

Etude de la dégradation thermique de végétaux Méditerranéens



Virginie Tihay

GdR Feux

Chatou 14 et 15 Janvier 2010

- ✓ Feux de forêt : phénomènes complexes faisant intervenir de nombreux domaines physico-chimiques
- ✓ Modélisation des feux par des modèles physiques détaillés basés sur les équations de conservation pour des écoulements réactifs
- ✓ Besoin de sous modèles pour décrire la dégradation thermique :
 - ✓ Comportement de la phase solide : Actuellement paramètres cinétiques constants quels que soient les végétaux
 - ✓ Combustion des gaz de dégradation : Généralement gaz assimilés à du CO brulant dans l'air
- ✓ But de l'étude :
 - ✓ Etude et modélisation de la cinétique de dégradation de végétaux
 - ✓ Analyse des gaz émis lors de leur dégradation
- ✓ Végétaux étudiés : Ciste de Crête (CC), Myrte commun (MC) et Genêt Corse (GC)

1. Etude de la dégradation thermique
 1. Dispositifs expérimentaux
 2. Comportement des végétaux
2. Modélisation de la cinétique de dégradation
 1. Modèles cinétiques
 2. Comparaison expériences - modélisation
3. Analyse des gaz de dégradation
 1. Analyse par couplage four – FTIR
 2. Analyse par couplage TG - SM

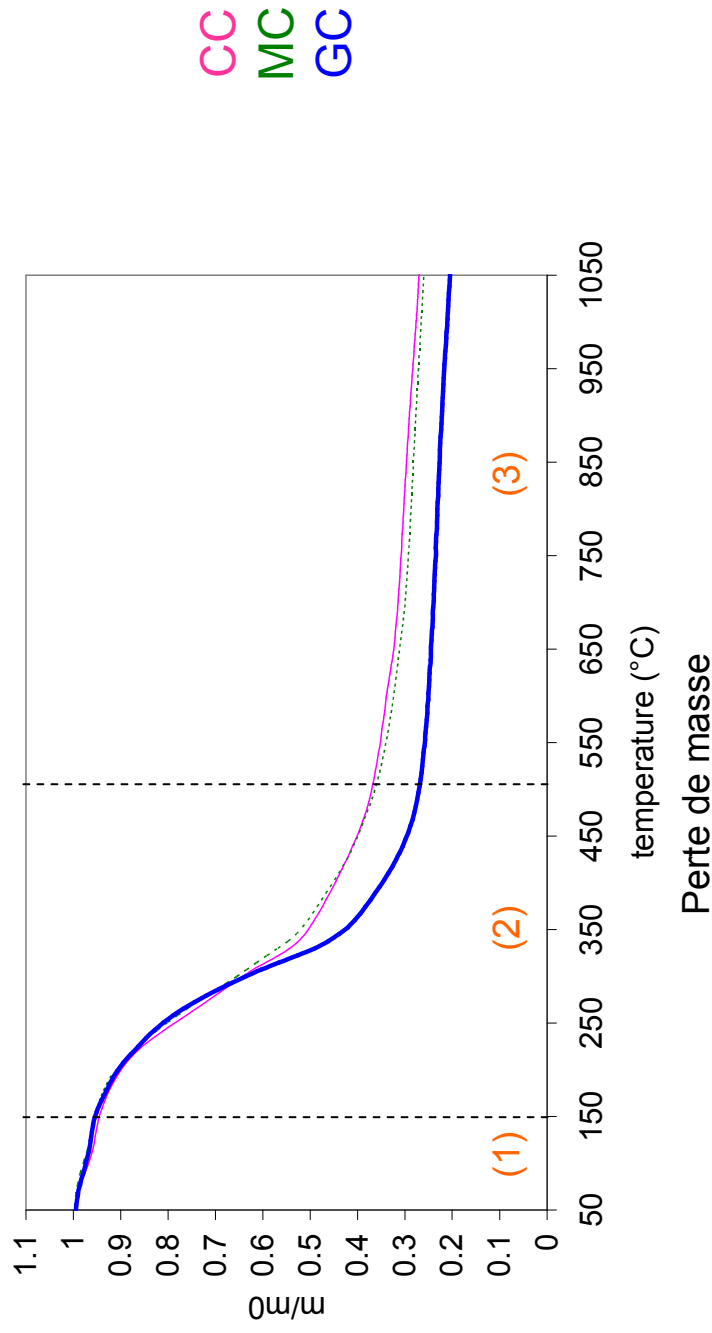
1. Etude de la dégradation thermique
 1. Dispositifs expérimentaux
 2. Comportement des végétaux
2. Modélisation de la cinétique de dégradation
 1. Modèles cinétiques
 2. Comparaison expériences - modélisation
3. Analyse des gaz de dégradation
 1. Analyse par couplage four – FTIR
 2. Analyse par couplage TG - SM

1. Dispositifs expérimentaux
 - ✓ Végétaux séchés à 70°C pendant 24 h puis broyés en poudre
 - ✓ Couplage TG - MS
 - ✓ 10 mg de végétaux broyés
 - ✓ Programme de chauffage utilisé :
 - de 20 à 1100°C
 - Vitesses de chauffe : 10, 20 et 30°C/min
 - Gaz vecteur : argon
 - ✓ Intensités suivies : $m/z=2, 15, 18, 28, 40$ et 44.
 - ✓ Couplage four – FTIR
 - ✓ 45 mg de végétaux broyés
 - ✓ Chauffage de 20 à 600°C à 10°C/min sous N₂
 - ✓ Balayage de 800 à 4000 cm⁻¹



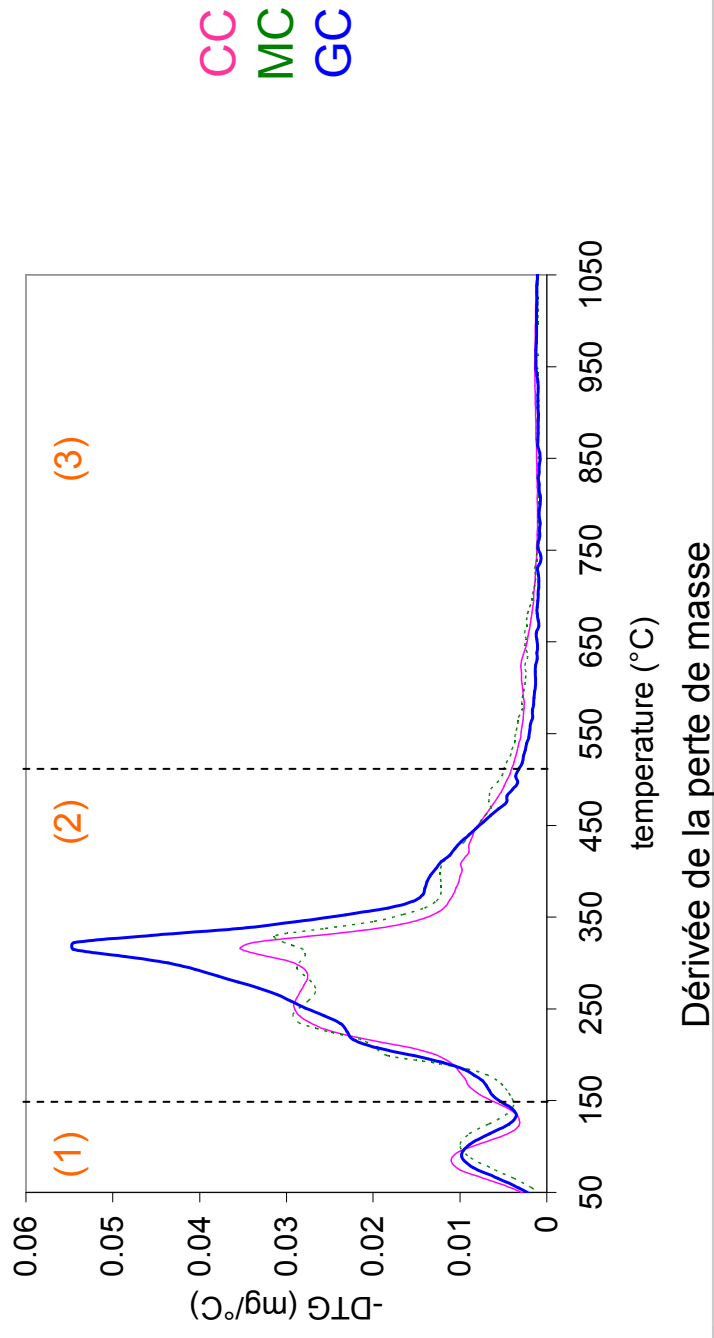
2. Comportement des végétaux

- ✓ 2 Végétaux avec des comportements proches : le Ciste et le Myrte
- ✓ 3 phases de dégradation :
 - ✓ Déshydratation (1)
 - ✓ Pyrolyse principale (2)
 - ✓ Carbonisation (3) : perte de masse finale entre 73 et 80 %



Etude de la dégradation thermique

- ✓ **Pyrolyse principale (2) :**
 - ✓ 150 < T < 200°C : déshydratation de la cellulose
 - ✓ 220 < T < 290°C : dégradation de l'hémicellulose
 - ✓ T ≈ 330°C : pyrolyse principale de la cellulose
 - ✓ T ≈ 400°C : dégradation de la lignine
- ✓ **Genêt : dégradation concentrée sur un pic principal → DTG plus importante**
- ✓ **Myrte et Ciste : étapes de dégradation plus séparées**



1. Etude de la dégradation thermique
 1. Dispositifs expérimentaux
 2. Comportement des végétaux
2. Modélisation de la cinétique de dégradation
 1. Modèles cinétiques
 2. Comparaison expériences - modélisation
3. Analyse des gaz de dégradation
 1. Analyse par couplage four – FTIR
 2. Analyse par couplage TG - SM

1. Modèles cinétiques

✓ Etude pour $T < 600^{\circ}\text{C}$: déshydratation et pyrolyse principale

✓ Cinétique de la phase solide :
$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha) A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec β la vitesse de chauffage et $\alpha = \frac{m - m_0}{m_{600} - m_0}$

✓ Détermination de $f(\alpha)$, A et E_a grâce à 2 méthodes :

✓ Schéma d'ordre n

✓ Isoconversion

✓ Schéma d'ordre n :

✓ $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$

✓ Cinétique de dégradation : $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - n \ln(1 - \alpha) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

✓ Obtention de n, E_a et A pour les 3 vitesses de chauffage → moyenne des 3 valeurs

✓ Isoconversion

✓ Pas d'hypothèse sur $f(\alpha)$

✓ Méthode de **Friedman** (isoconversion différentielle) :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(f(\alpha)) + \ln(A(\alpha)) - \frac{E_a(\alpha)}{RT} = \ln(A'(\alpha)) - \frac{E_a(\alpha)}{RT} \quad \text{avec } A'(\alpha) = f(\alpha)A(\alpha)$$

✓ Détermination de A' et E_a en fonction de l'avancement

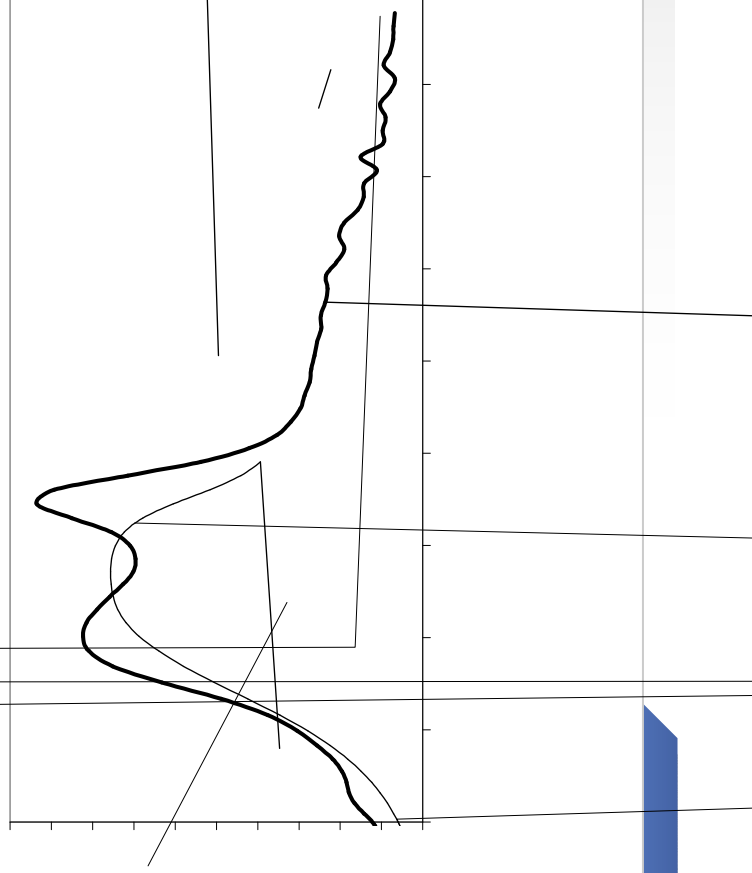
Modélisation de la cinétique de dégradation

2. Comparaison expériences – modélisation

✓ Schéma d'ordre n

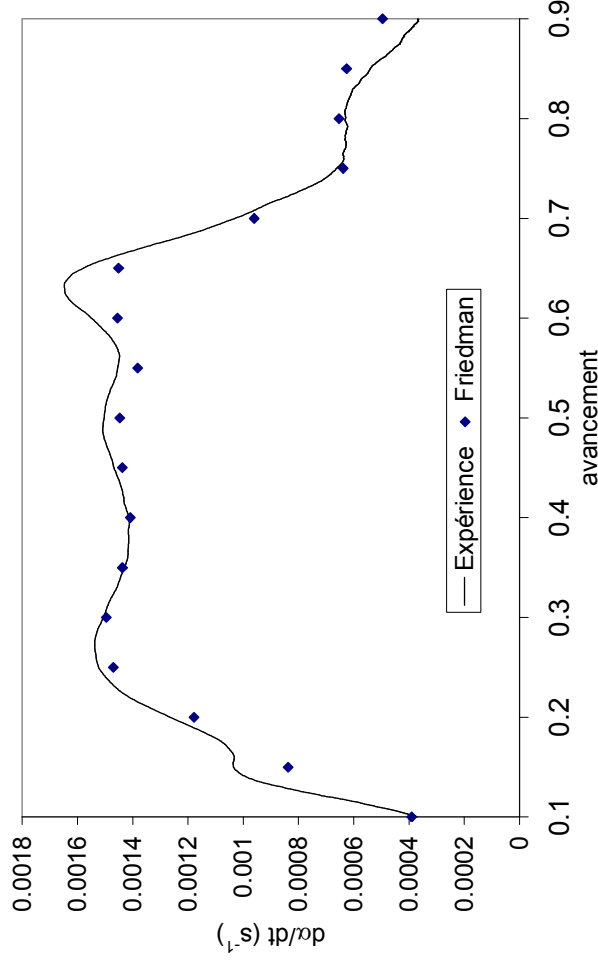
	n	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
GC	2.2	58	1636
MC	2.6	53	665
CC	2.8	59	2697

	n	Ea (kJ mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
Porterie et al., 2000 Zhou et al., 2005	1	60	3.63 10 ⁴
Morvan et al., 2009	1	60	3.63 10 ³
Grishin, 1997 (pine foliage)	1	78	3.63 10 ⁴
Grishin, 1997 (large foliage)	1	37	3.2



Modélisation de la cinétique de dégradation

- ✓ Isoconversion : méthode de Friedman
 - ✓ Variation importante de E_a et A' en fonction de α
 - ✓ Énergie d'activation du schéma d'ordre n correspond à un degré d'avancement inférieur à 0.15
 - ✓ Modélisation des fluctuations du taux de réaction
 → **Modèle à retenir**

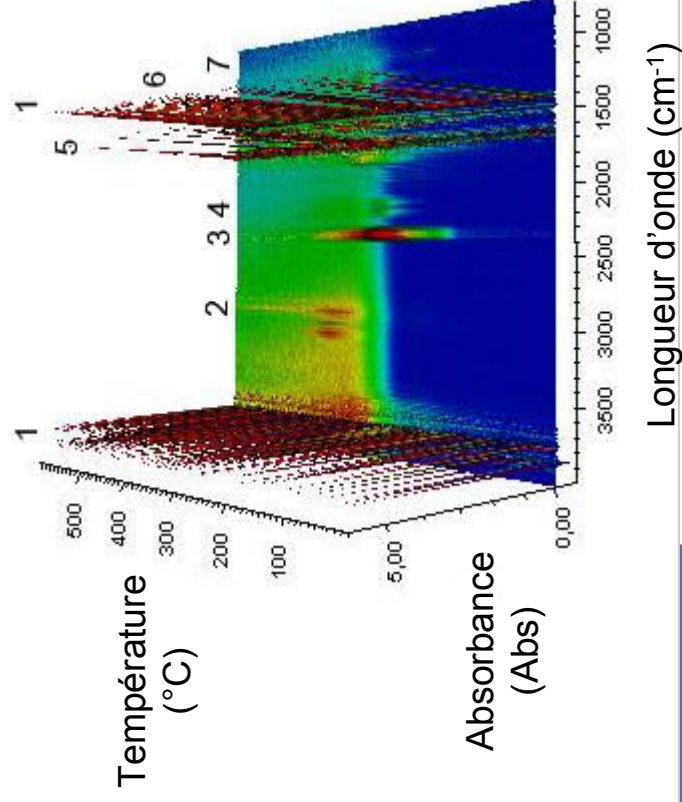


α	MC	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A'$
0.1	87	15.34
0.15	94.9	16.85
0.2	142.8	27.88
0.25	166.9	32.79
0.3	190.8	37.33
0.35	216	41.94
0.4	233.1	44.66
0.45	240	45.13
0.5	232.9	42.64
0.55	237.2	42.49
0.6	253.4	44.83
0.65	231.7	39.55
0.7	227.8	37.33
0.75	269.6	43.29
0.8	349	55.6
0.85	452.5	70.84
0.9	430.8	62.89

1. Etude de la dégradation thermique
 1. Dispositifs expérimentaux
 2. Comportement des végétaux
2. Modélisation de la cinétique de dégradation
 1. Modèles cinétiques
 2. Comparaison expériences - modélisation
3. Analyse des gaz de dégradation
 1. Analyse par couplage four – FTIR
 2. Analyse par couplage TG - SM

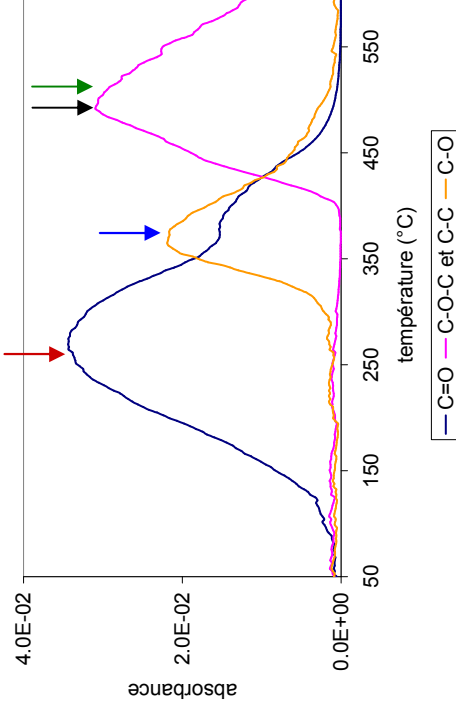
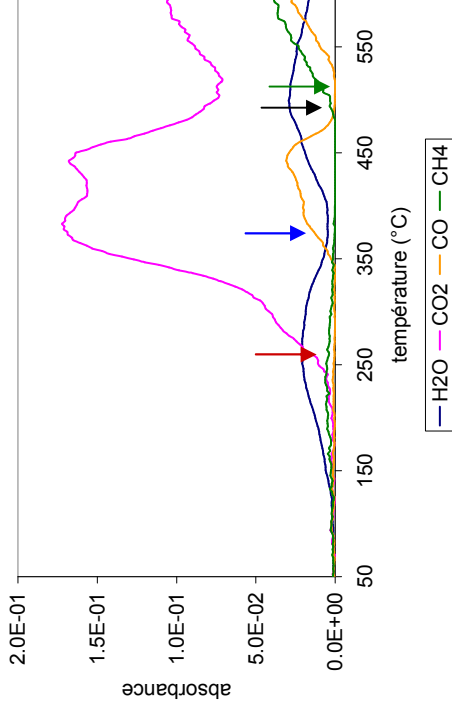
Analyse des gaz de dégradation

1. Analyse par couplage four – FTIR
 - ✓ Gaz principaux : H₂O, CO₂, CO, CH₄ et composés organiques (aldéhydes, acides, alcools, alcanes et éthers)
 - ✓ Evolution de l'émission en fonction de la température
 - ✓ Suivi de l'évolution en se plaçant sur les longueurs d'onde spécifiques de ces gaz



Analyse des gaz de dégradation

- ✓ A partir de 150°C : eau + acides et aldéhydes (C=O)
- ✓ Permet de comprendre les mécanismes entraînant l'apparition des espèces :
- ✓ Apparition de CO₂ correspond à la disparition des C=O
- ✓ 1er pic de CO correspond à la disparition des C-O
- ✓ 2ème pic de CO correspond à la disparition des C-O-C
- ✓ Production de CH₄ à plus haute température (craquage liaisons C-C)



Evolution des gaz de pyrolyse pour CC

- C=O : aldéhydes et acides
- C-O : alcools
- C-O-C : éthers
- C-C : alcanes

Désavantages :

- ✓ Détection difficile à cause de H₂O
- ✓ Non détection de certains gaz comme H₂

2. Analyse par couplage TG – SM

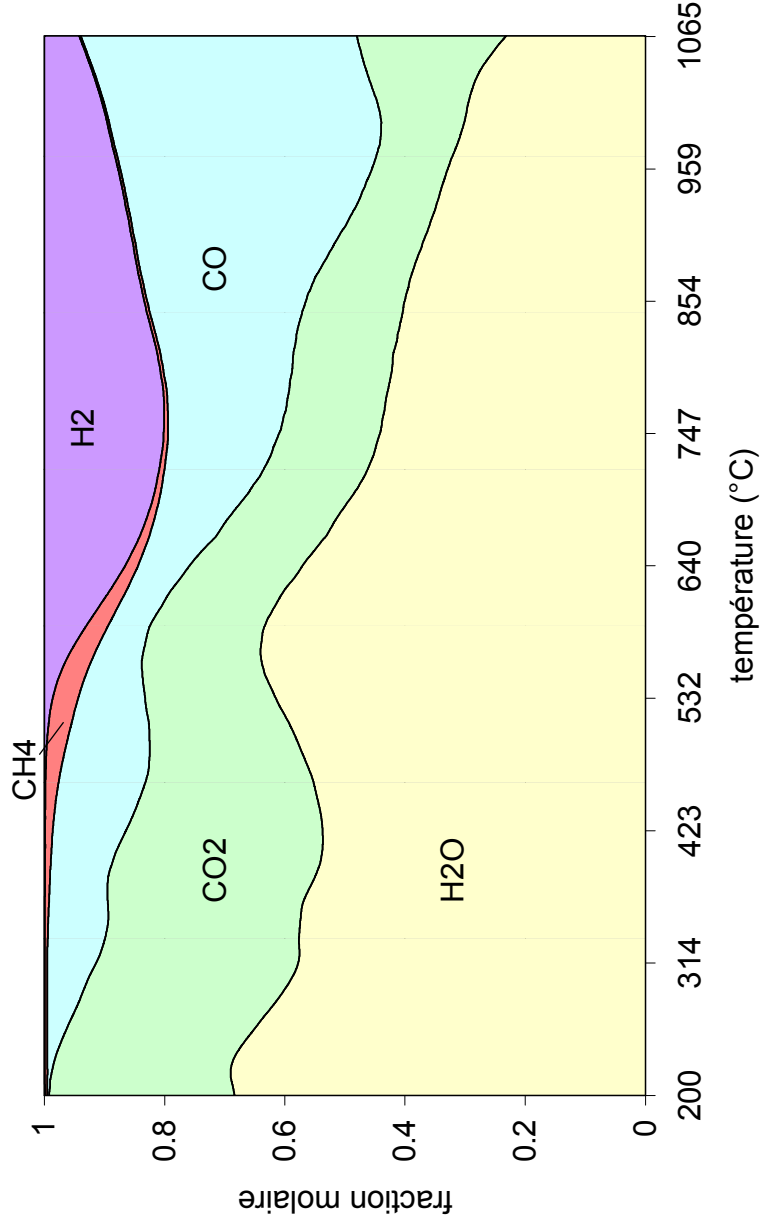
- ✓ Evolution de l'émission en fonction de la température :
 - ✓ H₂O : 2 étapes
 - ✓ CO₂ : entre 250 et 700°C
 - ✓ CO : 3 pics (250-350°C, 350-500°C et 850-1000°C)
 - ✓ CH₄ : 2 étapes (50-100°C et 100-150°C)
 - ✓ H₂ : T > 500°C

- ✓ Gaz au dessus de 500°C dus au craquage des goudrons

- ✓ Désavantage MS : Problème de superposition
 superposition
 sCH₄

Analyse des gaz de dégradation

- ✓ Quantification
 - ✓ CO, CO₂, H₂O, CH₄ et H₂
 - ✓ Autres gaz négligés
 - ✓ Variation de la composition en fonction de la température



Fraction molaire des gaz principaux émis par GC

- ✓ Étude de la dégradation thermique de végétaux
- ✓ Informations utiles pour la modélisation :
 - ✓ Cinétique de la phase solide : détermination de paramètres cinétiques
 - ✓ Phase gazeuse :
 - Évolution de la composition des gaz en fonction de la température
 - Détermination des mécanismes de dégradation thermique
 - Quantification des gaz pour différents végétaux
 - ✓ Nécessité de prendre en compte les variations de cinétique et de composition de gaz lors de la dégradation thermique
- ✓ Perspectives :
 - ✓ Amélioration des différents procédés et notamment de l'analyse des gaz et de leur quantification
 - ✓ Application à d'autres matériaux

Merci de votre attention