêts.

Dans un second temps, le mécanisme réduit a été développé par application de l'Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire aux espèces très réactives du mélange. Ainsi un mécanisme réduit de 4 réactions globales entre les réactifs et les produits permet de traduire l'oxydation du mélange aux différentes richesses. Les simulations obtenues avec le mécanisme réduit sont très proches des résultats expérimentaux et des simulations obtenues avec le mécanisme squelettique. Sur la seule résolution de l'équation de conservation de la masse par le code PSR à toutes les températures pour une richesse donnée le gain de temps de calcul est important puisque il est divisé par 20 comparé au temps de simulation obtenue avec le Gri-Mech. Ainsi, dans un futur travail, il sera possible de prendre en compte la cinétique d'oxydation d'un mélange CH₄/CO/CO₂ dans un code d'écoulement réactif avec des temps de calcul raisonnable.

Bibliographie

- [Afn 85] **Afnor** (1985) *Matières solubles dans le dichloromethane – Méthode d'extraction*. NF T 12-020.
- [Alb 85] **Albini F.A.** (1985) *A model for fire spread in wildland fuels by radiation*. Comb. Sci. Techn., Vol. 42, 229-258.
- [Alè 00] **Alèn R.** (2000) *Papermaking science and technology*. Structure and chemical composition of wood, Vol. 3, 11-57.
- [Alè 96] **Alèn R., Kuoppala E., Oesch P.J.** (1996) *Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 36, 137-148.
- [Aza 79] **Azay P., Côme G.M.** (1979) *Temperature Gradients in a continuous flow stirred tank reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 18, 754.
- [Bab 01] **Babrauskas V.** (2001) *Ignition of wood: a review of the state of the art*. Interflam, 71-88.
- [Bal 00] **Balbi J.H., Santoni P.A., Dupuy J.L.** (2000) *Dynamic modelling of fire spread across a fuel bed*. Int. J. Wildland Fire, Vol. 9, 275-284.
- [Bar 04] **Bartkowiak M., Zakrzewski R.** (2004) *Thermal degradation of lignins isolated from wood*. J. Therm. Anal. Cal., Vol. 77, 295-304.
- [Bar 06] **Barboni T.** (2006) Thèse de doctorat, Université de Corse, Corte.
- [Bar 95] **Barbé P., Battin-Leclerc F., Côme G.M.** (1995) *Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K*. J. Chim. Phys., Vol. 92, 1666.
- [Bau 94] **Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th. Kerr J.A., Murells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W. and Warnatz J.** (1994) *Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement T*. Combustion and flame, Vol. 98, 59.
- [Bel 98] **Belichmeier J.A., Cammenga H.K., Schneider P.B., Steer A.G.** (1998) *A simple method for determining activation energies of organic reactions from DSC curves*. Thermochem. Acta, Vol. 310, 147-151.
- [Ber 00] **Berg P.A., Hill D.A., Noble A.R., Smith G.P., Jeffries J.B. Crosley D.R.** (2000) *Absolute CH concentration measurements in low-pressure methane flames: comparisons with mode results*, Combustion and flame, Vol. 121, 223-235.
-

- [Bil 90] **Bilger R.W., Starner S.H., Kee R.J.** (1990) *On reduced mechanisms for methane-air combustion in nonpremixed flames*. Combustion and flame, Vol. 80,135-149.
- [Bor 57] **Borchardt H.J., Daniels F.** (1957) *The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetic*. J. Amer. Chem. Soc., Vol. 79, 41-49.
- [Bra 04] **Branca C., Di Blasi C.** (2004) *Global intrinsic kinetics of wood oxidation*. Fuel, Vol. 83, 81-87.
- [Bro 00] **M. E. Brown, a, M. Maciejewskib, S. Vyazovkinc, R. Nomend, J. Sempered, A. Burnhame, J. Opfermannf, R. Streyg, H. L. Andersong, A. Kemmlerg, R. Keuleersh, J. Janssensh, H. O. Desseyh, Chao-Rui Lii, Tong B. Tangi, B. Roduitj, J. Malekk and T. Mitsuhashi** (2000) *Computational aspects of kinetic analysis, Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results*. Thermochim. Acta, Vol. 355, 125-143
- [Bru 99] **Brunow G., Limdquist K., Gellerstedt K.** (1999) *Analytical methods in wood chemistry, Pulping and papermaking*, Sjöström E.; Alèn R., Ed. Springer Series in Wood Sciences, New York, 77-124.
- [Bud 06] **Buda F.** (2006). *Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures*. Thèse de doctorat, ENSIC Nancy.
- [Bur 84] **Burcat A.** (1984) *Thermochemical data for combustion calculations*. Combustion chemistry, Gardiner W.C., Ed. Springer-Verlag, New York, 455.
- [Cab 93] **Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Garcia A.N.** (1993) *Flash Pyrolysis of Klason lignin in a pyroprobe 1000*. J.Anal.Appl. Pyrolysis, Vol. 27, 221-244.
- [Cab 96] **Caballero J.A., Font R., Marcilla A.** (1996) *Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics*. Thermochim. Acta, Vol. 276, 57-77.
- [Can 05a] **Cancellieri D.** (2005) *Caractérisation thermocinétique de végétaux méditerranéens par analyse thermique et calorimétrique dans le cadre de la modélisation des feux de forêt.s* Thèse de doctorat, Université de Corse.
- [Can 05b] **Cancellieri D., Leoni E., Rossi J.L.** (2005) *Kinetics of the Thermal Degradation of Erica Arborea by DSC: Hybrid Kinetic Method*. Thermochim. Acta, Vol. 438, 41-50.
- [Cap 04] **Capart R., Khezami L., Burnham A.K.** (2004) *Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose*. Thermochim. Acta, Vol. 417, 79-89.
- [Cho 71] **Chow S.Z.** (1971) *Infrared spectral characteristics and surface inactivation of wood at high temperatures*. Wood Sci. Technol., Vol. 5, 27-39.

- [Coz 95] **Cozzani V., Petarca L. and Tognotti L.** (1995) *Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modelling by a thermogravimetric and calorimetric approach*. Fuel, Vol. 74, 903-912.
- [Coz 97] **Cozzani V., Lucchesi A., Stoppato G.** (1997) *A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis*. The Cana. J. Chem. Eng., Vol. 75, 127-133.
- [Cur 03] **Curran H.J., Gallagher S.M., Simmie J.M.** (2003) *A comprehensive modelling study of methane oxidation*, Proceedings of the European Combustion meeting.
- [Dag 02] **P. Dagaut, A. Ristori, A. El Bakali and M. Cathonnet** (2002) *Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of n-propylbenzene*. Fuel, Vol. 81, 173-184.
- [Dag 91] **P. Dagaut, J. C. Boettner, M. Cathonnet** (1991) *Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study*. Comb. Sci. Tech., Vol. 77, 127-148.
- [Dag 86a] **Dagaut P., Cathonnet M., Rouan J. P., Foulatier R., Quilgars A., Boettner J. C., Gaillard F., James H.** (1986) *A jet stirred reactor for kinetic studies of homogeneous gas phase reactions at pressures up to ten atmospheres*. J. Phys. E. : Sci. Instrum., Vol. 19, 207.
- [Dag 86b] **Dagaut P.** (1986) *Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de l'éthylène, du propane et du propène en réacteur auto-agité par jets gazeux*. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [Dag 88] **P. Dagaut, M. Cathonnet, J. C. Boettner and F. Gaillard** (1988) *Kinetic modeling of ethylene oxidation*. Combustion and flame, Vol. 71, 295-312.
- [Dav 75] **David, R., Matras, D.** (1975) *Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto agités par jets gazeux*. The Can. J. Chem. Eng. Vol.53, 297.
- [Dég 04] **Déglise X., Dennot A.** (2004) Bois énergie, Technique de l'ingénieur, BE 8535.
- [DeL 04] **De Luis M., Baeza M.J., Raventos J.** (2004) *Fuel characteristics and fire behaviour in mature Mediterranean gorse shrublands*. Int. J. Wildland Fire, Vol. 13, 79-87.
- [DiB 01] **Di Blasi C., Branca C., Santoro A., Gonzalez Hernandez E.** (2001) *Pyrolytic behaviour and products of some wood varieties*. Comb. Flame, Vol. 124, 165-177.
- [DiB 98] **Di Blasi C.** (1998) *Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels*. J. Ana. App. Pyrolysis, Vol. 47, 43-64.
- [Dim 01] **Dimitrakopoulos A.P.** (2001) *Thermogravimetric analysis of Mediterranean plant species*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 60, 123-130.

- [Fag 01] **Fagbemi L., Khezami L., Capart R.** (2001) *Pyrolysis products from different biomasses application to the thermal cracking of tar*. Applied Energy, Vol. 69, 293-306.
- [Fis 99] **Fischer T.S., Eisenreich N., Pfeil A.** (1999) *Kinetic parameters of the thermal decomposition of trimethylindium by DSC*. Thermochim. Acta, Vol. 339, 35-40.
- [Flo 61] **Flory J.P.** (1961) *Principles of polymer chemistry*, Cornell University, New York, Chap. 6.
- [Fly 66] **Flynn J.H., Wall L.A.** (1966) *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data*. J. Polym. Sci., Vol. B4, 323-327.
- [Fre 95] **Frenklach M., Wang H., Goldenberg M., Smith G.P., Golden D.M., Bowman C.T., Hanson R.K., Gardiner W.C. and Lissianski V.** (1995) *GRI-Mech, An Optimized Detailed Chemical Reaction Mechanism for Methane Combustion*, Report No. GRI-95/0058.
- [Gam 99] **Gamisant J.** (1999) *La végétation de la corse*. Ed. Edisud, Aix en Provence.
- [Gan 96] **Gandini A., Belgacem M.N.** (1996) *Polymeric Materials Encyclopedia*. J Salamone, CRC Press Inc. Ed., Boca Rota, Vol. 11, 8518.
- [Gao 01] **Gao Z., Nakada M., Amasaki I.** (2001) *A consideration of errors and accuracy in the isoconversional methods*. Thermochim. Acta, Vol. 369, 137-142.
- [Gla 86] **Glarborg P., Kee, R.J., Grcar, J. F., Miller J.A.** (1986) *PSR : a fortran program for modeling well-stirred reactor*. Sandia National Laboratories report n° SAND86-8209.
- [Gla 92] **Glarborg P., Lilleheie N.I., Byggstoyl S., Magnussen B., Kilpinen P., Hupa M.** (1992) *A reduced mechanism for nitrogen chemistry in methane combustion*. Twenty-Fourth symposium (international) on combustion. The combustion institute, 889-898.
- [Gor 71] **Gordon S., McBride B.J.** (1971) *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, Rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations*, NASA SP-273.
- [Gri 83] **Grishin A.M., Gruzin A.D., Zverev V.G.** (1983) *Matemtical modelling of the spreading of hight level forest fires*. Sov.phys.Dokl., Vol. 28, 328-330.
- [Gri 95] **Griffiths J.F.** (1995) *Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems*. Prog. Energy Comb. Sci., Vol. 21, 25-107
- [Gri 96] **Grishin A.M.** (1996) *Publishing house of the Tomsk state university*, Albini Ed., 210.
- [Gro 98] **Grossiord R., Moro C.** (1998) INRA, laboratoire de recherches forestières méditerranéennes PIF 9803.
- [Gui 92] **Guittoneau G., Huon A.** (1992) *La flore et la végétation méditerranéenne*. Ed. Ouest-France, Rennes.

- [Hat 99] **Hatakeyama T., Quinn F.X.** (1999) *Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science*, Wiley Ed., New York.
- [Hol 06] **Holzkea C., Hoffmann T., Jaeger L., Koppmann R., Zimmer W.** (2006), *Diurnal and seasonal variation of monoterpene and sesquiterpene emissions from Scots pine (Pinus sylvestris L.)* Atmospheric Environment, Vol. 40, 3174–3185.
- [Iso 00] **Isogai A.** (2000) *Wood and cellulosic chemistry 2nd Ed.*; N Shiraishi, DNS Hon Ed., Chap. 14, Chemical modification of cellulose, 599-625.
- [Jak 97] **Jakab E., Faix O. and Till F.** (1997) *Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 40-41, 171-186.
- [Jal 01] **Jallais S.** (2001) *Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation d'hydrocarbures légers*, Thèse de doctorat de l'ENSMA, Poitiers.
- [Jam 00] **Jame S., Jaber F.A.** (2000) *Large scale simulations of two-dimensional nonpremixed methane jet flames*. Combustion and flame, Vol. 123, 465-487.
- [Jan 27] Jander W., Anorg Z. (1927) Reactions in solid state at high temperature. Allgem. Chem., Vol. 163, 1-17.
- [Jan 71] **JANAF** (1971) *Thermochemical tables* National Standard Reference Data Service, NSRDSNBS 37.
- [Jol 03] **Joly N.** (2003) *Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose*. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [Kal 97] **Kaloustian J., Pauli A.M., Pastor J.** (1997) *Etude comparative par analyses thermique et chimique de quelques végétaux méditerranéens*. J. Therm. Anal. Vol.50, 795-805.
- [Kee 03] **Kee R.J., Coltrin M.E., Glarborg P.** (2003) *Chemically reacting flow, Theory and practice*. Wiley and sons Ed., New Jersey.
- [Kee 83] **Kee R.J., Warnatz J. and Miller J.A.** (1983) *A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities and Diffusion Coefficients*", SANDIA National Laboratories, Report, SAND83-8209.
- [Kee 87] **Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A.** (1987) *The Chemkin Thermodynamic Data Base*, SANDIA National Laboratories Report, SAND87-8215, UC-4, (1987), Reprinted October 1992.
- [Kee 89] **Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A.** (1989) *Chemkin II : A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*, SANDIA National Laboratories Report, SAND89-8009B, UC-706, Reprinted January 1993.
-

- [Kis 57] **Kissinger H.E.** (1957) *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Anal. Chem., Vol. 29, 1702-1706.
- [Kok 01] **Kok M.V., Keskin C.** (2001) *Comparative combustion kinetics for in situ combustion process*. Thermochim. Acta, Vol. 369, 143-147.
- [Kol 84] **Kollmann F.F.P., Côté W.A Jr** (1984) *Springer Series in Wood Science I. Principles of wood science and technology*, Springer NY, USA, 592.
- [Kou 89] **Koufopoulos C.A., Maschio G., Lucchessi A.** (1989) *Kinetics modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components*. The Can. J. Chem. Eng., Vol. 67, 75-84.
- [Kro 96] **Kroon-Batenburg L.M., Bouma B., Kroon J.** (1996) *Stability of cellulose structures studied by MS simulations*, Macromol., Vol. 29, 5695-5699.
- [Laf 91] **Laffitte M., Rouquéol F.** (1991) *La réaction chimique, Tome 2 : Aspects thermodynamiques et cinétiques*, Masson Ed., Paris.
- [Lap 94] **Lapierre C.** (1994) *Module d'approfondissement de biologie*, Institut National Agronomique Paris Grignon.
- [Lar 97] **Larini M., Giroux F., Porterie B., Loraud J.C.** (1997) *A multiphase formulation for fire propagation in heterogeneous various analytical methods*. Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 41, 881-897.
- [Leo 03] **Leoni E., Cancellieri D., Balbi N., Tomi P., Bernardini A.F., Kaloustian J., Marcelli T.** (2003) *Thermal degradation of Pinus pinaster Needles by DSC, Part 2: Kinetics of Exothermic phenomena*. J. Fire Sciences, Vol. 21, 117-130.
- [Leo 01] **Leoni E., Tomi P., Khoumeri B., Balbi N., Bernardini A.F.** (2001) *Thermal degradation of pinus pinaster needles by DSC. Part I: dehydration kinetics*, J. Fire Sci., Vol. 19, 379-397.
- [Leo 02] **Leoni E.** (2002) *Modélisation dynamique des systèmes thermochimiques :réactions en phase liquide – dégradation thermique d'un combustible*. Thèse de doctorat, Université de Corse, Corte.
- [Lio 02] **Liodakis S., Bakirtzis D., Dimitrakopoulos A.P.** (2002) *Ignition characteristics of forest species in relation to thermal analysis data*. Thermochim. Acta, Vol. 390, 83-91.
- [Lio 07] **Liodakis S., Katsigiannis G., Lympelopoulou T.** (2007) *Ash properties of Pinus halepensis needles treated with diammonium phosphate*, Thermochim. Acta, Vol. 444, 136-146.
- [Mar 02] **Marcelli T.** (2002) *Propagation de feux de forêt : modélisation et étude expérimentale de la transition d'un feu de surface vers un feu de cime*. Thèse de doctorat, Université de Corse, Corte.

- [Mar 98] **Margerit J.** (1998) *Modélisation et simulations numériques de la propagation des feux de forêt*. Thèse de doctorat, INPL Nancy.
- [Mau 93] **Mauss F., Peters N., and Rogg B.** (1993) Reduced kinetic mechanisms for premixed methane-air flames. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Springer-Verlag Ed. New York, p 58-75.
- [McG 92] **McGraw G.W., Rials T.G., Steynberg J.P., Hemingway R.W.** (1992) *Plant Polyphenols*, Hemingway R.W., Laks P.E., Plenum Press Ed., New York.
- [Met 03] **Methacanon P., Chaikumpollert O., Thavorniti P., Suchiva K.** (2003) *Hemicellulose polymer from Vetiver grass and its physicochemical properties*. Carbohydrate polymers, Vol. 54, 335-342.
- [Mil 82] **Miller R.J., Mitchell R.E., Kee R.J.** (1982) *Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene: comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments*, 9ème symposium on combustion, Reinhold, New York, 181-196.
- [Mil 90] **Miller J.A., Kee R.J., Westbrook C.K.** (1990) *Chemical kinetics and combustion modelling*. Annu. Rev. Phys. Chem., Vol. 41,345-87
- [Mit 86] **Mitchell A.** (1986) *Tous les arbres de nos forêts*. Bordas Ed., Paris.
- [Mog 06] **Moghtaderi B** (2006) *The state of the art in pyrolysis modelling of lignocellulosic solid fuels*. Fire and materials, Vol. 30, 1-34.
- [Mor 05] **Morandini F., Simeoni A., Santoni P.A., Balbi J.H.** (2005) *A model for the spread of fire across a fuel bed incorporating the effects of wind and slope*. Combustion Sci. Tech., Vol. 177, 1381-1418.
- [Ols 87] **Olsson J.M., Andersson I.I.** (1987) *Sensitivity analysis based on an efficient brute-force method, Applied to an experimental CH₄/O₂ premixed laminar flame*. Combustion and flame, Vol. 67, 99.
- [Ona 94] **Ona T., Testsuya S., Masaru S., Kazumi F.** (1994) *Small-scale method to determine the content of wood components from multiple eucalypt samples*. Tappi journal, Vol. 78, No 3, 121-126.
- [Órf 99] **Órfão J.J.M., Antunes F.G.A., Figueiredo J.L.** (1999) *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model*. Fuel, Vol. 78, 349-346.
- [Ort 96] **Ortega A., Perez-Maqueda L.A., Criado J.M.** (1996) *A new point of view on the evaluation of the temperature integral*. Thermochim. Acta, Vol. 282/283, 29-34.

- [Owe 97] **Owen S., Boissard C., Strett A., Duckham S.C., Csiky O., Hewitt C.N.**(1997) *Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions*. Atmospheric Environment, Vol. 31, 101–118.
- [Oza 00] **Ozawa T.** (2000) *Thermal analysis – review and prospect*. Thermochim. Acta, Vol. 355, 35-42.
- [Pai 04] **Paillard C.** (2004) *Thermochimie appliqué à la combustion*, Ecole de combustion, Oléron.
- [Pet 06] **Petrova M.V., Williams F.A.** (2006) *A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion*. Combustion and flame, Vol. 144, 526-544.
- [Pet 84] **Petersen R.C.** (1984) *Chemical composition of wood*. Chemistry of solid wood, Ed. R.M. Rowell, Chap. 2, Washington D.C.
- [Pet 87] **Peters N., Kee R.J.** (1987) *The computation of stretched laminar methane-air diffusion flames using a reduced four-step mechanism*. Combustion and flame, Vol. 68,17-29.
- [Pet 93] **Peters N., Rogg B.** (1993) *Reduced kinetics mechanisms for applications in combustion systems*. Springer-Verlag Ed., New York.
- [Phi 70] **Philpot C.W.** (1970) *Influence of mineral content on the pyrolysis of plant materials*. Forest Science, Vol.16, 4761-4771.
- [Rad 93] **Radhakrishnan K. and Hindmarsh A.C.** (1993) *Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*. Rapport du Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-ID-113855.
- [Rob 70] **Roberts A.F.** (1970) *A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances*. Combustion and Flame, Vol. 14, 261-272.
- [Roc 96] **Rohella R.S., Sahoo N., Paul S.C., Choudhury S., Chakravortty,** (1996) *Thermal studies on isolated and purified lignin*. Thermochim. Acta, Vol. 287, 131-138.
- [Rol 81] **Rol R.** (1981) *Flore des arbres (arbustes et arbrisseaux)*. La maison rustique Ed., Paris.
- [Ros 98] **Rose P.J.** (1998) *Taguchi Techniques for quality Engineering.*, Mc Graw-Hill.
- [Rot 05] **Rotexo GmbH & Co. KG, Haan COSILAB.** The Combustion Simulation Laboratory, Version 1.1. www.SoftPredict.com, (Germany), 2005.
- [Rou 06] **Rousset P., Turner I., Donnot A., Perré P.** (2006) *Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique*. Ann. For. Sci., Vol. 63, 213-229.

- [Roy 90] **Roy R.** (1990) *Aprimer on the taguchi Method*, Society of Manufacturing Engineers, Michigan.
- [Sak 00] **Saka.** (2000) *Wood and cellulosic chemistry Second Ed*, N Shiraishi, DNS Hon, Ed. Chap. 2 Chemical composition and distribution, 51-81.
- [San 03] **Santoni P.A.** (2003) *Outils théoriques, numériques et expérimentaux pour l'étude des feux de forêt*. Habilitation à Diriger des Recherches, Université de corse.
- [San 05] **Santoni P.A., Simeoni A., Rossi J.L., Bosseur F., Morandin F., Silvani X., Balbi J.H., Cancellieri D., Rossi L.** (2005) *Instrumentation of wildland fire: Characterisation of a fire spreading through a Mediterranean shrub*. Fire Safety J., Vol. 41, 229-235.
- [Sbi 97] **Sbirrazzioli N., Girault Y.** (1997) *Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry, Part 3: Peak maximum evaluation methods and isoconversional methods*. Thermochim. Acta, Vol. 293, 25-37.
- [Ses 71] **Sestak J.** (1971) *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures*, Thermochim. Acta, Vol. 3, 1-12.
- [Sim 03] **Simeoni A., Santoni P.A., Larini M., Balbi J.H.** (2003) *Reduction of a multiphase formulation to include a simplified flow in a semi-physical model of fire spread across a fuel bed*. Int. J. Thermal Sci., Vol. 42, 95-105.
- [Smi 98] **Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C.Jr., Lissianski V.V., Qin Z.** (1998) *The Gri-3.0 Detailed Mechanism*, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech
- [Sta 96] **Starink M.J.** (1996) *A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate*. Thermochim. Acta, Vol. 288, 97-104.
- [Sta 97] **Statheropoulos M., Liidakis S., Tzamtzis N., Pappa A., Kyriakou S.** (1997) *Thermal degradation of Pinus halepensis pine-needles using various analytical methods*. J. Therm. Anal., Vol. 47, 115-123.
- [Ste 06] **Stefanidis G.D., Heynderickx G.J., Marin G.B.** (2006) *Development of reduced combustion mechanisms for premixed flame modeling in steam cracking furnaces with emphasis on NO emission*, Energy and fuel, Vol.20, 103-113
- [Sun 00] **Sun R.C., Lu Q., Sun F.X.** (2000) *Physico-chemical and thermal characterization of lignins from Caligonum monogoliacum and Tamarix spp.* Polymer degradation and stability, Vol. 72, 229-238.
- [Tab 79] **Tabayashi K., Bauer S.H.** (1979) *The early stages of pyrolysis and oxidation of methane*. Combustion and flame. Vol. 34, 63.

- [Tan 70] **Tang W.K.** (1970) *Forest products, Differential thermal analysis* Mackenzie Ed. Academic press, Londres.
- [Tap 74] **Tappi**,(1974) *Acid insoluble lignin in wood and pulp*. rapport T 222 05-74.
- [Tih 07] **Tihay V.** (2007) *Contribution expérimentale et théorique pour la modélisation de la combustion dans les feux de forêt*. Thèse de doctorat, Université de Corse.
- [Vya 97] **Vyazovkin S., Wight C.A.** (1997) *Kinetics in solids*. Ann. Rev. Phys. Chem., Vol. 48, 125-149.
- [Vya 98] **Vyazovkin S., Wight C.A.** (1998) *Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids*. Int. Rev. Phys. Chem., Vol. 17, No.3, 407-433.
- [Vya 99] **Vyazovkin S., Wight C.A.** (1999) *Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and non-isothermal data*. Thermochim. Acta, Vol.340-341, 53-68.
- [Wan 93] **Wang W., Rogg B.** (1993) *Reduced kinetic mechanisms and their numerical treatment I: Wet CO flames*. Combustion and flame, Vol. 94, 271-292.
- [Wan 04] **Wang H, Chen Y.** (2004) *PDF modelling of turbulent non-premixed combustion with detailed chemistry*, Chemical Engineering Science, Vol.59, 3477-3490
- [War 83] **Warnatz J.** (1983) *The mechanism of high temperature combustion of propane and butane*, Comb. Sci. and Tech., Vol. 34, 144-200.
- [War 84] **Warnatz J.** (1984), *Rate coefficients in the C/H/O system*, Combustion Chemistry (ed. W. C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, NY, 197.
- [Wei 98] **Weiland J.J., Guyonnet R., Gibert R.** (1998) *Analyse de la pyrolyse ménagée du bois par couplage TG-DSC-IRTF*. J. Therm. Anal., Vol. 51, 265-274.
- [Wes 84] **Westbrook C.K., Druyer F.L.** (1984) *Chemical kinetic modelling of hydrocarbon combustion*. Prog. Energy Comb. Sci., Vol. 10, 1-57.
- [Wie 99] **Wielage B., Lampke T., Marx G., Nestler K., Starke D.** (1999) *Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene*. Thermochimica acta, Vol.337, 169-177.
- [Wu 98] **Wu Y., Dollimore D.** (1998) *Kinetic studies of thermal degradation of natural cellulosic materials*. Thermochim. Acta, Vol. 324, 49-57.
- [Zak 94] **Zakis G.F.** (1994) *Functional analysis of lignins and their derivatives*. Tappi Press. ISBN 0-89852-258-7.
- [Zho 01] **Zhou X., Mahalingam S.** (2001) *Evaluation of reduced mechanism modelling combustion of pyrolysis gas in wildland fire*. Comb. Sci. tech., Vol.171, 39-70.

Annexe A

Les protocoles d'extraction

Protocole de détermination des extractibles.

La norme française NF B 51-014 propose l'utilisation soit du mélange éthanol / benzène 1V/2V (ou toluène) soit du dichlorométhane. Pour des raisons de toxicité nous avons privilégié l'emploi de dichlorométhane pour ces manipulations. L'échantillon est tout d'abord broyé et tamisé, afin de ne garder que la sciure de granulométrie entre 0,2 et 1 mm de diamètre. Il est ensuite humidifié et introduit dans la cartouche d'extraction, sa masse correspondant à la moitié du volume de la cartouche (environ 10g), 100 mL de solvant sont introduits dans un ballon de contenance de 250 mL. Le processus a lieu grâce à une force motrice, une différence de concentration entre des extractibles dans sciure et le solvant. Celui-ci s'évapore du ballon, puis se condense au niveau du réfrigérant à reflux et tombe à compte goutte sur la sciure en engageant l'équilibre jusqu'au niveau supérieur du siphon. La dernière goutte va rompre cet équilibre entraînant tout le solvant avec les extraits dans le ballon. Le solvant redevenu pur s'évapore à nouveau en se condensant dans le réfrigérant à reflux; et le cycle recommence L'extraction se fait en 36 cycles à raison de 6 siphonnages par heure. Le résidu est ensuite séché à 103°C jusqu'à masse constante.

Protocole de détermination de la lignine

Peser 2g de résidu d'extraction et ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 57,8 %. Après un temps de repos de 30 minutes et le refroidissement dans un mélange eau-glace on ajoute lentement en agitant 20 mL d'acide sulfurique à 83,3 %. On laisse agir l'acide pendant 24 heures au bout desquelles on porte un mélange constitué de ce résidu additionné de 200 mL d'eau distillée à légère ébullition pendant 10 minutes.

Protocole de détermination de la cellulose

Le protocole proposé par Kaloustian [Kal 97] demande de peser 0,5 g de plante à analyser, d'adjoindre 120 mL d'éthanol puis 30 mL d'acide nitrique à 75 %. L'ensemble est chauffé à reflux dans un bain-marie à 80°C pendant 3 heures. Ce processus conduit à la cellulose 1.

Selon Pettersen [Pet 84], il faut peser 2 g d'holocellulose puis ajouter 10 mL de NaOH à 17,5%. Après 2 minutes commencer l'agitation, faire 3 ajouts de 5 mL de soude toutes les 5 minutes. Laisser reposer 30 minutes. Ajouter 33 mL d'eau distillée, mélanger et laisser reposer pendant 1 heure. Filtrer et laver avec 100 mL de NaOH à 8,3 % puis à l'eau. Durant toute la manipulation, maintenir une température ambiante de 20°C. On obtient la cellulose 2.

Protocole de détermination de l'holocellulose

La détermination de l'holocellulose d'après Kaloustian [Kal 97] consiste à peser 0,5 g de résidu d'extraction auxquels on ajoute un mélange composé de 150 mL d'eau + 40 mL de chlorite de sodium (102 g l^{-1}) + 40 mL de tampon acétate, que l'on chauffe à une température à 80°C pendant 3H au bain-marie.

L'obtention de l'holocellulose selon Methacanon *et al*, [Met 03] se fait à partir de 3g de résidu d'extraction additionner de 150 mL d'eau + 10 mL d'acide acétique à 2M et 5g de chlorite de sodium. Le tout est chauffé sous agitation à 75°C pendant 1 heure, Puis on fait un rajout de 5 mL d'acide acétique et 2,5g de chlorite de sodium et on poursuit la chauffe durant 1 heure.

Annexe B

La calibration

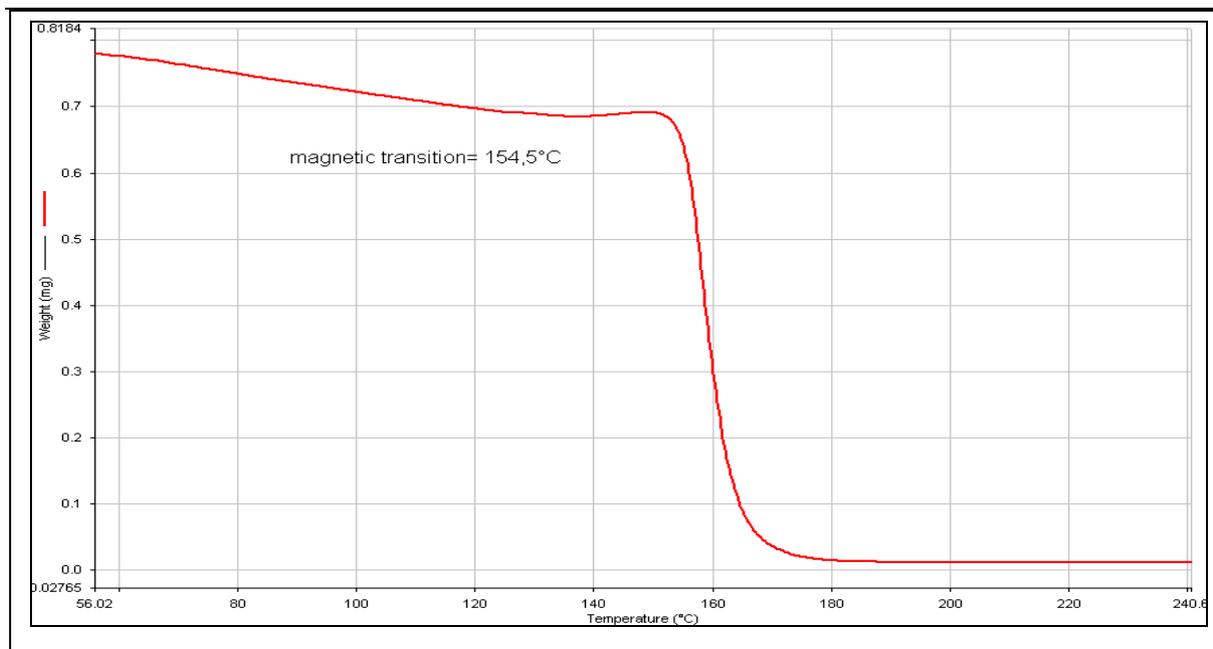


Fig. B.1: Courbe de calibration à l'alumel en ATG $\beta=10 \text{ K min}^{-1}$.

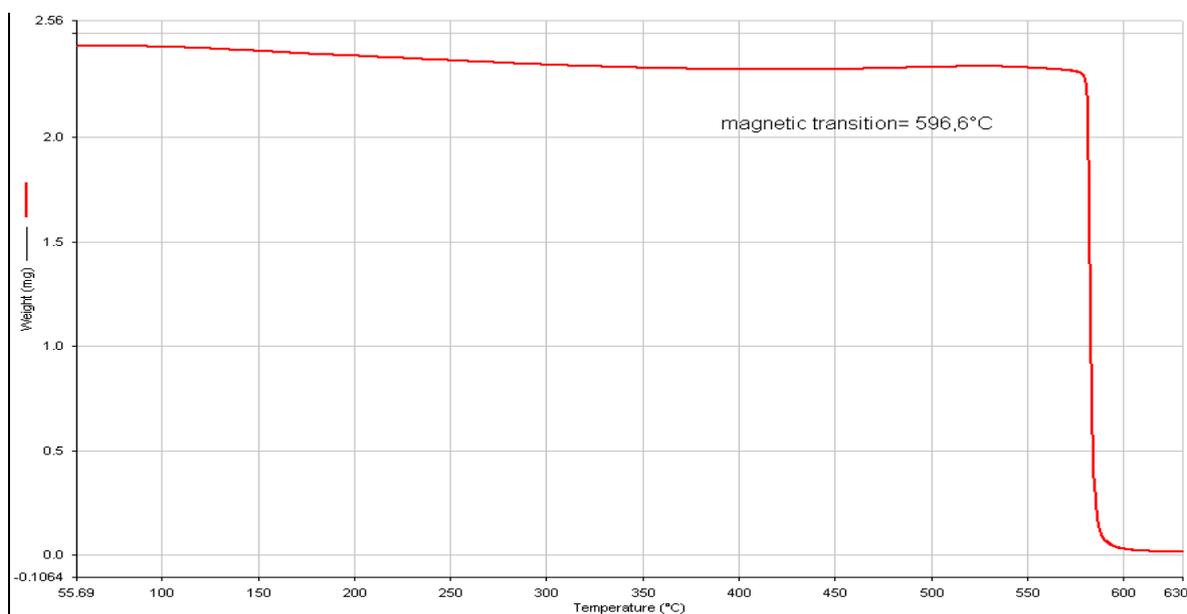


Fig. B.2: Courbe de calibration au perkalloy® en ATG $\beta=10 \text{ K min}^{-1}$.

Annexe C

Analyse thermo-gravimétrique des biopolymères

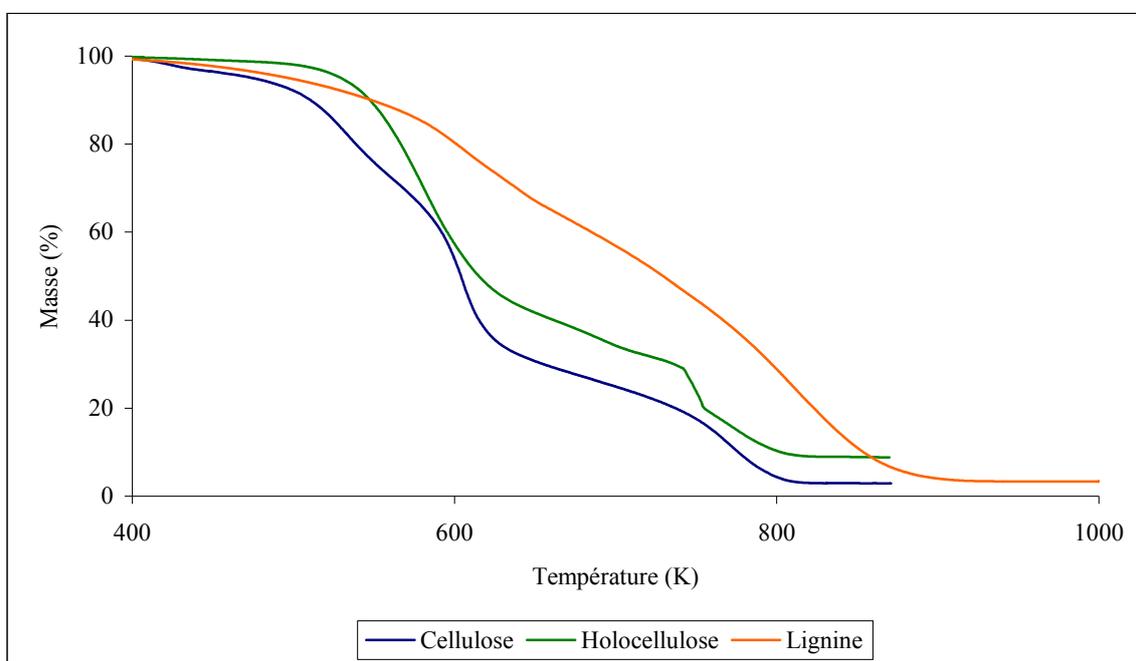


Fig. C.1 : Thermogramme des bio-polymères de l'arbousier à $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$.

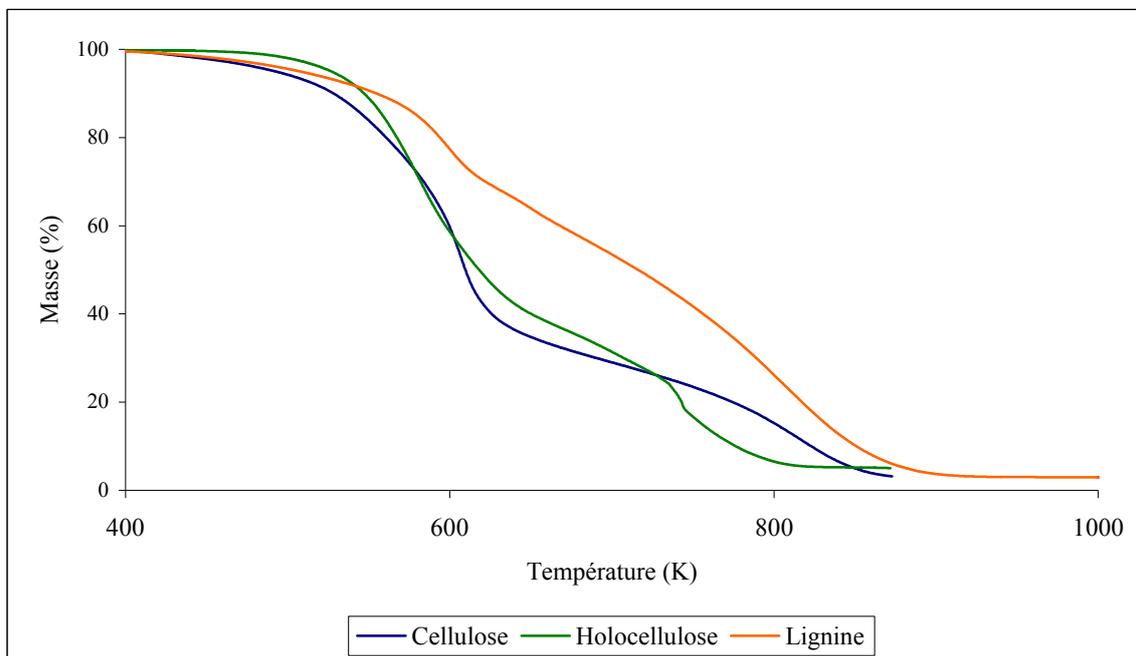


Fig. C.2 : Thermogramme des bio-polymères de la bruyère à $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$.

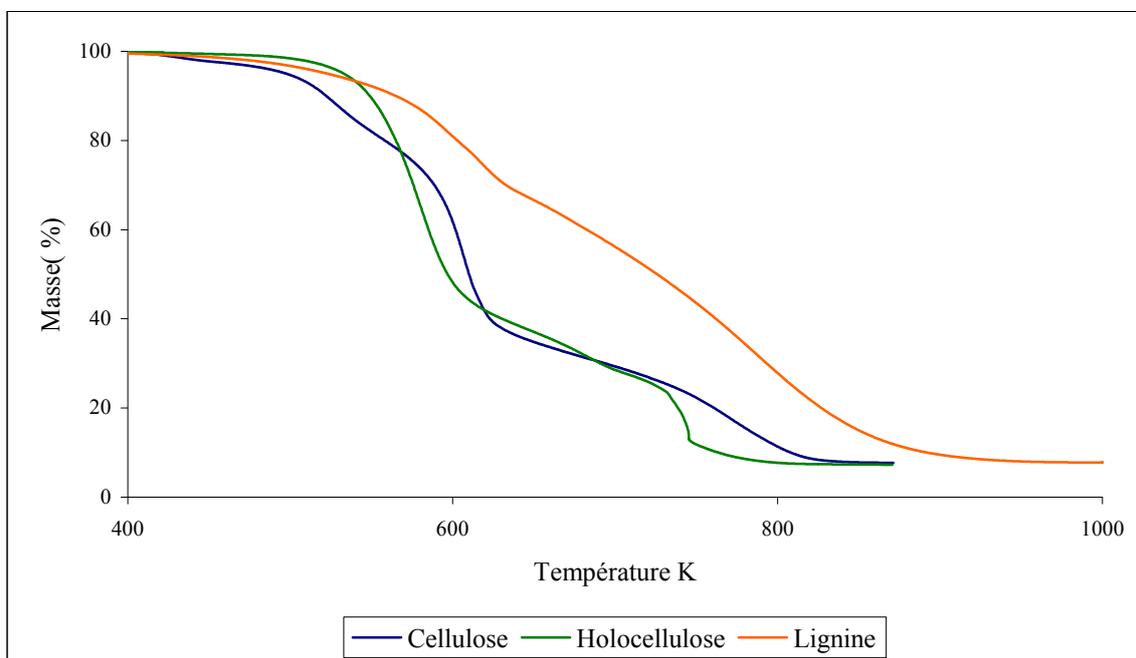


Fig. C.3 : Thermogramme des bio-polymères du ciste à $\beta=20 \text{ K min}^{-1}$.

Annexe D

Les thermogrammes des végétaux à différentes vitesses de chauffe

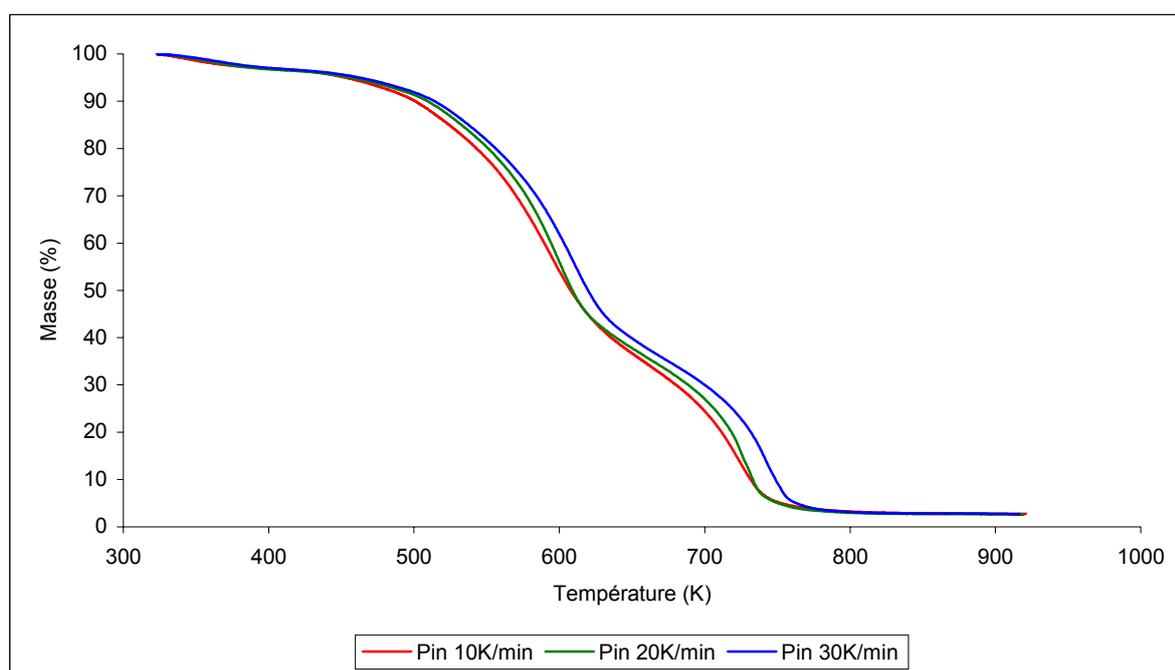
Fig. D.1 : Thermogramme du pin à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} .

Tableau D.1 : Pertes de masse et températures de fin de processus du pin.

Vitesse de chauffe	$T_{onset} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset1} \text{ (\%)}$	$T_{offset1} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset2} \text{ (\%)}$	$T_{offset2} \text{ (K)}$
10 K min^{-1}	484	66,5	661	30,4	779
20 K min^{-1}	488	65,3	664	31,8	788
30 K min^{-1}	490	64,7	670	33,4	811

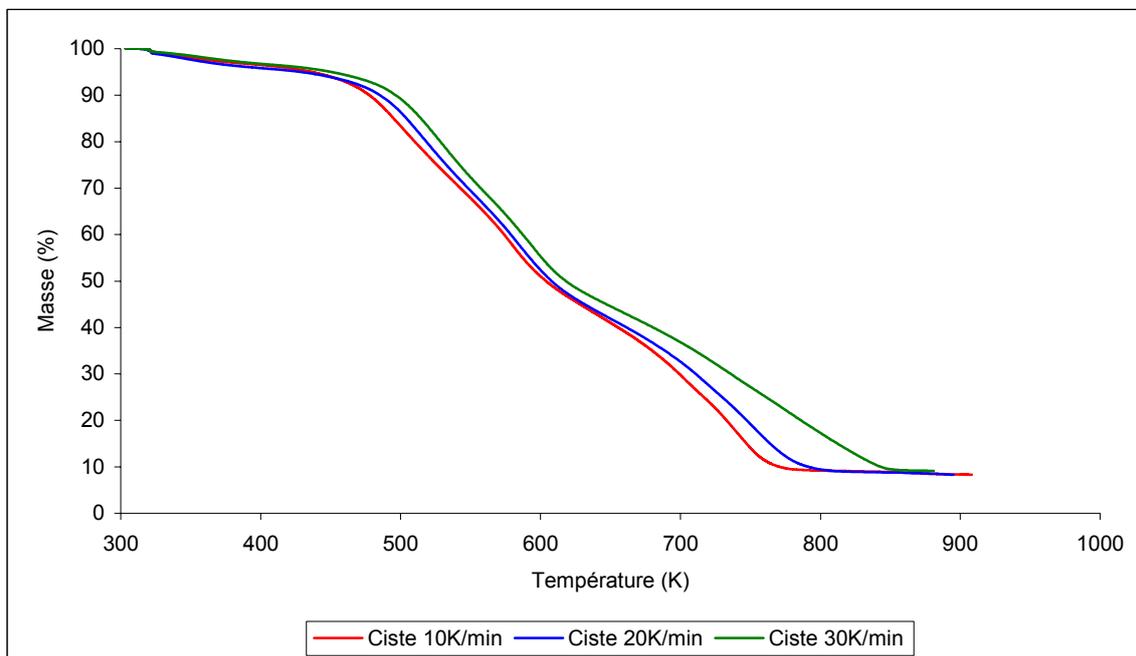


Fig. D.2 : Thermogramme du ciste à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} .

Tableau D.2 : Pertes de masse et températures de fin de processus du ciste.

Vitesse de chauffe	$T_{onset} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset1} \text{ (%)}$	$T_{offset1} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset2} \text{ (%)}$	$T_{offset2} \text{ (K)}$
10 K min^{-1}	460	57,1	642	33,6	806
20 K min^{-1}	465	58,1	652	33,1	817
30 K min^{-1}	469	57,0	660	35,5	866

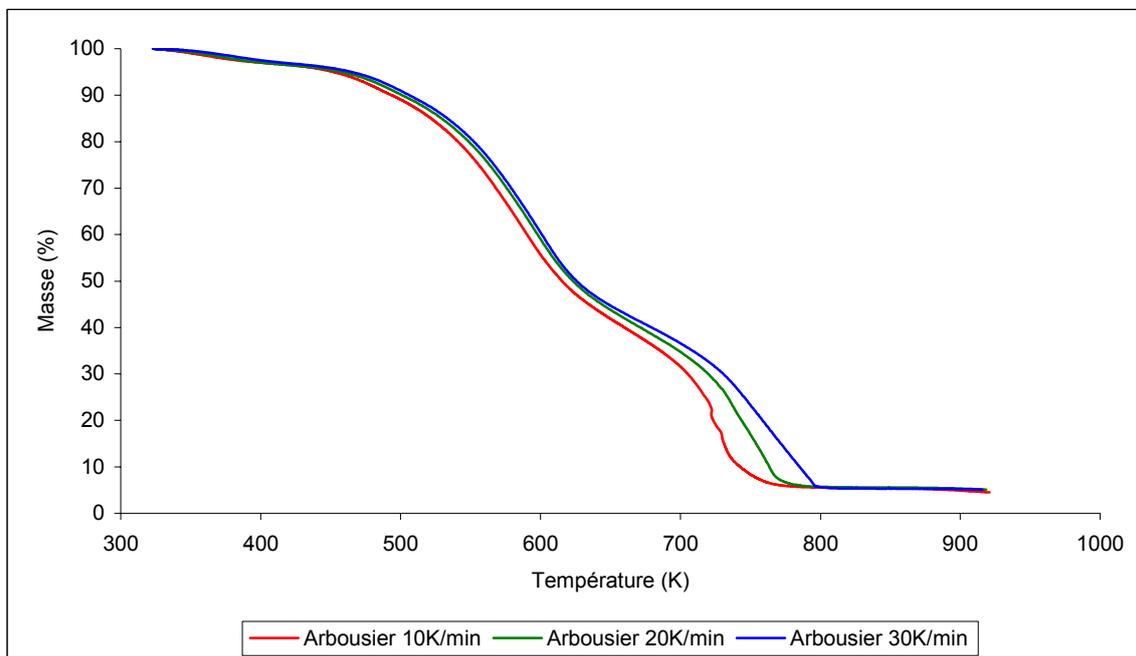


Fig. D.3 : Thermogramme de l'arbousier à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} .

Tableau D.3 : Pertes de masse et températures de fin de processus de l'arbousier.

Vitesse de chauffe	$T_{onset} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset1} \text{ (%)}$	$T_{offset1} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset2} \text{ (%)}$	$T_{offset2} \text{ (K)}$
10 K min^{-1}	480	60,1	652	34,7	812
20 K min^{-1}	483	59,9	673	34,6	845
30 K min^{-1}	485	61,3	688	33,5	884

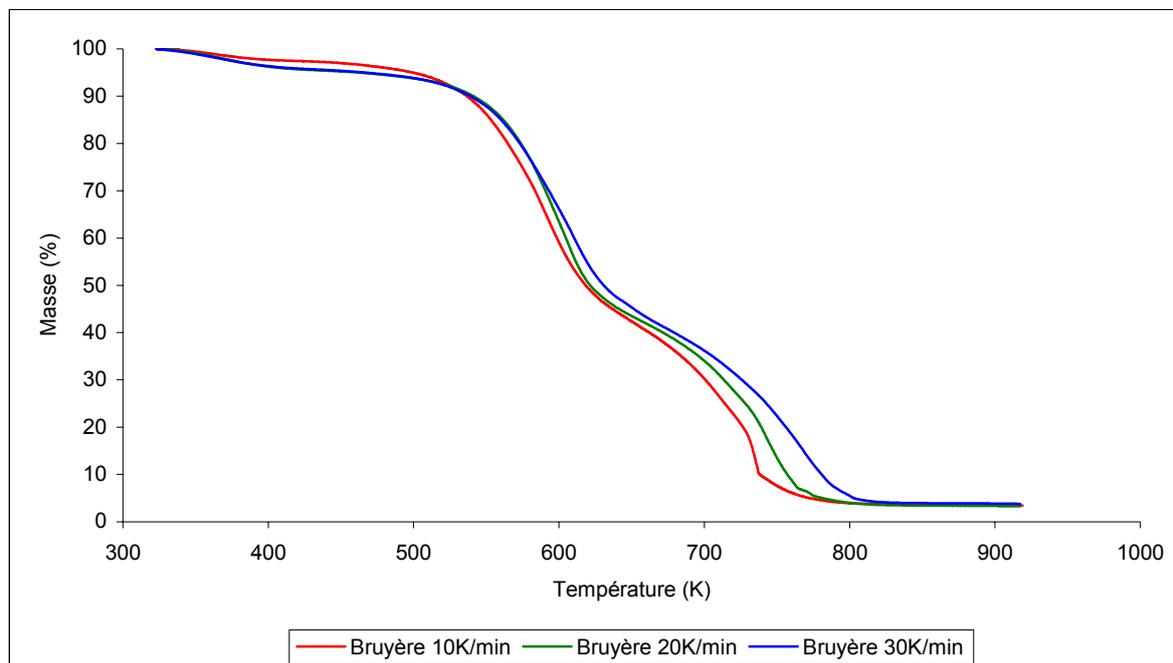


Fig. D.4 : Thermogramme de la bruyère à $\beta=10,20$ et 30 K min^{-1} .

Tableau D.4 : Pertes de masse et températures de fin de processus de la bruyère.

Vitesse de chauffe	$T_{onset} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset1} \text{ (%)}$	$T_{offset1} \text{ (K)}$	$\Delta m_{offset2} \text{ (%)}$	$T_{offset2} \text{ (K)}$
10 K min^{-1}	506	57,5	658	38,9	841
20 K min^{-1}	512	56,6	675	40,2	872
30 K min^{-1}	516	58,1	695	38,7	896

Annexe E

Méthode d'isoconversion

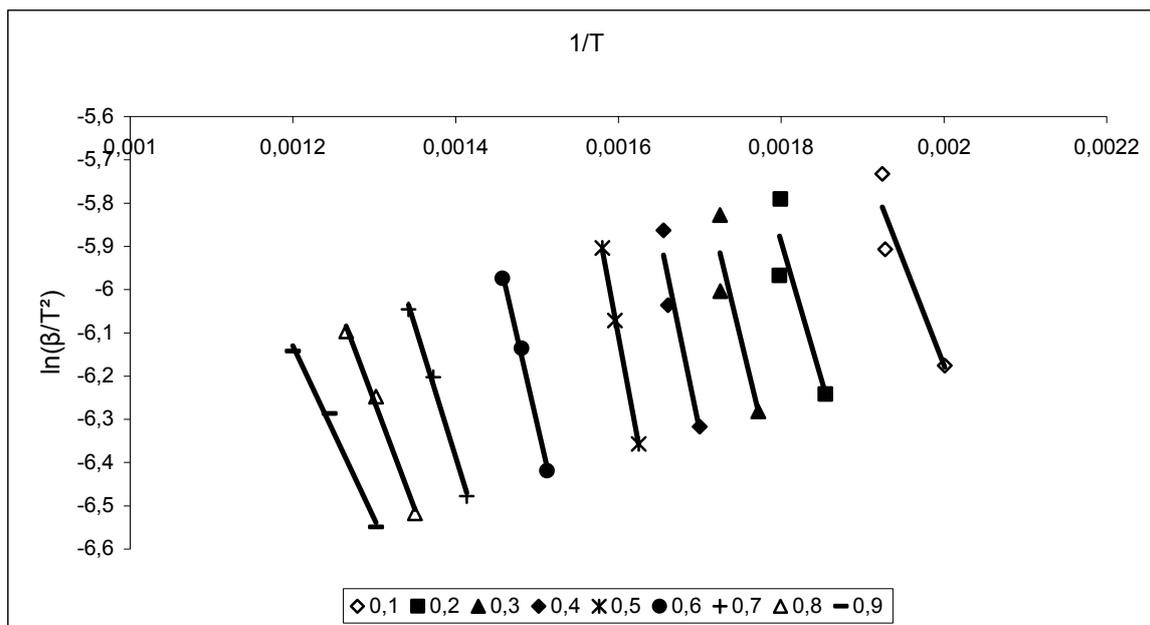


Fig. E.1a : Droites d'isoconversion de la bryère.

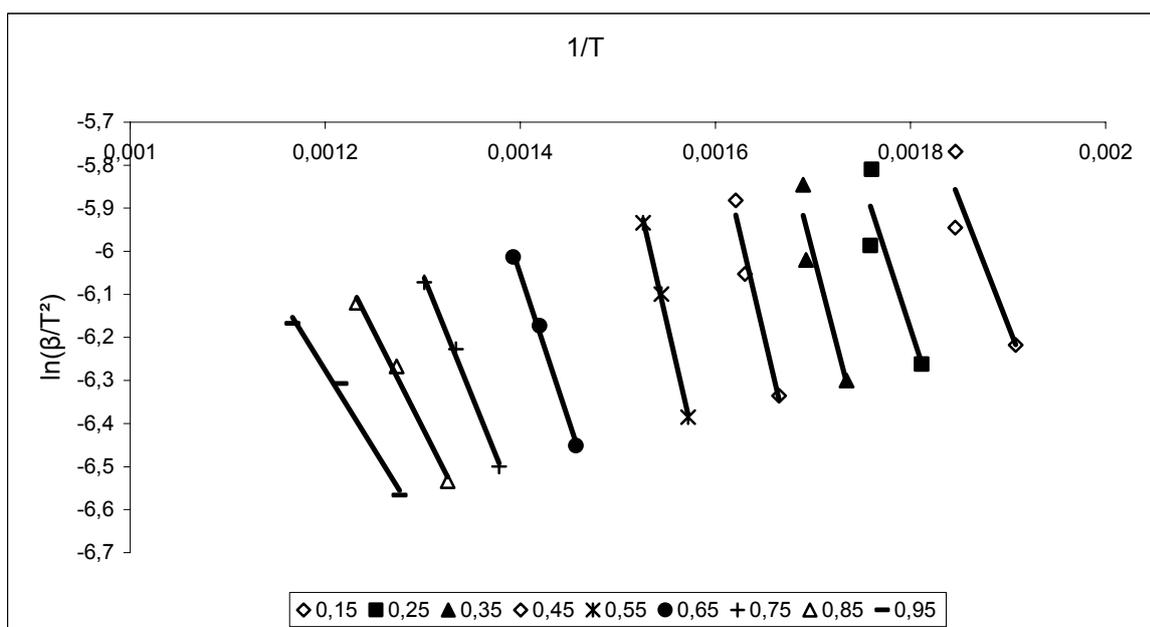


Fig. E.1b : Droites d'isoconversion de la bryère.

Tableau E.1 : Droites de régression linéaire de la bruyère.

α	$y=ax+b$	Coefficient de corrélation
0,10	$y = -4844,5x + 3,5133$	0,8762
0,15	$y = -5837,9x + 4,92$	0,8471
0,20	$y = -6409,1x + 5,6459$	0,8356
0,25	$y = -6921,8x + 6,2788$	0,8342
0,30	$y = -7801,8x + 7,5428$	0,854
0,35	$y = -8660,2x + 8,7168$	0,8946
0,40	$y = -9091x + 9,1287$	0,9289
0,45	$y = -9620,7x + 9,6765$	0,97
0,50	$y = -10081x + 10,021$	0,9992
0,55	$y = -9823,5x + 9,0628$	0,9974
0,60	$y = -8148,5x + 5,9126$	0,9939
0,65	$y = -6858,5x + 3,5487$	0,9961
0,70	$y = -6058,9x + 2,0954$	0,9948
0,75	$y = -5583,4x + 1,2038$	0,9952
0,80	$y = -5012,9x + 0,2587$	0,9927
0,85	$y = -4478,7x - 0,5875$	0,992
0,90	$y = -4006,6x - 1,3222$	0,9909
0,95	$y = -3655,2x - 1,89$	0,9882

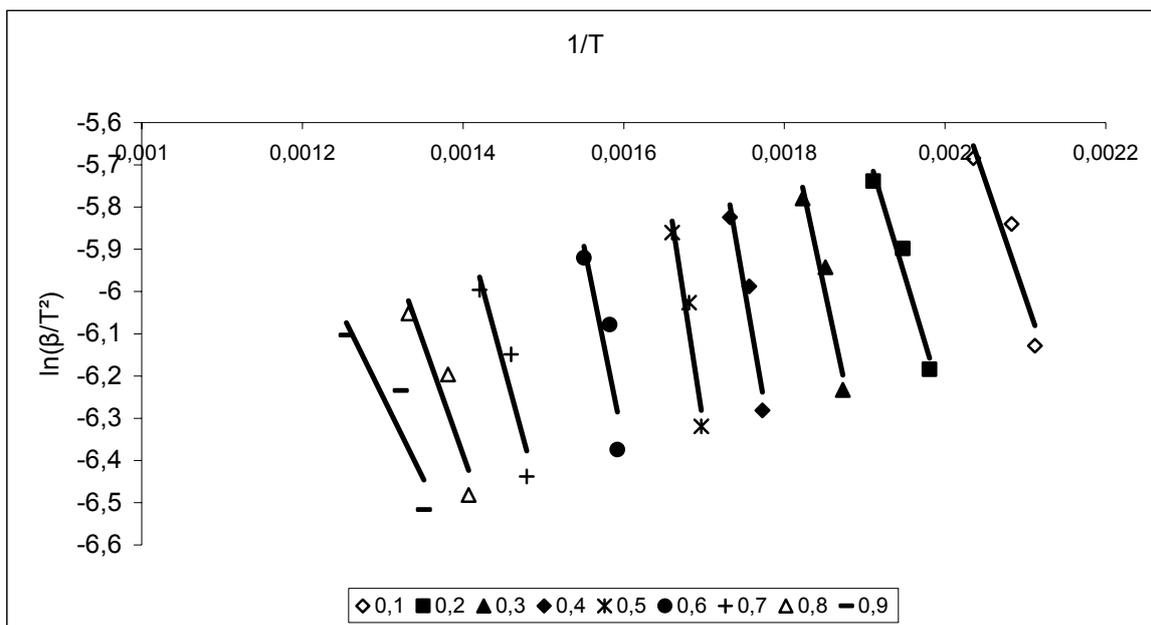


Fig. E.2a : Droites d'isoconversion du ciste.

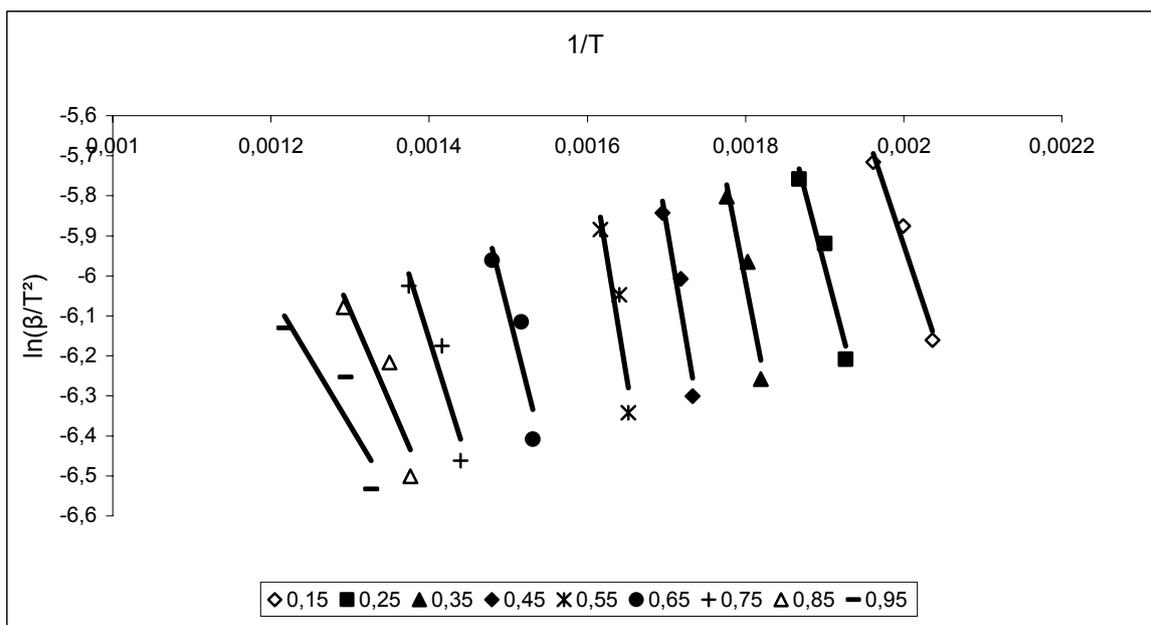


Fig. E.2b : Droites d'isoconversion du ciste.

Tableau E.2 : Droites de régression linéaire du ciste.

α	$y=ax+b$	Coefficient de corrélation
0,10	$y = -5532,7x + 5,6049$	0,9097
0,15	$y = -5930,5x + 5,9376$	0,9721
0,20	$y = -6309,6x + 6,3396$	0,9633
0,25	$y = -7500,3x + 8,2744$	0,95
0,30	$y = -8909,7x + 10,488$	0,9452
0,35	$y = -10204x + 12,353$	0,9153
0,40	$y = -11007x + 13,273$	0,9268
0,45	$y = -11686x + 13,996$	0,9229
0,50	$y = -12303x + 14,594$	0,9406
0,55	$y = -11950x + 13,462$	0,8748
0,60	$y = -9469,6x + 8,7919$	0,7924
0,65	$y = -7807,2x + 5,6188$	0,8343
0,70	$y = -7039,6x + 4,0359$	0,873
0,75	$y = -6327,1x + 2,7012$	0,8904
0,80	$y = -5366,1x + 1,1269$	0,873
0,85	$y = -4575,7x - 0,1372$	0,8419
0,90	$y = -3869,3x - 1,2175$	0,8198
0,95	$y = -3297,9x - 2,0865$	0,8108

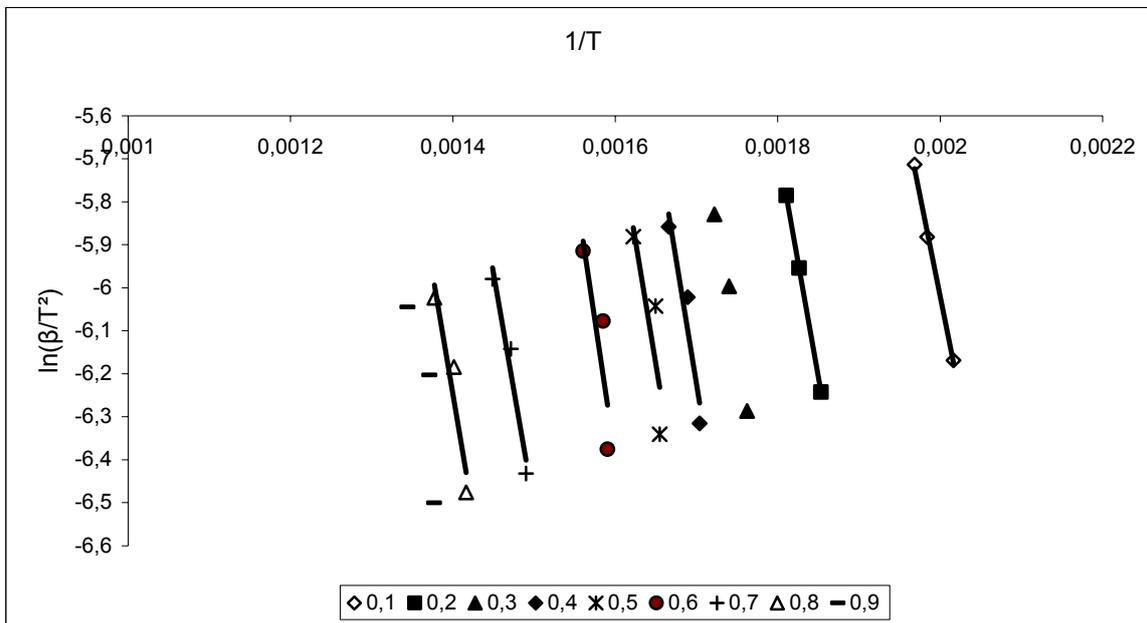


Fig. E.3a : Droites d'isoconversion du pin.

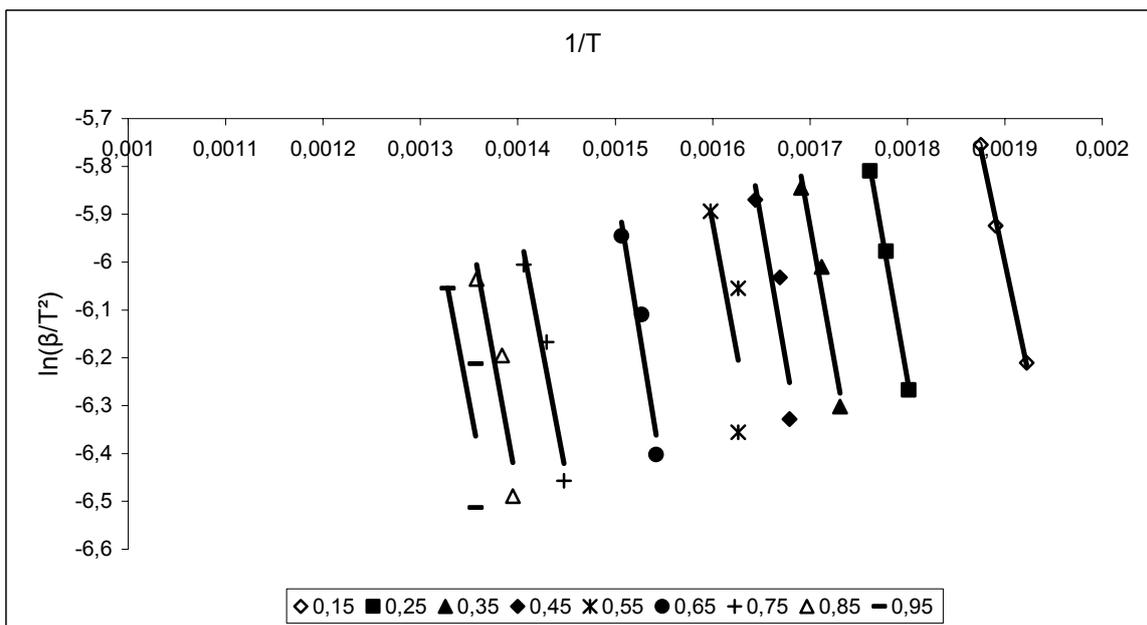


Fig. E.3b : Droites d'isoconversion du pin.

Tableau E.3 : Droites de régression linéaire du pin.

α	$y=ax+b$	Coefficient de corrélation
0,10	$y = -9454,3x + 12,889$	0,9968
0,15	$y = -9589,7x + 12,22$	0,9973
0,20	$y = -10641x + 13,481$	1
0,25	$y = -11527x + 14,503$	0,9972
0,30	$y = -11351x + 13,731$	0,9914
0,35	$y = -11365x + 13,395$	0,9613
0,40	$y = -11606x + 13,506$	0,9156
0,45	$y = -11608x + 13,238$	0,8354
0,50	$y = -11381x + 12,602$	0,7311
0,55	$y = -11004x + 11,69$	0,5887
0,60	$y = -12722x + 13,961$	0,7543
0,65	$y = -12499x + 12,911$	0,9329
0,70	$y = -10922x + 9,8708$	0,9539
0,75	$y = -10764x + 9,157$	0,9417
0,80	$y = -11169x + 9,3899$	0,9183
0,85	$y = -11070x + 9,0217$	0,8502
0,90	$y = -11386x + 9,2781$	0,7496
0,95	$y = -10706x + 8,1616$	0,5853

Annexe F

Loi d'Arrhénius

Soit la réaction élémentaire bimoléculaire :



Le taux auquel l'espèce χ_1 réagit avec l'espèce χ_2 est directement proportionnel à la concentration des deux réactants : autrement dit, le taux de consommation de l'espèce χ_1 , $[\chi_1]$, peut s'écrire :

$$\frac{d[\chi_1]}{dt} = -\kappa \cdot [\chi_1] \cdot [\chi_2]$$

Dans un milieu homogène, le nombre de collisions subis par une molécule par unité de temps est :

$$Z_m = \frac{u}{l}$$

où u est la vitesse d'agitation des molécules :

$$u = \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

et l est le libre parcours moyen :

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \left(\frac{n}{V} \right) d^2}$$

Dans ces relations :

- T : température en K
 - k_b : constante de Boltzmann = $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K
 - μ : masse (g)
 - (n/V) : nombre de molécules par unité de volume
 - d : diamètre moyen de collision des molécules (m)
-

Dans ces conditions, nous avons :

$$Z_m = \sqrt{2} \pi \left(\frac{n}{V} \right) d^2 \cdot u$$

Cette relation est applicable aux molécules identiques. Dans le cas d'un mélange de molécules χ_1 et de molécules χ_2 avec des diamètres d_{χ_1} et d_{χ_2} , le diamètre moyen de collision sera :

$$d_{\chi_1\chi_2} = \frac{1}{2} (d_{\chi_1} + d_{\chi_2})$$

et le nombre de collisions d'une simple molécule avec toutes les molécules χ_2 sera donné par :

$$Z_m = \sqrt{2} M \left(\frac{n_{\chi_2}}{V} \right) d_{\chi_1\chi_2}^2 u_{\chi_1}$$

Enfin, en considérant les collisions entre toutes les molécules χ_1 et toutes les molécules χ_2 , le nombre total de collisions par unités de volume et de temps s'écrira :

$$Z = M \left(\frac{n_{\chi_1}}{V} \right) \left(\frac{n_{\chi_2}}{V} \right) d_{\chi_1\chi_2}^2 \sqrt{\left(\frac{8k_b T}{\pi \mu_{\chi_1\chi_2}} \right)}$$

avec la masse réduite :

$$\mu_{\chi_1\chi_2} = \frac{m_{\chi_1} m_{\chi_2}}{m_{\chi_1} + m_{\chi_2}}$$

Finalement, le taux de consommation de χ_1 peut s'exprimer en fonction de Z par :

$$\frac{d[\chi_1]}{dt} = - \frac{Z_t P}{N_{AV}}$$

où N_{AV} est le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{26}$ molécules / mole) et P représente la probabilité qu'une collision aboutisse à une réaction. Cette probabilité peut s'exprimer par :

$$P = \rho \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où $(-E_a/RT)$ correspond à la fraction des collisions qui se produisent avec une énergie supérieur au seuil E_a nécessaire pour que la réaction ait lieu.

Cette énergie est appelée l'énergie d'activation. Le facteur ρ représente la probabilité géométrique de la réaction. Généralement ce facteur est très inférieur à 1.

Par conséquent, on peut écrire :

$$\frac{d[\chi_1]}{dt} = -p \left(N_{AV} \frac{n_{\chi_1}}{N_{AV}V} \right) \left(N_{AV} \frac{n_{\chi_2}}{N_{AV}V} \right) d_{\chi_1\chi_2}^2 \sqrt{\left(\frac{8k_bT}{\pi W_{\chi_1\chi_2}} \right)} N_{AV}^{-1} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

ou encore :

$$\frac{d[\chi_1]}{dt} = -p N_{AV} d_{\chi_1\chi_2}^2 \sqrt{\left(\frac{8k_bT}{\pi W_{\chi_1\chi_2}} \right)} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

avec $[\chi_1] = \frac{n_{\chi_1}}{N_{AV}V}$ et $[\chi_2] = \frac{n_{\chi_2}}{N_{AV}V}$ les concentrations des espèces χ_1 et χ_2 respectivement.

En comparant les relations (1) et (2) la constante k de la réaction s'écrit :

$$\kappa = p N_{AV} d_{\chi_1\chi_2}^2 \sqrt{\left(\frac{8k_bT}{\pi W_{\chi_1\chi_2}} \right)} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

Cette constante s'écrit généralement sous la forme empirique d'Arrhénius :

$$\kappa = K_0 T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où K_0 est le facteur pré-exponentiel exprimé en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Annexe G

Equations du PSR

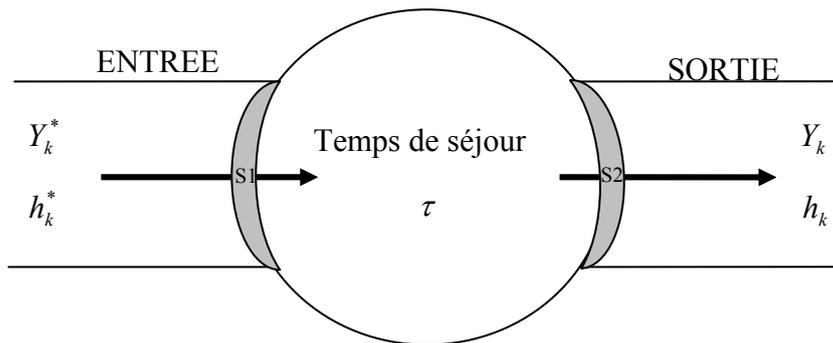


Fig. G.1 : PSR.

Equations de conservation des espèces

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho Y_k dv = - \int_S \rho Y_k \bar{v} \bar{n} dS + \int_V \Omega_k^{mas} dv$$

or $\Omega_k^{mas} = \sum_{j=1}^I \nu_{kj} W_k \dot{\omega}_j$ est le taux de production massique de l'espèce k.

avec I: le nombre de réactions, ω_j la vitesse de la réaction et ν_{kj} le coefficient stoechiométrique (apparition-disparition).

On suppose que les grandeurs sont homogènes dans le volume.

$$\frac{d}{dt} [\rho Y_k V] = - \int_{S1} \rho^* Y_k^* \bar{v}^* \bar{n} dS - \int_{S2} \rho Y_k \bar{v} \bar{n} dS + \int_V \Omega_k^{mas} dV$$

Si Y_k^* est constant sur S_1 et Y_k est constant sur S_2

$$\frac{d}{dt} [\rho Y_k V] = - \left[\int_{S_1} \rho^* \vec{v}^* \vec{n} dS \right] Y_k^* - \left[\int_{S_2} \rho \vec{v} \vec{n} dS \right] Y_k + \int_V \Omega_k^{mas} dV$$

$$\frac{d}{dt} [m Y_k] = (\dot{m} Y_k^* - \dot{m} Y_k) + \Omega_k^{mas} V$$

$$\frac{dm}{dt} Y_k + m \frac{dY_k}{dt} = \dot{m} Y_k^* - \dot{m} Y_k + \Omega_k^{mas} V$$

or $\frac{dm}{dt} = 0$ car la masse est constante dans le volume.

$$m \frac{dY_k}{dt} = \dot{m} (Y_k^* - Y_k) + \Omega_k^{mas} V$$

or $m = \rho V$

$$\boxed{\rho V \frac{dY_k}{dt} = \dot{m} (Y_k^* - Y_k) + \Omega_k^{mas} V}$$

Equations de conservation de l'énergie

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho h dV = - \int_{S_1} \rho^* h^* \vec{v}^* \vec{n} dS - \int_{S_2} \rho h \vec{v} \vec{n} dS - \underbrace{\int_S \bar{q} \vec{n} dS}_{-Q = -h(T-T_0)S}$$

$$\frac{d}{dt} [\rho h V] = (\dot{m}^* h^* - \dot{m} h) - Q$$

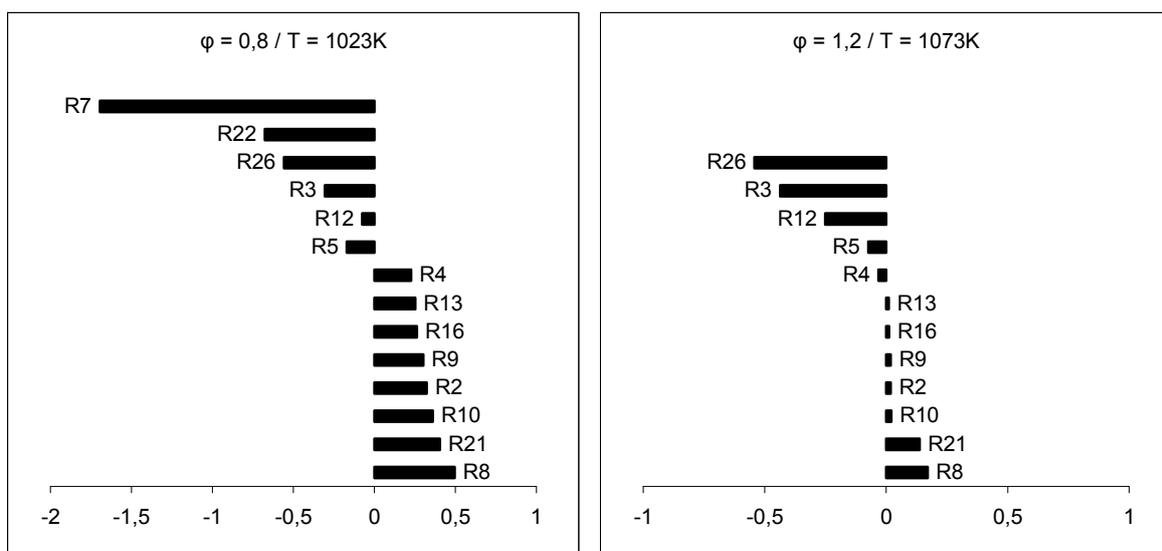
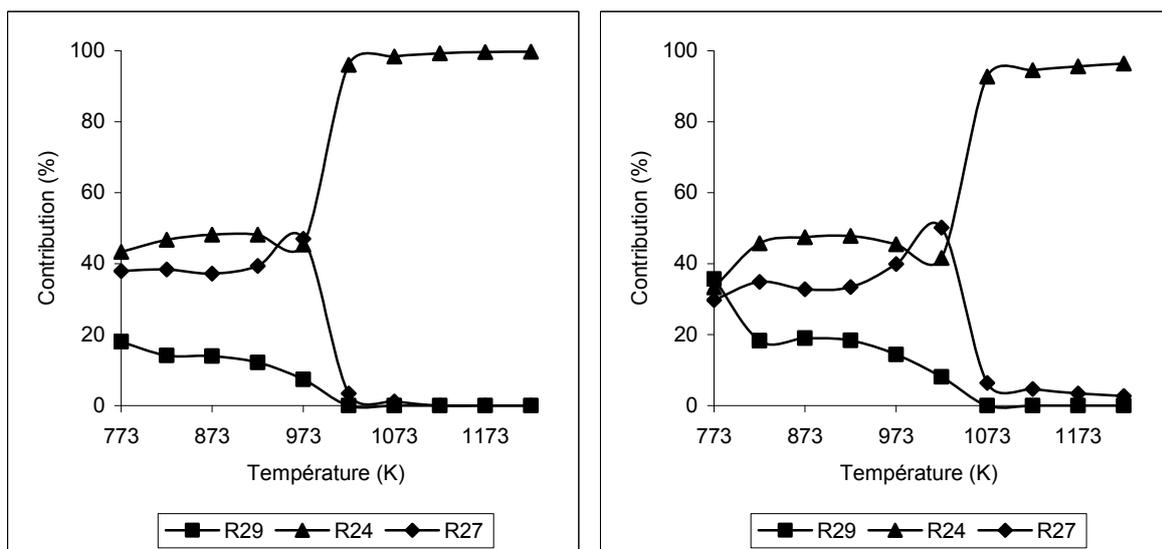
$$\rho V \frac{dh}{dt} = \dot{m}^* (h^* - h) - Q$$

or $h = \sum_{k=1}^K Y_k h_k$

$$\boxed{\rho V \frac{dh}{dt} = \dot{m} \left(\sum_{k=1}^K Y_k^* h_k^* - \sum_{k=1}^K Y_k h_k \right) - Q}$$

Annexe H

Analyse de sensibilité et des voies réactionnelles

Fig. H.1 : Sensibilité du CH_4 à $\phi=0,8$ et $1,2$.Fig. H.2 : Contribution à la consommation du CO à $\phi=0,8$ et $1,2$.

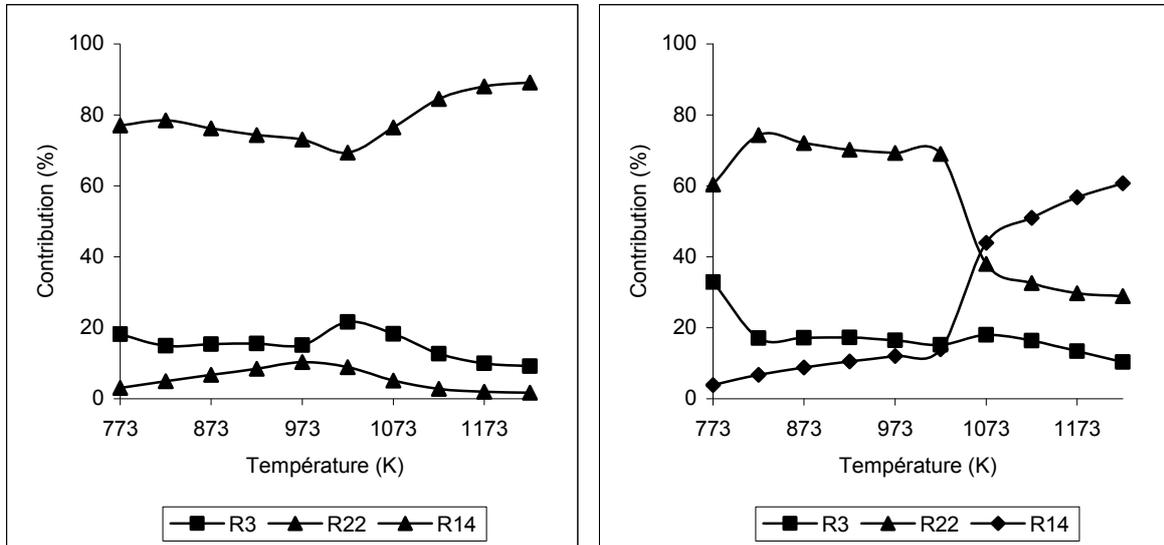


Fig. H.3 : Contribution à la consommation du CH_4 à $\phi=0,8$ et $1,2$.

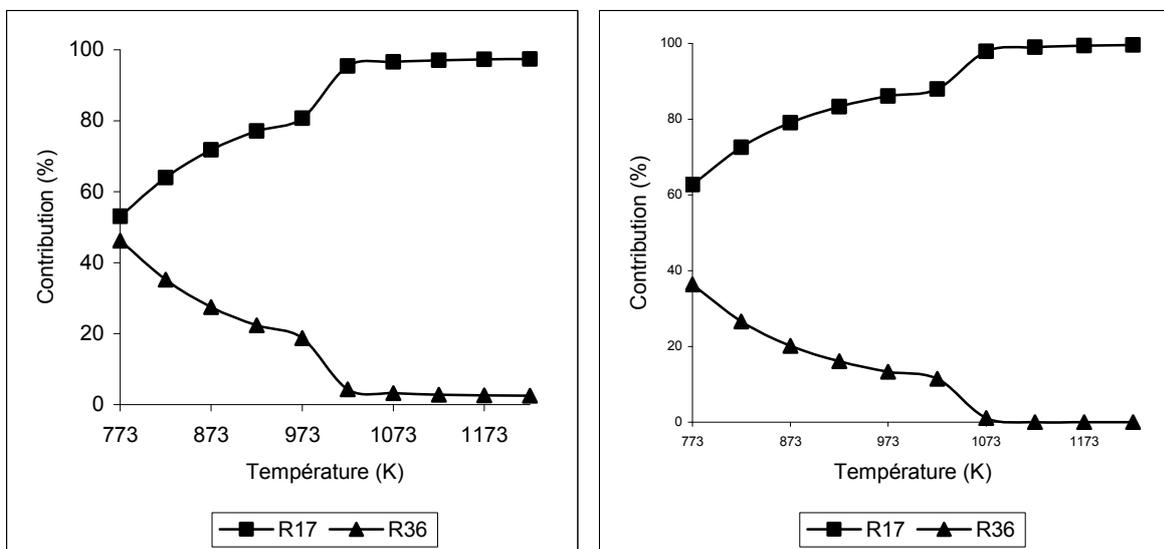


Fig. H.4 : Contribution à la consommation du CH_3O à $\phi=0,8$ et $1,2$.

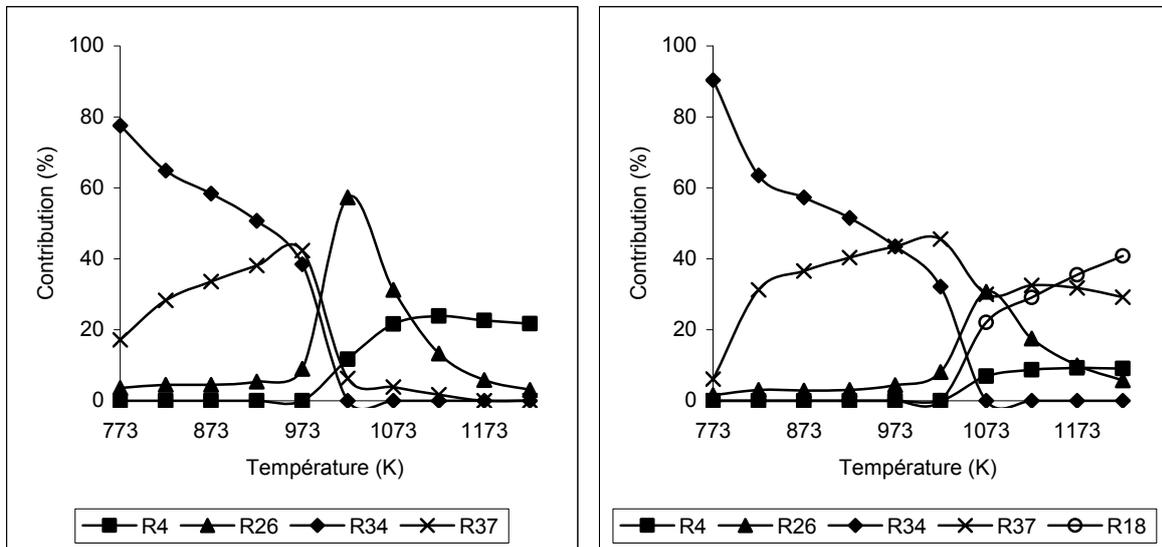


Fig. H.5 : Contribution à la consommation du CH_3 à $\phi=0,8$ et $1,2$.

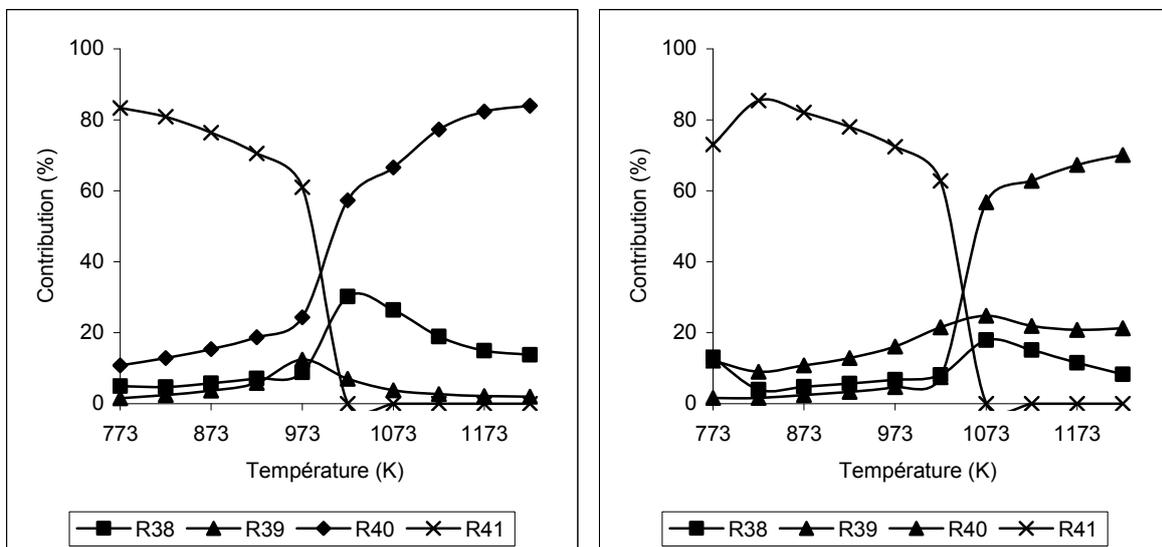


Fig. H.6 : Contribution à la consommation du C_2H_6 à $\phi=0,8$ et $1,2$.

Annexe I

Mécanisme squelettique

Réactions	K_0 (mol L ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	B	E_a (cal mol ⁻¹)
1. O+H ₂ ⇌H+OH	3.87E+04	2.7	6260.0
2. O+HO ₂ ⇌OH+O ₂	2.00E+13	0.0	0.0
3. O+CH ₄ ⇌OH+CH ₃	1.02E+09	1.5	8600.0
4. O+CH ₃ ⇌H+CH ₂ O	5.06E+13	0.0	0.0
5. O+CH ₂ O⇌OH+HCO	3.96E+13	0.0	3540.0
6. 2O+M⇌O ₂ +M	1.20E+17	-1.0	0.0
7. H+O ₂ ⇌O+OH	2.65e+16	-0.7	17041.0
8. H+O ₂ +H ₂ O⇌HO ₂ +H ₂ O	1.13E+19	-0.8	0.0
9. H+O ₂ +AR⇌HO ₂ +AR	7.00E+17	0.8	0.0
10. H+O ₂ +N ₂ ⇌HO ₂ +N ₂	2.60E+19	-1.2	0.0
11. H+2O ₂ ⇌HO ₂ +O ₂	2.08E+19	-1.2	0.0
12. H+HO ₂ ⇌2OH	8.40E+13	0.0	635.0
13. H+HO ₂ ⇌O ₂ +H ₂	4.48E+13	0.0	1068.0
14. H+CH ₄ ⇌CH ₃ +H ₂	6.60E+08	1.6	10840.0
15. H+CH ₂ O⇌HCO+H ₂	5.74E+07	1.9	2742.0
16. H+O ₂ +M⇌HO ₂ +M	2.80E+18	-0.9	0.0
17. H+CH ₂ O(+M)⇌CH ₃ O(+M)	5.40E+11	0.5	2600.0
18. H+CH ₃ (+M)⇌CH ₄ (+M)	1.39E+16	-0.5	536.0
19. 2OH⇌O+H ₂ O	3.57E+04	2.4	-2110.0
20. OH+H ₂ ⇌H+H ₂ O	2.16E+08	1.5	3430.0
21. OH+HO ₂ ⇌O ₂ +H ₂ O	1.45E+13	0.0	-500.0

22. OH+CH ₄ \rightleftharpoons CH ₃ +H ₂ O	1.00E+08	1.6	3120.0
23. OH+CH ₂ O \rightleftharpoons HCO+H ₂ O	3.43E+09	1.2	-447.0
24. OH+CO \rightleftharpoons H+CO ₂	4.76E+07	1.2	70.0
25. HO ₂ +CH ₃ \rightleftharpoons O ₂ +CH ₄	1.00E+13	0.0	0.0
26. HO ₂ +CH ₃ \rightleftharpoons OH+CH ₃ O	3.78E+13	0.0	0.0
27. HO ₂ +CO \rightleftharpoons OH+CO ₂	1.50E+14	0.0	23600.0
28. O ₂ +CH ₂ O \rightleftharpoons HO ₂ +HCO	1.00E+14	0.0	40000.0
29. O ₂ +CO \rightleftharpoons O+CO ₂	2.50E+12	0.0	47800.0
30. HCO+O ₂ \rightleftharpoons HO ₂ +CO	1.35E+13	0.0	400.0
31. HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M	1.87E+17	-1.0	17000.0
32. HCCO+O ₂ \rightleftharpoons OH+2CO	3.20E+12	0.0	854.0
33. CH ₃ +O ₂ \rightleftharpoons O+CH ₃ O	3.56E+13	0.0	30480.0
34. CH ₃ +O ₂ \rightleftharpoons OH+CH ₂ O	2.31E+12	0.0	20315.0
35. CH ₃ +CH ₂ O \rightleftharpoons HCO+CH ₄	3.32E+03	2.8	5860.0
36. CH ₃ O+O ₂ \rightleftharpoons HO ₂ +CH ₂ O	4.28E-13	7.6	-3530.0
37. 2CH ₃ (+M) \rightleftharpoons C ₂ H ₆ (+M)	6.77E+16	-1.2	654.0
38. O+C ₂ H ₆ \rightleftharpoons OH+C ₂ H ₅	8.98E+07	1.9	5690.0
39. H+C ₂ H ₆ \rightleftharpoons C ₂ H ₅ +H ₂	1.15E+08	1.9	7530.0
40. OH+C ₂ H ₆ \rightleftharpoons C ₂ H ₅ +H ₂ O	3.54E+06	2.1	870.0
41. CH ₃ +C ₂ H ₆ \rightleftharpoons C ₂ H ₅ +CH ₄	6.14E+06	1.7	10450.0
42. C ₂ H ₅ +O ₂ \rightleftharpoons HO ₂ +C ₂ H ₄	8.40E+11	0.0	3875.0
43. H+C ₂ H ₄ (+M) \rightleftharpoons C ₂ H ₅ (+M)	5.40E+11	0.5	1820.0
44. OH+C ₂ H ₄ \rightleftharpoons C ₂ H ₃ +H ₂ O	3.60E+06	2.0E	2500.0
45. CH ₃ +C ₂ H ₄ \rightleftharpoons C ₂ H ₃ +CH ₄	2.27+05	2.0	9200.0
46. C ₂ H ₃ +O ₂ \rightleftharpoons HO ₂ +C ₂ H ₂	1.34E+06	1.6	-384.0
47. H+C ₂ H ₂ (+M) \rightleftharpoons C ₂ H ₃ (+M)	5.60E+12	0.0	2400.0
48. O+C ₂ H ₂ \rightleftharpoons H+HCCO	1.35E+07	2.0	1900.0
49. O+C ₂ H ₄ \rightleftharpoons CH ₃ +HCO	1.25E+07	1.8	220.0

Résumé

Les travaux de modélisation des feux de forêts menés sur le plan international montrent que la problématique liée à la chimie des végétaux en condition de feu était mal connue. L'objectif de cette thèse était donc d'apporter une contribution à la compréhension de :

- la cinétique de dégradation thermique des végétaux,
- la cinétique de combustion des gaz émis lors de la pyrolyse.

La dégradation thermique de végétaux méditerranéens a été étudiée par thermogravimétrie. L'utilisation d'une méthode cinétique hybride a apporté des connaissances sur la quantification de la perte de masse et le modèle cinétique de dégradation thermique des combustibles. D'autre part, la combustion d'un mélange $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$ a été étudiée dans un réacteur auto-agité par jets gazeux. Nous avons développé, dans un premier temps, un mécanisme squelettique à partir d'un mécanisme cinétique détaillé connu traduisant l'oxydation du méthane. Puis, l'application de l'AEQS a abouti à un mécanisme réduit comprenant 4 réactions globales. Ce mécanisme réduit peut désormais être introduit dans un code de simulation plus vaste d'écoulement réactif.

Abstract

On the international plan, the works of forest fires modelling show that the chemistry of lignocellulosic fuels, in fire condition, was badly know. The scope of this PhD thesis was to bring a contribution to the understanding of:

- Thermal kinetics degradation of plants,
- Combustion kinetics of gases emitted during the pyrolysis.

The use of a hybrid kinetic method brought knowledge on the quantification of the mass loss during degradation, and the kinetic model of thermal degradation of fuels. On the other hand the combustion of a mixture $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$ was studied in a perfectly stirred reactor. At first, a skeletal mechanism was developed from a detail known mechanism of methane oxidation. In a second time, the application of steady state assumption ended a reduced mechanism including only 4 global reactions. The reduced mechanism can be henceforth introduced in a computational fluid dynamic code.