

I.N.R.A.
Laboratoire d'Economie Rurale
78850-Thiverval-Grignon

Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Paris
Centre Réacteurs et Processus

PYROLYSE DU BOIS SEC : REACTEUR A LIT FIXE
RESULTATS SUR PILOTE ET MODELISATION

PIERRE-ALAIN JAYET

Thèse présentée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
en vue de l'obtention du titre
de Docteur-Ingénieur

CEMAGREF
Parc de Tourvoile - 92160 ANTONY
BIBLIOTHEQUE
GENIE RURAL
Inventaire N° 9795

Juin 1982

TH388

Respect des traditions :

A ma maman

A ma loue

A Florian

Mes plus vifs remerciements vont à Philippe CHARTIER qui m'a permis de réaliser ce travail parmi mes activités à l'INRA, à Henri RENON qui a bien voulu le suivre et m'accueillir dans son Centre de recherches.

Je remercie tout aussi vivement Yvan SCHWOB qui a orienté le travail expérimental, et Jean MARTINON pour ses conseils dans le travail théorique.

Je remercie particulièrement Serge RAVERAT grâce à qui le travail expérimental s'est déroulé dans les meilleurs conditions.

Je remercie l'équipe du Laboratoire d'Economie Rurale de GRIGNON, particulièrement son directeur pour m'avoir laissé toute facilité quant à la poursuite de ce travail, et l'ensemble du secrétariat qui a permis la réalisation pratique de ce mémoire : M. et Mmes QUENEL, TIREL, CHAMBEL, HAUTCOLAS REBISCHUNG, MILLET, CRAVEIRO . Que Mme FLAMAND du secrétariat du département de bioclimatologie du CNRA de VERSAILLES soit remerciée pour son concours à cette réalisation.

Merci aussi à toutes les personnes des centres de calcul de l'Ecole des Mines et de l'INRA à JOUY-en-JOSAS qui m'ont conseillé pour les problèmes d'informatique.

Merci enfin à tous ceux qui, par leurs discussions, ont enrichi ce travail de recherche .

Table des matières

Introduction

Première partie

Etude bibliographique de la pyrolyse du bois.

Essais d'un réacteur de pyrolyse lente à
moyenne température

	Pages
I - La pyrolyse : une technique de valorisation de la biomasse	11
I.1. Une technique ancienne	11
I.2. Une technique de transformation de la biomasse	12
I.3. Une multiplicité de techniques de pyrolyse en développement	15
II - Etat des connaissances sur la pyrolyse des matières ligno-cellulosiques	19
II.1. Les mécanismes fondamentaux de la pyrolyse conduite à moyenne température	19
II.2. L'environnement du milieu réactionnel: influence de quelques facteurs physico-chimiques importants dans les réactions de pyrolyse et de gazéification	22
II.2.1. La température	22
II.2.2. La pression	26
II.2.3. La nature de la phase gazeuse	26
II.2.4. La présence de catalyseurs	27
II.2.5. Tableau synthétique de l'influence de quelques facteurs ...	28
II.3. La qualité du matériau - Réactions chimiques globales - Bilan matière	28
II.3.1. Influence de la constitution du matériau sur les résultats de la pyrolyse	29
II.3.2. Les grandes phases de la pyrolyse lente du bois	30
II.3.3. Les produits de la pyrolyse du bois	31
II.3.3.1. Les gaz	31
II.3.3.2. Le pyroligneux	32
II.3.3.3. Le charbon	33
II.3.4. Schéma simplifié de la pyrolyse du bois - Bilan matière ...	35
II.4. Bilan énergétique de la pyrolyse	37
II.4.1. Les enthalpies des réactions de pyrolyse	37
II.4.2. La production d'énergie à partir de la pyrolyse lente à moyenne température	39

III - Etude expérimentale de la pyrolyse du bois : montage et essais d'un pilote de carbonisation	43
III.1. Présentation du réacteur et mode de fonctionnement	43
III.1.1. Le réacteur initial	43
III.1.2. Principe du fonctionnement	45
III.1.3. Quelques modifications apportées au réacteur	46
III.1.4. La matière première utilisée	50
III.2. Résultats expérimentaux	50
III.2.1. Conduite d'une expérimentation	50
III.2.2. Présentation des résultats expérimentaux	51
III.2.2.1. Le séchage	51
III.2.2.2. L'allumage et la pyrolyse	56
III.3. Les enseignements tirés de l'expérience	63
III.3.1. La propagation d'un front de réaction pendant le séchage et la pyrolyse - Incidence sur le dimensionnement du réacteur	63
III.3.2. Influence de quelques facteurs liés au matériau et à la conduite du réacteur sur la carbonisation	71
III.3.3. Bilans de masse et d'énergie - Conclusions de l'étude expérimentale	73
Annexe Chapitre III	77
Bibliographie de la 1ère Partie	79

Deuxième Partie

Modélisation d'un réacteur gaz-solide à lit fixe de solide avec la possibilité de condensation liquide fixe en régime transitoire	
Nomenclature	84
IV - Hypothèses physico-chimiques - Détermination d'un système d'équations différentielles	87
IV.1. Expression d'un bilan en coordonnées d'Euler	87
IV.1.1. Description du système	87
IV.1.2. Expression mathématique d'un bilan d'une grandeur conservative sur une phase	88
IV.1.2.1. Rappel de l'expression générale	88
IV.1.2.2. Analyse d'un flux	89
IV.1.2.3. Expression classique des flux de grandeurs conservatives en jeu dans ce modèle et des termes de source	90

IV.2. Les hypothèses du génie chimique	92
IV.2.1. Un modèle homogène pur au niveau de la particule	92
IV.2.1.1. Hypothèses thermodynamiques	92
IV.2.1.2. Modèle de transfert entre phases à l'échelle de la particule	93
IV.2.2. Transferts à l'échelle du réacteur	95
IV.2.3. Hypothèses supplémentaires	97
IV.3. Les termes source d'origine chimique	97
IV.3.1. Plusieurs réactions chimiques et températures seuils	97
IV.3.2. Des cinétiques d'ordre zéro par rapport à tous les constituants, indépendantes de la température	98
IV.3.3. Détermination des coefficients de décomposition et des températures seuils	99
IV.3.4. Calcul des termes source d'origine chimique	99
IV.4. Les variables indépendantes - Définition du problème	101
IV.5. Expressions simplifiées des bilans - Système d'équations	102
IV.5.1. Expression des bilans	102
IV.5.1.1. Bilans de masse	102
IV.5.1.2. Bilan de quantité de mouvement	104
IV.5.1.3. Bilans d'énergie	104
IV.5.2. Un système quasi-linéaire d'équations aux dérivées partielles du premier ordre par rapport au temps	107
V - Analyse numérique - Orientation générale de la méthode - Etude des conditions aux limites	109
V.1. Résolution numérique du système proposé : une première approche par des méthodes aux différences finies	109
V.1.1. Choix d'une méthode	109
V.1.2. Méthodes aux différences finies, élimination des méthodes explicites	112
V.1.2.1. Maillages et schémas de discrétisation - Précision des méthodes	112
V.1.2.2. Rappel du système différentiel	114
V.1.2.3. Instabilité de tous les schémas explicites testés ..	115
V.1.3. Emploi d'une méthode semi-implicite assurant la stabilité ..	119
V.1.3.1. Recherche de la stabilité	119
V.1.3.2. Organigramme du programme de calcul. Equations discrétisées	122
V.1.3.3. Une première approche du problème des conditions aux limites	126
V.2. Etude du système rendu totalement hyperbolique par la méthode des caractéristiques	132
V.2.1. Objectif de l'étude et rappel de la méthode	132
V.2.2. Partition du système étudié	135
V.2.3. Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres	138
V.2.4. Application de la méthode des caractéristiques au sous- système différentiel exprimant les bilans matière, énergie et quantité de mouvement de la phase gazeuse	143

V.2.5. Exploitation de la méthode par le programme de calcul	147
VI - Applications et limites du modèle et de la méthode de calcul proposés ...	151
VI.1. Conditions d'exploitations de la méthode	151
VI.1.1. Données numériques	151
VI.1.2. Conditions aux limites	153
VI.1.3. Introduction d'un calcul de sous-relaxation	155
VI.2. Exploitation de la méthode d'analyse numérique	156
VI.2.1. Informatique	156
VI.2.2. Analyse numérique	157
VI.2.2.1. Schéma numérique aux bornes	157
VI.2.2.2. Stabilité du schéma numérique. Phénomène de battement	159
VI.2.2.3. Influence de la détermination des conditions aux limites sur la précision de la méthode	161
VI.2.2.4. Influence du nombre de pas en espace sur la qualité de la méthode	166
VI.2.3. Physico-chimie du système modélisé	166
VI.3. Quelques éléments de critique du modèle	171
VI.3.1. Critiques des hypothèses du modèle physico-chimique	171
VI.3.1.1. Transfert de chaleur au sein de la phase gazeuse	171
VI.3.1.2. Transfert de chaleur et de matière au sein de la phase solide	172
VI.3.1.3. Modélisation de la particule : importance de la connaissance des termes de source de masse et de chaleur	176
VI.3.1.4. Chaleurs de réaction - cinétiques chimiques	180
VI.3.1.5. Les pertes de charge - Surface spécifique et porosité	181
VI.3.2. Le choix de la pression comme variable du système	183
Conclusion et perspectives	187
Annexes 2ème Partie	191
Bibliographie 2ème Partie	203

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire s'inscrit dans une perspective plus large d'étude technico-économique des possibilités de valorisation énergétique d'une matière première renouvelable : la biomasse constituée essentiellement de matières ligno-cellulosiques.

Une innovation technique insérée dans un système d'activité économique (exploitation agricole, coopérative, système forestier sont les systèmes auxquels on s'intéresse) modifie son fonctionnement. L'étude de la dynamique de ce fonctionnement est facilitée par une bonne connaissance de la technique ainsi mise en oeuvre et nécessite l'élaboration de ce qu'il est convenu d'appeler une fonction de production : celle-ci, caractéristique de la technique de la transformation de la biomasse, permet d'évaluer sa productivité en fonction de ses principaux paramètres technico-économiques.

L'étude qui suit est voulue comme une contribution à la détermination de la fonction de production d'une des techniques de transformation thermochimique de la biomasse : la pyrolyse.

Elle appartient au génie chimique par la modélisation d'un réacteur gaz solide à lit fixe fondée sur des connaissances bibliographiques et expérimentales exposées dans un premier temps. Elle est orientée vers la simulation numérique du fonctionnement du réacteur ainsi modélisé.

Première Partie

Etude bibliographique de la pyrolyse du bois

Essais d'un réacteur de pyrolyse lente à moyenne température

I - LA PYROLYSE : UNE TECHNIQUE DE VALORISATION DE LA BIOMASSE.

I - 1. Une technique ancienne.

La carbonisation, avec la combustion directe, est l'une des premières techniques de transformation énergétique que l'homme a utilisée au cours du temps. La matière première était le bois. Ainsi, depuis des millénaires, la fabrication du charbon de bois était réalisée suivant des techniques complexes d'empilement de rondins : les meules. Le rendement en charbon restait très faible.

Les techniques ont évolué pour améliorer ce rendement, diminuer la durée de la carbonisation, récupérer les condensats : des fours en continu permettent aujourd'hui de conduire la carbonisation industrielle dans de meilleures conditions.

On précise ultérieurement les caractéristiques de la transformation chimique fondamentale, ainsi que la nomenclature qui lui est attachée (§ I-3). D'une manière générale, cette transformation est une décomposition du produit sous l'effet de la température à l'abri de l'oxygène.

L'usage des produits de transformation -charbon, condensat, gaz- est varié : si la métallurgie et les besoins ménagers ont constitué le débouché le plus important depuis les temps anciens, l'identification et la séparation des produits principaux des condensats ont permis de développer plus récemment la chimie du bois.

A l'heure actuelle, on carbonise le bois dans de nombreux pays. Dans les pays en voie de développement, les débouchés sont principalement les besoins domestiques et la métallurgie. La production de certains de ces pays s'accroît rapidement : le Brésil, principal producteur mondial, a quadruplé sa production en 12 ans, pour atteindre environ 4 millions de tonnes en 1981 (Mme DOAT, communication privée).

La production française se situait en 1979 à 56 000 tonnes et la consommation à 87 000 tonnes. La moitié de la production s'effectue en chantiers forestiers dont la production annuelle ne dépasse pas 3 000 T. L'autre moitié est d'origine industrielle. Les débouchés du distillat du bois dans l'industrie chimique restent à l'actif de la principale entreprise de ce secteur. Face aux difficultés liées à l'absence de modernisation des procédés que connaît ce secteur industriel, il semble important de développer de nouveaux procédés de transformation ou d'améliorer les techniques actuelles.

Sur le plan énergétique, si le charbon de bois reste une des ressources primordiales pour nombre des pays du Tiers Monde, la filière biomasse-pyrolyse-énergie occupe une place très limitée en France (usage du barbecue).

I - 2. Une technique de transformation de la biomasse.

Depuis quelques années, la biomasse est considérée comme une matière première source d'énergie qui pourrait ne plus être marginale dans un pays industrialisé comme la France où l'utilisation du bois de feu et des déchets d'industrie du bois ne représentent encore que 1,5 % de la consommation énergétique nationale.

Dans les programmes de recherche et de développement de l'énergie solaire, la biomasse constitue l'une des filières pour lesquelles les études technique et économique sont les plus avancées.

Les problèmes de collecte, de transport, de conditionnement et d'utilisation d'un combustible de qualité, dont la solution permettra une plus grande mobilisation de la biomasse à des fins énergétiques, conduisent à mieux connaître la pyrolyse comme technique de conversion parmi l'ensemble des techniques du schéma "énergie solaire-biomasse-vecteurs d'énergie-énergie finale" (figure 121).

On caractérise les techniques de transformation de la biomasse par les réactions chimiques sur lesquelles elles reposent et par les conditions de réaction (tableau 123)

La biomasse est remplacée dans ce tableau 123 par un de ses constituants principaux, la cellulose ; on hiérarchise les réactions par le degré moyen d'oxydation du carbone dans les produits de transformation et par la différenciation des produits combustibles. On donne les chaleurs de combustion de quelques uns de ces produits (tableau 122).

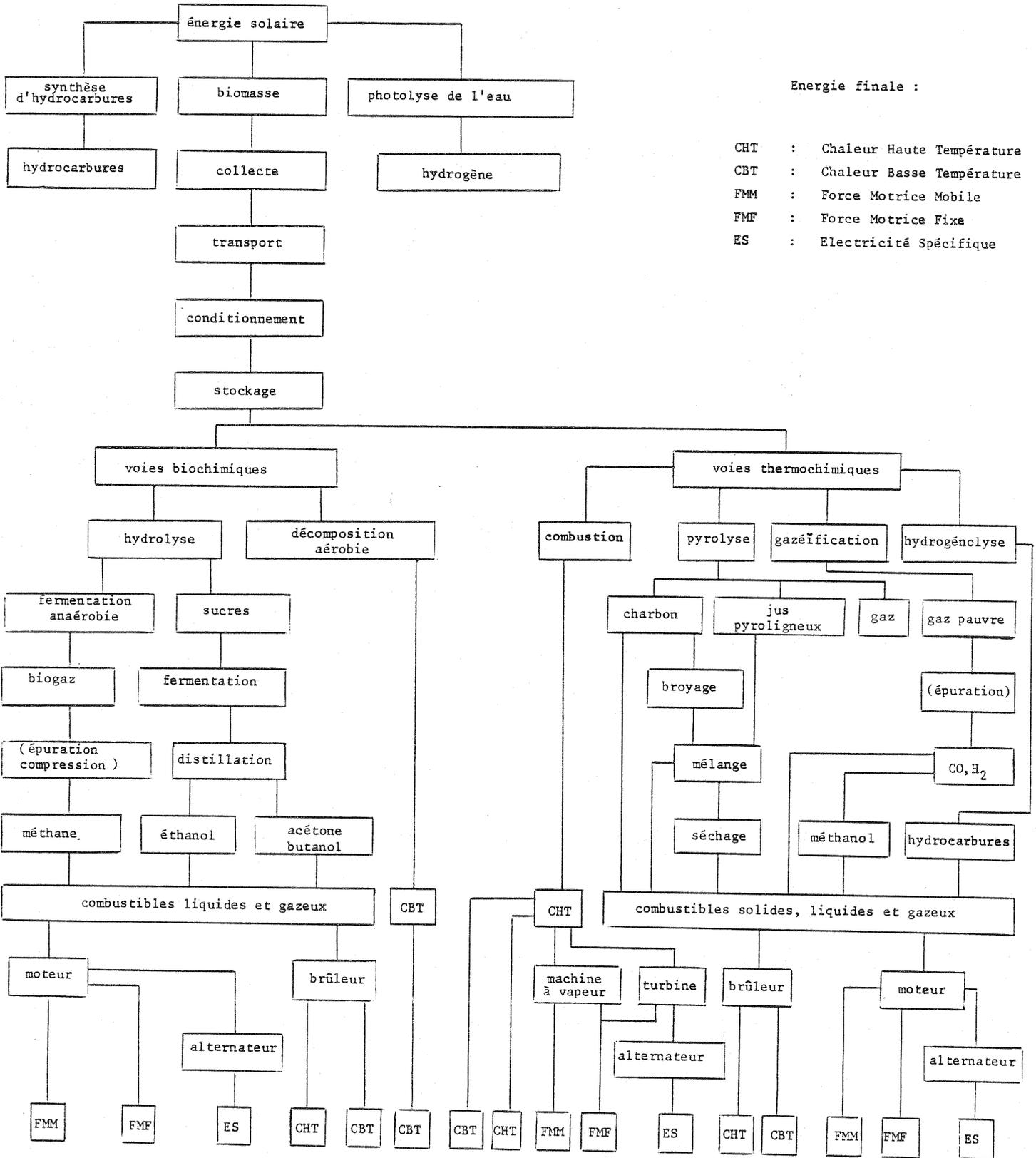
Il importe de rappeler que la production d'énergie est un usage de la biomasse parmi d'autres. On rappelle les usages concurrents de la biomasse, dont certains d'entre eux sont rendus possible grâce aux transformations que l'on vient d'évoquer (énergie, chimie, métallurgie) :

- alimentation
- bois d'oeuvre
- matériaux (pâte, panneaux, fibres...)
- sidérurgie et métallurgie
- zootechnie (litières d'élevage)
- chimie et pharmacie
- énergie

La pyrolyse intéresse essentiellement les secteurs de l'énergie, de la chimie (charbon actif, acide acétique, furfural, aromes...), de la métallurgie (charbon).

Tableau 121

Les filières énergie solaire - biomasse - énergie finale



Energie finale :

- CHT : Chaleur Haute Température
- CBT : Chaleur Basse Température
- FMM : Force Motrice Mobile
- FMF : Force Motrice Fixe
- ES : Electricité Spécifique

Tableau 122. Chaleurs de combustion des produits de transformation.

Produits	H ₂	CH ₄	C	C ₂ H ₆ O éthanol	C ₆ H ₁₀ O ₅ cellulose	C ₆ H ₁₂ O ₆ glucose	CO
ΔH_{273}° kcal/mole	57.75	191.8	94.05	32.75		672.0	67.60
ΔH_{273}° kcal/kg	28 870	11 990	7 840	7 120	4 140	3 730	2 410

Tableau 123 - Exemples de transformation de la cellulose

Nomenclature. Transformation Biochimique B Thermochimique T	bilan chimique de dégradation de la cellulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _a	. degré moyen \bar{d} d'oxydation du car- bone . degré d'oxydation du carbone dans les produits combustibles	. température de réaction (T) . pression (P)	ΔH
Oxydation Complète	T + 6a O ₂ → 6aCO ₂ + 5a H ₂ O	$\bar{d} = 4$	T > 500° C	< 0
Dégradation Aérobie	B + (O) → produits de dégradation (matière humique) + (CO ₂)		T < 80° C	< 0
Oxydation partielle ("gazéification")	T + na H ₂ O + ma O ₂ → (7-n-2m)a CO + (5+n)a H ₂ + (n+2m-1)a CO ₂	$\bar{d} = (5+n+2m)/3$	T > 600° C	équilibre de réactions endo et exo- thermique
Hydrolyse et fermentation (T) alcooligène	B + a H ₂ O → 2a C ₂ H ₆ O + 2a CO ₂	$\bar{d} = 0$ $d_{\text{éthanol}} = - 2$	hydrolyse et fermentation enzyma- tique, ou en milieu acide 20 < T < 180° C 1 < P < 20 atm.	
Hydrolyse et fermentation méthanigène	B + a H ₂ O → 3a CH ₄ + 3a CO ₂	$\bar{d} = 0$ $d_{\text{CH}_4} = - 4$	15 ≤ T ≤ 70° C	> 0 ?
pyrolyse	T → [charbon] + [condensat] + [gaz]	$\bar{d} = 0$	250 ≤ T ≤ 450° C T > 450° C	< 0 > 0
Hydrogénolyse T ("hydroliquéfaction")	T + nH ₂ → [CO ₂] + [C _x H _y O _z]	$\bar{d} = - n / 3a$	T > 200° C 1 ≤ P ≤ 200 atm.	> 0

I - 3. Nomenclature et état de l'art.

Afin de caractériser les différents modes de transformations regroupés sous le terme de pyrolyse, quatre critères sont ici retenus :

- la température maximale de réaction (T_m)
- le gradient de montée en température dans le temps
- les produits de transformation préférentiels et l'usage auquel on les destine
- les phases qui interviennent dans les réactions.

En fonction de la température T_m de réaction, on différencie trois transformations par les produits obtenus :

T_m (°C)	$T_m < 250$	$250 < T_m < 600$	$T_m > 600$
produits	"bois brun"	charbon, pyroli- gneux, gaz	charbon, gaz (goudrons)
nomenclature en usage	torréfaction	carbonisation	gazéification

Le gradient $\partial T/\partial t$ de montée en température conduit à distinguer deux réactions en tenant compte de la température T_m .

$\partial T/\partial t$ (°C/s)	500	10^{-1} à 10
T_m (°C)	1000	(tableau précédent)
Produits de réaction	gaz	
Nomenclature en usage	pyrolyse ou gazéifica- tion rapide ("flash")	

On caractérise souvent la pyrolyse selon les produits de réaction que l'on souhaite valoriser :

Produit valorisé	nomenclature en usage
Charbon	carbonisation
Fraction du condensat	distillation
Combustible liquide	liquéfaction (carbonisation + mélange charbon - pyroligneux)
Charbon et gaz propre	cogénération

La liquéfaction peut aussi être réalisée par action d'un gaz réducteur (CO, H_2) dans un solvant.

On oriente la technologie selon les critères que l'on vient de retenir. Certaines techniques sont opérationnelles depuis longtemps (§ I - 1) et ont atteint le stade industriel. Beaucoup en sont encore au stade pilote.

Parmi celles qui ont connu et connaissent un développement certain, on doit rappeler les fours de carbonisation à lit fixe fonctionnant en discontinu, fours à virole mobiles dont la productivité est de l'ordre de quelques centaines à quelques millions de tonnes / an (Les Charbonnages de France développent des fours de ce type). A l'échelle supérieure, des fours industriels de carbonisation en continu avec recirculation et utilisation énergétique du gaz ont une productivité de l'ordre de 10 000 T / an. (LAMBIOTTE - PUK, RHONE - POULENC).

La matière première est la "charbonnette" (bois de dimension : longueur 33 cm, ϕ 15 cm, séché 6 mois à l'air ambiant). Il existe aussi des fours tournant permettant une bonne carbonisation de sous-produits agricoles de forte granulométrie (PILLARD).

Des techniques nouvelles se développent. On propose des réacteurs à lit fixe horizontal avec recyclage des gaz permettant de carboniser des sous-produits agricoles de forte granulométrie (CEMAGREF) ; des réacteurs à lit vertical, à tirage inversé, destinés aussi aux produits agricoles (DUVANT). Des gazogènes, dont le taux de particules carbonnées expulsées du réacteur était important ont été adaptés à la cogénération de charbon et de gaz propres (CEMAGREF, CREUSOT - LOIRE) ; des gazogènes à lit fluide utilisent des sous-produits fins tels que

anas de lin, paille hachée, copeaux ...

La pyrolyse recouvre donc un champ de transformations très vaste, sur les plans des matières premières, des techniques, des produits de réaction. Situé dans ce champ de transformations, le réacteur pilote à l'origine du travail expérimental présenté par la suite (§ III) est un réacteur de pyrolyse lente, à lit fixe, fonctionnant en discontinu à des températures ne dépassant pas 500 à 600 ° C.

Si la technique de pyrolyse est ancienne, la chimie de la pyrolyse est encore mal connue. Une étude bibliographique s'avère nécessaire pour mieux situer les réactions chimiques susceptibles de se produire dans le réacteur pilote.

II - ETATS DES CONNAISSANCES SUR LA PYROLYSE DES MATIERES LIGNO-CELLULOSIQUES.

L'étude bibliographique récente de BEAUMONT (1979) fait une synthèse des mécanismes réactionnels connus et mettant en évidence les facteurs prépondérants dans la conduite d'une pyrolyse.

La présente étude bibliographique rassemble les éléments susceptibles d'orienter les essais du réacteur pilote, et utiles à la modélisation mathématique de ce pilote.

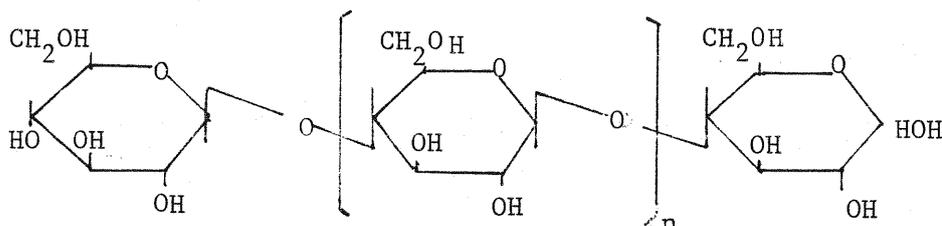
II-1. Les mécanismes fondamentaux de la pyrolyse à moyenne température (200 à 500° C).

La compréhension des mécanismes de réaction est facilitée par la connaissance de la composition et de la constitution chimiques de la matière première.

Une matière ligno-cellulosique comme le bois est composée principalement de carbone (~50% en poids sur poids sec de bois), d'oxygène (~43 %), d'hydrogène (~6%) d'azote (<1%) ainsi que de potassium, phosphore, calcium, magnésium, silicium... (~0,4 % en moyenne pour l'ensemble des éléments minéraux). L'importance de ces éléments varie considérablement d'une partie à l'autre d'une plante (feuilles, écorce, aubier,...) et d'une essence à l'autre (bois résineux ou feuillus par exemple).

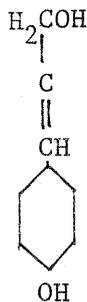
Les principaux constituants d'un bois (formule moyenne d'un sapin Douglas : $\text{CH}_{1,44} \text{O}_{0,66}$) sont en moyenne :

- 40 à 60 % de celluloses (polymères de motif $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$).

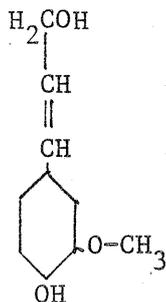


- 10 à 20 % d'hémicelluloses (hexosanes ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n et pentosanes ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$)_n)

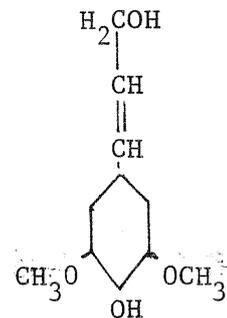
- 30 % environ de lignine ($(\text{CH}_{1,1}^0\text{O}_{,35})_{10n}$) : polymères tridimensionnels à 3 motifs de base.



alcool-p-coumarylique
(lignine de l'herbe)



alcool coniférylique
(lignine de conifère)



alcool sinapylique
(lignine des angiospermes)

Les celluloses, que l'on distingue par leur poids moléculaire ou leur degré de cristallinité, sont les mieux connues. On sait même les produire artificiellement.

C'est aussi de ce constituant que l'on connaît le mieux le processus de dégradation pyrolytique. SHAFIZADEH (1975) a proposé un schéma de dégradation en 4 étapes (fig. 211).

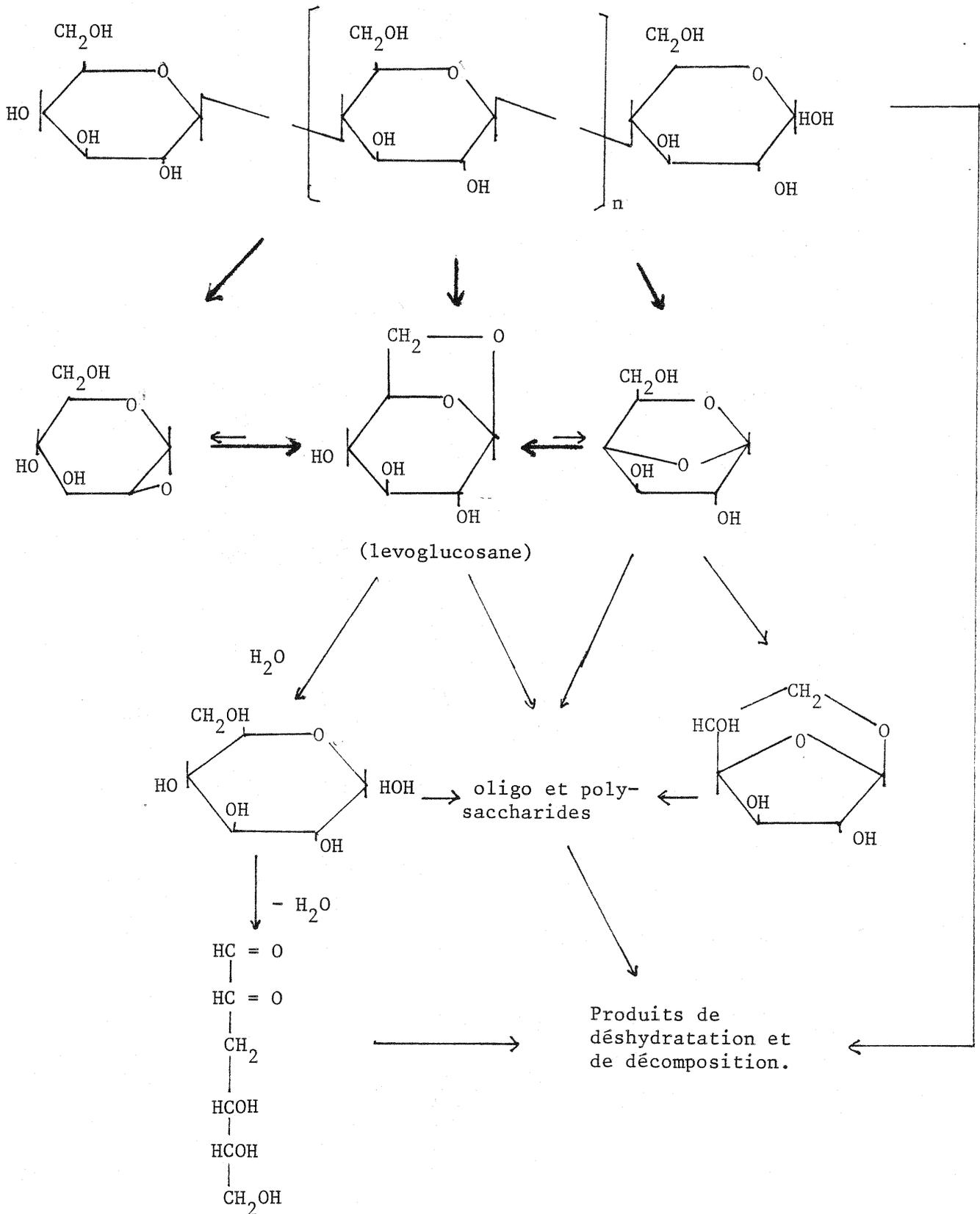
- 1 - rupture des liaisons hydrogène et départ de l'eau absorbée,
- 2 - dépolymérisation par transglycosylation conduisant principalement au lévoglucosane et formation de sucres (au dessus de 250° C).
- 3 - déshydratation des sucres; formation des produits volatils. Les décarboxylations sont importantes comme en témoigne le dégagement de CO_2 observé.
- 4 - condensation de certains produits de décomposition en résidus fortement carbonés (charbon) à plus forte température.

L'étape 3 peut être simultanée avec les étapes 2 ou 4. On devrait compléter ce schéma simplifié (fig. 211) par tout un ensemble de réactions de décompositions, polymérisations et interactions intermédiaires.

La structure cristalline de la cellulose semble jouer un rôle dans la pyrolyse: les parties amorphes se décomposeraient à plus basse température (250 à 350 °C) en donnant principalement des produits volatils, tandis que les parties où le caractère cristallin est plus affirmé se décomposeraient entre 350 et 380° C en goudrons riches en lévoglucosane et en ses produits de dégradation.

La dégradation des autres constituants du bois, et à plus forte raison, la dégradation du bois sont encore mal connues à l'heure actuelle, tout au moins dans leur mécanisme fondamental. Par contre, on peut évaluer l'influence de certains facteurs, caractérisant le milieu de réaction, sur les produits obtenus et les cinétiques de

Figure 211. - Schéma de dégradation de la cellulose
proposé par SCHAFIZADEH (1975)



réaction.

II-2 . Influence de quelques facteurs physico-chimiques importants dans les réactions de pyrolyse et de gazéification, caractérisant l'environnement.

Un certain nombre de facteurs ont été étudiés, très inégalement. L'importance de la température finale, l'importance de la présence d'eau ont été reconnues depuis longtemps. Ces dernières années ont été expérimentées des pyrolyses (ou des gazéifications) avec présence de catalyseurs, à différentes vitesses de chauffe, à différentes pressions.

II-2.1. La température

Ce facteur apparaît de deux manières :

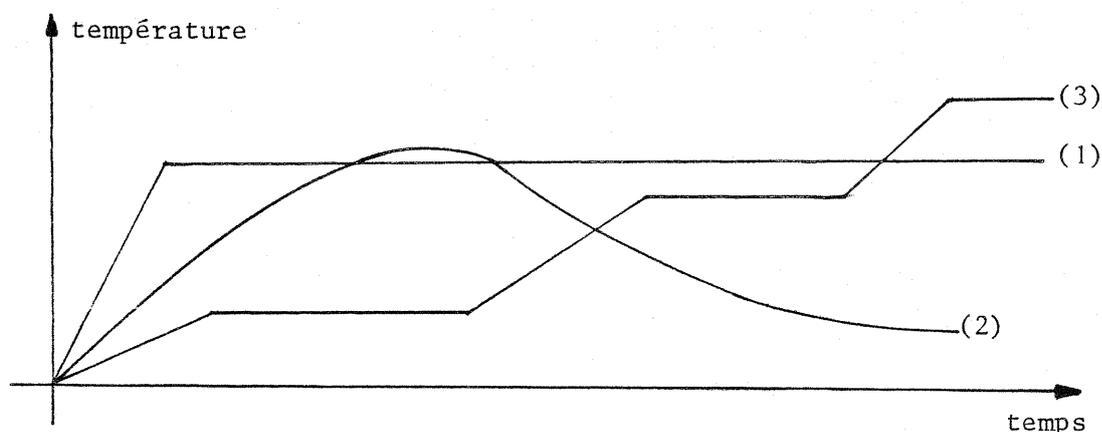
- son évolution au cours du temps
- la température maximum atteinte en cours de réaction (dite température finale)

L'évolution de la température tient au mode opératoire et à l'énergie libérée par les différentes réactions chimiques. Les différents modes opératoires de pyrolyse étudiés sont les suivants (fig. 221 a) :

- pyrolyse à température constante (four thermostaté) (1)
- pyrolyse libre : un apport minimal de calories est fourni au départ, la pyrolyse se déroulant ensuite librement (cornue) (2)
- pyrolyse par séquences: on attend, à différents niveaux de température, que l'équilibre chimique soit atteint (four thermostaté) (3)

La température finale de pyrolyse, fixée dans les cas (1) et (3), est théoriquement difficile à déterminer dans le cas (2).

Figure 221 a . - Modes opératoires de pyrolyse selon la progression de la température.



L'influence de la température sur les réactions de pyrolyse est multiple. On constate tout d'abord que les cinétiques de réactions varient sensiblement avec la température : vérification a été faite au cours de la pyrolyse de bois de sapin Douglas, porté rapidement à la température finale (mode opératoire (1)), le vide étant fait avant le démarrage de la réaction. On donne (DEGLISE) le temps de stabilisation de la pression en fonction de la température (tab. 221 b) :

Tableau 221 b. - Durées de pyrolyse de particules fines de sapin Douglas.

Température (°C)	Temps nécessaire pour stabiliser la pression (s)
500	180
700	80
900	5

Ces résultats ont été obtenus à partir de fines particules de bois (sciure de dimension 0,2 à 0,5 mm) d'un poids total de l'ordre de 0,1 g à différents taux d'humidité.

Les pyrolyses effectuées à l'Ecole des Mines, par S. KAOUAL (1978), lors d'analyses thermogravimétriques, sur des copeaux de bois de dimension telle que l'on devrait tenir compte des phénomènes de diffusion de la matière et de la chaleur, donnent des temps de réaction de l'ordre de 500 à 1 500 s à pression atmosphérique, à des températures comprises entre 200 à 500°C .

La température atteinte en cours de pyrolyse joue un grand rôle dans la composition des produits obtenus, ainsi que le mode opératoire suivi permettant d'atteindre cette température.

HILEMAN et collaborateurs l'ont montré en pyrolysant du sapin Douglas à des températures échelonnées de 340 à 550°C sur un filament permettant d'atteindre très rapidement la température souhaitée. Les analyses des produits de décomposition sont effectuées au bout de 10 s de pyrolyse. Le tableau 221 c rassemble les résultats obtenus pour quelques produits caractéristiques, et dont la présence est mentionnée par la plupart des auteurs.

Dans l'expérience précédente, le mode opératoire est apparenté au mode (1). Sur ce même tableau 221 c, on donne les résultats d'analyses effectuées au cours de pyrolyses en mode séquentiel (mode (3)), toutes les autres conditions opératoires étant identiques, par les mêmes auteurs. Les résultats indiqués pour une température correspondent à ceux obtenus 10 s après le démarrage de la séquence caractérisée par

cette température.

Tableau 221 c. - Pyrolyses de sapin Douglas conduites en mode (1) ou (3) à différentes températures, en atmosphère inerte (HILEMAN et col. 1975).

Température		340	370	400	450	550
		Produit				
CO	(1)	0,7	1,1	2,8	5,2	21,2
	(3)			2,0		4,2
CO ₂	(1)	2,1	3,2	5,7	5,6	5,7
	(3)			3,3		1,1
CH ₄	(1)	~0	~0	0,2	0,9	2,0
	(3)			0,3		1,3
Eau	(1)	10,3	13,5	17,9	14,3	15,3
	(3)			5,0		2,1
Méthanol	(1)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4
	(3)			0,2		0,1
Acide acétique	(1)	~0	0,5	0,6	0,5	0,7
	(3)			0,4		~0
Furfural	(1)	0,1	0,5	0,5	0,5	0,4
	(3)			0,2		~0
Phénols	(1)	~0	0,4	1,4	1,2	0,7
	(3)			1,2		~0
0-méthoxyphénol	(3)					~0
2-méthoxy-4-méthyl phénol						
2-méthoxy-4-propenyl phénol						

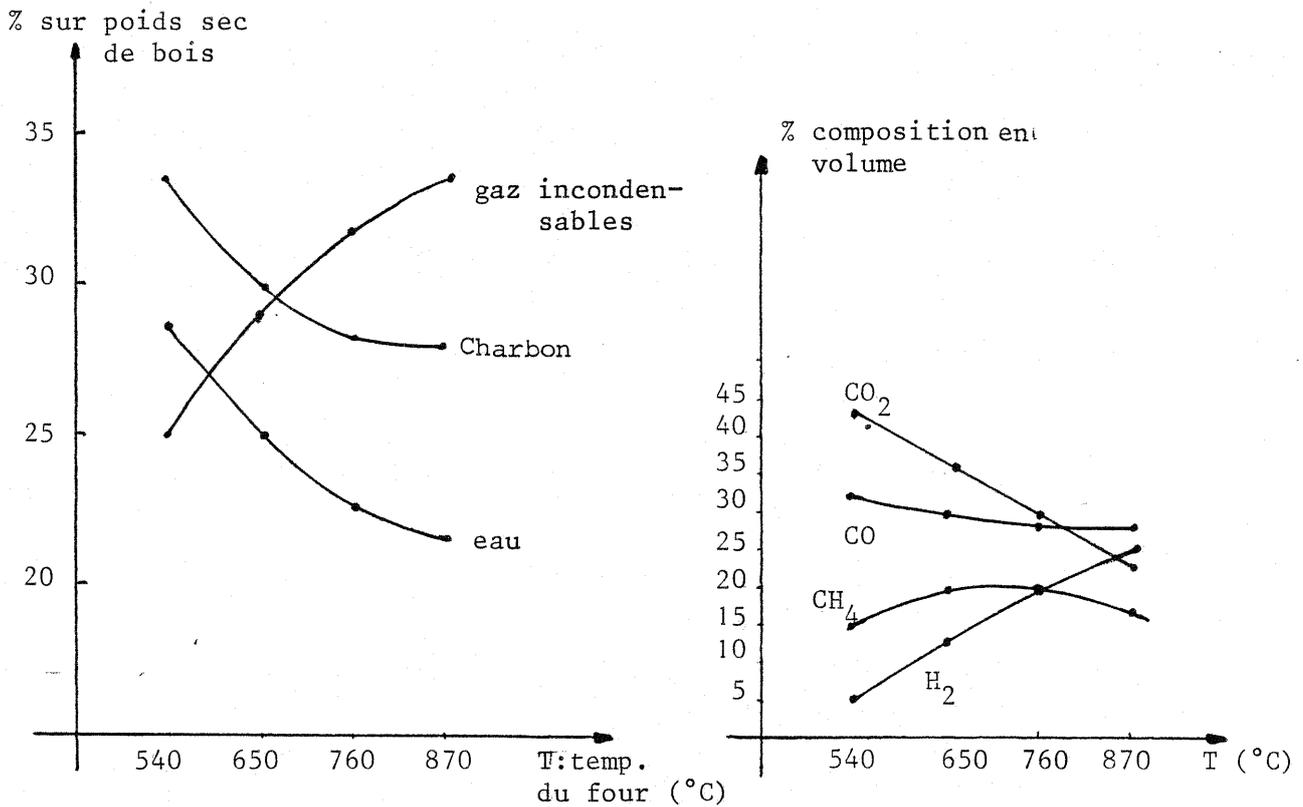
Des expériences plus récentes, effectuées à l'Ecole des Mines (1980-1981), ont permis de vérifier l'importance de la température et de sa progression dans le temps, au niveau d'un réacteur pilote. Des pyrolyses en deux étapes (mode (3)) ont été comparées à des pyrolyses monoétape (mode (1)) d'un kilogramme de plaquettes de bois de hêtre dans un réacteur de quelques dizaines de litres. La température de la première séquence est maintenue au voisinage de 200° C : elle conduit à la torréfaction du bois : le bois brunit, perd une partie de son eau. Après cette opération, il ne reprend plus d'humidité. La pyrolyse de ce bois torréfié conduite vers 450°C donne des résultats sensiblement différents de ceux d'une pyrolyse monoétape conduite à la même température (Tableau 221 d.).

Tableau 221 d. - Produits de pyrolyse de plaquettes de hêtre mono ou bi-étape (% sur poids sec de bois)

Produits	Pyrolyse bi-étape (SCHWCB)	Pyrolyse mono-étape (cf. § III)
Charbon	35 à 45 %	28 à 33 %
Pyroligneux	30 à 40 %	45 à 55 %
Gaz	15 à 20 %	15 à 20 %

A plus haute température ($> 550^{\circ}\text{C}$), le gaz a une composition très sensible à la température atteinte, en particulier l'hydrogène croît notablement avec celle-ci (travaux de KNIGHT, fig. 221 e).

Figure 221e. - Produits de pyrolyse et composition du gaz à haute température pyrolyse de sciure de pin à 6 % d'humidité en four thermostaté



Enfin, l'influence de la vitesse de montée en température du matériau brut est supposée par DEGLISE : un gradient thermique élevé (pyrolyse "flash") favorise la production de gaz incondensables et la diminution du charbon et du pyroligneux. Lorsque les produits de pyrolyse restent dans la zone de réaction, on doit tenir compte des réactions secondaires (estérifications, formations de ponts éther, acétalisation, aldolisation....) ; au dessus de 600°C , on doit tenir compte des équilibres de BOUDOUARD et de gaz à l'eau :



Lorsque la température croît rapidement, les étapes limitantes dans les processus de dégradation et de recombinaison ont probablement évolué ; un gradient thermique plus élevé, ainsi qu'une température plus élevée, sont donc deux explications complémentaires du plus grand taux de gazéification obtenu.

II- 2.2. - La pression.

Avant de lancer le programme expérimental développé au chapitre III, l'influence de la pression sur les réactions était encore mal connue. On citera simplement les résultats obtenus par SHAFIZADEH (1975) montrant une influence significative de la pression sur les quantités de charbon et de pyroligneux obtenues à partir de cellulose (tab. 222).

Tableau 222 - Pyrolyse de la cellulose à 300° C sous azote : produits obtenus
(% sur poids sec).

Produit	Pression atmosphérique	Pression : 1,5 mm Hg
Charbon	34,2	17,8
Pyroligneux	19,1	55,8
Dont : .levoglucosane	3,57	28,1
.1,6 anhydro	0,38	5,6
- βD glucofuranose		
.Produits hydrolysables	6,08	20,9

II - 2.3. La nature de la phase gazeuse.

On caractérise l'atmosphère du milieu de réaction par trois séries de produits :

- les produits issus directement de la décomposition de la matière première
- les éventuels gaz d'entraînement (en général de l'azote)
- l'eau et l'oxygène pur ou l'oxygène de l'air introduits dans le milieu.

Le maintien des produits de la première dans la zone de réaction conduit à des réactions secondaires et au déplacement d'équilibres chimiques, à haute température, entre C, CO, CO₂, H₂O, H₂, réactions et équilibres précédemment évoqués (§ II-2.1).

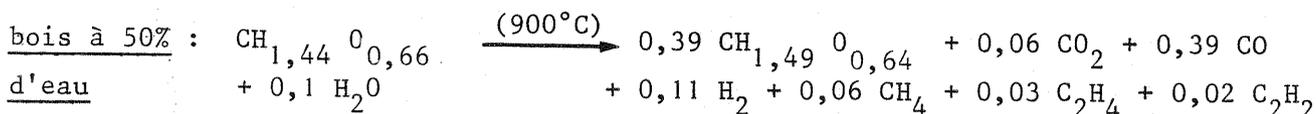
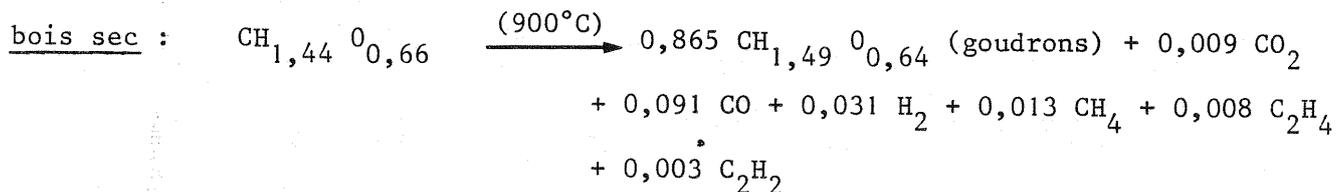
Au sens strict tel qu'on l'a rappelé (§ I-3), la pyrolyse ne fait pas appel

aux produits oxydants de la troisième série. En pratique, il est cependant très facile de s'affranchir de cette absence, d'autant plus facilement que l'étanchéité des réacteurs à l'oxygène de l'air n'est généralement pas parfaite.

La présence de ces corps est importante puisqu'elle conduit, en cas d'excès, à une gazéification complète des matières ligno-cellulosiques. Une gazéification à l'air de ces matières donne un gaz "pauvre" (N_2 , CO, H_2 , CO_2) avec un pouvoir calorifique inférieur de l'ordre de 1 000 kcal/m³ normal ; une gazéification à l'oxygène avec apport de vapeur d'eau donne un gaz pour la synthèse du méthanol (CO, H_2). La température doit toujours être supérieure à 700 °C.

Les analyses de laboratoire effectuées par HILLEMANN et col. sur de la cellulose et du bois de sapin Douglas, montrent que le taux de gazéification est généralement plus importante en milieu oxydant qu'en milieu inerte, quelle que soit la température atteinte.

L'importance de la seule présence d'eau a été démontrée par DEGLISE et col., à haute température (900°C), sur du bois de sapin Douglas. Ils ont synthétisé leurs résultats sur deux équations stoechiométriques de décomposition du bois sec et du bois contenant 50 % d'eau :



L'écriture de la 2^{ème} équation fait apparaître un très faible apport d'eau, ce qui fait dire aux auteurs que l'eau "joue un rôle plus physique que chimique". Le taux de gazéification est cependant 3 fois plus élevé dans le cas du bois à 50 % d'eau que dans le cas du bois sec.

A des températures moyennes (entre 200 et 500°C) aucune indication n'a été trouvée sur le rôle chimique de l'eau. Par contre, on connaît l'effet de la présence d'eau sous forme d'humidité de la matière première sur le bilan énergétique de la pyrolyse (§II-4).

II-2.4. Présence de catalyseurs.

Certains composés ont une influence sur la décomposition pyrolytique des matériaux cellulosiques.

SHAFIZADEH a comparé les produits obtenus après pyrolyse de la cellulose avec différentes conditions de pression et de température, et différents catalyseurs : trichlorure d'antimoine, acide phosphorique, phosphate d'ammonium, chlorure de zinc. La présence de ces derniers favorise d'une manière générale la production de charbon et d'eau au détriment des goudrons (tab. 224).

Tableau 224. - Produits de pyrolyse de la cellulose (SHAFIZADEH) (% sur poids sec)

Catalyseurs Produits de pyrolyse	P = 1,5 mm Hg T = 300° C		P = 1 atmosphère T = 550° C			
	Sans	5% SbCl ₃	Sans	5% H ₃ PO ₄	5%(NH ₄) ₂ HP0 ₄	5% Zn Cl ₂
Charbon	17,8	25,8	5	24	35	31
Eau	?	?	11	21	26	23
Goudrons	55,8	32,5	66	16	7	31

Les résultats obtenus par FANG et MAC GINNIS, en présence de soude et de chlorure de zinc vont dans le même sens.

II-2.5. Tableau synthétique de l'influence de quelques facteurs caractérisant le milieu de réaction.

On résume (tab. 225) l'influence des facteurs étudiés précédemment. Parmi ceux-ci, la température effectivement atteinte en cours de pyrolyse semble avoir l'influence la plus importante. On devrait compléter ce tableau par l'influence du temps de séjour pendant lequel le matériau est soumis à pyrolyse. Pour des particules de faible granulométrie, cette influence est limitée si ce n'est sur les produits des réactions secondaires.

(Voir tab. 225, page suivante).

II.3. - La qualité de la matière première - Réactions chimiques globales - Bilan matière.

L'environnement caractérisant le milieu de réaction, le temps de séjour, et d'une manière générale tout ce qui caractérise le mode opératoire, influent sur les réactions chimiques et donc sur le bilan matière. On doit aussi tenir compte de la constitution des matières ligno-cellulosiques dont on va montrer l'influence importante.

Tableau 225. - Influence de quelques facteurs caractérisant l'environnement.

Facteur Influence sur	Température finale T_f $T_f \uparrow$	Gradient de température $\partial T / \partial t \uparrow$	Evolution de la température par paliers	Pression totale P $P \downarrow$	Atmosphère oxydante $O \uparrow$	Catalyseurs (Sb Cl_3 , Zn Cl_2 , H_3PO_4 , NaOH) cat. \uparrow
Cinétique	\uparrow	?		\uparrow	\uparrow	certains des réactions au détriment d'autres
Charbon	\downarrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow
pyroligneux dont	\downarrow			\uparrow avec changement de composition	\downarrow	eau \uparrow
phase aqueuse (produits volatils)	\downarrow	\uparrow	\downarrow	?	\downarrow	\uparrow
phase organique (goudrons)	\downarrow			?	\downarrow	\downarrow
Gaz	\uparrow	\uparrow	\downarrow	?	\uparrow	\downarrow

Cependant, on peut difficilement extrapoler les résultats obtenus en laboratoire à ce que l'on peut attendre d'un réacteur pilote ou d'un réacteur industriel : en plus des effets d'échelle propres aux réacteurs, on doit tenir compte de la granulométrie et de la texture du matériau que l'on veut pyrolyser.

En établissant des bilans matière, on ne pourra compléter que de manière indicative les éléments déjà donnés en proposant quelques grandes phases de décomposition faisant intervenir essentiellement la température et la constitution du matériau.

II-3.1. - Influence de la constitution du matériau sur les résultats de la pyrolyse du bois.

On a déjà écrit que la qualité d'un bois diffère considérablement d'une partie à l'autre de l'arbre, et d'une espèce à une autre. Une bonne connaissance de la décomposition de chacun des principaux constituants permettra de mieux connaître la décomposition du bois. Les mécanismes de transformation de la cellulose dans un processus pyrolytique ont été décrits. A défaut de bien connaître les mécanismes en jeu pour les autres constituants, il est intéressant d'exploiter certains résultats expé-

rimentaux.

Les analyses thermogravimétriques présentées par SHAFIZADEH indiquent la quantité résiduelle de matière solide résultant des pyrolyses successives d'un bois et de ses principaux constituants - cellulose, hémicellulose (xylane), lignine - entre 100 et 500°C . Il semble que le résidu du bois est proportionnel aux résidus de ses constituants en fonction de sa composition.

A quantité égale, d'après SHAFIZADEH, la lignine donne plus de charbon au dessus de 350°C que les celluloses et hémicelluloses. Un bois plus riche en lignine donne donc plus de charbon, ainsi que l'atteste les pyrolyses effectuées sur bois de peuplier et de sapin Douglas.

II - 3.2. Les grandes phases de la pyrolyse lente du bois.

On connaît assez bien les différentes phases de la pyrolyse lente du bois, en particulier avec les travaux de PETROFF et DOAT du CTFT(*). Leurs résultats sont exposés dans le tableau 232 : ils distinguent six phases de décomposition fonction de la température entre 150 et 900°C.

Dans le domaine des moyennes températures (150-500°C), ce schéma a été conforté par les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) de S. KAOUAL. Pour du bois de hêtre, avec des gradients thermiques comparables avec ceux des analyses de PETROFF, KAOUAL considère qu'une phase endothermique (autour de 150°C) avec le départ de l'eau et de composés volatils (méthanol), précède trois phases exothermiques avec des pics en ATD vers 270, 340 et 385° C.

Au delà de 500°C, les réactions sont globalement endothermiques (SCHWOB, DEGLISE)

Les différents constituants du bois participent différemment à ces différentes phases, et les résultats expérimentaux donnés par certains auteurs s'intègrent mal dans le schéma précédemment caractéristique du bois dans son ensemble. Ainsi SHAFIZADEH met en évidence un pic endothermique en ATD de la cellulose vers 350°C, tandis que CABRADILLA et ZERONIAN montrent que le caractère endothermique de ce pic caractéristique de la cellulose diminue, le pic s'établissant à des températures plus basses, puis que le pic devient exothermique, lorsque le caractère cristallin de la cellulose (Cf. §II-1) diminue.

(*) : Centre Technique Forestier Tropical.

Tableau 232. - Phases de la pyrolyse du bois (d'après PETROFF) au cours de la pyrolyse lente du bois.

Périodes de carbonisation.	Départ de l'eau	Dégagement gaz oxygénés	Début du départ des hydrocarbures	Phase à hydrocarbures $C_m H_n$	Dissociation	Phase à hydrogène
Température (°C)	150 - 200	200 - 280	280 - 380	380 - 500	500 - 700	700 - 900
Teneur en Carbone (% du charbon)	60	68	78	81	89	91
Gaz incondensables						
%						
CO ₂	68,0	66,5	35,5	31,5	12,2	0,5
CO	30,0	30,0	20,5	12,3	24,6	9,7
H ₂	0,0	0,2	6,5	7,5	42,7	80,9
Hydrocarbure	2,0	3,3	37,5	18,7	20,5	8,9
Pouvoir calorifique par m ³ gaz (kcal)	1 100	1 210	3 920	4 780	3 630	3 160
Constituants condensables dans les gaz	eau	eau acide acétique	acide acétique méthanol goudron léger	beaucoup de goudrons épais	goudron paraffine	peu de condensation
Quantité de gaz	très faible	faible	importante	importante	faible	très faible

II-3.3. Les produits de la pyrolyse du bois.

II-3.3.1. Les gaz.

La pyrolyse des matériaux ligno-cellulosiques conduit à la formation d'un ensemble de composés incondensables à la température ambiante. Ce sont principalement du gaz carbonique, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et les premiers alcanes.

Les productions obtenues par quelques auteurs sont rappelées dans le tableau 233 a, en précisant les principales caractéristiques du mode opératoire, et la température atteinte. Le matériau est en général de la sciure de bois.

Tableau 233a . - Gaz issus de la pyrolyse du bois.

Mode opératoire et température	Gaz en % sur le poids de la matière ayant réagi				
	CO ₂	CO	H ₂	alcanes	Total
Pyrolyse sapin Douglas (HILEMAN) en atmosphère inerte à 340° C 400° C 550° C	2,1	0,7			2,8
	5,7	2,8		0,2	8,7
	5,7	21,2		2,3	29,2
Pyrolyses séquentielles (HILEMAN), résultats cumulés à 550° C	6,5	6,9		1,7	15,1
Pyrolyse lente jusqu'à 500°C bois sec (PETROFF, DOAT)	11	5	trace	1,1	17,5
Pyrolyse d'un bois à 6% d'humidité à 540°C (KNIGHT) 650°C 760°C 870°C	15,7	7,8	trace	2,7	25
	15,2	8,3	0,2	4,2	28
	16,8	10,0	0,5	4,9	32
	16,9	11,6	0,8	5,6	35
Pyrolyse sapin Douglas (DEGLISE) Bois sec à 900° C Bois humide (50%) à 900°C (vide initial)	1,6	10,6	0,3	2,2	14,7
	10,2	42,3	0,9	9,5	64,9

II - 3.3.2. Le pyroligneux.

On distingue généralement deux phases dans les produits condensables de la décomposition pyrolytique d'un bois : une phase aqueuse contenant les produits volatils les plus légers (acide acétique, méthanol, éthanol, acétates, acétone,...) et une phase organique comprenant des produits moins volatils (phénols, crésols, gâïacol, furfural...) et des goudrons et huiles lourdes.

Dans un pyroligneux industriel (tel que l'ont analysé et étudié BOIZOT et BOIVEAUT), certains composés apparaissent, dont on ne trouve que des traces lorsque l'on peut entraîner les produits de décomposition immédiatement hors de la zone de pyrolyse : en particulier des aldéhydes (HILEMAN).

On notera enfin l'importance de l'essence du bois : les résineux par exemple conduisent à l'obtention de dérivés terpeniques.

Après une pyrolyse lente à moyenne température, on considère que 30 à 40 % du poids de bois sec se retrouve dans la phase aqueuse (dont 60 à 70 % d'eau) et 10 à 15 % dans la phase organique. Les produits les plus lourds qui apparaissent vers 400°C tendent eux-mêmes à se craquer et à se recombinaer suivant la température finalement atteinte. On donne les résultats d'analyses des pyroligneux effectuées par quelques auteurs (tab. 233 b).

Tableau 233 b. - Pyroligneux : composés en % sur poids sec de la matière première (*BOIZOT : en % sur pyroligneux)

Produit température auteur mode opératoire	Phase aqueuse							Phase organique						TOTAL
	Eau	Acide acétique	Méthanol	Cétones -Hydroxy-cétones	Acétates	Autres	Total	Phénols	Crésols	Gaïacol	Furfural et dérivés furanes	Autres	Total	
Bois sec-pyrolyse lente jusqu'à 500°C (PETROFF-DOAT)	28,6	3,9	2,5	1,4	0,5		37,0	0,75	0,45		10,5		11,8	48,8
Cellulose (550°C)	11	1	1,1	4,8	2,5		20,6	?	?	?	2,5	?	?	?
xylane (500°) (SHAFIZADEH)	7	1,5	1,3	1,3		2,4	13,5	?	?	?	4,5	?	?	?
Celluloses-pyrolyse par étapes de 50°C de 200 à 500°C (MAC GINNIS-FANG)	37,25	1,39	1,12	?	?	0,51	?	?	?	?	1,03	?	?	?
Analyse de pyroligneux industriel (BOIZOT) (pyrolyse à T=500 à 600°C), *	60	13	5				80	0,3	0,4	0,28	1,2	~11	20	100

Dans ce tableau la diversité des résultats doit être attribuée à la diversité des modes opératoires ; les essais de laboratoire effectués, à des conditions de température et de temps de séjour très précises, par SHAFIZADEH et MAC GINNIS permettent d'analyser rapidement les produits avant qu'ils ne se décomposent ou se recombinaent.

II- 3.3.3. Le charbon

Dans la présentation des différents bilans matière, le charbon désigne le résidu qui subsiste après pyrolyse.

Les principaux facteurs déjà mentionnés (environnement, type et partie concernée d'une biomasse, constitution et composition) influent sur la quantité de charbon formé,

Tableau 233 c - Caractéristiques et usages du charbon de bois.

Mode opératoire de la pyrolyse et caractéristique du charbon de bois.	Usages	Combustion et gazéification à des fins énergétiques	Sidérurgie	Electro-metallurgie	Chimie pharmacie chromatographie (charbon actif)	Chimie (cyanures, carbures)
Température minimum de pyrolyse.		400° C	650°C	?	?	?
Recuit			durée de recuit longue	?	?	?
Quantité de matières volatiles			faibles	faibles	faibles	faibles
Cendres minérales			faibles	faibles	faibles	faibles
Résistant à la compression dense, peu friable			oui			
Inflammabilité	oui					
Porosité (liée à la réactivité)			oui		oui	oui
Taux de carbone minimum	plus élevé possible >75 %		80 %	?	?	?

Tableau 233 d. - Quantité de charbon obtenue par pyrolyse du bois.

Matériau Mode opératoire Auteur	Charbon % sur poids de la matière sèche
Pyrolyse lente du bois jusqu'à 500°C (PETROFF - DOAT)	33,7
ATG en laboratoire (SHAFIZADEH) • cellulose à 550°C avec respectivement 5% : H_3PO_4 , $(NH_4)_2 HPO_4$ $ZnCl_2$	5 24, 35, 31
• xylane à 500° C avec 10 % $ZnCl_2$	10 26
• lignine à 500° C	~ 50
Pyrolyse de la cellulose entre 100 et 600°C avec respectivement 5% $ZnCl_2$, NaOH	35 ~ 20 28

ainsi que sur sa composition et sa constitution, sa structure (arrangement des atomes) et sa texture (arrangement des cristaux).

On rappellera seulement que le charbon s'enrichit en carbone lorsque la température de pyrolyse augmente, en perdant des matières volatiles jusqu'à 800°C environ, que le caractère graphitique de sa structure s'affirme avec l'augmentation de la température, le temps de séjour et la possibilité d'être recuit, que sa texture est très poreuse. Le charbon de bois s'intègre bien dans la série ligno-houillère de MEUNIER décrivant un domaine défini par les rapports H/C et O/C et représentant les différents combustibles (Diagramme de KREVELEN cité par MEUNIER et SCHWOB).

Historiquement, on s'est surtout intéressé au charbon au détriment des autres produits de la pyrolyse. On continue de s'y intéresser à cause de la diversité de ses usages liée pour une part à sa bonne réactivité chimique, ainsi que de certaines caractéristiques qu'il est nécessaire de respecter pour certains usages, comme le rappelle le tableau 233c (établi à partir des études de SCHWOB et de PETROFF).

Pour répondre à un usage donné, on devra respecter un certain nombre de contraintes dans la conduite de la pyrolyse et dans le choix de la matière première. En particulier, les usages énergétiques du charbon (chaleur, force motrice à partir de gazogènes,...) seront facilités par un pouvoir calorifique spécifique élevé, donc par un taux de carbone élevé. Un pouvoir calorifique de 7 000 kcal/kg est atteint pour un charbon possédant 75 à 80 % de carbone, nécessitant une température minimum de pyrolyse de 380 à 400°C .

On considère qu'une pyrolyse lente conduite jusqu'à une température de l'ordre de 450 à 500°C laisse un résidu charbonneux dont la quantité sur bois sec varie de 28 à 34 % . On donne les quantités de charbon obtenues par différents auteurs après pyrolyse de différents matériaux (tab. 233d).

Avec un four industriel, on retiendra que la décomposition pyrolytique du bois sans adjonction de catalyseurs entre 400 et 500°C donne environ un tiers du poids du bois sec en charbon.

II - 3.4. Schéma simplifié de la pyrolyse lente du bois. Bilan matière.

A partir des principaux résultats admis pour une pyrolyse lente, on propose un schéma de décomposition en quatre étapes (j) de 150 à 500°C, en considérant trois grandes catégories (fractions i) de produits (k_i) de décomposition, en plus du résidu solide, et correspondant de manière très simplifiée au pyroligneux acide en phase aqueuse, aux goudrons et aux gaz incondensables.

Les produits retenus dans ce schéma correspondent aux principaux produits ana-

Tableau 234 - Etapes et produits de la pyrolyse lente du bois

Frac- tion i	Produit k_i	Formule chimique	M	T_b (K)	Domaines de températures (°C) ("étapes") j					Décomposition mas- sique par produits $\sum_j g_{k_i j}$
					1 150	2 200	3 310	4 360	5 500	
1	Eau	H ₂ O	18	373.2	. 1000	. 1100	. 0600	. 0200	. 2900	
	Méthanol	CH ₃ OH	32	337.8			. 0200		. 0200	
	Ac. formique	H CO ₂ H	46	373.8			. 0040	. 0030	. 0070	
	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	351.5			. 0020		. 0020	
	Acétone	CH ₃ COCH ₃	58	329.4			. 0040	. 0030	. 0070	
	Ac. acétique	CH ₃ CO ₂ H	60	391.1		. 0250	. 0200	. 0050	. 0500	
	Ethyl-méthyl-cétone	CH ₃ COC ₂ H ₅	72	352.8			. 0005	. 0005	. 0010	
	Acétate méthyle	CH ₃ CO ₂ CH ₃	74	330.1			. 0020	. 0030	. 0050	
	Acétate d'éthyle	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88	350.3			. 0005	. 0005	. 0010	
	$\sum_{k_1} g_{k_1 j}$. 1000	. 1350	. 1130	. 0350	. 3830	
	M_{1jm}				18	20.7	24.9	25.6		
	dg_{1j}				. 00200	. 0016875	. 00113	. 0002916		
2	phénol		94	455.0			. 0025	. 0030	. 0055	
	Furfural		96				. 0005	. 0005	. 0010	
	O-crésol		108	464.2			. 0025	. 0025	. 0050	
	2-6 xylénol		122				. 0005	. 0005	. 0010	
	gaïacol		124				. 0020	. 0025	. 0045	
	ac. stéarique	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	284	643			. 0500	. 0500	. 1000	
		$\sum_{k_2} g_{k_2 j}$				0.	0.	. 0580	. 0590	. 1170
	M_{2jm}						~ 230	~ 230		
	dg_{2j}						. 000580	. 0004916		
3	monoxyde de carbone	CO	28	81,7		. 0050	. 0250	. 0200	. 0500	
	gaz carbonique	CO ₂	44	194,7		. 0100	. 0550	. 0500	. 1150	
	HC légers	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	16,28,30				. 0050	. 0050	. 0100	
	hydrogène	H ₂	2					. 0050	. 0050	
		$\sum_{k_3} g_{k_3 j}$. 0150	. 0850	. 0800	. 1800
	M_{3jm}					40.	36.3	17.6		
	dg_{3j}					.0001875	.00085	.0006666		

lysés dont on connaît les principales caractéristiques physico-chimiques (tab. 234, à partir du Handbook of Chemistry) utiles à la modélisation (2ème partie : § IV, V et VI). On rappelle dans le tableau 234 les formules chimiques, les masses molaires M et les températures d'ébullition (T_b) à la pression atmosphérique des différents produits. On donne les quantités de produits g_{kij} obtenus à chaque étape en % du poids du bois sec ; on calcule à chaque étape les masses molaires moyennes M_{ijm} par fractions i et par étapes j et le taux moyen de décomposition dg_{ij} par degré d'augmentation de la température.

On disposait encore de peu d'indications lorsque ce tableau a été établi, essentiellement à partir des résultats de DOAT et PETROFF. Certaines modifications devraient y être apportées : il semble en particulier admis que le méthanol apparaît à plus basse température qu'il n'est indiqué. Les données numériques sur lesquelles sera fondée la modélisation (§IV, V, IV) du réacteur expérimental (§III) proviendront essentiellement de ce tableau.

II-4. Bilan énergétique de la pyrolyse.

II-4.1. Les chaleurs des réactions de pyrolyse.

On a tenté d'établir les chaleurs des réactions de pyrolyse soit à partir d'analyses thermiques différentielles (ATD), soit en effectuant un bilan énergétique d'une pyrolyse. Dans le premier cas, s'il est relativement aisé de déterminer le caractère endo ou exothermique de la réaction à chaque instant, il est plus difficile de quantifier les chaleurs de réaction *.

Dans le second, on ne pourra faire qu'un bilan global, à moins de procéder par paliers de température, processus conduisant à modifier le déroulement des opérations.

L'influence de la nature du matériau sur le déplacement des pics en ATD a déjà été signalée. On admet généralement que le caractère exothermique des réactions est prépondérant entre 200 et 400°C.

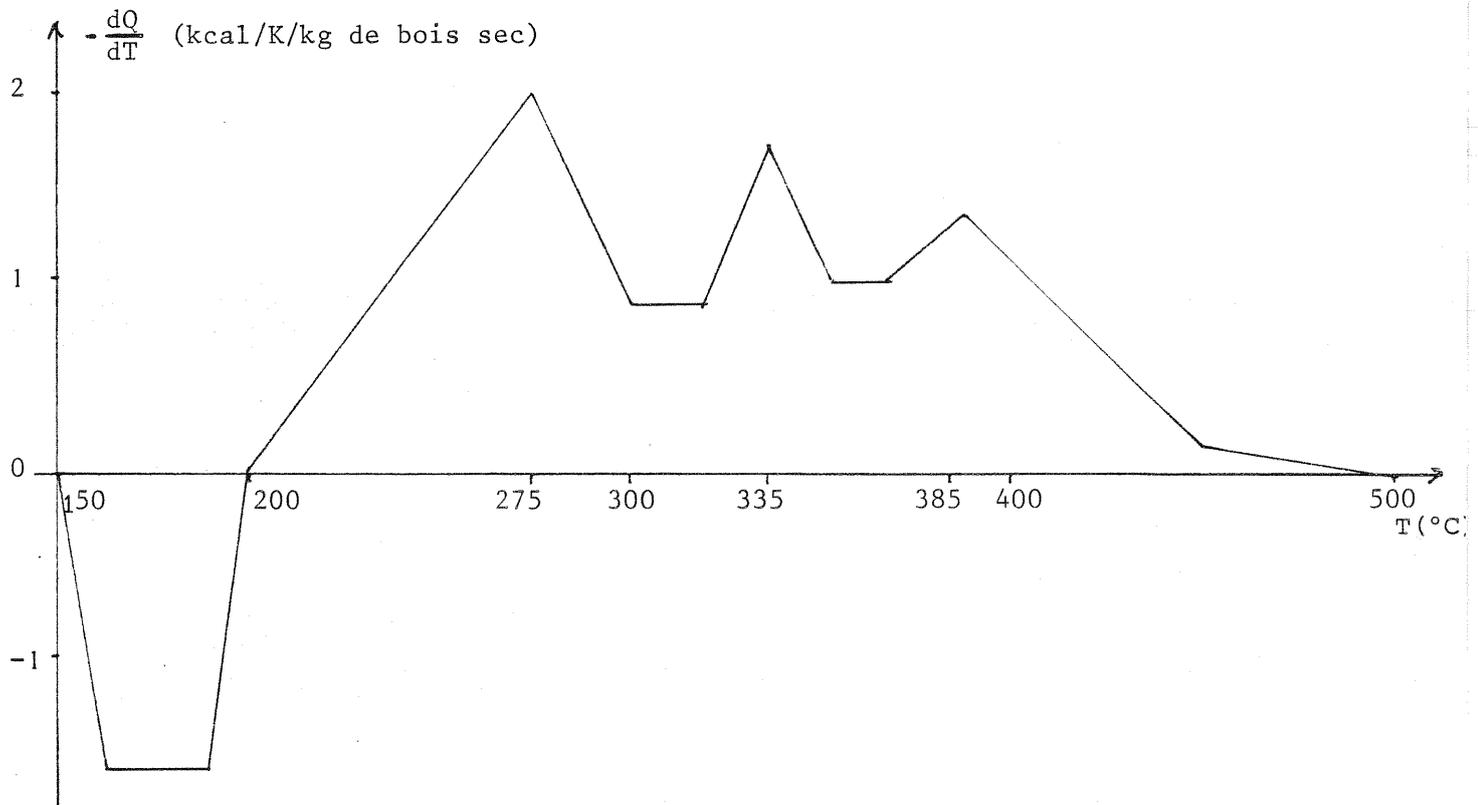
KAOUAL a effectué un calcul de la chaleur de réaction totale à partir d'ATD, et donne une chaleur de l'ordre de 94 kcal/kg de bois. Le bilan qu'elle a effectué en tenant compte des chaleurs spécifiques et des pouvoirs calorifiques des produits avant et après réaction donne une chaleur de réaction totale de l'ordre de 250 kcal /kg , plus proche d'après elle des données de la littérature.

Afin de compléter le modèle du § II-3.4., on propose, tiré des essais de KAOUAL,

* : l'écart de température mesuré entre le matériau pyrolysé et l'échantillon de référence correspond à l'écart réel à un facteur d'amplification près qui dépend de la température. On retrouve donc ce facteur lorsqu'on veut passer de l'écart de température à la chaleur de réaction. On doit donc établir une courbe d'étalonnage.

un schéma simplifié concernant les chaleurs de réaction (fig. 241 a) : y apparaissent les vitesses de dégagement de chaleur en fonction de la température.

Figure 241 a - ATD du bois (d'après KAOUAL).



On propose pour chaque étape i (cf. § II-3.4) les chaleurs de réactions moyennes suivantes (fig. 241 b).

Figure 241 b. -

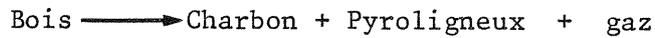
Etape i	Domaine de température ($T_i - T_{i+1}$)	Chaleur de réaction ($\int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{dQ}{dT} dT$) (kcal/kg)
1	150 - 200	+ 60
2	200 - 310	- 120
3	310 - 360	- 65
4	360 - 500	- 65

Le caractère exothermique des réactions apparaît uniquement dans le domaine des moyennes températures (200 à 500°C). DEGLISE et col. donnent les chaleurs de réactions de pyrolyse effectuées à 900°C sur du sapin Douglas :

- bois sec : 800 kcal / kg
- bois à 50 % eau : 870 kcal / kg bois sec.

II-4.2. La production d'énergie à partir de la pyrolyse lente à moyenne température.

Les chaleurs dégagées par les oxydations totales (pouvoirs calorifiques supérieurs p.c.s.) ont été déterminées par KAOUAL dans des chambres calorimétriques pour les différents produits intervenant dans la réaction globale :



Dans le tableau 242 a, on donne les p.c.s. des produits tels qu'ils ont été mesurés, un ordre de grandeur du p.c.i. (pouvoir calorifique inférieur), des chaleurs massiques (pour des températures de l'ordre de 300°C, à pression atmosphérique pour les gaz) et la chaleur nécessaire à la vaporisation du pyroligneux (d'après KAOUAL).

Tableau 242 a. -

Bois de hêtre	p.c.s. kcal/kg	p.c.i. kcal/kg	Chaleur massique kcal/kg/K	Chaleur de vaporisation kcal/kg pyroligneux
Bois de hêtre	4 670	4 320	0,403	354
Charbon	7 560	7 400	0,250	
Pyroligneux	2 000	1 600	0,418	
Gaz	2 100	2 000	0,307	

Un bilan énergétique complet, déterminé théoriquement, fait appel aux équations de la modélisation (§IV), équations qui pourraient s'appliquer au problème du séchage.

En pratique, on rappelle que le séchage du grain en agriculture, auquel pourrait s'apparenter le séchage des copeaux de bois, consomme environ 1 100 kcal/kg d'eau évaporée, avec la nécessité dans le cas du grain de ne pas dépasser une température de l'ordre de 100°C, nécessité existant pour le séchage à l'air du bois à une température inférieure à 140°C. Un bois stocké à l'air libre pendant six mois à un an, qui possède encore 20% de son poids en eau nécessiterait donc 220 kcal par kg de bois sec pour perdre toute son humidité.

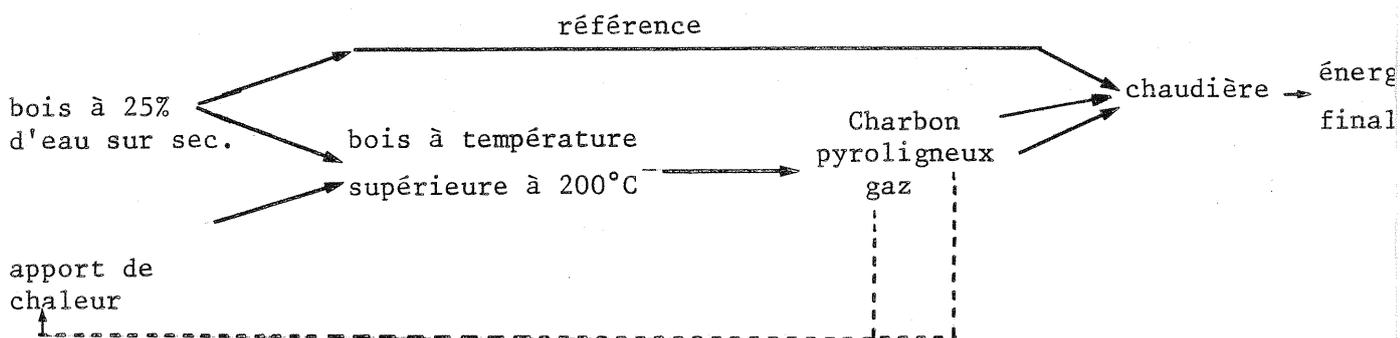
Un apport minimum de chaleur est nécessaire pour porter la température du bois dans le domaine correspondant aux réactions exothermiques (>200°C).

Compte tenu du caractère endothermique des réactions de "torréfaction", l'apport théorique minimum est de 140 kcal / kg de bois sec. En retenant le même facteur multiplicateur entre l'apport théorique et l'apport pratique nécessaire au séchage du grain, l'apport pratique pour le chauffage de la matière première serait de 280 kcal / kg de bois sec.

Parallèlement, on remarquera que la combustion des gaz de pyrolyse libère envi-

ron 400 kcal / kg de bois sec. D'autre part, la récupération de la chaleur sensible des gaz et du pyroligneux conduirait à améliorer la balance énergétique de 80 kcal/kg de bois sec et la récupération de la chaleur dégagée par la condensation de l'eau et du pyroligneux de 200 kcal /kg de bois sec.

Dans le cadre d'une utilisation finale de l'énergie qui serait la production de chaleur, on peut effectuer un bilan énergétique sommaire en indiquant le rendement énergétique (r) de la pyrolyse, et un rendement utile (r_u) sur l'ensemble de la chaîne énergétique (bois \rightarrow énergie finale) comparé à la référence de la combustion directe du bois.



On calcule les rendements énergétiques obtenus en fonction des différentes possibilités (i) de récupération d'énergie pour l'emploi de différents combustibles (j). Le rendement de la chaudière à bois dans le scénario de référence (60%) est supposé inférieur au rendement d'une chaudière brûlant du charbon ou du mélange charbon-pyroligneux ("fuel-bois") en raison d'une meilleure combustion et d'une meilleure régulation supposées. Les rendements de type (r) sont calculés par rapport au p.c.i. du bois à 25% d'humidité sur poids sec, les rendements utiles (r_u) sont calculés à partir des p.c.i. des combustibles (tab. 242b).

En prenant comme référence l'énergie libérée par le bois brut brûlé dans une chaudière, l'utilisation énergétique du charbon de bois dans une chaudière permet un rapport d'énergie utile entre l'énergie du charbon et l'énergie de référence de 40 à 65% ; l'utilisation du fuel-bois permet un rapport de 60 à 90 %.

Sur le seul plan de la valorisation énergétique du bois, on doit rappeler que l'on peut satisfaire d'autres types d'énergie finale (production d'énergie mécanique par l'utilisation du gazogène et du moteur à gaz,...). Quoiqu'il en soit, l'intérêt de la pyrolyse comme technique de valorisation énergétique ne saura être appréciée totalement qu'en tenant compte des contraintes techniques et économiques caractéristiques des différents scénarios.

Tableau 242b - Utilisation énergétique comparée du bois et de ses produits de pyrolyse

Combustible utilisé dans la chaudière			Rendement chaudière	Apport de chaleur kcal/kg bois sec		Récupération de chaleur * (i)												
Nature j	pci kcal/kg	rendement matière bois sec kg/kg bois sec	potentiel calorifique kcal/kg bois sec P _j	r _c	sécha-ge Q _{a1}	Chauf-fage Q _{a2}	sans 0		pci gaz 1		+chaleur sensible gaz+pyroligneux 2		+ condensation 3					
							r _{oj}	ru _{oj}	Q ₁	r _{1j}	ru _{1j}	Q ₂	r _{2j}	ru _{2j}	Q ₃	r _{3j}	ru _{3j}	
Charbon 1	7400	0,30	2220	0,60	220	280	0,41	400	0,51	0,53	0,53	80	0,53	0,53	0,53			
				0,65			0,45									0,55	0,57	0,58
				0,70			0,48									0,59	0,61	0,62
				0,75			0,51									0,63	0,66	0,66
Charbon + pyroli-gneux 2	7400	0,30	3020	0,60	220	280	0,60	400	0,70	0,72	0,72	80	0,72	0,72	0,72			
				0,65			0,65									0,76	0,78	0,78
				0,70			0,70									0,81	0,84	0,84
				0,75			0,75									0,87	0,90	0,90
Bois 20% eau	3345	1,25	4180	Réf.														

Scénario de référence

$$* : Q_a = Q_{a1} + Q_{a2} ; r_{ij} = \frac{P_j + \text{Min}_i \left(\sum_{k=0}^i Q_k - Q_a, 0 \right)}{\text{pci bois à 20\% eau}} ; ru_{ij} = r_{ij} \cdot \frac{r_c}{r_c \text{ ref.}}$$

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DU BOIS : MONTAGE ET ESSAIS D'UN PILOTE DE CARBONISATION.

L'objectif de cette étude est d'établir dans quelle mesure un réacteur de pyrolyse du bois de conception simple peut fonctionner avec un faible apport de chaleur, tout en donnant des produits bien définis, en particulier un charbon homogène contenant peu de matières volatiles. Parallèlement, on recherche les paramètres dont l'influence est prépondérante dans la conduite de la pyrolyse.

Un pilote dessiné par Y. SCHWOB et dont la construction a été effectuée par les Usines LAMBIOTTE a été monté à l'Ecole des Mines. Après plusieurs modifications, une quarantaine d'essais de séchage et de pyrolyse ont été effectués.

Pour des motifs de sécurité, la série des essais a été interrompue. Un réacteur de plus grande dimension a fonctionné, suivant un principe voisin du précédent, dans les locaux des Usines LAMBIOTTE à PREMERY.

Une description du réacteur sous ses différentes formes et les principaux résultats des essais sont successivement présentés.

III - 1. Présentation du réacteur et mode de fonctionnement.

III - 1.1. Le réacteur initial.

Le réacteur, tel qu'il a été conçu au départ, était constitué d'une enceinte en fer d'une capacité de 200 litres. La matière destinée à être pyrolysée est supportée par une grille, après avoir été chargée par la partie haute de l'enceinte. Il s'agit d'un réacteur à lit fixe fonctionnant en discontinu.

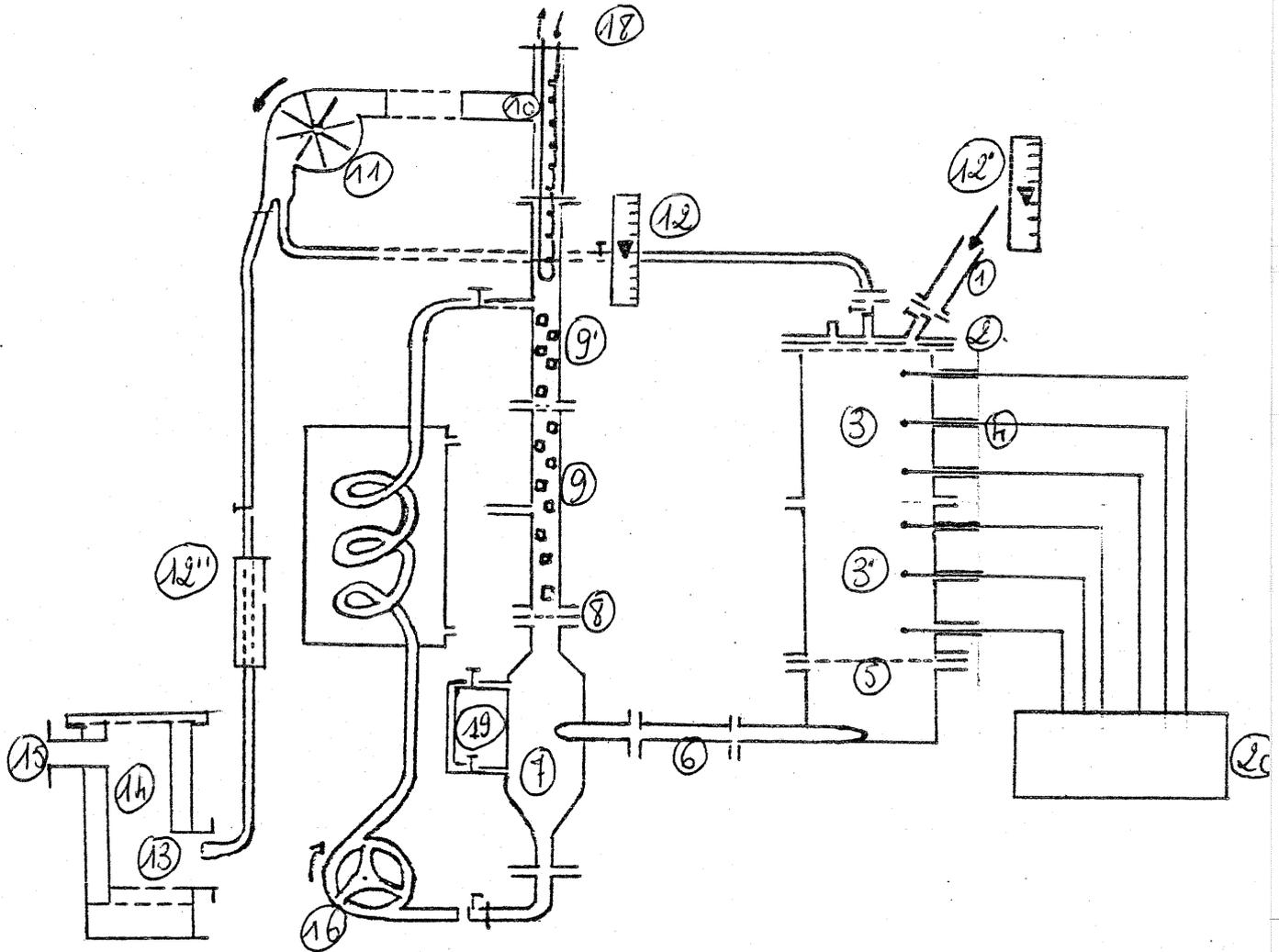
Le séchage et le chauffage de la matière par circulation de gaz chauds et l'entraînement des gaz de pyrolyse se font en courant descendant. On a souvent désigné ce réacteur sous le nom de "réacteur-pipe".

Il est prévu de récupérer l'eau du séchage et les produits condensables de la pyrolyse à la base d'une colonne de condensation. Cette colonne est garnie d'anneaux PASCHIG en porcelaine, surmontés d'un réfrigérant à eau. Il y a la possibilité de recycler les gaz de pyrolyse dans la zone réactive, ainsi que la possibilité de faire recirculer les condensats dans la colonne de condensation afin de favoriser les transferts thermiques entre phases.

Les gaz incondensables de la pyrolyse, considérés comme perdus lors des essais, sont éliminés dans un four.

Le matériel qui est au contact immédiat des jus pyroligneux est en acier inox. Les conduites de gaz, riches en incondensables, sont en matériau PVC. Un circulateur est utilisé pour créer une faible dépression (quelques centimètres d'eau), permettre ainsi d'entraîner les gaz de la zone réactive et expulser les gaz incondensables.

fig 311 réacteur initialement prévu :



- (1) Résistance chauffante - Arrivée du gaz de séchage et de chauffage
- (2) Couvercle inox + amiante
- (3) (3') Fûts de la zone réactive - ϕ 500 mm, Hauteur = 600 mm - ferraille épaisseur 3 mm
- (4) 6 cannes pyrométriques (thermocouples fer - constantan)
- (5) Grille-trous ϕ 10 mm
- (6) Manchon souple - acier inox - ϕ intérieur 60 mm
- (7) Stockage temporaire du pyroligneux - inox - ϕ 304 mm
- (8) Grille - trous 5 mm
- (9) (9') Colonne de condensation - inox - ϕ 104 mm garnie d'anneaux RASCHIG
- (10) Sortie ventilateur
- (11) Ventilateur (0,12 ch)
- (12) Débitmètre — mesure débit volumique des gaz de recyclage (0 à 10 m³ / h)
- (12') Débitmètre — arrivée air comprimé " "
- (12'') Débitmètre — gaz éliminé " "
- (13) Brûleur
- (14) Fourneau - intérieur en ciment réfractaire
- (15) Sortie vers cheminée
- (16) Pompe peristaltique volumétrique variable (0,4 ch)
- (17) Réfrigération du pyroligneux
- (18) Réfrigérant des gaz
- (19) Visualisation du niveau de pyroligneux
- (20) Enregistreur des températures

Les matériaux plastiques employés parce que peu coûteux - conduites PVC, armature plastique du circulateur - ont quelque peu souffert, au niveau des parties collées, de l'entraînement inévitable des goudrons dans le circuit des gaz incondensables.

Initialement, le réacteur ne devait pas être calorifugé.

On donne un schéma simplifié de l'ensemble (fig 311).

Les mesures expérimentales prévues en cours d'opération sont essentiellement des mesures de température en différents points du réacteur et de débits de gaz en entrée et en sortie du réacteur.

III - 1.2. Principe et mode de fonctionnement.

Le bois doit être porté en tout point du réacteur jusqu'à une température permettant l'élaboration d'un charbon de qualité homogène, peu riche en matières volatiles, avec un taux de production, par rapport à la matière première, aussi élevé que possible.

La température finale de pyrolyse doit être de l'ordre de 400 à 450°C. Cette valeur, fondée sur l'étude bibliographique, sera justifiée par les résultats des essais du pilote.

On se propose de chauffer à l'air, la couche supérieure du bois à forte température jusqu'à brûler éventuellement une partie du bois, de façon à amorcer le processus pyrolytique, et de sorte que l'ensemble de la matière première contenue dans l'enceinte puisse se décomposer à la température souhaitée.

L'évacuation des gaz vers le bas permet d'éviter tout écoulement des condensats dans les zones ayant déjà réagi.

Compte tenu de la faible exothermicité des réactions de pyrolyse, on conçoit aisément que la progression de la pyrolyse dans le lit réactant soit contrariée par l'humidité résiduelle du bois, et les pertes de chaleur du réacteur avec l'extérieur. Il apparaîtra avec l'expérience que le séchage du bois doit être aussi poussé que possible.

Une expérimentation comprend trois phases :

- le séchage
- l'allumage
- la pyrolyse.

En fait, en durée et dans l'espace, il est peu aisé de définir les contours des champs d'expérimentation relatifs à ces trois phases, à cause du caractère continu de l'évolution de la température et de l'humidité du matériau, puis des interférences entre l'éventuelle combustion et la carbonisation. Une définition plus précise de ces phases tient à la conduite de l'expérimentation (durée de chauffe, arrêt ou diminution sensible des débits d'entrée, etc...). D'une manière générale, on considèrera que la période d'allumage est la durée pendant laquelle de l'air est introduit dans le réacteur à une température supérieure à 200° C.

III - 1.3. Modifications apportées au réacteur initial.

Afin de mieux respecter le principe de fonctionnement retenu ci-dessus, quelques modifications ont été apportées successivement au réacteur initial.

La première modification concerne l'isolation thermique qu'il est nécessaire de renforcer : l'autocalorifugeage du réacteur par le dépôt des goudrons ne s'est jamais vérifié.

Au stade pilote, il a paru intéressant de mener des essais dans une enceinte de volume réduit : les surface et hauteur du réacteur ont été divisées par 2, de manière à ramener le volume à 50 litres. Une chemise interne en laiton de faible valeur en eau (0,3 mm d'épaisseur), a laissé l'espace nécessaire à une isolation thermique entre celle-ci et la virole. Cette couche isolante constituée de poudre réfractaire, a été doublée intérieurement, pour quelques essais, d'un matelas de fibres de céramique de 3 cm d'épaisseur.

Afin de retenir dans le réacteur les particules fines, une grille amovible est venue se superposer à la grille initiale.

Cette série de modifications apparait sur la figure 313 a.

Une deuxième série de modifications a été effectuée lors de l'utilisation du réacteur dans sa hauteur initiale. (fig 313 b). Entre une chemise interne amovible en laiton de 37 cm de diamètre et la virole, ont été disposés deux matelas de fibre de céramique de 6 cm d'épaisseur totale (conductibilité thermique à 400°C : 0,068 kcal/h/m²/°C).

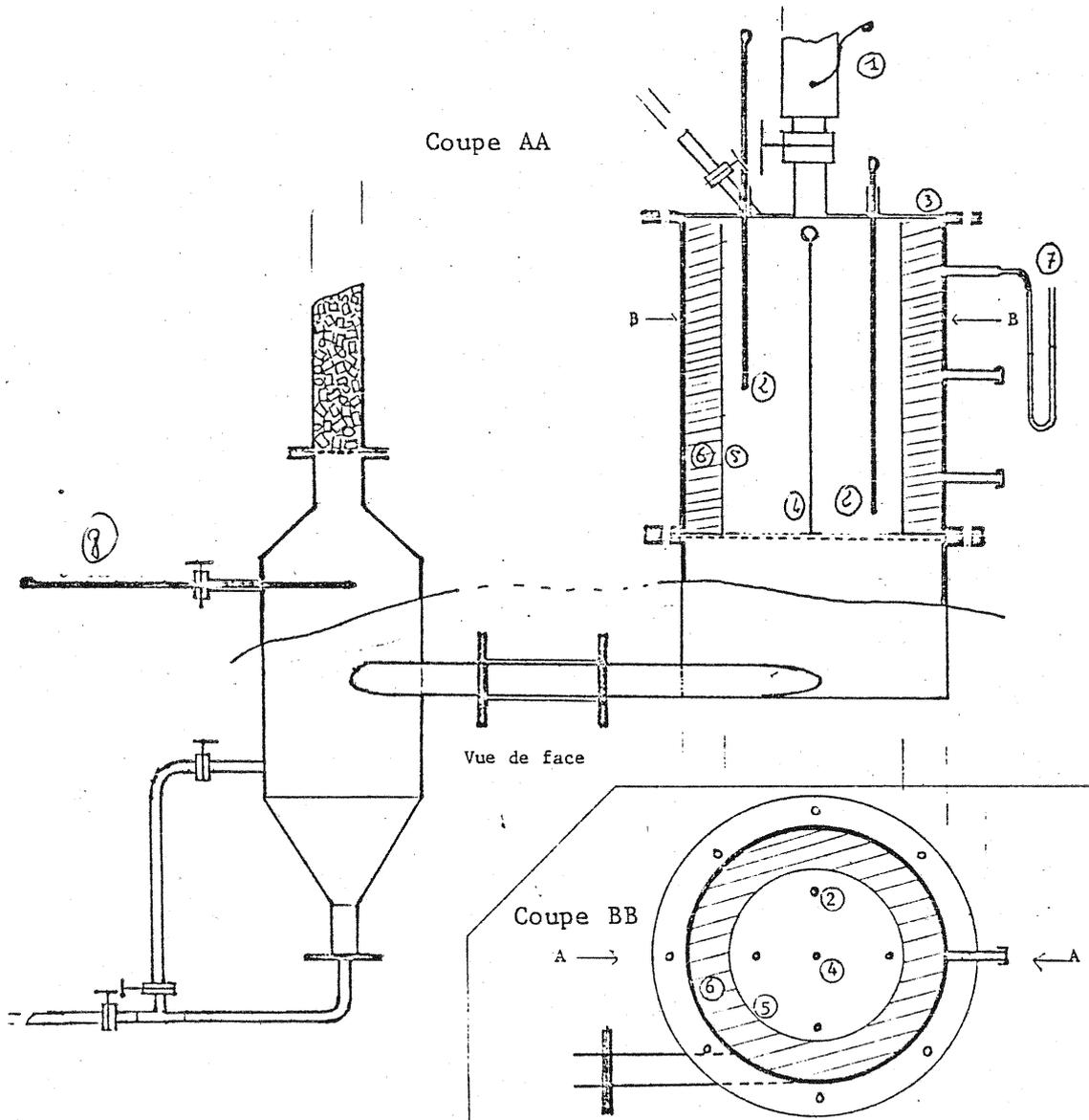
D'autre part, une évacuation des goudrons condensés immédiatement à la base du réacteur est prévue.

On retiendra aussi la possibilité du déchargement pneumatique du charbon de bois permettant la séparation des particules fines.

Une autre série de modifications seront introduites par H. LEMARECHAL (fig 313 c).

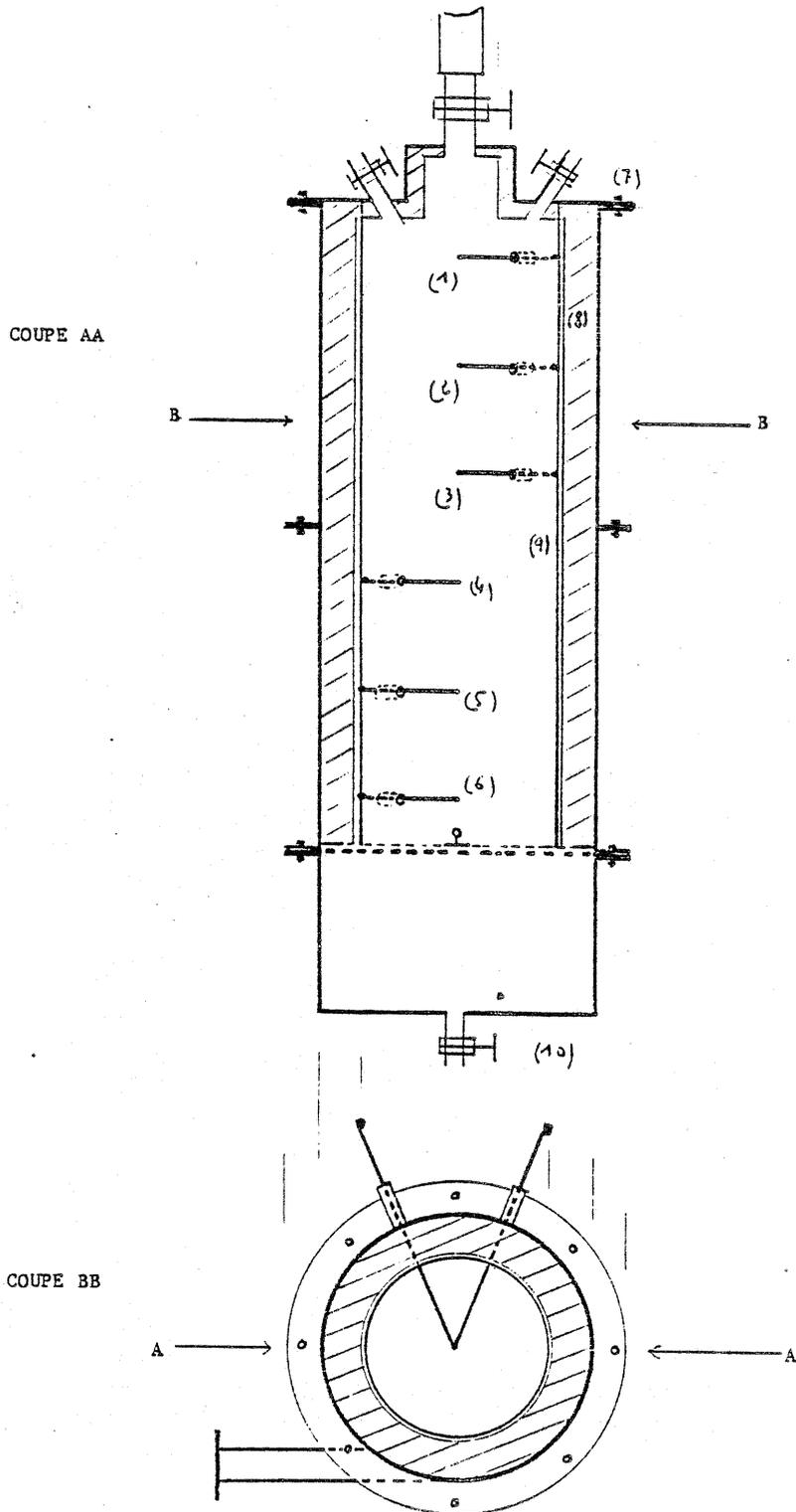
Elles concernent le réacteur avec, en particulier, l'installation d'un calorifugeage externe en laine de verre doublant le calorifugeage interne. Un cordon chauffant est maintenu entre la virole et la laine de verre. Elles concernent aussi le circuit des gaz : un flacon laveur, un flacon de charbon et une soupape hydraulique sont introduits. Sur ce système sera expérimentée une pyrolyse "de bas en haut" en inversant les positions de la résistance chauffante et de l'évacuation du gaz.

Fig 313 a.



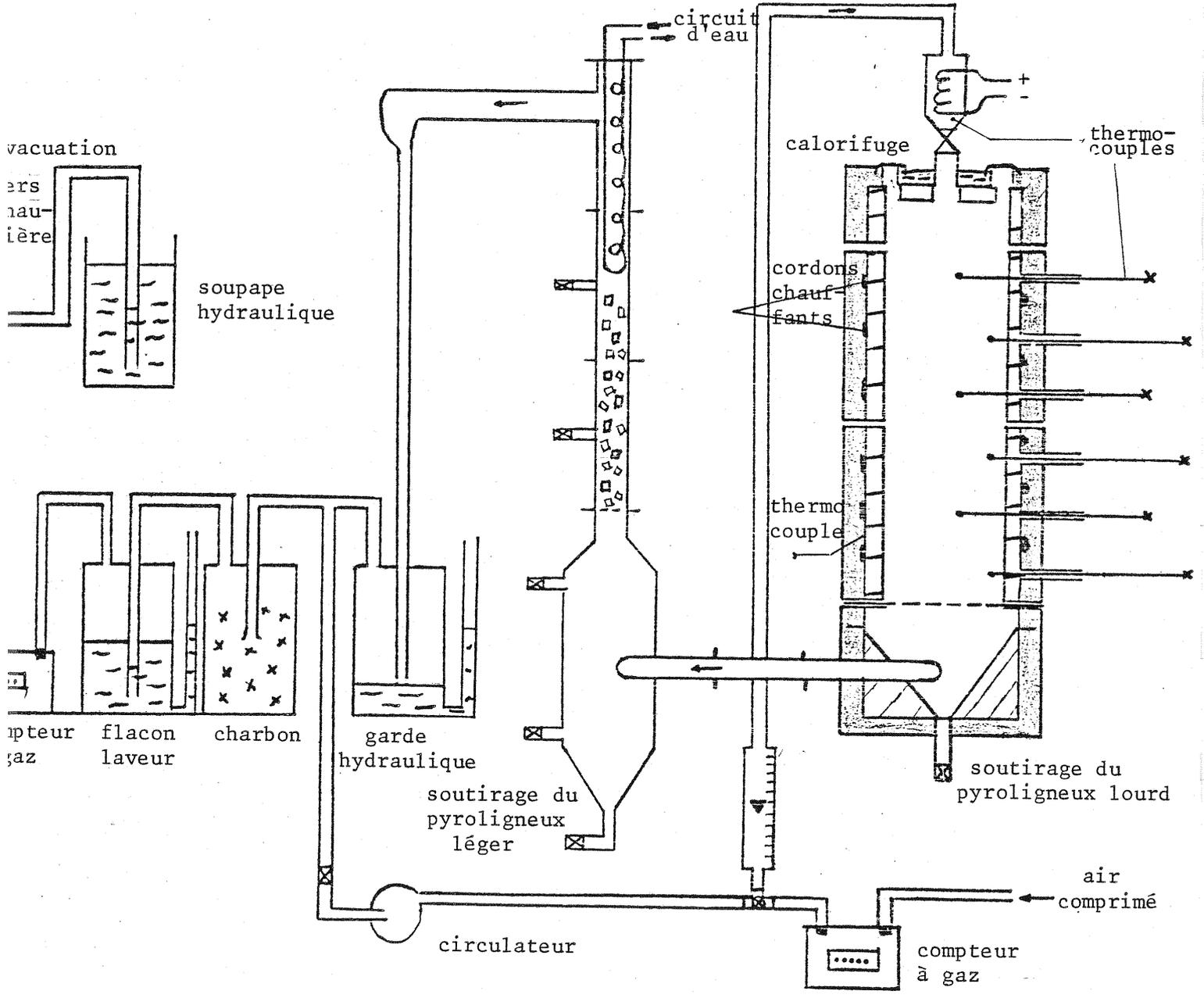
- (1) Thermocouple branché près de la résistance chauffante → régulation de la température par un thermostat
- (2) 4 cannes pyrométriques situées à 4 niveaux différents dans la cuve.
- (3) Couvercle inox plus léger et plus maniable sous lequel on a collé une plaque d'amiante
- (4) Une grille amovible - Trous de 1 mm
- (5) Paroi intérieure : ϕ 35 mm en inox
- (6) Calorifugeage - poudre réfractaire
- (7) Manomètre à eau - permet de détecter le début de la pyrolyse lorsqu'il y a un fort dégagement de gaz.
- (8) Thermocouple qui donne la température des gaz en bas de la colonne de condensation.

Fig 313 b.



- (1) à (6) Thermocouples
- (7) Couvercle résistant à la chaleur
- (8) Matelas de fibres de céramique de 6 cm d'épaisseur
- (9) Enceinte intérieure de laiton (épaisseur 0,3 mm) (diamètre interne : 0,35 m)
- (10) Récupération des goudrons lourds.

Fig 313 c.



III-1.4 . La matière première utilisée.

Ont été utilisés successivement des copeaux de hêtre de granulométrie très hétérogène (des poussières jusqu'à des copeaux de 5 cm de long), de la paille hachée (brins de 10 à 20 cm), des plaquettes de hêtre (grande dimension < 8 cm, épaisseur < 1 cm), et des granulés de paille (longueur 2 cm, ϕ 0,8 cm).

III - 2. Résultats expérimentaux.

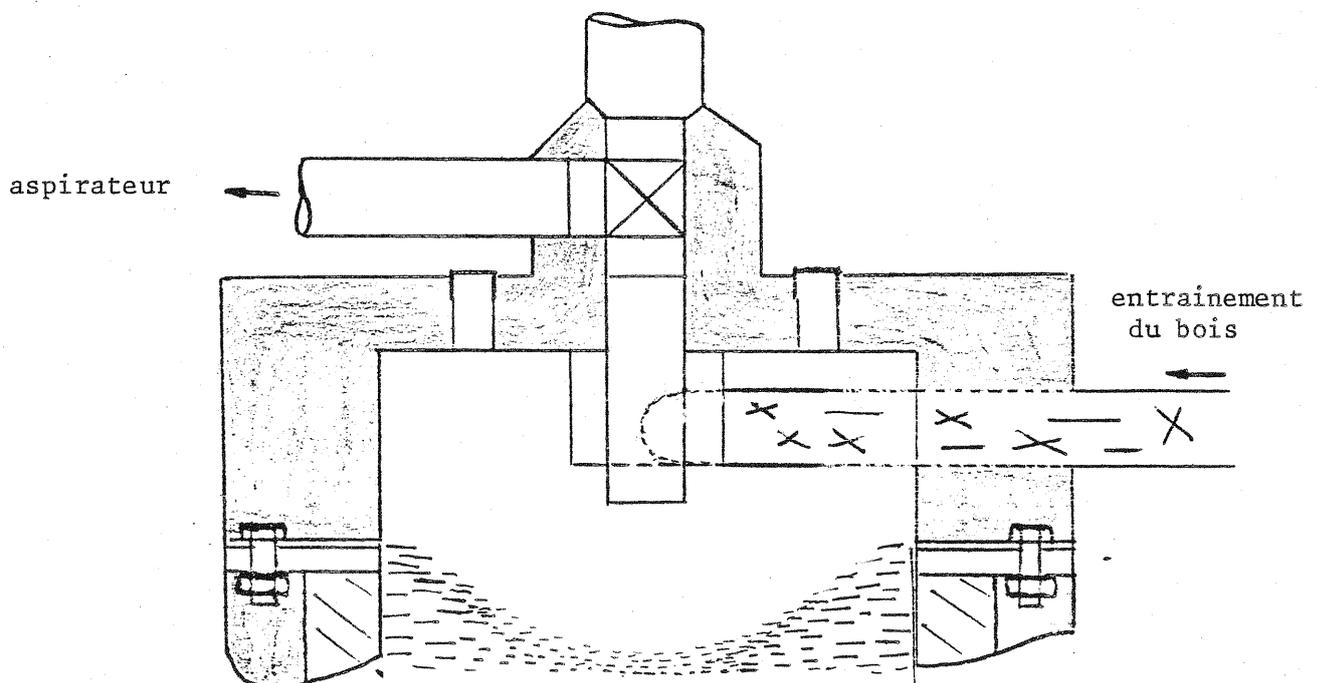
III - 2.1. Conduite d'une expérimentation.

En premier lieu, la matière première est pesée et l'on mesure son humidité par le séchage en étuve ventilée d'un ou plusieurs échantillons. Cette matière première est livrée au laboratoire en sacs de 10 kg environ ; l'humidité peut varier sensiblement d'un sac à l'autre.

Le chargement du réacteur fait l'objet de précautions : on doit s'assurer de l'homogénéité de la porosité et de la granulométrie. Un tassement manuel et un remplissage pneumatique n'ont pas les mêmes effets. Un chargement manuel permet une bonne homogénéité de la granulométrie, tandis que la porosité peut varier sensiblement d'un point à un autre. Le chargement pneumatique s'effectue par aspiration cyclone (fig 321 a). Dans ce cas les copeaux ou plaquettes se posent sur leur plus grande surface et les particules les plus fines ont tendance à se rassembler autour de l'axe : il y a une variation radiale de la granulométrie et de la porosité ; par contre toute variation axiale ne sera due qu'au seul tassement du matériau par lui-même. On n'observe plus la présence de "poches" existant dans le cas du chargement manuel.

Un tassement manuel assure le chargement d'une plus grande quantité que le chargement pneumatique.

fig 321 a . Chargement pneumatique



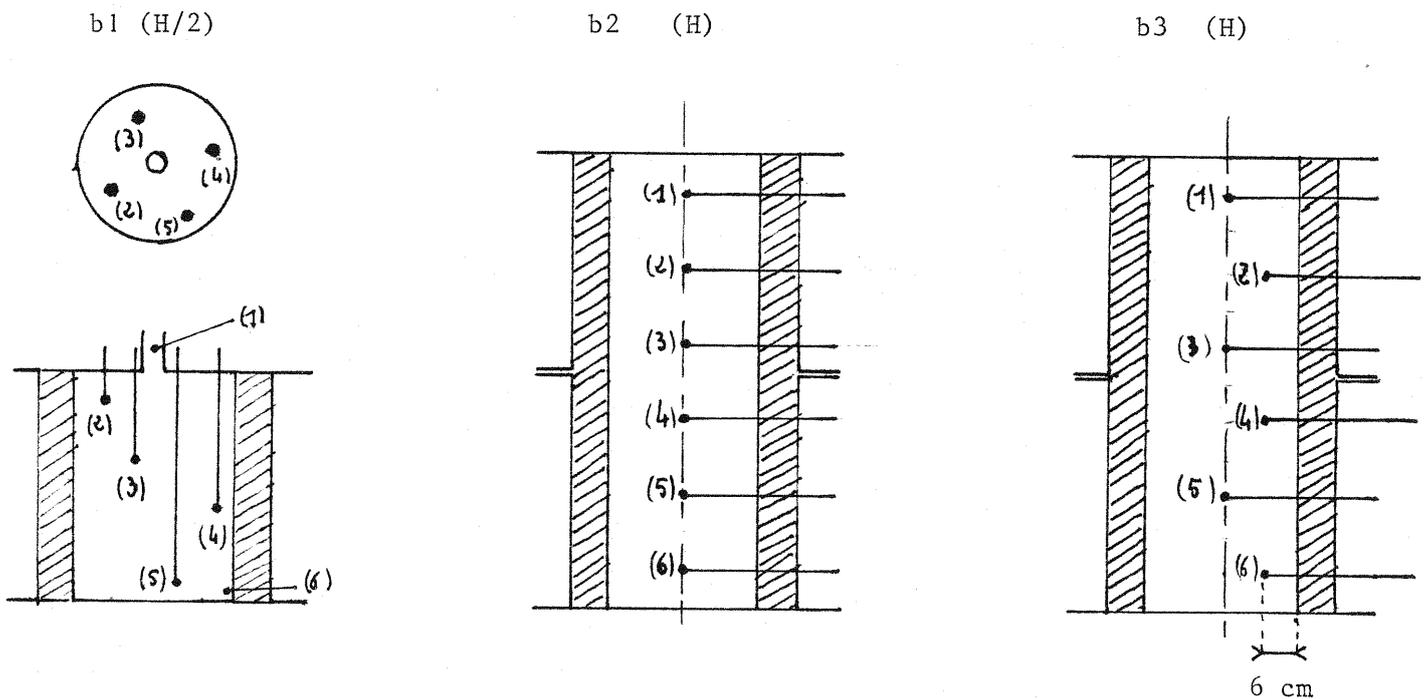
La saisie des températures de la matière à pyrolyser a été modifiée au cours des expérimentations en fonction des difficultés rencontrées (cf § III-3.2).

La disposition des cannes pyrométriques est indiquée fig 321 b.

fig 321 b . Disposition des cannes pyrométriques contenant les thermocouples.

H est la hauteur du réacteur initial.

(i) est le n° donné au thermocouple (cf tableaux des résultats 322b et 322c)



On supposera que la différence de température entre la surface des particules et les gaz est faible. Mais la température mesurée peut être assez éloignée de la température moyenne du matériau, comme on le montrera lors de l'étude théorique (§ VI-3.1).

En fin d'expérimentation, il sera nécessaire de refroidir le charbon, par recirculation des gaz incondensables, afin de pouvoir assurer le déchargement et les mesures de poids dans des conditions de sécurité suffisantes.

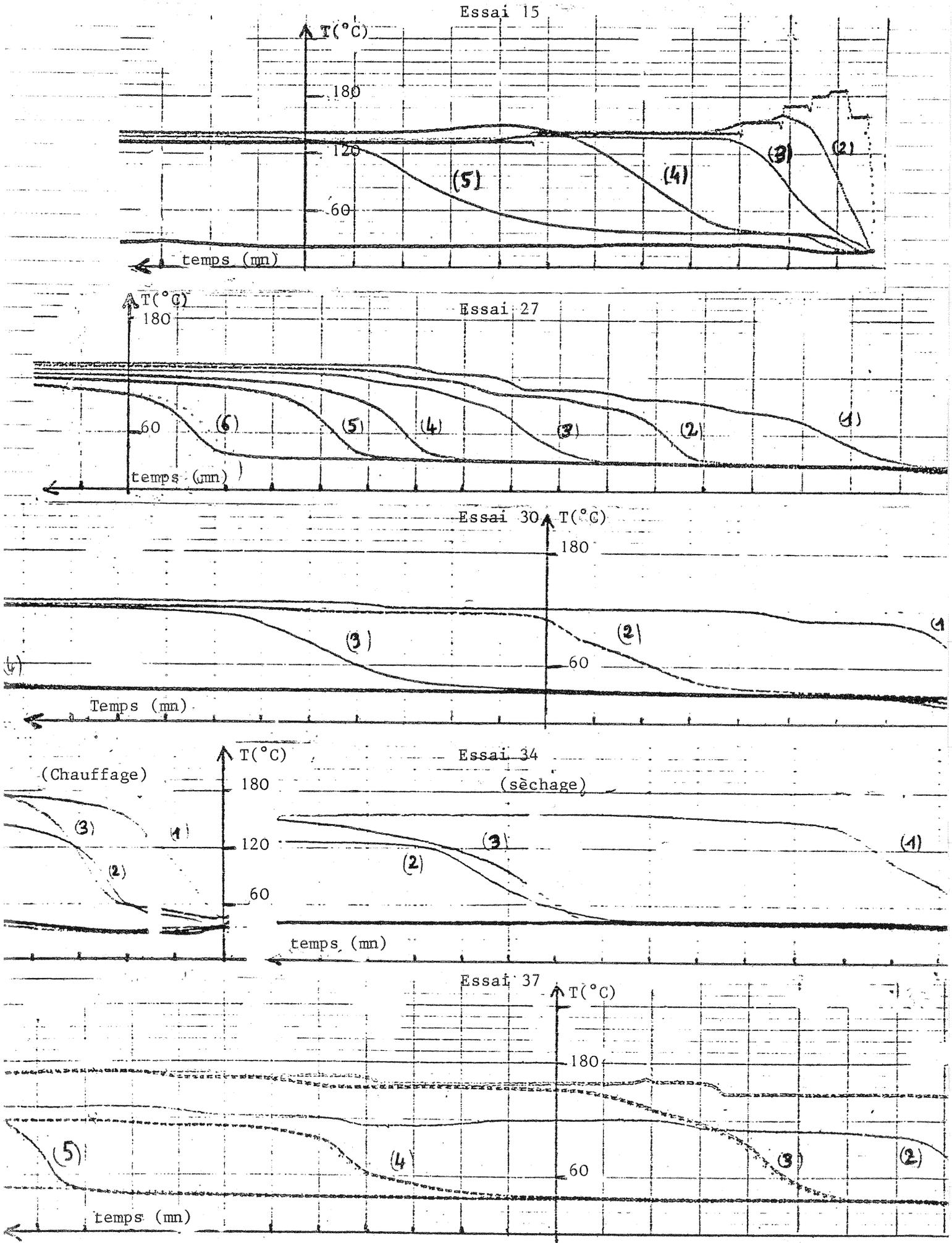
III-2.2. Présentations des résultats expérimentaux.

Cette présentation se fera selon les trois phases d'un essai.

III-2.2.1. Le séchage.

Le bois est hygroscopique tant qu'il n'a pas subi de torréfaction. La perte ou la reprise d'eau du bois dépend de l'humidité initiale du bois, de l'humidité de l'atmosphère ambiante, de la ventilation et de la température.

Fig. 322 a - Courbes expérimentales des températures
des différents points du réacteur pendant le séchage
(t : 1 cm pour 20 mm)



D'après des essais effectués en étuve ventilée, des copeaux de hêtre qui perdent 12 % d'eau à 80° C en 8 heures, en perdent 10,5 % à 50° C en 20 heures environ, et 12,5 % en moins de 4 heures à 110° C.

On définira l'humidité comme étant l'eau recueillie après passage du matériau en étuve ventilée à l'air sec à 110° C pendant 4 heures.

Au cours des essais du réacteur, le séchage in situ montre que la durée avant stabilisation en palier des températures dépend fortement de la granulométrie et de la température de séchage, ainsi que du débit gazeux traversant le réacteur. Au cours des premiers essais, le séchage s'effectue en insufflant de l'air comprimé. Afin d'éviter tout risque de combustion, la température de l'air est portée, éventuellement par paliers, jusqu'à 150° C environ. Lors des derniers essais à grande échelle, le séchage est poursuivi à plus haute température, (180° C) en recyclant les gaz (essentiellement N₂, et CO₂ provenant d'une combustion locale et limitée).

Les courbes de températures obtenues sur l'enregistreur mettent en évidence la progression d'un front de séchage (fig 322 a), dépendant essentiellement de l'humidité. Les conditions opératoires relatives à chaque essai sont précisées dans le tableau 322 b. On remarquera en particulier la différence de vitesse de propagation du front lorsque la même matière, à des degrés d'humidité différents, avec un même débit gazeux, est portée à des températures voisines : l'essai 34 (fig 322 a), permet de faire la comparaison entre une matière à 40 % d'humidité et la même matière sèche (l'opération se réduit alors à un simple chauffage) : d'autre part, il apparait que le gradient $\frac{\partial T}{\partial t}$ est d'autant plus élevé, au passage du front en un point (z, r) du réacteur, que l'humidité initiale est moins élevée, avec

T (z, r, t) température

z, r coordonnées cylindriques axiale (z) et radiale (r)

t temps.

Le tableau 322 b donne les résultats expérimentaux, concernant la phase de séchage, des essais effectués sur le réacteur pilote. On caractérise les modes opératoires et les résultats respectifs des différents essais de la manière suivante :

. essai : E

. dimension et isolation du réacteur : R

1 : taille réduite (H/2) avec un calorifuge entre la virole et la chemise interne (fig 313 a)

2 : taille réduite, un calorifuge interne supplémentaire sous forme d'un matelas de fibres de céramique en contact avec le bois.

3 : réacteur représenté par la figure 313 b

4 : modifications du calorifugeage du réacteur et du circuit des gaz (fig 313 c).

- . mode de chargement : C
 - 1 : chargement manuel en pluie
 - 2 : chargement manuel avec tassement
 - 3 : chargement pneumatique
- . mode de séchage : S
 - 0 : le séchage s'effectue constamment à l'air
 - 1 : il y a recyclage, même partiel des gaz ("circuit fermé")
- . disposition des thermocouples : D ((i) caractérise le thermocouple $1 \leq i \leq 6$)
 - 1 : (fig 321 b1) cannes pyrométriques verticales à 4 niveaux et éventuellement un 5ème thermocouple à la base du réacteur, près de la paroi
 - 2 : (fig 321 b2) 6 cannes horizontales, thermocouples sur l'axe du réacteur
 - 3 : (fig 321 b3) 6 cannes horizontales avec les thermocouples en position alternée axe- paroi.
- . masse humide de biomasse chargée : M (kg), et humidité sur poids brut : H (%) déterminée par le séchage d'échantillons en étuve ventilée.
- . Nature de la biomasse : N
 - co : copeaux, sc : sciure
 - pb : plaquettes de bois
 - ph : paille hachée, cp : croquettes de paille
- . Ordre de grandeur du débit gazeux (air ou gaz de recyclage) : G (m^3 / h)
- . Températures atteintes en palier : T (i) , ($^{\circ}C$) $1 \leq i \leq 6$ (cf "D")
- . Durée totale du séchage : t (h et mn), qui peut s'effectuer sur plusieurs jours (essais 15 à 43). Dans ces cas, le séchage ne s'effectue pas en continu, on comptabilise le temps de réchauffage.
- . Ordre de grandeur de la vitesse moyenne de déplacement du front de séchage sur l'axe (V1) et à 6 cm de la paroi (V2), lorsqu'on peut les calculer (cm / mn)
- . Quantités d'eau recueillie (Q1)

- Légende du tableau 322b -

- (a) : un seul thermocouple (6) à la base du réacteur.
- (b) : essais conduits par H. LEMARECHAL.
- (c) : démarrage accidentel de la pyrolyse.
- (d) : deux groupes de températures sur l'axe et près de la paroi.
- (e) : séchage à l'air ambiant, puis à l'air comprimé sec.
- (f) : circulation du gaz de bas en haut (tirage inversé).
- (g) : allumage direct, sans séchage.

Tableau 322 b - Séchage in situ - résultats expérimentaux

E	R	C	S	D	M	H	N	G	T	t	v1	v2	Q1
1	1	1	0	1	4.4	12.5	Co	9.6	130 à 150	3 ^h 15			
2	1	1	0	1	5.	?	Co	10.		3 ^h 30			
3	1	1	0	1	5.	?	Co	7.6	120 à 150	3 ^h 30		.2	
4	1	1	0	1	6.5	?	Co	9.6	140 à 150	3 ^h 40			
5	1	1	0	1	5.	?	Co	10.	120 à 135	4 ^h 10		.3	
6	1	1	0	1	5.	?	Co	13.	120 à 145	3 ^h 50			
7	1	1	0	1	4.	?	Co	?	?	3 ^h 15			
8	1	1	0	1	4.	?	Co	12.	120 à 135	?			
9	1	1	0	1	5.	?	Co	?	130 à 145	4 ^h 40			
10 (g)	1	1	0	1	5.	?	Co	?	?	?			
11	1	1	0	1	5.	?	Co	12.	120 à 135	3 ^h 20			
12	1	2	0	1	8.	?	Co	7.4	130 à 145	4 ^h 30			
13	1	2	0	1	10.	?	Co	14.	130 à 150	5 ^h		.2	
14 (c)	1	2	0	1	11.	?	Co	?	?	?			
15	1	2	0	1	10.	?	Co	?	135 à 145	5 ^h 50			
16	1	2	0	1	10.	?	Co	10.5	120 à 140	8 ^h 40			
17	1	2	0	1	10.	9.5	Co	12.		?			
18	1	2	1	1	10.	17.8	Co	?	130 à 150(100)	9 ^h 10			.700
19	1	2	0	1	10.	24.5	Co	15 à 19	145 à 155(120)	11 ^h			1.170
20	1	2	0	1	12.	19.8	Co	13 à 19	140 à 155(140)	11 ^h 30			1.060
21	1	2	0	1	12.	14.	Co	8 à 18	130 à 170(110)	14 ^h 10			.730
22	1	2	0	1	12.	18.5	Co	14 à 18	140 à 160(90)	11 ^h			.820
23	2	2	0	1	9.	19.	Co	11 à 15	130 à 170(110)	7 ^h		.3	
24	2	2	0	(a)	9.	17.	Co	12 à 17		7 ^h 30			
25	1	3	0	1	7.	12.5	Co	9 à 15	100 à 140(70)	5 ^h			
26	3	3	0	2	21.	10.1	Co	10 à 17	120 à 130	13 ^h 30	.3		
27	3	3	0	2	21.	10.2	Co	11 à 18	120 à 130	14 ^h	.3		
28	3	3	0	2	17.5	10.6	Co	9 à 17	120 à 130	14 ^h 30-	.4		
29	3	2	0	2	28.5	11.1	Co	?	100 à 140	23 ^h +6 ^h 30			
30	3	2	0	2	30.	11.4	Co	15 à 20	110 à 130	29 ^h 30 ^(e)	.2 à .1		
31	3	2	0	2	29.	11.3	Co	18 à 19	120 à 140	31 ^h	.15		
32	3	2	0	2	8.6	12.8	ph	12 à 19	110 à 130	12 ^h	.4		
33	3	1	1	2	31.	8.9	pb	16 à 18	140 à 170	30 ^h	.15 à .3		
34	3	3	1	3	47.	40.	pb	5 à 10	80 à 180(C)	33 ^h	.2	< .2	
35	3	3	1	3	40.6	34.	pb + Co	9 à 10	120 à 180	26 ^h	.25	< .15	13.8
36	3	3	0	3	20.	9.	Co	~ 7	110 et 170(d)	16 ^h 30			
37	3	3	0	3	31.7	37.9	sc + Co	~ 7	120 et 170(d)	14 ^h 30	.2 à .15	.15 à .1	~ 12.
38(b)	4	?	1	3	20	?	Co	?		41 ^h 30			
39 (b)	4	3	1	3	50	57.	pb	?		20 ^h 50			
40(b)	4(f)	3	1	3	50	57.4	pb	?		34 ^h			
41 (b)	4(f)	1	1	3	31.9	41.7	pb + Co	?		18 ^h 50			
42 (b)	4(f)	1	1	3	72.	12.4	cp	?		47 ^h			
43 (b)	4(f)	1	1	3	72.	12.4	cp	?		17 ^h 10			

Trop peu de résultats sont significatifs pour permettre de déterminer la vitesse de déplacement en fonction de C, M, H, N, G et T. Par contre, il est un résultat que l'on retrouvera pendant la phase de pyrolyse : le front se déplace plus rapidement au centre du réacteur qu'au voisinage des parois. Les vitesses sont de l'ordre que quelques mm / mn.

D'autre part, la quantité d'eau recueillie à la base de la colonne de condensation est très inférieure à celle correspondant à l'humidité déterminée sur échantillon : il apparaît que la quantité d'eau entraînée par les gaz est du même ordre de grandeur que la quantité recueillie.

III-2.2.2. L'allumage et la pyrolyse.

La distinction entre les phases d'allumage et de pyrolyse par l'apparition des premières fumées est peu évidente : celle-ci s'accompagne généralement de la combustion des produits de pyrolyse comme en témoigne la brusque élévation de la température ($> 600^{\circ}$ C) aux points de démarrage. D'autre part, afin de maintenir pendant la pyrolyse un niveau de température acceptable dans les couches basses du réacteur, on enverra éventuellement de faibles quantités d'air provoquant ainsi une oxydation partielle des produits de pyrolyse.

Dans la pratique, on distinguera allumage et pyrolyse par les débits gazeux en entrée : un débit de gaz chaud et régulier permet à la température de la matière située en amont du courant gazeux de s'élever rapidement et caractérise l'allumage. Lors de la pyrolyse le gaz sera introduit de façon intermittente avec un faible débit.

On donne (fig 322 c) quelques courbes de températures obtenues sur l'enregistreur pendant les phases d'allumage et de pyrolyse.

On considère que la phase de pyrolyse est terminée lorsque tous les thermocouples indiquent une chute de la température et lorsque le débit des gaz produits par la pyrolyse est nul.

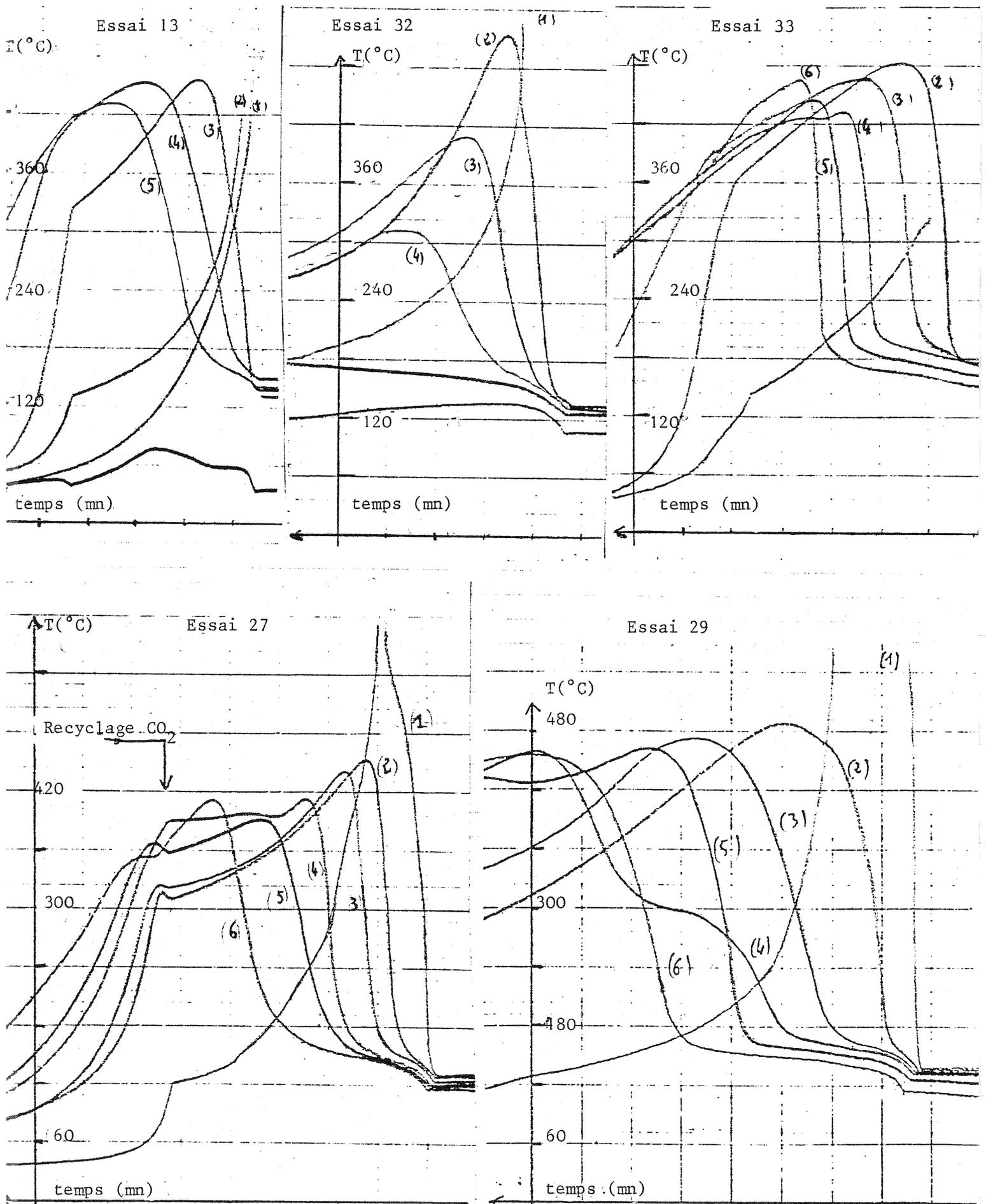
D'une manière générale, la progression du front de pyrolyse, observé lors de la plus grande partie des essais, est plus rapide que la progression du front de séchage. Cette progression est très sensible au débit gazeux puisque la nécessité de faire circuler un débit important est apparue fréquemment afin que le front de pyrolyse atteigne les zones situées le plus en aval.

D'autre part, une progression préférentielle du front apparaît dans certaines zones du réacteur. A plusieurs occasions, les thermocouples situés dans les zones médianes, et même dans la partie aval, ont indiqué une progression plus rapide de la température que dans la zone amont.

De plus, il est fréquent qu'une partie de la matière première soit peu ou ne soit pas carbonisée, ni même torréfiée (fig 322 d). La carbonisation est en général moins avancée le long des parois et en aval du réacteur selon le sens d'écoulement du gaz.

Fig. 322 c - Courbes expérimentales de températures en différents points du réacteur de carbonisation pendant la pyrolyse.

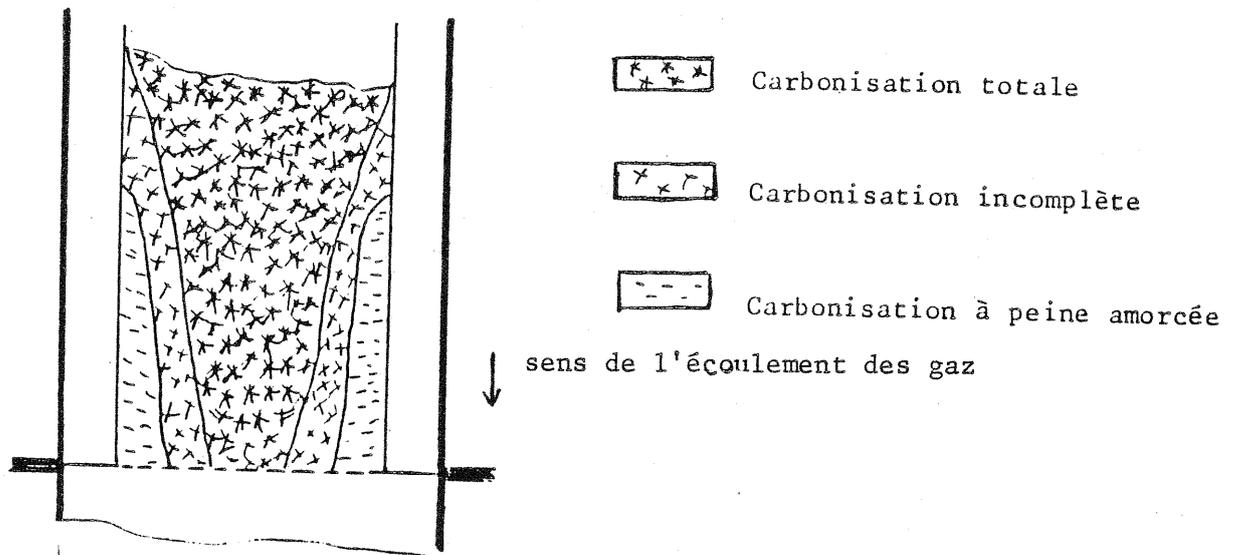
(t : 1 cm pour 20 mn)



Enfin, il se produit parfois une combustion locale de la matière, entraînant un affaissement de celle-ci, si bien que la matière dont on mesure la température n'est plus la même au cours du temps.

Ces trois éléments montrent donc l'importance des phénomènes d'écoulements préférentiels des gaz.

Fig 322 d. Hétérogénéité de la carbonisation
souvent observée en fin d'expérimentation.



Le tableau 322 c donne les résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus, en employant la nomenclature suivante :

- Rappel de E, R, C et D (cf tab.322b) relatifs aux n° des essais, aux dispositions concernant le réacteur, le chargement et les thermocouples.
- Quantité de matière sèche $MS = M \cdot (1 - H)$
- nomenclature relative à la phase d'allumage:
 - . Ordre de grandeur du débit gazeux d'air gazeux en entrée : D_{ae} (m^3 / h)
 - . Températures successives du gaz en entrée : T_{ae} ($^{\circ}C$) et durées de l'entrée de gaz à ces températures t_{ae} (mn)
 - . Evaluation sommaire du volume gazeux introduit V_{gea} (m^3)
- Nomenclature relative à la phase de pyrolyse:
 - . Températures atteintes par les thermocouples $[T(i) (^{\circ}C)]$ et temps nécessaire pour les obtenir à compter du début de la phase de pyrolyse $[t(i) (mn)]$. La disposition des $T(i)$ et $t(i)$ suit la disposition des thermocouples indiquée par D de la manière

suivante , avec $x = T$ ou t

$D = 1$ (fig 321 b1)	$D = 2$ (fig 321 b2)	$D = 3$ (321 b3)
$x(2)$	$x(1)$ $x(2)$	$x(1)$ $x(2)$
$x(3)$ $x(5)$	$x(3)$ $x(4)$	$x(3)$ $x(4)$
$x(4)$	$x(5)$ $x(6)$	$x(5)$ $x(6)$

Si les courbes expérimentales sont trop irrégulières, les valeurs de x correspondantes ne sont pas indiquées.

. Durée de la pyrolyse t_p (mn), jusqu'à l'apparition des dernières fumées.

. Indications sur les injections éventuelles d'air V_{gep} (m^3) : on indiquera soit qu'il y a eu injection (ip), soit les quantités injectées et le temps d'injection q_i (m^3) et t_i (mn).

. Evaluation des vitesses de déplacements du front de pyrolyse sur l'axe (V1) ou à 6 cm des parois (V2). (cm / mn).

■ Nomenclature relative aux produits de réaction :

. Caractérisation de la qualité de la carbonisation (Ca) et quantités respectives de résidus solides obtenues.

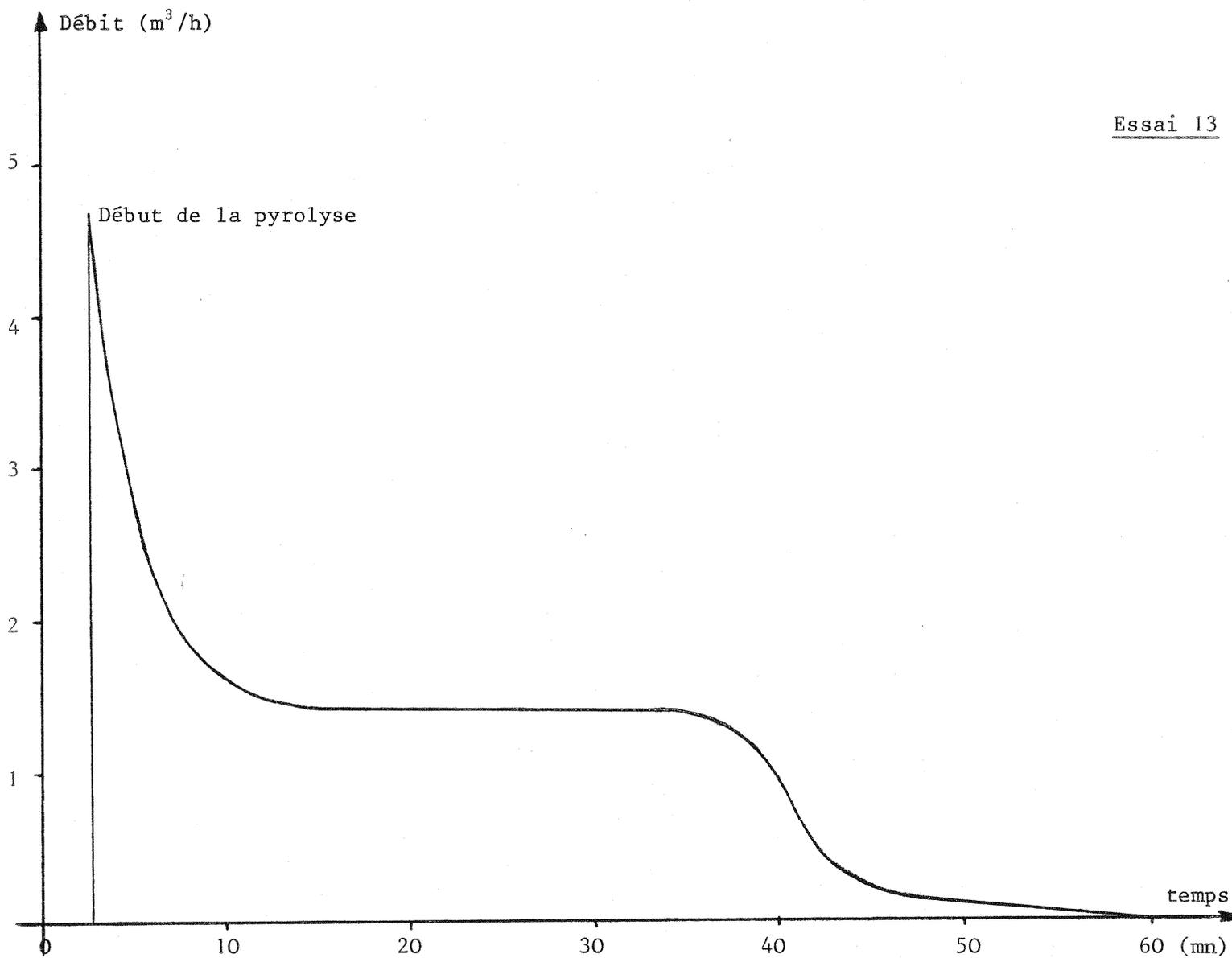
C 1 : carbonisation totale	MC1 : masse de charbon	(kg)
C 2 : carbonisation incomplète (~ torréfaction)	MC2 : masse de bois mal carbonisé	(kg)
C 3 : il existe des zones non carbonisées	MC : masse totale du résidu solide	(kg)

. Volume des pyroligneux léger (V11) recueilli à la base de la colonne de condensation, et lourd (V12) recueilli sous le réacteur et volume total de liquide V1 (1)

. Volume gazeux comptabilisé en entrée ($V_{ge} = V_{gea} + V_{gep}$) et en sortie (V_{gs}) en précisant, lorsque ce sera possible, le volume sorti pendant l'allumage (V_{gsa}) (m^3).

Ce tableau 322 e. est instructif quant à la manière de conduire la pyrolyse en lit fixe. On comprend d'ailleurs mieux, avec l'hétérogénéité des résultats obtenus, la difficulté du travail des producteurs de charbon de bois. Il serait vain d'élaborer un bilan matière de la pyrolyse lente à partir de ces résultats expérimentaux (cf § III - 3.3.), les quantités de gaz incondensables et de pyroligneux qu'ils entraînent faisant particulièrement défaut. On a pu cependant suivre l'évolution de la production de gaz de pyrolyse lors de quelques expérimentations qui se sont déroulées dans de très bonnes conditions. (fig 322 f).

fig 322 f. Allure de la production de gaz mesurée pendant la pyrolyse en sortie du réacteur, le débit d'entrée étant nul.
(Essai 13)



On doit tenir compte d'un certain nombre d'obstacles qui ont pesé sur le travail expérimental.

En premier lieu, il fallait concilier les objectifs à caractère scientifique, nécessitant des conditions opératoires reproductibles, et les objectifs techniques qui favorisaient la promotion rapide d'un réacteur pilote devant servir de point de départ à la mise en chantier de prototypes déjà programmés.

D'autre part, les temps de séchage nécessaires et les moyens d'assurer la sécurité face aux risques d'allumage spontanés limitent le nombre d'expérimentations à une expérimentation par semaine.

Enfin, sur le plan strictement expérimental, les moyens à disposition ne permettaient pas d'assurer l'homogénéité de la granulométrie et de la porosité dans l'ensemble du réacteur. Il était donc difficile d'empêcher les "cheminées" formées par les écoulements préférentiels du gaz.

Malgré cela, des progrès ont pu être faits dans la connaissance et la conduite de la pyrolyse lente des biomasses en lit fixe.

III - 3. Les enseignements tirés de l'expérience.

III - 3.1. La propagation d'un front de réaction pendant le séchage et la pyrolyse. Incidence sur le dimensionnement d'un réacteur.

L'étude de l'évolution de la température au cours du temps en différents points du réacteur pendant le séchage, (ou le chauffage) et la pyrolyse (fig 322 a et 322 c) met en évidence la progression d'un front thermique de réaction, caractérisée par une modification sensible du gradient thermique ($\partial T/\partial t$ et $\partial T/\partial z$) à son passage, modifications dont la nature évolue peu au cours du temps le long d'un axe parallèle à l'axe de symétrie du réacteur.

$$T(z, r, t) = T\left(z_0, r, t - \frac{z - z_0}{v}\right)$$

$\left\{ \begin{array}{l} z \text{ et } r \text{ sont les coordonnées axiale et radiale dans l'espace (coordonnées cylindriques)} \\ t \text{ est le temps} \\ v \text{ est la vitesse de propagation du front} \end{array} \right.$

Un examen qualitatif des courbes expérimentales (analogues aux courbes des figures 322 a et 322 c et des données des tableaux 322 b et 322 e) montre que la vitesse de propagation augmente quand :

- le débit gazeux traversant le réacteur.
- la porosité du lit
- la quantité d'énergie libérée par la matière solide par unité de volume de réacteur. Le profil du front dépend de ces facteurs ainsi que de l'isolation thermique du réacteur.

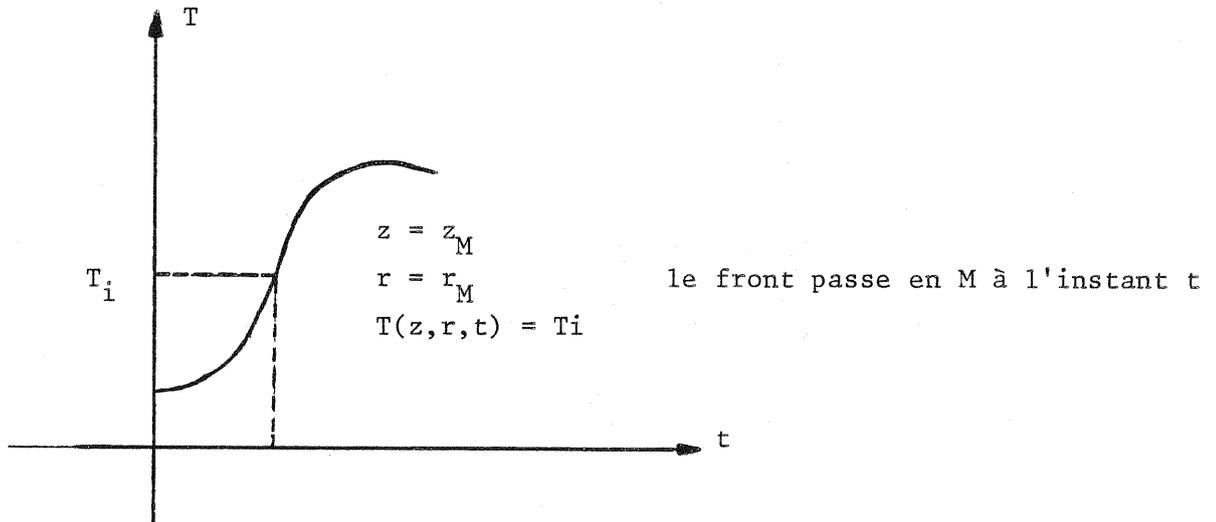
A partir des essais les plus significatifs du réacteur pilote, dans les conditions qui suivent, on propose une comparaison de la propagation des fronts lors du séchage, du chauffage de la matière sèche et de la pyrolyse, le long de l'axe

du réacteur ($r = 0$) (fig 331 a) :

- matière solide constituée de plaquettes de bois à 50 % d'humidité avec un masse volumique apparente de l'ordre de 360 kg / m^3 de réacteur.
- débit gazeux en entrée de $10 \text{ m}^3 / \text{h}$ à 180° C pendant le séchage et le chauffage, nul pendant la pyrolyse.
- température initiale de l'ordre de 20° C pour le séchage et le chauffage et de 150° C pour la pyrolyse.

Les vitesses expérimentales moyennes observées sont de l'ordre de $0,2 \text{ cm/mn}$ pour le déplacement du front de séchage, de 1 cm/mn pour le déplacement du front de chauffage de la matière sèche, de 2 cm/mn pour le déplacement du front du pyrolyse.

D'autre part, on montre expérimentalement que la vitesse de déplacement du front thermique est plus faible près des parois qu'au centre du réacteur. On dispose de points de mesure surtout pour le séchage en $r = 0$ (axe) et $r = \text{rayon interne} = 6 \text{ cm}$. La figure 331 b montre les courbes $z = h(r, t)$ définissant l'ensemble des points $M(z, r)$, à plusieurs instants t , caractérisant le passage du front de séchage, dans les conditions opératoires ci-dessus. On dit que $M(z_M, r_M)$ caractérise le passage du front thermique si la température en ce point est égale à la température T_i du point d'inflexion de la courbe $T(z, r, t)$, z et r fixés, $\frac{\partial T}{\partial t} > 0$, passant par M à l'instant t :



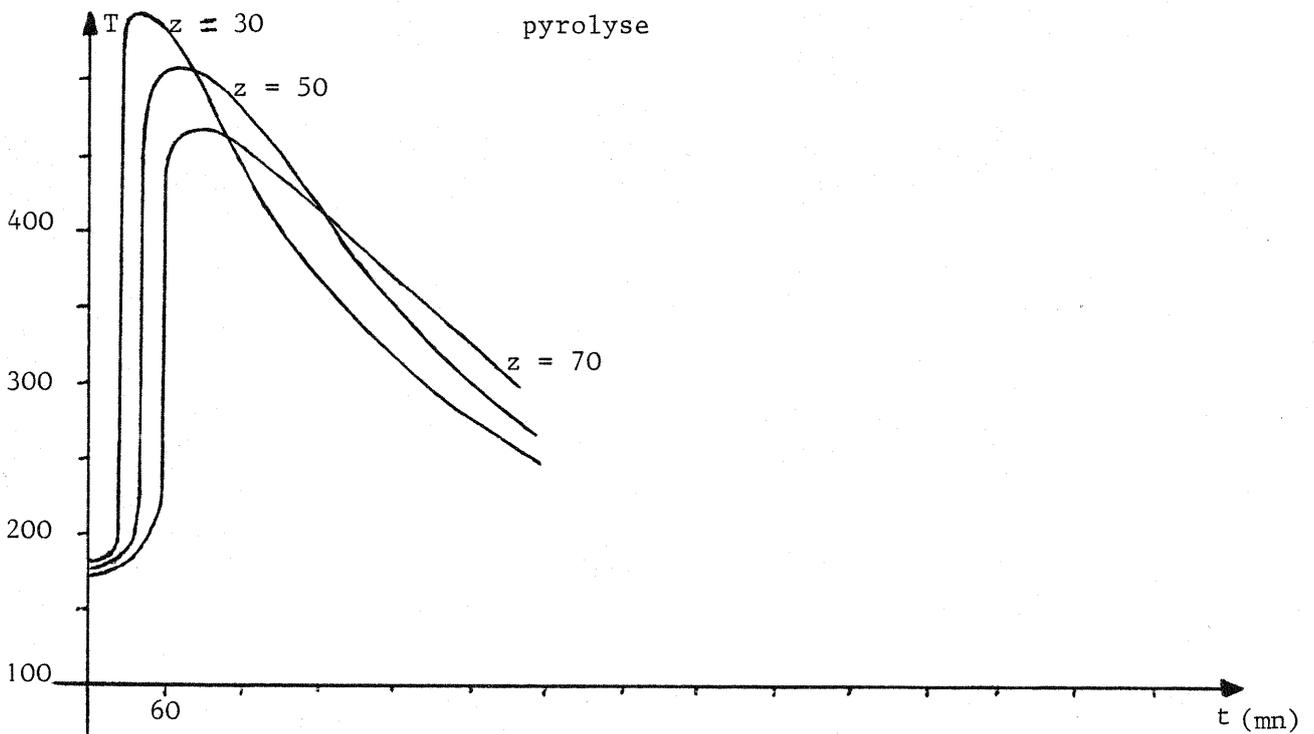
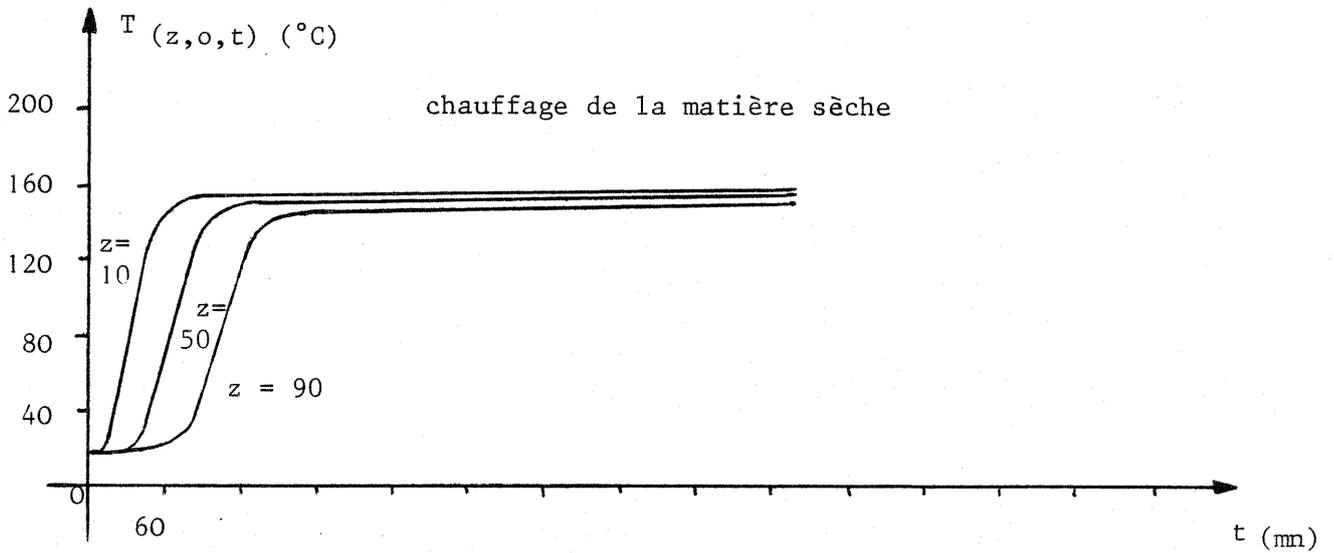
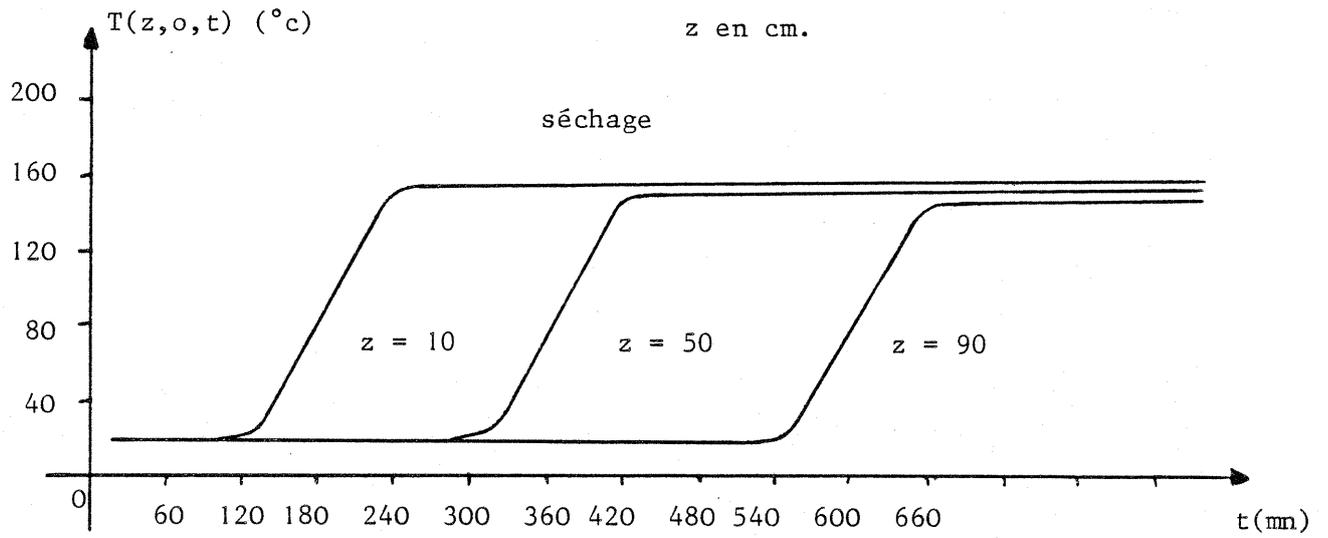
La vitesse de propagation du front en M suivant z est alors :

$$v = \frac{\partial h}{\partial t}$$

La vitesse moyenne de propagation entre 2 points $M_1(z_1, r)$ et $M_2(z_2, r)$ est :

$$\bar{v}_{z_1 z_2} = \frac{z_2 - z_1}{t_2 - t_1}$$

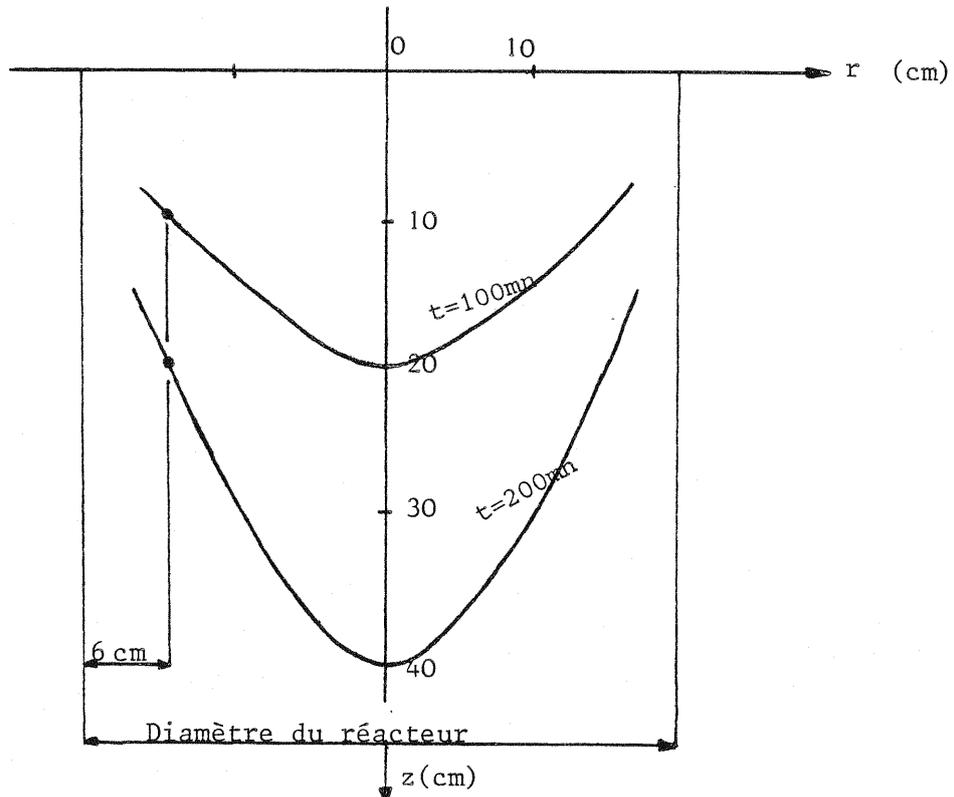
Fig 331a. Progression du front thermique dans le temps
le long de l'axe $r = 0$ du réacteur.



C'est cette vitesse qui figure sur les tableau 322b et 322e.

Fig 331b

- . Propagation du front de séchage
dans un lit de plaquettes de bois à 50 % d'humidité
Passage du front en $z = 0$ à $t = 0$

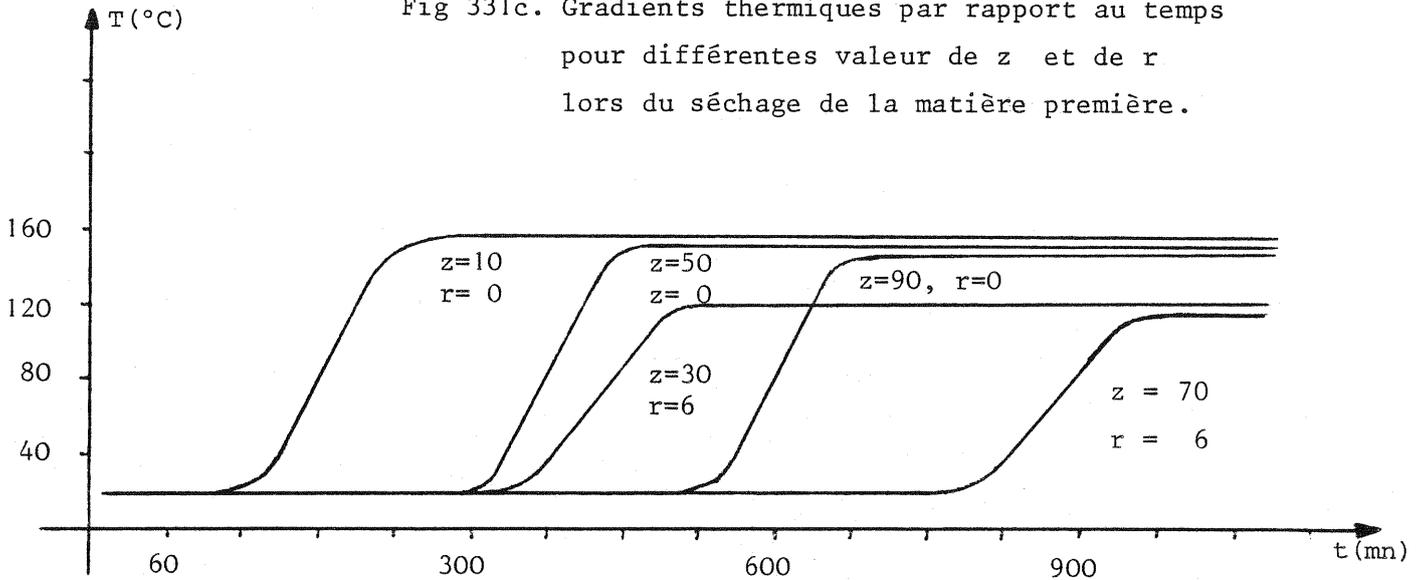


Les phénomènes d'écoulements préférentiels des gaz et d'effondrement de la matière solide ne permettent pas de proposer de telles courbes pour la phase de pyrolyse.

Parallèlement à l'évolution de la vitesse en fonction de l'éloignement de l'axe r , la température atteinte en palier pour le séchage après le passage du front est d'autant plus basse que l'on se rapproche de la périphérie du réacteur (fig 331c). Les facteurs qui en sont la cause ne peuvent être que :

- L'isolation thermique du réacteur dont la faiblesse provoque un gradient thermique $\partial T / \partial r$ important
- Le flux gazeux : il est admis que la vitesse d'écoulement du gaz est plus élevée près des parois lisses (le long de la paroi interne du réacteur, le long des cannes pyrométriques verticales) qu'au sein de ce lit, comme on a pu le vérifier en constatant une bonne carbonisation le long des cannes pyrométriques, et dans la mesure où l'on admet l'importance des transferts de chaleur par convection (§ III-3.2, § VI).
- L'hétérogénéité de la granulométrie et de la porosité, démontrée lors du remplissage pneumatique (§ III-2.1).

Fig 331c. Gradients thermiques par rapport au temps pour différentes valeurs de z et de r lors du séchage de la matière première.



On appelle zone frontale, selon z , d'une réaction l'épaisseur de la couche de matière suivant l'axe Oz où a lieu la réaction. Il est possible de la déterminer pour le séchage et la pyrolyse à partir de l'analyse précédente. On est conduit à étudier le front de réaction dans le plan (T, z) . Dans toute la suite, r est fixé. On fixe $r = 0$ pour les applications numériques. Les courbes 331a permettent d'assimiler le problème à celui de la propagation d'un front.

La propagation d'un front thermique $T = f(t)$ connu en $z=z_0$, à une vitesse v indépendante de z et t conduit à la résolution de l'équation fonctionnelle :

$$T(z, t) = T(z_0, t - \frac{z - z_0}{v})$$

$$T(z_0, t) = f(t)$$

dont la solution générale est

$$T(z, t) = f(t - \frac{z - z_0}{v})$$

Dans le cas plus général où v dépend de z, t, T , on est conduit à la résolution d'une équation aux dérivées partielles.

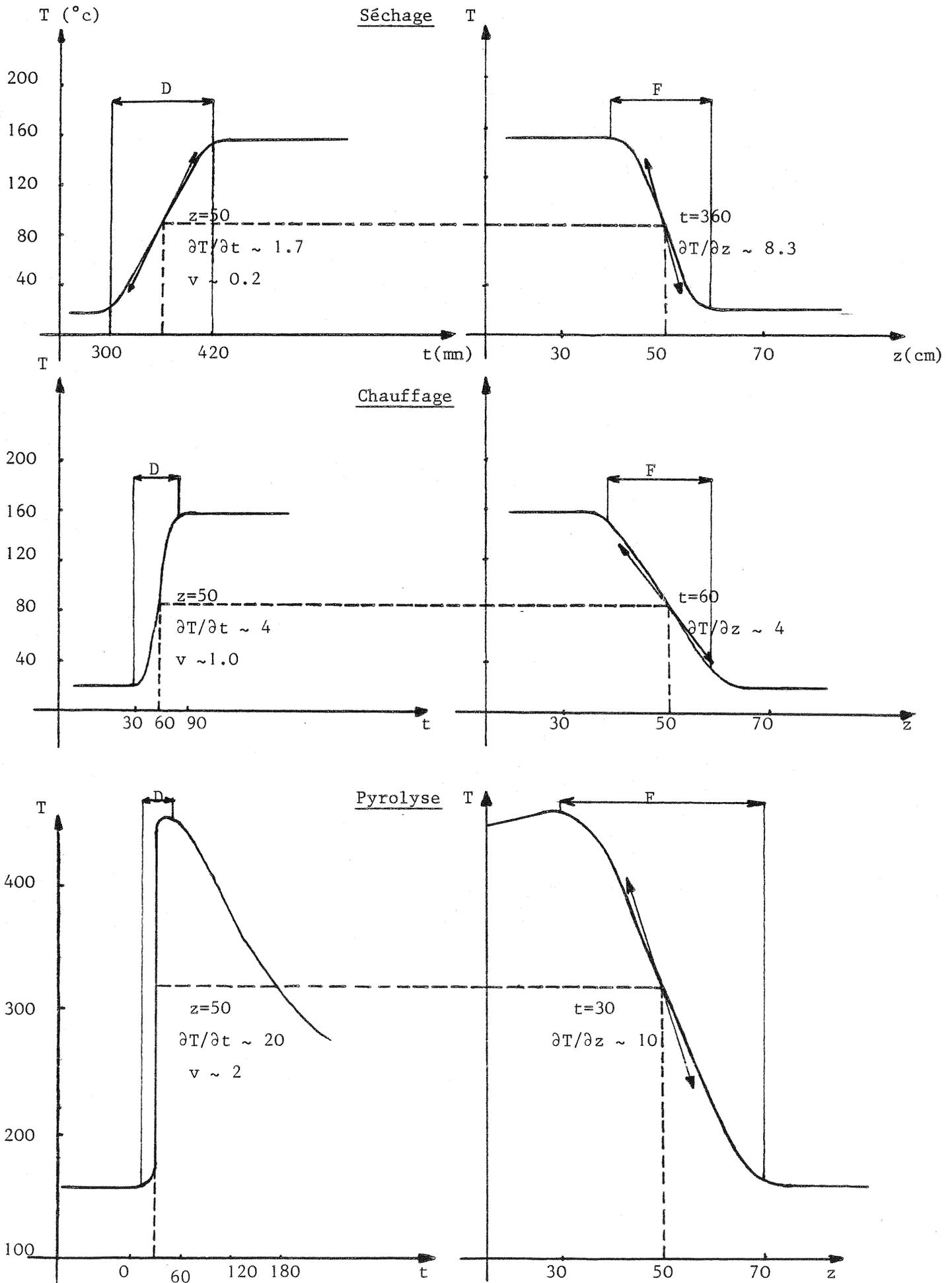
$$\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{v} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

$$T(z_0, t) = f(t)$$

dont on connaît la solution (COURANT et HILBERT) si $v = v(T)$

$$T(z, t) = f(t - \frac{z - z_0}{v})$$

Le temps de réaction D en un point est facile à déterminer, à partir des courbes 331a, lorsque la température passe d'un palier à un autre : il en est ainsi du séchage avec un débit constant de gaz. Il est plus difficile de le faire pour la pyrolyse, puisqu'on ne peut a priori distinguer la fin de la réaction du

Fig 331 d. Zones frontales en $r = 0$ Gradients thermiques $\partial T/\partial z$ au passage du front.

début du refroidissement de la matière pyrolysée. Connaissant ces temps de réaction, on peut déterminer les zones frontales (cf annexe). Avec les conditions retenues pour l'établissement des courbes 331a, on donne les courbes $T_j(z)$ construites à partir des fonctions f_j caractéristiques du séchage ($j = 1$) et de la pyrolyse ($j=2$) (fig 331d).

$$T_j(z) = f_j \left(t_0 - \frac{z-z_0}{v} \right)$$

On donne un exemple de la détermination de la zone frontale de pyrolyse pour un temps de réaction limité par le maximum de la courbe en T.

Il apparaît sur ce graphe 331d que les zones frontales du séchage, bien que celle-ci dépendent de l'humidité initiale du matériau, et de la pyrolyse sont du même ordre de grandeur (20 à 50 cm). La connaissance des zones frontales et des vitesses de propagation des fronts sont des indications importantes pour le dimensionnement d'un réacteur de pyrolyse et pour déterminer l'intérêt du séchage in situ.

Dans le cas des plaquettes de bois riches en humidité que l'on vient de traiter, l'étape limitante de l'ensemble des opérations de séchage et de pyrolyse réalisées en un même réacteur à lit fixe est le séchage dont la vitesse de propagation du front est la plus faible.

Au vu des résultats obtenus lors des essais, pour les plaquettes de bois, il ne semble pas que l'on puisse augmenter sensiblement cette vitesse en augmentant le débit gazeux ; la sensibilité de la vitesse reste la plus forte vis-à-vis de l'humidité du matériau. Compte tenu des analyses précédentes, il est intéressant de comparer le système du réacteur à lit fixe fonctionnant en discontinu à un système multiétagé fonctionnant en continu, où chaque étage i est constitué d'une enceinte autonome où a lieu l'étape i . Les paramètres caractéristiques de chaque système sont :

R1 : Réacteur monoétage fonctionnant en étapes successives en discontinu (séchage, pyrolyse, refroidissement du charbon).

Q1 : Débit massique de bois sec traité

h_1 : Hauteur du réacteur

S_1 : Section du réacteur

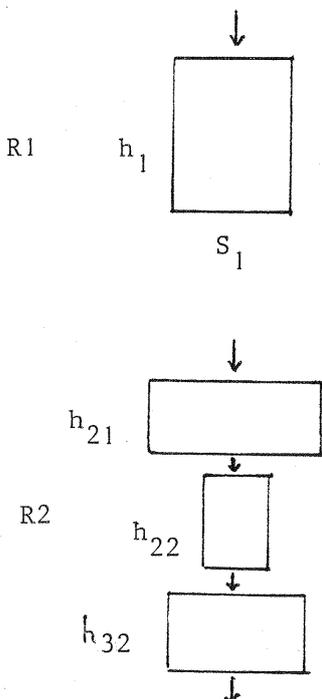
t_{1i} : "Temps morts" séparant les étapes i et $i+1$

R2 Réacteur à 3 étages fonctionnant en continu (successivement : séchage, pyrolyse, refroidissement du charbon)

Q2 : Débit de bois sec traité

S_{2i} : Section de réacteur de l'étage i

h_{2i} : Hauteur du réacteur de l'étage i



B : masse volumique sèche apparente du bois supposée identique pour chaque système, à chaque étape

V_i : vitesse de propagation du front de réaction au cours de l'étape i

D_i : temps de réaction caractéristique de l'étape i

F_i : dimension de la zone frontale pour l'étape i

On peut exprimer, en supposant la propagation du front indépendante de r .

. les débits moyens de bois traité :

$$Q_1 = \frac{B S_1 h_1}{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{h_1}{v_i} + t_{i1} \right)}$$

. le volume utile des réacteurs dans les 2 systèmes.

$$V_1 = h_1 S_1$$

$$V_2 = \sum_{i=1}^3 h_{2i} S_{2i}$$

On calcule le rapport k des débits en fonction du rapport des volumes utiles :

$$k = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{V_2}{V_1} \frac{\sum_{i=1}^3 \left(\frac{h_1}{v_2} + t_{1i} \right)}{\sum_{i=1}^3 h_{2i}/v_i}$$

On fera l'hypothèse que la propagation du front et la zone frontale du refroidissement du charbon sont comparables à celles du chauffage de la matière sèche. D'autre part, à débit constant, le volume minimum du système R_2 est déterminé par les hauteurs minimum des enceintes de chaque étage :

$$h_{2i} = F_i$$

D'où, en négligeant les temps morts t_{1j} :

$$k = h_1 \frac{v_2}{v_1} \frac{\sum_{i=1}^3 1/v_i}{\sum_{i=1}^3 D_i}$$

Avec les hypothèses numériques que l'on rappelle :

$$D_1 \sim 100 \text{ mn}, D_2 \sim 20 \text{ mn}, D_3 \sim 30 \text{ mn}$$

$$V_1 \sim 0,2 \text{ cm/mn}, V_2 \sim 2,0 \text{ cm/mn}, V_3 \sim 1,0 \text{ cm/mn}$$

$$B \sim 180 \text{ kg/m}^3$$

$$S_1 \sim 0,1 \text{ m}^2$$

la quantité de bois sec que peut traiter le réacteur pilote est :

$$Q_1 \sim 1,7 \text{ kg / h (soit environ 15 T / an)}$$

A volumes utiles égaux, la hauteur du réacteur pilote étant 120 cm, la productivité du système R₂ est alors 5 fois plus forte. La quantité Q₁ calculée pour le réacteur pilote est un maximum, elle ne tient pas compte des temps morts. On ne pourrait d'ailleurs diminuer la hauteur h₁, si l'on voulait diminuer le volume utile sans en tenir compte.

Si l'on veut traiter 3000 T de bois par an, sous forme de plaquettes à 50 % d'eau, ou 1 500 T de bois sec, ordre de grandeur de la quantité traitée par un chantier mobile, les sections S₁, S₂₁, S₂₂, S₂₃ seront alors :

humidité :	50 %	0 %
R 1 :	S ₁ ~ 10 m ²	S ₁ ~ 2,3 m ²
R 2 : (séchage)	S ₂₁ ~ 7,8 m ²	S ₂₂ ~ 0,8 m ² S ₂₃ ~ 1,6 m ²
(pyrolyse)	S ₂₂ ~ 0,8 m ²	
(refroidissement)	S ₂₃ ~ 1,6 m ²	

Quelque soit le système envisagé, le fait de disposer d'une matière moins humide permet un accroissement sensible de la productivité, à volume utile constant.

III - 3.2. Influence de quelques facteurs caractéristiques de la matière première et de la conduite du réacteur sur la carbonisation.

A partir de l'analyse des résultats expérimentaux, il est possible de montrer l'influence de quelques facteurs sur la qualité de la carbonisation effectuée dans le réacteur pilote.

Porosité du lit.

On distingue la porosité interne des particules et la porosité du lit déterminée par l'empilement des particules.

La porosité du lit influe sur les pertes de charge du courant gazeux, et donc sur les échanges de chaleur par convection. L'hétérogénéité de la porosité est la cause d'une mauvaise carbonisation de la matière dans les zones les moins poreuses, comme on a pu le constater expérimentalement. L'influence de la porosité sur la propagation du front de pyrolyse, lorsque cette porosité est homogène, apparaît à travers l'importance des transferts de chaleur par convection.

Granulométrie

La conductibilité thermique du bois est faible. Les conséquences expérimentales

en sont une carbonisation souvent incomplète des particules à plus forte granulométrie, des plaquettes notamment : le temps de réaction augmente avec la granulométrie.

D'autre part, la comparaison des essais à masse volumique sèche égale, 29 d'une part, 33 et 34 d'autre part, portant respectivement sur des copeaux et des plaquettes de hêtre (tab. 322e), montrent qu'une augmentation de la granulométrie implique une augmentation de la vitesse de propagation du front de pyrolyse, que l'on peut expliquer par la diminution de la porosité.

Masse volumique apparente.

La masse sèche introduite par unité de volume de réacteur a varié de façon considérable au cours des essais. On a introduit successivement des copeaux tassés ($\sim 200 \text{ kg/m}^3$ de réacteur), des copeaux par transport pneumatique ($\sim 120 \text{ kg/m}^3$), de la paille hachée en vrac ($\sim 60 \text{ kg/m}^3$), des plaquettes par transport pneumatique ($\sim 480 \text{ kg/m}^3$).

Dans le cas de la paille hachée, la pyrolyse est rapidement étouffée, tandis qu'elle est totale dans le cas des granulés de paille. La pyrolyse des copeaux (120 kg/m^3) et des plaquettes de hêtre (200 kg/m^3) introduits pneumatiquement dans le réacteur, est plus complète dans le cas de ces dernières, bien que la granulométrie soit a priori favorable aux copeaux.

Catalyseurs.

On doit tempérer l'importance de la masse volumique apparente des croquettes de paille pour la qualité de leur carbonisation par le fait que les croquettes utilisées contenaient de la soude. Or, l'étude bibliographique a montré que la soude est un catalyseur de la pyrolyse.

Recirculation des gaz incondensables.

En favorisant les transferts de chaleur par convection en faisant circuler les gaz incondensables chauds de pyrolyse, sans influence sur le résidu solide en dessous de 600°C , la carbonisation de la matière contenue dans le réacteur a pu être améliorée.

Ce résultat a été confirmé par les essais du prototype, fonctionnant suivant le principe du réacteur pilote, construit par les usines LAMBIOTTE.

Oxygène.

L'envoi d'oxygène dans le réacteur suffit à relancer la progression du front de pyrolyse qui se serait stabilisé. L'oxydation du charbon en amont du front libère les calories nécessaires à la poursuite de la pyrolyse.

On résume l'influence de ces facteurs dans le tableau 332.

Tab. 332. Influence du matériau et de la conduite du réacteur sur la carbonisation.

	Hétérogénéité de la porosité ↗	Porosité supposée homogène ↗	Granulométrie ↗	Masse sèche volumique apparente ↗	Catalyseur ↗	Débit de recirculation des gaz incondensables chauds ↗	Entrée d'oxygène ↗
Vitesse de propagation du front de pyrolyse	-	↗	↗	↗	↗	↗	?
Etendue des zones touchées par le front de pyrolyse	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗
Hétérogénéité de la qualité du résidu solide	↗	-	↗	-	-	-	-

III - 3.3 Bilans de masse et d'énergie. Conclusion de l'étude expérimentale.

On rappelle les obstacles rendant difficiles l'établissement d'un bilan matière :

- le résidu solide obtenu en fin d'opération est hétérogène quant à sa constitution chimique comme est hétérogène la température maximale atteinte en différents points du réacteur. Cette hétérogénéité est manifeste lorsque le front de pyrolyse n'a pas atteint l'ensemble de la matière contenue dans le réacteur.

- la récupération des jus pyroligneux est très imparfaite. Les goudrons les plus lourds se condensent à la base même du réacteur et sont difficilement récupérables parce que trop visqueux. Une partie des jus se condense dans le réseau de canalisations des gaz chauds en amont de la colonne de condensation et dans le réseau des gaz incondensables. Une partie du pyroligneux est entraînée par les gaz. Enfin la rétention des condensats dans les anneaux RASCHIG de la colonne de condensation est importante, provoquant un écoulement très lent.

- On ne disposait que de compteurs volumétriques des gaz. Le pyroligneux entraîné par ces gaz excluait toute possibilité d'analyse si l'on se souvient des difficultés rencontrées par les auteurs qui ont pratiqué l'analyse de ce pyroligneux (BOIZOT, BEAUMONT...).

Malgré ces obstacles, on peut constater que les quantités de charbon obtenues lors des meilleurs essais sont de l'ordre de 35 % sur poids sec, voisin du taux théorique (30 à 33 %). Il est plus difficile de conclure pour le pyroligneux. Les mesures expérimentales des quantités de solide carbonisé et de pyroligneux recueilli, comparée au ratio théorique (le pyroligneux représente environ 50 % du poids d'un bois sec carbonisé), montrent que 30 à 35 % du pyroligneux n'est pas recueilli (tab 322e). Enfin, l'étude bibliographique indique que les gaz représentent environ 15 à 20 % du poids du bois sec carbonisé. L'essai 13 est un exemple de progression régulière de la pyrolyse permettant d'effectuer un bilan massique sur les gaz. Avec les éléments numériques suivant :

masse volumique sèche apparente	$M_s \sim 160 \text{ kg/m}^3$
durée de la pyrolyse en un point	$D \sim 30 \text{ mn}$
vitesse de propagation du front	$v \sim 1 \text{ cm/mn}$

d'où dimension de la zone frontale	$F \sim 30 \text{ cm}$
masse de bois dans la zone frontale	
compte tenu de la section du réacteur ($0,096 \text{ m}^2$)	$m \sim 4,5 \text{ kg}$

en supposant que la composition du gaz est proche de la composition théorique (tab 234), la production théorique est de l'ordre de $0,15 \text{ m}^3/\text{kg}$ de bois sec et conduit à un débit sur 30 mn et 4,6 kg de bois, de $1,38 \text{ m}^3/\text{h}$. Or, le débit mesuré pendant la phase régulière de la pyrolyse (fig 322f) est de $1,4 \text{ m}^3/\text{h}$.

On peut donc considérer ces résultats comme compatibles avec ceux d'une pyrolyse lente du bois à moyenne température, telle que l'étude bibliographique la caractérise.

Il est plus difficile de conclure sur le plan énergétique. En plus des obstacles précédents, on doit tenir compte de l'ignorance du pouvoir calorifique du résidu solide selon le degré d'avancement de la pyrolyse qu'il a subie, et des ponts thermiques entre le réacteur et l'extérieur, en particulier au niveau du couvercle et de la grille.

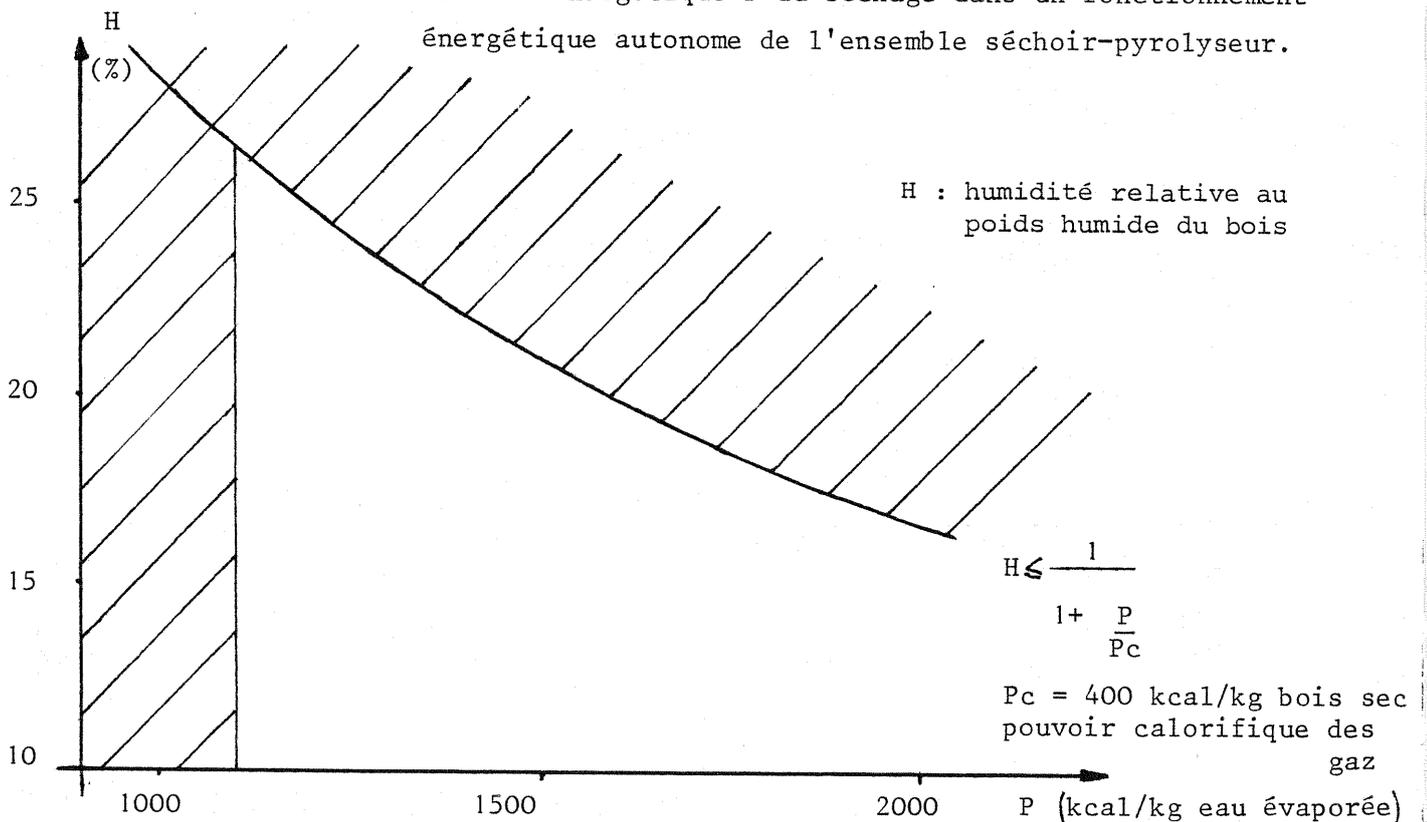
Une analyse énergétique sommaire permet de présenter un ordre de grandeur des termes du bilan énergétique pour les phases de séchage, d'allumage et de pyrolyse ; à partir des éléments expérimentaux, on quantifie certains des termes du bilan :

- chargement manuel de copeaux tassés, humidité	: $H \sim 12 \%$	} Séchag
- masse volumique sèche apparente	: $M \sim 200 \text{ kg/m}^3$ de réacteur	
- vitesse de propagation du séchage en $r_0 = 0$: $V_{SO} \sim 0,2 \text{ cm/mn}$	
- vitesse de propagation du séchage près des parois	: $V_{SP} \sim 0,1 \text{ cm/mn}$	
- débit gazeux pendant le séchage	: $D_s \sim 20^3 \text{ m/h}$	
- température d'entrée des gaz	: $\sim 150^\circ \text{ C}$	
- capacité calorifique des gaz	: $\sim 0,5 \text{ kcal/}^\circ\text{C/m}^3$	

. quantité d'énergie sensible introduite pendant l'allumage (1 m ³ air à 450°C)	$Q_{a1} \sim 250 \text{ kcal}$] allumage
. pouvoir calorifique du bois sec	$p_c \sim 4\,000 \text{ kcal/kg}$	
. quantité d'oxygène introduit	$O \sim 0,15 \text{ kg}$	
. quantité d'oxygène nécessaire à la combustion totale du bois	$co \sim 1,5 \text{ kg/kg bois sec}$	
. pertes thermiques par les parois du réacteur pendant la pyrolyse	$q_t \sim 1000 \text{ kcal/h}$] pyrolyse
. vitesse de propagation de la pyrolyse	$v_p \sim 1 \text{ cm/mm}$	
. pouvoir calorifique des gaz incondensables	$p_c \sim 400 \text{ kg/kg bois sec}$	

Avec le réacteur pilote (hauteur = 1,20 m, section = 0,1m²), les durées totales du séchage et de la pyrolyse sont respectivement de 20 et 2 heures. Les principaux termes d'un bilan énergétique sommaire sont l'énergie consommée pendant le séchage (~ 25 000 kcal) et l'énergie de combustion des gaz incondensables (~ 10 000 kcal). Sur cet exemple, on ne pourrait pas envisager une expérimentation autonome sur le plan énergétique malgré la faible humidité du bois. On doit tenir compte du fait que le séchage est une opération longue dans la mesure où le séchage in situ s'effectue difficilement près des parois du réacteur. On remarquera que le coût énergétique du séchage est ici de l'ordre de 8000 kcal / kg d'eau évaporée au lieu des 1 100 kcal / kg du séchage industriel (cf §II-4.2.). Un appareil de séchage plus adapté est donc une nécessité. Suivant le coût énergétique du séchage, le fonctionnement de l'ensemble séchoir-pyrolyseur ne sera autonome énergétiquement que pour un faible taux d'humidité (inférieur à 27 % dans le cas du coût énergétique égal à 1 100 kcal / kg d'eau) (fig 333).

fig 333. Humidité maximum H de la matière première en fonction du coût énergétique P du séchage dans un fonctionnement énergétique autonome de l'ensemble séchoir-pyrolyseur.



Indépendamment du problème du séchage, les essais ont montré que la matière contenue dans le réacteur ne pouvait être totalement carbonisée que si l'on recycle les gaz incondensables chauds, ou si l'on insuffle de l'oxygène. Dans ce dernier cas, une partie du charbon est brûlée ce qui conduit à une perte de productivité en charbon (H.LEMARECHAL).

Sur l'emploi d'un réacteur de carbonisation à lit fixe, fonctionnant en discontinu sur le modèle du pilote, on peut faire les conclusions suivantes :

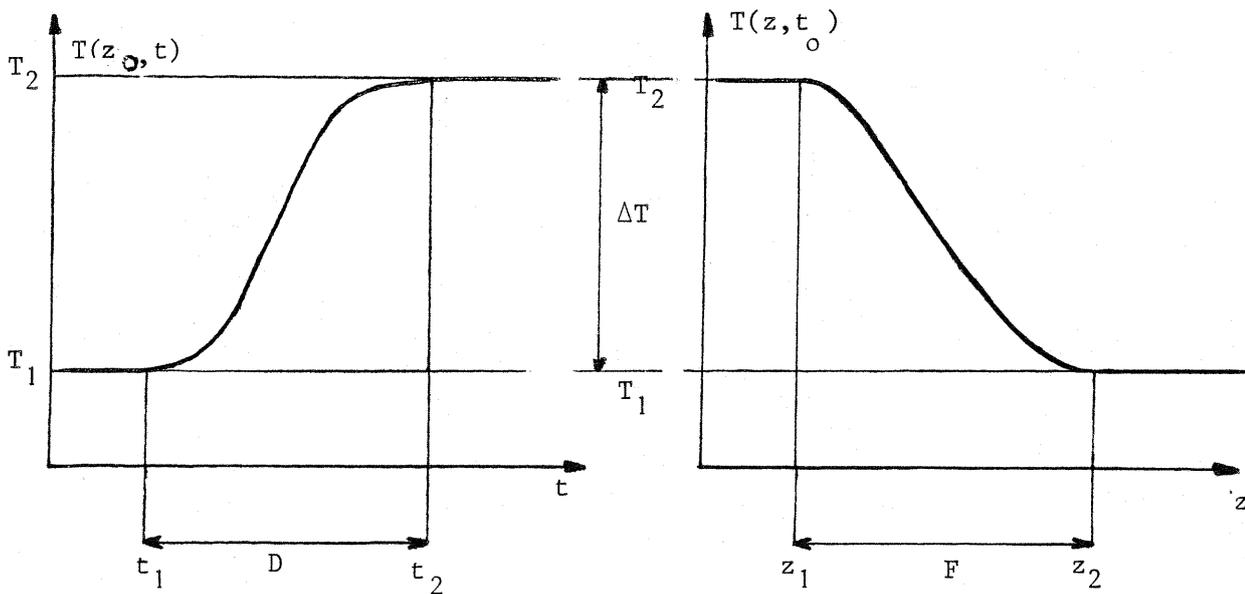
- le séchage in situ conduit à un surdimensionnement du réacteur et à un surcoût énergétique.
- l'homogénéité de la porosité et de la granulométrie doit être recherchée. Le mode de chargement approprié dépend du matériau : le chargement pneumatique par aspiration cyclone semble adapté aux copeaux et aux plaquettes de bois.
- on doit rechercher la plus forte masse volumique apparente : les plaquettes sont préférables aux copeaux.
- afin d'assurer la carbonisation complète du solide, la recirculation de gaz neutres chauds, ou d'oxygène, est d'autant plus nécessaire que la hauteur de réacteur est grande et que son isolation thermique est faible.
- l'autonomie énergétique du procédé est concevable lorsque le taux d'humidité de la matière première est faible. (< 25 %)
- l'isolation thermique doit être aussi bonne que possible.
- le matériau doit être "parfaitement sec" avant que ne démarre la phase de pyrolyse.

Annexe
Chapitre III

Calcul de la dimension de la zone frontale F

Connaissant la température $T(z, t) = f\left(t - \frac{z - z_0}{v}\right)$ au voisinage de la zone frontale, on pose :

D écart temporel caractérisant le passage du front
v vitesse de propagation du front



$$\Delta T = T(z_1, t_0) - T(z_2, t_0) = f\left(t_0 - \frac{z_1 - z_0}{v}\right) - f\left(t_0 - \frac{z_2 - z_0}{v}\right)$$

$$\Delta T = T(z_0, t_2) - T(z_0, t_1) = f(t_2) - f(t_1)$$

Avec $F = z_2 - z_1$

$$D = t_2 - t_1$$

$$t_1 = t_0 - \frac{z_2 - z_0}{v}$$

t_2 est la plus petite valeur de t telle que $f(t) = f(t_2)$

$$t_2 = t_0 - \frac{z_1 - z_0}{v} = t_1 + \frac{z_2 - z_1}{v}$$

D'où $F = D v$

Bibliographie

Ière partie

Citations ou documentation générale

- SCHWOB (Y.) - Bois et charbon de bois - PCUK - 1977
I-1, II-3.2, II-3.3.3.
- MEUNIER (J.) - Gazéification et oxydation des combustibles, Paris, Ed. Masson, 1958.
I-2, II-2.1, II-2.3, II-3.3.3.
- CHARTIER (P.) et MERIAUX (S.) - L'énergie de la biomasse in La Recherche, n°113, juillet-août 1980.
I-2
- DEGLISE (X.), LEDE (J.) et VIALARON (A.) - Valorisation de la biomasse par voie sèche - Séminaire PIRDES Paris, Mars 1980.
I
- JAYET (P.A.) - Bioconversion et transformations thermo-chimiques de la biomasse, INRA - Ecole des Mines de Paris, 1978.
I-2, III
- BEAUMONT (O.) - Produits de la pyrolyse des matières ligneuses - Rapport de DEA - Ecole des Mines de Paris, 1979.
II
- FREUDENBERG (K.) et NEISH (A.C.) - Constitution and biosynthesis of lignin - 2 - Springer - Verlag - Berlin, 1968.
II-1
- SHAFIZADEH (F.) - Industrial pyrolysis of cellulosic materials - Applied Polymer Symposium n°28, 1975.
II-1, II-2.2, II-2.4
- FRANCOIS (H.), RICHARD (C.), TOURNIER (A.) et DEGLISE (X.) - L'étude de la gazéification-flash de la sciure de bois à 900°C. Univ. de Nancy I - 1978.
II-2.1, II-2.3, II-3.2, II-3.3, II-4.1
- KAOUAL (S.) - Pyrolyse du bois - Approche par les méthodes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique - Ecole des Mines de Paris, 1978.
II-2.1, II-3.2, II-4.1, II-4.2.
- HILEMAN (F.D.) et al. - Comparison of the thermal degradation products of α - cellulose and Douglas Fir under inert and oxidative environments.
II-2.1, II-2.3, II-3.3.1, II-3.3.2
- SCHWOB (Y.) - Perspectives nouvelles de la carbonisation - Colloque de la Société Industrielle "Le Bois matière première pour l'industrie chimique" - Grenoble, Juin 1981.
II-2.1

- KNIGHT (J.A.).- Pyrolysis of pine sawdust - Symposium of thermal uses and properties of carbohydrate and lignins, 1976. II-2.1, II-3.3.1
- SHAFIZADEH (F.) et DEGROOT (W.F.).- Combustion characteristics of cellulosic fuels - Symposium of thermal uses and properties of carbohydrate and lignins. 1976. II-3, II-3.2, II-3.3.2
- FANG et MAC GINNIS (G.D.).- Flash pyrolysis of holocellulose from loblolly pine bark - Symposium of thermal uses and properties of carbohydrate and lignins, 1976. II-2.4, II-3.3.2
- DOAT (J) et PETROFF (G.).- La carbonisation des bois tropicaux - in Revue Bois et Forêts des tropiques - n° 159 janvier-février 1975. II-3.2, II-3.3.1, II-3.3.3. II-3.
- CABRADILLA (K.E.) et ZERONIAN (S.H.).- Influence of cristallinity on the thermal properties of cellulose. Symposium of thermal uses and properties of carbohydrate and lignins, 1976. II-3.2
- BOIZOT (J.).- Etude des jus pyroligneux provenant de la carbonisation du bois - Action concertée DGRST : matériau - bois, 1978. II-3.3.2
- BOIVEAUT (A.).- Etude thermodynamique des équilibres liquide-liquide entre le pyroligneux et un solvant. Ecole des Mines de Paris - D.E.A. décembre 1980. II-3.3.2
- PETROFF (G.) et DOAT (J.).- Pyrolyse des bois tropicaux - Influence de la composition chimique des bois sur les produits de distillation. in Bois et Forêts des Tropiques - n°177, janvier-Février 1979. II
- HAWLEY (L.F.) - Wood distillation - The chemical catalog company - New-York 1923 University Microfilm International, 1977. II
- LEMARECHAL (H.).- Pilote de pyrolyse de bois fragmenté - Résultats d'essais et projets industriels - Ecole des Mines de Paris, 1979. II-2.2
- WEAST (R.C.).- Handbook of chemistry and physics 49è édition. II-3.4
- COURANT et HILBERT .- Methods of mathematical physics - Vol II - Partial Differential Equation - New-York Interscience - trad. Anglais 1966. III-3.1

Deuxième Partie

Modélisation d'un réacteur solide-gaz

à lit fixe

avec possibilité de condensation des gaz

Etude du régime transitoire

Le réacteur constitue un système physique ouvert, échangeant de la masse, de l'énergie, de la quantité de mouvement avec l'extérieur. Localement, au sein du réacteur, il y a accumulation de chacune de ces grandeurs du fait de l'existence de transferts et de sources.

Le fonctionnement discontinu du réacteur se traduit par des transferts et des sources évoluant au cours du temps, le régime de fonctionnement est donc constamment transitoire.

La modélisation du système fait appel à

- . un modèle de la particule solide et des transferts entre phases
- . un modèle de l'écoulement de la phase gazeuse
- . un modèle des cinétiques chimiques.

Afin d'étendre éventuellement le champ d'application de la modélisation à d'autres réacteurs gaz-solide que le réacteur pilote de pyrolyse (cimenteries, régénération de catalyseurs, ...), on s'efforce de donner un caractère général à la présentation des modèles. Les hypothèses formulées ou les critiques de ces hypothèses seront cependant fondées sur les études bibliographique et expérimentale de la pyrolyse de copeaux ou plaquettes de bois.

L'étude théorique est essentiellement orientée vers le traitement numérique des équations du modèle. La méthode de résolution mise au point permet de traiter ces équations dans leur forme "conservative", lorsqu'elles traduisent la conservation de la masse, de l'énergie, de la quantité de mouvement. Auparavant, on donne une forme homogène à la représentation mathématique des bilans mettant en jeu ces grandeurs conservatives.

La progression de l'étude théorique évaluée à l'aide des résultats de l'application du modèle est fonction de contraintes de nature différente : d'ordre physico-chimique avec les hypothèses du modèle, d'ordre mathématique avec le traitement numérique des équations du modèle, d'ordre informatique avec les moyens de calcul disponibles. On met en évidence des facteurs limitant cette progression, liés à chacune de ces contraintes.

Nomenclature

<u>Quantités caractéristiques du système.</u>		<u>Unités SI</u>
A_v	surface volumique de la phase solide dans le réacteur.	m^{-1}
B	biomasse volumique apparente dans le réacteur	$kg\ m^{-3}$
B	produit solide de réaction	
C	concentration molaire en phase gazeuse	$kmole\ m^{-3}$
C	chaleur molaire (C_p : chaleur molaire à pression constante)	$J\ kmole^{-1}\ K^{-1}$
c	chaleur massique (pour les gaz on notera : c_g ou c_p chaleur massique à pression constante, c_v chaleur massique à volume constant)	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
c_{vap}	chaleur massique de vaporisation de la fraction gazeuse condensable	$J\ kg^{-1}$
D	coefficient de diffusion moléculaire (éventuellement coefficient de diffusion axiale ou radiale)	$m^2\ s^{-1}$
D	diamètre du réacteur	m
\mathcal{D}	domaine physique de calcul des bilans	
\mathcal{E}	domaine de simulation du réacteur	
E	épaisseur de la particule	m
e	variable d'espace caractérisant un point situé dans la particule	m
f, F	variable représentative du système (éventuellement : f, quantité massique ; F, quantité molaire)	
f_v, F_v	force volumique de frottement (f_v force massique)	$Nm^{-3}\ (m^{-2}\ s^{-2})$
G	masse volumique réelle de la phase gazeuse	$kg\ m^{-3}$
G	produit gazeux de réaction	
\overline{GV}	flux massique (quantité volumique de mouvement)	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
H (h)	enthalpie molaire (massique)	$J.\ kmole^{-1}\ (J.kg^{-1})$
h	coefficient de transfert de chaleur (h_{gs} entre phases, h_p de la paroi du réacteur)	$J\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-1}$
K	coefficient des cinétiques de réaction	
k	coefficient de transfert de masse	$m\ s^{-1}$
Liq	masse volumique apparente de la phase liquide	$kg\ m^{-3}$

M	masse molaire	kg kmole^{-1}
m	nombre de variables et d'équations du système	
n	nombre de constituants (en général : constituants ou fractions gazeux)	
\vec{n}	vecteur normal à une surface	
N	nombre de points de calcul sur l'axe spatial Oz	
P	pression	N m^{-2}
Q	chaleur de réaction dégagée par unité de masse de solide initial	J kg^{-1}
R	constante des gaz parfaits	$\text{J kmole}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	réaction chimique	
r	rayon en coordonnées cylindriques	m
S	masse volumique apparente de solide	kg m^{-3}
S	surface frontière de \mathcal{D}	m^2
T	température	K
t	temps	s
U (u)	énergie interne molaire (massique)	J kmole^{-1} (J.kg^{-1})
v	vitesse d'écoulement des gaz en "fût plein"	m s^{-1}
w (\vec{w})	quantité scalaire (vectorielle) volumique conservative	
x, y,	fractions molaires liquide et gazeuse	
z	variable d'espace	m
ΔB	masse gazeuse produite par unité de biomasse initiale	
Δf	indique un écart de la variable f	
$\Delta z, \Delta t$	définissent le maillage dans le schéma de discrétisation	m, s
ϵ	porosité	
Φ	terme de flux	
λ	conductibilité thermique	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	viscosité dynamique	N sm^{-2}
μ, ν	coefficients des réactions chimiques (équations massiques)	

ρ	masse volumique réelle	kg m^{-3}
σ	terme de source	
Σ	surface de contact entre phases	m^2
θ	température en un point de la particule solide	K

Indices caractérisant les quantités conservatives, les variables du système

b	biomasse
e	énergie (es, eg : énergie en phase solide, gazeuse)
g	gaz
i, j, k	constituants, réactions chimiques, équations,
h, l	ordres de dérivation ...
l	liquide
m	masse
s	solide
v	quantité de mouvement
α, β	constituants ou fractions gazeux, variables représentatives du système
ϕ	phase

Cette nomenclature sera reprise en partie avant l'écriture des équations discrétisées (§ V-1.3.2.).

Les grandeurs sont exprimées dans ces unités dans les applications numériques du chapitre VI (à l'exception des chaleurs de réactions chimiques exprimées en kcal/kg de biomasse initiale).

M	masse molaire	kg kmole^{-1}
m	nombre de variables et d'équations du système	
n	nombre de constituants (en général : constituants ou fractions gazeux)	
\vec{n}	vecteur normal à une surface	
N	nombre de points de calcul sur l'axe spatial Oz	
P	pression	N m^{-2}
Q	chaleur de réaction dégagée par unité de masse de solide initial	J kg^{-1}
R	constante des gaz parfaits	$\text{J kmole}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	réaction chimique	
r	rayon en coordonnées cylindriques	m
S	masse volumique apparente de solide	kg m^{-3}
S	surface frontière de \mathcal{D}	m^2
T	température	K
t	temps	s
U (u)	énergie interne molaire (massique)	J kmole^{-1} (J.kg^{-1})
v	vitesse d'écoulement des gaz en "fût plein"	m s^{-1}
w (\vec{w})	quantité scalaire (vectorielle) volumique conservative	
x, y,	fractions molaires liquide et gazeuse	
z	variable d'espace	m
ΔB	masse gazeuse produite par unité de biomasse initiale	
Δf	indique un écart de la variable f	
$\Delta z, \Delta t$	définissent le maillage dans le schéma de discrétisation	m, s
ϵ	porosité	
Φ	terme de flux	
λ	conductibilité thermique	$\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	viscosité dynamique	N sm^{-2}
μ, ν	coefficients des réactions chimiques (équations massiques)	

ρ	masse volumique réelle	kg m^{-3}
σ	terme de source	
Σ	surface de contact entre phases	m^2
θ	température en un point de la particule solide	K

Indices caractérisant les quantités conservatives, les variables du système

b	biomasse
e	énergie (es, eg : énergie en phase solide, gazeuse)
g	gaz
i, j, k h, l	constituants, réactions chimiques, équations, ordres de dérivation ...
l	liquide
m	masse
s	solide
v	quantité de mouvement
α, β	constituants ou fractions gazeux, variables représentatives du système
ϕ	phase

Cette nomenclature sera reprise en partie avant l'écriture des équations discrétisées (§ V-1.3.2.).

Les grandeurs sont exprimées dans ces unités dans les applications numériques du chapitre VI (à l'exception des chaleurs de réactions chimiques exprimées en kcal/kg de biomasse initiale).

IV - MODELISATION DU REACTEUR - SYSTEME D'EQUATIONS AUX DERIVEES PARTIELLES.

IV-1. Expression d'un bilan en coordonnées d'EULER.

IV- 1.1. Représentation du système physique.

Le système dont on cherche à simuler le fonctionnement est un réacteur solide-gaz avec possibilité de condensation des produits gazeux de réaction.

Dans ce système où l'on observe, pour chaque phase, des variations de masse, d'énergie, de quantité de mouvement, l'intérêt est porté particulièrement sur les grandeurs accessibles à l'expérience ou nécessaires à la modélisation telles que concentrations, température, pression et débit en des points liés au réacteur.

En d'autres termes, on désire suivre l'évolution temporelle des variables en coordonnées d'Euler, ce qui conduit à intégrer des équations aux dérivées partielles:

$$(E411) : \mathcal{F}_\beta(F^\alpha(z_1, t), \frac{\partial^j F^\alpha}{\partial z_1^j}, \frac{\partial^k F^\alpha}{\partial t^k}, z_1, t) = 0$$

$1 \leq j \leq 3$, z_1 variables d'espace

$0 \leq j, k \leq$ ordre de l'équation (β)

Chaque phase ϕ est caractérisée, en tout point et à chaque instant, par m_ϕ variables:

$$\left[\begin{array}{ll} C_\phi^i \text{ concentrations } 1 \leq i \leq n_\phi & : n_\phi \text{ variables} \\ T_\phi \text{ température} & 1 \text{ variable} \\ \vec{v}_\phi \text{ vitesse moyenne} & 3 \text{ variables} \end{array} \right.$$

On suppose connue une équation reliant les variables thermodynamiques :

$$P_\phi = A_\phi(T_\phi, C_\phi^i) \quad (P_\phi \text{ pression})$$

D'où :

$$m_\phi = n_\phi + 4$$

k phases conduisent à m variables :

$$m = \sum_{\phi=1}^k m_{\phi}$$

On établit pour chaque phase un bilan de masse par constituant i , un bilan vectoriel de quantité de mouvement, un bilan d'énergie totale, et donc m_{ϕ} équations de type (E411).

Au total, on dispose d'un système de m équations à m fonctions inconnues de x_i et de t.

IV- 1.2. Expression mathématique d'un bilan d'une grandeur conservative sur une phase

IV - 1.2.1. Rappel de l'expression générale.

w désigne la grandeur scalaire volumique dont on veut faire le bilan sur un domaine \mathcal{D} monophasique de surface S. $\vec{\Phi}$ et σ désignent respectivement le flux sortant et le terme de source volumique de cette grandeur.

Avec les hypothèses classiques de continuité et de dérivabilité des fonctions en jeu, le théorème d'OSTROGRADSKI donne l'équation de conservation valable en tout point de \mathcal{D} :

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div } \vec{\Phi} = \sigma$$

On emploiera cette relation pour les grandeurs scalaires :

ρ^i ou C^i masse volumique ou concentration molaire du constituant i

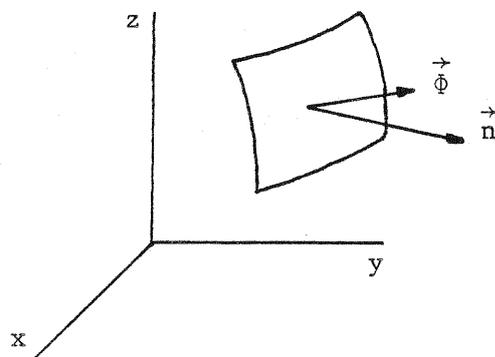
$u + \frac{1}{2} \rho v^2$ énergie totale.

Pour une grandeur volumique vectorielle \vec{w} , lorsque le terme d'échange surfacique s'écrit :

$$\vec{\Phi} = \overline{\overline{\Phi}} \cdot \vec{n}$$

$\overline{\overline{\Phi}}$ tenseur d'ordre 2 sur \mathbb{R}^3

\vec{n} normale à la surface S



$\vec{\sigma}$ désignant le terme de création volumique, le théorème de la divergence (annexe I) nous donne l'équation de conservation :

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div } \vec{\Phi} = \vec{\sigma}$$

Cette relation sera employée pour la grandeur vectorielle :

$\vec{\rho v}$ quantité de mouvement.

IV-1.2.2. Analyse d'un flux.

Dans le flux $\vec{\Phi}$ représentant les échanges par la surface S du domaine \mathcal{D} avec l'extérieur, apparaît généralement un terme d'échange macroscopique dû au déplacement de la matière et des grandeurs conservatives qui lui sont attachées (énergie, quantité de mouvement). On appelle flux relatif à la vitesse massique moyenne \vec{v} (respectivement la vitesse molaire moyenne \vec{v}_M), le résidu :

pour une grandeur scalaire w :

$$\vec{\Phi}^* = \vec{\Phi} - w \cdot \vec{v}$$

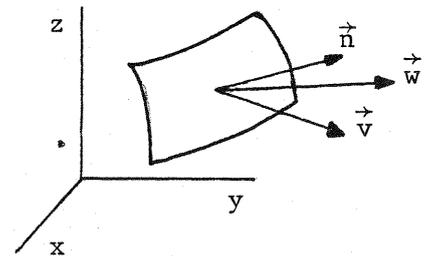
$$(\vec{\Phi}_M^* = \vec{\Phi} - w \vec{v}_M)$$

pour une grandeur vectorielle \vec{w} :

$$\vec{\Phi}^* = \vec{\Phi} - \vec{w} \otimes \vec{v} \cdot \vec{n}$$

Cette dernière expression caractérisée par le produit tensoriel $\vec{w} \otimes \vec{v}$ est justifiée par l'expression du flux sortant de \vec{w} par la surface S (annexe I)

$$\iint_S \vec{w} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dS = \iint_S \vec{w} \otimes \vec{v} \cdot \vec{n} dS$$



On rappelle les définitions des vitesses moyennes. \vec{v}^i désigne la vitesse moyenne de déplacement du constituant i (moyenne sur le déplacement des molécules de ce constituant) :

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^n \frac{\rho^i \vec{v}^i}{\rho}, \quad \rho^i \text{ masse volumique ; } \rho = \sum_i \rho^i$$

$$\vec{v}_M = \sum_{i=1}^n \frac{C^i \vec{v}^i}{C}, \quad C^i \text{ concentration molaire ; } C = \sum_i C^i$$

Le flux $\vec{\Phi}^*$ (ou $\vec{\Phi}_M^*$) s'exprime éventuellement en fonction du gradient de l'une des variables f^α :

$$\vec{\Phi}^* = - \delta \vec{\text{grad}} f^\alpha$$

Dans le cas d'une grandeur scalaire w , on pourra lui associer une équation :

$$(E4122) \quad \frac{\partial w}{\partial t} + \text{div} (w \cdot \vec{v}) - \text{div} (\delta \vec{\text{grad}} f^\alpha) = \sigma$$

Si δ est indépendant des variables f^β , z_i ($1 \leq \beta \leq m$, $1 \leq i \leq 3$) :

$$(E'4122) \quad \frac{\partial w}{\partial t} + \text{div} (w \vec{v}) - \delta \Delta f^\alpha = \sigma$$

IV-1.2.3. Expression classique des flux des grandeurs conservatives en jeu dans ce modèle et des termes de source .

a) Remarque sur le sens physique de $\vec{\Phi}^*$ et de σ .

Pour chaque grandeur conservative w , $\vec{\Phi}^*$ caractérise les échanges de surface de \mathcal{D} , avec l'extérieur, à l'exception du flux induit par le transfert de matière. σ caractérise une source de la grandeur au sein du volume de \mathcal{D}

Lorsque \mathcal{D} caractérise un domaine monophasique, les termes de flux $\vec{\Phi}^*$ apparaissent dans l'expression locale d'un bilan par $\text{div} \vec{\Phi}^*$.

Lorsqu'on distingue deux phases sur \mathcal{D} , on peut assimiler les transferts entre phases au sein de \mathcal{D} à des termes de source volumiques dans \mathcal{D} . Sous certaines conditions, on peut expliciter le terme de source σ^* correspondant à un flux $\vec{\Phi}^*$. On appelle S la surface externe de \mathcal{D} et Σ la surface de contact entre phases dans \mathcal{D} .

En effectuant un bilan pour une grandeur w de l'une des phases sur \mathcal{D} où l'on considère $\vec{\Phi}^*$ de module constant sur Σ et normal à Σ , on peut écrire :

$$\iint_{\Sigma} \vec{\Phi}^* \cdot \vec{n} \, d\Sigma = \Phi^* \Sigma = \Phi^* A_V \cdot V = \iiint_V \Phi^* A_V \cdot dV$$

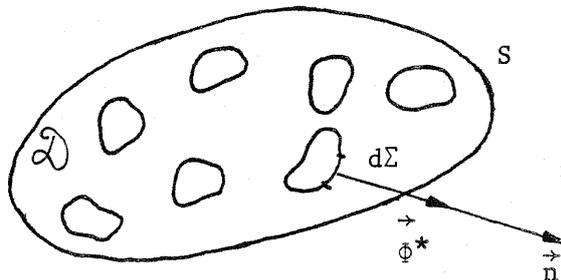
avec

$$\Phi^* = \vec{\Phi}^* \cdot \vec{n}$$

Σ surface interne de transfert

V volume de l'ensemble du domaine \mathcal{D} délimité par S

A_V aire volumique : $A_V = \frac{\Sigma}{V}$



On considérera la quantité $A_V \Phi^*$ comme un terme de source volumique : $\sigma^* = A_V \Phi^*$

Les calculs de Φ^* et σ , que l'on explicite, sont fondés sur la loi de diffusion pour le bilan de matière, le premier principe de la thermodynamique, le théorème de l'énergie cinétique et la loi de FOURRIER pour le bilan d'énergie, le principe fondamental de la dynamique pour le bilan quantité de mouvement.

b) Les flux .Masse.

Les variations des concentrations C_ϕ^i des constituants i créent un flux relatif $\vec{\phi}_{\phi m}^{*i} = G_\phi^i \vec{v}^i - G_\phi^i \vec{v}_M$. Une relation avec le gradient de concentration peut s'exprimer par :

$$\vec{\phi}_{\phi m}^{*i} = - D_{i\phi} M^i \text{grad } C_\phi^i$$

$\vec{\phi}_{\phi m}^{*i}$ flux massique relatif à la vitesse molaire moyenne \vec{v}_M (\vec{v}^i vitesse massique).

$D_{i\phi}$ coefficient de diffusion du constituant i

M^i masse molaire du constituant i

C_ϕ^i et G_ϕ^i concentration molaire et masse volumique du constituant i dans la phase ϕ .

L'équation (E4122) (§ IV-1.2.2.) s'applique alors . Considérer ce flux nul signifie qu'il n'y a pas de gradient de concentration et que tous les constituants se déplacent à une même vitesse.

Energie

Le flux d'énergie comporte plusieurs termes :

* un flux dû à la conduction de la chaleur :

$$\vec{\phi}_{\phi e}^{*1\phi} = - \lambda_\phi \text{grad } T_\phi \quad (\text{hypothèse de FOURRIER})$$

λ_ϕ Conductivité thermique de la phase ϕ

T_ϕ température

* un flux identifié à la puissance dégagée par les forces de contact du fluide sur lui-même:

$$\vec{\phi}_{\phi e}^{*2} = - \overline{\overline{P}}_\phi \cdot \vec{v}$$

$\overline{\overline{P}}_\phi$ tenseur des contraintes.

* un flux dû au rayonnement, par émission et absorption depuis la surface externe.

Quantité de mouvement.

On considère le tenseur $\overline{\overline{\phi}}^{*}$ des contraintes exercées par le fluide sur lui-même

$$\overline{\overline{\phi}}_{\phi v}^{*} = - \overline{\overline{P}}_\phi$$

c) Les termes de source.Masse.

Les réactions chimiques et les condensations ou vaporisations sont à l'origine

de la création locale de masse pour chacune des phases. Les termes de sources sont déterminés en fonction des cinétiques propres aux équilibres chimiques (§ IV-3) et aux équilibres entre phases.

Energie.

On distingue les termes de source suivant :

* termes induits par la création de masse (énergie interne et énergie cinétique)

* termes induits par l'existence de forces à distance (gravité) ou de forces de contact exprimées par unité de volume (cf § a.).

* termes de source de chaleur induits par les rayonnements, par les transferts de chaleur entre phases, exprimés par unité de volume (cf. § a).

* termes de source de chaleur propres aux équilibres chimiques et liquide - vapeur (essentiellement chaleur de réaction et chaleur de vaporisation)

Quantité de mouvement.

Les termes de source sont les forces volumiques (forces à distance, ou forces de contact exprimées par unité de volume (cf. § a)), et les termes induits par la création de masse.

Ces termes de flux et de source vont être déterminés grâce à un certain nombre d'hypothèses physico-chimiques liées au modèle de transfert de chaleur et de matière retenu que l'on expose par la suite.

IV-2. Les hypothèses du génie chimique.

IV-2.1. Un modèle homogène pur au niveau de la particule.

IV-2.1.1. Hypothèses thermodynamiques.

a) trois phases.

On considère une phase solide.

On retient la possibilité de la condensation des produits de réaction. L'ensemble des condensats est considéré comme appartenant à une seule phase liquide déposée à la surface des particules solides.

La troisième phase est la phase gazeuse.

b) idéales.

Les mélanges fluides sont supposés idéaux. Plus précisément, les gaz sont supposés parfaits :

$$y_i^i P = C_i^i RT \quad (y_i^i \text{ fraction molaire en phase gazeuse})$$

c) en équilibre thermodynamique à la surface des particules.

L'équilibre thermodynamique entre deux phases se traduit par les égalités des

pressions, températures et potentiels chimiques respectifs. L'égalité des potentiels entre les phases liquide et gazeuse se traduit par l'équation :

$$x^i p^{is}(T_e) = y^i P \quad (x^i \text{ fraction molaire en phase liquide})$$

T_e température de l'équilibre, P^{is} tension de vapeur du constituant i .

Dans le cas d'un seul constituant gazeux condensable i , on aboutit à l'expression :

$$P^{is}(T_e) = y^i P$$

IV-2.1.2. Modèle de transfert entre phases à l'échelle de la particule.

a) Une couche liquide, non résistante aux transferts de chaleur et de masse entre solide et gaz.

La condensation est supposée s'effectuer à la surface de la particule solide en une couche liquide d'épaisseur et de température uniformes, température égale à la température de surface de la particule (cf. § IV-2.1.2.c)

On suppose de plus que la présence du condensat n'entraîne pas de résistance spécifique aux transferts de chaleur et de matière entre les phases gazeuse et solide.

b) Coefficients de transfert à l'interface : hypothèses de NEWTON.

Le flux de chaleur du solide vers le gaz à travers une surface de contact entre les phases solide et gazeuse est donnée par l'expression (justifiée §IV-1.2.3.a) :

$$\phi^c = h (T_s - T_g)$$

h : coefficient de transfert de chaleur ($W/m^2/K$).

T_s et T_g : température du solide et du gaz au voisinage de la surface de contact. On suppose l'existence d'un film gazeux au voisinage de la surface de contact, d'épaisseur infiniment petite, où la température varie de T_s à T_g ; il n'y a pas, en ce cas, contradiction avec l'hypothèse IV-212 c (températures égales entre phases à la surface de contact).

De même, le flux molaire du constituant gazeux condensable i , à l'interface, traduisant le transfert de masse du liquide vers le gaz, s'exprime ainsi :

$$\phi_m^i = k_i (C^{is}(T_e) - C^i)$$

k_i coefficient molaire de transfert de matière (m/s)

C^{is} concentration de saturation du constituant i à la température T_e

L'existence de ce flux nécessite l'existence d'un gradient de concentration au sein de la phase gazeuse que l'on suppose maintenu dans un film gazeux analogue au précédent.

L'hypothèse a implique que h n'est pas modifié par l'existence de la couche liquide.

La détermination des coefficients de transfert h et k est fondée sur l'analyse dimensionnelle. On caractérise l'écoulement et les transferts de matière et de chaleur entre solide et gaz par les nombres suivant :

* écoulement : REYNOLDS (Re)

$$Re = \frac{G u d}{\mu}$$

μ viscosité dynamique

d diamètre moyen des particules

G masse volumique de la phase gazeuse

u vitesse moyenne de l'écoulement en fût vide

* transfert de matière : SHERWOOD (Sh) et SCHMIDT (Sc)

$$Sh = \frac{k d}{D}$$

D coefficient de diffusion du constituant dont on calcule le transfert dans le gaz.

$$Sc = \frac{\mu}{G D}$$

* transfert d'énergie NUSSELT (Nu) et PRANDTL (Pr)

$$Nu = \frac{h d}{\lambda}$$

λ conductibilité thermique du gaz

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$$

C_p chaleur massique du gaz à pression constante.

Des relations, proposées par différents auteurs, entre ces nombres adimensionnels, permettent de déterminer h et k , en s'appliquant à des écoulements caractérisés par Re . Le choix de ces relations nécessiterait une étude complexe. On a retenu les relations :

$$Sh = 2,0 + 0,6 (Sc)^{1/3} (Re)^{0,5} \quad (\text{RANZ et MARSHALL})$$

$$Nu = 2,0 + 1,8 (Pr)^{1/3} (Re)^{0,5} \quad (\text{KUNII et LEVENSPIEL})$$

c) On néglige les résistances aux transferts de chaleur et de masse au sein de chaque phase devant les résistances interfaciales.

A l'échelle de la particule solide, température et composition sont donc constantes à chaque instant dans tout domaine monophasique.

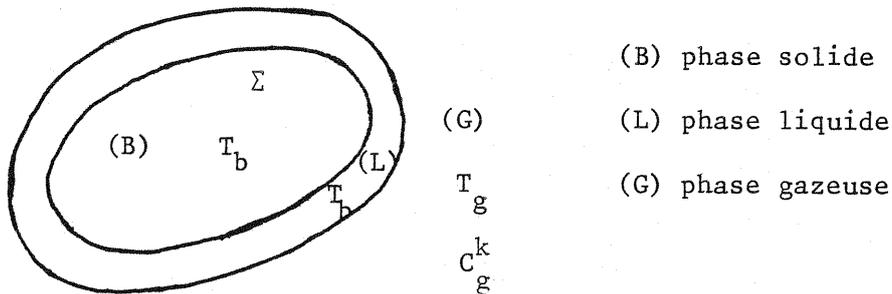
On reviendra ultérieurement sur ce point (§VI) en considérant qu'il s'agit là d'une des hypothèses les plus contraignantes du modèle. Si l'agitation moléculaire

et les turbulences la rendent acceptable pour la phase gazeuse, s'en affranchir signifie pour la phase solide la nécessité d'une étape supplémentaire : la modélisation de la particule solide.

d) Il n'y a pas de rétention des gaz dans les phases solide et liquide.

Les transferts de matière du solide vers le gaz (dans le cas de la décomposition du solide) sont supposés s'effectuer sans résistance, de la part du solide lui-même et de la couche liquide (hypothèse a). Plus généralement, on néglige l'adsorption des gaz dans le solide et leur solubilisation dans la phase liquide.

e) En résumé, un modèle homogène pur à l'échelle de la particule.



A l'échelle de la particule solide, les trois phases sont considérées comme homogènes en température T et composition C^i . On suppose de plus que les températures des phases solide et liquide sont égales.

En l'absence de rétention des gaz dans le solide, on considère que toute molécule gazeuse produite par réaction chimique de décomposition du solide s'échappe immédiatement de la particule. Le transfert de matière entre solide et gaz ne dépend donc que de la cinétique chimique.

On assimile la surface d'échange thermique entre solide et gaz et la surface d'échange de matière entre liquide et gaz à la surface Σ de la particule. Ces échanges seront assimilés à des termes d'accumulation volumique (§ IV 1.2.3.a) nécessitant la connaissance de la surface spécifique A_v des particules dans le réacteur.

IV.2.2. Transferts à l'échelle du réacteur.

IV-2.2.1. Quantité de mouvement nulle pour les phases solide et liquide.

On suppose les particules solides constamment en équilibre mécanique entre elles ; il n'y a pas tassement des particules par rapport à l'ensemble du lit et au cours du temps. De plus, on suppose qu'il n'y a pas de déplacement macroscopique de ces particules.

La première hypothèse permet de considérer la surface spécifique des particules comme constante si le lit est de granulométrie et de porosité homogènes.

On considère que l'adhérence aux particules et la viscosité du condensat sont telles qu'il n'y a pas écoulement du condensat par rapport aux particules solides.

IV-2.2.2. Ecoulement piston du gaz sans dispersions radiale et axiale de matière et de chaleur.

L'absence de dispersion radiale de la chaleur et de l'énergie dans la phase gazeuse implique que les variables caractérisant cette phase ne dépendent que du temps et de la variable spatiale caractérisant le sens de l'écoulement.

On suppose égales les vitesses d'écoulements de chacun des composants gazeux: il n'y a pas de dispersion axiale de la matière (§ IV-1.2.3.b)

IV-2.2.3. Hypothèses sur les variations de quantité de mouvement de la phase gazeuse.

La phase gazeuse en mouvement subit des pertes de charge dues aux frottements. On néglige les forces de frottement sur les parois devant les forces de frottement du fluide sur les particules solides et les forces qu'exerce le fluide sur lui-même.

On assimile le frottement du gaz sur les particules à une force volumique F_v (§IV-1.2.3.a). On choisit la relation d'ERGUN pour exprimer cette force :

$$F_v = - (\alpha v + \beta v^2) G$$

$$\alpha = h_\alpha \frac{\mu}{G} A_v^2 \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right)^2 \quad \alpha v \text{ terme dû à la traînée du glissement visqueux.}$$

$$\beta = h_\beta A_v \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \quad \beta v^2 \text{ terme de dégradation de l'énergie cinétique.}$$

ϵ : porosité.

Les valeurs de h_α et h_β recommandées par ERGUN sont (ZOULALIAN):

$$h_\alpha = 4.16 \quad ; \quad h_\beta = 0.29$$

La force exercée par le fluide sur lui-même est une contrainte isotrope (fluide parfait) :

$$-\overline{\overline{P}} = -P \overline{\overline{\delta}}$$

P pression

$\overline{\overline{\delta}}$ tenseur de KRONECKER

On suppose qu'il n'y a pas de terme de source de quantité de mouvement (et d'énergie cinétique) induit par l'accumulation de masse : les produits gazeux de réaction n'acquièrent pas de vitesse du fait de la réaction.

IV-2.2.4. Transferts de chaleur, de matière et de quantité de mouvement du réacteur avec l'extérieur.

* Transfert de chaleur par les parois.

Le gaz et les particules solides sont en contact avec les parois. Les con-

tacts entre particules et parois sont limités à un nombre fini de points par unité de surface de paroi ; on considère le transfert de chaleur entre paroi et particules comme négligeable devant le transfert gaz-paroi.

On reprend à une autre échelle une hypothèse déjà formulée (§IV-2.1.2.c). Dans un domaine délimité par la paroi du réacteur, on néglige la résistance au transfert de chaleur au sein de la phase gazeuse, et la température externe à la température ambiante T_e , le flux de chaleur traversant la paroi est :

$$\Phi_{Pe} = h_p (T_g - T_e)$$

Le coefficient de transfert h_p dépend théoriquement de l'épaisseur et de la conductivité thermique des matériaux composant l'enceinte du réacteur.

*Transferts en amont et en aval de l'écoulement.

C'est tout le problème des conditions aux limites analysé ultérieurement (§ V-1.3.3. et V-2).

IV-2.3. Hypothèses supplémentaires.

On suppose un seul constituant gazeux condensable dans le domaine des températures parcouru.

Les températures des différentes phases sont supposées telles qu'on néglige les transferts de chaleur par rayonnement.

On néglige les forces de pesanteur devant les forces de contact.

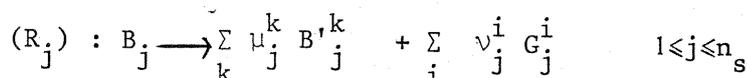
On a déjà retenu implicitement dans la présentation des bilans qu'il n'y a pas de rotation des phases sur elles-mêmes : on n'effectue pas de bilan de moment cinétique.

IV-3. Les termes de source d'origine chimique.

IV-3.1. Plusieurs réactions chimiques et températures seuils.

On admet l'existence de plusieurs réactions chimiques solide-gaz simultanées et indépendantes, en identifiant la phase solide B à un mélange de plusieurs constituants B_j ($1 \leq j \leq n_s$).

On associe à chaque constituant B_j une réaction (R_j) de décomposition en constituants gazeux G^i ($1 \leq i \leq n_g$) et en résidus solides B'^k ($1 \leq k \leq n'_s$)



équations massiques ou μ_j^k et ν_j^i sont les masses respectives de B'^k et de G_j^i produites par unité de masse de B_j .

On suppose que (R_j) a lieu si la température du solide est supérieure ou égale à une température seuil T_j . Totale et irréversible, elle ne se poursuit que si la température reste supérieure ou égale à T_j .

Les éventuelles réactions successives (décomposition de B_j^k) ou secondaires (réactions entre les G_j^i) ne sont pas prises en compte.

IV-3.2. Des cinétiques d'ordre 0 par rapport à tous les constituants, indépendantes de la température.

Les évolutions des réactions sont déterminées par les équations :

$$\frac{dB_j}{dt} = -\frac{1}{\mu_j^k} \frac{dB_j^k}{dt} = -\frac{1}{\nu_j^i} \frac{dG_j^i}{dt} = |K_j(T_s, \xi_j) \quad 1 \leq j \leq n_s$$

ξ_j degré d'avancement de la réaction

$$\left\{ \begin{array}{l} |K_j = K_j \quad \text{si } T_s \geq T_j \quad \text{et } \xi_j < 1 \\ |K_j = 0 \quad \text{si } T_s < T_j \quad \text{ou } \xi_j = 1 \end{array} \right. , \quad \left. \begin{array}{l} K_j \text{ constante} \\ K_j \text{ négative} \end{array} \right\} \quad 1 \leq j \leq n_s$$

On pose :

Δt_j : durée de décomposition associée à (R_j) , $T_s \geq T_j$

ΔB_j : masse gazeuse produite par (R_j) par unité de B

La durée Δt_j est finie.

$$\Delta t_j = -\frac{\Delta B_j}{K_j} \quad 1 \leq j \leq n_s$$

Les termes de production de gaz associés à l'unité de masse de B et la réaction (R_j) :

$$\frac{dG_j^i}{dt} = -K_j^i \quad 1 \leq j \leq n_s, \quad 1 \leq i \leq n_g$$

avec :

$$K_j^i = K_j \nu_j^i$$

au total :

$$\frac{dG^i}{dt} = -\sum_j K_j^i \quad 1 \leq i \leq n_g$$

On traduit l'avancement des réactions par le calcul du taux ξ_j de décomposition associé à chaque réaction (R_j) :

$$\frac{dG_j}{dt} = \frac{\varepsilon_j}{\Delta t_j}$$

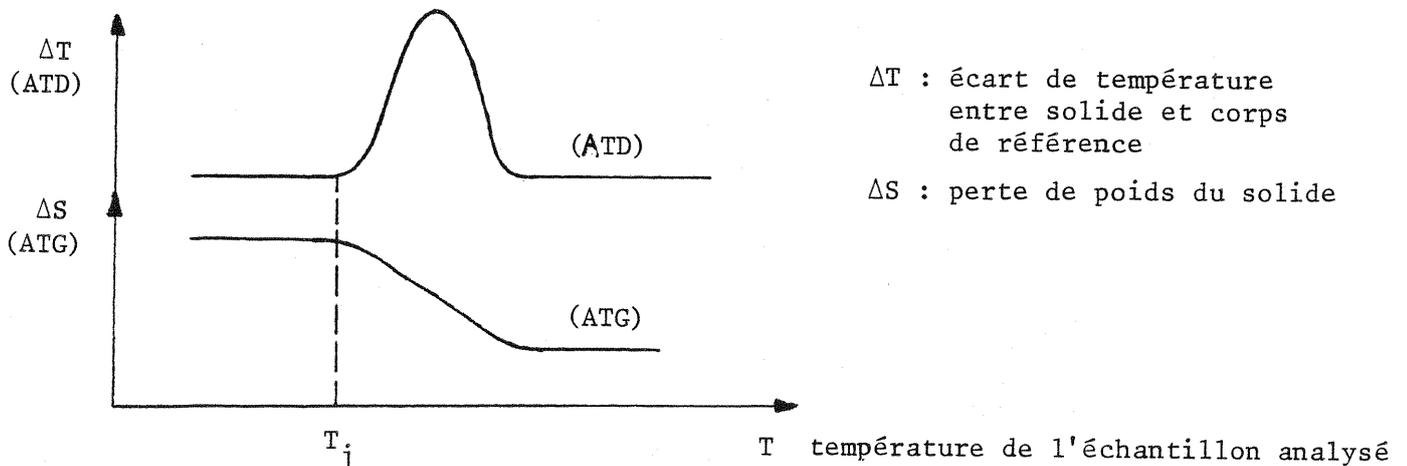
$$\varepsilon_j \text{ tel que } |K_j = \varepsilon_j K_j$$

IV-3.3. Détermination des coefficients K_j de décomposition et des températures seuils T_j

La détermination expérimentale de ces quantités est possible par les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) de la décomposition du solide B.

L'interprétation des courbes expérimentales est souvent malaisée, en particulier pour l'ATD (élimination du "bruit de fond" de l'enregistreur, qualité des contacts thermiques entre thermocouples et échantillon, évolution des capacités calorifiques avec la température, qualité de l'échantillon sont des problèmes difficiles à résoudre).

Une température seuil peut être déterminée par le démarrage d'un "pic" en ATD et une inflexion de la courbe en ATG.



Si la pente de la courbe en ATG est à peu près constante pendant que l'on décrit un pic en ATD, on peut assimiler la cinétique de la réaction à une cinétique d'ordre 0 par rapport à tous les constituants. Ce résultat, dans le cas de plusieurs produits de réactions gazeux ou solides, n'est admissible que dans la mesure où des analyses de concentrations effectuées régulièrement au cours d'une même analyse ATD-ATG donnent des fractions molaires constantes.

La pente de la courbe ATG conduit alors à la connaissance de K_j .

IV-3.4. Calcul des termes de source volumiques.

L'hypothèse de la non-rétention des gaz dans le solide permet de déterminer les termes de production du gaz en tout point du réacteur lié à la phase solide :

$$\sigma_{gi} = - \sum_{j=1}^n K_j^i B_0 \quad 1 \leq i \leq n_g$$

σ_{gi} terme de source de matière du constituant gazeux i

B_0 masse volumique apparente initiale du solide.

Le terme de source locale du solide est alors :

$$\sigma_s = - \sum_{i=1}^{n_g} \sigma_{gi} = \sum_{j=1}^{n_s} \kappa_j B_o$$

Le calcul des termes de source d'énergie d'origine chimique pour les phases solide et gazeuse est fondé sur le calcul de la variation interne d'énergie due aux réactions. La variation d'énergie interne d'une unité massique de B_j s'écrit :

$$\Delta u^j = \Delta h^j - \Delta(PV)^j$$

La variation d'enthalpie Δh^j s'écrit :

$$\Delta h^j = \sum_{i,k} (\nu_j^k h_{B^k} + \nu_i^j h_{G^i} - h_{B_j})$$

h_{B^k} , h_{G^i} , h_{B_j} enthalpies massiques de B^k , G^i , B_j

On a généralement accès à la chaleur de réaction Q_j mesurée à P et T constantes. A la pression atmosphérique on appelle $Q_j(T_s)$ la chaleur de réaction libérée par unité de masse de B_j à la température T_s .

$$Q_j = - \Delta h^j$$

On suppose connues les enthalpies des constituants en fonction de la température. Pour les gaz parfaits :

$$h = h_{T_0} + \int_{T_0}^T c_p dT$$

c_p chaleur massique à pression P constante

On fait les hypothèses suivantes :

- * les réactions chimiques se passent au sein de la phase solide, et l'énergie de réaction est entièrement absorbée par cette phase.
- * il n'y a pas de variation de volume au sein de la phase solide.
- * on néglige les variations de pression et la masse volumique du gaz devant celle du solide, dans le calcul des termes de source d'énergie d'origine chimique.

Les termes de source d'énergie d'origine chimique sont alors respectivement pour les phases solide et gazeuse :

$$\sigma_{es}^{ch} = \sum_j - \frac{Q_j}{\Delta t_j} B_o$$

$$\sigma_{eg}^{ch} = \sum_i \sigma_{gi} \left(h_{T_0}^i + \int_{T_0}^{T_s} c_p^i dT - \frac{P}{\rho_s} \right)$$

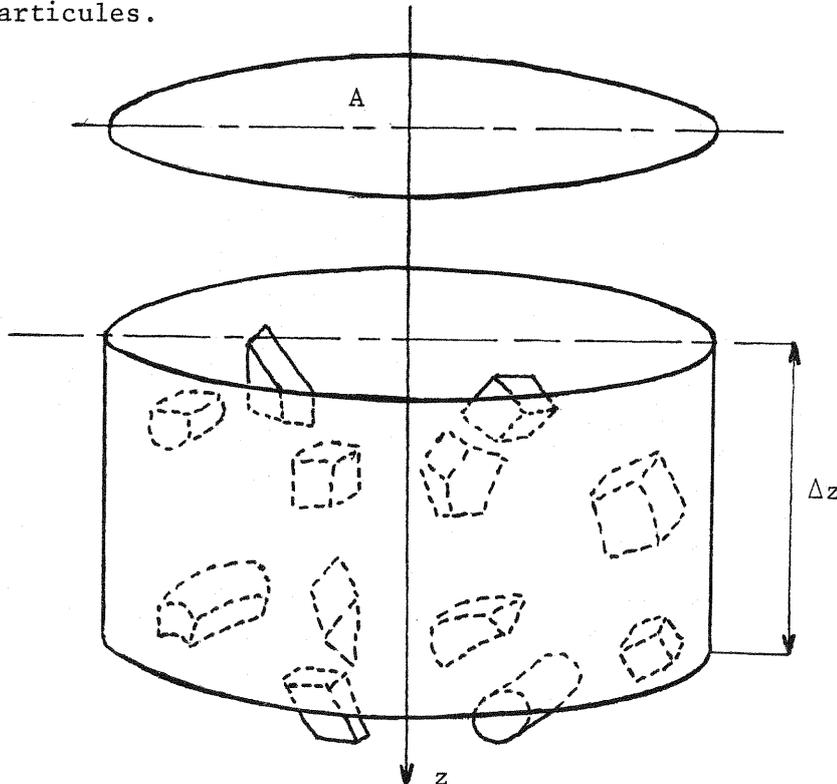
ρ_s masse volumique du solide B

IV-4. Les variables indépendantes . Définition du problème.

Le système que constitue le réacteur et son évolution définissent un ensemble de points caractérisés par leurs coordonnées spatiales et le temps.

Toutes les hypothèses précédemment retenues sont cohérentes avec le choix de deux variables indépendantes : une variable spatiale z caractérisant le sens de l'écoulement gazeux et le temps t .

Ces mêmes hypothèses assurent l'égalité respective de chacune des variables physico-chimiques caractérisant le système en tout point d'une couche infiniment petite Δz sur toute la section A du réacteur. Plus précisément, pour respecter le caractère homogène du modèle de la particule (IV-2.1.), Δz doit être "grand" devant les dimensions des particules.



Le problème de la simulation du réacteur se résume au calcul des bilans de masse, d'énergie, de quantité de mouvement pour chacune des phases solide, liquide, gazeuse, compte tenu des hypothèses choisies, sur le volume occupé par chaque phase dans le domaine \mathcal{D} . \mathcal{D} est défini par son volume total : $A \Delta z$

On précise la nomenclature utilisée par la suite : les indices b,l,g désigneront respectivement les phases solide, liquide, gazeuse. B et Liq sont les masses volumiques apparentes (masses rapportées au volume de réacteur) solide et liquide. G^α et C^α sont respectivement les masses volumiques et les concentrations molaires (rapportées au seul volume gazeux) du constituant gazeux α . n est le nombre de constituants gazeux retenus et G et C les masse volumique et concentration totales gazeuses.

$$G = \sum_{\alpha=1}^n G^{\alpha} \quad ; \quad C = \sum_{\alpha=1}^n C^{\alpha}$$

B_j^{α} est la masse volumique apparente du solide qui apparait sous la forme du constituant gazeux α du fait de la réaction chimique j , $1 \leq j \leq r$. ΔB_j^{α} est la quantité de constituant gazeux α produit par unité de masse solide par la réaction j :

B_0 est la masse volumique solide apparente initiale

v désigne la vitesse moyenne réelle de l'écoulement gazeux (vitesse en "fût plein", compte tenu de la porosité du lit)

IV-5. Expressions simplifiées des bilans - Système d'équations

IV-5.1. Expression des bilans.

IV-5.1.1. Bilans de masse.

Phase solide.

Seule la cinétique chimique entre en compte. Avec les notations du §IV-3, et en appelant :

B^{α} : masse de solide totalement décomposé en constituant gazeux α
 ΔB_j^{α} : masse de solide décomposé par la réaction en constituant gazeux α par unité de masse du solide initial.

On écrit :

$$\frac{\partial B^{\alpha}}{\partial t} = \sum_{j=1}^r - \frac{\Delta B_j^{\alpha}}{\Delta t_j} B_0$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial B^{\alpha}}{\partial t}$$

Phase liquide

On a supposé possible la condensation d'un seul constituant α_c

$$\frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} = k_c \cdot A_v \cdot (C^{\alpha_c}(T) - C_s^{\alpha_c}(T_b))$$

$C_s^{\alpha_c}(T_b)$ est la concentration molaire à saturation du constituant α_c à la température T_b du solide.

$k_c = M^{\alpha_c} k_{\alpha_c}$ coefficient massique de transfert de matière.

M^{α_c} masse molaire du constituant α_c

k_{α_c} coefficient molaire de transfert de matière (§ IV-2.1.2.b)

La connaissance de la pression $P_s^{\alpha_c}(T_b)$ à saturation du constituant α_c à la température T_b permet de calculer $C_s^{\alpha_c}$, en assimilant le constituant α_c à un gaz parfait

$$C_s^{\alpha c}(T_b) = \frac{P_s^{\alpha c}(T_b)}{RT_b}$$

Phase gazeuse.

Pour chaque constituant α , le bilan matière s'écrit :

* pour les masses volumiques :

$$\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial(G^{\alpha} v)}{\partial z} = - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial B^{\alpha}}{\partial t} + \delta_{\alpha c}^{\alpha} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right) = \sigma_{g\alpha}$$

$\sigma_{g\alpha}$ source de masse du constituant gazeux α . On posera $\sigma_g = \sum_{\alpha=1}^n \sigma_{g\alpha}$

* pour les concentrations molaires.

$$\frac{\partial C^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial C^{\alpha} v}{\partial z} = - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{1}{M^{\alpha}} \frac{\partial B^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\delta_{\alpha c}^{\alpha}}{M^{\alpha}} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right)$$

$\delta_{\alpha c}^{\alpha}$ symbole de KRONECKER

M^{α} masse molaire du constituant α

Afin de mieux répondre au problème posé par la pyrolyse du bois, compte tenu de la complexité des réactions chimiques, on envisage de traiter le cas d'un grand nombre de constituants gazeux rassemblés en "fractions" gazeuses par leurs propriétés physico-chimiques.

Dans ce qui suit, les bilans sont effectués pour les fractions gazeuses, dont la masse molaire est susceptible de varier. Cette possibilité n'est pas contraire aux hypothèses retenues, les bilans par fractions s'écrivent de la même manière que les bilans par constituants.

La fraction condensable est supposée composée du seul constituant condensable α_c .

Il faut alors distinguer :

M^{α} masse molaire moyenne de la fraction α

M_T^{α} masse molaire moyenne des constituants, produits de la réaction appartenant à la fraction α à la température T.

Il apparaît donc nécessaire d'écrire un bilan matière par fraction sous ses deux formes, massique et molaire. Les variables G^{α} et C^{α} sont liées par la relation :

$$G^{\alpha} = M^{\alpha} C^{\alpha}$$

Le bilan massique de la fraction α s'écrit comme le bilan massique d'un constituant.

Le bilan molaire s'écrit :

$$\frac{\partial C^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial C^\alpha v}{\partial z} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{1}{M_T^\alpha} \frac{\partial B^\alpha}{\partial t} + \frac{\delta_{\alpha c}^\alpha}{M^{\alpha c}} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right)$$

IV-5.1.2. Bilan de quantité de mouvement.

Seul, le mélange gazeux est animé d'une vitesse massique moyenne v . Les forces qui s'exercent sur le mélange sont :

* une force à distance, de pesanteur, dans le cas d'un écoulement vertical, qu'on néglige.

* une force de contact exercée par le fluide sur lui-même et supposée isotrope :

$$-\frac{\partial P}{\partial z}$$

* une force de frottement du fluide sur les particules, F_v , qui s'oppose au mouvement ($F_v \cdot v \ll 0$). On introduit la grandeur massique f_v :

$$F_v = f_v \cdot G$$

Ceci conduit à une équation où apparaissent les variables \overline{GV} ($=G \cdot v$), v , P :

$$\frac{\partial \overline{GV}}{\partial t} + \frac{\partial (\overline{GV} \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} = f_v \cdot \overline{GV}$$

IV-5.1.3. Bilans d'énergie.

Les termes de source d'origine chimique ont déjà été écrits explicitement. Le calcul serait identique pour l'équilibre liquide-vapeur.

Ensemble solide-liquide.

Les énergies de condensation et de réaction chimiques étant absorbées par les phases liquide et solide, et compte tenu des hypothèses retenues pour les transferts de chaleur, on peut établir un bilan énergétique pour l'ensemble des phases liquide et solide :

$$(B_{c_b} + \text{Liq} \cdot c_l) \frac{\partial T_b}{\partial t} - \lambda_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} = h_{gs} \cdot A_v \cdot (T_g - T_b) + c_{\text{vap}} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} - \sum_{j=1}^r \frac{Q_j}{\Delta t_j} \beta_c$$

Phase gazeuse .

L'expression générale du bilan est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\alpha=1}^n G^{\alpha} \left(u^{\alpha} + \frac{v^2}{2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{\alpha=1}^n (G^{\alpha} v \left(u^{\alpha} + \frac{v^2}{2} \right)) \right) = - \frac{\partial \Phi_f^*}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_c^*}{\partial z} + \sigma_f + \sigma_{ig} + \sigma_{ti} + \sigma_{te}$$

$$\sigma_f = G v^2 f_v \quad \text{terme de source induit par les forces volumiques.}$$

$$\sigma_{ig} = \sum_{\alpha=1}^n \sigma_{g\alpha} \left(h_{T_0}^{\alpha} + \int_{T_0}^{T_b} c_p^{\alpha} dT \right) - \sigma_g \frac{P}{\rho_b} \quad \text{terme de source induit par la création de matière.}$$

$$\sigma_{ti} = \frac{h_{gs}}{\epsilon} \cdot A_v \cdot (T_b - T_g) \quad \text{terme de source dû aux transferts de chaleur entre phases.}$$

$$\sigma_{te} = \frac{h_{gp}}{\epsilon} \frac{4}{D} (T_e - T_g) \quad \text{terme de source dû au transfert de chaleur entre le gaz et la paroi du réacteur.}$$

$$\Phi_f^* = P \cdot v \quad \text{flux induit par les forces de contact de la phase gazeuse sur elle-même.}$$

$$\Phi_c^* = - \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{flux de chaleur de conduction de la phase sur elle-même.}$$

avec $\sigma_g = \sum_{\alpha=1}^n \sigma_{g\alpha}$ source de masse totale de gaz

$$h^{\alpha}(T) = h_{T_0}^{\alpha} + \int_{T_0}^T c_p^{\alpha}(T) dT ; \left(= u^{\alpha} + \frac{P}{\rho_{\alpha}} \right) \text{ enthalpie massique du constituant } \alpha$$

En introduisant l'enthalpie moyenne massique h , la chaleur massique moyenne c_g du mélange gazeux :

$$h = \sum_{\alpha=1}^n \frac{G^{\alpha}}{G} h^{\alpha}$$

$$c_g(T) = \sum_{\alpha} \frac{G^{\alpha}}{G} c_p^{\alpha}(T) = \frac{1}{G} \sum_{\alpha=1}^n G^{\alpha} c_p^{\alpha}(T)$$

c_p^{α} : chaleur molaire à pression constante du constituant α .

On peut écrire :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = c_g(T) \frac{\partial T}{\partial t} ; \quad \frac{\partial h}{\partial z} = c_g(T) \frac{\partial T}{\partial z}$$

En explicitant la quantité $X = \frac{\partial}{\partial t} \left(G \frac{v^2}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(G \frac{v^3}{2} \right)$ grâce à l'expression des bilans de masse (§5.1.1) et de quantité de mouvement (§5.1.2.):

$$\sigma_g = \frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial Gv}{\partial z}$$

$$G \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right) + v \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\sigma_g v - \frac{\partial P}{\partial z} + f_v Gv$$

d'où :

$$X = -\frac{1}{2} \sigma_g v^2 - v \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{f_v}{v} Gv^2$$

En remplaçant l'énergie interne u^α par l'enthalpie h^α dans l'expression générale du bilan d'énergie, on obtient une équation où apparaissent les dérivées partielles de T_g et P par rapport à t et à z :

$$G c_g \frac{\partial T_g}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} + Gv c_g \frac{\partial T_g}{\partial z} - v \frac{\partial P}{\partial z} - \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} = -\sigma_{ti} - \sigma_{te} + \frac{1}{2} \sigma_g v^2 + \sum_{\alpha} \sigma_{g\alpha} \int_{T_g}^{T_b} c_p^\alpha dT - \sigma_g \frac{P}{\rho_b(T_b)}$$

On négligera dans cette expression la variation d'énergie cinétique induite par la création masse, ainsi que le terme $-\sigma_g \frac{P}{\rho_b}$. Numériquement, avec les hypothèses du §VI, le premier terme est équivalent à σ_g en unité SI, le second équivaut à $100 \sigma_g$ en unité SI, négligeables devant $\sigma_{g\alpha} \int_{T_g}^{T_b} c_p^\alpha dT$. D'autre part on suppose les températures T_b et T_g assez proches pour considérer les chaleurs massiques constantes dans le domaine de température $[T_b, T_g]$:

$$\int_{T_g}^{T_b} c_p^\alpha dT \sim c_p^\alpha (T_b - T_g)$$

Enfin, on fait l'approximation :

$$\sum_{\alpha=1}^n \sigma_{g\alpha} c_p^\alpha \sim \sigma_g c_g$$

Ceci revient à écrire que la chaleur massique moyenne des produits gazeux issus des équilibres chimiques et liquide-vapeur est égale à la chaleur massique moyenne de toute la phase gazeuse. Le bilan général d'énergie de la phase gazeuse s'écrit alors :

$$G c_g \frac{\partial T_g}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} + Gv c_g \frac{\partial T_g}{\partial z} - v \frac{\partial P}{\partial z} - \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} = \sigma_{ti} - \sigma_{te} + \sigma_g c_g (T_b - T_g)$$

IV-5.2. Un système quasi-linéaire d'équations aux dérivées partielles du premier ordre par rapport au temps.

En gardant la forme conservative des équations lorsqu'elle se présente

$(\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial(wv)}{\partial z}) = -\frac{\partial \Phi^*}{\partial z} + \sigma$, le système d'équations que l'on a à résoudre est le suivant :

$$\frac{\partial B^\alpha}{\partial t} = \sum_{j=1}^n -\frac{\Delta B_j^\alpha}{\Delta t_j} B_0 \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$\frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} = M^{\alpha c} k_{\alpha c} A_v (C^{\alpha c} - C_s^{\alpha c}(T_b))$$

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial G^\alpha v}{\partial z} = -\frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial B^\alpha}{\partial t} + \delta_{\alpha c}^\alpha \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right) \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$\frac{\partial C^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial C^\alpha v}{\partial z} = -\frac{1}{\epsilon} \left(\frac{1}{M_T^\alpha} \frac{\partial B^\alpha}{\partial t} + \frac{\delta_{\alpha c}^\alpha}{M^{\alpha c}} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right) \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$(B \cdot c_b + \text{Liq} \cdot c_l) \frac{\partial T_b}{\partial t} - \lambda_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} = h_{gs} A_v (T_g - T_b) + c_{\text{vap}} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} - \sum_{j=1}^n \frac{Q_j}{\Delta t_j} B_0$$

$$G_c \frac{\partial T_g}{\partial t} + G_c v \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial t} - v \frac{\partial P}{\partial z} - \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} = \frac{h_{gs}}{\epsilon} A_v (T_b - T_g) + \frac{h_p}{\epsilon} \frac{4}{D} (T_e - T_g) + \sigma_g c_g (T_b - T_g)$$

$$\frac{\partial \overline{GV}}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{GV} \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} = f_v \cdot \overline{GV}$$

Avec les équations complémentaires

$$G = \sum_{\alpha=1}^n G^\alpha$$

$$\overline{GV} = G \cdot v$$

$$P = RT \sum_{\alpha=1}^n C^\alpha$$

$$B = \sum_{\alpha=1}^n B^\alpha$$

$$\sigma_g = \frac{1}{\epsilon} \left(\sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial B^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right)$$

C'est un système de $3n + 7$ inconnues qui sont :

- * les masses et les concentrations B^α , Liq, G^α , C^α , G $1 \leq \alpha \leq n$
- * la vitesse et la quantité de mouvement v , \overline{GV}
- * les températures T_g , T_b
- * la pression P.

On rappelle que l'expression σ_g est un intermédiaire :

$$\sigma_g = \sum_{\alpha=1}^n \sigma_{g\alpha} = \sum_{\alpha=1}^n -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial B^\alpha}{\partial t} + \delta_{\alpha c}^\alpha \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right)$$

Les autres termes apparaissant dans le système sont supposés être des fonctions connues des variables B^α , Liq, G^α , C^α , G, v , \overline{GV} , T_g , T_b , P, z, t.

On peut éliminer aisément 2 des équations complémentaires (les 2 premières). On obtient un système quasi-linéaire de $3n + 5$ équations différentielles du premier ordre par rapport au temps et du deuxième ordre par rapport à z. Le deuxième ordre est dû aux termes de flux de chaleur de conduction au sein de chaque phase.

V - ANALYSE NUMERIQUE : ORIENTATION GENERALE DE LA METHODE. ETUDE DES CONDITIONS AUX LIMITES.

On recherche une solution numérique convergente et aussi précise que possible du système d'équations aux dérivées partielles déterminé par le modèle physico-chimique précédemment retenu.

Le domaine de simulation couvre d'une part l'ensemble spatial constitué par le réacteur, caractérisé par une dimension, d'autre part la durée des échanges physico-chimiques intéressant la réaction de pyrolyse. La dimension spatiale varie de 0 à 1,20 m ($H = 1,20$ m : hauteur du réacteur), la durée de simulation telle que l'indique l'expérience varie de 30 à 60 mn.

$$(z, t) \in \mathcal{E} = [0, H] \times [0, t_m] \quad \text{avec} \quad 1800s \leq t_m \leq 3600s \quad \text{et} \quad H = 1,20m$$

Le nombre de points de \mathcal{E} pour lesquels la solution devra être calculée tiendra compte des possibilités offertes par la méthode numérique finalement proposée, et de la comparaison souhaitée avec les résultats expérimentaux qui nous donnent l'évolution de la température pour six valeurs de z .

La discrétisation de \mathcal{E} conduit à lui associer l'ensemble de \mathcal{E}' tel que :

$$(i, j) \in \mathbb{N}^2 \longrightarrow (z_i, t_j) \in \mathcal{E}' \quad \left| \begin{array}{l} z_i = z_0 + i \cdot \Delta z \quad i \leq N, \Delta z = H/N \\ t_j = t_0 + j \cdot \Delta t \quad j \leq J, \Delta t = t_m/J \end{array} \right.$$

Par extension, on confondra \mathcal{E}' avec une partie de \mathbb{N}^2 .

On montrera que le rapport $\Delta z / \Delta t$ ne peut être quelconque. D'autre part, le temps calcul demandé à l'ordinateur augmente rapidement avec N et J . L'objectif assigné à la méthode de résolution numérique peut se résumer à ceci :

$$\left[\begin{array}{l} N \geq 6 \\ t_m \text{ aussi grand que possible} \\ J \text{ aussi faible que possible tout en respectant la convergence.} \end{array} \right.$$

Le matériel informatique utilisé est un matériel CII : ont été employés successivement des IRIS 80 du Ministère de l'Industrie (Ecole des Mines) et de l'INRA.

V-1. Une première approche par des méthodes aux différences finies

V-1.1. Choix d'une méthode

A côté de méthodes générales de résolution d'un système d'équations quasi-linéaires aux dérivées partielles, d'autres méthodes s'appliquent bien à certains

types de systèmes.

Parmi les méthodes générales, on rappelle les méthodes de collocation de Galerkin, fondées sur le développement des fonctions f^α inconnues, de 2 variables, sur un nombre limité de fonctions choisies f_i , $1 \leq \alpha \leq q_\alpha$

$$f^\alpha(z,t) = \sum_{i=1}^{q_\alpha} y_i^\alpha(t) f_i^\alpha(z)$$

On aboutit alors à un système de q_α équations différentielles à q_α inconnues y_i , équations vérifiées exactement en un nombre $q_\alpha - 1$ valeurs de z , en se donnant une condition à la limite $z = z_0$, pour les f^α , ceci pour chaque variable f^α :

$$f^\alpha(0,t) = f_0(t)$$

Ce système différentiel peut être résolu par des programmes de calcul (tel que GEAR du Lawrence Livermore Laboratory) qui permettent la résolution d'un système d'équations différentielles "ordinaires" ($\frac{dY_i}{dt} = g_i(Y_i, t)$)

En plus des conditions de continuité et de dérivabilité qu'ils supposent, une bonne précision des calculs implique que q_α soit "grand". Si le nombre de fonctions initiales inconnues f^α est m le système comportera alors $\sum_{\alpha=1}^m q_\alpha$ équations. Or dans le système initial, en éliminant B^α et Liq par combinaison des équations, m est égal à 9.

Face à l'emploi de ce type de méthodes, les contraintes essentielles sont donc à priori :

- le choix des fonction f_i^α
- le calcul des fonction y_i^α par des méthodes lourdes et imprécises.

D'autres méthodes sont issues de celle de Galerkin. Il s'agit de "projeter" les équations du système initial sur q fonctions $g_j(z)$ choisies à priori au lieu de les vérifier en un nombre de points z_j . L'espace fonctionnel \mathcal{J} des fonctions à deux variables $l(z,t)$ est tel que

$$l(z,t) \in \mathcal{J} \quad \text{si} \quad 1, \frac{\partial l}{\partial z}, \frac{\partial l}{\partial t} \text{ sont de carré sommable sur } [0, H]$$

Ainsi une équation initiale du type

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \lambda \frac{\partial f}{\partial z} = \mu$$

s'écrit après décomposition de f sur les fonctions f_i

$$\sum_{i=1}^m (\dot{y}_i f_i(z) + \lambda y_i \frac{df_i}{dz}) - \mu = 0 \quad \text{avec} \quad \dot{y}_i = \frac{dy_i}{dt}$$

Après projection, on obtient :

$$\frac{1}{H} \int_0^H g_j(z) \left(\sum_{i=1}^q (\dot{y}_i f_i(z) + \lambda y_i \frac{df_i}{dz}) - \mu \right) dz = 0$$

Ces méthodes se sont développées ces dernières années : VILLADSEN et MICHELSEN ont proposé une décomposition polynomiale particulière de f :

$$g_i(z) = f_i(z) = P_i \text{ polynôme d'ordre } q \text{ choisi}, \quad 1 \leq i \leq q$$

Ils ramènent le système initial à un système différentiel linéaire, exprimé sous forme matricielle de la manière suivante :

$$A \dot{Y} + B Y = \mu$$

où A est une matrice symétrique définie positive et où A et B sont indépendantes de z et t. Il est possible, par le choix des polynômes, de rendre B symétrique. Le système se résout alors aisément. Les auteurs assurant une meilleure précision des calculs que par l'emploi des méthodes classiques de GALERKIN.

Etant donné le système initial proposé précédemment (§ IV), la difficulté réside dans le choix des fonctions de base f_i^α pour décomposer plusieurs fonctions inconnues f^α dont les dérivées apparaissent dans le système initial de manière couplée.

Une autre méthode classique, bien adaptée aux problèmes elliptiques et paraboliques, est la méthode des éléments finis. On démontre que la résolution d'une équation en f aux dérivées partielles, de nature elliptique ou parabolique, équivaut à la minimisation d'une fonctionnelle $\chi(f)$. Le caractère hyperbolique du système proposé, ajouté à la détermination des limites (la limite supérieure du temps t_m n'est pas fixée) et des conditions aux limites, ne rendent pas pertinent l'emploi de cette méthode.

En pratique, on emploiera deux types de méthodes : des méthodes aux différences finies et la méthode des caractéristiques. On analysera sommairement les fondements mathématiques de ces méthodes avant d'exposer les résultats numériques ou théoriques auxquels elles conduisent.

On retiendra ici les arguments pour lesquels ces méthodes ont été choisies :

- . le système est fortement couplé vis à vis des différentes fonctions inconnues de l'espace et du temps.
- . le choix des conditions aux limites nécessite une étude particulière dans la mesure où il est difficile de faire un choix à priori.
- . il n'y a qu'une variable spatiale et les dérivées partielles par rapport au temps sont du premier ordre.

Les méthodes aux différences finies, simples à mettre en oeuvre du point de vue mathématique ont été privilégiées. Elles permettront de progresser dans la simulation du réacteur, en repoussant la limite t_m aussi loin qu'on le souhaitera.

La méthode des caractéristiques montrera que le choix des conditions aux limites est un problème difficile et dans quelle mesure les hypothèses faites les concernant dans les calculs de simulation étaient justifiées.

L'étude théorique du "problème de CAUCHY", c'est-à-dire l'existence et l'unicité de la solution du système différentiel respectant un ensemble de conditions aux limites bien défini, n'a pas encore été effectuée. On suppose ce problème résolu, l'objectif étant de rechercher une solution numérique convergente.

V-1.2. Méthodes aux différences finies ; élimination des méthodes explicites

V-1.2.1. Maillages et schémas de discrétisation - Précision des méthodes.

On considère le domaine \mathcal{E} de \mathbb{R}^2 dans lequel évoluent les deux variables z et t , et l'ensemble \mathcal{E}' discrétisé qui lui est associé.

$$\mathcal{E}' \subset \mathbb{N}^2$$

Il existe en fait plusieurs maillages de \mathcal{E} . Un maillage classique conduit à écrire pour toute variable f^α :

$$f^\alpha(z_i, t_j) = f^\alpha(i\Delta_z, j\Delta_t) \quad \text{avec } z_0 = 0, \quad t_0 = 0$$

On retiendra de préférence le schéma suivant (§ VI-2.2.1.) :

$$z_0 = -\frac{\Delta z}{2}$$

$$t_0 = 0$$

$$\text{On notera } f^\alpha(z_i, t_j) = f^\alpha\left(\frac{2i-1}{2} \Delta z, j\Delta t\right) = f^\alpha(i, j) = f_i^{\alpha j}$$

Les conditions initiales s'écriront alors :

$$t=0, \forall \alpha, \forall z : f^\alpha(z, 0) = f^{\alpha 0}(z) \Rightarrow f^\alpha(i, 0) = f_i^{\alpha 0} = f_i^{\alpha 0} \quad \forall i, \forall \alpha$$

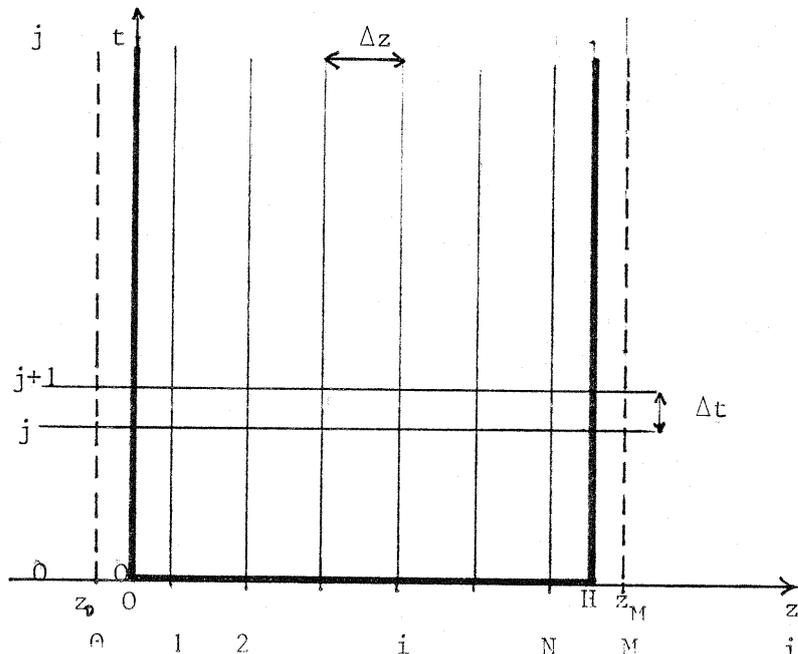
Les conditions aux limites spatiales, fixées ou calculées, s'écriront :

$$z_0 = -\frac{\Delta z}{2}, \quad z_m = H + \frac{\Delta z}{2}, \quad \forall t, \forall \alpha : \begin{cases} f^\alpha(z_0, t) = f_0^\alpha(t) \Rightarrow f^\alpha(0, j) = f_0^{\alpha j} \\ f^\alpha(z_m, t) = f_M^\alpha(t) \Rightarrow f^\alpha(M, j) = f_M^{\alpha j} \end{cases}$$

avec $M = N + 1$

L'ensemble discrétisé associé à \mathcal{E} est alors

$$\mathcal{E}' = [0, M] \times [0, J], \quad \text{avec } M = N + 1$$



Le principe consiste à calculer par des méthodes appropriées les variables aux noeuds du maillage \mathcal{E}' .

Les méthodes aux différences sont fondées sur des calculs d'approximation des termes dérivés. On distingue trois schémas fondamentaux pour le calcul des dérivées premières:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_i^j = \frac{f_{i+1}^j - f_i^j}{\Delta z} = \delta^+ f_i^j \quad \text{schéma décentré à droite en } z$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_i^j = \frac{f_i^j - f_{i-1}^j}{\Delta z} = \delta^- f_i^j \quad \text{schéma décentré à gauche en } z$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_i^j = \frac{f_{i+1}^j - f_{i-1}^j}{2 \Delta z} = \left(\frac{\delta^+ + \delta^-}{2}\right) f_i^j \quad \text{schéma centré en } z$$

Il en serait de même pour les variations portant sur l'indice j .

Des schémas combinaison des précédents sont souvent employés, par exemple le schéma de GYR :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_i^j = \frac{3}{2} \delta^+ f_i^j + \frac{1}{2} \delta^- f_i^j$$

Le calcul des dérivées secondes est souvent fondé sur un schéma centré

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_i^j = \frac{f_{i+1}^j + f_{i-1}^j - 2f_i^j}{\Delta z^2} = \delta^+ \delta^- f_i^j = \delta^- \delta^+ f_i^j$$

Devant le grand nombre de schémas possibles, compte-tenu des limites d'ordre informatique - temps de calcul - et mathématique - possibilité de construire effectivement la solution à partir du système rendu linéaire, ou non linéaire - on s'est limité à des schémas décentrés en temps, centrés en espace; des variantes ont été testées en employant des termes de lissage, ou des calculs itératifs intermédiaires.

On appelle itération en temps t (et plus simplement itération) le processus qui permet de calculer la solution à l'instant $(j+1)\Delta t$ à partir de la solution connue à l'instant $j\Delta t$.

On considère l'équation (Eh) suivante :

$$(Eh) \quad \tau_{h\alpha} \frac{\partial f^\alpha}{\partial t} + \tau_{h\beta} \frac{\partial f^\beta}{\partial t} + \omega_{h\alpha} \frac{\partial f^\alpha}{\partial z} + \omega_{h\beta} \frac{\partial f^\beta}{\partial z} + \xi_h \frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial z^2} = l_h$$

avec $\tau_{h\alpha}$, $\tau_{h\beta}$, $\omega_{h\alpha}$, $\omega_{h\beta}$, l_h fonction des m variables f^k ($1 \leq k \leq m$).

Toutes les équations différentielles du système à intégrer sont de ce type.

Du fait que l'on a choisi de ne considérer que des schémas décentrés en temps, ne faisant intervenir que les instants $j\Delta t$ et $(j+1)\Delta t$, la discrétisation des termes de dérivées temporelles est imposée. Par contre, pour ce qui est des termes de dérivées spatiales, les opérateurs δ^+ et δ^- peuvent être appliqués à l'ensemble des inconnues aussi bien à l'instant $j\Delta t$ qu'à l'instant $(j+1)\Delta t$. Ceci conduit à distinguer :

- les méthodes explicites, où les dérivées spatiales sont toutes évaluées au seul instant $j\Delta t$.

- les méthodes implicites, où elles sont toutes évaluées au seul instant $(j+1)\Delta t$.

- des combinaisons linéaires, où par exemple un terme du type $\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$ sera évalué de la façon suivante au point $i\Delta z$:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \approx (1-\eta) \delta^- \delta^+ f_i^j + \eta \delta^- \delta^+ f_{i+1}^{j+1}$$

un cas particulier est le schéma de CRANK-NICHOLSON correspondant à $\eta = \frac{1}{2}$

La précision des méthodes retenues est étudiée avec les développements de TAYLOR :

$$f^\alpha(i+1, j) = f^\alpha(i, j) + \Delta z \frac{\partial f^\alpha}{\partial z}(i, j) + \frac{\Delta z^2}{2} \frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial z^2}(i, j) + \mathcal{O}(\Delta z^3)$$

$$f^\alpha(i, j+1) = f^\alpha(i, j) + \Delta t \frac{\partial f^\alpha}{\partial t}(i, j) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial t^2}(i, j) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Avec un schéma explicite centré, l'erreur de troncature commise en discrétisant toute équation (Eh) est de l'ordre $\mathcal{O}(\Delta t, \Delta z^2)$. L'équation équivalente du schéma est :

$$\tau_\alpha \frac{\partial f^\alpha}{\partial t} + \tau_\beta \frac{\partial f^\beta}{\partial t} + \mathcal{O}(\Delta t) + \omega_\alpha \frac{\partial f^\alpha}{\partial t} + \omega_\beta \frac{\partial f^\beta}{\partial z} + \mathcal{O}(\Delta z^2) + \xi \frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial z^2} + \mathcal{O}(\Delta z^2) = 1_\alpha$$

Un schéma décentré conduirait à une précision en $\mathcal{O}(\Delta t, \Delta z)$.

En fait, le problème de la précision des calculs induite par le choix d'un schéma de discrétisation sera masqué par la difficulté que l'on aura à construire une solution mettant en évidence la stabilité de ce schéma et par le problème des conditions aux limites.

V-1.2.2. Rappel du système différentiel.

On écrit le système différentiel sous la forme des m équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial B^\alpha}{\partial t} &= 1_{b\alpha} \\
 \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} &= 1_1 \\
 \frac{\partial G^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial G^\alpha \cdot v}{\partial z} &= 1_{g\alpha} \\
 \frac{\partial C^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial C^\alpha \cdot v}{\partial z} &= 1_{c\alpha} \\
 (B \cdot c_b + \text{Liq} \cdot c_1) \frac{\partial T_b}{\partial t} - \lambda_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} &= 1_{Tb} \\
 G_c \frac{\partial T_g}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} + G_c v \frac{\partial T_g}{\partial z} - v \frac{\partial P}{\partial z} - \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial z^2} &= 1_{Tg} \\
 \frac{\partial Gv}{\partial t} + \frac{\partial Gv^2}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} &= 1_v
 \end{aligned}$$

les équations complémentaires sont

$$P = RT \sum_{\alpha} C^\alpha$$

$$G = \sum_{\alpha} G^\alpha$$

$$B = \sum_{\alpha} B^\alpha$$

Les termes $l_{b\alpha}$, l_1 , $l_{c\alpha}$, $l_{g\alpha}$ s'expriment en fonction des cinétiques chimiques et des vitesses de diffusion de la fraction condensable dans la phase gazeuse. On rappelle leurs expressions :

pour les fractions $\alpha \neq \alpha_c$

$$l_{b\alpha} = -\varepsilon l_{g\alpha} = \sum_r K_r^\alpha B_{r0} \quad \text{avec } K_r^\alpha = \begin{cases} 0 & \text{si } T_b < T_r \\ \frac{\Delta B_r^\alpha}{\Delta T_r} & \text{si } T_b \geq T_r \end{cases}$$

$$l_{c\alpha} = l_{g\alpha} / M_T^\alpha$$

pour la fraction condensable α_c

$$l_1 = M^{\alpha_c} k_{Av} (C^\alpha - C_s^{\alpha_c}(T_b))$$

$$l_{b\alpha_c} = l_{b\alpha_c}(T_b)$$

$$l_{g\alpha_c} = -\frac{1}{\varepsilon} (l_1 + l_{b\alpha_c}) = M^{\alpha_c} l_{c\alpha_c}$$

On rappelle les termes sources des bilans d'énergie et de quantité de mouvement :

$$l_{T_b} = h_{gs} A_v (T_g - T_b) + c_{vap} l_1 - \sum_r K_r Q_r B_{r0} \quad \text{avec } K_r = \sum_\alpha K_r^\alpha / \Delta B_r^\alpha$$

$$l_{T_g} = h_{gs} A_v (T_b - T_g) + h_p \frac{4}{\varepsilon D} (T_e - T_g) + \sum_\alpha l_{g\alpha} c_g (T_b - T_g)$$

$$l_v = f_v G v$$

On utilisera aussi le système (∂') où l'on aura fait disparaître la pression P de l'équation de bilan énergétique de la phase gazeuse :

$$G c_v \frac{\partial T_g}{\partial t} - RT_g \sum_\alpha \frac{\partial C^\alpha}{\partial t} + G c_v v \frac{\partial T_g}{\partial z} - R T_g v \sum_\alpha \frac{\partial C^\alpha}{\partial z} - \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} = l_{T_g}$$

avec $c_v = c_g - \frac{RC}{G}$ et $C = \sum_\alpha C^\alpha$

Pour un gaz parfait, c_v est la chaleur massique à volume constant.

V-1.2.3. Instabilité de tous les schémas explicites testés.

La formulation mathématique pour résoudre le système (∂') d'un exemple de schéma explicite avec un seul pas Δt est aisée : on peut expliciter $\frac{\partial f^\alpha}{\partial t}$ en fonction des f^β , $\frac{\partial f^\beta}{\partial z}$, $\frac{\partial^2 f^\beta}{\partial z^2}$, $1 \leq \left| \frac{\alpha}{\beta} \right| \leq m$. Donc on explicite $f^\alpha(i, j+1)$ en fonction des $f^\beta(i-1, j)$, $f^\beta(i, j)$, $f^\beta(i+1, j)$, $1 \leq \left| \frac{\alpha}{\beta} \right| \leq m$

On calcule successivement :

$$B^\alpha(i, j+1) - B^\alpha(i, j) = l_{b_\alpha}(i, j) \Delta t \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$B(i, j+1) - B(i, j) = \sum_{\alpha=1}^n (B^\alpha(i, j+1) - B^\alpha(i, j))$$

$$Liq(i, j+1) - Liq(i, j) = l_1(i, j) \Delta t$$

$$G^\alpha(i, j+1) - G^\alpha(i, j) = ((G^{\alpha v}(i+1, j) - (G^{\alpha v}(i-1, j))) \frac{\Delta t}{2\Delta z} + l_{g_\alpha}(i, j) \Delta t, \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$G(i, j+1) - G(i, j) = \sum_{\alpha=1}^n (G^\alpha(i, j+1) - G^\alpha(i, j))$$

$$C^\alpha(i, j+1) - C^\alpha(i, j) = ((C^{\alpha v}(i+1, j) - (C^{\alpha v}(i-1, j))) \frac{\Delta t}{2\Delta z} + l_{c_\alpha}(i, j) \Delta t, \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$T_b(i, j+1) - T_b(i, j) = \frac{\lambda_b(i, j)}{B(i, j) \cdot c_b + Liq(i, j) \cdot c_1} (T_b(i+1, j) + T_b(i-1, j) - 2T_b(i, j)) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} + l_{T_b}(i, j) \Delta t$$

$$C(i, j+1) - C(i, j) = \sum_{\alpha=1}^n (C^\alpha(i, j+1) - C^\alpha(i, j))$$

$$T_g(i, j+1) - T_g(i, j) = \frac{R \cdot T_g(i, j)}{G(i, j) \cdot c_v(i, j)} \left[(C(i, j+1) - (C(i, j)) + v(i, j) \cdot (C(i+1, j) - C(i-1, j))) \frac{\Delta t}{2\Delta z} \right] - v(i, j) (T_g(i+1, j) - T_g(i-1, j)) \frac{\Delta t}{2\Delta z} + \frac{\lambda_g(i, j)}{G(i, j) \cdot c_v(i, j)} (T_g(i+1, j) + T_g(i-1, j) - 2T_g(i, j)) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} + l_{T_g}(i, j) \Delta t$$

$$\overline{GV}(i, j+1) - \overline{GV}(i, j) = -((\overline{GV} \cdot v)(i+1, j) - (\overline{GV} \cdot v)(i-1, j)) \frac{\Delta t}{2\Delta z} - (P(i+1, j) - P(i-1, j)) \frac{\Delta t}{2\Delta z} + l_v(i, j) \Delta t$$

$$P(i, j+1) = RT_g(i, j+1) C(i, j+1)$$

$$v(i, j+1) = \overline{GV}(i, j+1) / G(i, j+1)$$

Tous les termes l_x sont de la forme :

$$l_x(i, j) = l(f^1(i, j), \dots, f^m(i, j))$$

L'algorithme de calcul est simple (fig.512a). Pour chaque variable f^α , $1 \leq \alpha \leq m$, on calcule la différence finie $\delta_t f^\alpha(i, j+1)$ définie par la discrétisation précédente puis on actualise f^α , en traitant les inconnues f^α les unes après les autres, à raison d'une inconnue par équation, dans l'ordre exposé ci-dessus.

$$\delta_t f^\alpha(i, j+1) = f^\alpha(i, j+1) - f^\alpha(i, j)$$

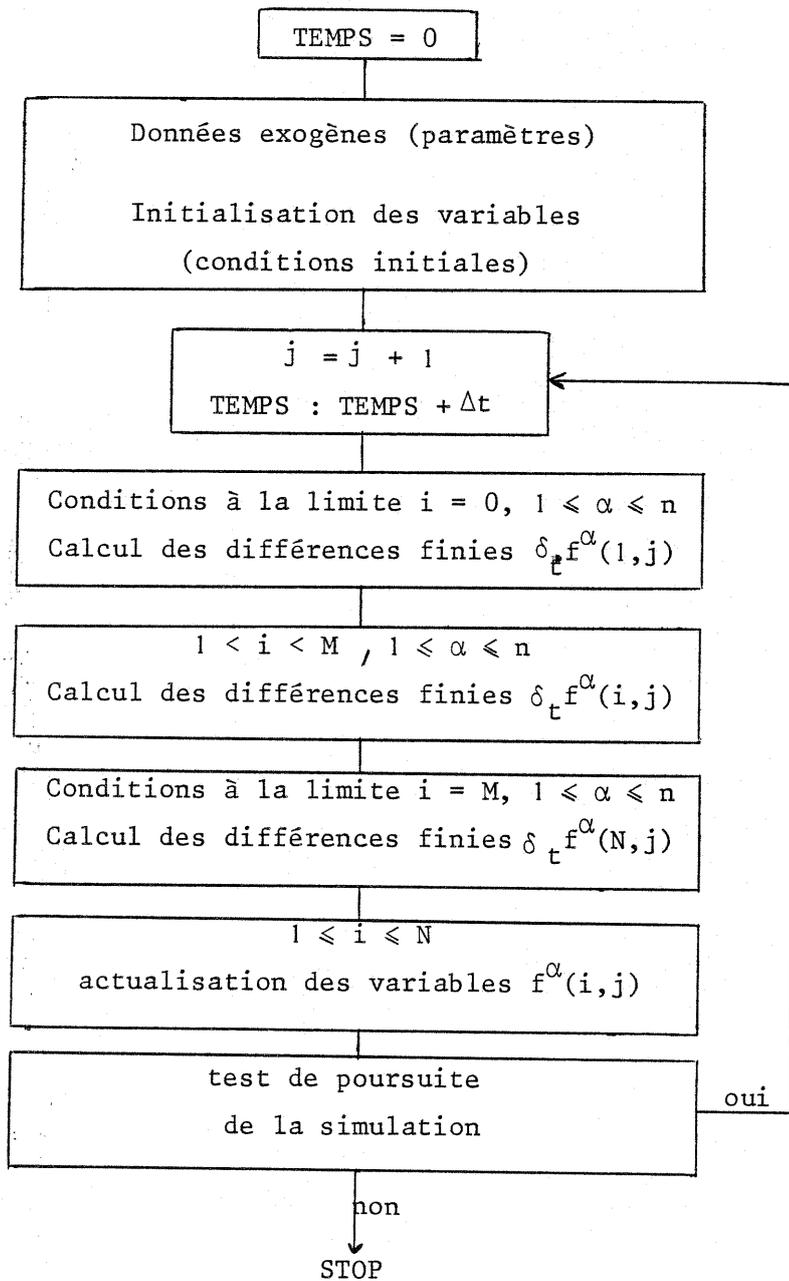
$$f^\alpha(i, j+1) = f^\alpha(i, j) + \delta_t f^\alpha(i, j+1)$$

On manipule 2 m tableaux de dimension N, à modifier à chaque itération.

$$DF\alpha(i) \longleftarrow \delta_t f^\alpha(i, j)$$

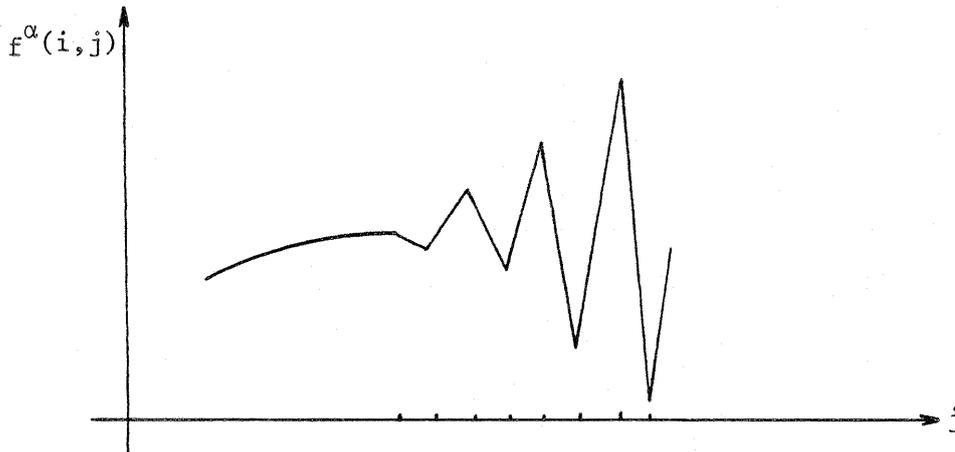
$$F\alpha(i) \longleftarrow f^\alpha(i, j)$$

fig. 512a. Algorithme du calcul par une méthode explicite simple.



Quelles que soient les conditions aux limites employées, analogues à celles du § V-133) la méthode "diverge" (fig. 512b) au bout de quelques centaines ou milliers d'itérations dans les meilleurs cas, lorsque le pas Δt est très petit ($\Delta t < 10^{-5}$ s), avec un pas en espace maintenu à 20 cm (soit $N = 6$)

fig. 512b Exemple d'instabilité obtenu dans le calcul des variables (α et i fixés)



Une amélioration de la stabilité a été tentée avec l'emploi d'un calcul de "lissage" analogue à celui mis en oeuvre dans le schéma de LAX. L'actualisation des variables s'effectue alors de la manière suivante :

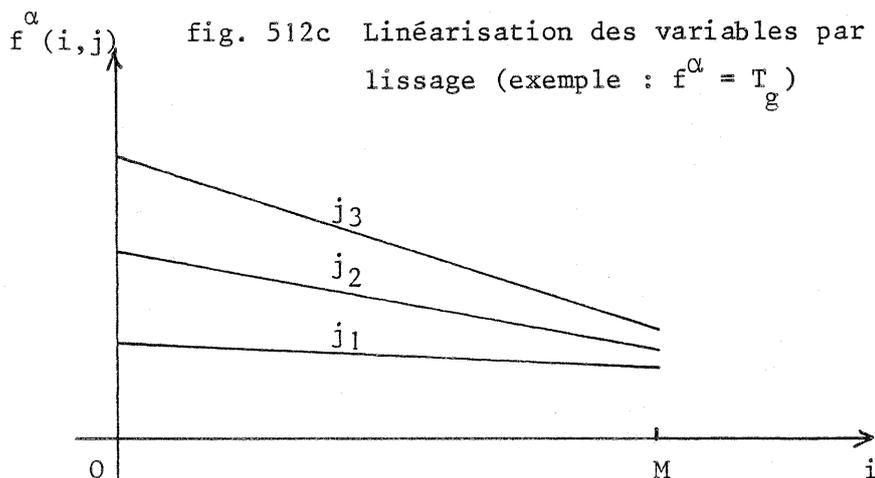
$$f^\alpha(i,j+1) = \frac{1}{2}(f^\alpha(i-1,j)+f^\alpha(i+1,j)) + \delta_t f^\alpha(i,j+1)$$

Les résultats numériques obtenus conduisent à la stabilité des variables pendant quelques 500 000 itérations avec un pas en temps atteignant 10^{-4} s.

Cependant ceci est inacceptable. En premier lieu, la durée couverte par la simulation est inférieure à la minute ; on est loin de couvrir le domaine ξ .

D'autre part, la précision de la solution ainsi construite est mauvaise. Le lissage tend à linéariser fortement les variables suivant z (fig. 512c).

fig. 512c Linéarisation des variables par le lissage (exemple : $f^\alpha = T_g$)



Le lissage introduit une erreur en $\mathcal{O}(\Delta z^2)$ à chaque actualisation. L'erreur induite par le schéma dans une équation (Eh) est en $\mathcal{O}(\Delta z^2/\Delta t)$ lorsque intervient une dérivée par rapport au temps $\frac{\partial f^\alpha}{\partial t}$.

Avec $\Delta z = 0.2$ et $\Delta t = 10^{-4}$, $\Delta z^2/\Delta t = 4.10^2$. On conçoit aisément que l'erreur devienne rapidement significative sur le calcul des variables f^α .

Les méthodes explicites ne semblent donc pas pouvoir conduire à des résultats exploitables.

V-1.3. Emploi d'une méthode semi-implicite assurant la stabilité.

V-1.3.1. Recherche de la stabilité

La complexité du système (∂') rend difficile l'étude théorique de la stabilité d'un schéma fondé sur une méthode aux différences finies.

D'une manière générale, on considère que les méthodes implicites ou semi-implicites sont préférables aux méthodes explicites quant à la stabilité du schéma.

La discrétisation conduit à écrire toute équation (Eh) sous la forme :

$$\begin{aligned} (\tau_{h\alpha})_i^{j+1} \left(\frac{\partial f^\alpha}{\partial t} \right)_i^{j+1} + (\tau_{h\beta})_i^{j+1} \left(\frac{\partial f^\beta}{\partial t} \right)_i^{j+1} + (\omega_{h\alpha})_i^{j+1} \left(\frac{\partial f^\alpha}{\partial z} \right)_i^{j+1} + (\omega_{h\beta})_i^{j+1} \left(\frac{\partial f^\beta}{\partial z} \right)_i^{j+1} \\ + (\xi_h)_i^{j+1} \left(\frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial z^2} \right)_i^{j+1} = (l_h)_i^{j+1} \end{aligned}$$

On rappelle le schéma de discrétisation centré dans le cas d'une méthode totalement implicite, appliqué aux équations (Eh), $1 \leq h \leq m$.

$$\left(\frac{\partial f^\alpha}{\partial t} \right)_i^{j+1} = \frac{f^\alpha(i, j+1) - f^\alpha(i, j)}{\Delta t} \quad 1 \leq \alpha \leq m, 1 \leq i \leq N, j > 0$$

$$\left(\frac{\partial f^\alpha}{\partial z} \right)_i^{j+1} = \frac{f^\alpha(i+1, j+1) - f^\alpha(i-1, j+1)}{2\Delta z} \quad 1 \leq \alpha \leq m, 1 < i \leq N, j > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial z^2} \right)_i^{j+1} = \frac{f^\alpha(i+1, j+1) + f^\alpha(i-1, j+1) - 2f^\alpha(i, j+1)}{\Delta z^2} \quad 1 \leq \alpha \leq m, 1 \leq i \leq N, j > 0$$

et $(l_h)_i^{j+1} = l_h(f^1(i, j+1), \dots, f^m(i, j+1)) \quad 1 \leq h \leq m$

$(\tau_{hp})_i^{j+1} = \tau_{hp}(f^1(i, j+1), \dots, f^m(i, j+1)) \quad 1 \leq p \leq 5, 1 \leq h \leq m$

avec $\tau_{h1} = \tau_{h\alpha}, \tau_{h2} = \tau_{h\beta}, \tau_{h3} = \omega_{h\alpha}, \tau_{h4} = \omega_{h\beta}, \tau_{h5} = \xi_h$

Il est difficile d'adopter un tel schéma pour le système (∂') dans la mesure où il conduit à résoudre un système non linéaire à $N \cdot m$ équations à $N \cdot m$ inconnues que sont $f^\alpha(i, j+1)$, $1 < i \leq N, 1 \leq \alpha \leq m$.

L'économie du temps-calcul de l'ordinateur conduit à rechercher la simplification des calculs. Il est possible de se ramener à l'étude d'un système linéaire plus facile à résoudre, en employant des méthodes semi-implicites.

La méthode finalement retenue est fondée sur le principe suivant : on associe à chaque équation (Eh) une variable préférentielle f^h et on ordonne les équations (Eh) du système (∂') de manière à maximiser le caractère implicite des calculs. Le traitement de chaque équation (Eh) du système ainsi ordonné est autonome et conduit à résoudre successivement des systèmes de N équations à N inconnues $f^h(i, j+1)$, $1 \leq i \leq N$ avec les notations :

pour :

$$1 \leq \alpha \leq m$$

$$1 \leq i \leq N$$

$$j \geq 1$$

$$\delta_t f^\alpha(i, j) = f^\alpha(i, j) - f^\alpha(i, j-1)$$

$$\delta_z f^\alpha(i, j) = f^\alpha(i+1, j) - f^\alpha(i-1, j) = (\delta^+ + \delta^-) f_i^j \cdot \Delta z$$

$$\delta_z^2 f^\alpha(i, j) = f^\alpha(i+1, j) + f^\alpha(i-1, j) - 2f^\alpha(i, j) = (\delta^+ \delta^-) f_i^j \cdot \Delta z^2$$

$$\varepsilon_\alpha = 1 \quad \text{si} \quad \alpha \leq h$$

$$\varepsilon_\alpha = 0 \quad \text{si} \quad \alpha > h$$

Le caractère implicite du traitement de (Eh) est affirmé avec le schéma de discrétisation suivant :

$$\left(\frac{\partial f^\alpha}{\partial t} \right)_i^{j+1} = (\varepsilon_\alpha \delta_t f^\alpha(i, j+1) + (1 - \varepsilon_\alpha) \delta_t f^\alpha(i, j)) / \Delta t$$

$$\left(\frac{\partial f^\alpha}{\partial z} \right)_i^{j+1} = (\varepsilon_\alpha \delta_z f^\alpha(i, j+1) + (1 - \varepsilon_\alpha) \delta_z f^\alpha(i, j)) / (2 \Delta z)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial z^2} \right)_i^{j+1} = (\varepsilon_\alpha \delta_z^2 f^\alpha(i, j+1) + (1 - \varepsilon_\alpha) \delta_z^2 f^\alpha(i, j)) / \Delta z^2$$

$$(\tau_{h_p})_i^{j+1} = \tau_{h_p}(f^1(i, j+1), \dots, f^{h-1}(i, j+1), f^h(i, j), \dots, f^m(i, j)), 1 \leq p \leq 5$$

$$(1_h)_i^{j+1} = 1_h(f^1(i, j+1), \dots, f^{h-1}(i, j+1), f^h(i, j), \dots, f^m(i, j))$$

Si τ_{h_p} s'exprime linéairement en fonction de f^h , on écrira :

$$(\tau_{h_p})_i^{j+1} = \tau'_{h_p}(f^1(i, j+1), \dots, f^{h-1}(i, j+1), f^h(i, j), \dots, f^m(i, j)) \cdot f^h(i, j+1)$$

La stabilité du schéma a pu être vérifiée avec le traitement des équations dans l'ordre qui suit (tableau 513a).

tableau 513 a

<u>Equation</u>	<u>Variable préférentielle</u>
. Bilan matière des constituants solides	masse volumique solide B
. Bilan matière de la phase liquide	masse volumique liquide Liq
. Bilan énergétique de l'ensemble solide-liquide	température solide T_b
. Bilans matière des fractions gazeuses α , $1 \leq \alpha \leq n$	masse volumique G^α , $1 \leq \alpha \leq n$
. Bilans molaires des fractions gazeuses α , $1 \leq \alpha \leq n$	concentration C^α , $1 \leq \alpha \leq n$
. Bilan matière de la phase gazeuse dans son ensemble.	masse volumique G
. Bilan molaire de la phase gazeuse dans son ensemble	concentration C
. Bilan énergétique de la phase gazeuse	température gaz T_g
. Equation d'état de la phase gazeuse	pression P
. Bilan quantité de mouvement de la phase gazeuse	flux massique \overline{GV}
. Calcul de la vitesse d'écoulement du gaz	vitesse d'écoulement du gaz v.

Face à la résolution des systèmes linéaires respectifs auxquels conduisent les équations (Eh) discrétisées, on distingue deux types d'équations. Lorsque dans une équation (Eh), la variable préférentielle n'apparaît que dans une dérivée par rapport au temps ou dans les termes τ_{hp} et l_h , le calcul de $f^h(i, j+1)$, $1 \leq i \leq N$, est immédiat ; le calcul de f^h est alors explicite.

Lorsque interviennent des dérivées de f^h par rapport à z, on est conduit à résoudre un système linéaire tridiagonal dont la $i^{\text{ième}}$ équation s'écrit :

$$A_i^1 f^h(i-1, j+1) + A_i^2 f^h(i, j+1) + A_i^3 f^h(i+1, j+1) = A_i^4$$

avec

$$A_i^k = A_i^k(f^1(i-1, j+1), f^1(i, j+1), f^1(i+1, j+1), \dots, f^{h-1}(i-1, j+1), f^{h-1}(i, j+1), f^h(i+1, j+1), f^h(i-1, j), f^h(i, j), f^h(i+1, j), \dots, f^m(i-1, j), f^m(i, j), f^m(i+1, j))$$

$$\text{pour } 1 \leq i \leq N, \quad 1 \leq k \leq 4.$$

La résolution de ce type de système est classique et présentée en annexe.

L'équation du bilan de quantité de mouvement a subi un traitement particulier, après avoir été modifiée. Le calcul de \overline{GV} a tout d'abord été rendu explicite en combinant les équations :

$$\left| \begin{array}{l} \frac{\partial \overline{GV}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{GV}v}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} - f_v \cdot \overline{GV} = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial \overline{GV}}{\partial z} = 1_G \end{array} \right.$$

La nouvelle équation est alors la suivante :

$$(E'_{m-1}): \frac{\partial \overline{GV}}{\partial t} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} - f_v \right) \cdot \overline{GV} = v \frac{\partial G}{\partial t} - v 1_G - \frac{\partial P}{\partial z}$$

Puis, un calcul itératif, qui améliore la stabilité générale du schéma, a été introduit sur les deux dernières équations, du tableau 513a, l'équation (E_{m-1}) étant remplacée par l'équation (E'_{m-1}). Ce calcul itératif qui converge en un nombre très faible d'itérations (5 à 10) est le suivant :

- (1) Calcul explicite de $\overline{GV}(i, j+1)$, $1 \leq i \leq N$ par le traitement de (E'_{m-1}),
où $(v)_i^{j+1} = v(i, j)$
- (2) Calcul de $v(i, j+1)$ par l'équation (E_m)
- (3) Retour au calcul (1) en considérant la nouvelle valeur de $(v)_i^{j+1} = v(i, j+1)$

V-1.3.2. Organigramme du programme de calcul. Equations discrétisées.

Plusieurs séries de calculs ont été effectuées, portant chacune sur plusieurs millions d'itérations, pour différentes valeurs de N (3, 6 ou 12, généralement 6), avec un pas en temps aussi grand que possible ($\Delta t = .5 \cdot 10^{-3}$ s pour $N = 6$), et demandant plusieurs dizaines d'heures de temps calcul sur le calculateur IRIS 80. On précisera les résultats informatiques et numériques ultérieurement (§ VI), ces quelques remarques permettant de situer le temps nécessaire à l'exploitation du programme de calcul schématisé par l'organigramme (fig. 513b) fondé sur le schéma de discrétisation précédent (§ V-1.3.1.)

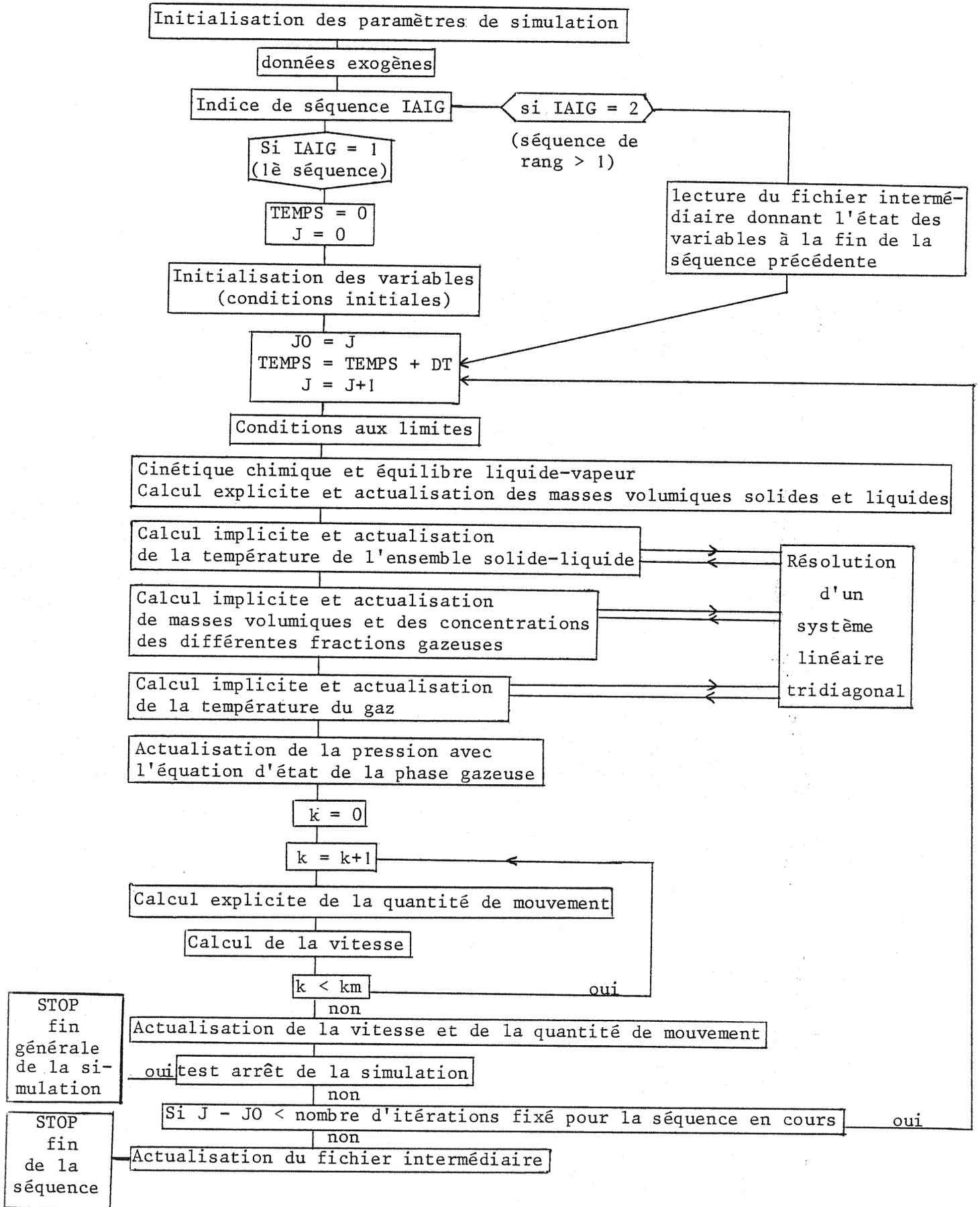
On remarquera que devant les temps de calcul nécessaires, il importe de mettre régulièrement en fichier les tableaux de variables actualisées, puisqu'il est impossible de traiter le calcul de toute la simulation en une seule étape (on calcule en "séquence"), sans compter les risques importants de panne du calculateur.

On rappelle ci-après les équations différentielles à résoudre, en précisant les notations, et les équations respectives résultant de la discrétisation, données dans l'ordre de l'organigramme du tableau 513 b.
 i et j sont les indices résultant du découpage du domaine parcouru par les variables indépendantes z et t (§ V-1.2.1).
 α est l'indice associé aux n fractions gazeuses, α_c indique la fraction condensable, β est l'indice associé aux p réactions chimiques.

Tableau 513 b

Organigramme des calculs fondé sur l'emploi d'une méthode semi-implicite

(On rappelle qu'après l'actualisation d'une variable, la nouvelle valeur de la variable sera prise en compte dans la suite des calculs)



Δt et Δz sont respectivement les pas en temps et en espace.

- B_0 = masse volumique apparente initiale du bois
 δB^α = masse de fraction gazeuse produite pendant Δt par la décomposition chimique de B_0 .
 ΔB_β^α = masse totale de fraction gazeuse α produite par unité de masse initiale de bois par la réaction chimique β
 Δt_β = durée totale de décomposition associée à la réaction chimique β
 ε_β défini au § IV-3.2, prend les valeurs 0 ou 1
 B = masse volumique apparente du résidu solide.
 δLiq = masse de liquide produite par unité de volume de réacteur pendant Δt par la condensation de la fraction α_c .
 Liq = masse volumique apparente du liquide
 k_c = coefficient de transfert de matière entre liquide et gaz
 A_v = surface volumique du solide
 M_c^α = masse molaire de la fraction α_c
 c_b = chaleur massique du solide
 c_l = chaleur massique du liquide
 T_b = température du solide (et du liquide)
 λ_b = conductibilité thermique du solide
 h_{gs} = coefficient de transfert de chaleur entre solide et gaz
 T_g = température du gaz
 c_{vap} = chaleur massique de vaporisation de la fraction α_c
 Q_β = chaleur totale de la réaction β
 C^α = concentration molaire de la fraction α
 $C_s^{\alpha_c}$ = concentration molaire de la fraction α_c à saturation à la température T_b
 G^α = masse volumique réelle de la fraction α
 v = vitesse d'écoulement du gaz
 ε = porosité du lit
 M_β^α = masse molaire moyenne de la fraction α produite par décomposition entre les températures seuils T_β et $T_{\beta+1}$
 $\delta_{\alpha_c}^\alpha$ = symbole de KRONECKER.
 G = masse volumique réelle du gaz
 c_g = chaleur massique du gaz
 P = pression
 R = constante des gaz parfaits
 h_p = coefficient de transfert de chaleur entre le gaz et l'extérieur du réacteur
 D = diamètre du réacteur
 λ_g = conductibilité thermique du gaz
 T_e = température extérieure
 \overline{GV} = flux massique (ou quantité de mouvement volumique) du gaz
 f_v = coefficient de perte de charge dans le lit.

Equations d'origine

$$\frac{\partial B^\alpha}{\partial t} = \sum_{\beta} \frac{\Delta B_{\beta}^{\alpha}}{\Delta t_{\beta}} B_0 \quad [\alpha = 1, n ; \beta = 1, p]$$

$$\frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} = M^{\alpha c} \cdot k_c \cdot A_v \cdot (C^{\alpha c} - C_s^{\alpha c})$$

$$(B \cdot c_b + \text{Liq} \cdot c_l) \frac{\partial T_b}{\partial t} - \lambda_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} = h_{gs} \cdot A_v \cdot (T_g - T_b) + c_{vap} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} - \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta} \frac{Q_{\beta}}{\Delta t_{\beta}} \cdot B_0$$

$$\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial (G^{\alpha} v)}{\partial z} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial B^{\alpha}}{\partial t} + \delta_{\alpha c}^{\alpha} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right) \quad [\alpha = 1, n]$$

$$\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial (C^{\alpha} v)}{\partial z} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{1}{M_{\beta}^{\alpha}} \frac{\partial B^{\alpha}}{\partial t} + \frac{\delta_{\alpha c}^{\alpha}}{M_{\alpha c}^{\alpha}} \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} \right) \quad [\alpha = 1, n]$$

$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$$

$$G c_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + G c_g v \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial t} - v \frac{\partial P}{\partial z} - \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} = \frac{h_{gs}}{\varepsilon} \cdot A_v \cdot (T_b - T_g) + \frac{h_p}{E} \cdot \frac{4}{D} \cdot (T_e - T_g) + \frac{\sigma_g}{\varepsilon} c_g (T_b - T_g)$$

Equations de discrétisation

$$\delta B^{\alpha}(i, j+1) = \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta} \frac{\Delta B_{\beta}^{\alpha}}{\Delta t_{\beta}} B_0 \Delta t$$

$$B(i, j+1) = B(i, j) + \sum_{\alpha} \delta B^{\alpha}(i, j+1)$$

$$\delta \text{Liq}(i, j+1) = M^{\alpha c} \cdot k_c \cdot A_v \cdot (C^{\alpha c}(i, j) - C_s^{\alpha c}(T_b(i, j)))$$

$$\text{Liq}(i, j+1) = \text{Liq}(i, j) + \delta \text{Liq}(i, j+1)$$

$$\begin{aligned} & (-\lambda_b \frac{\Delta t}{\Delta z^2}) T_b(i-1, j+1) + (B(i, j+1) \cdot c_b + \\ & \text{Liq}(i, j+1) \cdot c_l + 2\lambda_b \frac{\Delta t}{\Delta z} + h_{gs} \cdot A_v \cdot \Delta t) T_b(i, j+1) \\ & + (-\lambda_b \frac{\Delta t}{\Delta z^2}) T_b(i+1, j+1) = \\ & h_{gs} \cdot A_v \cdot \Delta t / T_g(i, j) + c_{vap} \cdot \delta \text{Liq}(i, j+1) \\ & - \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta}(i, j+1) \frac{\Delta B_{\beta}^{\alpha}}{\Delta t_{\beta}} B_0 \\ & + (B(i, j+1) \cdot c_b + \text{Liq}(i, j+1) \cdot c_l) T_b(i, j) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\Delta \varepsilon}{2\Delta z} v(i-1, j) G^{\alpha}(i-1, j+1) + G^{\alpha}(i, j+1) \\ & + \frac{\Delta \varepsilon}{2\Delta z} v(i+1, j) G^{\alpha}(i+1, j+1) = \\ & -\frac{1}{\varepsilon} (\delta B^{\alpha}(i, j+1) + \delta \text{Liq}(i, j+1)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (-\frac{\Delta t}{2\Delta z} v(i-1, j)) C^{\alpha}(i-1, j+1) + C^{\alpha}(i, j+1) \\ & + (\frac{\Delta t}{2\Delta z} v(i+1, j)) C^{\alpha}(i+1, j+1) = \\ & -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{1}{M_{\beta}^{\alpha}} \delta B^{\alpha}(i, j+1) + \frac{\delta_{\alpha c}^{\alpha}}{M_{\alpha c}^{\alpha}} \delta \text{Liq}(i, j+1) \right) \end{aligned}$$

$$G(i, j+1) = \sum_{\alpha} G^{\alpha}(i, j+1)$$

On pose :

$$\Gamma = G(i, j+1) \cdot c_g - R \sum_{\alpha} C^{\alpha}(i, j+1)$$

$$\Sigma = -(\delta \text{Liq}(i, j+1) + \sum_{\alpha} \delta B^{\alpha}(i, j+1) \frac{c_g}{\varepsilon}) = \frac{\sigma_g c_g}{\varepsilon}$$

$$\delta C_t = \sum_{\alpha} \frac{\partial C^{\alpha}}{\partial t} \cdot \Delta t$$

$$\delta C_z = \sum_{\alpha} (C^{\alpha}(i+1, j+1) - C^{\alpha}(i-1, j+1))$$

$$\begin{aligned}
& \left[-\Gamma \frac{\Delta t}{2\Delta z} v(i,j) - \lambda_g \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] T_g(i-1,j+1) \\
& + \left[\Gamma + \xi + \frac{hgs}{\epsilon} \cdot A_v \Delta t + \frac{4hp}{\epsilon D} - R(\delta C_t + v(i,j) \delta C_z \frac{\Delta t}{2\Delta z}) \right. \\
& \quad \left. + 2\lambda_g \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] T_g(i,j+1) \\
& + \left[\Gamma \frac{\Delta t}{2\Delta z} v(i,j) - \lambda_g \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \right] T_g(i+1,j+1) \\
& = \Gamma \cdot T_g(i,j) + \frac{\lambda_g}{\epsilon} A_v \Delta t \cdot T_b(i,j+1) + \frac{hp \cdot k}{\epsilon D} \Delta t \cdot T_e \\
& \quad + \Sigma \cdot T_b(i,j+1)
\end{aligned}$$

$$P = RT \sum_{\alpha} C^{\alpha}$$

$$P(i,j+1) = R \cdot T(i,j+1) \sum_{\alpha} C^{\alpha}(i,j+1)$$

$$\frac{\partial \overline{GV}}{\partial t} + \frac{\partial (\overline{GV} \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial z} = f_v \cdot \overline{GV}$$

$$\begin{aligned}
\overline{GV}_k(i,j+1) &= \left[\overline{GV}(i,j) + (P(i-1,j+1) - P(i+1,j+1)) \right. \\
& \quad \left. \cdot \frac{\Delta t}{2\Delta z} + v_k(i,j+1) \cdot (G(i,j+1) - G(i,j)) \right. \\
& \quad \left. + \frac{v(i,j+1)}{\epsilon} \cdot (\Sigma \delta B^{\alpha}(i,j+1) + \delta Liq(i,j+1)) \right] / \\
& \quad \left[1 + (v_k(i+1,j+1) - v_k(i-1,j+1)) \frac{\Delta t}{2\Delta z} + f_v \cdot \Delta t \right]
\end{aligned}$$

$$v = \overline{GV} / G$$

$$v(i,j+1) = \overline{GV}(i,j+1) / G(i,j+1)$$

On rappelle qu'on effectue un calcul itératif intermédiaire sur $\overline{GV}_k(i,j+1)$ et $v_k(i,j+1)$ ($i=1,N$) sur l'indice k parcourant l'intervalle $[0, km]$ CN

$$\begin{aligned}
\text{tel que : } v_0(i,j+1) &= v(i,j) & i=1,N \\
\overline{GV}(i,j+1) &= \overline{GV}_{km}(i,j+1) \\
v(i,j+1) &= v_{km}(i,j+1)
\end{aligned}$$

V-1.3.3. Une première approche du problème des conditions aux limites

On rappelle le problème théorique résolu par CAUCHY et KOWALEWSKY. On étudie un système différentiel de la forme

$$\frac{\partial^k f^h}{\partial x^k} = \phi_h(x, y_1, \dots, y_q, f^1, \dots, f^p, \frac{\partial^1 f^1}{\partial x^1}, \dots, \frac{\partial^k f^p}{\partial y_q^k})$$

avec $1 \leq h \leq p$

Ce sont donc p équations aux dérivées partielles d'ordre k à p inconnues f^h de $q+1$ variables indépendantes x, \dots, y_q , où l'on a singularisé la variable x qui est supposée déterminer l'ordre k de chacune des équations. Les p fonctions ϕ_h sont supposées analytiques.

Dans le plan $x = 0$, on suppose l'existence de $k.p$ fonctions analytiques arbitraires $\phi_{h,j}(y_1, \dots, y_q)$ telles que pour $1 \leq h \leq p$, $0 \leq j \leq k-1$:

$$f_{h,j}^h(0, y_1, \dots, y_q) = \phi_{h,0}(y_1, \dots, y_q)$$

$$\frac{\partial^{k-1} f^h}{\partial x^{k-1}}(0, y_1, \dots, y_q) = \phi_{h,k-1}(y_1, \dots, y_q)$$

On démontre alors que les fonction $f^h(x, y_1, \dots, y_q)$ solutions de ce problème existent et qu'elles sont uniques.

Le système (2) peut se mettre sous cette forme. En utilisant les fonctions intermédiaires :

$$T'_g = \frac{\partial Tg}{\partial z} = f^{m+1}$$

$$T'_b = \frac{\partial Tb}{\partial z} = f^{m+2}$$

On a alors : $k = 1$, $p = m+2$, $q = 2$

On peut écrire le système (2) sous la forme vectorielle :

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \phi(f^1, \dots, f^p, \frac{\partial f^1}{\partial z}, \dots, \frac{\partial f^p}{\partial z}, \frac{\partial f^1}{\partial t}, \dots, \frac{\partial f^p}{\partial t})$$

avec :

$$f = \begin{pmatrix} f^1 \\ \vdots \\ f^p \end{pmatrix}$$

Si l'on connaît, à la limite $z = 0$, p conditions initiales :

$$f^h(0, t) = \phi_h(t) \quad , \quad 1 \leq h \leq p$$

sous forme condensée

$$f(0, t) = \Phi(t)$$

alors on sait qu'il existe une et une seule fonction f solution du problème.

Pour déterminer la solution du problème de simulation, il suffit donc de se fixer $m+2$ conditions à la limite $z = 0$ qui sont :

$$G^\alpha(0, t) = \Phi_{G^\alpha}(t) \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$C^\alpha(0, t) = \Phi_{C^\alpha}(t) \quad 1 \leq \alpha \leq n$$

$$v(0, t) = \Phi_v(t)$$

$$Tg(0, t) = \Phi_{Tg}(t)$$

$$\frac{\partial Tg}{\partial z}(0, t) = \Phi_{T'_g}(t)$$

$$T_b(0, t) = \Phi_{T_b}(t)$$

$$\frac{\partial T_b}{\partial z}(0, t) = \Phi_{T'_b}(t)$$

En fait, le problème de simulation posé est différent : connaissant l'état du réacteur à un instant donné t - que l'on peut ramener à un instant "initial" $t=0$ - on recherchera des conditions aux limites :

$$f^h(0,t) = \phi_{h,0}(t) \text{ ou / et } f^h(H,t) = \phi_{h,H}(t) \quad 1 \leq h \leq m, \quad t > 0$$

compatibles avec les conditions initiales et permettant de construire une solution du problème.

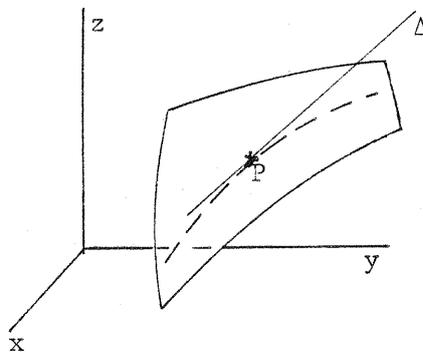
Si la méthode d'élaboration d'une solution numérique, en l'occurrence la méthode semi-implicite aux différences finies exposées plus haut, permet d'en construire effectivement une, on ne peut que supposer ici l'existence et l'unicité de la solution du problème théorique.

On a testé la compatibilité de plusieurs ensembles de conditions aux limites. On a pu vérifier la très grande sensibilité de la stabilité du schéma vis à vis de ces ensembles, stabilité qui n'est généralement pas assurée.

Dans la recherche de la compatibilité entre conditions initiales et conditions aux limites spatiales, on est parti de l'étude d'une équation simple :

$$(P) \quad a \frac{\partial u}{\partial x} + b \frac{\partial u}{\partial y} = c$$

équation aux dérivées partielles de la fonction inconnue u de deux variables indépendantes x et y , quasi linéaire du premier ordre avec a, b, c , fonctions de x, y, u . On recherche les surfaces $z = u(x,y)$ solutions de (P) dans l'espace (x,y,z) .



On considère un point P de l'espace. Les plans tangents en P à toutes les surfaces u solutions de (P) ont une direction commune $\Delta(a, b, c)$ ("axe de Monge"). On appelle courbe caractéristique passant par P la courbe tangente à Δ , d'équation différentielle :

$$(D) \quad \frac{dx}{ds} = a, \quad \frac{dy}{ds} = b, \quad \frac{dz}{ds} = c$$

On démontre (COURANT et HILBERT) que toute famille à un paramètre de courbes d'équation différentielle (D) est solution de l'équation aux dérivées partielles (P), et que chaque solution de (P) est engendrée par une famille à un paramètre de courbes caractéristiques. La courbe caractéristique passant par un point P appartient à toute surface intégrale passant par P .

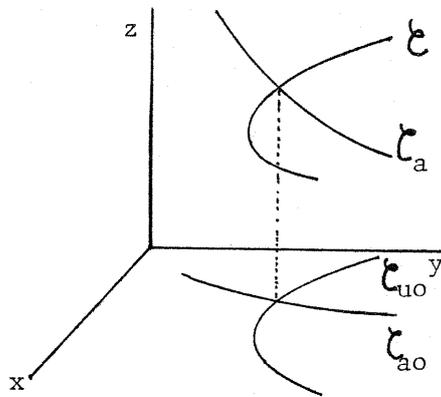
On considère une courbe \mathcal{C} de l'espace, de projection \mathcal{C}_{u_0} sur le plan $z = 0$

et on cherche à déterminer une surface intégrale $u(x,y)$ au voisinage de \mathcal{C} .

En chaque point de \mathcal{C} , on peut définir une courbe caractéristique \mathcal{C}_a d'équation (D), de projection \mathcal{C}_{ao} sur le plan $z = 0$. Ces courbes engendrent au voisinage de \mathcal{C} une surface S d'équation :

$$S \quad \begin{cases} x = x_s(s,t) \\ y = y_s(s,t) \\ z = z_s(x,y) \end{cases}$$

si le jacobien $\begin{vmatrix} \partial x/\partial s & \partial x/\partial t \\ \partial y/\partial s & \partial y/\partial t \end{vmatrix} \neq 0$ sur \mathcal{C} ($\Leftrightarrow a \frac{\partial y}{\partial t} - b \frac{\partial x}{\partial t} \neq 0$ sur \mathcal{C})



Cette condition est suffisante ; elle traduit que \mathcal{C}_{uo} est distincte de \mathcal{C}_{ao} . Alors la surface engendrée par les courbes caractéristiques coupant \mathcal{C} est la solution unique de l'équation (P) :

$$u = z_s(x,y)$$

On applique cela au problème des conditions aux limites.

On considère un domaine Ω du plan $z = 0$ sur lequel on veut calculer la surface intégrale de (P). Soit L la frontière de Ω et L_+ la partie de la frontière où la tangente à la caractéristique \mathcal{C}_{ao} d'équation $\frac{du}{ds} = a$, $\frac{dy}{ds} = b$ est orientée vers Ω . Alors, au voisinage de L_+ dans Ω , l'intégrale définie comme précédemment est la solution unique de (P).

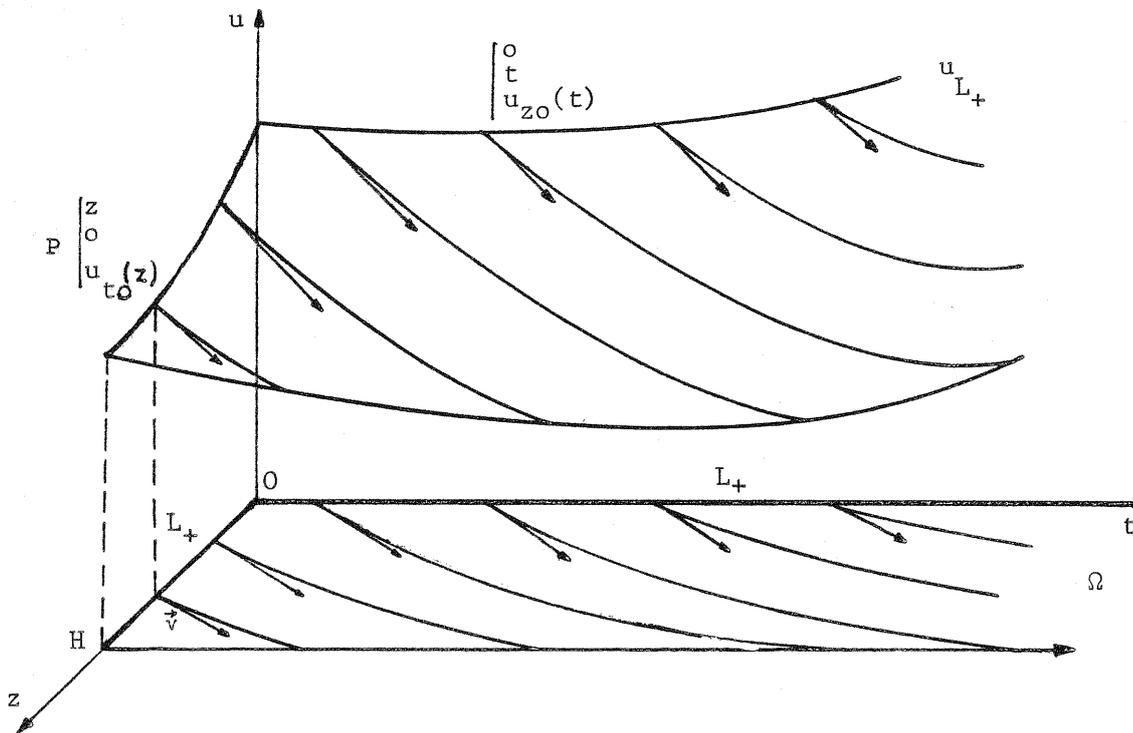
Sur un exemple simple (fig 513c) :

$$(P) \quad \frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial z} = 1 \quad v = v(z,t,u)$$

$$\Omega = [0, H] \times [0, \infty[$$

Si $v > 0$, alors la connaissance des conditions initiales ($u(z,0) = u_{t_0}(z)$) et des conditions à la limite $z = 0$ ($u(0,t) = u_{z_0}(t)$), et la détermination des courbes caractéristiques passant par les points $(z,0, u_{t_0}(z))$ et $(0,t, u_{z_0}(t))$, $(z,t) \in L_+$ permettent de déterminer la solution S unique de (P) sur tout Ω .

Fig. 513 C

Etude des conditions aux limites par les caractéristiques

Identifier les équations du système (∂) à des équations de type (P) n'est certainement pas justifié a priori. Cependant, en écrivant les bilans massiques, molaires et d'énergie de la phase gazeuse sous la forme (P_α) où f^α est la variable préférentielle déjà définie associée à une équation (E_α) :

$$(P_{\alpha}) \quad \frac{\partial f^{\alpha}}{\partial t} + v \frac{\partial f^{\alpha}}{\partial z} = h_{\alpha}$$

f^α représente successivement G^α, C^α, T_g ; v est la vitesse.

en supposant $v = v(z, t)$

$$h_{\alpha} = h_{\alpha}(z, t, f^{\alpha})$$

on considère alors qu'en tout point (z, t) du domaine \mathcal{C} (cf. § V-121) il ne passe qu'une courbe caractéristique \mathcal{L}_{ao} , pour les variables α mentionnées ci-dessus.

$$(\mathcal{L}_{ao}) : \frac{dt}{ds} = 1, \quad \frac{dz}{ds} = v$$

A partir de ces éléments, on a fait les hypothèses suivantes :

conditions initiales retenues $(0 \leq i \leq M)$

$$G^{\alpha}(i, 0) = G_{to}^{\alpha}$$

$$C^{\alpha}(i, 0) = C_{to}^{\alpha}$$

$$v(i, 0) = 0$$

$$T_g(i, 0) = T_b(i, 0) = T_{to}$$

conditions à la limite "j = 0" (z = -Δz/2)

$$\begin{array}{l} T_g(0,j) \text{ fixé (de la forme } a - b e^{-c j \Delta t} \text{)} \\ P(0,j) \text{ fixé} \end{array} \left| \begin{array}{l} P(0,j) = P_a + (P_o - P_a) j \Delta t / t_{po} \text{ si } j \cdot \Delta t < t_{po} \\ P(0,j) = P_o \text{ si } j \cdot \Delta t > t_{po} \end{array} \right.$$

Fractions molaires et masses molaires des fractions gazeuses fixées. On en déduit $(C^\alpha(0,j), G^\alpha(0,j))$.

conditions à la limite "j = M" (z = H+Δz/2)

$$P(M,j) \text{ fixé (} P(M,j) = P_a \text{)}$$

Un tel jeu de conditions aux limites, que l'on complète plus loin, a permis d'assurer la stabilité de la méthode. $G_{to}^\alpha, C_{to}^\alpha, T_{to}, a, b, c, P_a, P_o, t_{po}$ sont des constantes. Elles seront précisées avec l'ensemble des éléments numériques exogènes au modèle (§ VI-1.)

Le jeu de conditions est fondé sur la remarque suivante : en assurant un gradient de pression négatif suivant z croissant ($P_o > 0$), on fait l'hypothèse que la vitesse d'écoulement du gaz restera positive (suivant z croissant). L'étude précédente de l'emploi des caractéristiques oriente le choix des conditions aux limites de telle sorte que les variables caractéristiques de la phase gazeuse soient fixées en "amont" (j = 0), et calculées en "aval" (j = M) de la manière suivante :

$$f^\alpha(H, t + \Delta t) = f^\alpha(H - v \Delta t, t) + h_\alpha \Delta t$$

On fera l'approximation suivante :

$$f^\alpha(M, j+1) \sim f^\alpha(M, j) - \frac{v \cdot \Delta t}{\Delta z} (f^\alpha(M, j) - f^\alpha(N, j)) + h_\alpha \Delta t$$

L'étude générale du système différentiel par la méthode des caractéristiques (§ V-2) va permettre de juger de la validité de ces hypothèses.

Pour être complet, le jeu des conditions doit aussi porter sur les variables caractéristiques de la phase solide. Les conditions initiales sont toutes de la forme : $f^\alpha(i, 0) = f_{to}^\alpha, 0 \leq i \leq M$. La discrétisation de $\frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2}$ nécessite aussi de faire une hypothèse sur $T_b(0, j)$ et $T_b(M, j), j \geq 1$. On a retenu :

$$T_b(0, j) = T_g(1, j-1)$$

$$T_b(M, j) = T_g(N, j-1)$$

Enfin, des conditions devront porter sur $(\frac{\partial P}{\partial z})_o^j, (\frac{\partial P}{\partial z})_M^j, (\frac{\partial v}{\partial z})_o^j, (\frac{\partial v}{\partial z})_M^j$, qui interviennent dans la discrétisation du bilan quantité de mouvement. Plusieurs hypothèses ont été formulées et testées (§ VI-2), mettant en évidence la très grande sensibilité du schéma numérique à leur égard. On retiendra finalement le jeu suivant :

$$\begin{array}{l} \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_o^j = \frac{P(1, j) - P(0, j)}{\Delta z} \quad , \quad \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_o^j = \frac{v(1, j) - v(0, j)}{\Delta z} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_M^j = \frac{P(M, j) - P(N, j)}{\Delta z} \quad , \quad \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_M^j = \frac{v(M, j) - v(N, j)}{\Delta z} \end{array}$$

On pourra alors calculer $(\overline{GV})_0^j$, à partir de l'équation (E'_{m-1}) du § V-1.3.1. que l'on rappelle ici, et du calcul itératif propre au calcul de v (§ V-1.3.1.) :

$$\frac{\partial \overline{GV}}{\partial t} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} - f_v \right) \overline{GV} = v \frac{\partial G}{\partial t} - v l_g - \frac{\partial P}{\partial z}$$

V-2. Etude du système, rendu totalement hyperbolique, par la méthode des caractéristiques.

V-2.1. Objectif de l'étude et rappel de la méthode

Le problème de CAUCHY, c'est-à-dire le problème du choix des conditions aux limites, est résolu pratiquement dans un certain nombre de cas. Dans le cas posé ici, on rappelle qu'il s'agit de trouver des conditions initiales (conditions à la limite $t = 0$) et des conditions aux limites spatiales (pour lesquelles on conservera le terme de conditions aux limites ; $z = 0$ et $z = H$) compatibles.

On sait résoudre le problème de CAUCHY pour un système d'équations aux dérivées partielles linéaires du premier ordre de la forme :

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \overline{M} \frac{\partial U}{\partial z} = L$$

où U et L sont des éléments d'un espace vectoriel de dimension m et \overline{M} une matrice carrée d'ordre m diagonalisable dans le corps des réels.

Un tel système est dit totalement hyperbolique.

La méthode des caractéristiques permet de déterminer des conditions aux limites compatibles et conduit aussi à une autre méthode de résolution numérique du système différentiel.

On en rappelle le principe.

Soient λ_h , $1 \leq h \leq m$, les valeurs propres de M , \overline{p}_h^1 les vecteurs lignes propres à gauche, et les écritures matricielles :

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_m \end{pmatrix}, \quad P^{-1} = \begin{pmatrix} & & & k \\ & & & \vdots \\ & & & \vdots \\ h & \dots & & \overline{p}_{hk}^1 \end{pmatrix}, \quad \overline{M} = P \Lambda P^{-1}$$

Le système peut s'écrire

$$P^{-1} \frac{\partial U}{\partial t} + \Lambda P^{-1} \frac{\partial U}{\partial z} = P^{-1} L$$

ou encore :

$$\sum_{k=1}^m P_{hk}^{-1} \left(\frac{\partial U^k}{\partial t} + \lambda_h \frac{\partial U^k}{\partial z} - l_k \right) = 0 \quad 1 \leq h \leq m$$

A chaque valeur propre λ_h , on associe dans le plan (z,t) une courbe caractéristique \mathcal{C}_h d'équation différentielle :

$$(\mathcal{C}_h) : \frac{dt}{ds_h} = 1, \quad \frac{dz}{ds_h} = \lambda_h \quad 1 \leq h \leq m$$

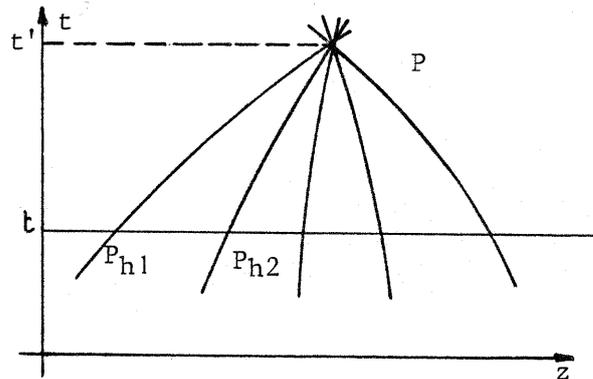
En chaque point du plan (z,t) il passe m courbes caractéristiques (éventuellement confondues). Le long d'une courbe caractéristique $\mathcal{C}_h \Big|_{z = z(s_h)}^{t = t(s_h)}$, on peut écrire :

$$\frac{dU^k}{ds_h} = \frac{\partial U^k}{\partial t} \frac{dt}{ds_h} + \frac{\partial U^k}{\partial z} \frac{dz}{ds_h} = \frac{\partial U^k}{\partial t} + \lambda_h \frac{\partial U^k}{\partial z}$$

Dans m espaces à trois dimensions (z, t, U^k) , les courbes d'équation (d_h)

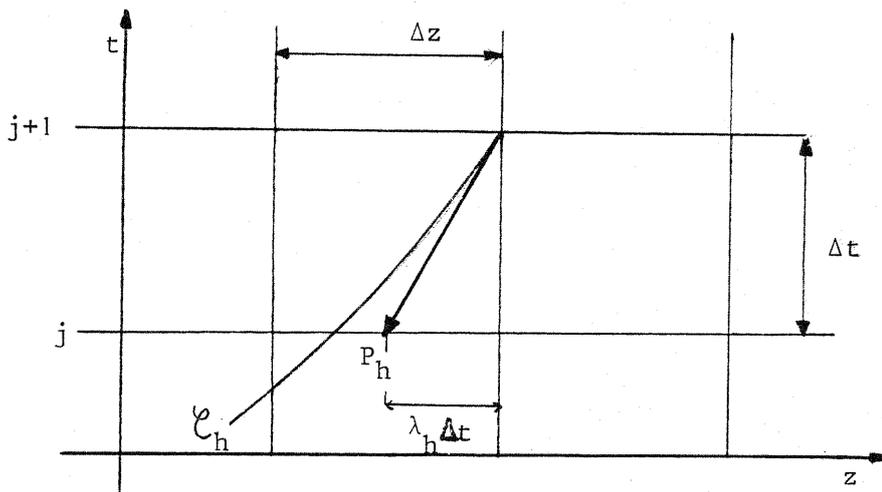
$$(d_h) \quad \frac{dt}{ds_h} = 1, \quad \frac{dz}{ds_h} = \lambda_h, \quad \sum_{k=1}^m P_{hk}^{-1} \frac{dU^k}{ds_h} = \sum_{k=1}^m P_{hk}^{-1} l_k, \quad 1 \leq h \leq m$$

appartiennent aux surfaces solutions $U^k = U^k(z,t)$ du problème posé. On peut ainsi relier les m valeurs des fonctions U^k , $1 \leq k \leq m$, en $P(z,t')$ à celles obtenues le long des courbes \mathcal{C}_h , $1 \leq h \leq m$, à $t' > t$, en des points $P_h(z_h, t)$.



Le système écrit sous la forme différentielle $(d) : \{ (d_h), 1 \leq h \leq m \}$ peut être résolu par un calcul aux différences finies, en assimilant par exemple tout arc PP_h à sa tangente en P. En un point $P \Big|_{z=z_i}^{t=t_j+\Delta t}$ du plan (z,t) , on peut calculer la valeur de $U^k(z_i, t_j + \Delta t)$, $1 \leq k \leq m$, en fonction de $U^l(P_h)$, $1 \leq l \leq m$, en m points éventuellement confondus $P_h \Big|_{z = z_i - \lambda_h \Delta t}^{t = t_j}$, $1 \leq h \leq m$. (fig. 521)

Fig. 521 - Calcul de $U^k(P)$ à partir des $U^l(P_h)$ $\begin{matrix} 1 \leq h \leq m \\ 1 \leq k \leq m \\ 1 \leq l \leq m \end{matrix}$



Conditions aux limites

Le signe des pentes des droites PP_h , c'est-à-dire le signe des valeurs propres λ_h , permet de définir les conditions aux limites que l'on peut se fixer arbitrairement. On rappelle que ces limites sont les frontières $t = 0$, $z = 0$, $z = H$ du domaine \mathcal{E} .

On suppose toutes les valeurs propres à valeurs finies dans \mathbb{R} .

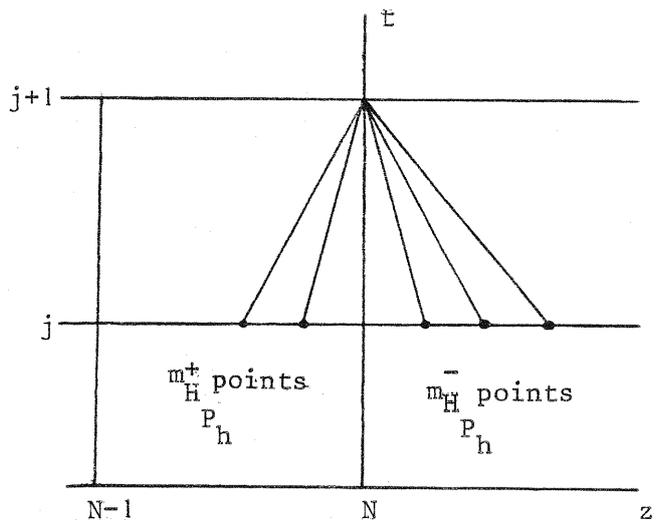
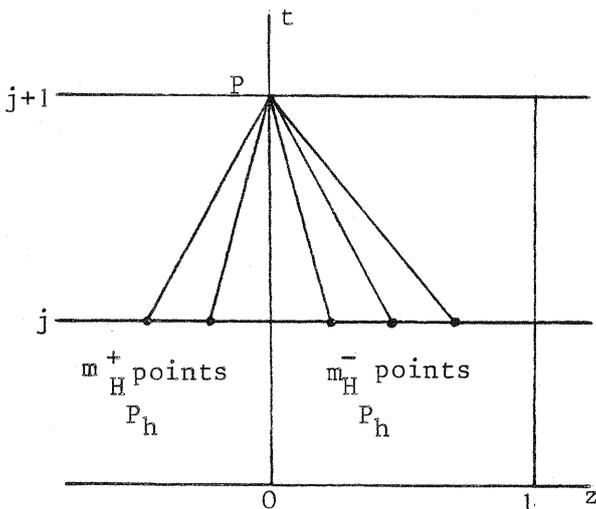
A $t = 0$, quelque soit z , on peut se fixer arbitrairement les valeurs de U^k , $1 \leq k \leq m$, puisque tous les points P_h sont à l'extérieur de \mathcal{E} . On peut donc choisir m conditions initiales.

A la limite $z = 0$, on appelle m_0^+ le nombre de valeurs propres positives et m_0^- le nombre de valeurs propres négatives ou nulles :

$$m_0^+ + m_0^- = m$$

En un point P de la frontière $z = 0$, les m inconnues $U^k(P)$ sont reliées par m_0^- relations aux valeurs en m_0^+ point P_h appartenant à \mathcal{E} . Il suffit donc de se donner m_0^+ relations supplémentaires, qui seront les conditions à la limite $z = 0$, pour pouvoir calculer les m inconnues.

A la limite $z = H$, les nombres de valeurs propres respectivement positives et négatives ou nulles sont respectivement m_H^+ et m_H^- . En un point P de la frontière $z = H$, on peut alors se fixer m_H^- relations entre les grandeurs $U^k(P)$ afin de disposer de m équations pour m inconnues $U^k(P)$.



Méthode de résolution numérique

On utilise un maillage déjà défini pour les méthodes aux différences finies tel que :

$$\left. \begin{aligned} z_{i+1} - z_i &= \Delta z \\ t_{j+1} - t_j &= \Delta t \end{aligned} \right\} (i,j) \in \mathcal{E}' \text{ associé à } \mathcal{E}$$

On exprime les dérivées totales $\frac{dU^k}{ds_h}$ sous la forme :

$$\frac{dU^k}{ds_h} = (U^k(z(s_h), t(s_h)) - U^k(z(s_h - \Delta s_h), t(s_h - \Delta s_h))) / \Delta s_h$$

$$\Delta s_h = \Delta t$$

$$z(s_h - \Delta s_h) = z(s_h) - \lambda_h \Delta t$$

En P ($z=z_i, t=t_{j+1}$) : $U^k(z(s_h), t(s_h)) = U^k(z_i, t_{j+1}), 1 \leq h \leq m, 1 \leq k \leq m$

On calcule $U^k(z_i, t_{j+1})$ en résolvant le système (r) de m équations à m inconnues.

$U^k(z_i, t_{j+1})$

$$(r) \left\{ \begin{aligned} \sum_{k=1}^m \bar{P}_{hk}^{-1} (U^k(z_i, t_{j+1}) - U^k(z_i - \lambda_h \Delta t, t_j)) &= \sum_{k=1}^m \bar{P}_{hk}^{-1} l_k \Delta t, 1 \leq h \leq m \end{aligned} \right\}$$

On peut exprimer $U^k(z_i - \lambda_h \Delta t, t_j)$ en effectuant une interpolation linéaire entre

$$\begin{aligned} &U^k(z_{i+1}, t_j) \\ \text{ou } &U^k(z_{i-1}, t_j) \end{aligned} \text{ suivant le signe de } \lambda_h$$

Les termes \bar{P}_{hk}^{-1} et l_k sont à priori fonctions de $z, t, U^k, 1 \leq k \leq m$. La méthode de calcul la plus simple est de type explicite. On pose :

$$\bar{P}_{hk}^{-1} = \bar{P}_{hk}^{-1} (U^1(z_i, t_j), \dots, U^m(z_i, t_j))$$

$$l_k = l_k (U^1(z_i, t_j), \dots, U^m(z_i, t_j))$$

On est alors conduit à résoudre un système linéaire de m équations à m inconnues.

Critère de stabilité

$$\text{On pose } \lambda_M = \max_{1 \leq h \leq m} |\lambda_h|$$

On est assuré de la stabilité de la méthode si la relation suivante entre les pas en temps Δt et en espace Δz est respectée (en tout point z_i) :

$$\lambda_M \Delta t < \Delta z \quad (\text{condition de COURANT-FRIEDRICHS-LEVY})$$

V-2.2. Partition du système étudié

L'étude du couplage du système (∂') par les dérivées partielles permet de distinguer les bilans concernant respectivement l'ensemble solide-liquide et la phase gazeuse : (∂') = (∂_b) U (∂_g)

$$(\partial_b) \left[\begin{array}{l} \frac{\partial B^\alpha}{\partial t} = l_{b\alpha} \\ \frac{\partial \text{Liq}}{\partial t} = l_1 \\ (B \cdot c_b + \text{Liq} \cdot c_l) \frac{\partial T_b}{\partial t} - \lambda_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} = l_{Tb} \end{array} \right.$$

$$(\partial_g) \left[\begin{array}{l} \frac{\partial G^\alpha}{\partial t} + v \frac{\partial G^\alpha}{\partial z} + G^\alpha \frac{\partial v}{\partial z} = l_{g\alpha} \\ \frac{\partial C^\alpha}{\partial t} + v \frac{\partial C^\alpha}{\partial z} + C^\alpha \frac{\partial v}{\partial z} = l_{c\alpha} \\ Gc_v \frac{\partial T_g}{\partial t} - R T_g \cdot \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial C^\alpha}{\partial t} + Gc_v v \frac{\partial T_g}{\partial z} - RT v \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial C^\alpha}{\partial z} - \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} = l_{Tg} \\ v \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial G^\alpha}{\partial t} + G \frac{\partial v}{\partial t} + RT \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial C^\alpha}{\partial z} + RC \frac{\partial T}{\partial z} + v^2 \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial G^\alpha}{\partial z} + 2 Gv \frac{\partial v}{\partial z} = l_v \end{array} \right.$$

Les sous-systèmes respectifs (∂_b) et (∂_g) ne font intervenir que les variables caractérisant respectivement l'ensemble solide-liquide et la phase gazeuse.

Enfin, pour le système physico-chimique étudié, le terme de conduction thermique $\lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}$ est faible devant les transferts de chaleur par convection $(Gc_v v \frac{\partial T_g}{\partial z})$ et les transferts de chaleur entre phases $(h_{gs} \cdot A_v \cdot (T_b - T_g))$. On considèrera par la suite que ce terme est éliminé ou inclu dans le second membre l_{Tg} . Rigoureusement, l'étude qui suit suppose son élimination. En fait, si l'application de l'étude ne porte que sur les conditions aux limites, il semble intéressant de le conserver dans un calcul fondé sur la méthode implicite déjà envisagée.

Les applications numériques effectuées mettent particulièrement en évidence le problème des conditions aux limites portant sur des relations entre les variables caractérisant la phase gazeuse, la méthode des caractéristiques sera appliquée au système (∂_g) que l'on écrira sous forme matricielle :

$$A \frac{\partial U}{\partial t} + B \frac{\partial U}{\partial z} = L$$

avec :

$$U = \begin{bmatrix} G^1 \\ \vdots \\ G^n \\ C^1 \\ \vdots \\ C^n \\ T \\ v \end{bmatrix}, \quad L = \begin{bmatrix} l_{g1} \\ \vdots \\ l_{gn} \\ l_{c1} \\ \vdots \\ l_{cn} \\ l_T \\ l_u \end{bmatrix}$$

A et B sont des matrices carrées de dimension $2n+2$.

On posera pour toute la suite :

n = nombre de fractions gazeuses

$m = 2n+2$ nombre de composantes de U et ordre du système (∂_g) .

$$G = \sum_{i=1}^n G^i, \quad l_g = \sum_{i=1}^n l_{gi}$$

$$C = \sum_{i=1}^n C^i, \quad l_c = \sum_{i=1}^n l_{ci}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Les matrices seront écrites par blocs avec les notations :

I_k : matrice unité d'ordre k .

x_{h}^k : matrice à k lignes et h colonnes dont tous les coefficients ont x pour valeur.

x^k : matrice colonne à k coefficients } de valeur x

x_k : matrice ligne à k coefficients }

x^{ik} : matrice colonne $\begin{pmatrix} x^1 \\ \vdots \\ x^k \end{pmatrix}$

u_k^i : matrice ligne (x^1, \dots, x^k)

Les matrices A et B s'écrivent alors :

$$A = \begin{bmatrix} \boxed{I_n} & \boxed{O_n^n} & \boxed{O_n^n} & \boxed{O_n^n} \\ \boxed{O_n^n} & \boxed{I_n} & \boxed{O_n^n} & \boxed{O_n^n} \\ \boxed{O_n} & \boxed{-RT_n} & G_{c_v} & 0 \\ \boxed{v_n} & \boxed{O_n} & 0 & G \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} \boxed{v I_n} & \boxed{O_n^n} & \boxed{O_n^n} & \boxed{G^{i \cdot n}} \\ \boxed{O_n^n} & \boxed{v \cdot I_n} & \boxed{O_n^n} & \boxed{C^{i \cdot n}} \\ \boxed{O_n} & \boxed{-RTv_n} & G_{c_v} v & 0 \\ \boxed{v^2_n} & \boxed{RT_n} & RC & 2Gv \end{bmatrix}$$

A est inversible et son inverse a pour valeur :

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} \boxed{I_n} & \boxed{\begin{matrix} n \\ 0 \\ n \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} 2n \\ 0 \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} 2n \\ 0 \end{matrix}} \\ \boxed{\begin{matrix} n \\ 0 \\ n \end{matrix}} & \boxed{I_n} & \boxed{} & \boxed{} \\ \boxed{0_n} & \boxed{RT/(Gc_v)_n} & \boxed{1/(Gc_v)} & \boxed{0} \\ \boxed{-v/G_n} & \boxed{0_n} & \boxed{0} & \boxed{1/G} \end{bmatrix}$$

Le système (∂_g) s'écrit alors :

$$\frac{\partial U}{\partial t} + B' \frac{\partial U}{\partial z} = L'$$

avec :

$$B' = \begin{bmatrix} \boxed{vI_n} & \boxed{\begin{matrix} n \\ 0 \\ n \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} n \\ 0 \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} i n \\ G \end{matrix}} \\ \boxed{\begin{matrix} n \\ 0 \\ n \end{matrix}} & \boxed{v I_n} & \boxed{\begin{matrix} n \\ 0 \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} i n \\ C \end{matrix}} \\ \boxed{\begin{matrix} 2 \\ 0 \\ n \end{matrix}} & \boxed{0_n} & \boxed{v} & \boxed{RTC/(Gc_v)} \\ \boxed{\begin{matrix} 2 \\ 0 \\ n \end{matrix}} & \boxed{RT/G_n} & \boxed{RC/G} & \boxed{v} \end{bmatrix}$$

$$L' = \begin{bmatrix} l_{g1} \\ \vdots \\ l_{gn} \\ l_{c1} \\ \vdots \\ l_{cn} \\ RT l_c / (Gc_v) + l_T / (Gc_v) \\ -v l_g / G + l_v / G \end{bmatrix}$$

On démontrera que le système (∂_g) est totalement hyperbolique et l'on appliquera la méthode des caractéristiques.

V-2.3. Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres

Les valeurs propres de B' sont solution de l'équation :

$$D \equiv \det (B' - \lambda I_m) = 0$$

Le développement de D est le suivant :

$$D = \left| \begin{array}{ccc|c} \boxed{(\nu-\lambda) I_n} & \boxed{\begin{matrix} 0 & n \\ & n \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}} & \boxed{G^{i \cdot n}} \\ \boxed{\begin{matrix} 0 & n \\ & n \end{matrix}} & \boxed{(\nu-\lambda) I_n} & \boxed{\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}} & \boxed{C^{i \cdot n}} \\ \hline \boxed{0 \ 2n} & & \nu-\lambda & P/(Gc_\nu) \\ \boxed{0 \ n} & \boxed{RT/G \ n} & RC/G & \nu-\lambda \end{array} \right| = (\nu-\lambda)^n D'_1$$

avec

$$D'_1 = \left| \begin{array}{ccc} \boxed{(\nu-\lambda) I_n} & \boxed{\begin{matrix} 0 & n \\ & n \end{matrix}} & \boxed{C^{i \cdot n}} \\ \boxed{0 \ n} & \nu-\lambda & P/(Gc_\nu) \\ \boxed{RT/G \ n} & RC/G & \nu-\lambda \end{array} \right|$$

$$D'_1 = (\nu-\lambda) \left| \begin{array}{ccc|c} \boxed{(\nu-\lambda) I_{n-1}} & \boxed{\begin{matrix} 0 & n-1 \\ & n-1 \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} C^2 \\ \vdots \\ C^n \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}} \\ \boxed{0 \ n-1} & \nu-\lambda & P/(Gc_\nu) & \boxed{\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}} \\ \boxed{RT/G \ n-1} & RC/G & \nu-\lambda & \boxed{C^{i \cdot n}} \\ \hline \boxed{0 \ n-1} & & \nu-\lambda & P/(Gc_\nu) \end{array} \right| + (-1)^{n+1} RT/G \left| \begin{array}{ccc} \boxed{0 \ n-1} & \boxed{\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}} & \boxed{C^{i \cdot n}} \\ \boxed{(\nu-\lambda) I_{n-1}} & & \\ \boxed{0 \ n-1} & \nu-\lambda & P/(Gc_\nu) \end{array} \right|$$

$$D'_1 = (\nu-\lambda) D'_2 + RT/G (\nu-\lambda)^{n-1} \left| \begin{array}{cc} 0 & C^1 \\ \nu-\lambda & P/(Gc_\nu) \end{array} \right|$$

$$D'_1 = (\nu-\lambda) D'_2 - RTC^1/G (\nu-\lambda)^n$$

Le développement de D'_1 est immédiat :

$$D'_1 = (\nu-\lambda)^{k-1} D'_k - RT \sum_{i=1}^k C^i (\nu-\lambda)^k / G$$

avec :

$$D'_k = \left| \begin{array}{ccc} \boxed{(\nu-\lambda) I_{n-k+1}} & \boxed{\begin{matrix} 0 & n-k+1 \\ & n-k+1 \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} C^{k+1} \\ \vdots \\ C^n \end{matrix}} \\ \boxed{0 \ n-k+1} & \nu-\lambda & P/(Gc_\nu) \\ \boxed{RT/G \ n-k+1} & RC/G & \nu-\lambda \end{array} \right|$$

D'où

$$D'_1 = (v-\lambda)^n \begin{vmatrix} v-\lambda & P/(Gc_v) \\ RC/G & v-\lambda \end{vmatrix} - RTC (v-\lambda)^n / G$$

$$D'_1 = (v-\lambda)^n \left[(v-\lambda)^2 - \frac{P R C}{G^2 c_v} - \frac{P}{G} \right]$$

$$D = (v-\lambda)^{2n} \left[(v-\lambda)^2 - \frac{P}{G} \frac{c_p}{c_v} \right]$$

On pose :

$$a^2 = \frac{P}{G} \frac{c_p}{c_v} = \gamma \frac{P}{G}$$

On démontre que ~~a est la célérité~~ du son dans le gaz considéré (expression valable pour un gaz parfait).

Les m valeurs propres sont alors :

$$\begin{aligned} \lambda_i &= v & 1 \leq i \leq 2n \\ \lambda_{2n+1} &= r^+ = v+a \\ \lambda_{2n+2} &= r^- = v-a \end{aligned}$$

Les vecteurs propres associés à la valeur propre v constituent un sous-espace vectoriel de dimension 2n de \mathbb{R}^m . En effet, on peut trouver 2n vecteurs x_i

$$x_i = \begin{bmatrix} x_{i1} \\ \vdots \\ x_{i2n+2} \end{bmatrix}$$

indépendants, solutions de l'équation :

$$B'x = vx$$

En décomposant :

$$\left[\begin{array}{l} v x_{i1} \\ \vdots \\ v x_{in} \\ \vdots \\ v x_{in+1} \\ \vdots \\ v x_{i2n} \end{array} \right] + \begin{bmatrix} G^1 x_{i2n+2} \\ \vdots \\ G^n x_{i2n+2} \\ \vdots \\ C^1 x_{i2n+2} \\ \vdots \\ C^n x_{i2n+2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v x_{i1} \\ \vdots \\ v x_{in} \\ \vdots \\ v x_{in+1} \\ \vdots \\ v x_{i2n} \end{bmatrix}$$

$$v x_{i2n+1} + \frac{P}{Gc_v} x_{i2n+2} = v x_{i2n+1}$$

$$\frac{RT}{G} \sum_{j=n+1}^{2n} x_{ij} + \frac{RC}{G} x_{i2n+1} + v x_{i2n+2} = v x_{i2n+2}$$

On en déduit :

$$x_{i2n+2} = 0$$

$$x_{ij} \text{ libres } 1 \leq j \leq 2n$$

$$x_{i2n+1} = -\frac{T}{C} \sum_{j=n+1}^{2n} x_{ij}$$

On choisit les $2n$ premières composantes des vecteurs propres associés à la valeur propre v

$$x_{ij} = \delta_{ij} \quad 1 \leq i \leq 2n, \quad 1 \leq j \leq 2n.$$

Les vecteurs propres x^+ et x^- associés aux valeurs propres r^+ et r^- sont déterminés par les systèmes respectifs (+) et (-)

$$(+)$$

$$\begin{cases} a x_i^+ = G^i x_{2n+2}^+ & 1 \leq i \leq n \\ a x_i^+ = C^i x_{2n+2}^+ & n+1 \leq i \leq 2n \\ a x_{2n+1}^+ = P/(Gc_v) x_{2n+2}^+ \\ a x_{2n+2}^+ = RT/G \sum_{i=n+1}^{2n} x_i^+ + RC/G x_{2n+1}^+ \end{cases}$$

$$(-)$$

$$\begin{cases} -a x_i^- = G^i x_{2n+2}^- & 1 \leq i \leq n \\ -a x_i^- = C^i x_{2n+2}^- & n+1 \leq i \leq 2n \\ -a x_{2n+1}^- = P/(Gc_v) x_{2n+2}^- \\ -a x_{2n+2}^- = RT/G \sum_{i=n+1}^{2n} x_i^- + RC/G x_{2n+1}^- \end{cases}$$

Les composantes x_{2n+1}^+ et x_{2n+2}^+ (respectivement x_{2n+1}^- et x_{2n+2}^-) sont liées par les relations.

$$(+)$$

$$\begin{cases} a x_{2n+1}^+ = P/(Gc_v) x_{2n+2}^+ \\ a x_{2n+2}^+ = \gamma P/(aG) x_{2n+2}^+ \end{cases}$$

$$(-)' \begin{cases} a x_{2n+1}^- = P/(Gc_v) x_{2n+2}^- \\ a x_{2n+2}^- = \gamma P/(aG) x_{2n+2}^- \end{cases}$$

L'une des deux relations de chacun des systèmes (+)' et (-)' est toujours vérifiée (car $a^2 = \gamma P/G$). Les composantes x_{2n+2}^+ et x_{2n+2}^- sont donc libres.

on choisit :

$$x_{2n+2}^+ = 1$$

$$x_{2n+2}^- = -1$$

On a donc trouvé m vecteurs indépendants associés à B' . La matrice P formée des colonnes des composantes de ces vecteurs s'écrit :

$$P = \begin{bmatrix} \boxed{I_{2n}} & \boxed{\frac{G}{a} i^n} & \boxed{\frac{G}{a} i^n} \\ \boxed{\frac{C}{a} i^n} & \boxed{\frac{C}{a} i^n} & \boxed{\frac{C}{a} i^n} \\ \boxed{0_n} & \boxed{-T/C_n} P/(aGc_v) & P/(aGc_v) \\ \boxed{0_{2n}} & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

L'existence de m vecteurs propres indépendants permet d'affirmer que B' est diagonalisable et que le système différentiel (∂_g) est totalement hyperbolique.

$$B' = P \Lambda P^{-1}$$

avec :

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \boxed{v I_{2n}} & \boxed{\begin{matrix} n \\ 0 \\ 2 \end{matrix}} \\ \boxed{\begin{matrix} 2 \\ 0 \\ n \end{matrix}} & \begin{matrix} v+a & 0 \\ 0 & v-a \end{matrix} \end{bmatrix}$$

La réponse au problème de CAUCHY et la méthode de résolution numérique déjà évoquée nécessitent le calcul de la matrice inverse P^{-1} de P . Ce calcul est donné en annexe.

On pourra se contenter de vérifier.

$$P^{-1} P = I_m$$

avec :

$$P^{-1} = \begin{bmatrix} \boxed{I_n} & \begin{bmatrix} -G^1 / (C\gamma) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ -G^n / (C\gamma) & \dots & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -G^{i,n} \\ \dots \\ -G^{n,n} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 - C^1 / (C\gamma) & \dots & C^1 / (C\gamma) \\ -C^i / (C\gamma) & \dots & 1 - C^i / (C\gamma) \\ -C^n / (C\gamma) & \dots & 1 - C^n / (C\gamma) \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -C^{i,n} \\ \dots \\ -C^{n,n} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} a / (2 C \gamma) & \dots & a / (2 C \gamma) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a / (2 C \gamma) & \dots & a / (2 C \gamma) \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} a \\ \dots \\ a \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1/2 \\ \dots \\ -1/2 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

On notera : $P^{-1} = (\bar{p}_{ij}^{-1})$

V - 2.4. Application de la méthode des caractéristiques au sous-système différentiel exprimant les bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement de la phase gazeuse.

On rappelle que le système (∂_g) peut s'écrire sous la forme :

$$\sum_{j=1}^m \bar{p}_{ij}^{-1} \left(\frac{\partial U^j}{\partial t} + \lambda_i \frac{\partial U^j}{\partial z} \right) = l''_i \quad 1 \leq i \leq m$$

En posant : $l''_i = \sum_{j=1}^m \bar{p}_{ij}^{-1} l'_j$

Le système d'équations aux dérivées partielles (∂_g) est équivalent au système d'équations différentielles (d_g) :

$$(d_g) \left. \begin{array}{l} \frac{dt}{ds_i} = 1 \\ \frac{dz}{ds_i} = \lambda_i \\ \sum_{j=1}^m \bar{p}_{ij}^{-1} \frac{dU^j}{ds_i} = l''_i \end{array} \right\} 1 \leq i \leq m$$

Les résultats acquis (§ V - 24) montrent les choses suivantes : en régime subsonique ($|v| < a$), une seule des valeurs propre de B' est négative, si l'on suppose $v \geq 0$ pour tout $z \geq 0$. En amont du réacteur ($z=0$), on devra se donner $m - 1$ relations pour pouvoir calculer $U^k(0, t)$

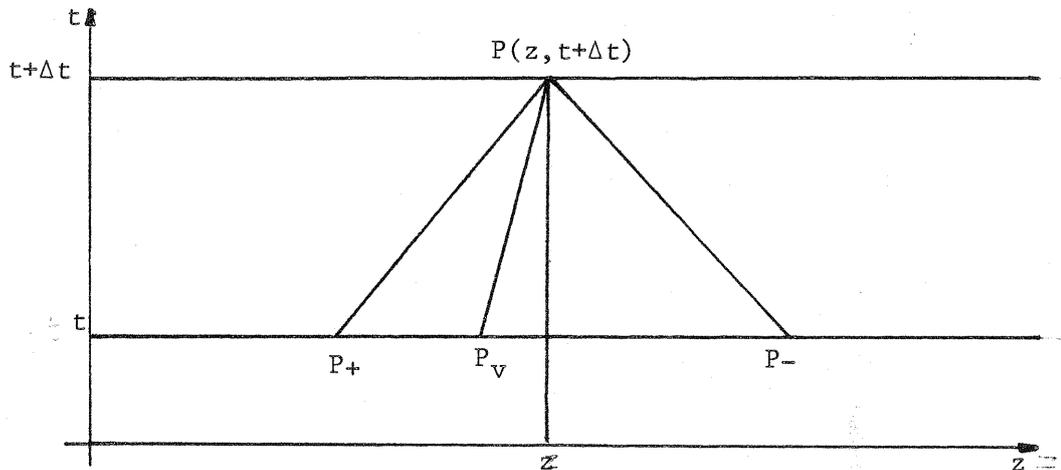
En aval ($z = H$), une seule condition aux limites suffira.

En régime supersonique ($|v| > a$), toutes les valeurs propres sont positives. Il faut se donner m conditions en amont du réacteur. En aval, il n'y a pas lieu de se donner de conditions aux limites.

La méthode de résolution numérique évoquée plus haut (§ V - 2d) permettra de définir la nature de ces relations; le problème de simulation étudié ici est un exemple de régime subsonique.

On rappelle que la méthode conduit à étudier m relations entre les variables U^k définies en un point P du domaine ξ à l'instant $t + \Delta t$ et les variables définies en des points P_h associés aux valeurs propres λ_h , à l'instant t :

$$U^k(P_h) = U^k(z - \lambda_h \Delta t, t)$$



On posera :

$$P_v = P_h, \quad 1 \leq h \leq 2n, \quad \text{point associé à la valeur propre } v.$$

$$P_+ = P_{2n+1} \quad \text{point associé à la valeur propre } r^+ = v+a$$

$$P_- = P_{2n+2} \quad \text{point associé à la valeur propre } r^- = v-a$$

La méthode de résolution numérique de (d_g) conduit à résoudre le système (r_g) de m équations à m inconnues $U^k(z, t + \Delta t)$, pour un nombre fini de points (z_i, t_{j+1}) de ξ' . A chaque instant t_j , on calcule $U^i(z_i, t_{j+1})$, à partir des $U^h(z_1, t_j)$, $1 \leq h \leq m$; $i-1 \leq i \leq i+1$.

$$(r_g): \sum_{h=1}^m P_{hk}^{-1} (U^k(z_i, t_{j+1}) - U^k(z_i - \lambda_h \Delta t, t_j)) = l_h'', \quad 1 \leq h \leq m$$

On rappelle que :

$$\Delta t = t_{j+1} - t_j$$

$$U^k = G^k \quad 1 \leq h \leq n$$

$$U^k = C^k \quad n+1 \leq h \leq 2n$$

$$U^{2n+1} = T (= T_g)$$

$$U^{2n+2} = v$$

On conservera les notations U^k , qui désigneront les variables en tout point $P \left| \begin{smallmatrix} z \\ t \end{smallmatrix} \right.$ explicitement déterminé (cf § V- 2.1 méthode de résolution numérique).

On explicite le système (r_g) , avec les notations :

$$U^k(z_i, t_{j+1}) = U^k$$

$$U^k(z_i - \lambda_h \Delta t, t_j) = U_h^k$$

$$U_h^k = U_v^k \quad 1 \leq h \leq 2n$$

$$U_{2n+1}^k = U_+^k$$

$$U_{2n+2}^k = U_-^k$$

$$(r_g) \left[\begin{array}{l} U^h - U_v^h - \frac{G^h}{CY} \sum_{k=n+1}^{2n} (U^k - U_v^k) - \frac{G^h}{TY} (U^{2n+1}) - U_v^{2n+1} = l_h'' \Delta t, \quad 1 \leq h \leq n \\ U^h - U_v^h - \frac{C^h}{CY} \sum_{k=n+1}^{2n} (U^k - U_v^k) - \frac{C^h}{TY} (U^{2n+1} - U_v^{2n+1}) = l_h'' \Delta t, \quad n+1 \leq h \leq 2n \\ \frac{a}{2CY} \sum_{k=n+1}^{2n} (U^k - U_+^k) + \frac{a}{2TY} (U^{2n+1} - U_+^{2n+1}) + \frac{1}{2} (U^{2n+2} - U_+^{2n+2}) = l_{2n+1}'' \Delta t \\ \frac{a}{2CY} \sum_{k=n+1}^{2n} (U^k - U_-^k) + \frac{a}{2TY} (U^{2n+1} - U_-^{2n+1}) - \frac{1}{2} (U^{2n+2} - U_-^{2n+2}) = l_{2n+2}'' \Delta t \end{array} \right.$$

$$(r_g) = \left\{ (r_g^h), \quad 1 \leq h \leq m \right\}$$

On explicite $L'' = \begin{bmatrix} l_1'' \\ \vdots \\ l_m'' \end{bmatrix} = P^{-1} L'$:

$$\left[\begin{array}{l} l_h'' = l_{gh} - \frac{G^h l_c}{C} - \frac{G^h l_T}{TGc_p} \quad 1 \leq h \leq n \\ l_h'' = l_{ch} - \frac{C^h l_c}{C} - \frac{C^h l_T}{TGc_p} \quad n+1 \leq h \leq 2n \\ l_{2n+1}'' = \frac{a l_c}{2C} + \frac{a l_T}{2TCc_p} + \frac{1}{2G} (-v l_g + l_v) \\ l_{2n+2}'' = \frac{a l_c}{2C} + \frac{a l_T}{2TGc_p} + \frac{1}{2G} (v l_g - l_v) \end{array} \right.$$

Les m relations (r_g) permettent donc théoriquement de calculer les fonctions U^k en tout point (z_i, t_j) à l'intérieur de ξ . Sur la frontière $z=0$, on doit remplacer les $m-1$ premières relations par autant de conditions à la limite choisies arbitrairement. Sur la frontière aval, les $m-1$ premières relations devront être satisfaites, la relation (r_g^m) étant remplacée par une condition aux limites.

Sur ce problème des conditions aux limites, il est ainsi démontré que l'on peut se fixer en amont les concentrations, les masses volumiques et la température des fractions gazeuses ; le calcul de la vitesse, même dans un schéma implicite, est alors immédiat, avec la relation (r_g^m) :

$$v \left[1 + \left(\frac{1g}{G} - f_v \right) \Delta t \right] = v_- + \frac{a}{\gamma} \left[2 - \frac{C_-}{C} - \frac{T_-}{T} \right] - a \cdot \Delta t \left[\frac{1C}{C} + \frac{1T}{TGc_p} \right]$$

En aval, on a démontré que l'on pouvait se fixer la pression. La $m^{\text{ième}}$ relation s'écrira donc :

$$R U^{2n+1} \sum_{k=n+1}^{2n} U^k = P_a$$

La détermination de U^h $1 \leq h \leq m$ se pose alors dans les mêmes termes que la détermination des fonctions U^h en tout point de l'intérieur de ξ : il s'agit d'affirmer le caractère plus ou moins implicite de la méthode de calcul afin de résoudre le système d'équations proposé tout en recherchant la meilleure stabilité du schéma.

On sait (§-2.1. Méthode de résolution) qu'un calcul de type explicite rend le système (r_g) linéaire par rapport aux inconnues U^h $1 \leq h \leq m$. (Ce ne serait pas le cas du système à résoudre en tout point de la frontière aval, avec la condition aux limites ci-dessus). On rappelle que le calcul des $U^h(z_i, t_j)$ ($1 \leq i \leq N$, $0 < j$) est alors fondé sur l'approximation suivante concernant les coefficients des matrices P^{-1} et L'' :

$$P^{-1} = P^{-1}(z_i, t_j)$$

$$L'' = L''(z_i, t_j)$$

En combinant les relations (r_g^h), on peut déterminer $U^k(z_i, t_j)$ $1 \leq k \leq m$

La combinaison (r_g^{2n+1}) - (r_g^{2n+2}) conduit à la relation donnant U^{2n+2} :

$$U^{2n+2} = \frac{a}{C\gamma} \sum_{k=n+1}^{2n} \frac{U_+^k - U_-^k}{2} + \frac{a}{T\gamma} \frac{U_+^{2n+1} - U_-^{2n+1}}{2} + \frac{U_+^{2n+2} + U_-^{2n+2}}{2} + \frac{-v1g+1v}{G}$$

On effectue les combinaisons linéaires $\sum_{h=n+1}^{2n} (r_g^h)$ et (r_g^{2n+1}) + (r_g^{2n+2}) :

$$\frac{\gamma-1}{\gamma} \sum_{k=n+1}^{2n} (U^k - U_v^k) - \frac{C}{T\gamma} (U^{2n+1} - U_v^{2n+1}) = \sum_{k=n+1}^{2n} l''_h \cdot \Delta t = -\frac{C1T_-}{TGc_p} \Delta t$$

$$\frac{a}{C\gamma} \sum_{k=n+1}^{2n} U^k - \frac{a}{C\gamma} \sum_{k=n+1}^{2n} \frac{U_+^k + U_-^k}{2} + \frac{a}{T\gamma} U^{2n+1} - \frac{a}{T\gamma} \frac{U_+^{2n+1} + U_-^{2n+1}}{2} - \frac{U_+^{2n+2} - U_-^{2n+2}}{2}$$

$$= (l''_{2n+1} + l''_{2n+2}) \Delta t$$

On peut alors déterminer U^{2n+1} et $U^c = \sum_{k=n+1}^{2n} U^k$

$$U^c = \sum_{k=n+1}^{2n} U_v^k + \frac{1}{\gamma} \sum_{k=n+1}^{2n} \left(\frac{U_+^k + U_-^k}{2} - U_v^k \right) + \frac{C}{T\gamma} \left(\frac{U_+^{2n+1} + U_-^{2n+1}}{2} - U_v^{2n+1} \right) + \frac{c}{a} \frac{U_+^{2n+2} - U_-^{2n+2}}{2} + l_c \Delta t$$

$$U^{2n+1} = U_v^{2n+1} + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T}{C} \sum_{k=n+1}^{2n} \left(\frac{U_+^k + U_-^k}{2} - U_v^k \right) + \frac{\gamma-1}{\gamma} \left(\frac{U_+^{2n+1} + U_-^{2n+1}}{2} - U_v^{2n+1} \right) + (\gamma-1) \frac{T}{a} \frac{U_+^{2n+2} - U_-^{2n+2}}{2} + (\gamma-1) \frac{T}{C} l_c \Delta t + \gamma \frac{1T}{Gc_p} \Delta t$$

La détermination des U^h est alors complète :

$$(e) \quad \left[\begin{array}{l} U^h = U_v^h + \frac{\alpha}{\gamma} G^h + l_{gh} \Delta t \quad 1 \leq h \leq n \\ U^h = U_v^h + \frac{\alpha}{\gamma} C^h + l_{ch} \Delta t \quad n+1 \leq h \leq 2n \\ U^{2n+1} = U_v^{2n+1} + \frac{\gamma-1}{\gamma} \alpha T + \gamma \frac{1T}{Gc_p} \Delta t + (\gamma-1) \frac{T}{c} l_c \Delta t \\ U^{2n+2} = \frac{U_+^{2n+2} + U_-^{2n+2}}{2} + \frac{\beta}{\gamma} a + \frac{l_v - v l_g}{G} \Delta t \end{array} \right.$$

avec :

$$\alpha = \frac{1}{C} \sum_{k=n+1}^{2n} \left(\frac{U_+^k + U_-^k}{2} - U_v^k \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{U_+^{2n+1} + U_-^{2n+1}}{2} - U_v^{2n+1} \right) + \gamma \frac{U_+^{2n+2} - U_-^{2n+2}}{a}$$

$$\beta = \frac{1}{C} \sum_{k=n+1}^{2n} \frac{U_+^k - U_-^k}{2} + \frac{1}{T} \frac{U_+^{2n+1} - U_-^{2n+1}}{2}$$

V - 2.5. Exploitation de la méthode par le programme de calcul.

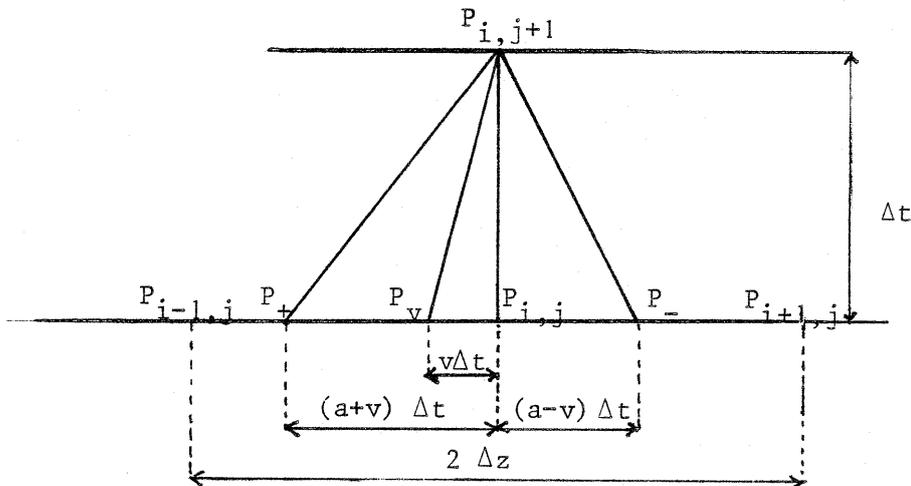
Les applications directes de la méthode des caractéristiques concernant la détermination des conditions aux limites et la méthode de résolution numérique n'ont pas encore été effectuées, dans la mesure où l'on a d'abord cherché à exploiter au mieux une méthode aux différences finies dont la stabilité du schéma de discrétisation était assurée, avec des moyens informatiques limités compte tenu des temps de calculs nécessaires.

Les calculs théoriques qui résultent de cette méthode ont tout de même permis de démontrer que l'on pouvait choisir des conditions aux limites concernant la phase gazeuse, dont le nombre est imposé :

en amont : concentrations, masses volumiques, températures (2n+1 conditions)
en aval : pression (1 condition)

Le calcul montre aussi que l'on peut choisir des conditions aux limites compatibles avec des conditions expérimentales (d'où le choix précédent).

A partir des calculs que l'on vient d'effectuer, on peut aussi juger de la validité des conditions aux limites appliquées à une méthode implicite aux différences finies, conditions écrites au § V-1.3.3. Pour cela, on suppose que les m relations nécessaires au calcul des U^h , $1 \leq h \leq m$ en amont et en aval du réacteur ont la forme (r_g) , ce qui suppose que l'on connaisse en amont U_v^h et U_+^h , $1 \leq h \leq m$ et en aval U_-^h , $1 \leq h \leq m$. On se ramène alors à l'étude des relations (e) (§V-2.4).



On remarquera que le calcul des variables en un point P dépend de la valeur de toutes les variables en les points associés P_+ , P_- , P_v . Cette dépendance est cependant inégale.

Le calcul respectif des concentrations, masses et température dépend explicitement de la valeur des variables respectives en P_v , et dépend des autres variables par l'intermédiaire de α . Tandis que le calcul de la vitesse fait intervenir explicitement les valeurs de la vitesse en P_+ et P_- , les autres variables n'intervenant que par l'intermédiaire de β . Un calcul des variables en P_v , P_+ et P_- , par interpolation linéaire entre P_{i-1} et P_i et P_i et P_{i+1} permet de développer α et β en fonction de Δt et Δz en utilisant les approximations des dérivées première et seconde des variables par rapport à z utilisées dans le schéma implicite du § V - 1. Afin d'alléger l'écriture, seul l'indice d'espace i apparaîtra, l'indice de temps étant alors supposé égal à $j+1$. On suppose enfin (critère de stabilité § V - 2.1) que Δt est voisin de sa limite supérieure et que $v \ll a$:

$$a \Delta t \sim \Delta z$$

On écrit les développements suivant :

$$(e_1) \quad \left[\begin{array}{l} U_v^h = U_i^h + (U_{i-1}^h - U_i^h) v_i \frac{\Delta t}{\Delta z} \\ \frac{U_+^h + U_-^h}{2} = U_i^h + \frac{a\Delta t}{\Delta z} \left(\frac{U_{i+1}^h + U_{i-1}^h}{2} - U_i^h \right) + \frac{v\Delta t}{\Delta z} \frac{U_{i-1}^h - U_{i+1}^h}{2} \\ \alpha \sim \frac{a\Delta t}{\Delta z} \left[\frac{1}{C_i} \left(\frac{C_{i+1} + C_{i-1}}{2} - C_i \right) + \frac{1}{T_i} \left(\frac{T_{i+1} + T_{i-1}}{2} - T_i \right) \right] + \gamma \frac{\Delta t}{\Delta z} \frac{v_{i-1} - v_{i+1}}{2} \\ \beta \sim \frac{a\Delta t}{\Delta z} \left[\frac{1}{C_i} \frac{C_{i-1} - C_{i+1}}{2} + \frac{1}{T_i} \frac{T_{i-1} - T_{i+1}}{2} \right] \end{array} \right.$$

$$(e_2) \quad \left[\begin{array}{l} U_v^h = U_i^h - v_i \left(\frac{\partial U^h}{\partial z} \right)_i \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t \cdot \Delta z^2) \\ \frac{U_+^h + U_-^h}{2} = U_i^h + a \left(\frac{\partial^2 U^h}{\partial z^2} \right)_i \Delta t \cdot \Delta z - v_i \left(\frac{\partial U^h}{\partial z} \right)_i \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t \cdot \Delta z^2) \\ \alpha \sim a \frac{1}{C_i} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_i + \frac{1}{T_i} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)_i \Delta t \cdot \Delta z - \gamma \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_i \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t \cdot \Delta z^2) \\ \beta \sim -\frac{a}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_i \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t \cdot \Delta z^2) \Rightarrow \frac{\beta a}{\gamma} \sim -\frac{1}{G_i} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_i \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t \cdot \Delta z^2) \end{array} \right.$$

Le développement de α sous la forme (e2) montre que les relations utilisées au § V-1.3.3 dans l'étude des conditions aux limites conduisent à introduire une erreur de l'ordre de $\frac{1}{\gamma} \left[\frac{1}{C_i} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_i + \frac{1}{T_i} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)_i \right] U^h \Delta z^2$ dans le calcul de la variable U^h pour $i = 0$ et $i = M$, $1 \leq i \leq m-1$

L'utilisation des relations (e2) dans le calcul de la vitesse ($v = U^{2n+2}$) conduit à la relation :

$$v_i^{j+1} \sim v_i^j - v_i^j \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_i^j \Delta t + \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)_i^j \Delta z^2 - \frac{1}{G_i} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_i^j \Delta t + \left(\frac{1_{v-v} 1_g}{G} \right)_i^j \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t \Delta z^2)$$

On rappelle la relation effectivement utilisée aux limites $i = 0$ et $i = M$ (calcul "implicite" de \overline{GV}):

$$\begin{aligned} (\overline{GV})_i^{j+1} \sim (GV)_i^j + v_i^j \left(\frac{\partial G}{\partial t} \right)_i^j \Delta t - v_i^j 1_{g_i}^j \Delta t - \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_i^{j+1} \Delta t \\ - (\overline{GV})_i^{j+1} \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_i^j \Delta t + 1_{v_i}^{j+1} \Delta t \end{aligned}$$

La différence entre les deux développements est de l'ordre de $\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \Delta z^2$ sur le calcul de v .

On connaît donc l'erreur théorique à laquelle conduit le calcul des variables aux limites $i = 0$ et $i = M$, retenu dans la méthode aux différences (§ V-1.3.3), à chaque itération.

Il est a priori difficile d'en analyser la portée sur la durée de toute une simulation. On retiendra que l'erreur induite par ce calcul est du même ordre que l'erreur induite par le choix d'un schéma centré (§ V-1.2.1.).

VI- APPLICATION ET LIMITE DU MODELE ET DE LA METHODE DE CALCUL PROPOSES.

On intègre le système d'équation proposé § IV-5. à partir de la méthode numérique retenu § V-1.3.2. et V-1.3.3. et d'un ensemble de données numériques exogènes caractéristiques du réacteur expérimental (§ III) et liées aux hypothèses du modèle (§ IV-2. et IV-3.). Après la présentation des résultats numériques obtenus, suivra un examen critique des hypothèses du modèle.

VI - 1. Conditions d'exploitation de la méthode.

L'ensemble des données numériques présentées ici est de nature à tester la méthode de résolution numérique proposée. Les valeurs présentées comme exogènes et relatives aux flux de transferts entre phases et aux termes de source de masse, d'énergie, de quantité de mouvement pourront être modifiées en fonction des résultats numériques.

VI - 1.1. Données numériques propres au système physico-chimique.

Les données géométriques du réacteur sont celles du réacteur cylindrique expérimental à lit fixe de copeaux de hêtre. La surface volumique des copeaux a été fixée arbitrairement dans la mesure où leur forme et leur taille sont très variables. (§ III-1.4.).

Les propriétés des constituants gazeux sont déterminées à partir des données du "Handbook of Chemistry and Physics" (49^e édition) et de "The properties of gases and liquids" (3^e édition) de REID, PRAUSNITZ et SHERWOOD. Elles sont rappelées, avec le calcul des chaleurs spécifiques et de l'équilibre liquide vapeur, en annexe.

Les données relatives aux réactions chimiques sont fondées sur l'étude de Zelma KAOUAL : "Pyrolyse du bois. Approche par les méthodes ATD et ATG" et des analyses du Centre Technique Forestier Tropical (DOAT, PETROFF, 1978).

Données générales sur le réacteur et le lit réactant :

Hauteur du lit	1.20 m
Diamètre intérieur du réacteur.	0.37 m
Masse volumique apparente du bois	155.0 kg.m ⁻³ de réacteur
Masse volumique du hêtre	570. kg m ⁻³
Porosité	0.728
Surface volumique	1000.m ⁻¹
Coefficient de transfert de chaleur par la paroi	0.3 J m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹
Chaleur massique du bois sec (avant pyrolyse)	0.4 kcal kg ⁻¹ K ⁻¹
Chaleur massique du charbon (bois après pyrolyse)	0.25 kcal kg ⁻¹ K ⁻¹

Chaleur massique du résidu solide

interpolation linéaire suivant la perte de poids entre les 2 valeurs ci-dessus.

Coefficient "multiplicateur" de perte de charge (§ VI-2).

18.

Calcul des coefficients de transfert.

On utilise les relations définies au § IV-212b et les données numériques suivantes :

Viscosité dynamique supposée du gaz	$\sim 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ N.s.m}^{-2}$
Diamètre moyen des particules	$\sim 10^{-2} \text{ m}$
Masse volumique du gaz	$\sim 0.7 \text{ kg m}^{-3}$
Vitesse moyenne de l'écoulement en fût vide	$\sim 0.5 \text{ m.s}^{-1} (*)$
Coefficient de diffusion de la fraction gazeuse condensable	$\sim 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Conductibilité thermique du gaz	$\sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Chaleur massique du gaz à pression constante	$\sim 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Certaines de ces valeurs varient théoriquement avec la température. On les supposera constantes dans le domaine de température parcouru par le système (400 à 800 K)

On déduit les valeurs des nombres adimensionnels :

$$Re \sim 200$$

$$Sc \sim 2$$

$$Pr \sim 3$$

Les relations de RANZ et MARSHALL, et KUNIÏ et LEVENSPIEL permettent de calculer les coefficients de transfert de matière (k) et de chaleur (h) :

$$k \text{ de } 2 \cdot 10^{-3} \text{ à } 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$$

$$h \text{ de } 20 \text{ à } 100 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Dans un premier temps, les valeurs retenues sont les suivantes :

$$k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$$

$$h = 25 \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Données concernant les réactions chimiques.

KAQUAL a effectué des ATD et ATG sur des particules de bois dans des conditions de vitesse d'écoulement gazeux et de variation temporelle de température proches des conditions expérimentales d'emploi du réacteur à lit fixe. Les valeurs numériques retenues ici sont directement fondées sur ses analyses.

On ne considère que trois réactions de décomposition exothermiques, en négligeant la réaction endothermique observée sur le bois entre 150 et 200° C.

(*) Ordre de grandeur de la vitesse calculée par le programme de simulation, plus élevée que la vitesse observée expérimentalement.

On peut donc considérer que l'on simule la pyrolyse d'un bois déjà torréfié. On distingue trois "fractions" dans la phase gazeuse, au sens retenu § IV-511.

Les valeurs numériques sont fondées sur les ATD de KAOUAL et le tableau 234 établi à partir des résultats de PETROFF et DOAT :

températures seuils	T1 = 200° C		
	T2 = 310° C		
	T3 = 360° C		
réaction	fraction gazeuse	dégagement gazeux	masse molaire moyen-
(i)	(j)	kg/kg bois sec	ne de la fraction
		ΔB_{ij}	dégagée
1	"fraction légère"	(1) .2350	20.7
	"fraction lourde"	(2) .0	-
	"gaz incondensa- bles"	(3) .0150	40.0
2		(1) .1130	24.9
		(2) .0580	230.
		(3) .0850	36.3
3		(1) .034992	25.6
		(2) .058922	230.
		(3) .079920	17.6
temps de réaction	$\Delta t_1 = 1000.$ s		
	$\Delta t_2 = 460.$ s		
	$\Delta t_3 = 1300.$ s		
chaleurs de réaction (à 250° C)	$Qr_1 = - 120.$ kcal/kg bois sec		
	$Qr_2 = - 65.$ "		
	$Qr_3 = - 65.$ "		

Deux hypothèses seront successivement retenues à propos des chaleurs de réaction :

- 1. elles sont indépendantes de la température.
- 2. elles varient linéairement avec la température de façon à être nulles à 525° C.

Données concernant l'équilibre liquide-vapeur.

Dans le domaine de température que le système est supposé parcourir, seule la "fraction lourde" (2) est condensable dans le réacteur.

Chaleur de condensation : 600 000 J. kg⁻¹

VI-4.2. Conditions aux limites.

Le choix des valeurs numériques traduisant les conditions aux limites est fondée sur l'étude du § V-133. Les notations sont celles du § V-132.

Conditions initiales.

On impose, à l'instant initial $t_0 = 0$, l'homogénéité du réacteur par rapport à toutes les m variables f^k du système :

$$f^k(z, 0) = f_0^k \quad 1 \leq k \leq m$$

La vitesse d'écoulement des gaz est nulle

$$v_0 = 0$$

Les températures sont choisies inférieures à la température seuil minimale (473 K)

$$T_g = T_{g0} = T_0 = 400 \text{ K}$$

Le bois n'a subi aucune transformation chimique. Il n'y a pas de condensat :

$$B = B_0$$

$$liq_0 = 0$$

les fractions molaires des trois fractions gazeuses sont fixées, ainsi que les masses molaires. On peut ainsi calculer les concentrations molaires, en fixant la pression égale à une atmosphère :

$$\left. \begin{array}{ll} x_0^1 = 0.42 & M^1 = 18. \\ x_0^2 = 0 & \\ x_0^3 = 0.58 & M^3 = 44. \end{array} \right\} \text{ gaz voisin du "gaz de recyclage" } \\ (\text{\S-III})$$

$$P_0 = P_a = 10^5 \text{ Pa}$$

$$C_0^\alpha = x_0^\alpha \frac{P_a}{R T_0}$$

Conditions aux limites spatiales.

amont ($z = -\frac{\Delta z}{2}$)

On choisit une variation de la température du gaz en amont :

$$T_g\left(-\frac{\Delta z}{2}, t\right) = T_a - T_b \cdot e^{-c \cdot t/100}$$

avec $T_a - T_g\left(-\frac{\Delta z}{2}, 100\right) = T_d \Leftrightarrow c = \text{Log} \frac{T_d}{T_b}$

$$T_g\left(-\frac{\Delta z}{2}, 0\right) = T_a - T_b = T_0$$

on fixe

$$\begin{array}{ll} T_d = & 6 \text{ K} \\ T_a = & 673 \text{ K} \\ T_b = & 273 \text{ K} \end{array}$$

Les fractions molaires restent égales aux fractions molaires initiales dans

le réacteur :

$$x^{\alpha}(-\frac{\Delta z}{2}, t) = x_0^{\alpha}$$

On impose une augmentation linéaire de la pression sur un temps limité :

$$P = P_a + (P_0 - P_a) t \quad \text{si } t < t_{p_0}$$

$$P = P_0 \quad \text{si } t > t_{p_0}$$

en ayant retenu : $t_{p_0} = 1s$

$$\Delta P = P_0 - P_a = 500 \text{ Pa}$$

aval ($z = H + \frac{\Delta Z}{2}$)

Seule la pression est fixée :

$$P(H + \frac{\Delta Z}{2}, t) = P_a$$

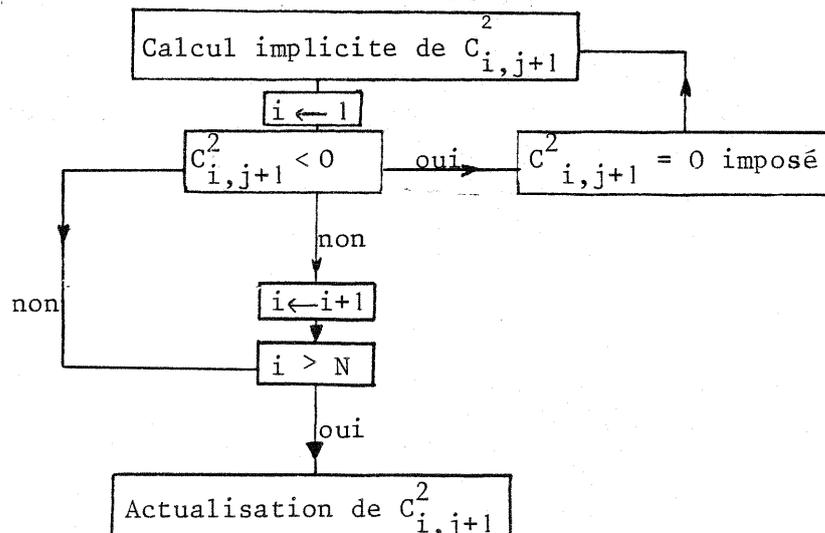
VI-1.3. Introduction d'un calcul de sous-relaxation.

Les premières applications numériques effectuées montrent que certaines variables peuvent prendre des valeurs sans signification physique. C'est le cas de la concentration C^2 prenant des valeurs négatives. Ce problème est indépendant de la stabilité du schéma numérique. Il était théoriquement prévisible qu'il se pose :

par exemple : si $C_{0,j}^2 = C_{1,j}^2 = 0$; $C_{i,j}^2 > 0$; $2 < i < N$; $\sigma_{g1,j} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C^2}{\partial t}\right)_i^{j+1} = -\left(\frac{\partial C^2}{\partial z}\right)_i^{j+1} < 0$

alors $C_{1,j+1}^2 < 0$

Il importe alors d'effectuer un calcul de relaxation qui maintienne cette variable dans le domaine des valeurs positives ou nulles. L'étape intermédiaire de relaxation dans l'organigramme (§ V-432, tableau 513b), qui n'a pas modifié la stabilité du schéma numérique, est la suivante :



VI - 2. Résultats de la méthode d'analyse numérique.

Afin de progresser dans le choix des méthodes, des résultats numériques ont déjà été mentionnés (§ V). C'est ainsi que d'un calcul qui divergeait en quelques dizaines d'itérations avec un pas en temps très faible ($\sim 10^{-6}$ s), on est parvenu à un calcul stable avec un pas en temps permettant l'exploitation du modèle.

Parmi les données numériques exogènes de l'ensemble de référence (§ VI-1), certains des paramètres seront modifiés.

VI - 2.1. Informatique.

Le résultat essentiel à ce niveau est le temps de calcul nécessaire à l'ordinateur pour effectuer la simulation désirée.

Le nombre d'opérations mathématiques effectuées à chaque itération est proportionnel au nombre N de points en espace retenus pour le calcul des variables, à quelques opérations près, liées à l'actualisation des conditions aux limites. Le temps t_c d'exécution du programme de calcul est proportionnel à N et à J (nombre d'itérations).

$$t_c = k_1 N J \quad (k_1 \text{ caractéristique de l'ordinateur})$$

On a pu vérifier une relation entre N et le pas en temps ΔT autorisé pour qu'il n'y ait pas divergence du calcul :

$$N \cdot \Delta T < k_2 \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ s} \quad (k_2 \text{ caractéristique de la méthode de calcul})$$

Plus précisément, cette valeur maximum du produit $N \cdot \Delta T$ peut être augmentée, jusqu'à être doublée, (à N fixé), si l'on simule le chauffage de la matière contenue dans réacteur, avant réaction chimique (lors des calculs propres aux premières itérations).

Compte tenu de ces résultats, la simulation du fonctionnement du réacteur pendant un temps t_m donné impose un nombre J d'itérations et un temps calcul t_c :

$$J = \frac{t_m}{\Delta t} \geq \frac{N t_m}{k_2}$$

$$t_c \geq \frac{k_1}{k_2} N^2 t_m$$

La simulation du réacteur pendant une seconde de temps réel, sur un matériel CII - IRIS 80, nécessite environ 1,3 mn de temps calcul si $N = 6$: 65 heures de temps calcul sont donc nécessaires pour simuler le réacteur sur la durée d'une pyrolyse ($\sim 3\,000$ s) avec un nombre de points en espace égal au nombre de points expérimentaux (§ III, $N = 6$). On a pu vérifier que ce temps calcul (et k_1) pouvait être diminué d'un facteur 8 sur le matériel UNIVAC du Ministère des Armées.

L'importance des temps calculs exigés explique le petit nombre de simulations effectuées.

VI-2.2. Analyse numérique.VI-2.2.1. Schéma numérique aux bornes.

Dans la méthode de détermination des conditions aux limites retenues (§ V-1.3.3.), il est nécessaire de discrétiser aux frontières les termes dérivés par rapport à z intervenant dans le bilan quantité de mouvement : $\frac{\partial P}{\partial z}$ et $\frac{\partial v}{\partial z}$. Plusieurs

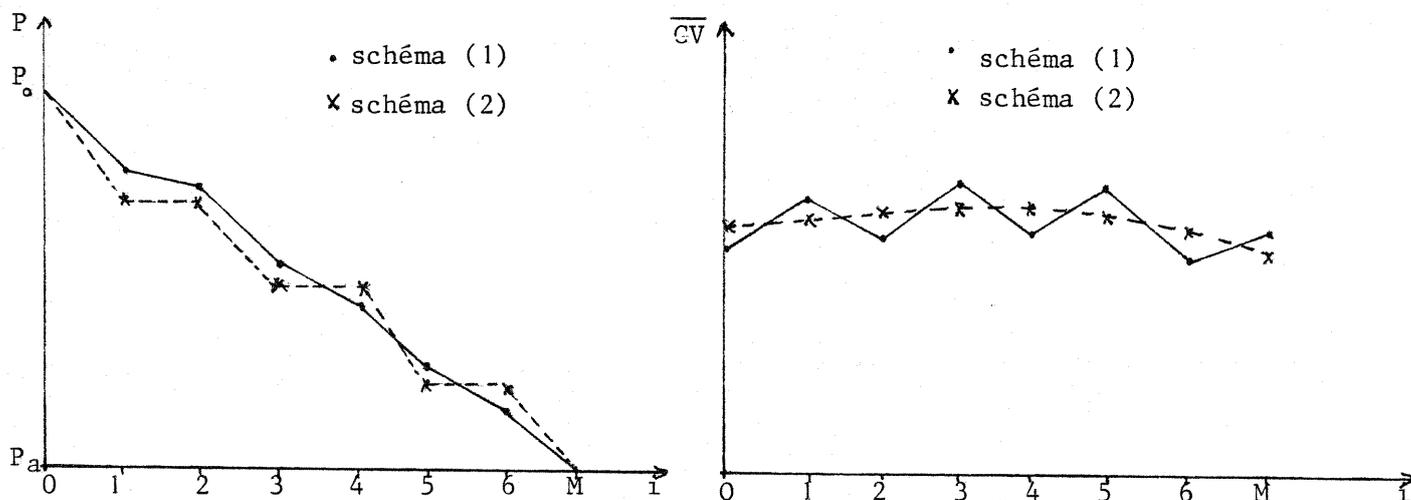
schémas ont été étudiés, parmi ceux-ci :

$$(1) : \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_0^j = \frac{P_{1,j} - P_{0,j}}{\Delta z} ; \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_0^j = - \frac{v_{1,j} - v_{0,j}}{\Delta z} \quad (\text{on écrirait de même les termes à la frontière aval})$$

$$(2) : \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_0^j = \frac{P_{1,j} - P_{0,j}}{2 \Delta z} ; \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_0^j = \frac{v_{1,j} - v_{0,j}}{2 \Delta z} \quad (\text{de même à la frontière aval})$$

Au bout de quelques milliers d'itérations, les gradients de pression et de flux massique selon z sont significativement différents (fig 622a) :

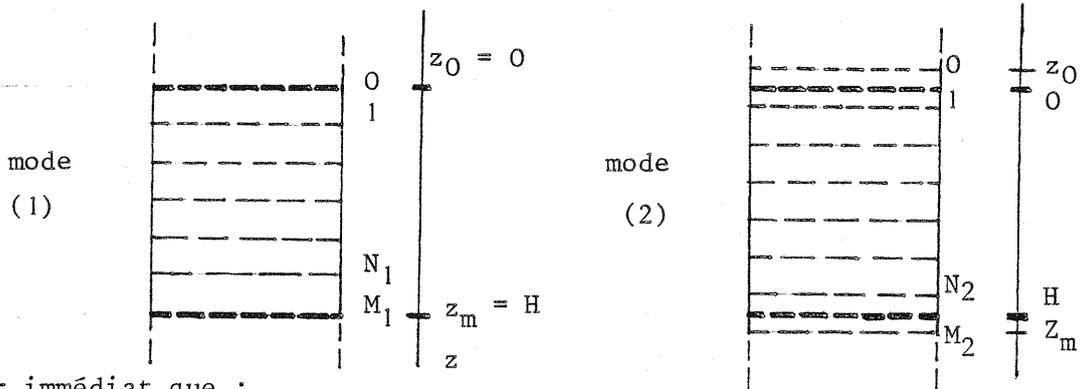
fig 622a . Influence du schéma numérique aux bornes
sur les gradients de pression et de flux massique
(N = 6)



Une légère variation alternée sur chacun des points de calcul en z est observée sur les courbes $P(z)$ et $\overline{GV}(z)$, variation dont l'amplitude $P_{i+1} - P_i$ (respectivement $\overline{GV}_{i+1} - \overline{GV}_i$) par rapport à $P_0 - P_a$ (respectivement \overline{GV}_i) ne dépasse pas 3 %, avec le schéma numérique (1). L'emploi du schéma (2) conduit à une absence d'oscillations sur \overline{GV} , et à une courbe en escalier pour P . Au regard de l'évolution de toutes les variables sur plusieurs milliers d'itérations, le schéma (1) a été retenu.

Le schéma de discrétisation interfère avec la discrétisation du domaine de simulation. On compare les deux modes suivants de discrétisation du domaine spatial,

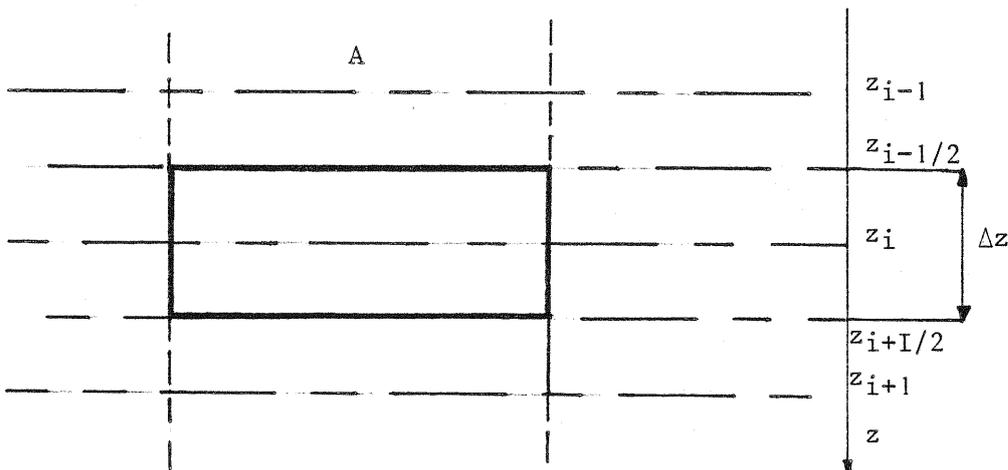
qui, avec un pas en espace Δz identique, conduisent à des nombres N différents de points de calcul hors limites :



Il est immédiat que :

$$N_2 = N_1 + 1$$

On peut montrer qu'un schéma de discrétisation centré en z et décentré en t appliqué au système d'équations différentielles de modélisation est cohérent avec la détermination des bilans des grandeurs conservatives w en jeu (masse, énergie, quantité de mouvement) sur des volumes finis homogènes, éléments de volume du réacteur cylindrique de section A et d'épaisseur Δz . On effectue le bilan de la grandeur volumique conservative w entre les instants t et $t + \Delta t$ sur un volume de coordonnée moyenne z , dans lequel toutes les variables sont supposées homogènes en effectuant une moyenne pour la détermination des flux Φ entrant et sortant aux frontières $z_{i-1/2}$ et $z_{i+1/2}$ et connus à l'instant $t + \Delta t$:



$$w(z_i, t+\Delta t) - w(z_i, t) \cdot A \cdot \Delta z = [\Phi(z_{i-1/2}, t+\Delta t) - \Phi(z_{i+1/2}, t+\Delta t)] \cdot \Delta t + \sigma \cdot A \cdot \Delta z \cdot \Delta t$$

$$\text{avec : } \Phi(z_{i+1/2}) = (\Phi(z_i) + \Phi(z_{i+1}))/2 \Rightarrow \Phi(z_{i-1/2}) - \Phi(z_{i+1/2}) = \frac{\Phi_{i-1} - \Phi_{i+1}}{2}$$

On retrouve les équations de discrétisation adoptées § V-1.3.2.

On vérifie de même que la somme des flux de conduction de chaleur entrant

$$\lambda \frac{T_{i-1} - T_i}{\Delta z} + \lambda \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta z} \quad \text{conduit à la forme discrétisée de}$$

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{T_{i-1} + T_{i+1} - 2T_i}{\Delta z^2} \quad \text{dans les bilans d'énergie.}$$

Puisque le calcul aux différences finies de la méthode de résolution numérique est cohérent avec le calcul sur des volumes finis, on considère que le mode de discrétisation (2) est mieux adapté au problème de simulation. Cela conduit cependant au problème de la détermination des frontières z_0 et z_m que l'on considère comme les abscisses moyennes de couches limites fictives d'épaisseur Δz :

$$z_0 = -\Delta z/2 \quad ; \quad z_m = H + \Delta z/2$$

VI 2.2.2. Stabilité du schéma numérique - Phénomène de battements.

On considère que le schéma numérique est instable par rapport à l'une des variables indépendantes t ou z lorsque l'amplitude des éventuelles oscillations des variables selon t ou z devient significative. On définit le phénomène d'instabilité d'une variable F par la convexité de F par rapport à l'une des variables t ou z :

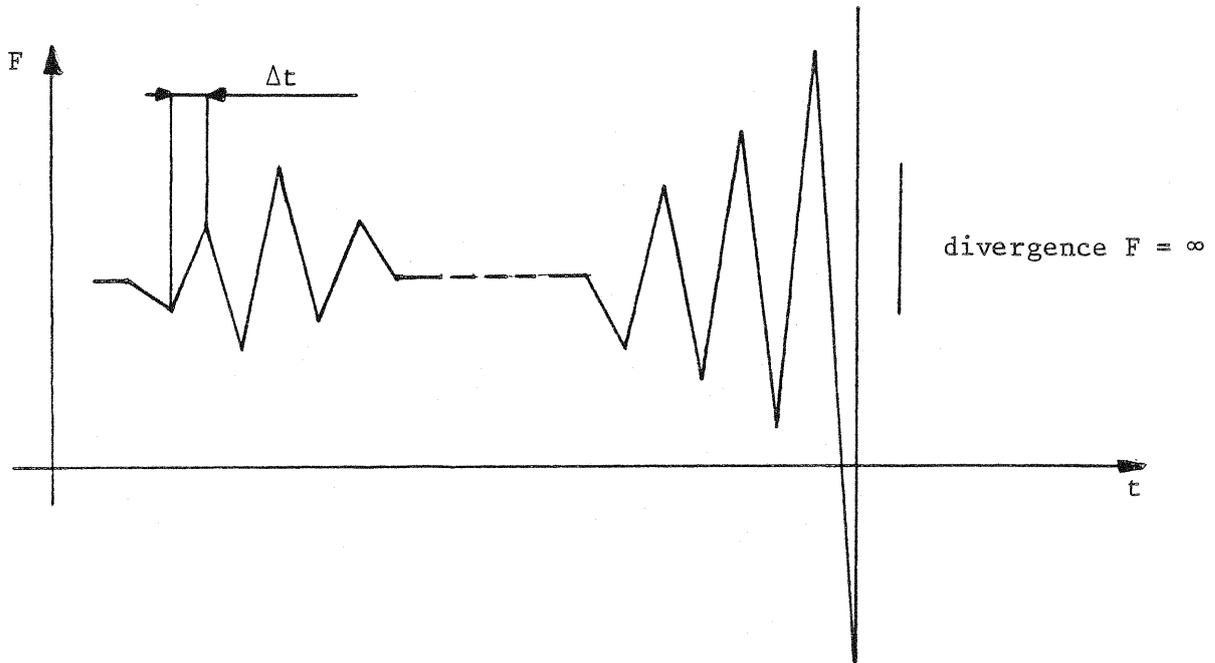
$$\text{il y a instabilité de } F \text{ selon } t \Leftrightarrow \forall j: \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \right)_i^j \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \right)_i^{j+1} < 0$$

$$\text{il y a instabilité de } F \text{ selon } z \Leftrightarrow \forall i: \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right)_i^j \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right)_{i+1}^j < 0$$

Avec le jeu d'hypothèses numériques de référence (§ VI-1), la stabilité du schéma numérique est assurée. Cependant, la modification de l'une des données exogènes conduit parfois à l'instabilité du schéma : on rencontre ce phénomène d'instabilité en particulier lorsque la vitesse d'écoulement du gaz est voisine de 0. On rencontre éventuellement plusieurs séries d'oscillations avant que le schéma ne diverge totalement (fig 622b).

Indépendamment de ces oscillations de période égale à $2\Delta t$ ou $2\Delta z$, on rencontre des phénomènes d'oscillations de périodes supérieures. Elles sont manifestes lorsqu'on considère les variables fonction du temps t (cf courbes du § VI - 23 et figure 622c) : les périodes sont de l'ordre de $10^6 \cdot \Delta t$ à $10^7 \cdot \Delta t$. On appelle battements ces oscillations.

Fig 622b. Exemple d'instabilité rencontrée sur une variable F selon t .
 les séries d'oscillations peuvent être séparées par 10^3 à $10^5 \Delta t$
 l'amplitude relative à $|F|$ varie de 10^{-2} à ∞ .



La cause de l'apparition des phénomènes de battement peut être d'origine numérique et propre à la méthode de résolution, ou d'origine physique et propre au système physique que l'on veut modéliser.

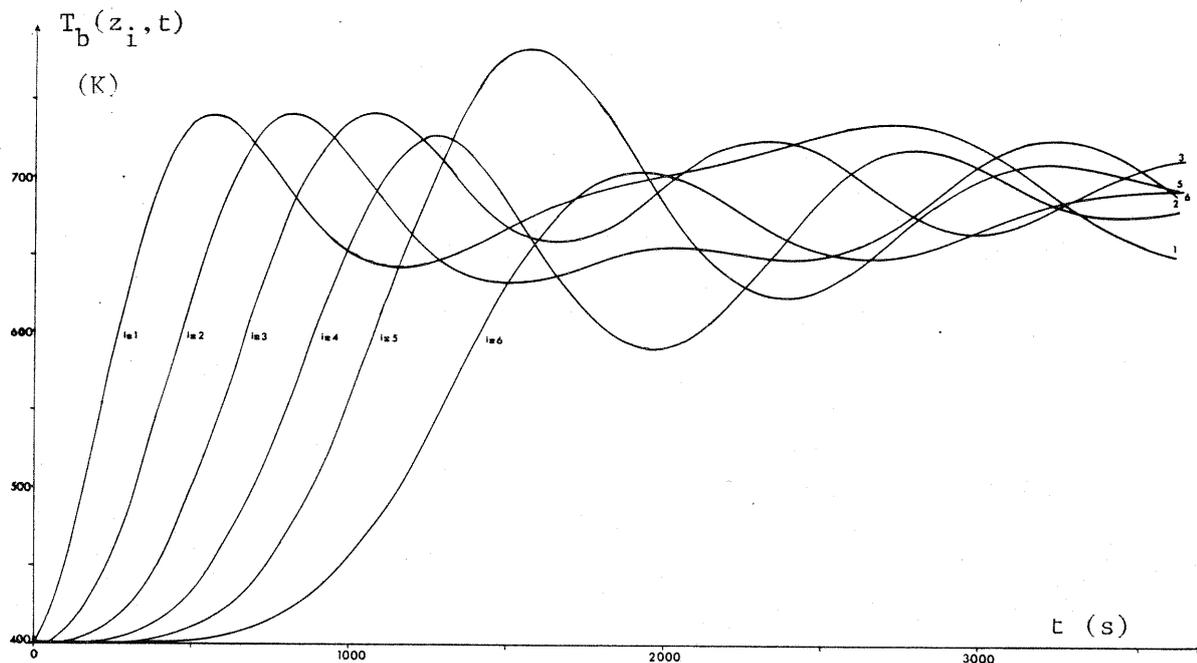
On a pu montrer que la méthode de résolution numérique engendre des phénomènes de battements en simulant le chauffage de la matière contenue dans le réacteur en l'absence de toute réaction chimique et de toute condensation. Il suffit pour cela de modifier l'ensemble des données de référence de la manière suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta B_{ij} = 0 \\ Q_{r_i} = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 1 \leq i \leq 3 \\ 1 \leq j \leq 3 \end{array} \right.$$

Le calcul est effectué pour $N = 6$. La figure 622c donne les courbes $T_b(z_i, t_j)$ en fonction du temps t . Le seul fait que la température du solide dépasse la température du gaz de réchauffage en au moins un point du réacteur suffit à montrer l'influence intrinsèque de la méthode de résolution sur les résultats numériques. On remarquera cependant que l'amplitude des battements diminue lorsque t augmente. Toutes les courbes de température que l'on présentera mettront en évidence ce phénomène d'oscillations s'atténuant lorsque t augmente (§ VI-2.3).

Une autre preuve de l'influence de la méthode sur les résultats numériques est donnée par le fait que ces résultats varient lorsqu'on modifie N (§ VI-2.2.4.). On ne pourrait assurer que le schéma de discrétisation est véritablement stable que si l'on peut montrer que les battements tendent à disparaître avec de plus grandes valeurs de N .

Fig 622c. $T_b(z_i, t)$ - Chauffage de la matière contenue dans le réacteur
Mise en évidence de battements dus à la méthode de calcul numérique.



VI-2.2.3. Influence de la détermination des conditions aux limites sur la précision de la méthode.

Les résultats théoriques de la méthode des caractéristiques n'ont pas encore été exploités quant à la détermination précise des conditions aux limites (§ V - 2.5). L'imprécision de la méthode retenue est surtout sensible sur les $m-1$ relations que l'on doit se fixer à la frontière aval. On peut s'en assurer en constatant que le produit $RT_g(z_M, t) C(z_M, t)$ reste plus proche de la pression $P(z_N, t)$ que la pression P_a fixée en aval (constation vérifiée sur tous les calculs. (cf fig 632).

Les conséquences de cette imprécision sur les conditions à la limite z_M apparaissent sur la figure 622c où les battements observés sur les courbes $T_b(z_i, t)$, identiques pour les faibles valeurs de i et de t , sont sensiblement différents d'une courbe à l'autre pour les valeurs supérieures de i et lorsque t augmente.

D'autre part, si l'on souhaite modifier les conditions aux limites que l'on peut se fixer, la stabilité du schéma rend nécessaire l'exploitation des résultats théoriques de la méthode des caractéristiques. En particulier, on a déjà signalé l'instabilité qui apparaît lorsque la vitesse d'écoulement est voisine de 0. L'instabilité est certaine lorsqu'on fixe en amont une vitesse d'écoulement nulle, qui est une hypothèse fréquemment retenue sur le plan expérimental (§ III).

On peut donc considérer que la détermination des conditions aux limites dans la méthode de résolution numérique est un facteur limitant essentiel de la précision de la méthode. S'en affranchir est théoriquement possible avec l'emploi rigoureux

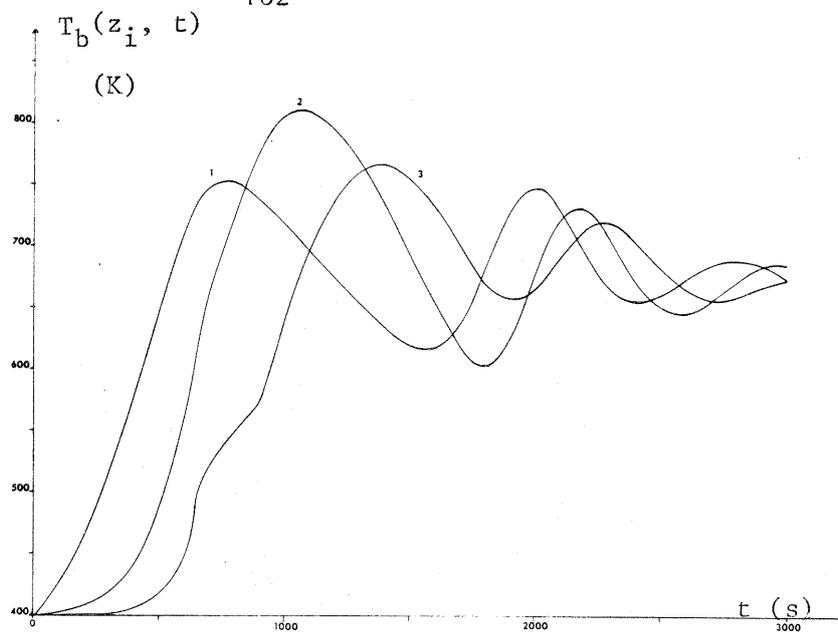
Fig. 622 d
 Température du solide
 calculée à partir de
 N points du réacteur

(d3)

$$N = 3$$

$$1 \leq i \leq 3$$

$$z_i = \frac{H}{3} \left(i - \frac{1}{2} \right)$$

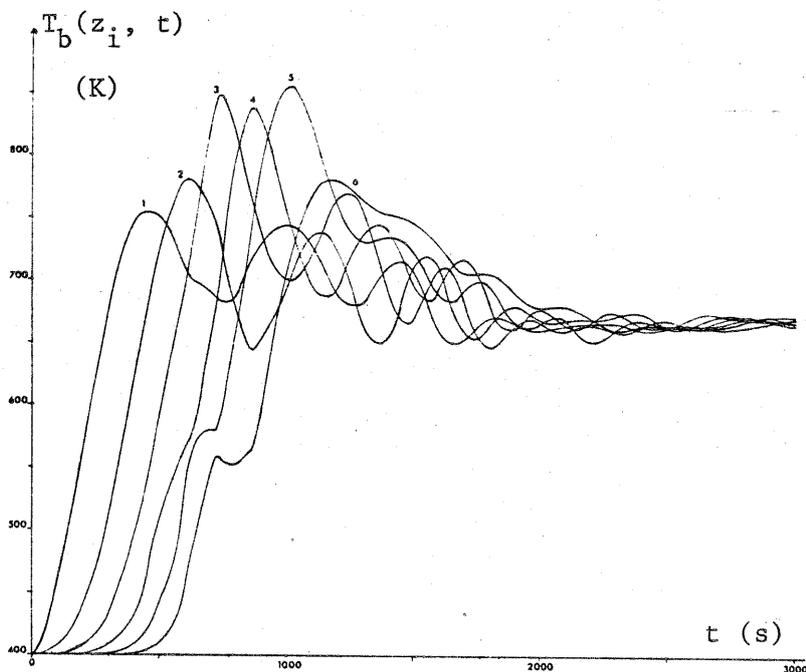


(d6)

$$N = 6$$

$$1 \leq i \leq 6$$

$$z_i = \frac{H}{6} \left(i - \frac{1}{2} \right)$$



(d'6)

$$N = 6$$

$$1 \leq i \leq 3$$

$$z'_i = \frac{z_{2i-1} + z_{2i}}{2}$$

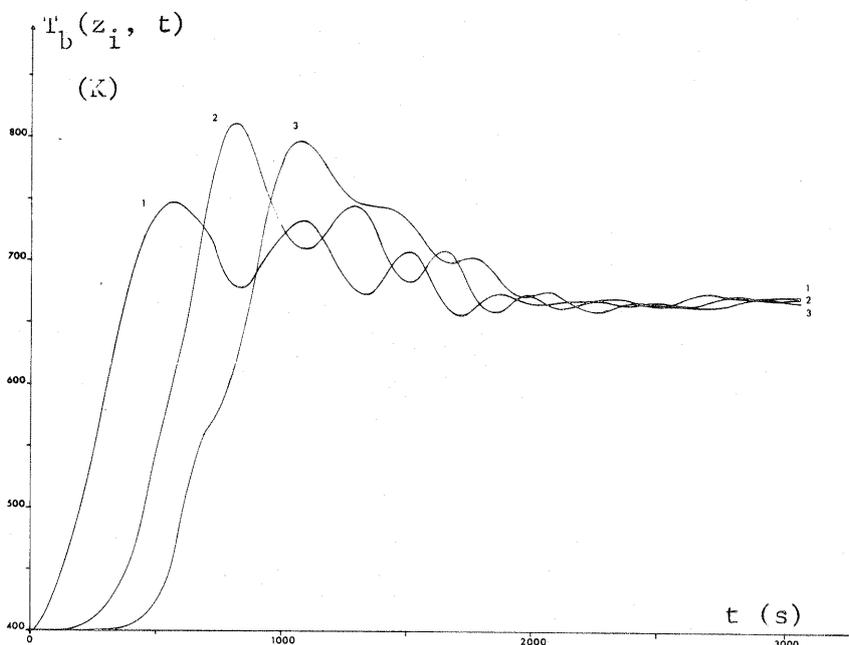


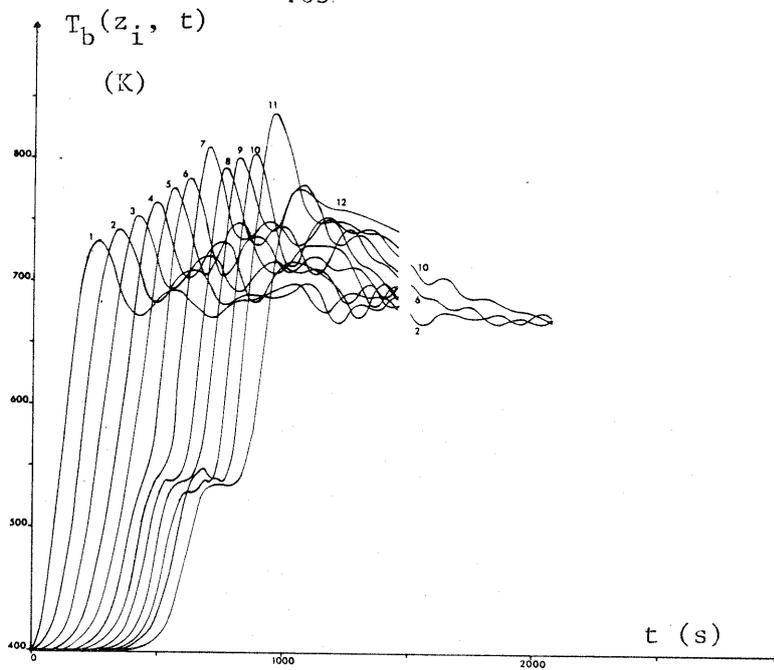
Fig. 622 d (suite)

(d12)

$$N = 12$$

$$1 \leq i \leq 12$$

$$z_i = \frac{H}{12} (i - 1/2)$$

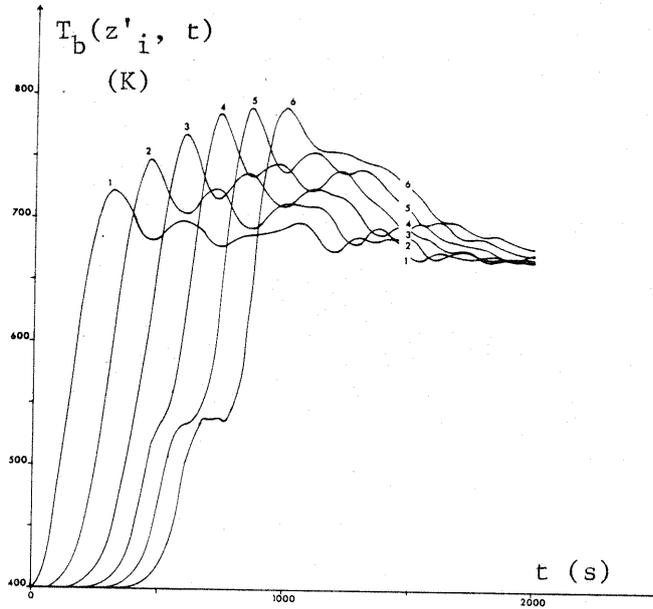


(d'12)

$$N = 12$$

$$1 \leq i \leq 6$$

$$z'_i = \frac{z_{2i-1} + z_{2i}}{2}$$



(d''12)

$$N = 12$$

$$1 \leq i \leq 3$$

$$z''_i = \frac{z'_{2i-1} + z'_{2i}}{2}$$

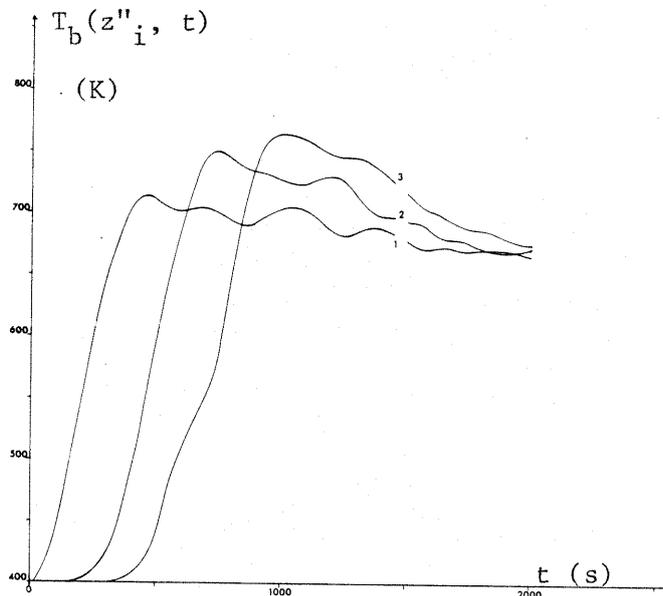
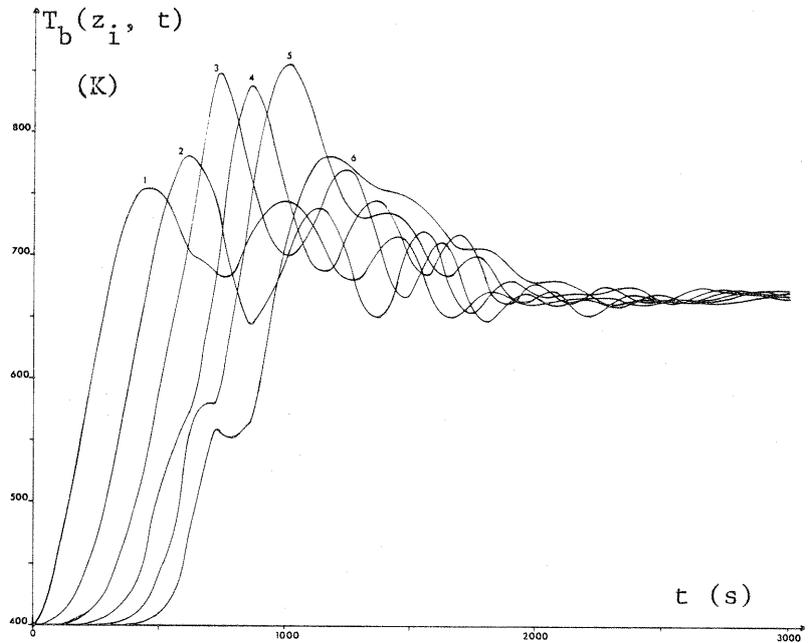


Fig. 623 a
Evolution des
variables du système
en 6 points du
réacteur



$$N = 6$$

$$1 \leq i \leq 6$$

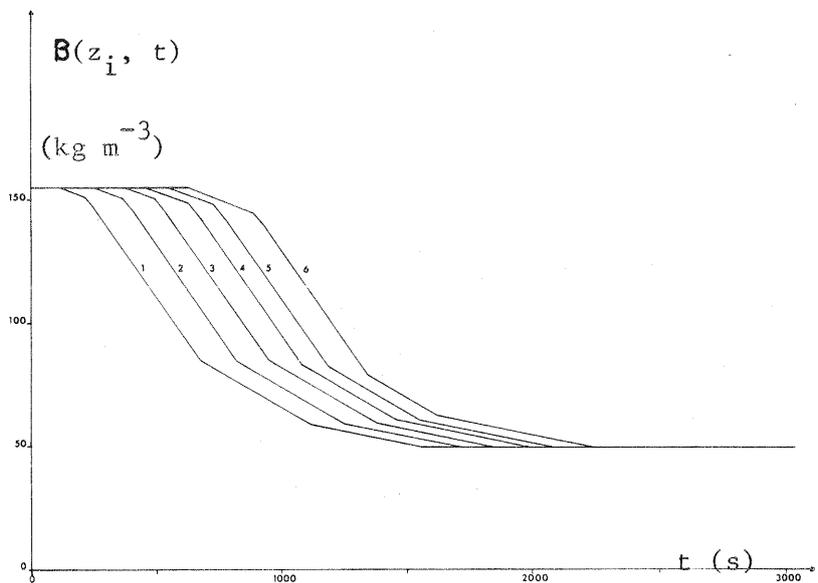
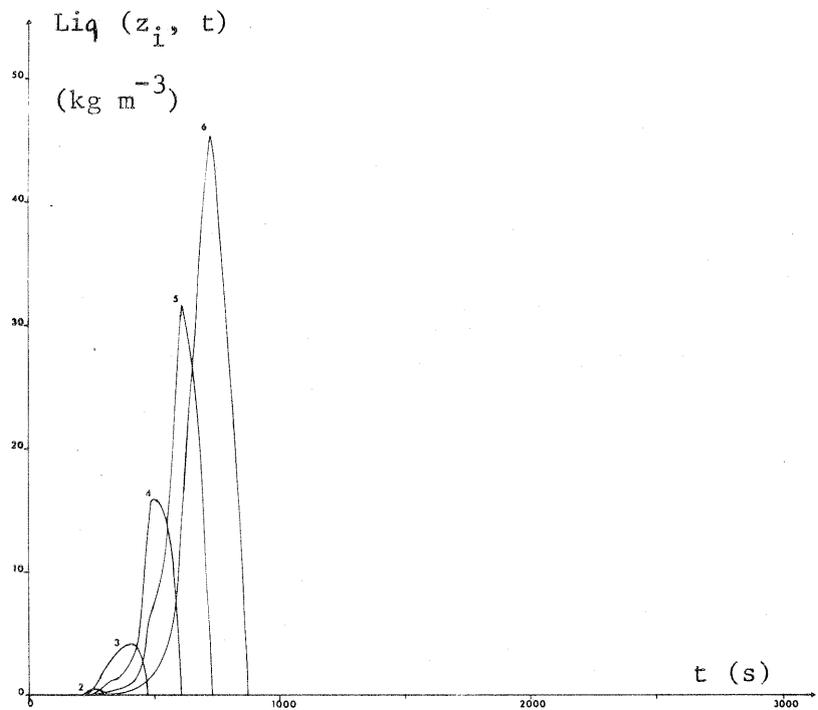
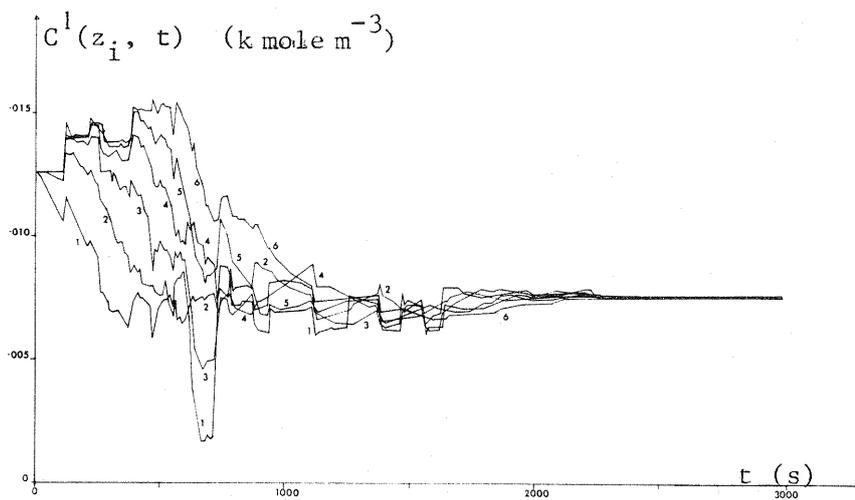
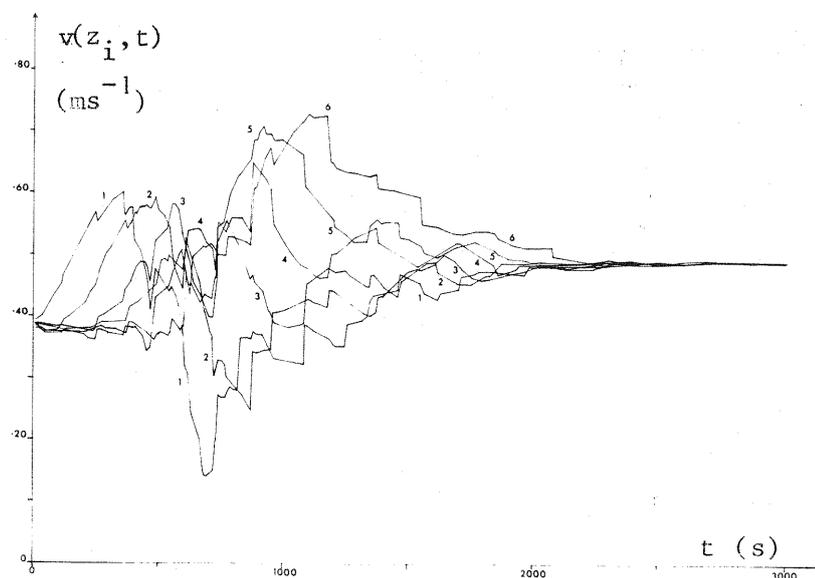
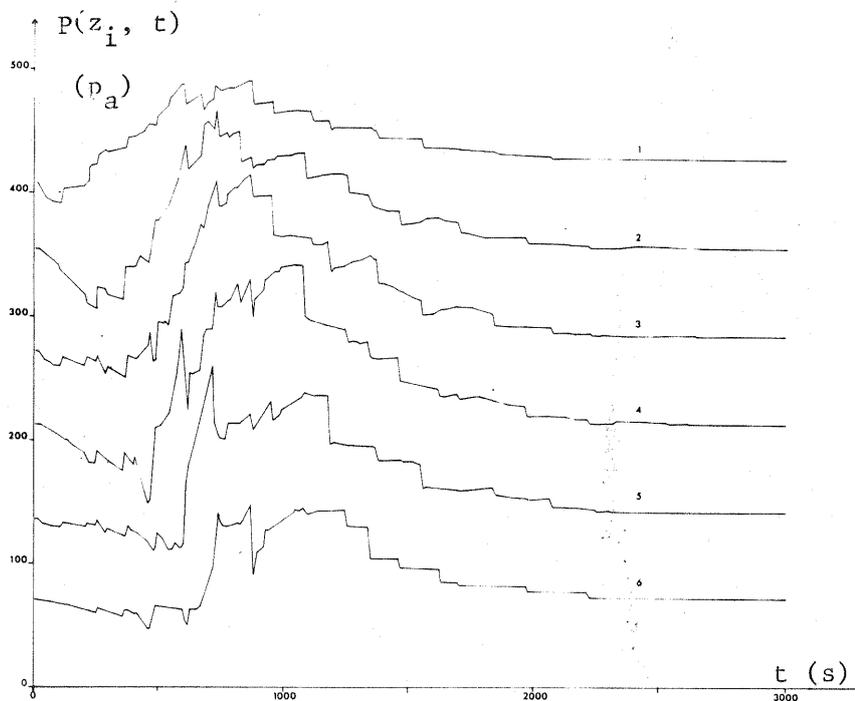


Fig. 623 a (suite)



$N = 6$
 $1 \leq i \leq 6$



de la méthode des caractéristiques.

VI-2.2.4. Influence du nombre de pas en espace sur la qualité de la méthode.

Stabilité du schéma.

On a pu vérifier qu'en augmentant N tout en respectant la condition $N \cdot \Delta t < k_2$ (§ VI-2.1.), et donc en diminuant Δt en conséquence, on améliore la stabilité du schéma ; en particulier l'instabilité sur la pression (fig 622a) diminue.

Convergence des résultats.

Elle est améliorée à plusieurs niveaux, quand N augmente :

- l'amplitude des battements diminue d'un même facteur que le facteur d'augmentation de N , malgré une augmentation, moins forte, de la fréquence.

- il semble que la valeur d'une variable en un point tende vers une limite quand N augmente. Afin de déterminer la valeur d'une variable en un même point z , on choisit $z = z_i$ pour une valeur N_0 de N et on augmente N en doublant sa valeur : $N = N_k = 2^k N_0$. On détermine la valeur de la variable en z en effectuant des moyennes successives sur des points voisins pris 2 à 2.

Les figures 622d mettent en évidence ces éléments. On y présente les températures du solide $T_b(z_i, t)$ ($1 \leq i \leq N$) pour 3 valeurs de N différentes : 3, 6, 12. (respectivement fig 622d3, 622d6, 622d12). En moyennant les températures 2 à 2 suivant i , on présente les courbes d'une première moyenne (fig 622d'6 et fig 622d'12), et d'une seconde moyenne (fig 622d''12) effectuée à partir de la première (fig 622d'12). L'effet conjugué de l'augmentation de N et du calcul de moyennes provoque une diminution sensible de l'amplitude des battements. On remarquera d'autre que le gradient de température $\frac{\partial T}{\partial z}(z, t)$ augmente avec N avant que $T(z, t)$ n'atteigne un maximum, à z fixé. C'est une illustration de la distinction à l'instant t , entre la température supposée constante sur l'élément de volume d'épaisseur Δz , d'abscisse moyenne z_i , et la température en z_i , que l'on déterminerait par le calcul de la limite $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} T(z_i, t)$.

$$\Delta t \rightarrow 0$$

Il en est de même de la stabilité du schéma et de la convergence des résultats : il serait nécessaire d'augmenter N pour s'en assurer.

On remarque par ailleurs qu'une modification du pas Δt (divisé par 2 par exemple) qui respecte le critère de convergence à N fixé, conduit aux mêmes résultats numériques à 10^{-5} près en valeur relative, après quelques 10^4 itérations.

VI-2.3. Physico-chimie du système modélisé.

On donne l'évolution au cours du temps de quelques unes des variables représentatives du système modélisé : la figure 623a montre l'évolution de la masse volumique solide apparente, de la masse volumique liquide apparente, de la température solide, d'une concentration molaire en phase gazeuse (C^1), de la pression et

de la vitesse d'écoulement des gaz. D'autre part, le jeu des données exogènes a été modifié par rapport au jeu de référence. Les chaleurs de réaction ont été modifiées dans deux simulations : l'une, avec la chaleur de la première réaction chimique positive au dessus de 300°C, l'autre avec les trois chaleurs de réactions constantes (figure 623b). La pression en amont a été doublée dans une autre simulation (fig 623c).

A partir de ces quelques simulations on peut juger de l'importance théorique de certaines des caractéristiques du système physico-chimique sur la conduite de la pyrolyse, sur la base des données numériques choisies. Les moyens insuffisants en informatique n'ont pas encore permis d'exploiter véritablement le modèle.

Importance des températures seuils sur les calculs.

Le franchissement des températures seuils de réaction par la température du solide dans chaque élément de volume induit une modification sensible des variations de toutes les variables au cours du temps (fig 623a). On remarquera que le schéma numérique "résiste" bien aux discontinuités introduites dans les termes de source de masse et d'énergie.

Influence de la condensation.

L'accroissement du gradient thermique puis l'infléchissement de ce gradient observés pour les tranches aval du réacteur sont manifestes. Ces variations sont moins sensibles lorsque le débit gazeux augmente (fig 623c). Le modèle permet donc de retrouver ces phénomènes conformes à l'expérience. En particulier, on peut mesurer l'accélération (resp. la décélération) due à la condensation (resp. vaporisation) de la propagation de la pyrolyse. On peut concevoir qu'une forte condensation en aval conjuguée à une vitesse de propagation faible de la pyrolyse et à une déperdition importante de chaleur par les parois du réacteur interdisent à la température du solide en aval d'atteindre les températures seuils de réaction.

Chaleurs de réaction.

La forte sensibilité des variables, et particulièrement des températures, vis-à-vis des chaleurs de réaction est montrée fig 623b. La connaissance de ces chaleurs de réaction est donc importante ; la détermination des températures maximales atteintes par le solide en chaque point du réacteur en dépend directement.

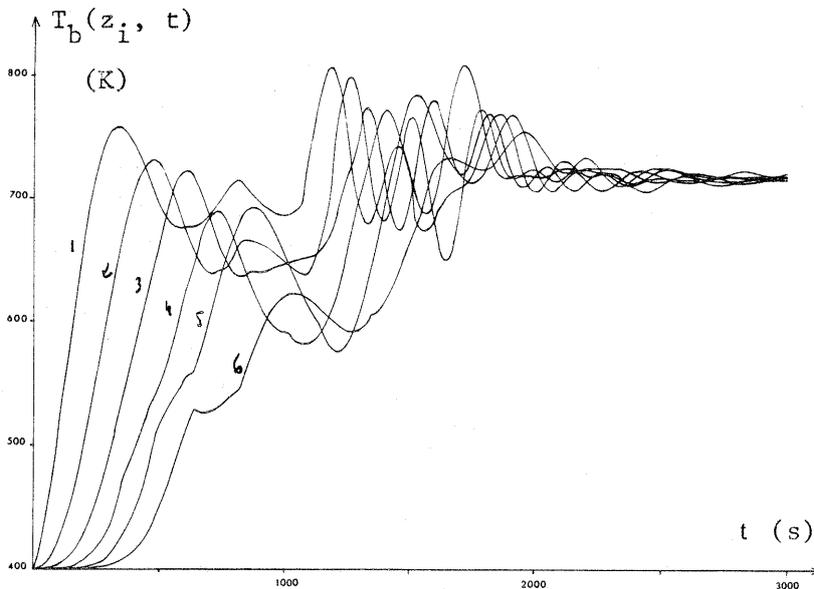
Températures : front thermique de pyrolyse - températures maximales.

En premier lieu, il apparait que l'écart entre températures du solide et du gaz à chaque instant en un même point est faible (fig 623d). On ne peut cependant généraliser un tel résultat sans s'assurer de la valeur du coefficient de transfert de chaleur entre solide et gaz ; d'autre part, le sens de l'écart est sans doute modifié par les battements dus à la méthode de résolution numérique.

Malgré ces incertitudes, l'observation expérimentale du déplacement d'un front thermique est retrouvée par le calcul.

Fig. 623 b
 Influence de la
 modification des
 chaleurs de réactions
 sur le front de réaction

$Q_{r1} > 0$ si $T_b > 573$ K



$Q_{rj} = \text{Constante}$
 négative si $T_b \geq T_j$

$1 \leq j \leq 3$

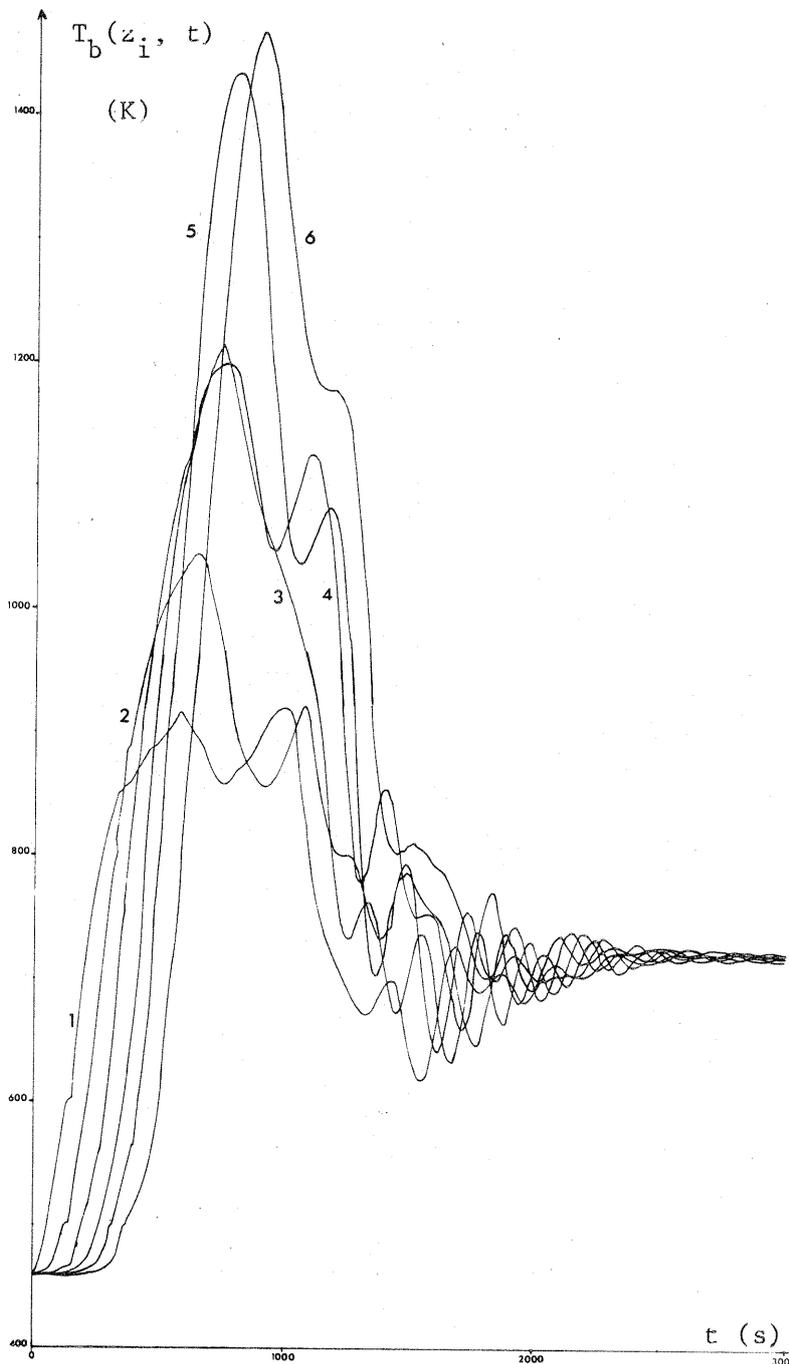
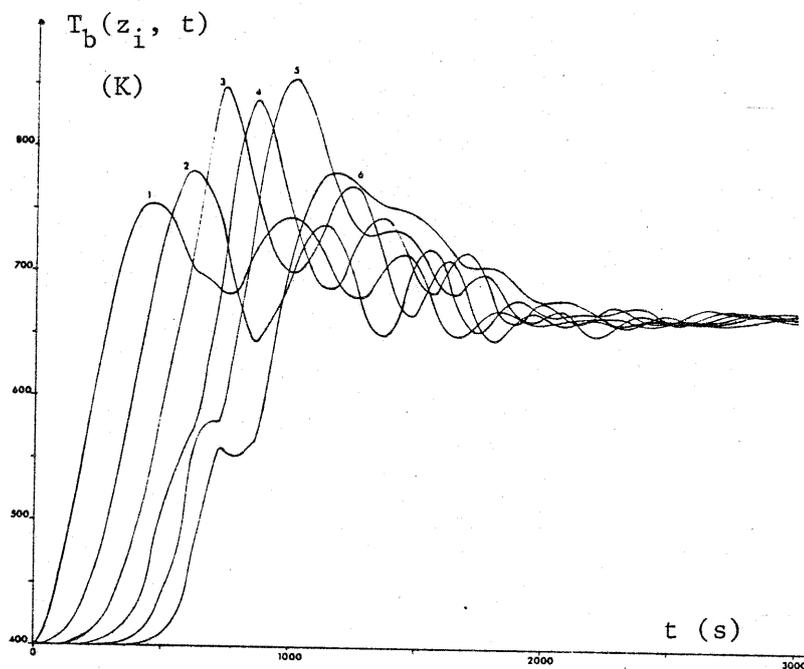


Fig. 623 C

Influence de la modification de l'écart de pression ΔP entre les extrémités du réacteur sur le front thermique de réaction.

Hypothèse de référence

$\Delta P = 500 \text{ Pa}$



Doublement de l'écart de pression

$\Delta P = 1\ 000 \text{ Pa}$

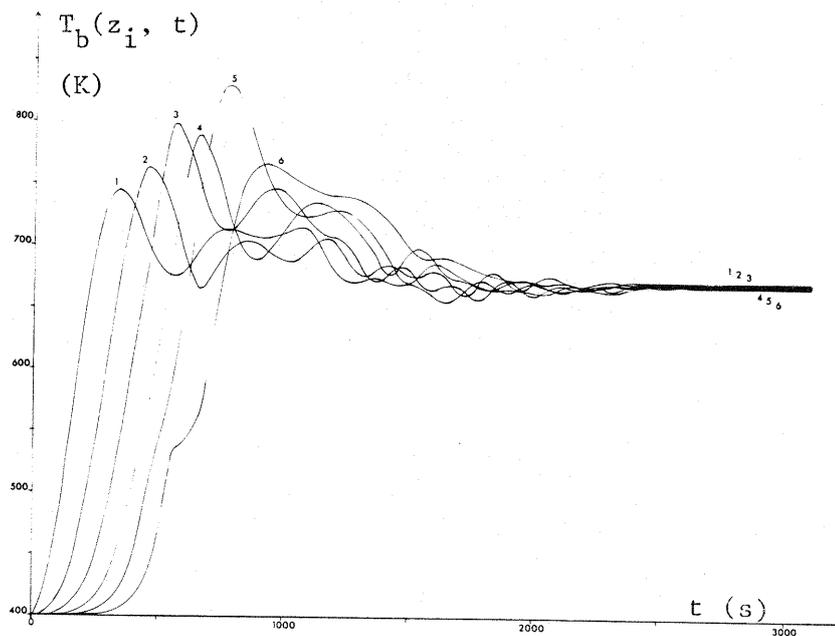
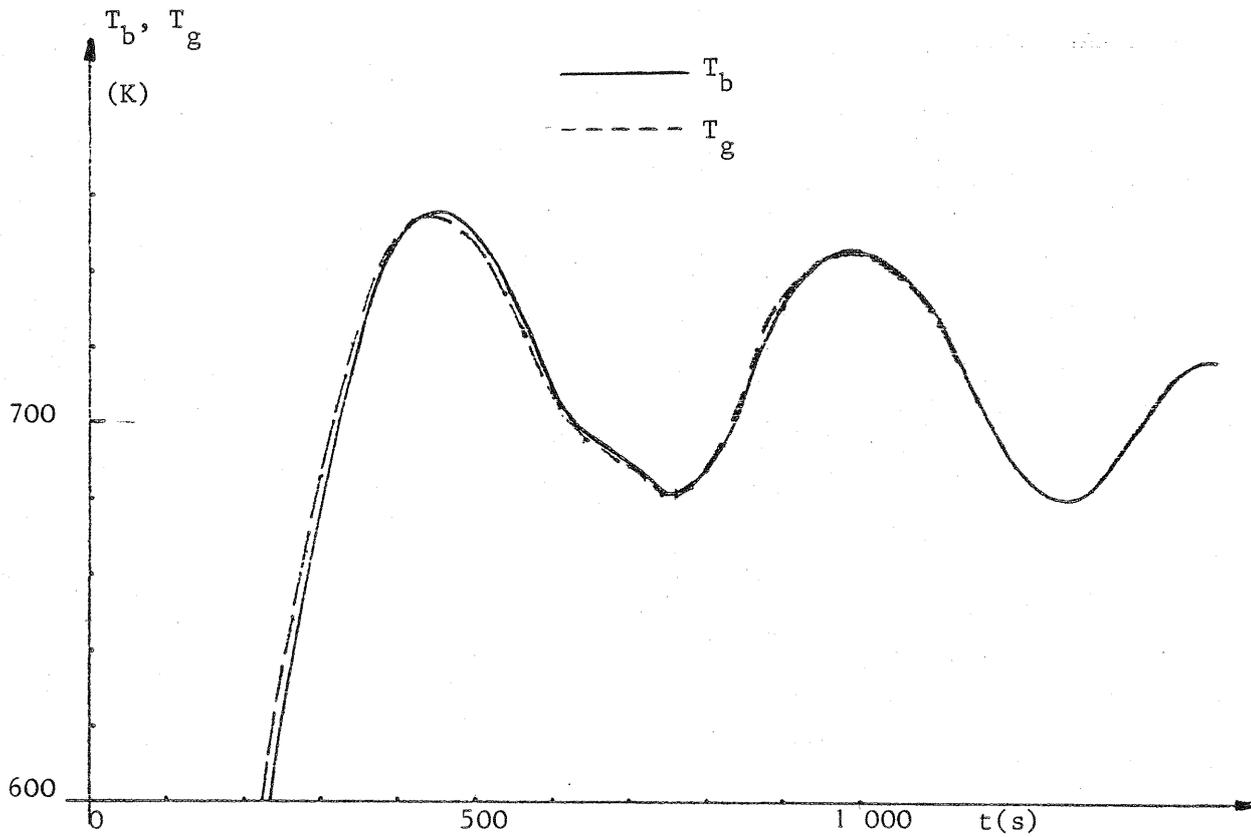
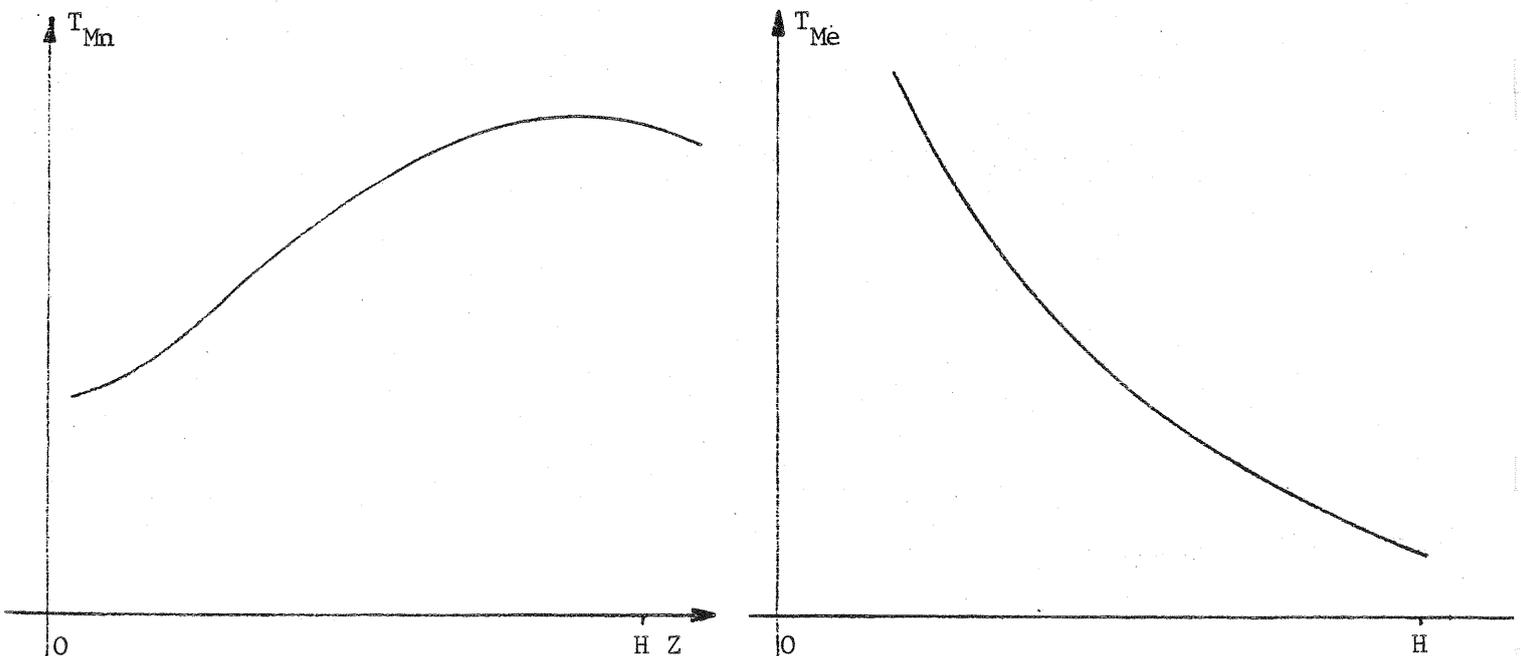


Fig. 623 d - Température solide T_b et gazeuse T_g en $z = z_1$ Fig. 623 e - Allure des maxima des températures observée expérimentalement (T_{Me}) et déterminée numériquement (T_{Mn})

La différence des déformations du front expérimental et du front déterminé par le modèle théorique est importante (fig 623e). L'une des causes, en plus des phénomènes d'origine numérique, est la différence des débits gazeux, expérimental d'une part, retenu dans le calcul numérique d'autre part, puisque le débit gazeux est nul à l'entrée du réacteur dans la plupart des essais du réacteur expérimental. Une autre cause tient à la différence des conditions d'amorçage de la réaction : par combustion d'une partie du bois sur le plan expérimental, par chauffage progressif dans l'application du modèle théorique.

La déformation du front thermique, lorsqu'il progresse dans le réacteur, met en évidence une évolution du maximum de température atteinte par le solide. (fig 623e). Compte tenu des remarques précédentes, la différence de variation des maxima en température expérimentaux et théoriques est explicable. Les sens de variation opposés montrent que la recherche d'une conduite de la pyrolyse assurant l'homogénéité de la température maximale en tout point du réacteur est difficile.

Importance des transferts par convection.

On constate l'importance des transferts de masse et de chaleur par convection en remarquant qu'une augmentation de 65 % de débit massique moyen gazeux en amont provoque une augmentation de 30 % de la vitesse de déplacement du front thermique (mesuré à 620 K). D'autre part, les variations du gradient thermique au passage du front, dues à la condensation et à la vaporisation, sont moins sensibles lorsque le débit gazeux augmente (fig 623c) (annexe 5).

VI-3. Quelques éléments de critique du modèle.

VI-3.1. Critiques des hypothèses du modèle physico-chimique.

Parmi les hypothèses formulées, certaines résistent mal à la confrontation avec l'expérience: en particulier, les hypothèses concernant les transferts de chaleur et de matière au sein d'une même phase, et le modèle de transformation chimique.

VI-3.1.1. Transfert de chaleur au sein de la phase gazeuse.

Les hypothèses de transfert de chaleur à l'échelle du réacteur (§ IV-2.2.) conduisent à admettre que la température de chaque phase est constante sur une section du réacteur à z fixé. Or, l'importance d'un transfert radial de chaleur est reconnue expérimentalement (fig 322d, fig 331b).

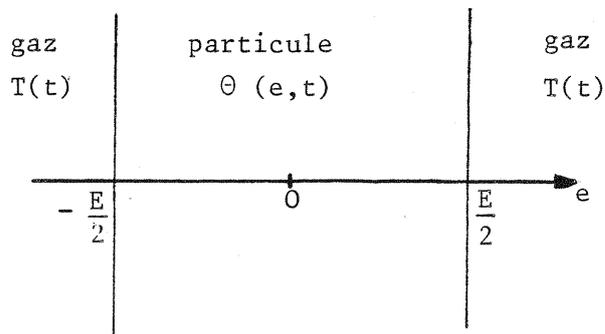
La prise en compte du transfert radial de chaleur nécessite que l'on fasse intervenir une deuxième variable d'espace (le rayon r) respectant la symétrie cylindrique. Le système différentiel qui traduit les bilans de grandeurs conservatives pour chaque phase est alors un système aux dérivées partielles par rapport

aux trois variables indépendantes z, r, t . Ceci conduit à un bouleversement de la méthode de résolution numérique.

VI -3.1.2. Transfert de chaleur et de matière dans la particule solide.

La modélisation de la particule est indépendante du choix des variables de l'espace et du temps caractérisant le système à l'échelle du réacteur. Mais il apparaît que le modèle retenu pour la particule peut interférer avec la méthode de résolution numérique quant à sa stabilité. (§ VI-3.1.3.). Dans un premier temps, à défaut d'explorer les différents types de modèles généralement utilisés, on montre comment la seule étude du transfert de chaleur au sein de la particule met en évidence la limite de la validité des hypothèses retenues en ce domaine (§ IV-2.1.2.c).

On étudie le cas d'une particule mince d'épaisseur constante E et assimilée à un mur plan. A l'échelle de la particule, on considère que les deux faces du mur subissent des conditions de température et de transfert thermique uniformes. Le flux de chaleur en tout point de la particule s'effectue suivant une direction e de l'espace, la variable d'espace e variant de $-\frac{E}{2}$ à $\frac{E}{2}$. $\theta(e, t)$ et $T(t)$ sont la température de la particule en e et la température du gaz à l'instant t :



L'équation de la chaleur pour la particule s'écrit :

$$(E6312) \quad : \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial e^2} = \sigma_v$$

avec des conditions aux limites portant sur le flux de chaleur en $e = \frac{E}{2}$ et $e = -\frac{E}{2}$:

$$\Phi \left(\pm \frac{E}{2}, t \right) = \lambda \left(\frac{\partial \theta}{\partial e} \right)_{\pm \frac{E}{2}} = h \cdot (T(t) - \theta \left(\pm \frac{E}{2}, t \right)) + \sigma_s$$

et une condition initiale :

$$\theta(e, 0) = \theta_0(e)$$

où :

- ρ masse volumique de la particule
- λ conductibilité thermique de la particule
- c chaleur massique de la particule
- σ_v source volumique de chaleur
- h coefficient de transfert de chaleur entre gaz et solide-
- σ_s source surfacique de chaleur à l'interface.

On connaît une solution littérale du problème si $h = \infty$, $\sigma_s = 0$, $\sigma_v = 0$
(REBOUX)

$$\theta\left(\pm \frac{E}{2}, t\right) = T(t)$$

Plus précisément, si $T(t)$ est constante ($T(t) = T_0$) et si la distribution initiale $\theta_0(e)$ est constante ($\theta_0(e) = \theta_0$), la solution s'écrit :

$$\frac{\theta(e, t) - T_0}{\theta_0 - T_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{2p+1} \sin \frac{(2p+1) \pi e}{E} \cdot \exp \frac{-a (2p+1)^2 \pi^2 t}{E^2}$$

avec
$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$$

Si h est fini (hypothèse de NEWTON), il existe des abaques permettant de déterminer θ (REBOUX), toute autre condition égale par ailleurs ($T(t) = T_0$, $\theta_0(e) = \theta_0$, $\sigma_s = 0$, $\sigma_v = 0$). On donne les profils thermiques, à différents instants, déterminés dans les conditions suivantes (fig 631a).

$$\begin{aligned} T_0 &= 380^\circ \text{ C} \\ \theta_0 &= 200^\circ \text{ C} \\ \lambda &= .15 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \rho &= 500 \text{ kg m}^{-3} \\ c &= 1500 \text{ J .kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

On donne à l'épaisseur E de la particule les valeurs successives : 10^{-3} et 10^{-2} m ; on donne au nombre de NÜSSELT ($Nü = \frac{h E}{\lambda}$) les valeurs successives 2 et ∞ . Toutes ces valeurs sont proches des données exogènes (à l'exception de $Nü = \infty$) utilisées dans l'emploi du modèle initial (§ VI - 1). Les profils thermiques obtenus avec le modèle homogène sont présentés avec les mêmes hypothèses numériques (fig 631b) : $T(t) = T_0 = 380^\circ \text{ C}$; $\theta_0(e) = \theta_0 = 200^\circ \text{ C}$; $\sigma_s = 0$; $\sigma_v = 0$. L'équation à résoudre dans ce cas est la suivante :

$$(1 - \varepsilon) \rho c \frac{d\theta_m}{dt} = h A_v (T_0 - \theta_m)$$

ε porosité
 A_v aire spécifique des particules dans le réacteur
 θ_m température moyenne de la particule

d'où
$$\frac{\theta_m - T_0}{\theta_0 - T_0} = e^{-\alpha t}$$

$$\alpha = \frac{h A_v}{(1-\varepsilon)\rho c} = \frac{\lambda Nü A_v}{E(1-\varepsilon)\rho c}$$

Les applications numériques sont faites avec :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= .6 \\ Nü &= 2 \\ E &: 2 \text{ valeurs } 10^{-3} \text{ et } 10^{-2} \text{ m.} \end{aligned}$$

Fig.631 a - Profils thermiques au sein de la particule dans un modèle de diffusion de la chaleur

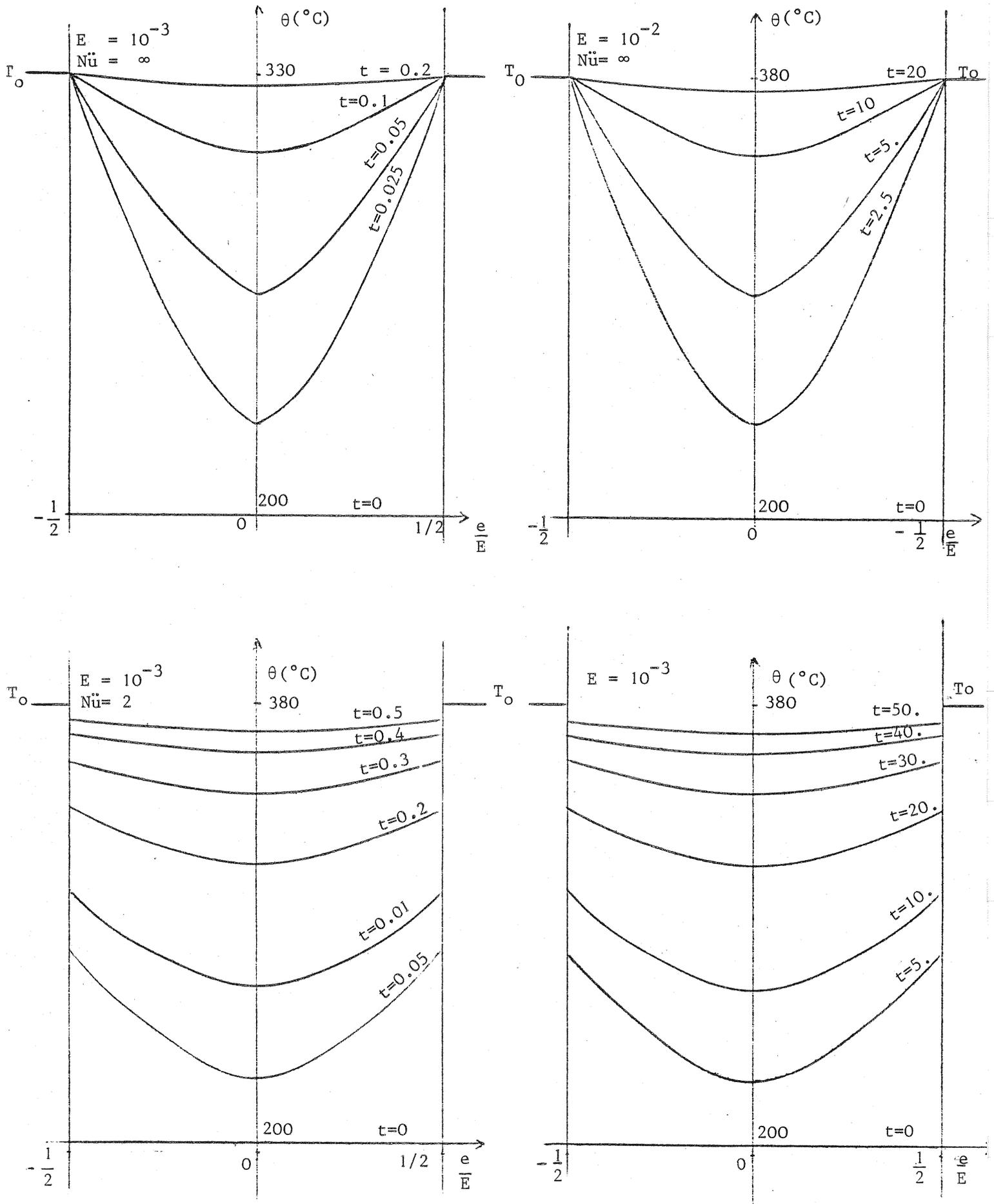
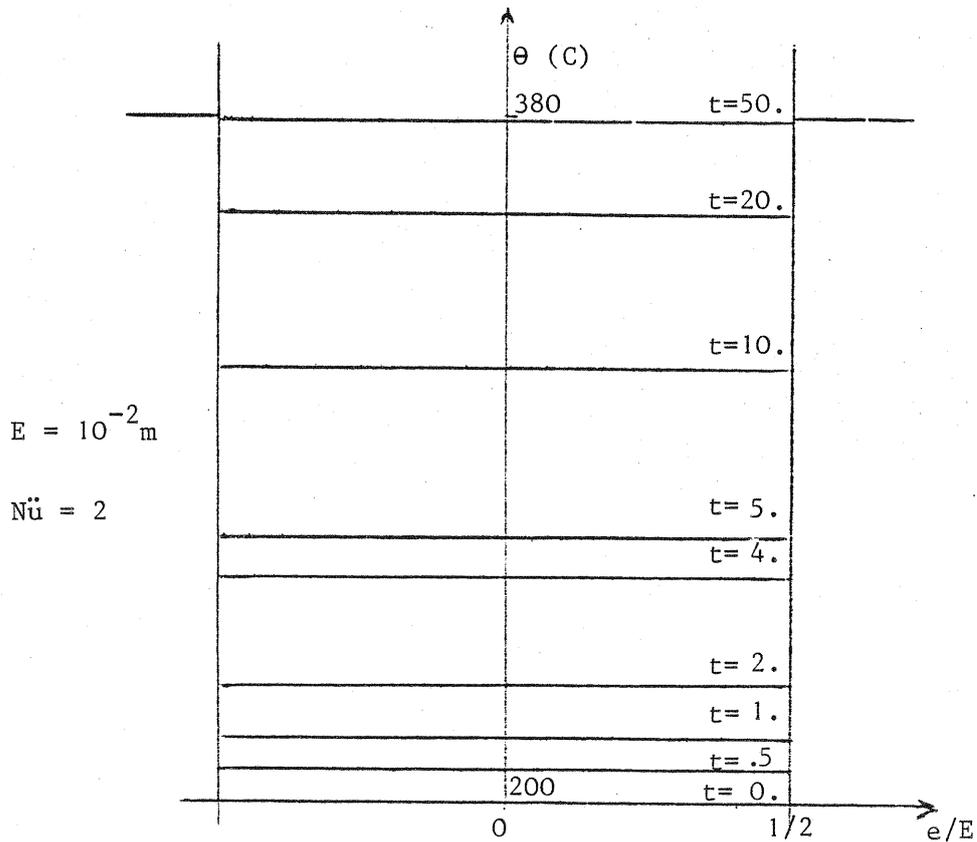
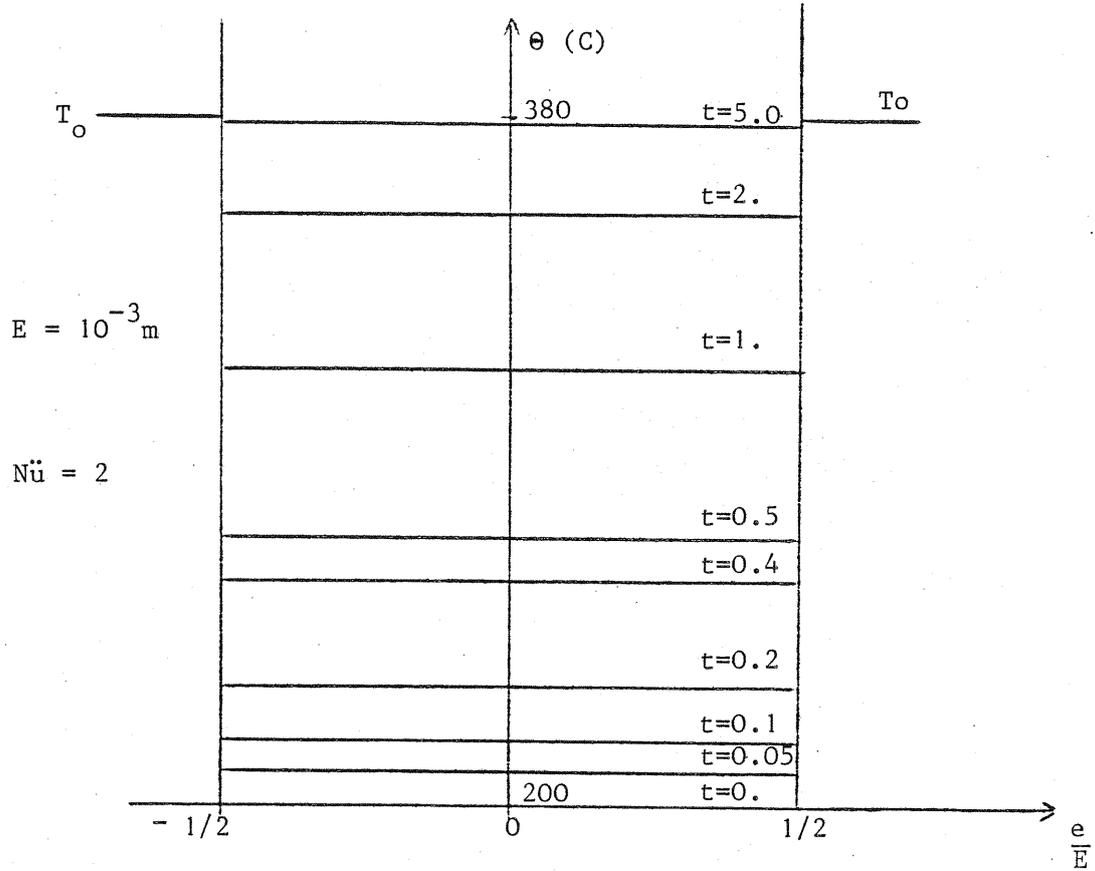


Fig.631 b - Profils thermiques au sein de la particule dans un modèle homogène



La différence des profils thermiques correspondant à chacun des modèles est sensible, d'autant plus que l'épaisseur E est faible et que le coefficient de transfert surfacique de chaleur h est fort, coefficient qui augmente avec la vitesse d'écoulement du gaz (relation de KUNII et LEVENSPIEL. (§ IV-2.1.2.b)). Elle est significative si $E > 10^3$ m.

L'étude de la diffusion de la chaleur dans la particule est d'autant plus importante que les transformations de la matière dépendent de la température. On rappelle les étapes d'un modèle de la particule avec réaction chimique où la température est le facteur de transformation prépondérant :

- diffusion de la chaleur dans la particule
- réaction chimique solide-gaz _ cinétique chimique
- désorption des produits gazeux depuis les sites réactionnels
- diffusion des produits gazeux au sein du solide poreux

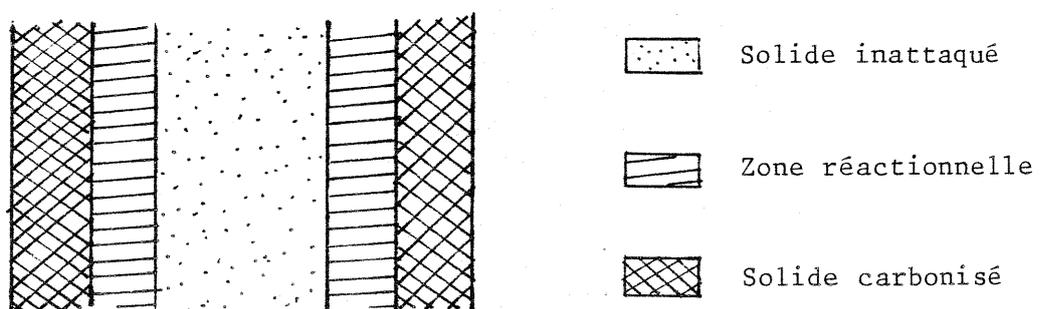
La prise en compte des deux seules premières étapes permettrait déjà de mieux tenir compte de la granulométrie de la particule (en l'occurrence l'épaisseur E) dans la modélisation du réacteur, granulométrie dont l'importance est apparue sur le plan expérimental. (§ III-3.2.). Avec ce nouveau modèle de la particule, une étape supplémentaire de calcul apparaît dans la modélisation du réacteur : l'intégration de l'équation de la chaleur pour des particules de même granulométrie, complétée par un calcul statistique sur la granulométrie des particules.

VI - 3.1.3 Modélisation de la particule : importance de la connaissance des termes de source de matière et de chaleur.

La seule étude de la diffusion de la chaleur au sein de la particule montre que le modèle homogène pur n'est pas satisfaisant. Il l'est d'autant moins que le modèle des cinétiques chimiques retenu dépend de la température, ne serait-ce que par l'existence de températures seuils de réaction : l'activation des différentes réactions, libérant de l'énergie, modifie le gradient thermique dans la particule.

L'expérience conduit aussi à rejeter le modèle homogène pur : à proximité des zones de stabilisation du front de pyrolyse dans le réacteur, les particules de forte granulométrie ($E \sim 10^{-2}$ m), carbonisées en surface, laissent fréquemment un noyau intact. On doit donc considérer l'existence d'un front de pyrolyse au sein même de la particule (fig 631 c).

Fig 631c. Modèle de la particule fondé sur les résultats expérimentaux.



Les modifications dans les équations traduisant les bilans des grandeurs conservatives (§ IV-5.2.), induites par le choix d'un modèle de la particule tenant compte de la diffusion de la chaleur, sont les suivantes :

* bilans de masse et d'énergie au sein de la phase solide

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \sum_{i,j} K_j^i(\theta, \xi_j) \quad ; \quad \frac{\partial B}{\partial t} = (1-\varepsilon) \int_0^\infty \int_{-E/2}^{E/2} \sum_{i,j} K_j^i(\theta, \xi_j) \text{ de } A_V(E) \, d\bar{\omega}_E$$

$$\rho_{cb} \frac{\partial \theta}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial e^2} = \sum_{i,j} K_j^i \bar{q}_j$$

$$\frac{\partial \text{liq}_E}{\partial t} = k_c A_V(E) (C^{\alpha c}(T) - C_s^{\alpha c}(\theta(E, \frac{E}{2}, z, t))) \quad ; \quad \frac{\partial \text{liq}}{\partial t} = \int_0^\infty \frac{\partial \text{liq}_E}{\partial t} \, d\bar{\omega}_E$$

* bilan surfacique de chaleur au niveau du film liquide, les variations de chaleur sensible du liquide et la chaleur de condensation apparaissant dans des termes de source surfacique d'énergie (condition aux limites pour le bilan d'énergie de la phase solide. cf § VI-3.1.2.).

$$\lambda \left(\frac{\partial \theta}{\partial e} \right)_{E/2} = h_{gs} \cdot (T - \theta(E, \frac{E}{2}, z, t)) + \frac{1}{A_V(E)} \cdot \left[c_{\text{vap}} \frac{\partial \text{liq}_E}{\partial t} + \text{liq}_E c_l \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_{\frac{E}{2}} \right]$$

* calcul des termes de source de masse et d'énergie d'origine chimique en phase gazeuse :

$$\sigma_{gi} = - B_0 \int_0^\infty \int_{-E/2}^{E/2} \sum_j k_j^i(\theta, \xi_j) \text{ de } A_V(E) \, d\bar{\omega}_E$$

$$\sigma_{es} = - B_0 \int_0^\infty \int_{-E/2}^{E/2} \sum_{i,j} k_j^i(\theta, \xi_j) \bar{q}_j(\theta) \text{ de } A_V(E) \, d\bar{\omega}_E$$

* transfert de chaleur entre phases solide et gazeuse :

$$\begin{aligned} \Phi_e = \int_0^\infty A_V(E) \lambda \left(\frac{\partial \theta}{\partial e} \right)_{+E/2} \, d\bar{\omega}_E &= A_V \cdot h_{gs} (T - \theta(E, \frac{E}{2}, t, z)) + c_{\text{vap}} \frac{\partial \text{liq}}{\partial t} \\ &- \int_0^\infty A_V(E) \cdot \theta(E, \frac{E}{2}, t, z) \, d\bar{\omega}_E \\ &+ \frac{\text{Liq} \, c_l}{A_V} \int_0^\infty A_V(E) \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)_{\frac{E}{2}} \, d\bar{\omega}_E \end{aligned}$$

avec la nomenclature du § IV et :

E	épaisseur d'une particule.
$A_V(E)$	aire spécifique des particules d'épaisseur E, supposé homogène dans le réacteur.
$\bar{\omega}_E$	densité de probabilité de rencontrer des particules d'épaisseur E, homogène dans le réacteur.
$\xi_j(E, e, z, t)$	degré d'avancement de la réaction j en un point de la particule
\bar{q}_j	chaleur de réaction dégagée par unité de temps et par unité de masse de solide décomposé.

178
Fig.631 d - Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) de particules de hêtre (KAOUAL).

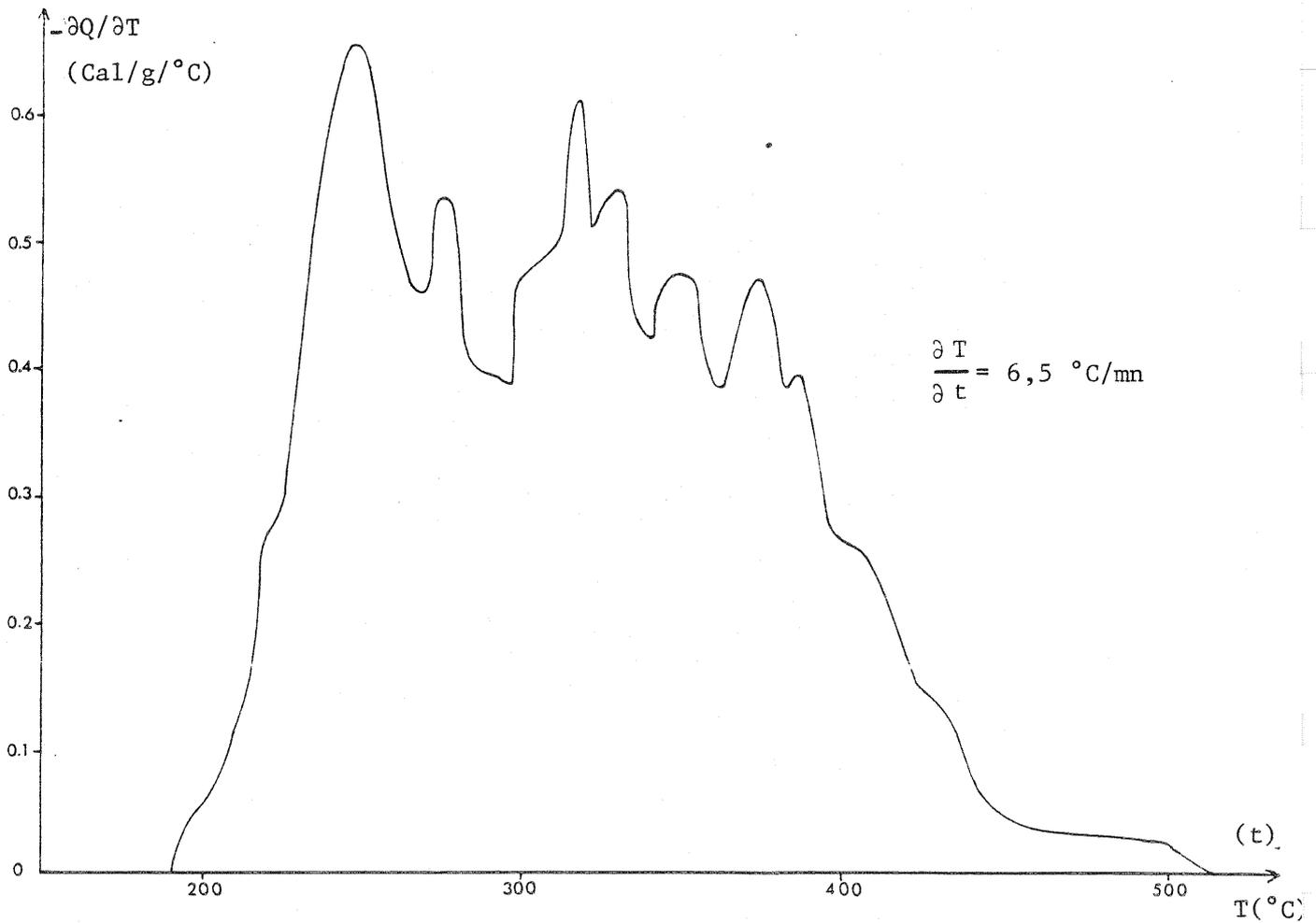
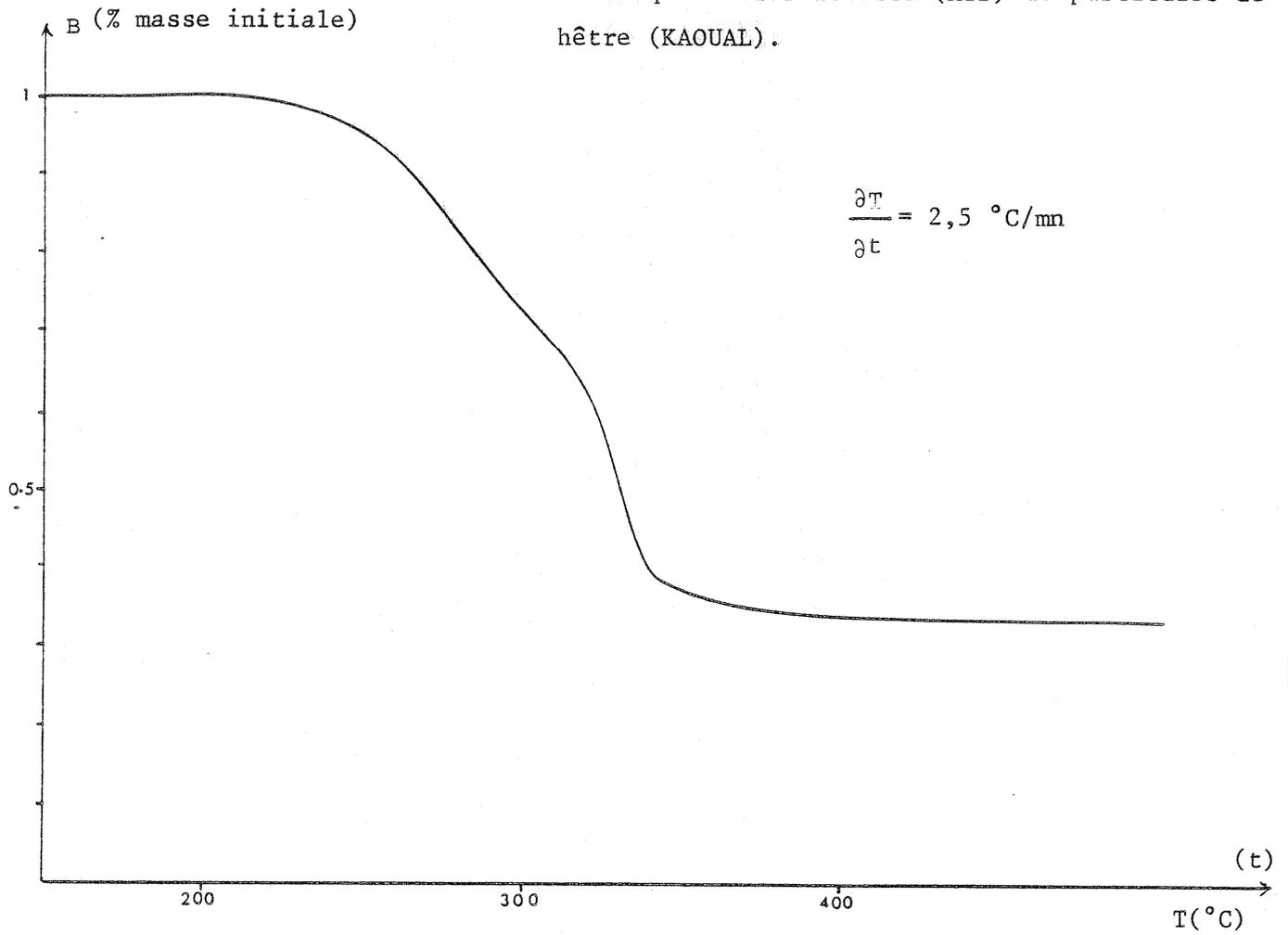
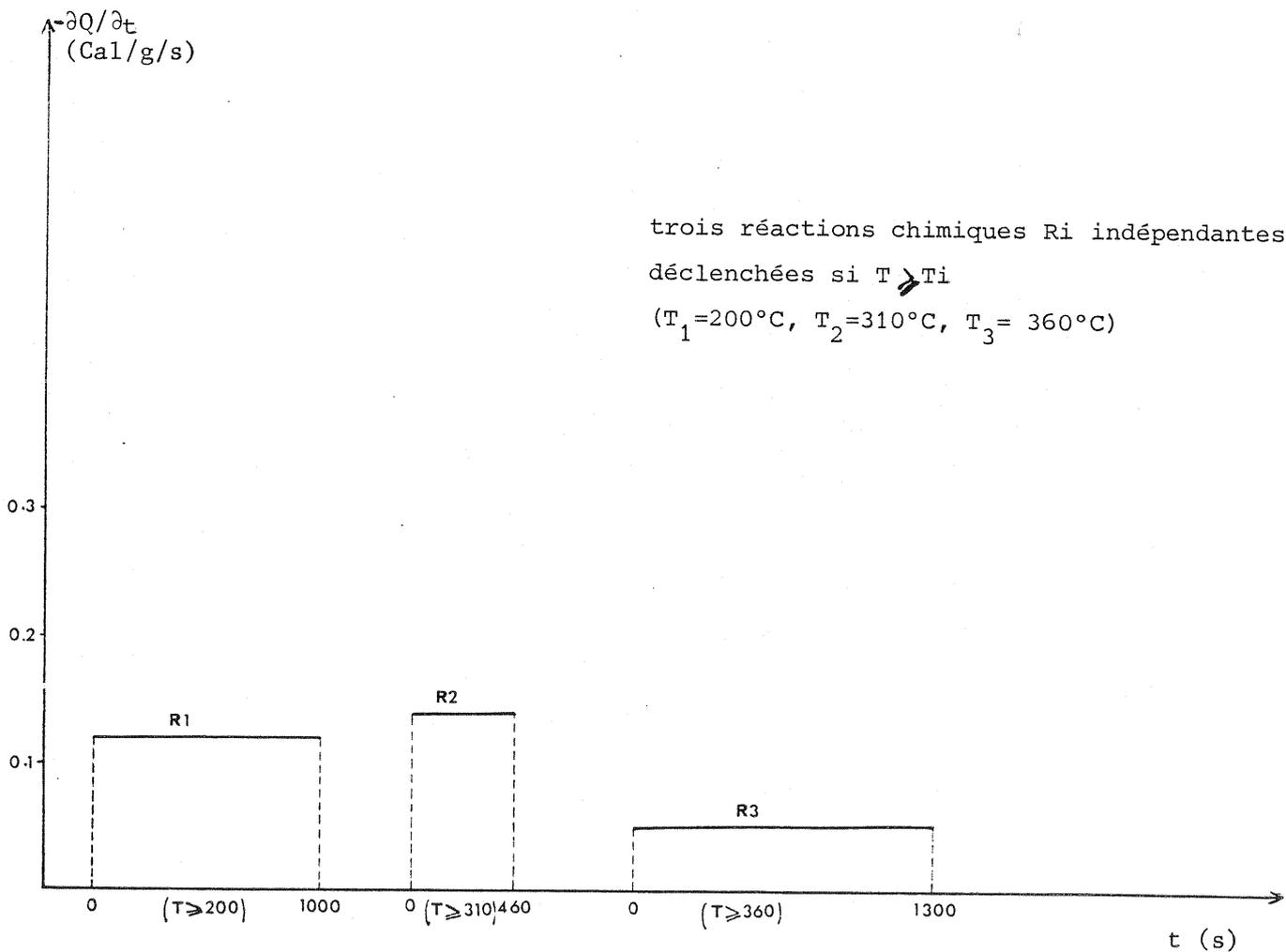
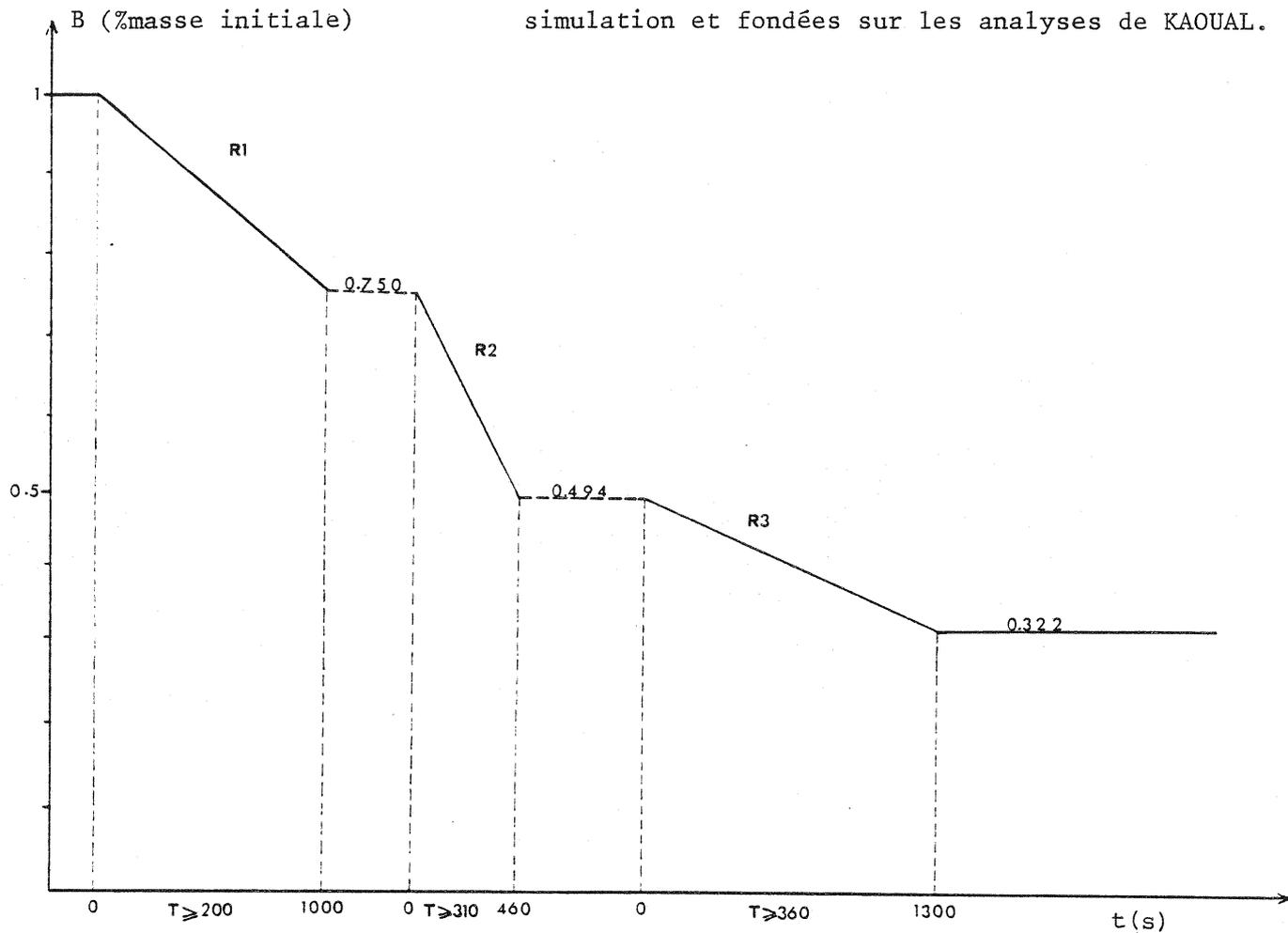


Fig.631 d (suite) - Données numériques utilisées dans le calcul de simulation et fondées sur les analyses de KAOUAL.



$\theta(E, e, z, t)$ température en un point d'une particule d'épaisseur E.
 $A_v = \int_0^\infty A_v(E) d\bar{\omega}_E$ aire spécifique totale.
 Liq_E : masse volumique apparente de liquide déposée à la surface des particules d'épaisseur E

Le modèle repose donc sur une bonne connaissance des chaleurs de réaction et des cinétiques chimiques.

VL-3.1.4. Chaleurs de réaction - Cinétiques chimiques.

Les résultats numériques du modèle de simulation du réacteur montrent l'importance de la détermination des chaleurs de réaction (§ VI-2.3.).

La première hypothèse - des chaleurs de réaction indépendantes de la température, égales aux chaleurs déterminées par KAOUAL - conduit à des résultats tout à fait hors du champ expérimental.

La seconde hypothèse fixe des variations linéaires des chaleurs de réaction de sorte qu'elles s'annulent à 525° C. Elle est fondée sur le fait que les réactions de pyrolyse sont endothermiques si la température dépasse 500°C environ. Cependant les variations choisies sont tout à fait arbitraires. L'étude bibliographique (§ II) permet d'affirmer que c'est plus la nature des réactions que la chaleur des réactions qui est modifiée par la température.

Le modèle des transformations chimiques -trois réactions chimiques activées dès que la température franchit les trois températures seuils correspondantes, avec des cinétiques d'ordre 0 par rapport à tous les constituants - est donc trop rigide. On rappelle que ce modèle est fondé essentiellement sur les résultats expérimentaux de KAOUAL (fig 631d).

On étudie la possibilité d'utiliser les résultats bruts des courbes expérimentales de KAOUAL, en écrivant que la température est caractéristique de l'avancement des réactions dans leur ensemble. Dans le modèle de la particule homogène, le terme d'accumulation de chaleur d'origine chimique s'écrit alors :

$$\sigma_{es} = B_0 \frac{\partial Q(T_b)}{\partial t} = -B_0 \frac{\partial Q}{\partial T_b} \frac{\partial T_b}{\partial t}$$

En supposant que l'on puisse déterminer l'accumulation de masse dans chacune des fractions gazeuses en fonction de la température, on peut montrer que l'hypothèse précédente, avec les résultats numériques de KAOUAL, conduit à l'impossibilité de résoudre le système différentiel ; on considère la seule équation traduisant le bilan thermique de la phase solide que l'on peut écrire :

$$(B c_b + Liq c_l + B_0 \frac{\partial Q}{\partial T_b}) \frac{\partial T_b}{\partial t} - \lambda_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} = h_{gs} A_v (T_g - T_b) + c_{vap} \frac{\partial Liq}{\partial t}$$

La détermination de T_b suppose que :

$$\forall t, \quad a = B c_b + \text{Liq } c_l + B_0 \frac{\partial Q}{\partial T_b} > 0$$

Avec les données numériques de KAOUAL, la condition $a > 0$ est rapidement mise en défaut : on choisit t tel que la réaction chimique de décomposition est juste amorcée :

$$B = B_0$$

$$\text{Liq} = 0$$

$$c_b \sim 0.4 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T_b} \text{ varie de } 0 \text{ à } -0.6 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ quand } T_b \text{ varie de } 200 \text{ à } 250^\circ \text{ C}$$

(KAOUAL, fig 631d).

Lorsque a atteint la valeur nulle, l'accroissement de T_b suivant t est infini, ce qui se traduit numériquement par un "saut" en température, et conduit à des difficultés d'intégration du système différentiel. D'autre part, ce résultat numérique n'est acceptable que si l'évolution chimique du solide permettant de franchir ce "saut" en température est instantanée, puisqu'il repose sur l'hypothèse que la température est caractéristique de l'évolution du solide. Or les courbes de KAOUAL ne sont obtenues que pour un gradient modéré de la température (2.5 et 6.5 °C/mm) ; En d'autres termes, une meilleure connaissance des cinétiques de réaction est nécessaire ; le choix du modèle simple retenu § IV - 3 est orienté par des considérations sur la stabilité du schéma numérique qui ne justifient pas sa qualité.

En conclusion, la connaissance actuelle des chaleurs et des cinétiques de réaction reste un facteur limitant important pour l'application du modèle de simulation du réacteur de pyrolyse.

VI -3.1.5 Les pertes de charges ; surface spécifique et porosité.

On a démontré sur les plans expérimental et théorique que le débit gazeux a une grande influence sur la propagation de la pyrolyse dans le réacteur. Les principaux paramètres du modèle qui exercent une influence sur la vitesse d'écoulement sont la différence de pression imposée entre l'amont et l'aval du réacteur, la surface spécifique et la porosité, ces deux derniers paramètres apparaissant dans la relation d'ERGUN utilisée pour le calcul des pertes de charges.

On montre l'influence spécifique de la surface spécifique A_v et de la porosité ϵ sur la vitesse d'écoulement v (fig 631e). Le calcul est effectué avec le modèle, la méthode de résolution et les hypothèses numériques des § IV, V, VI-1 : la vitesse v relevée est la vitesse calculée en amont du réacteur au bout de 2000 ité-

182
 Fig.631 e - Calcul de $v(z_1, 2)$ en fonction de A_v et ϵ pour 2 valeurs de ΔP
 $\epsilon_{ref} = .72805$; $A_{vref} = 10^3 m^{-1}$

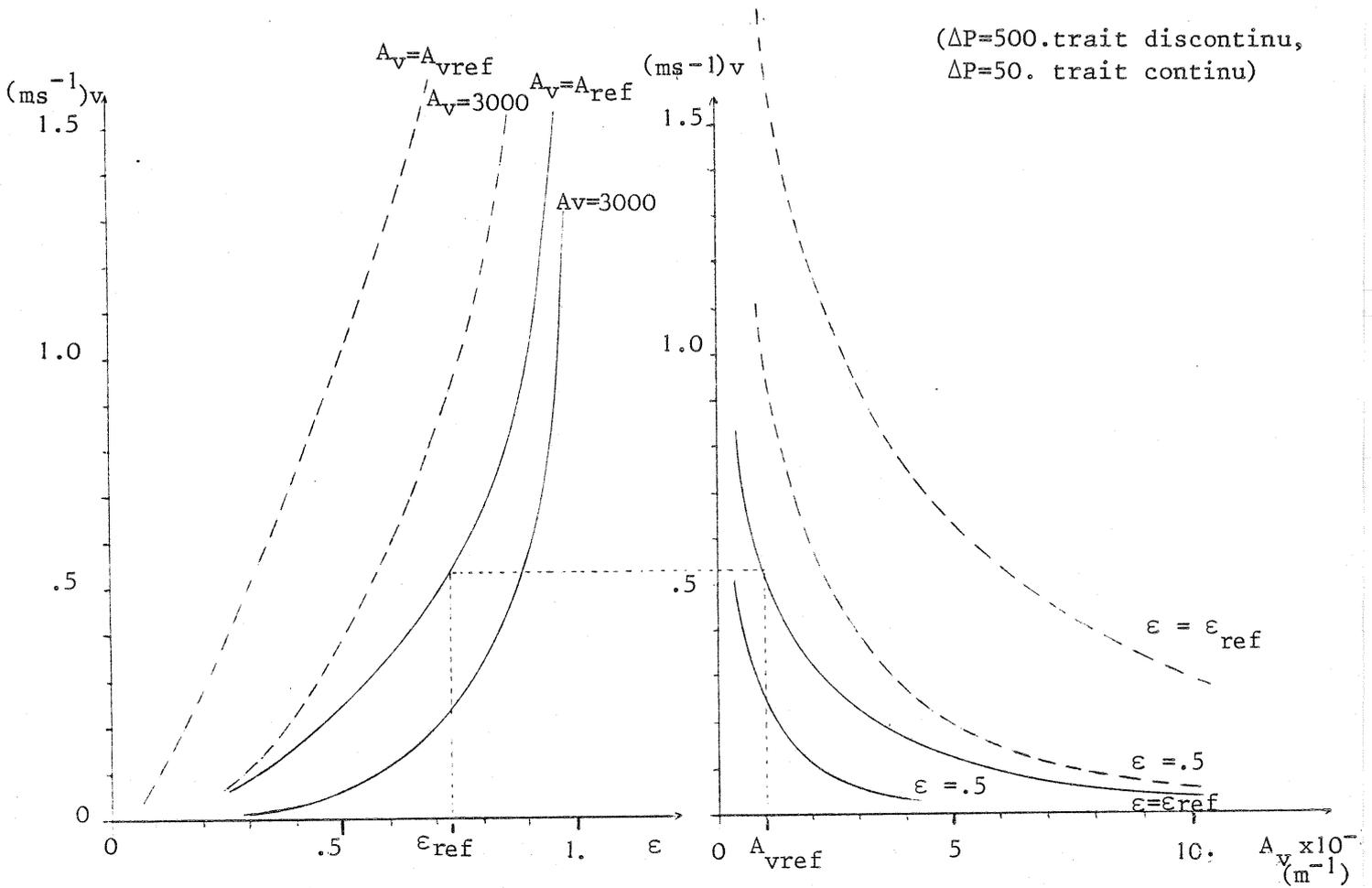
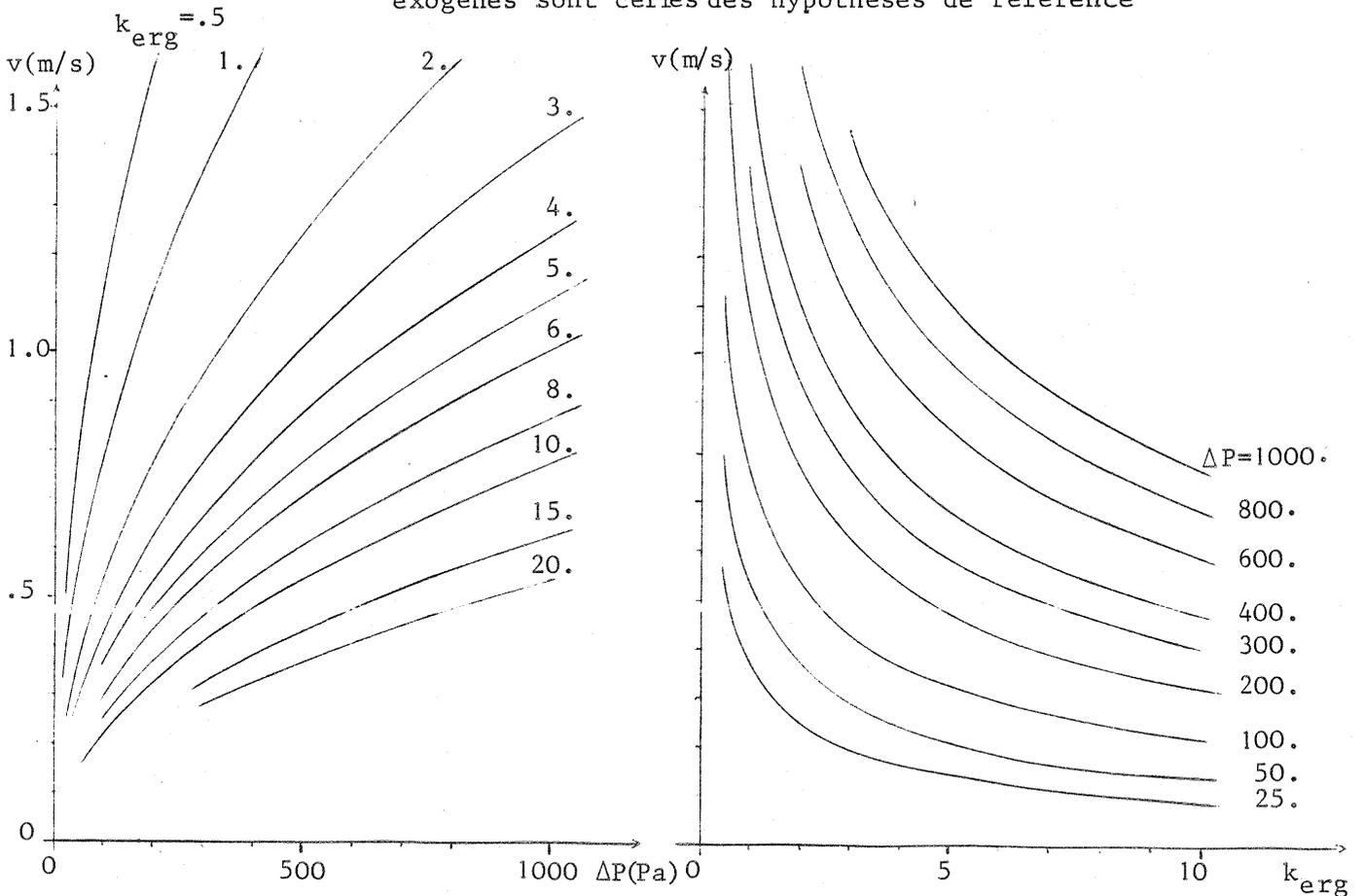


Fig.631 f - Calcul de $v(z_1, 2)$ en fonction de k_{erg} et ΔP . Les autres données exogènes sont celles des hypothèses de référence



rations avec un pas en temps de 10^{-3} s. Deux valeurs numériques sont successivement retenues pour l'écart de pressions ΔP entre l'amont et l'aval. Il apparaît qu'avec les hypothèses numériques du § VI-1, la vitesse d'écoulement calculée est plus forte que la vitesse observée pendant les essais du réacteur, alors que l'écart de pression retenu comme hypothèse numérique est plus faible que l'écart observé lors des essais.

La surface spécifique, et la porosité à un moindre degré, interviennent dans tous les bilans de masse et d'énergie ; une plus grande cohérence entre les vitesses et pressions de l'expérience et du modèle, indépendant de A_v et ε , impose une modification du calcul des pertes de charge. A cet effet, on a introduit un coefficient multiplicateur dans l'expression d'ERGUN ; la forme volumique F_v de frottement du gaz sur les particules s'écrit alors :

$$F_v = - k_{erg} (\alpha v + \beta v^2) G \quad (\text{\S IV - 223})$$

La figure 631f montre les influences respectives du coefficient k_{erg} et de l'écart de pression ΔP sur la valeur de la vitesse v (le calcul s'effectue dans les mêmes conditions que pour la fig 631e). On rappelle que les calculs de simulation dont on a rendu compte (§ VI - 2) sont fondés sur les valeurs suivantes.:

$$\Delta P = 500. \text{ Pa}$$

$$k_{erg} = 18$$

La valeur numérique donnée à k_{erg} , nécessaire pour que les vitesses et pressions du modèle soient du même ordre de grandeurs que les vitesses et pressions expérimentales, met en défaut les valeurs des coefficients α et β de l'expression d'ERGUN appliqué à un lit de copeaux. On doit rappeler à cet égard que l'expression d'ERGUN a été déterminée pour des particules isométriques en identifiant l'écoulement gazeux à un écoulement dans des pores formant des lignes brisées dont la distance entre deux coudes est de l'ordre de grandeur du diamètre de la particule. On conviendra que ce modèle ne correspond pas à celui d'un lit de copeaux, posés sur leur plus grande surface (§ III-2.1.).

VI-3.2. Le choix de la pression comme variable du système.

Les résultats numériques montrent la sensibilité du modèle à la pression, par la prise en compte du bilan quantité de mouvement d'une part, par les conditions aux limites d'autre part.

L'intérêt de disposer de la pression comme variable du système est multiple :

- * la sensibilité d'un écoulement gazeux vis-à-vis du gradient de pression est grande. Or, de la vitesse d'écoulement dépendent les échanges de matière et de chaleur par convection dont on a déjà montré l'importance.

- * les réactions chimiques, par la production de masse gazeuse qu'elles provoquent, conduisent à des variations de pression (fig 632). Ces variations en un point au cours du temps, faibles comparativement à la pression moyenne (10^5 Pa),

sont au maximum de l'ordre de 20 % de l'écart de pression ΔP entre l'amont et l'aval du réacteur. Ces écarts suffisent à modifier sensiblement les flux massiques qui sont constants au cours du temps en l'absence de réaction chimique (fig 632).

* Les variables et les équations du modèle (§ IV) apparaissent en nombre égal. L'élimination d'une variable conduirait à supprimer une équation.

Le maintien de la pression comme variable du modèle, d'autant plus important que l'écart de pression et l'accumulation de masse en phase gazeuse sont importants, permet d'étendre le champ d'application d'un tel modèle à des systèmes où ces éléments sont significatifs.

Indépendamment de cela, on indique la nature des modifications mathématiques induites par l'élimination de la pression en tant que variable du modèle ; cette élimination fait souvent partie des hypothèses formulées dans l'étude des réacteurs gaz-solide et suppose (JACOB) :

* qu'on néglige les pertes de charges

* que, s'il y a accumulation locale de masse en phase gazeuse, le débit est modifié de préférence à la pression.

On étudie le système simplifié où n'apparaît qu'un seul constituant gazeux :

$$(\partial_s) \begin{cases} \frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial Gv}{\partial z} = L \\ G \frac{\partial T}{\partial t} + Gv \frac{\partial T}{\partial z} = L_T \\ \frac{\partial Gv}{\partial t} + \frac{\partial (Gv^2)}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

$$\text{relation complémentaire : } rTG = P = P_0$$

Ce système traduit les bilans de masse, d'énergie et de quantité de mouvement de la phase gazeuse. Dans le système simplifié, les trois variables sont la masse volumique G , la température T , la vitesse d'écoulement v . On peut isoler la température dans ce système ; le système (∂_s) est équivalent à (∂'_s) :

$$(\partial'_s) \begin{cases} \frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial Gv}{\partial z} = L \\ \frac{\partial G}{\partial t} + v \frac{\partial G}{\partial z} = -L_T \frac{rG}{P_0} \\ \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -v L_G/G \\ T = P_0 / (rG) \end{cases}$$

Le sous-système composé des 2ème et 3ème équations de (∂'_s) est totalement hyperbolique. L'équation caractéristique unique, dans le plan (z,t) est :

$$\frac{dt}{ds} = 1, \quad \frac{dz}{ds} = v$$

Le système (∂'_s) peut s'écrire :

$$\frac{dG}{ds} = -L_T rG/P_0$$

$$\frac{dv}{ds} = -v L_G/G$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = L_G/G + L_T r/P_0$$

$$T = P_0 / (r G)$$

Les deux premières équations déterminent un ensemble de solutions (G,v) . De cet ensemble, on retiendra la solution compatible avec la troisième équation. Les conditions aux limites doivent tenir compte de ce problème de compatibilité.

Ce problème de compatibilité est implicitement tourné lorsqu'on supprime du système différentiel l'équation traduisant le bilan quantité de mouvement (JACOB). Le système à résoudre est alors le suivant :

$$\frac{\partial G}{\partial t} + v \frac{\partial G}{\partial z} = -L_T rG/P_0$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = L_G/G + L_T r/P_0$$

$$T = P_0 / (r G)$$

On vérifie aisément que le sous-système composé des équations aux dérivées partielles n'est pas totalement hyperbolique. Le problème mathématique à résoudre, et plus particulièrement le problème des conditions aux limites, est donc de nature différente du problème étudié jusqu'ici. La comparaison des deux modèles, avec ou sans pression, nécessite donc un investissement particulier supplémentaire sur le plan mathématique.

On retiendra qu'une solution numérique a été élaborée pour le problème général où la pression intervient explicitement.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le développement d'un procédé industriel passe souvent par une étape de choix entre réacteurs fonctionnant en continu et en discontinu. Ce choix repose sur une évaluation technico-économique du procédé et donc sur des éléments d'appréciation que l'on rappelle, pour certains d'entre eux, dans le cas de la pyrolyse du bois :

- . destination des produits de pyrolyse (essentiellement chimie ou énergie)
- . utilisation d'une matière première très dispersée à l'origine
- . utilisation d'une matière première de caractéristiques chimiques et physiques hétérogènes (constitution, granulométrie)
- . mobilité du chantier mettant en oeuvre le procédé.

La technologie existante ne permet pas d'envisager dans l'immédiat un réacteur de pyrolyse du bois fonctionnant en continu à petite échelle sur un ensemble mobile, alors que la mobilité du chantier n'est pas exclue a priori par l'étude économique. L'étude que l'on vient de présenter, portant sur un réacteur en discontinu, est donc un des éléments d'appréciation du procédé de pyrolyse du bois.

L'idée expérimentale a permis de mettre en évidence un ensemble de conditions techniques que l'on devrait respecter afin de conduire au mieux la pyrolyse en lit fixe. L'accent est particulièrement mis sur le séchage de la matière première ; le problème du séchage devrait constituer l'obstacle technique principal à l'utilisation de fours mobiles de carbonisation dans la mesure où l'on ne disposerait pas sur place d'installations de séchage performantes.

La modélisation du réacteur devrait permettre de compléter l'étude expérimentale dans la connaissance d'un certain nombre de paramètres techniques à condition que la méthode de calcul numérique associée à la modélisation puisse être exploitable.

Une modélisation du réacteur est proposée, qui conduit à écrire un système d'équations différentielles. L'étude de la modélisation s'est heurtée à des difficultés d'ordres différents. Les premiers facteurs limitants sont d'ordres informatique et numérique. Les moyens de calcul disponibles n'ont permis qu'une discrétisation grossière du domaine de simulation dans l'espace : à partir d'un premier maillage du domaine, l'emploi de maillages internes, avec la méthode aux différences finies utilisée, montre que les valeurs des variables du modèle dépendent du nombre des points de calcul N retenus en espace ; si l'amplitude des oscillations des variables observées sur de longues périodes décroît sensiblement avec N alors que la fréquence augmente, les temps de calcul exigés n'ont pas permis d'effectuer les calculs pour de grandes valeurs de $N (> 12)$. On ne peut donc encore affirmer que la méthode conduit à une solution numérique convergente, les résultats numériques doivent donc être considérés avec prudence. Les calculs numériques ont aussi montré que le non-respect d'un critère de convergence conduit à une divergence immédiate des résultats.

La méthode de résolution numérique permet cependant de retrouver des phénomènes observés expérimentalement tels que l'importance de la convection, la condensation du pyroligneux lourd en aval du réacteur, la progression du front thermique de pyrolyse.

Une autre méthode de résolution du système différentiel a été proposée, fondée sur la méthode des caractéristiques. L'étude théorique de cette méthode a été menée à son terme. Elle permet de déterminer théoriquement les conditions aux limites qu'il est nécessaire de respecter pour la résolution du système et montre que les conditions numériques retenues dans les calculs de simulation sont sensées d'un point de vue mathématique.

Plutôt que d'exploiter cette méthode généralement très coûteuse en temps de calcul pour obtenir les valeurs des variables physico-chimiques en tout point du réacteur et à chaque instant, on devrait s'orienter vers des méthodes aux différences fondées sur des schémas plus élaborés de discrétisation des équations, en exploitant au mieux la méthode des caractéristiques pour déterminer les conditions aux limites.

Une deuxième difficulté tient au modèle physico-chimique retenu : les critiques du modèle de la particule, des cinétiques chimiques et du choix des variables indépendantes caractérisant le réacteur (limitées à 2) ont été

successivement développées, et font apparaître autant de facteurs limitant la précision du modèle.

Les caractéristiques principales du modèle physico-chimique sont de représenter un système multiphasique ouvert, de prendre en compte la création locale de masse et d'énergie dans chacune des phases par le déplacement d'équilibres chimiques et liquide-vapeur, de tenir compte du bilan quantité de mouvement de la phase gazeuse où la pression intervient explicitement.

Ce modèle, déjà simplifié, est suffisamment complexe pour qu'une méthode de résolution numérique des équations auxquelles il conduit présente un intérêt propre. Rendre une telle méthode exploitable permettrait d'abaisser les coûts de l'étude expérimentale d'un réacteur. Mais on doit convenir que le programme de simulation fondé sur la méthode proposée n'est encore qu'un outil de recherche.

ANNEXE 1

On utilise la convention des indices muets répétés.

Le repère est cartésien orthonormé

* théorème de la divergence :

\bar{T} Tenseur quelconque

Domaine \mathcal{D} de volume V et de frontière S , \vec{n} vecteur unité normal à S

$$\iint_S \bar{T}_{ijk} n_k dS = \iiint_V \frac{\partial \bar{T}_{ijk}}{\partial x_k} dv$$

ou : $\iint_S \bar{T} \cdot \vec{n} dS : \iiint_V \operatorname{div} \bar{T} dv$

* Egalité $\iint_S \vec{f} \cdot (\vec{v} \cdot \vec{n}) dS = \iint_S \vec{f} \otimes \vec{v} \cdot \vec{n} dS$
 \vec{f} et \vec{v} vecteurs dans \mathbb{R}^3

En tout point, l'égalité suivante est vérifiée :

$$\vec{f} \cdot (\vec{v} \cdot \vec{n}) = \vec{f} \otimes \vec{v} \cdot \vec{n}$$

puisque : $(\vec{f} \otimes \vec{v})_{ij} = f_i v_j$

$$(\vec{f} \otimes \vec{v} \cdot \vec{n})_i = f_i v_j n_j = f_i (\vec{v} \cdot \vec{n})$$

ANNEXE 2

$$P = \left[\begin{array}{cc|cc} \boxed{I_{2n}} & & \boxed{\frac{G^i}{a}} & \boxed{\frac{G^i}{a}} \\ & & \boxed{\frac{C^i}{a}} & \boxed{\frac{C^i}{a}} \\ \hline \boxed{0_n} & \boxed{-T/C_n} & P/(aGc_v) & P/(aGc_v) \\ \hline \boxed{0} & \boxed{2n} & 1 & -1 \end{array} \right] = (P_{ij})$$

On utilise les notations du § V - 2

$$\text{Calcul de } P^{-1} = (p_{ij}^{-1})$$

On résout le système linéaire de m^2 équations à m^2 inconnues x_{ij}

$$P X = I_{2n}$$

$$\text{soit : } (e_{ij}) : \sum_{k=1}^m P_{ik} x_{kj} = \delta_{ij} \quad 1 \leq i \leq m, \quad 1 \leq j \leq m$$

Les équations :

$$(e_{m,j}) : x_{2n+1,j} - x_{m,j} = 0 \quad 1 \leq j \leq 2n+1$$

$$(e_{m,m}) : x_{2n+1,m} - x_{m,m} = 1$$

permettent d'écrire les équations (e_{ij}) , $1 \leq i \leq 2n$, $1 \leq j \leq 2n$ sous la forme

$$(e'_{i,j}) : x_{ij} + 2 \frac{G^i}{a} x_{2n+1,j} = \delta_{ij} \quad 1 \leq i \leq n, \quad 1 \leq j \leq 2n$$

$$(e'_{i,j}) : x_{ij} + 2 \frac{C^i}{a} x_{2n+1,j} = \delta_{ij} \quad n+1 \leq i \leq 2n, \quad 1 \leq j \leq 2n$$

$$(e'_{i,m}) : x_{im} + \frac{G^i}{a} (1+2 x_{mm}) = 0 \quad 1 \leq i \leq n$$

$$(e'_{i,m}) : x_{im} + \frac{C^i}{a} (1+2 x_{mm}) = 0 \quad n+1 \leq i \leq 2n$$

Les équations $(e_{2n+1,j})$ et $(e_{m,j})$, $1 \leq j \leq n$, et $C = \sum_{i=1}^n C^i$

permettent de calculer :

$$x_{2n+1,j} = x_{m,j} = 0, \quad 1 \leq j \leq n$$

Avec $(e'_{ij}) \quad 1 \leq i \leq 2m, 1 \leq j \leq n$, on déduit :

$$x_{ij} = \delta_{ij} \quad 1 \leq i \leq 2n, \quad 1 \leq j \leq n$$

Les équations $(e_{i,m})$ et $(e_{2n+1,m})$, $n+1 \leq i \leq 2n$ permettent de calculer :

$$x_{m,m} = -1/2 \quad ; \quad x_{2n+1,m} = 1/2$$

$$x_{i,m} = 0 \quad 1 \leq i \leq 2n$$

Les équations $(e_{i,2n+1})$, $1 \leq i \leq m$ et $C = \sum_{i=n+1}^{2n} C^i$ permettent de calculer

successivement :

$$x_{2n+1, 2n+1} = x_{m, 2n+1} = \frac{1/2}{T/a + P/(a Gc_v)} = \frac{a}{2 T \gamma} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Gc_v = CC_v \\ P = RTC \\ \gamma = 1 + \frac{R}{C_v} \end{cases}$$

$$x_{i,2n+1} = -\frac{G^i}{T\gamma} \quad 1 \leq i \leq n$$

$$x_{i,2n+1} = -\frac{C^i}{T\gamma} \quad n+1 \leq i \leq 2n$$

Les équations $(e'_{i,j})$, $n+1 \leq i \leq 2n, n+1 \leq j \leq 2n$, $(e_{2n+1,j})$ et $(e_{m,j})$, $n+1 \leq j \leq 2n$, $C = \sum_{i=n+1}^{2m} C^i$

permettent de calculer :

$$x_{2n+1,j} = x_{m,j} = \frac{1/2 T/C}{T/a+P/(aGc_v)} = \frac{a}{2 C \gamma}, \quad n+1 \leq j \leq 2n$$

En utilisant $(e'_{ij}) \quad 1 \leq i \leq 2n, n+1 \leq j \leq 2n$:

$$\left. \begin{aligned} x_{ij} &= \delta_{ij} - \frac{G^i}{C\gamma} & 1 \leq i \leq n \\ x_{ij} &= \delta_{ij} - \frac{C^i}{C\gamma} & n+1 \leq i \leq 2n \end{aligned} \right\} \quad n+1 \leq j \leq 2n$$

Tous les éléments sont réunis pour écrire P^{-1} :

$$P^{-1} = (x_{ij}) = \left[\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \begin{array}{|c|} \hline I_n \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline (i=1) \\ \vdots \\ -G^i/C\gamma \quad n \\ \vdots \\ (i=n) \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \frac{-G^i}{T\gamma} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline 2n \\ 0 \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|c|} \hline 0 \quad n \\ \quad n \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline (i=n+1) \\ \vdots \\ \delta_{ij} - C^i/(C\gamma) \quad n \\ \vdots \\ (i=2n) \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \frac{-C^i}{T\gamma} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline 2n \\ 0 \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|c|} \hline 0 \quad 2 \\ \quad n \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline a/2C\gamma \quad 2 \\ \quad n \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \frac{a}{2T\gamma} \quad 2 \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline 1/2 \\ -1/2 \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \right]$$

ANNEXE 4

Propriétés physico-chimiques des constituants supposés caractériser les 3 fractions gazeuses présentes dans les réactions chimiques et les équilibres entre phases (liquide-vapeur).

Les ouvrages de référence, dont sont extraites ces propriétés, sont cités §IV-1. Les méthodes de calcul des propriétés de certains composés sont proposées par les auteurs de ces ouvrages. Ces propriétés sont utilisées pour le calcul des coefficients du modèle.

Le premier tableau A41 complète le tableau 234 et donne pour chacun des composés gazeux les coefficients nécessaires au calcul de la chaleur molaire à pression constante (C_p , kcal- mole⁻¹ K⁻¹) et propose un ordre de grandeur du coefficient de viscosité dynamique à différentes températures (μ , μP), un ordre de grandeur du coefficient de conductibilité thermique (λ , $\mu\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Le second tableau A42 donne des propriétés complémentaires pour la fraction gazeuse condensable : les coefficients de l'expression d'ANTOINE ($\ln P_s = A - \frac{B}{T-C}$) les chaleurs molaire et massique du liquide (C_1 , cal. mole⁻¹ K⁻¹ et C_1 , cal kg⁻¹ K⁻¹), un ordre de grandeur des coefficients de diffusion moléculaire (D_{2i} , cm² s⁻¹) de la fraction condensable dans les deux autres fractions ($i = 1, i = 3$) ; la chaleur de vaporisation (C_{vap} , J kg⁻¹). On identifiera généralement la fraction condensable à son constituant principal supposé être l'acide stéarique.

La nomenclature utilisée est la suivante :

T température

P pression

x_i^j fraction molaire du constituant j dans la fraction gazeuse i
 $(\sum_j x_i^j = 1)$

x_i fraction molaire de la fraction gazeuse i ($\sum_i x_i = 1$)

x^k fraction molaire du constituant k dans le gaz ($\sum_k x^k = 1$)

M^k masse molaire du constituant k

Tc température critique

ω facteur acentrique

Tr température réduite = T/Tc

indice de fraction : 1 pour la fraction légère du pyroligneux

2 pour la fraction lourde (condensable dans le modèle)

3 pour la fraction incondensable.

196
Tableau A41

Chaleur molaire C_p (kcal)					
Pour un gaz pur : $C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$					
T (K)					
Fraction	Constituant	A	B. 10^2	C. 10^4	D. 10^9
1	Eau	7.701	.04595	.02521	- .859
	Méthanol	5.052	1.694	.06179	- 6.811
	Acétate de méthyle	3.953	5.363	- .1037	6.961
	Acétone	1.505	6.224	- .2992	4.867
	Acide formique	2.798	3.243	- .2009	4.817
	Ethanol	2.153	5.113	- .2004	.328
	Ethyl-méthyl-cétone	2.614	8.501	- .4538	9.362
	Acétate d'éthyle	1.728	9.725	- .4996	6.818
	Acide acétique	1.156	6.087	- .4187	11.82
2	Furfural *	1.7721	8.1239	- .3662	1.861
	2-6-xylénol *	- 1.0894	14.8355	- .8705	29.581
	Phénol *	- 2.1615	10.9547	- .6820	15.961
	Galacol *	1.3622	12.6892	- .7054	24.257
	o-crésol *	- 1.4839	12.6992	- .7508	26.985
	acide stéarique *	8.3262	39.7873	-2.2561	59.772
3	CO	7.373	- .307	.06662	- 3.037
	CO ₂	4.728	1.754	- .1338	4.097

(*) -calculé par une méthode de contribution de groupe (RIHANI et DORAISWANY)

On propose pour chacune des fractions i une chaleur molaire C_{pi} fondée sur une composition moyenne de chacune des fractions calculée à partir de l'ensemble des produits de la réaction de pyrolyse .

$$C_{p1} = 7.186 + .4966 \cdot 10^{-2} \cdot T + .4302 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - .3467 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

$$C_{pi} = \sum_i^j C_{pj}$$

$$C_{p2} = 5.9567 + 31.108 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1.7694 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + .4776 \cdot 10^{-8} \cdot T^3$$

$$C_{p3} = 5.8617 + .7885 \cdot 10^{-2} \cdot T - .0494 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + .2115 \cdot 10^{-8} \cdot T^3$$

Viscosité dynamique μ (μP)

Avec la connaissance de la viscosité μ^k des gaz purs, il est possible de calculer la viscosité du mélange gazeux, à partir par exemple de la théorie cinétique de CHAPMAN-ENSKOG (pour mélange gazeux à basse pression) :

$$\mu = \sum_k \frac{x^k \mu^k}{\sum_l x^l \phi^{kl}}$$

Il existe plusieurs expressions des paramètres ϕ^{kl} , dont celle de HERNING et ZIPPERER

$$\phi^{kl} = \left(\frac{M^l}{M^k} \right)^{1/2} = \frac{1}{\phi^{lk}}$$

En identifiant chacune des fractions i à l'un de leurs composants principaux respectifs (eau, acide stéarique, CO_2), en calculant μ^2 pour l'acide stéarique à différentes températures par la relation des états correspondants de REICHENBERG :

$$\mu^i = \frac{a_i^* T_r}{(1 + 0.36 T_r (T_r - 1))^{1/6}} \quad \mu P \quad \text{avec} \quad \left[\begin{array}{l} a_i^* = \frac{M^i{}^{1/2} T_c}{\sum_h n_h c_h} \\ c_h = \text{contribution de groupe.} \end{array} \right.$$

en retenant pour valeur de μ^1 et μ^3 celles données par les ouvrages cités, μ^i varie à peu près linéairement entre 400 et 700 K de :

$$\begin{array}{l} i = 1 \quad \mu^1 \sim 125 \text{ à } 230 \quad \mu P \\ i = 2 \quad \mu^2 \sim 60 \text{ à } 100 \quad \mu P \\ i = 3 \quad \mu^3 \sim 190 \text{ à } 310 \quad \mu P \end{array}$$

Afin d'alléger les calculs, les coefficients de transfert de matière et de chaleur du modèle ont été choisis constants à partir d'une valeur constante de μ choisie.

$$\mu \sim 150 \mu P$$

suite tableau A41

 Conductibilité thermique λ ($\mu\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)

La théorie cinétique des gaz, vérifiée expérimentalement, conduit à écrire que le nombre de PRANDTL est voisin de 1 :

$$P_r = \frac{C_p^k \mu^k}{M^k \lambda^k} \sim 1$$

D'autre part certains auteurs proposent les variations suivantes de λ^k avec la température.

$$\lambda^k(T) = \lambda_o^k \left(\frac{T}{T_o}\right)^a$$

Enfin, des règles de mélange sont proposées, telle la relation empirique de ULYBIN :

$$\lambda(T) = \lambda_o \sum_k x^k \frac{\lambda^k(T)}{\lambda_o^k}$$

Comme pour la viscosité, on donne un ordre de grandeur des valeurs de λ pour chacune des fractions gazeuses identifiées à l'un de leurs constituants principaux.

$$\left. \begin{array}{l} i = 1 \quad \lambda^1 \sim 50 \left(\frac{T}{373}\right)^{1,7} \\ i = 2 \quad \lambda^2 \sim 35 \left(\frac{T}{373}\right)^{1,7} \\ i = 3 \quad \lambda^3 \sim 60 \left(\frac{T}{473}\right)^{1,7} \end{array} \right\} \mu\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

La valeur retenue par le modèle est constante :

$$\lambda \approx 120 \mu\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Tableau A42. (Fraction condensable.)

$$\text{Pression de saturation } P_s \text{ (mm Hg)} : \ln P_s = A - \frac{B}{T-C}$$

La fraction condensable est identifiée à l'acide stéarique dont on connaît la pression de saturation à différentes températures (Handbook of Chemical Engineering) :

T (K)	446.7	482.	498.	516.4	536.3	548.5	564.	589.5	616.	643.
P (mm Hg)	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

Les coefficients de l'expression d'ANTOINE, calculés à partir des trois valeurs supérieures de P_s et T ci-dessus, permettent de retrouver les autres valeurs de P_s à partir de T à moins de 5 % près :

$$A = 19.94472 \quad , \quad B = 7813.166 \quad , \quad C = 56.047$$

$$\text{Chaleur de vaporisation molaire } C_{\text{vap}} \text{ (J mole}^{-1}\text{)}$$

On peut calculer la chaleur de vaporisation en fonction de la température par une relation analytique fondée sur la corrélation de PITZER :

$$\frac{C_{\text{vap}}}{RT_c} = 7.08 (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \omega (1 - T_r)^{0.456}$$

On rappelle que le facteur acentrique ω est déterminé par :

$$\omega = -1 - \log. \left(\frac{P_s(T_r=0.7)}{P_c} \right)$$

Parmi les constituants de la fraction condensable, on ne disposait de P_c et ω que pour le phénol et le o-crésol. On s'est fixé tout à fait arbitrairement une chaleur de vaporisation massique de $6.10^5 \text{ J. kg}^{-1}$

Chaleur molaire et massique du liquide (fraction gazeuse condensée)

$$C_1 (\text{Cal mole}^{-1} \text{K}^{-1}) \text{ et } c_1 (\text{Cal kg}^{-1} \text{K}^{-1})$$

Des méthodes de contribution de groupe sont proposées par différents auteurs pour calculer C_1 . La méthode de JOHNSON et HUANG a été utilisée pour l'acide stéarique (à 20°C). Le "Handbook of Chemistry" donne les chaleurs molaires du furfural, du phénol et du gaïacol à 20°C

Constituant	C_1
Furfural	40.2
Phénol	48.6
Gaïacol	64.3
Acide stéarique	144.0

Compte tenu du fait que l'acide stéarique est supposé représenter 85 % du condensat (tabl. 234) et en admettant que C_1 varie peu avec la température, on a retenu une chaleur massique constante de $500 \text{ Cal kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

Coefficients de diffusion moléculaire D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

On utilise la corrélation empirique de FULLER, SCHETTLER et GIDDINGS pour un mélange gazeux binaire où D_{kl} est le coefficient de diffusion du constituant k en présence du constituant l

$$D_{kl} = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M^k + M^l) M^k M^l]^{1/2}}{P \left[\frac{(\Sigma v)^{1/3}}{A} + \frac{(\Sigma v)^{1/3}}{B} \right]}, \quad T \text{ (K), } P \text{ (atm)}$$

Les volumes de diffusion Σv sont donnés par des tables.

En identifiant les trois fractions gazeuses à respectivement l'eau, l'acide stéarique et le gaz carbonique, on obtient :

$$D_{21} \sim 3. T^{1,75} / P$$

$$D_{23} \sim 2. T^{1,75} / P$$

Dans le modèle, la valeur constante du coefficient de diffusion de la fraction condensable dans le mélange gazeux, utilisée dans le calcul du coefficient de transfert de matière, a été fixée à :

$$D = .1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

ANNEXE 5

Détermination à partir du programme de simulation des éléments de calcul nécessaires à la vitesse de propagation du front de pyrolyse et de l'évolution des débits (cf. § VI-2)- Comparaison des résultats à partir du jeu d'hypothèses de référence (ref) et du jeu modifié par le doublement de l'écart moyen de pression (ΔP) dans le réacteur.

On mesure le temps de passage, depuis l'instant de début de chauffe, du front thermique de pyrolyse à la température $T_b = 620$ K, en chacun des points de calcul z_i ($1 \leq i \leq 6$) ; la quantité de matière entrée (Q_E), la quantité de matière sortie (Q_S) et le débit de sortie D_S , quand $T_b(z_6, t) = 620$ K ; le débit moyen d'entrée (D_{Em}) et la vitesse moyenne de propagation (v).

		Ref	ΔP
temps de passage t (s) t: $T_b(z_i, t)$ = 620 K	i = 1	240	180
	2	390	290
	3	525	395
	4	660	495
	5	760	570
	6	910	700
$\bar{a} t: T(z_6, t) = 620$ K			
Q_E (kg)		16. 588	21. 065
Q_S (kg)		27. 029	29. 125
D_S (kg s ⁻¹)		. 0286	. 0403
D_{Em} (kg s ⁻¹)		. 0297	. 0180
v (cm / mn)		8. 95	11. 54

On ne doit considérer ici que les valeurs relatives des variables lorsqu'on passe d'un jeu d'hypothèses à l'autre, tant il est vrai que les résultats numériques du calcul de simulation doivent être considérés avec prudence (§ VI-2.2.).

Seule la valeur de la vitesse de propagation v pourrait être significative puisque sa valeur déterminée dans des conditions identiques, lorsque le maillage du domaine de simulation est modifié, est à peu près constante.

Bibliographie

2ème Partie

Citations ou documentation générale

- FER (F.).- Mécanique et thermodynamique des fluides
Ecole des Mines de Paris, 1978. IV
- MARTINON (J.).- Cours de mécanique des fluides -
Equations fondamentales - Ecole des Mines
de Paris - Ed. provisoire. 1980. IV
- LEGRAND (G.).- Algèbre et analyse tensorielles -
Ecole Polytechnique Paris, 1975. IV
- RETD, PRAUSNITZ, SHERWOOD - The properties of
gases and liquids - Ed. Mc Graw-Hill,
3è édition, 1975. IV, VI-1.1
- RENON (H.).- Transfert de matière dans les opé-
rations de séparation - I-Diffusion
moléculaire - II-Thermodynamique
classique appliquée aux équilibres
entre phases - Ecole des Mines de
Paris. IV
- REBOUX (P.).- Thermocinétique - Les mécanismes
de transfert thermique - Ecole des
Mines de Paris. 1978. IV, VI-3.1-2
- ZOULALIAN (A.).- Réacteurs hétérogènes gaz-solide
I-Hydrodynamique des systèmes diphasiques
gaz-solides. Ecole des Mines de Paris IV
- KAOUAL (S.).- Pyrolyse du bois - Approche par
les méthodes d'analyse thermique diffé-
rentielle et thermogravimétrique.
Ecole des Mines de Paris, 1978. IV-3. VI-1.1
- DOAT (J.) et PETROFF (G.).- La carbonisation
des bois tropicaux in Revue Bois et Forêts
des Tropiques - n° 159- 1975. IV-3
- COURANT et HILBERT .- Methods of mathematical
physics - Vol II-Partial differential
equation - New-York Interscience
trad. Anglais 1966. V, V-2
- GARABEDIAN .- Partial differential equations
Ed. John Wiley - New-York, 1964. V, V-2
- MARCHUK .- Methods of numerical mathematics
Springer Verlag, Berlin, 1975. V

- RICHTMYER et MORTON .- Difference methods for initial value problems, 2è éd.
Ed. John Wiley, New-York, 1967. V
- MICHELSSEN (M.L.) et VILLADSEN (J.).- Polynomial solution of differential equations
Institute for Kemiteknik - Danemark
Prentice Hall, 1978. V-1.1
- WEAST (R.C.).- Handbook of chemistry and physics
49è édition. VI-1.1
- PERRY et CHILTON .- Chemical engineers' Handbook
5è édition - Mac Graw Hill VI-1.1
- JACOB (P.).- Adsorption non isotherme. Etude d'un nouveau procédé de séparation ou de purification d'un gaz -
Institut National Polytechnique de Lorraine-
Nancy - Thèse de Doctorat es Sciences -
Février 1980. VI-3.2