



HAL
open science

Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules

Pierre Girods

► **To cite this version:**

Pierre Girods. Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10026 . tel-01748532

HAL Id: tel-01748532

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748532v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

ECOLE DOCTORALE RPEE

Discipline : Sciences du bois

présentée et soutenue publiquement le 22 Janvier 2008

par

Pierre GIRODS

PROCEDE MULTI-ETAGE DE VALORISATION DE DECHETS BOIS TYPE PANNEAUX DE PARTICULES

Directeur de thèse : André ZOULALIAN

Codirecteur de thèse : Yann ROGAUME

JURY

Rapporteurs :

Jean Bernard SAULNIER, Professeur, École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique de Poitiers

Lounes TADRIST, Professeur, Université de Provence - Aix-Marseille I

Examineurs :

Xavier DEGLISE, Professeur, Université Henri Poincaré Nancy 1, Président de l'IAWS (International Association of Wood Science)

Jacques LEDE, Directeur de recherche CNRS, LSGC, Nancy

Gwenaëlle TROUVE, Professeur, Université de Haute Alsace

Yann ROGAUME, Maître de conférences, Université Henri Poincaré Nancy I, Codirecteur de thèse

André ZOULALIAN, Professeur, Université Henri Poincaré Nancy I, Directeur de thèse

Thèse préparée au sein de l'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois
Laboratoire d'Études et de Recherches sur le Matériau Bois

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire de thèse ont été menés dans les locaux de l'ENSTIB (Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois) au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le MATériau Bois :

LERMAB, Nancy – Université, UMR 1993, INRA, ENGREF, UHP
ENSTIB 27, rue du Merle Blanc – BP 1041 – 88 051 Epinal Cedex

Résumé :

L'étude présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans les contextes environnementaux de la production d'énergie renouvelable et de la valorisation des déchets à base de bois. Il s'agit de valider et d'optimiser un procédé multi-étagé pour les déchets bois de type panneaux de particules. Dans ces déchets le bois est généralement associé à des résines urée formaldéhyde et mélamine formaldéhyde, composés riches en azote qui conduisent à la production de gaz polluants (ammoniac, acides isocyanique et cyanhydrique, NO_x...) lors de leur valorisation énergétique (combustion, pyrolyse, gazéification). Le procédé proposé vise dans un premier temps à éliminer l'azote contenu dans le déchet pour produire un solide de type bois chauffé ou charbon dont la valorisation est envisagée dans un second temps par différentes voies. La première étape consiste en une pyrolyse basse température (250°C à 400°C) pendant 3 à 15 minutes et permet d'éliminer environ 70 % de l'azote initial pour les différentes conditions étudiées. Le traitement à 250°C permet d'obtenir un meilleur rendement en solide et donc énergétique. La pyrolyse et/ou la pyrolyse / gazéification à la vapeur d'eau du résidu de la première étape sont ensuite étudiées entre 800°C et 1000°C. Le niveau de température le plus élevé assure le meilleur rendement gazeux et permet de produire un gaz riche en hydrogène et en CO utilisable dans divers procédés de valorisation énergétique. La pyrolyse / gazéification permet de convertir l'ensemble du solide carboné optimisant ainsi l'efficacité énergétique du procédé. En revanche, la simple pyrolyse du solide conduit à une production de gaz moins importante mais permet de piéger une part de l'azote dans le charbon résiduel final. Celui-ci, après une étape d'activation, semble particulièrement bien adapté au piégeage par adsorption du phénol et des composés aromatiques en phase liquide. Ainsi, les travaux effectués montrent qu'un procédé multi-étagé est une voie intéressante pour valoriser des sous-produits bois à faible coût en leur donnant une forte valeur ajoutée.

Mots Clés : Déchets bois ; Panneaux de particules ; Valorisation énergétique ; Pyrolyse ; Gazéification ; Charbons actifs

MULTI-STEP PROCESS OF WOOD BOARD WASTE ENHANCEMENT :

Summary :

Within the environmental contexts of power generation and waste disposal, the present work deals with the validation and the optimisation of a multistage thermo chemical process of particleboard waste conversion (enhancement). These wastes are mostly associated with urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins which contain a huge amount of nitrogen. Nitrogen causes the production of pollutants such as ammonia, isocyanic acid, cyanhydric acid and NO_x ... during classical thermo chemical process (combustion, pyrolysis and gasification). The process studied aims in a first time to remove nitrogen species from waste to produce a combustible solid and in a second time to convert this residual solid in a combustible gas. The first step consists in a low temperature pyrolysis (250°C to 400°C) during 3 to 15 minutes and assumes to eliminate 70 % of the initial nitrogen content for all studied conditions. The pyrolysis and/or the pyrolysis / gasification under water of the residue are then studied between 800°C and 1000°C . The highest temperature of reaction (1000°C) improves the production of gases and the energy efficiency of this second step and allows the production of hydrogen and carbon monoxide rich gases. The pyrolysis / gasification under water allows a total conversion of the solid which optimises the energy efficiency of the process. However, the pyrolysis under nitrogen produces a lower amount of gases but helps to catch a part of the nitrogen in the residual char. The char then produced is converted through an activation step, in an active char containing nitrogen functionalities with high adsorption capacities, especially for the trapping of phenol or other aromatic compounds in liquid phase. This multistage is thus a interesting way to enhance low cost raw matter like particleboard waste.

Key Words: Wood waste; Wood board; Thermal enhancement; Pyrolysis; Gasification; Activated Carbon

REMERCIEMENTS

C'est dans le cadre du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois dans le groupe valorisation énergétique de la biomasse que cette recherche a pu être conduite. C'est pourquoi, je suis redevable du soutien apporté par les différents directeurs qui m'y ont accueilli.

Je tiens plus particulièrement à remercier André Zoulalian, Professeur émérite de l'Université Henri Poincaré, Yann Rogaume, Maître de Conférence à l'ENSTIB ainsi que Pierre Jean Méausoone, Maître de Conférence à l'ENSTIB de m'avoir accordé leur confiance et, leur sais gré de tous les efforts qu'ils ont pu produire pour défendre ce sujet de thèse et me permettre d'obtenir une bourse du ministère. Cette étape, loin d'être acquise à l'époque, n'aurait pu être validée sans leur engagement marqué. Je leur en suis infiniment reconnaissant.

Bénéficier d'un soutien rapproché tout au long de ma recherche, de l'expérience et des conseils experts de mes responsables André Zoulalian et Yann Rogaume a nourri mes connaissances scientifiques et enrichi mes rapports humains. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur disponibilité, l'intérêt et l'enthousiasme avec lequel ils ont suivi mes travaux.

Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude à Xavier Déglise pour m'avoir fait le grand honneur de présider mon Jury. Merci également à Jean Pierre Saulnier et Lounés Tadrst d'avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'à Gwenaëlle Trouvé et Jaques Lédé d'avoir fait partie du Jury. Merci à tous d'avoir bien voulu consacrer du temps à la lecture de mon mémoire, de vous être déplacés pour venir à ma soutenance et pour les remarques constructives qui m'ont permis d'améliorer ce travail.

J'ai été confronté, au cours des ces trois années, à l'utilisation de diverses méthodes analytiques dont les principes m'étaient au départ complètement inconnus. Merci alors à André Donnot qui m'a fait découvrir les joies de la thermobalance, à Eric Masson pour ses grandes qualités scientifiques et pour m'avoir initié à l'utilisation de ce merveilleux appareil qu'est la GC-MS et finalement à Alain Celzard qui m'a fait découvrir le monde merveilleux des charbons actifs et qui est à l'origine de la dernière et non moins importante orientation de ma thèse : la valorisation matière des charbons de pyrolyse.

Puisque le côté technique est abordé, je ne dois pas oublier toutes les personnes qui m'ont donné de leur temps pour me former et me conseiller dans divers domaines techniques. Merci à Marie Laure pour ses connaissances du parc analytique de l'ENSTIB, à Claude pour ses conseils en programmation sur Visual Basic, à Stéphane pour ses compétences en électronique, à Jean Jacques pour ses conseils avisés en mécanique générale et surtout pour m'avoir inculqué quelques notions en soudure ainsi qu'à tous les membres de l'atelier, Cédric, Dominique, John, Cyril et Fabrice avec qui j'ai passé de nombreuses heures particulièrement sympathiques.

J'en profite pour remercier tous mes collègues et amis avec lesquels j'ai partagé de très bons moments et de nombreuses discussions très enrichissantes aussi bien d'un point de vue scientifique qu'humain. Merci à Anthony, Thomas, Rémi, Guillaume, Alex, Claude, Maya, Johann, Céline, Aurélien, Aurélien, Marion, Gianluca, Amid, Panni, Ludo, Sana, avec une

pensée toute particulière pour ceux qui n'ont pas encore passé le cap très éprouvant de la rédaction, bon courage !

Merci aussi à Caroline et Amandine qui ont assuré à plusieurs reprises la correction de mes articles en anglais, ce qui n'était pas une mince affaire, à Sophie Hollard qui s'est occupée avec dévouement du bon déroulement de ma thèse d'un point de vue administratif, à Anthony Dufour que j'ai eu la chance de rencontrer, qui est devenu bien plus qu'un collègue et avec qui j'espère sincèrement continuer à travailler dans le futur et à nouveau, à Yann, pour sa bonne humeur perpétuelle et pour ses conseils pertinents sur lesquels je compte encore.

Je ne citerai pas ici l'ensemble de mes amis extérieurs au laboratoire, qu'ils soient belfortains ou spinaliens puisqu'ils sont bien trop nombreux. Ils ont aussi, à leur manière, largement participé à ce travail de par leur soutien sans faille aux cours de nos nombreuses soirées entre amis.

Enfin une spéciale dédicace à mes parents qui me supportent depuis le départ et qui ont quand même une large part de responsabilité dans tout ça, à mes frères François et Nico avec qui je partage tant de choses et à Marie qui m'a patiemment côtoyé et supporté dans les instants précédant ma soutenance.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XIX
NOMENCLATURE.....	XXIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Analyse bibliographique.....	7
1. Description des matériaux	9
1.1. Le Matériau Bois.....	9
1.1.1. Anatomie et Variabilité	9
1.1.2. Constitution Chimique.....	10
1.1.2.1. La lignine	11
1.1.2.2. La cellulose.....	12
1.1.2.3. Les hémicelluloses	13
1.1.2.4. Les extractibles	14
1.1.2.5. Les inertes	14
1.1.3. Composition élémentaire du bois et de biomasses anhydres.....	15
1.1.4. Données physiques du bois en vue de sa valorisation énergétique.....	16
1.2. Les résines.....	17
1.2.1. Description	17
1.2.2. Synthèse des résines	18
1.2.2.1. Les résines UF	18
1.2.2.2. Les résines MF et MUF	20
1.3. Le panneau de particules.....	21
1.3.1. Histoire	21
1.3.2. Applications.....	21
1.3.3. Voies de valorisation de résidus de panneaux à base de bois.....	22
1.3.3.1. Valorisation énergétique.....	23
1.3.3.2. Technologies de recyclage.....	23
a) Fragmentation mécanique et réutilisation des broyats décontaminés dans la fabrication de panneaux	24
b) Dissolution de l'adhésif et réutilisation de la fraction ligneuse dans la fabrication de panneaux	24
c) Dégradation biologique de l'adhésif et réutilisation de la fraction ligneuse dans la fabrication de panneaux	24
1.3.3.3. Compostage	24
1.3.4. Ressource en panneau de particules :	25
2. Les différentes voies de valorisation énergétique des solides.....	28
2.1. La pyrolyse.....	28
2.1.1. Bois et biomasse	28
2.1.1.1. Description des produits de pyrolyse.....	28

2.1.1.2.	<i>Influence des conditions opératoires sur la répartition et la composition des produits de pyrolyse</i>	30
2.1.1.3.	<i>Influence des caractéristiques physiques du combustible sur la vitesse de chauffe des particules</i>	34
2.1.1.4.	<i>Etude cinétique de la pyrolyse du bois</i>	35
2.1.2.	Les résines UF et MF.....	40
2.1.3.	Le panneau de particules	41
2.1.4.	Autres constituants contenant de l'azote	42
2.1.5.	Conclusions générales sur la pyrolyse.....	46
2.2.	Combustion.....	47
2.2.1.	Bois et biomasse	47
2.2.2.	Les résines UF et MF.....	49
2.2.3.	Le panneau de particules	49
2.2.4.	Remarques générales sur la combustion.....	51
2.3.	La gazéification.....	52
2.3.1.	Les différentes technologies de gazéification.....	53
2.3.1.1.	<i>Procédés de gazéification associés à des phénomènes lents (procédés à lits fixes)</i>	53
a)	Contre-courant (Updraft) :	53
b)	Co-courant (Downdraft) :.....	54
c)	Lits étagés :	54
2.3.1.2.	<i>Procédés de gazéification associés à des phénomènes rapides (procédés à lits fluidisés)</i>	55
d)	Les lits fluidisés denses (LFD) :.....	56
e)	Les lits fluidisés circulants (LFC) :	56
f)	Les lits entraînés :.....	57
2.3.2.	Etude comparative des différents procédés :	58
2.3.3.	Remarques générales sur la gazéification :	59
3.	Description de la recherche envisagée :	60
CHAPITRE II : Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques.....		61
1.	Thermobalance	65
1.1.	Description.....	65
1.2.	Mode opératoire.....	67
1.2.1.	Mise en évidence des domaines de dégradation du bois et de ses constituants.....	67
1.2.2.	Modélisation de la pyrolyse isotherme du panneau ainsi que de celle de ses constituants entre 260°C et 280°C.....	68
2.	Réacteur d'étude de la dégradation thermique.....	69
2.1.	Le spectromètre infra rouge	73
2.1.1.	Principe.....	74
2.1.2.	Etalonnage IRTF.....	76
2.1.3.	Mode opératoire.....	78
2.1.4.	Méthode de quantification	79
2.1.5.	Remarques générales	81
2.2.	Le système d'analyse chromatographique GC-TCD	81
2.2.1.	Principe.....	81
2.2.2.	Descriptif du fonctionnement du système GC – TCD.....	84

2.2.3.	Mode opératoire.....	86
2.2.4.	Méthode de quantification.....	86
2.3.	Le système GC-MS.....	88
2.3.1.	Description du système.....	88
2.3.2.	La spectrométrie de masse.....	89
2.3.3.	Etalonnage de la GC-MS.....	92
2.3.4.	Méthode de quantification.....	93
2.4.	Mesure de l'eau par la méthode Karl-Fischer.....	95
2.4.1.	Principe.....	95
2.4.2.	Méthode de quantification.....	95
3.	Caractérisation des solides.....	97
3.1.	Mesure de l'humidité.....	97
3.2.	Analyses élémentaires.....	97
3.3.	Mesure du pouvoir calorifique en bombe calorimétrique.....	98
3.3.1.	Principe et mode opératoire.....	98
3.3.2.	Etalonnage.....	99
3.3.3.	Protocole d'essais.....	99
3.3.4.	Méthode de calcul du PCI à partir du PCS.....	99
3.4.	Mesure des surfaces spécifiques des charbons par analyse des isothermes d'adsorption..	100
3.4.1.	Définition et principe.....	100
3.4.2.	Calcul de la surface spécifique.....	101
3.5.	Capacité d'adsorption en phénol des charbons actifs.....	102
3.5.1.	Principe.....	102
3.5.2.	Méthode d'analyse du phénol par spectrométrie UV.....	102
3.5.3.	Protocole des essais.....	103
3.5.4.	Méthode de calcul de la capacité d'adsorption des charbons.....	104
	CHAPITRE III : Résultats de discussions.....	105
1.	Caractérisation du dispositif d'analyse.....	107
1.1.	Caractérisation thermique du réacteur.....	107
1.1.1.	Profil de température dans le réacteur.....	107
1.1.2.	Vitesse de montée en température des particules en fonction de la température de paroi	109
1.1.3.	Temps de séjour des gaz.....	112
1.2.	Temps de réponse du spectromètre IRTF.....	113
2.	Etude de la pyrolyse étagée.....	115
2.1.	Préparation des échantillons.....	115
2.2.	Etude en thermobalance.....	115
2.2.1.	Mise en évidence des domaines de dégradation du bois et de ses constituants.....	115
2.2.2.	Modélisation de la pyrolyse isotherme du panneau ainsi que de celle de ses constituants entre 260°C et 280°C.....	117
2.2.2.1.	<i>Le Bois</i>	117
2.2.2.2.	<i>La résine UF</i>	120
2.2.2.3.	<i>La résine MF</i>	121
2.2.2.4.	<i>Le panneau de particules</i>	123

2.2.2.5. Récapitulatif des résultats.....	125
2.3. Etude dans le dispositif de laboratoire	126
2.3.1. Caractérisation des produits issus de la « pyrolyse sélective » du panneau de particules	126
2.3.1.1. Caractérisation des produits de pyrolyse par spectrométrie Infra rouge.....	126
a) Mécanisme de dégradation de la résine UF.....	127
b) Mécanisme de dégradation des résines MF.....	129
2.3.1.2. Caractérisation des gaz condensables par GC-MS.....	129
2.3.1.3. Description des différentes phases au cours de la pyrolyse sélective.....	131
2.3.2. Détermination des durées optimales de traitement.....	132
2.3.3. Détermination des volumes de gaz produits.....	134
2.3.4. Taux d'élimination de composés élémentaires (analyse élémentaire des résidus).....	136
2.3.5. Masse de gaz condensables	138
2.3.6. Bilans matière.....	139
2.3.7. Rendement énergétique	140
2.4. Conclusions sur l'étape de pyrolyse sélective.....	141
3. Etude de la gazéification du panneau initial et des combustibles issus de la première étape.	142
3.1. Gazéification des différents types de combustible.....	142
3.1.1. Temps de pyrolyse.....	143
3.1.2. Quantification des différents gaz émis pendant la phase de pyrolyse	145
3.1.2.1. Quantification des gaz non condensables par GC-TCD.....	146
3.1.2.2. Quantification des gaz non condensables par infrarouge	148
3.1.2.3. Caractérisation et quantification des gaz condensables par GC-MS.....	152
3.1.3. Quantification des différents gaz émis pendant la phase de gazéification.....	154
3.1.4. Modélisation de la phase de gazéification	158
3.1.5. Rendement énergétique de la pyrolyse/gazéification	160
3.1.6. Conclusions	162
3.2. Influence de l'eau au cours de la phase de pyrolyse	164
3.2.1. Quantification des différents gaz émis pendant la phase de pyrolyse	164
3.2.2. Comparaison avec les résultats de la partie précédente.....	165
3.2.2.1. Influence de l'eau sur la production de gaz.....	165
3.2.2.2. Influence de l'eau sur l'efficacité énergétique.....	167
3.2.2.3. Remarques générales.....	167
3.2.3. Quantité d'eau produite	168
3.2.4. Caractérisation du charbon produit.....	168
3.2.5. Bilan matière global de la pyrolyse	169
3.3. Conclusions sur l'étape de valorisation énergétique.....	170
4. Etude de la valorisation matière du charbon résiduel	175
4.1. Caractérisation du charbon	175
4.1.1. Analyse élémentaire des charbons activés.....	176
4.1.2. Surface spécifique.....	176
4.1.3. Capacité d'adsorption des phénols	177
4.1.4. Cinétique d'adsorption des charbons.....	179
4.2. Conclusions sur la valorisation matière du charbon résiduel.....	181
CONCLUSIONS.....	183
REFERENCES.....	187

ANNEXES.....	197
Annexe I : Procédé Charterm.....	199
Annexe II : Liste des goudrons [Milne (1998)].....	202
Annexe III : Calcul des constantes cinétiques pour la dégradation isotherme du bois et du panneau de particules.....	210
Annexe IV : Calcul des constantes cinétiques pour la dégradation isotherme de la résine UF et MF.....	214
Annexe V : Composition des mélanges étalons.....	217
Annexe VI : Quantification par spectrométrie Infra Rouge.....	218
Annexe VII : Analyse de l'eau par la méthode Karl-Fisher.....	219
Annexe VIII : Analyses élémentaires – Quantité de chaque composé éliminé.....	221
Annexe IX : Mesure des PCS et calcul du PCI.....	222
Annexe X: Protocoles expérimentaux : Caractérisation du dispositif d'analyse.....	223
Annexe XI : Evolution de la température du cœur d'une particule en fonction de son épaisseur et de la température du réacteur.....	226
Annexe XII : Détermination des coefficients de transfert de chaleur de la paroi vers le solide, h_{ps}, en fonction de la température du réacteur.....	227
Annexe XIII : Diagramme de GRAHAM (1984).....	229
Annexe XIV : Fiche technique du panneau de particules.....	230
Annexe XV : Protocoles expérimentaux : Etude de la pyrolyse sélective.....	232
Annexe XVI : Protocoles expérimentaux : Pyrolyse/Gazéification du panneau prétraité et non prétraité.....	236
Annexe XVII : Mesure du débit d'eau.....	239
Annexe XVIII : Schéma du dispositif – configuration n°1.....	240
Annexe XIX : Schéma du dispositif – configuration n°2.....	241
Annexe XX : Schéma du dispositif – configuration n°3.....	242
Annexe XXI : Schéma du dispositif – configuration n°4.....	243
Annexe XXII : Schéma du dispositif – configuration n°5.....	244
Annexe XXIII : Quantification des goudrons de pyrolyse.....	245
Annexe XXIV : Fiche descriptive des charbons actifs fournis.....	246
Annexe XXV : Répétabilité des mesures.....	247

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition chimique de différents bois	11
Tableau 2 : Composition des cendres (% massique)	14
Tableau 3 : Composition élémentaire de plusieurs types de bois et de biomasse	15
Tableau 4 : Analyse en pyrolyse et en combustion de différents bois, biomasses et charbons minéraux [ROSSI (1984)]	16
Tableau 5 : Production, importations et exportations de panneaux à base de bois en Europe en 2005	25
Tableau 6 : Liste des goudrons primaires de pyrolyse basse température du bois [BRANCA (2003)]	29
Tableau 7 : Constantes cinétiques des 5 réactions selon différents auteurs	38
Tableau 8 : Constantes cinétiques des 4 réactions décrites par [GRIQUI (2005)]	39
Tableau 9 : Constantes cinétiques pour les résines UF et MF [HIRATA (1981)]	41
Tableau 10 : Production de CO, NO et poussières sur 18 chaudières industrielles suivies [BERNARD (2006)]	48
Tableau 11 : Rejets enregistrés au cours de la combustion de bois adjuvantés en chaudières industrielles et expérimentales	50
Tableau 12 : Avantages et inconvénients des différents types de réacteurs [BRIDGWATER (1995)]	56
Tableau 13 : Composition moyenne des gaz en fonction du type de procédé.	59
Tableau 14 : Méthodes de mesure et incertitudes	67
Tableau 15 : Méthodes de mesure et incertitudes	72
Tableau 16 : Bandes de vibration des principales fonctions rencontrées	75
Tableau 17 : Bandes de fréquence caractéristiques des différents gaz quantifiés	78
Tableau 18 : Goudrons identifiés comme majoritaires	92
Tableau 19 : Coefficients de transferts de chaleur (h) calculés à partir des profils de température	104
Tableau 20 : Estimation des coefficients de transferts de chaleur (h_{ps})	110
Tableau 21 : Estimation des conditions de montée en température ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$) en fonction de la taille des particules et de la température du réacteur	111
Tableau 22 : Estimation du temps de séjour des gaz en fonction des différentes conditions opératoires	112
Tableau 23 : Temps de réponse (s) du spectromètre en fonction de la température du réacteur et du débit de gaz vecteur	114
Tableau 24 : Constantes de vitesse k_i calculées par optimisation du modèle numérique	125
Tableau 25 : Paramètres cinétiques pour le panneau et ses constituants entre 260 $^{\circ}\text{C}$ et 280 $^{\circ}\text{C}$	125
Tableau 26 : Liste des gaz condensables produits au cours de l'étape de pyrolyse sélective	130
Tableau 27 : Durées optimales de traitement en fonction de la température et du critère choisi	133
Tableau 28 : Récapitulatif des conditions optimales pour les sept types de traitements définis	133
Tableau 29 : Volume d'ammoniac produit au cours des différents types de traitements	134
Tableau 30 : Volumes et masses de CO et CO ₂ produits au cours des différents types de traitement (exprimés en mL et mg par gramme de panneau humide ($h_{brut} = 7\%$))	136
Tableau 31 : Analyse élémentaire et masse résiduelle des échantillons traités	136
Tableau 32 : Masses de gaz condensables générés au cours de la première étape (exprimées en g/g	

de panneau humide ($h_{brut} = 7\%$)	138
Tableau 33 : Bilans matière pour différents types de traitement	139
Tableau 34 : <i>PCI</i> des échantillons traités et rendement énergétique de chaque type de traitement	140
Tableau 35 : Durée de la pyrolyse et de la gazéification en fonction du type de combustible et des conditions de température	144
Tableau 36 : Volumes de NH_3 produits au cours de la phase de pyrolyse entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles (exprimés en mL / g de combustible humide et en mL / g de panneau initial)	149
Tableau 37 : Liste des condensables produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C	152
Tableau 38 : Volumes de gaz produit au cours de la phase de gazéification entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles (exprimés en mL par gramme de combustible prétraité)	155
Tableau 39 : Volumes de gaz produit au cours de la phase de gazéification entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles (exprimés en mL par gramme de panneau initial)	159
Tableau 40 : Constantes de vitesse et paramètres cinétiques pour la gazéification du panneau et des différents types de combustibles	159
Tableau 41 : Rendements énergétiques des phases de pyrolyse et de gazéification (exprimés par rapport au combustible prétraité)	160
Tableau 42 : Rendements énergétiques des phases de pyrolyse et de gazéification (exprimés par rapport au panneau initial)	161
Tableau 43 : Rapports des volumes de gaz produits au cours de la gazéification et de la pyrolyse du panneau traité en fonction de la température et du type de combustible	165
Tableau 44 : Comparatif de l'efficacité énergétique de la pyrolyse sous eau et en atmosphère inerte pour les différentes conditions étudiées	167
Tableau 45 : Volume d'eau produit au cours de la phase de pyrolyse entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles	168
Tableau 46 : Analyse élémentaire des charbons issus de la pyrolyse des combustibles p_250°C, p_300°C et p_400°C	169
Tableau 47 : Bilan matière de la pyrolyse	169
Tableau 48 : Comparaison de la « puissance » de la phase de pyrolyse et de la phase de gazéification pour les différents cas étudiés	174
Tableau 49 : Analyse élémentaire des charbons activés	176
Tableau 50 : Paramètres du modèle de Freundlich	178
Tableau 51 : Balance économique du procédé Charterm	201
Tableau 52 : Liste des goudrons primaires	202
Tableau 53 : Liste des goudrons secondaires	205
Tableau 54 : Liste des goudrons tertiaires	208
Tableau 55 : Composition des gaz étalons	217
Tableau 56 : Quantification des volumes de gaz produits	218
Tableau 57 : Analyses élémentaires du panneau et des résidus	220
Tableau 58 : Pourcentage de chaque composé éliminé	220

Tableau 59 : Grandeurs mesurées pour l'étalonnage de la bombe calorimétrique	222
Tableau 60 : Grandeurs mesurées pour le calcul des <i>PCS</i> et <i>PCI</i>	222
Tableau 61 : Calcul du débit d'eau	239
Tableau 62 : Répétabilité des mesures relatives à l'étude de la pyrolyse sélective	247
Tableau 63 : Répétabilité des mesures relatives à l'étude de la valorisation énergétique du résidu de la première étape	248
Tableau 64 : Répétabilité des mesures relatives à l'étude de la valorisation énergétique du résidu de la première étape	249

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Eléments du plan ligneux des bois résineux	10
Figure 2: Schéma général des constituants chimiques du bois	11
Figure 3: Alcools précurseurs de la lignine	12
Figure 4: Structure de la lignine proposée par ADLER (1977)	12
Figure 5: Structure de la lignine issue d'un fragment d'épicéa proposée par FREUDENBERG (1968)	12
Figure 6: Structure de la cellulose [HALUK (1994)]	13
Figure 7: Structure chimique partielle d'un O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane chez les feuillus	13
Figure 8: Structure chimique partielle d'un O-acétylgalactoglucmannane chez les conifères	13
Figure 9: Types de liaisons possibles entre lignine et polysaccharides [Haluk (1994)]	14
Figure 10: Gisement de déchets bois valorisable énergétiquement (2 000 000 à 3 000 000 de tonnes par an) [ITEBE (2000)]	26
Figure 11: Répartition du gisement des produits en fin de vie en bois en 2004 [ADEME (2006)]	26
Figure 12: Produits issus de la pyrolyse de la biomasse et leurs utilisations	30
Figure 13: Composition moyenne des produits de la pyrolyse lente (400°C à 600°C)	30
Figure 14: Exemple de composition des produits issus d'une pyrolyse rapide (900°C) [DEGLISE (1982)]	31
Figure 15: Répartition des produits de pyrolyse en fonction de la température finale de la réaction, de la vitesse de chauffage ainsi que du temps de séjour des particules [DEGLISE (1987)]	31
Figure 16: Evolution des volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse à différentes températures	32
Figure 17: Evolution des constituants condensables en fonction de la température de pyrolyse	33
Figure 18: Courbes TG et DTG de différents bois (10°C/min) [MÜLLER-HAGERDORN (2003)]	35
Figure 19: Modèle en deux étapes proposé par [SHAFIZADEH (1977)], [THURNER (1981)] et [FONT (1990)]	38
Figure 20: Diagrammes DTG des résines UF et MF sous air et sous hélium	40
Figure 21: Diagrammes DTG du hêtre et de la résine UF sous azote	42
Figure 22: Goudrons susceptibles d'être formés au cours de la pyrolyse de constituants contenant de l'azote	44
Figure 23: Schéma représentatif des différents groupes fonctionnels azotés susceptibles d'être rencontrés dans un charbon [KAPTEIJN (1999)]	45
Figure 24: Schéma descriptif d'un lit fixe à contre-courant [ADEME (2001)]	53
Figure 25: Schéma descriptif d'un lit fixe à co-courant [ADEME (2001)]	54
Figure 26: Schéma descriptif d'un lit fluidisé circulant	56
Figure 27: Schéma descriptif d'un lit fluidisé double	57
Figure 28: Schéma descriptif d'un lit entraîné [ADEME (2001)]	57
Figure 29: Puissance des installations envisageables en, fonction du procédé de gazéification	

[ADEME (2001)]	59
Figure 30: Schéma descriptif du procédé multi étagé de valorisation de déchets bois type panneau de particules	61
Figure 31: Schéma de la thermobalance	66
Figure 32: Données en entrée et en sortie de la thermobalance	66
Figure 33: Schéma du dispositif expérimental	69
Figure 34: Système d'aménagement	70
Figure 35: Vue d'ensemble du dispositif	71
Figure 36: Données en entrée et en sortie du réacteur	71
Figure 37: Spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier (Equinox 55 ; BRUKER)	73
Figure 38: Schéma descriptif du trajet du rayon IR dans le spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier	74
Figure 39: Spectres caractéristiques des composés susceptibles d'être produits au cours de la pyrolyse d'un échantillon de panneau de particules	77
Figure 40: Intégration des courbes d'évolution des concentrations d'un composé	79
Figure 41: Vue d'ensemble du système d'analyse chromatographique GC – TCD (CP-3800 ; VARIAN)	81
Figure 42: Principe de fonctionnement de la vanne d'injection	82
Figure 43: Schéma du système d'analyse chromatographique	84
Figure 44: Chromatogramme obtenu après l'analyse de l'étalon 3	85
Figure 45: Vue d'ensemble du thermodésorbeur (TurboMatrix ATD ; PERKIN ELMER) et du système d'analyse chromatographique GC – MS (Clarus 500 ; PERKIN ELMER)	88
Figure 46: Schéma descriptif du système d'analyse des goudrons : GC-MS	89
Figure 47: Schéma de principe d'un analyseur quadripolaire	91
Figure 48: Spectre UV du phénol (entre 240 nm et 300 nm)	102
Figure 49: Courbe d'étalonnage du spectromètre UV pour la mesure du phénol	103
Figure 50: Profils de température des gaz dans le réacteur en fonction du débit de gaz vecteur et de la température étudiée	107
Figure 51: Temps pour atteindre la demi température du réacteur en fonction de l'épaisseur des particules et la température du réacteur	110

Figure 52: Evolution de la pente k en fonction de la température du réacteur	111
Figure 53: Réponse à un échelon pour différentes conditions de température et de débit de gaz vecteur	114
Figure 54: Diagramme DTG du bois et des résines UF et MF	116
Figure 55: Courbes TG calculées et expérimentales pour le bois entre 260°C et 280°C en conditions isothermes	119
Figure 56: Evolution de Ln (ki) en fonction de 1/T (en K)	120
Figure 57: Courbes TG calculées et expérimentales pour la résine UF entre 260°C et 280°C en conditions isothermes	121
Figure 58: Courbes TG calculées et expérimentales pour la résine MF entre 260°C et 280°C en conditions isothermes	122
Figure 59: Courbes TG calculées et expérimentales pour le panneau de particules entre 260°C et 280°C en conditions isothermes	123
Figure 60: Courbes TG calculées et expérimentales pour le panneau de particules entre 260°C et 280°C en conditions isothermes	124
Figure 61: Spectre IR du mélange gaz de pyrolyse / gaz vecteur après trois minutes de traitement de un gramme de panneau à 300°C	127
Figure 62: Liaisons typiques présentes dans les résines UF et MF [SCHANZER (2002)]	127
Figure 63: Mécanisme supposé de la dégradation de l'urée	127
Figure 64: Mécanisme supposé de formation de l'acide isocyanique à partir de la résine UF	128
Figure 65: Produits supposés de la dégradation de l'urée [BIMER (1998)]	128
Figure 66: Produits supposés de la dégradation de la mélamine [BIMER (1998)]	129
Figure 67: Evolution de la composition du mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours d'un traitement de 1 g de panneau à 300°C	131
Figure 68: Evolution du pourcentage en ammoniac dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures	132
Figure 69: Evolution du niveau en acide isocyanique dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures	133
Figure 70: Evolution de la teneur en monoxyde de carbone dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures	135
Figure 71: Evolution de la teneur en dioxyde de carbone dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures	135
Figure 72: Taux d'élimination de l'azote pour les différents types de traitement	138
Figure 73: Taux d'élimination des constituants C, H, O au cours des différents types de traitement	138
Figure 74: Suivi de la pyrolyse / gazéification de 0,5 gramme de combustible de type 1 à 800°C	143

Figure 75: Volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C des différents combustibles (exprimés en mL/g de combustible humide)	146
Figure 76: Volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C des différents combustibles (exprimés en mL/g de panneau initial)	146
Figure 77: Spectres IR du bois, du panneau et des échantillons de panneau traité à 250°C, 300°C et 400°C	151
Figure 78: Masse des goudrons majoritaires produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C pour le combustible p_300°C	153
Figure 79: Evolution de la teneur des différents gaz dans le mélange gaz vecteur / gaz produits au cours de la phase de gazéification. Cas de la gazéification à 800°C du combustible p_300°C	154
Figure 80: Evolution des constantes d'équilibre K_p pour les différents cas étudiés	157
Figure 81: Evolution de la masse en carbone au cours de la phase de gazéification. Cas de la gazéification du combustible p_300°C à 800°C et 1000°C	159
Figure 82: Volumes de gaz produit au cours de la pyrolyse (en atmosphère inerte) entre 800°C et 1000°C des différents types de combustibles	164
Figure 83: Evolution des rapports $K_{p_{théorique}} / K_{p_{expérimental}}$ en fonction de la température et du cas étudié	166
Figure 84: Volumes de gaz produits au cours des différentes étapes	171
Figure 85: Efficacité énergétique des différentes étapes du procédé	172
Figure 86: Taux d'élimination de l'azote du combustible pour les différentes étapes du procédé	173
Figure 87: Isotherme d'adsorption du phénol de différents charbons	177
Figure 88: Cinétique d'adsorption du phénol pour le charbon de type p_400_800 et pour le charbon industriel	179
Figure 89: Schéma du procédé Charterm	199
Figure 90: Exemple de feuille de calcul : Dégradation isotherme du panneau de particules à 270°C	212
Figure 91: Exemple de feuille de calcul : Dégradation isotherme de la résine UF à 260°C	215
Figure 92: Exemple de feuille de calcul : Dégradation isotherme de la résine MF à 260°C	216
Figure 93: Intégration de la courbe d'évolution de la teneur d'un des composés à analyser	218
Figure 94: Description des échantillons de Sapin	223
Figure 95: Montée en température des particules en fonction de l'épaisseur et de la température du réacteur	226
Figure 96: Diagramme de Graham permettant d'évaluer le temps pour que le cœur d'une particule atteigne la demi température du réacteur en fonction de son épaisseur et du coefficient de transfert de chaleur.	229

NOMENCLATURE

m	Masse	g
m_0	Masse initiale	g
m_∞	Masse finale	g
T	Température	K ou °C
T_0	Température initiale	K ou °C
T_∞	Température finale	K ou °C
R	Constante des gaz parfaits	8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
k	Constante cinétique	fonction de la loi cinétique
A	Facteur préexponentiel	même unité que k
E	Energie d'activation	kJ.mol ⁻¹
k_i	Constante cinétique associée à la réaction i	fonction de la loi cinétique
A_i	Facteur préexponentiel associé à la réaction i	même unité que k
E_i	Energie d'activation associée à la réaction i	kJ.mol ⁻¹
S_i	Pseudo solide i : composant du bois	-
α_i	Fraction massique du solide i dans le bois	-
B	Produit solide de la dégradation du solide S_3	-
G_i	Produits volatils de la dégradation des solides S_i	-
G_4	Produit volatil de la dégradation du solide B	-
C_i	Produit solide de la dégradation des solides S_i	-
γ_2	Fraction massique du solide S_2 transformé en solide C_2	-
γ_3	Fraction massique du solide B transformé en solide C_3	-
β	Fraction massique du solide S_3 transformé en solide B	-
h_{abs}	Humidité absolue du matériau	% (/ masse de bois anhydre)
h_{brut}	Humidité sur brut du matériau	% (/masse de bois humide)
X	Composé X	-
Y	Composé Y	-
Z	Composé Z	-
$V(X)$	Volume gazeux du composé X	NmL
$C_i(X)$	Pourcentage volumique du composé X au $i^{ème}$ point de mesure	%
Q_i	Débit total de gaz au $i^{ème}$ point de mesure	NmL.min ⁻¹
Δt	Pas d'acquisition	min
Q_{N_2}	Débit de gaz vecteur (azote)	NmL.min ⁻¹
t_p	Temps de prélèvement des gaz dans le sac	min
$\%(X)$	Pourcentage volumique / massique du composé X dans le cas de gaz / solide	%
I	Concentration en iode de la solution titrante	mol.L ⁻¹
V_e	Volume de l'échantillon	L
m_e	Masse de l'échantillon	g
V_I	Volume de la solution titrante à l'issue de l'essai	L
n	Nombre de moles	mol
n_I	Nombre de moles d'iode	mol
C_e	Concentration en eau de la solution analysée	mol.L ⁻¹
V_{met}	Volume de méthanol contenu dans le barboteur	L
$m_{eau-KarlFischer}$	Masse d'eau piégée dans le barboteur au cours d'une série d'essais	g
$\%_{éliminé}(X)$	Pourcentage massique du composé X éliminé au cours d'un essai	%
$\%_{initial}(X)$	Pourcentage massique du composé X dans le déchet avant traitement thermique	%
$\%_{final}(X)$	Pourcentage massique du composé X dans le	%

	déchet après traitement thermique	
C	Capacité thermique globale de l'ensemble eau + Bombe + calorimètre	$\text{kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
η_{dil}	Taux de dilution du condensat	-
m_{char}	Masse de charbon	g
S	Surface	m^2
S_m	Surface d'une molécule de gaz	Å^2
r	Rayon d'un atome de gaz	Å
n	Nombre de moles	mol
V_{mono}	Volume absorbé en monocouche	L
S_{spe}	Surface spécifique	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
m_{cond}	Masse de condensables	g
$m_{condenseur-humide}$	Masse du condenseur après 5 essais	g
$m_{condenseur-sec}$	Masse initiale du condenseur	g
m_{hum}	Masse d'eau contenue dans l'échantillon humide	g
$m_{\text{NH}_3\text{-condensé}}$	Masse de NH_3 condensé au cours d'un essai	g
m_{eau}	Masse d'eau générée au cours d'un essai	g
$m_{goudrons}$	Masse de goudrons générés au cours d'un essai	g
m	Débit massique de gaz	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
C_p	Capacité calorifique du gaz	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T_p	Température de la paroi	K
T_g	Température du gaz	K
L	Distance depuis l'entrée du four	m
h_{pg}	Coefficient de transfert global paroi / gaz	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
D	Diamètre intérieur du réacteur	m
T_o	Température d'entrée des gaz	K
ρ	Masse volumique des échantillons	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
φ	Flux de chaleur transféré de la paroi vers la surface S du solide	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
H	Coefficient de transfert global de la paroi vers le solide	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
h_{ps}	Coefficient de transfert (radiatif + convectif) de la paroi vers le solide	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
λ	Conductivité thermique du matériau	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
α	Paramètre qui caractérise la conduction de chaleur	-
e	Épaisseur de la particule	m
$t_{1/2}$	Temps nécessaire pour que la particule atteigne la demi température du réacteur	min
$Er(k_i)$	Fonction d'erreur (dépendante des k_i)	-
$X_{i,calc}$	Masse réduite calculée au $i^{\text{ème}}$ point de mesure	-
$X_{i,exp}$	Masse réduite expérimentale au $i^{\text{ème}}$ point de mesure	-
λ_1	Fraction massique du solide S_1 transformé en solide B	-
λ_2	Fraction massique du solide B transformé en solide C	-
F_i	Débit de production de l'espèce i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
K_p	Constante d'équilibre thermodynamique	dépend de la réaction
C_s	Quantité de phénol adsorbé	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
k_f	Coefficient de Freundlich	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^n$
C_L	Concentration en phénol	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
n	Paramètre empirique	-

Indices et exposants

i	Espèce ou réaction i
0	Initial
∞	Final
abs	Absolue
n	nombre de points de mesure, ordre d'une réaction
e	eau ou échantillon
c	carbone, charbon

Sigles

UF	Résine Urée - Formaldéhyde	
MF	Résine Mélamine - Formaldéhyde	
MUF	Résine Mélamine - Urée - Formaldéhyde	
CCA	Produits de préservation à base de Cuivre, Chrome et Arsenic	
MDF	Medium Density Fireboard : Panneau de fibres dense	
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur	kJ.kg^{-1}
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur	kJ.kg^{-1}
PP	Panneau de Particules	
CP	Panneau de Contre-Plaqué	
PF	Panneau de fibres	
PCCD	Pentachlorodibenzodioxine	
PCCF	Pentachlorodibenzofurane	
PVC	Polyvinylchlorine	
DPPR	Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques	
COV	Composés Organiques Volatils	
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	
BTX	Benzène, Toluène, Xylènes	
LFD	Lit Fluidisé Dense	
LFC	Lit Fluidisé Circulant	
IRTF	Spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier	
GC	Chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatograph)	
TCD	Catharomètre (Thermal Conductivity Detector)	
FID	Détecteur à ionisation de flamme (Flame ionisation detector)	
MS	Spectromètre de Masse (Mass Spectrometer)	
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse	
CLHP	Chromatographie en phase Liquide Haute Pression	
UV	Ultra Violet	
BET	Brunauer, Emmett et Teller	
LCSM	Laboratoire de Chimie du Solide Minéral	

INTRODUCTION

Le sommet de la terre, à Rio en 1992, a marqué la prise de conscience internationale des risques liés aux changements climatiques. Le dernier rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat – GIEC – conclut que « l'essentiel de l'accroissement constaté de la température moyenne de la planète depuis le milieu du XX^e siècle est « très vraisemblablement » dû à l'augmentation observée des émissions humaines de gaz à effet de serre » et précise que « la température moyenne à la surface de la terre devrait, en l'absence de nouvelles mesures, augmenter de 1,4 à 5,8°C entre 1990 et 2100, et le niveau des mers devrait s'élever de 9 à 88 centimètres pendant la même période. Si rien n'est fait pour limiter ces changements, ils auront des répercussions significatives sur l'écosystème et sur les économies ».

Aux vues des prévisions catastrophiques annoncées, quelles solutions doit-on adopter pour assurer la pérennité des ressources et la préservation de l'environnement tout en répondant à l'explosion de la demande énergétique ? Outre la rationalisation de la consommation qui s'avère indispensable, de nombreuses solutions techniques sont à l'étude actuellement.

C'est dans ce contexte que l'on observe un intérêt grandissant pour les énergies renouvelables qui présentent de nombreux avantages par rapport aux ressources fossiles, de par leur disponibilité à long terme et leur neutralité vis-à-vis de la production de « gaz à effet de serre ».

Le bois énergie, qui représente 55 % de la production primaire d'énergie renouvelable (78 % de la production de chaleur d'origine renouvelable) [MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE, DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE (2007)] présente un potentiel particulièrement important. Même si la principale application énergétique de la biomasse reste la combustion, celle-ci ne permettra pas de répondre à l'ensemble des besoins. En effet, cette voie actuellement très bien adaptée à la production de chaleur à plus ou moins grande échelle n'est pas optimisée pour la production d'électricité et encore moins de carburant. Pour répondre à ces nouveaux besoins, des technologies telles que la gazéification de la biomasse se développent. Cette méthode de conversion thermochimique permet de produire un gaz de synthèse valorisable de plusieurs façons (production d'électricité via une turbine à gaz, de diesel Fischer-Tropsch via un réacteur catalytique...). Elle apparaît très prometteuse mais subit aujourd'hui le poids de la concurrence avec les filières de la pâte à papier, du panneau ainsi que, paradoxalement, du bois énergie. Les études technico-économiques montrent que le coût de l'énergie produite par gazéification est imputé à 50 % à celui de la matière première (environ 60 euros la tonne) rendant ainsi ce procédé difficilement rentable.

L'idée proposée dans ce travail de thèse est de remplacer la biomasse saine par des déchets bois dont le coût nul ou négatif facilitera la rentabilité du procédé. Notre choix s'est orienté vers les déchets de type panneaux de particules qui représentent une ressource importante et relativement simple à collecter. Ce type de matériau présente cependant un désavantage certain puisque les produits (colles, revêtements) qui lui sont associés sont azotés et peuvent être responsables au cours de la valorisation énergétique de la production de gaz polluants. Une étape d'épuration est alors proposée en amont du procédé de gazéification. A l'heure actuelle, ces déchets sont généralement éliminés par incinération (leur enfouissement étant interdit suite à la Loi du 13 Juillet 1992 relative à l'élimination des déchets) qui permet de récupérer l'énergie mais qui génère une quantité importante de fumées polluées dont le traitement a un coût très important. Le procédé étudié qui assurerait la récupération de l'énergie tout en limitant considérablement les volumes de gaz produits, donc les coûts inhérents à leur traitement, permettrait alors de rentabiliser plus facilement la filière de la gazéification et facilitera l'élimination de ce type de déchets.

Le procédé présenté consiste à envisager tout d'abord une pyrolyse du déchet en atmosphère non oxydante suivie d'une gazéification du charbon obtenu. Compte tenu de la composition chimique principale du bois (hémicellulose, cellulose, lignine), la pyrolyse s'échelonne dans un domaine de température compris entre 250° C et 600°C. Selon la température choisie, on obtient des proportions relatives variables de gaz, de goudrons et de résidu solide riche en carbone. Les produits associés au bois (colles, revêtements), subissent également des dégradations thermiques en général dans un domaine de température plus réduit que celui du bois. Dans ces conditions, pour certains déchets à base de bois, il semble possible de choisir des conditions opératoires pour lesquelles la dégradation thermique de l'additif est à une température différente de celle du bois, ce qui permet de sélectionner les produits dégradés et ainsi de récupérer un résidu carboné « propre » pouvant être valorisé dans un second temps par voie énergétique (gazéification par exemple) ou pour une valorisation matière, par exemple pour produire des charbons actifs. L'objectif de cette étude est ainsi de valider le principe du procédé et de déterminer les conditions optimales associées :

- Est-il possible d'éliminer sélectivement les résines du déchet de départ par pyrolyse afin de produire un combustible « propre » ?
- Si ce principe est acquis, quelles sont les conditions qui optimisent les performances de cette épuration ?

- Quel type de valorisation énergétique (pyrolyse simple ou pyrolyse/gazéification) et quels niveaux de température semblent les plus adaptés pour la valorisation du résidu issu de la première étape?
- La production de charbons actifs est-elle une voie possible de valorisation pour ce type de déchet ?
- Globalement, et en fonction des conditions opératoires des différentes étapes, comment peut on optimiser ce procédé multiétagé en terme environnemental, énergétique et économique ?

Pour répondre à ces différentes questions, nous avons procédé par étape en cherchant à valider et optimiser chaque partie.

Le chapitre I recense les connaissances de base sur les divers domaines abordés dans cette étude : les composants du panneau de particules (bois et résines) et les différents types de valorisations énergétiques (combustion, pyrolyse et gazéification). Le dernier paragraphe de ce chapitre est consacré à la description de la recherche envisagée qui se base sur les informations disponibles dans la littérature.

Nous nous attacherons ensuite, dans le chapitre II, à décrire les dispositifs expérimentaux et les équipements analytiques dédiés à la mesure des grandeurs nécessaires pour atteindre les objectifs de la recherche. Les méthodes de traitement des données permettant de calculer les grandeurs recherchées à partir de celles mesurées sont aussi présentées.

Le chapitre III est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats issus de nos expérimentations pour les différentes parties de ce travail de thèse. La première partie est ainsi dédiée à la caractérisation thermique du réacteur sur lequel sont menés la plupart des essais de pyrolyse/gazéification. L'exposition des résultats commence ensuite par la description de la première étape du procédé dite de pyrolyse sélective. La pyrolyse/gazéification du combustible obtenu à l'issue de la première étape est ensuite examinée, la température, le type de combustible, et la présence d'eau étant les données variables d'entrée. Finalement, nous étudierons l'activation des charbons de pyrolyse et préciserons leurs caractéristiques afin de les comparer à celles de charbons actifs industriels à haute valeur ajoutée.

Nous concluons en rappelant les principaux aspects de ce travail et en présentant pour les différentes étapes et pour le procédé global les conditions opératoires qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats du point de vue énergétique, environnemental et économique.

Nous indiquerons ensuite quelques perspectives d'études pour le procédé multiétagé et pour la production de charbons actifs.

CHAPITRE I : Analyse Bibliographique

Le sujet de cette étude étant la valorisation énergétique de déchets de bois type panneaux de particules, la première partie de ce mémoire sera consacrée à la description des différents matériaux qui composent ces panneaux. Sont ensuite présentées les diverses voies de valorisation étudiées avant de définir plus précisément les pistes que nous avons choisies de suivre pour une valorisation optimale en fonction de l'ensemble de ces données bibliographiques.

1. Description des matériaux

Le panneau de particules est un matériau composite constitué en majorité de bois auquel des résines sont associées jouant le rôle de liant et qui peuvent également rentrer dans la composition des revêtements utilisés pour améliorer l'esthétique du matériau. Le paragraphe suivant est dédié à la description précise de ces différents constituants en commençant par celle du bois qui est le composant principal puis par celle des résines avant de finir par le panneau de particules lui même.

1.1. Le Matériau Bois

1.1.1. Anatomie et Variabilité

Le bois, matière organique, apparaît d'un point de vue macroscopique comme un matériau composite naturel. Il se compose principalement de fibres creuses longitudinales appelées trachéides (**Figure 1**) qui assurent différents rôles dans l'arbre [KELLER (1994)] :

- Un rôle de conduction de la sève : les trachéides sont reliées entre elles par de légères ouvertures (les ponctuations aréolées) qui permettent à la sève et à l'eau de migrer dans l'arbre.
- Un rôle de soutien mécanique : les trachéides constituées essentiellement de cellulose sont emprisonnées dans une matrice de lignine qui confère au bois ses caractéristiques mécaniques.
- Un rôle de stockage, de restitution, d'élaboration et de transformation chimique de substances. En cela, le bois est formé d'une structure en caissons. Ces caissons ponctués entre eux contiennent naturellement différentes substances chimiques liquides ou gazeuses plus ou moins liées à la structure solide du bois.

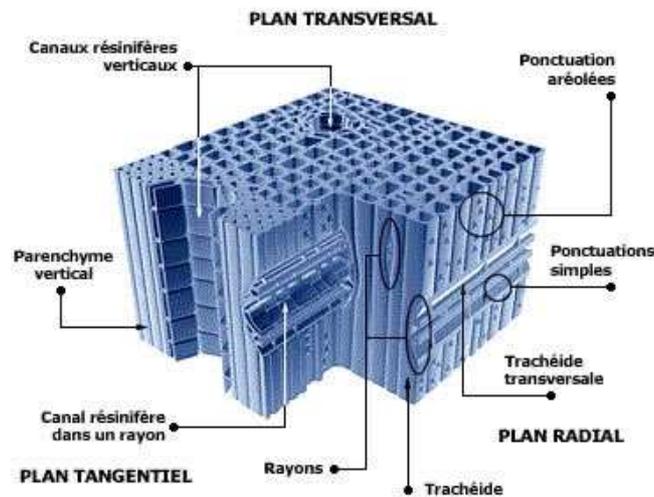


Figure 1: Eléments du plan ligneux des bois résineux

Le bois est un matériau hétérogène, on parle d'une grande variabilité inter et intra spécifique [NEPVEU (1994)]. A l'image de tout être vivant, un arbre est un « individu » et se distingue par conséquent de ses voisins. Des variations au sein du même arbre peuvent aussi être mises en évidence : la présence de nœuds, de bois de réaction ainsi que des différences dues à la duraminisation. Cette variabilité a des conséquences directes sur de nombreux caractères du bois et est essentiellement liée à des différences de composition chimique (Tableau 1) et d'organisation cellulaire.

A cette hétérogénéité naturelle s'ajoutent les variations de forme et de granulométrie : sciures, écorces, plaquettes, bûches, etc., et celles dues à la nature hygroscopique du matériau bois. De plus, les produits ajoutés au bois lors des phases de mise en œuvre industrielle peuvent conduire à une modification sensible du matériau sur les plans chimique et physique.

1.1.2. Constitution Chimique

Les constituants chimiques du bois peuvent être classés en deux groupes de substances (**Figure 2**):

- les substances macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicelluloses, lignine) présentes en quantité abondante dans toutes les essences,
- les substances de faible poids moléculaire (extraits, substances minérales) généralement plus spécifiques de certaines espèces de bois.

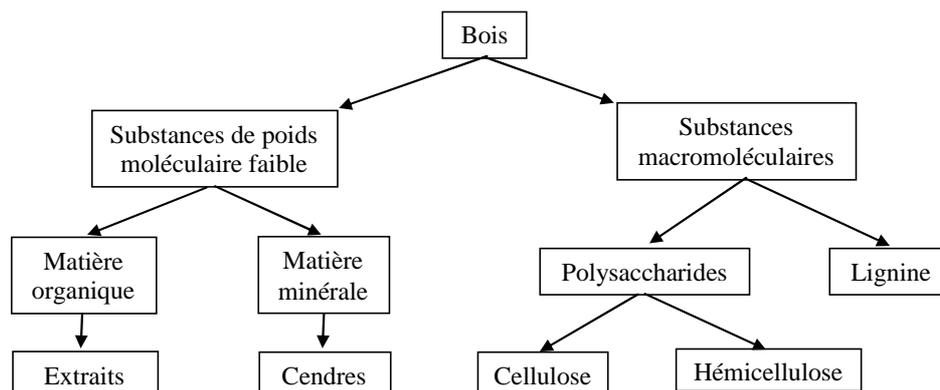


Figure 2: Schéma général des constituants chimiques du bois

Le bois est composé à plus de 95 % de cellulose, d’hémicelluloses et de lignine. Comme il est spécifié dans le paragraphe précédent, la composition du bois peut varier sensiblement selon les essences, les individus et même selon l’emplacement du bois dans l’arbre. Le Tableau 1 reprend les résultats de plusieurs recherches menées par ROESYADI (1987) et ALLEN (1995) :

Tableau 1 : Composition chimique de différents bois

Espèces de bois	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Extractibles (%)	Cendres (%)
Feuillus américains	43-47	25-35	16-24	2-8	
Feuillus français	40-46	21-29	20-26	1-5	
Bois tropicaux	42-50	14-18	28-32	1-8	
Résineux américains	40-42	25-29	25-31	1-5	
Pins Sylvestre	40,8	25,9	29,5	3,4	0,4

1.1.2.1. La lignine

La lignine présente dans les tissus vasculaires accroît les propriétés de résistance mécanique du bois. Ses teneurs sont très variables selon les végétaux : dans le bois, la teneur varie de 15 à 35 %. La distribution de la lignine dans la paroi cellulaire et sa teneur à différents endroits d’un arbre ne sont pas homogènes.

De façon générale, la structure de la lignine naturelle dépend de l’origine botanique, de l’âge de la plante, du type de tissu, des cellules et des couches pariétales dans lesquelles se trouve la lignine. Cette forte variabilité naturelle associée aux variations relevant des méthodes d’analyse rend difficile la représentation de la structure des lignines.

Elle est issue de la polymérisation de trois types de précurseurs : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique représentés sur la **Figure 3**.

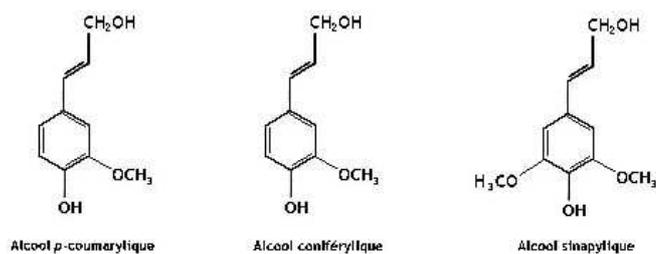


Figure 3: Alcools précurseurs de la lignine

Quelques travaux réalisés par FREUDENBERG (1968) ou ADLER (1977) ont permis de proposer des structures possibles pour la lignine (Figure 4 et Figure 5).

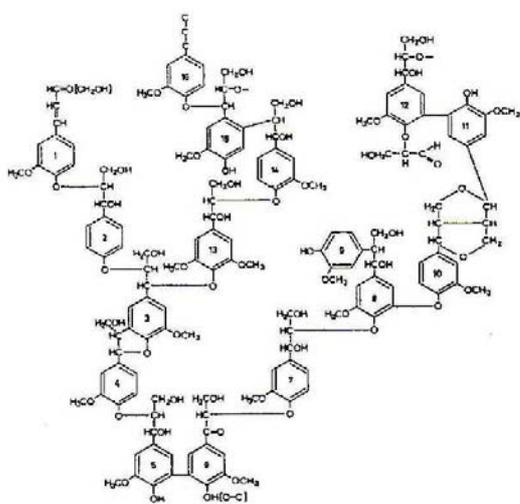


Figure 4 : Structure de la lignine issue d'un fragment d'épicéa proposée par FREUDENBERG (1968)

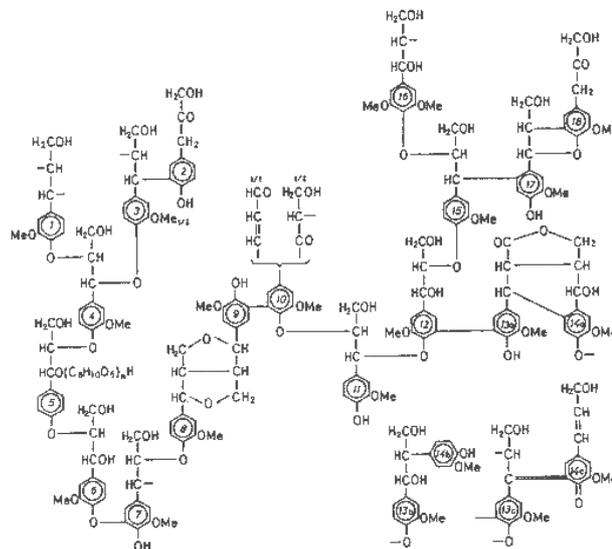


Figure 5 : Structure de la lignine proposée par ADLER (1977)

1.1.2.2. *La cellulose*

Cette substance naturelle est la plus abondante produite par tous les organismes vivants ; elle constitue la structure de base des cellules végétales (environ 40% du carbone organique se retrouve dans la cellulose [FENGEL (1984), HALUK (1994)]).

Elle est constituée d'unités anhydroglucopyranoses (Figure 6) reliées par des liaisons β (1.4) glycosidiques pour former une chaîne linéaire appelée polymère β – glucane.

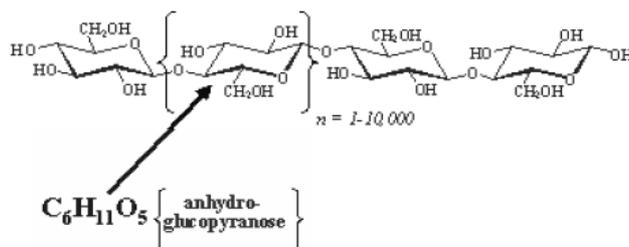


Figure 6 : Structure de la cellulose [FENGEL (1984)]

La cellulose peut être sous forme amorphe ou sous forme cristalline. Elle est composée de micro fibrilles qui accolées les unes aux autres s'arrangent en fibrilles pour former les parois des trachéides. La structure supramoléculaire précise de la cellulose (intimement liée aux hémicelluloses) n'est pas encore complètement déterminée. Plusieurs modèles existent comme ceux de MARCHESSAULT (1962) ou de MARX-FIGINI (1982) mais aucune configuration n'a été déterminée précisément à l'heure actuelle.

1.1.2.3. Les hémicelluloses

Représentant 20 % à 30 % de la constitution du bois, les hémicelluloses sont étroitement liées à la cellulose dans les parois cellulaires. Tout comme la lignine, les hémicelluloses sont des molécules complexes et de nature variable (**Figure 7** et **Figure 8**). Différents types d'hémicelluloses peuvent être distinguées : les xylanes (pentosanes), les mannanes (hexosanes), les glucanes, les galactanes et les pectines (acides galacturoniques).

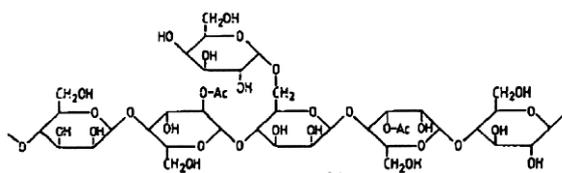


Figure 7 : Structure chimique partielle d'un O-acétylgalactoglucomannane chez les conifères

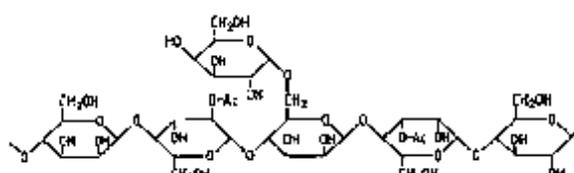


Figure 8 : Structure chimique partielle d'un O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane chez les feuillus

Il est admis qu'entre les hémicelluloses et la lignine des liaisons de type esters, éthers ou glucosidiques se forment [FENGEL (1984)]. La **Figure 9** présente ces types de liaisons :

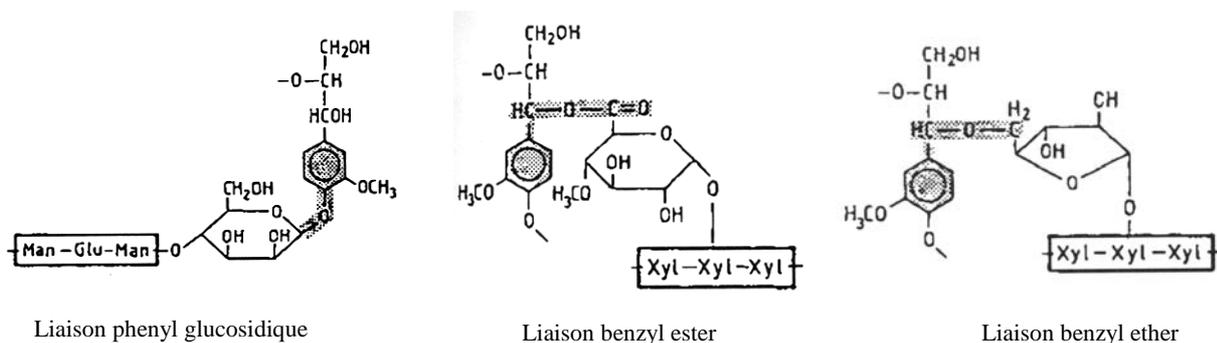


Figure 9 : Types de liaisons possibles entre lignine et polysaccharides [FENGEL (1984)]

1.1.2.4. *Les extractibles*

Le terme « extrait » recouvre un grand nombre de constituants. Les terpènes (dérivés de l'isoprène), les cires et glycérides (esters d'acides gras, de glycérol et d'alcools à longues chaînes) et enfin, les composés phénoliques tels que les flavonoïdes ou les tanins (que l'on retrouve dans les feuillus sous forme hydrolysables ou condensés).

Bien qu'en faible proportion dans le bois (environ 1 %), les extraits présentent une influence importante sur les propriétés et les qualités de transformation des bois.

1.1.2.5. *Les inertes*

Les matériaux lignocellulosiques contiennent des matières minérales qui sont présentes en proportion massique à hauteur de 0,3 à 1 %, avec des teneurs pouvant atteindre 7% pour les essences tropicales [GUEDIRA (1988)]. Dans le cas de la valorisation énergétique, ces minéraux constituent ce qu'on appelle couramment les cendres.

La composition des cendres varie en fonction de l'essence et surtout du lieu de croissance de l'arbre. L'analyse de celles-ci donne généralement les résultats suivants (Tableau 2) [GUEDIRA (1988)] :

Tableau 2 : Composition des cendres (% massique)

Composé	%
K ₂ O	15 à 40
CaO	12 à 55
MgO	10 à 20
Mn ₃ O ₄	3 à 25
P ₂ O ₅	3 à 16

Remarque :
Il est possible de trouver des traces de silice, de Na₂O, FeO, Cl⁻, SO₄²⁻

Dans la littérature, lorsqu'un matériau est utilisé comme combustible, il est courant de distinguer différents types d'analyses pour le caractériser. L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition chimique élémentaire du combustible. Les analyses thermogravimétriques permettent d'en déterminer l'humidité, le taux de volatils, le taux de carbone fixe ainsi que le taux de cendres. Finalement, le pouvoir calorifique supérieur du combustible est défini au travers d'essais en bombe calorimétrique. Les résultats de la caractérisation de différents types de bois et de biomasses sont décrits dans les deux paragraphes suivants.

1.1.3. Composition élémentaire du bois et de biomasses anhydres

Globalement, le bois est composé à plus de 95 % de molécules contenant exclusivement des atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Le bois contient néanmoins d'autres composés comme le soufre, l'azote (provenant des protéines, éléments de nutrition du bois) et des minéraux. Les analyses élémentaires effectuées sur le matériau bois ont révélé que malgré la diversité des polymères constituant le bois et en dépit de leur proportion relative variable, le rapport C – H – O reste presque constant quelles que soient les essences. Le Tableau 3 rapporte les résultats de ROSSI (1984) qui a travaillé sur trois essences de bois et quatre biomasses utilisées comme combustible :

Tableau 3 : Composition élémentaire de plusieurs types de bois et de biomasse

	Analyse en % de masse sur matière sèche						Rapport d'atomes	
	C	H	O	N	S	Cendres	H / C	O / C
Chêne noir	49,0	6,0	43,5	0,2	0,02	0,34	1,48	0,67
Pin Douglas	50,6	6,2	43,0	0,1	0,02	0,10	1,46	0,64
Aulne rouge	49,6	6,1	43,8	0,1	0,07	0,41	1,47	0,66
Déchets de coton	42,8	5,1	35,4	1,5	0,55	14,70	1,43	0,62
Mout de raisin	54,9	5,8	32,1	2,1	0,21	4,85	1,27	0,44
Noyau de pêche	49,1	6,3	43,5	0,5	0,02	0,05	1,55	0,66
Son de riz	38,3	4,4	35,5	0,8	0,06	21,00	1,36	0,69

Suite à cette constance des rapports H / C et O / C, différentes études ont été menées pour trouver une formule brute approchée du bois :

DEGLISE (1982) suggère comme formule brute : $C H_{1,44} O_{0,66}$ qui correspond à la composition massique suivante :

C : 50% ; H : 6 % ; O : 44 %

Cette formule a été reprise par STREHLER (2000) afin d'y intégrer la proportion en azote, la formule brute devient alors : $C H_{1,395} O_{0,645} N_{0,002}$

Notons que le soufre, bien qu'analysé, est présent en quantité négligeable devant l'azote si bien qu'il n'est pas pris en compte dans les formules brutes précédentes.

1.1.4. Données physiques du bois en vue de sa valorisation énergétique

La publication de TILLMAN (1987) inclut les résultats obtenus par ROSSI (1984). Ces résultats sont issus de l'étude de plusieurs essences de bois. Le Tableau 4 présente ainsi la fraction massique de matières volatiles, de charbon et de cendres, ainsi que le pouvoir calorifique supérieur. A l'analyse des différentes essences de bois sont ajoutées les analyses de six biomasses autres que du bois et de deux types de charbons minéraux, dans un but comparatif.

Tableau 4 : Analyse en pyrolyse et en combustion de différents bois, biomasses et charbons minéraux [ROSSI (1984)]

	Analyse en % de masse sur matière sèche			Rapport volatiles sur carbone fixe	P.C.S. en kJ.kg^{-1}
	Matière volatile	Carbone fixe	Cendres		
Pin Douglas - bois	87,3	12,6	0,1	6,9	20370
Pin Douglas - écorce	73,6	25,9	0,5	2,8	21930
Western hemlock - bois	87,0	12,7	0,3	6,8	19890
Western hemlock - écorce	73,9	24,3	0,8	3,0	21980
Aulne rouge - bois	87,1	12,5	0,4	7,0	19300
Aulne rouge - écorce	77,3	19,7	3,0	3,9	19440
Chêne noir - bois	85,6	13,0	1,4	6,6	18650
Chêne noir - écorce	81,0	16,9	2,1	4,8	17090
Déchets de coton	75,4	15,4	9,2	4,9	15580
Mout de raisin	74,4	21,4	4,2	3,5	21810
Noyau d'olive	80,0	16,9	3,1	4,7	19370
Noyau de pêche	79,1	19,8	1,1	4,0	19420
Son de riz	63,6	15,8	20,6	4,0	14890
Coque de noix	81,2	17,4	1,4	4,7	19510
Charbon bitumineux de Pennsylvanie	6,2	79,4	11,9	0,1	34900
Charbon sub-bitumineux du Wyoming	40,7	54,4	4,9	0,8	23300

Concernant la volatilité, le Tableau 4 montre la grande fraction massique (minimum 75%) en matières volatiles du bois. Cette donnée a une influence particulièrement importante au cours de sa valorisation énergétique.

Les propriétés du bois (matériau hygroscopique, issu du vivant, anisotropie des propriétés physiques) peuvent poser des problèmes quant à sa mise en oeuvre dans certaines conditions. C'est ainsi que, suivant ses utilisations, il peut être associé à divers types

d'adjuvants afin de lui conférer des propriétés particulières. Les produits de préservation vont permettre une augmentation de la durée de vie des bois mis en œuvre de par leurs propriétés antifongiques et insecticides. Les produits de finitions (peintures, vernis, lasures...) auront plutôt un rôle esthétique et de durabilité. Le bois peut aussi être associé à des résines afin d'élaborer de nouveaux produits comme les panneaux à base de bois ou les poutres lamellées collées par exemple.

Compte tenu de la présence de résines dans les panneaux de particules, il apparaît nécessaire de caractériser celles-ci afin de compléter les connaissances de base sur le matériau étudié. Aussi, le paragraphe suivant est consacré à la description des résines utilisées dans la formulation des panneaux et plus particulièrement des résines urée formaldéhyde et mélamine formaldéhyde qui font l'objet de notre étude et qui représentent la très grande majorité des résines utilisées dans les panneaux actuels (+ 70% [LANVIN (2003)]).

1.2. Les résines

1.2.1. Description

Il existe plusieurs types de résines utilisées comme liant ou pour réaliser des revêtements dans l'industrie du bois. Il est possible de distinguer : les aminoplastes (urée-formaldéhyde UF, mélamine-formaldéhyde MF et MUF), les phénoliques (phénol-formaldéhyde PF), les colles époxydes, les polyuréthanes (PUR), les colles vinyliques, les colles à base de caoutchouc et les colles thermofusibles [PIZZI (1983)]. Nous allons nous limiter à la description des résines aminoplastes puisqu'elles constituent en partie le matériau qui fait l'objet de cette étude.

Les résines aminoplastes sont essentiellement représentées par les colles UF. D'après LANVIN (2003), cette résine représente 70 % de celles produites pour le collage du bois en France. Elles demeurent les colles les plus utilisées pour les panneaux de par leurs avantages liés à leur mise en application au niveau de leur gamme de température d'emploi (10 à 180°C), leur vitesse de prise, leur prix peu élevé et la possibilité d'adapter les formulations. Cependant, l'utilisation des colles UF connaît certaines limites. Outre leur faible résistance à l'eau et à la chaleur, ces colles sont directement visées par les préoccupations de réduction des émissions de formaldéhyde libre. La colle UF est classée irritante selon le taux de formaldéhyde libre qu'elle contient.

Afin d'améliorer les performances des colles UF (notamment leur résistance à l'eau), un ensemble d'adhésifs a été développé sur la base de cette composition telle que les mélamine urée formaldéhyde (MUF) par exemple. Ces dernières sont plus coûteuses en raison de l'addition de mélamine, mais il semblerait que la tendance soit à une utilisation grandissante des MUF dans les charpentes lamellées collées au détriment de la résorcine car leurs caractéristiques sont bonnes.

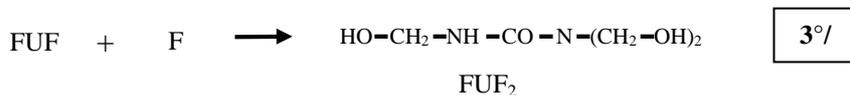
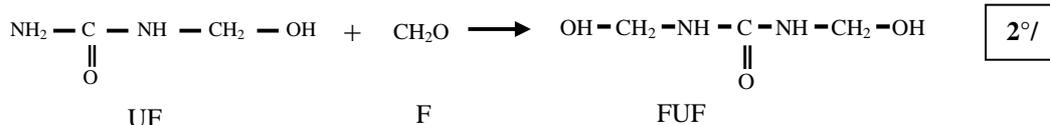
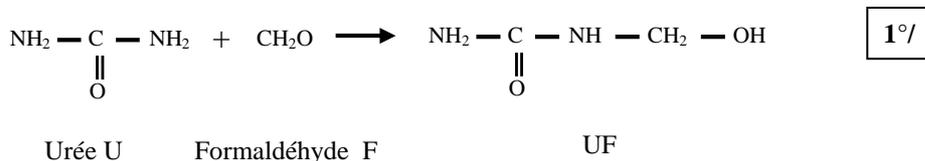
Les MUF sont aussi utilisées en tant que revêtement sur les panneaux afin d'en améliorer l'esthétique, on parle alors de panneaux mélaminés ou stratifiés.

1.2.2. Synthèse des résines

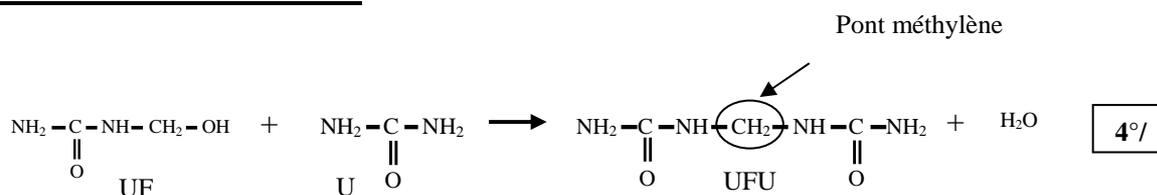
1.2.2.1. Les résines UF

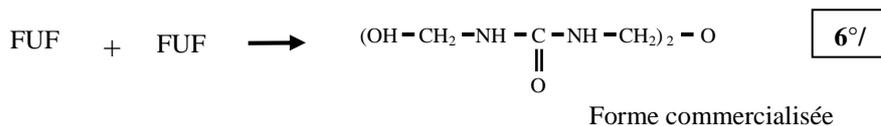
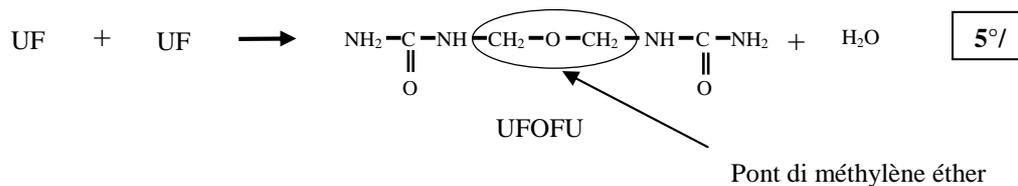
La réaction de formation des colles UF est considérée comme un processus de condensation réversible [PIZZI (1983), MARTIN-BIEGALKE (1993)]. Pour des faibles masses molaires, les réactions susceptibles d'être rencontrées sont les suivantes :

Réactions d'addition (méthylolation)



Réactions de condensation





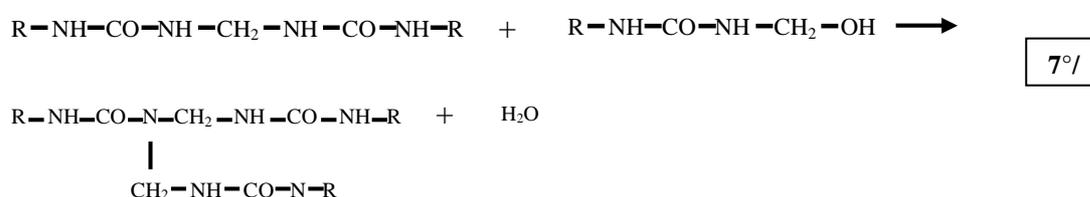
Industriellement, la synthèse de ces résines est réalisée en deux étapes.

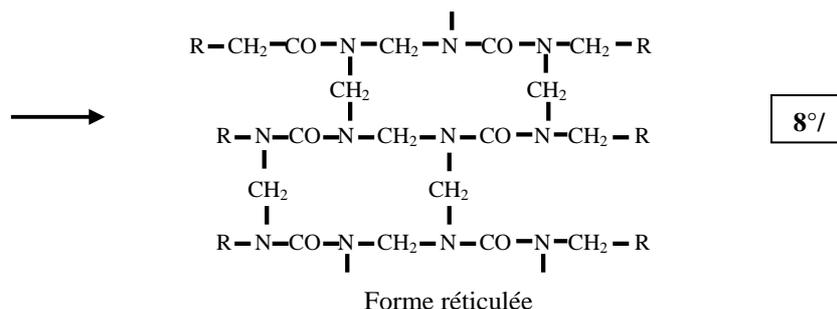
Dans une première étape en milieu neutre ou légèrement basique (réactions d'addition) l'urée réagit avec le formaldéhyde pour produire les dérivés méthylolés de l'urée (mono(réaction 1), bi(réaction 2), tri(réaction 3)). Les proportions d'urée et de formol peuvent varier suivant les synthèses. La résine obtenue est alors caractérisée par son rapport F/U : nombre de mole de formaldéhyde / nombre de mole d'urée.

Dans une seconde étape (réactions de condensation), le système est acidifié pour que la condensation des dérivés méthylolés soit plus importante et ainsi obtenir une résine de masse molaire plus importante.

La croissance des macromolécules s'opère par formation de ponts méthylène $-\text{CH}_2-$ (réaction 4) (peu stable en présence d'eau) ou de di méthylène ether $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (réaction 5). Le degré d'avancement de la résine est caractérisé par sa viscosité, mais aussi par sa tolérance à l'eau (WT) ; ce paramètre est obtenu en ajoutant de l'eau à une masse connue de résine jusqu'à ce qu'il y ait opacification de celle-ci. La tolérance à l'eau est le rapport (exprimé en pourcentage) de la masse d'eau sur la masse de résine. Elle est généralement de l'ordre de 200 %. Lorsque le degré d'avancement de la résine est suffisant, la réaction est stoppée par neutralisation du pH.

Au moment de l'utilisation, un durcisseur acide (le chlorure d'ammonium était jusque là le plus employé mais est remplacé peu à peu par d'autres réactifs) est mélangé à la résine. Ainsi la réaction peut redémarrer et aboutir à la formation d'une structure finale réticulée de la façon suivante :

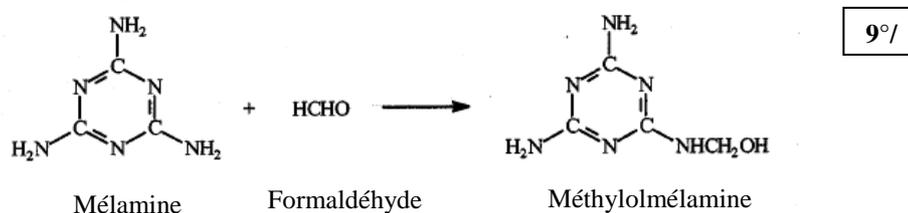




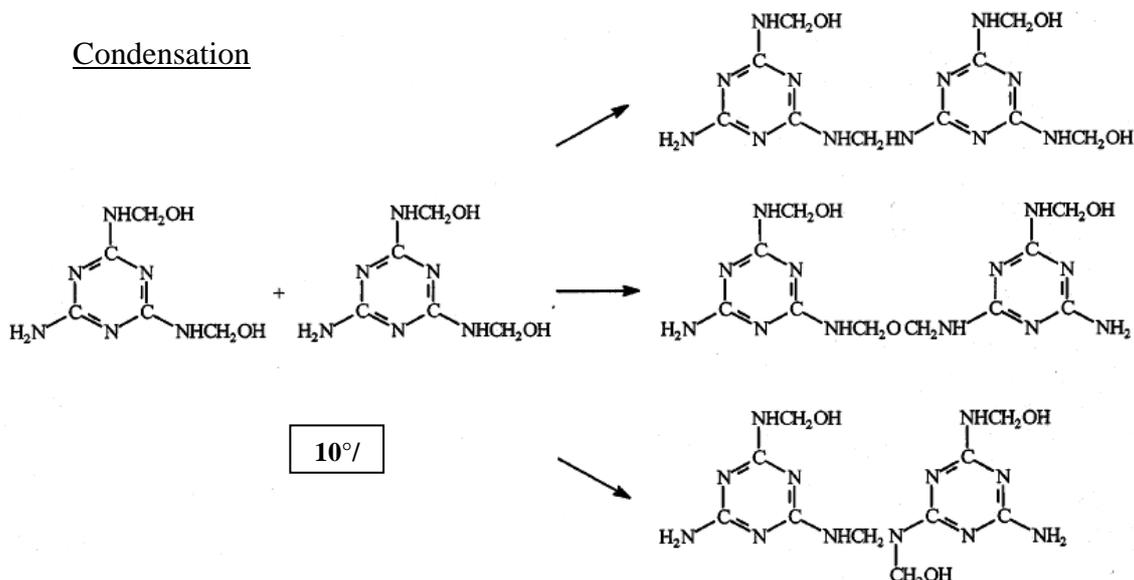
1.2.2.2. *Les résines MF et MUF*

Les réactions chimiques rencontrées lors de la synthèse de la résine MF sont les mêmes que pour la résine UF. C'est-à-dire que pour donner le polymère il faut qu'il y ait méthylation de la mélamine suivie de la condensation. La similitude s'arrête là. L'urée est très soluble dans l'eau à toutes les températures alors que la mélamine n'est soluble que dans l'eau chaude ou lorsqu'elle est méthylolée. La méthylation s'opère plus vite et de façon plus complète avec la mélamine qu'avec l'urée et il n'est pas nécessaire d'ajouter des capteurs en fin de synthèse comme on le fait avec la résine UF. On n'a pas besoin d'un pH acide non plus pour accélérer la condensation et la prise comme c'est le cas pour l'urée.

Méthylation



Condensation



Les résines MUF sont obtenues par l'ajout de mélamine à une résine UF en début ou en fin de synthèse. L'addition de mélamine, permet d'obtenir des adhésifs caractérisés par une meilleure résistance à l'eau.

La composition chimique de ces résines ainsi que leur contenu énergétique ne peuvent être donnés puisqu'il existe une variété très importante de résines en fonction des conditions de leur fabrication.

1.3. Le panneau de particules

1.3.1. Histoire

Produits depuis 1940, les panneaux de particules ont été mis au point et développés pour utiliser des déchets de bois. Ils ont été industrialisés grâce à l'apparition de nouvelles colles.

Le panneau de particules est composé de copeaux et de particules de bois encollées avec des résines thermodurcissables polymérisées lors d'un pressage à haute température.

Suite à la pénurie de colle végétale et animale durant la première guerre mondiale, les chimistes ont étudié de nouveaux produits tels que les colles urée-formol (UF), résorcine (RF) et phénol formol (PF) (produits issus de la fabrication industrielle du formol vers 1900). Ces colles ont été commercialisées dans les années 30 et ont rendu possible le développement de nombreux produits dérivés du bois et en particulier les panneaux de particules.

1.3.2. Applications

Le panneau de particules est adapté à la fois aux emplois en structure (parois, planchers et toitures), en agencement et en ameublement.

Bien qu'il se soit imposé largement comme panneau économique dans le mobilier ou dans le bâtiment, le panneau de particules a toujours eu du mal à trouver une expression originale. La petite dimension des particules le fragilise dès qu'il n'est plus plan et les chants (côté le plus étroit, suivant la longueur d'une pièce à angle droit), s'ils ne sont pas protégés, sont friables. Quant à la texture même du matériau, elle reste empreinte de l'idée de sciure, c'est-à-dire de sous produits.

On conçoit donc aisément que ce matériau ait été et continue d'être largement recouvert de bois de placage ou de panneaux stratifiés. Cette technique du collage d'une finition en

surface rend paradoxalement possible la présence du bois dans des mises en oeuvre où le bois massif poserait des problèmes de variations dimensionnelles.

1.3.3. Voies de valorisation de résidus de panneaux à base de bois

Afin de décrire les différentes voies de valorisation pour les déchets type panneau, il convient de distinguer les déchets éliminés par les particuliers qui arrivent dans les déchetteries et ceux produits par les usines de seconde transformation (sciures, copeaux, chutes, rebuts de panneau et de meubles) qui représentent une part importante de la quantité de panneaux produite en France (cf § 1.3.4 de ce chapitre) et qui sont valorisés en interne.

N'existant pas aujourd'hui de filières de récupération spécifique pour les déchets provenant des particuliers (meubles en fin de vie à base de panneaux, panneaux issus des chantiers de démolition), cette ressource est récoltée dans les déchetteries et envoyée à l'incinération avec toute sorte d'autres déchets. Cette voie de valorisation est efficace mais onéreuse. En effet, les coûts imputés au traitement des fumées produits par les incinérateurs sont considérables rendant ce procédé non rentable. Le coût d'incinération de ces déchets s'élève à environ 75 euros la tonne [ADEME (2002)]^a.

Une autre voie possible de valorisation pour les déchets issus des particuliers est le procédé Charterm. Peu connu à l'heure actuelle, ce procédé est un système de recyclage des déchets bois adjuvants. Il serait capable d'opérer sur tout type d'adjuvant et accepterait donc un mélange de différents types de déchets (bois collés, vernis, traités au CCA ou à la créosote). Aucun tri ne serait donc nécessaire en amont de ce procédé. Les données de ce paragraphe sont issues du site Internet [<http://www.charterm.com/french/charterm/>]. On ne peut pas dans ce cas parler de valorisation énergétique puisqu'un charbon est généré à l'issue du procédé. Celui-ci pouvant être utilisé comme combustible mais aussi comme charbon actif (après activation), comme carbone graphite ou pour d'autres applications. Ce procédé est décrit plus en détail dans l'annexe I.

Concernant les déchets produits par les usines de seconde transformation, ils sont valorisés en interne suivant différentes voies décrites ci-dessous :

- Valorisation énergétique.
- Technologies de recyclage :
 - Fragmentation mécanique et réutilisation des broyats décontaminés dans la fabrication de panneaux.

- Dissolution de l'adhésif et réutilisation de la fraction ligneuse dans la fabrication de panneaux.
- Dégradation biologique de l'adhésif et réutilisation de la fraction ligneuse dans la fabrication de panneaux.
- Compostage.

Nous donnons ci-après quelques indications sur les différentes voies de valorisation.

1.3.3.1. Valorisation énergétique

La combustion des résidus de panneaux constitue un attrait économique important pour les entreprises productrices et utilisatrices (fabricant de meubles) de panneaux. En effet, la quantité d'énergie est assez importante et permet donc de réduire d'autant les factures associées à l'achat de gaz naturel, de fuel ou d'autres sources d'énergie.

L'aspect réglementaire concernant la combustion de déchets de type panneau de particules est développée dans le § 2.2.3 de ce chapitre.

1.3.3.2. Technologies de recyclage

Ce mode de valorisation consiste à réintroduire des résidus de panneaux dans le procédé de fabrication de nouveaux panneaux. Certains procédés de recyclage ont tendance à former des particules plus courtes, ce qui oblige à ajuster à la hausse la quantité de résine pour la fabrication de nouveaux panneaux. De plus, le produit recyclé peut avoir un aspect esthétique moins intéressant. L'élimination des contaminants constitue un défi majeur pour les industriels du recyclage. Les « impuretés », qui se trouvent sous forme de métaux ferreux ou non ferreux, de plastique, de verre, de sable ou encore marquées par la présence de résines et de revêtements, peuvent avoir un impact négatif sur le procédé (bris et usure accélérée des équipements de production) et sur la performance du produit fini. La plupart de ces technologies sont conçues pour le traitement de grands volumes, ce qui implique de mettre en place une logistique d'approvisionnement qui peut être assez importante.

Dans les lignes qui suivent, certaines technologies permettant de recycler les panneaux sont décrites de façon succincte :

a) Fragmentation mécanique et réutilisation des broyats décontaminés dans la fabrication de panneaux

La technologie consiste à broyer des panneaux et autres produits à base de bois (palettes de manutention, tourets pour câbles..) et à déféailler la matière fragmentée afin de pouvoir la réintroduire dans la fabrication de nouveaux panneaux. Cette technique a vu le jour au milieu des années 80 et est, aujourd'hui, le moyen le plus utilisé pour le recyclage des panneaux. Elle nécessite de grands volumes et ne permet pas de séparer les particules de bois des revêtements collés à la surface du panneau.

b) Dissolution de l'adhésif et réutilisation de la fraction ligneuse dans la fabrication de panneaux

Il existe différentes technologies plus ou moins abouties qui consistent à dissoudre l'adhésif soit par une attaque avec un agent chimique (solution d'urée, de soude caustique et d'eau chaude (env. 80°C) par exemple pour la technologie du Fraunhofer-Institute - Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) (Allemagne) (brevet US 5 804 035)) soit par détente de vapeur pour les procédés Fibresolve (demande de brevet IPC WO 00/01877) et Pfeleiderer (demande de brevet DE 4224629).

Ces technologies sont, pour la plupart, existantes à l'échelle pilote et ne permettent pas d'éliminer toutes les traces de résines.

c) Dégradation biologique de l'adhésif et réutilisation de la fraction ligneuse dans la fabrication de panneaux

Ces procédés consistent à dégrader les résines et les adjuvants présents dans les déchets de panneau par attaque d'un agent biologique. Ils n'existent pour le moment qu'à l'échelle de laboratoire.

1.3.3.3. Compostage

Ce mode de valorisation permet d'obtenir un matériel stable, de type humus, par décomposition biologique des résidus de panneaux. D'après BORAZJANI (1997), le compostage de résidus provenant de l'industrie du meuble a permis d'obtenir une perte de poids et une diminution significative de la toxicité après 30 jours. Cependant, cette technologie est génératrice de gaz polluants (formaldéhyde par exemple) et de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone et surtout méthane). Elle suscite encore beaucoup d'intérêt de la part des chercheurs (Université du Wisconsin à Madison et de certaines firmes québécoises spécialisées en environnement).

1.3.4. Ressource en panneau de particules :

L'objet de cette étude étant d'utiliser les déchets de type panneau de particules comme matière première, il convient d'estimer la ressource annuelle potentiellement valorisable. Il a été montré précédemment (§1.3.3 de ce chapitre) que les déchets produits par les entreprises de seconde transformation sont valorisés en interne, cette ressource ne doit donc pas être prise en compte. La ressource qui nous intéresse ne concerne alors que les déchets issus des particuliers qui alimentent aujourd'hui les incinérateurs.

Les organismes responsables des centrales d'incinération n'étant pas à même de nous fournir des informations quant à la quantité de panneaux incinérés chaque année, nous avons utilisé d'autres méthodes pour estimer cette ressource. Quatre approches différentes ont été appliquées pour cette estimation :

- à partir de la production annuelle de panneau [FAOSTAT] :

Hypothèses : - Les déchets produits par les entreprises de seconde transformation représentent 30 % de la production annuelle cumulée (production + exportations – importations).

- Sur les 70 % restant, la moitié sert à renouveler les matériaux en fin de vie.

Les quantités de panneaux de particules (production + importations – exportations) en France pour l'année 2005 sont répertoriées dans le Tableau 5, les informations ayant été obtenues à partir de la banque de données FAOSTAT accessible sur le site <http://faostat.fao.org/site/381/default.aspx>.

Tableau 5 : Production, importations et exportations de panneaux à base de bois en Europe en 2005

	Production annuelle	Importations	Exportations	Cumul
Panneau à base de bois	6 398 000	1 975 321	3 500 862	4 872 459
Plaquage	58 000	148 988	35 586	171 402
Contreplaqué	430 000	400 837	196 152	634 685
Panneau de particules	4 600 000	788 579	1 967 445	3 421 134
Panneau de fibres	1 310 000	636 917	1 301 679	645 238
MDF	1 110 000	243 659	1 143 655	210 004
Hardboard	120 000	283 088	124 320	278 768
Panneau d'isolation	80 000	110 170	33 704	156 466

FAOSTAT | © FAO Statistics Division 2007

Compte tenu des hypothèses posées, la quantité de panneaux disponible représente 35% de la production annuelle cumulée soit de 1,2 millions de m³ par an en France. Si l'on étend

cette estimation à la ressource en panneaux à base de bois (incluant contreplaqué et plaquage), cette ressource atteint 1,7 millions de m³.

- à partir de la ressource en déchets bois valorisables énergétiquement [ITEBE (2000)] :

Hypothèses : - 80 % des meubles en fin de vie sont constitués de panneau de particules.

- La densité moyenne d'un panneau est de 650 kg / m³.

La **Figure 10** décrit la répartition des déchets bois valorisables énergétiquement en France pour l'année 2000 [ITEBE (2000)].

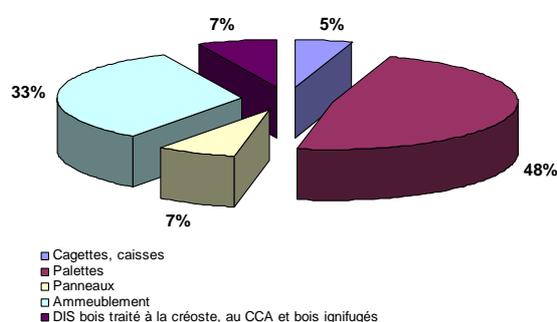


Figure 10 : Gisement de déchets bois valorisable énergétiquement (2 000 000 à 3 000 000 de tonnes par an) [ITEBE (2000)]

Le gisement est alors de 670 000 à 1 000 000 de tonnes soit entre 1 et 1,6 millions de m³ par an en France.

- à partir la ressource en produits bois en fin de vie [ADEME (2006)] :

Hypothèses : - 80 % des meubles en fin de vie sont constitués de panneau de particules.

- 5 % des déchets issus de la construction sont de type panneau de particules.

Un récent rapport de L'ADEME (2006) présente la répartition du gisement de produits à base de bois en fin de vie pour l'année 2004 (**Figure 11**).

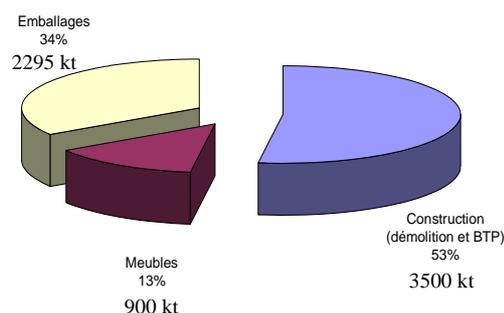


Figure 11 : Répartition du gisement des produits en fin de vie en bois en 2004 [ADEME (2006)]

Compte tenu des hypothèses, le gisement annuel est d'environ 900 kT soit 1,4 millions de m³.

- à partir de la ressource en déchets bois en fin de vie de classe B (bois contenant des peintures, des vernis et des colles) [LE BOIS INTERNATIONAL (2007)] :

Hypothèses : - 50 % de cette ressource concerne le panneau

D'après un article paru dans le journal [LE BOIS INTERNATIONAL (2007)], la quantité de bois en fin de vie de classe B représente 3 millions de m³ par an. La ressource en panneau avec nos hypothèses représente alors 1,5 millions de m³.

Les différentes approches proposées conduisent à des résultats relativement proches avec des hypothèses réalistes. La ressource en déchets bois type panneau de particules potentiellement valorisable est ainsi estimée à 1,5 millions de m³ par an, soit 975 000 tonnes. Sachant qu' 1 tonne de panneau équivaut à 0,38 tep, cette ressource représenterait 0,37 Mtep. La consommation annuelle de bois pour l'énergie étant de 9,8 Mtep [MINISTERE DE L'ECONOMIE DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE (2006)], la ressource en panneau de particules potentiellement valorisable énergétiquement peut permettre d'accroître de près de 4 % la production d'énergie à partir du bois.

Le gisement de panneau de particules en France représente donc une part faible mais non négligeable qu'il serait intéressant de valoriser d'autant plus que les déchets de panneaux ne peuvent pas être mis en décharge. Les résidus de panneaux de particules et de fibres constituent donc un problème de plus en plus important pour les entreprises de la seconde transformation des panneaux. La réglementation environnementale plus contraignante et les coûts associés correspondant forcent l'industrie à chercher des voies de valorisation plus respectueuses de l'environnement ayant le moins d'impact possible sur ses frais de production.

2. Les différentes voies de valorisation énergétique des solides

L'objet de cette étude étant de travailler sur la mise au point d'un procédé de valorisation énergétique pour les déchets bois de type panneau de particules, le paragraphe suivant est dédié à la présentation des différentes voies thermiques de valorisation énergétique des solides : pyrolyse, combustion et gazéification. Outre la définition générique de chaque valorisation, cette partie bibliographique traite particulièrement des travaux effectués sur chaque constituant du panneau (bois et résines UF et MF) ainsi qu'au panneau lui-même.

2.1. La pyrolyse

Le sens du terme pyrolyse peut être déduit de son étymologie : de pyro (feu) et de lyse (coupure), pyrolyse signifie décomposition thermique. Cette réaction, qui a lieu sous atmosphère inerte, conduit à la production d'un solide riche en carbone (charbon), de gaz condensables (eau + goudrons) et de gaz non condensables (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , ...) dont les proportions relatives dépendent des transferts de chaleur et de masse au sein de la ou des particules. Ces transferts sont eux-mêmes dépendants des conditions opératoires (température de réaction, vitesse de montée température des particules) et les caractéristiques du combustible (composition élémentaire, humidité, granulométrie, taux de matières volatiles).

Ce paragraphe est destiné à la description de cette phase de pyrolyse pour chacun des constituants du panneau et pour le panneau lui-même en s'attachant, dans la mesure du possible, à décrire les produits de pyrolyse et l'influence des conditions opératoires sur la répartition et la composition de ces produits.

2.1.1. Bois et biomasse

2.1.1.1. *Description des produits de pyrolyse*

- **Les gaz non condensables** sont composés, suivant les conditions de température, des constituants suivants [DEGLISE (1982)]: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 en quantités relativement importantes. On peut trouver des traces de formaldéhyde et d'acétaldéhyde.

- **Les gaz condensables** sont constitués de l'eau et des composés organiques dont la masse moléculaire est supérieure à celle des gaz cités précédemment. Le nombre de ces composés est impressionnant (plus de 300) et aucune étude n'a abouti à un inventaire complet. Comme décrit précédemment, les conditions opératoires ont une influence importante sur la répartition des différents composés.

Ainsi, à basse température (inférieures à 400°C), on observe la production de goudrons dits « primaires » qui sont directement issus de la dégradation des constituants du bois. BRANCA (2003), dans une étude sur les huiles générées au cours de la pyrolyse basse température du bois (entre 325°C et 600°C), a identifié par GC-MS une partie de ces composés dont la liste est donnée dans le Tableau 6 :

Tableau 6 : Liste des goudrons primaires de pyrolyse basse température du bois [BRANCA (2003)]

major carbohydrates	minor carbohydrates	furans
hydroxyacetaldehyde	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopentenone	2-acetylfuran
hydroxypropanone	acetoxycetone	5-methyl-2-furaldehyde
acetic acid	propionic acid	2-furaldehyde
levoglucosan	3-methyl-2-cyclopentenone	furanetrahydro-2,5-dimethoxy <i>cis</i>
	2-methyl-2-cyclopentenone	furanetrahydro-2,5-dimethoxy <i>trans</i>
	1-hydroxy-2-butanone	furfuryl alcohol
	formic acid	2(5 <i>H</i>)-furanone
phenols	guaiacols	syringols
phenol	guaiacol	syringol
<i>o</i> -cresol	4-acetoneguaiacol	syringaldehyde
<i>p</i> -cresol	4-ethylguaiacol	acetosyringone
<i>m</i> -cresol	4-methylguaiacol	4-methylsyringol
2-methyl-4-propylphenol	isoeugenol <i>cis</i>	
3,4-dimethylphenol	isoeugenol <i>trans</i>	
2,5+2,4-dimethylphenol	eugenol	
2-ethylphenol	vanillin	
hydroquinone		

Pour des températures de réaction supérieures, ces différents composés peuvent réagir entre eux ou avec l'atmosphère réactionnelle pour générer de nouveaux composés nommés goudrons secondaires et tertiaires que différents auteurs ont identifiés [DUFOUR, (2007)]^a, [BRAGE (1996)], [MORF (2002)], [MILNE (1998)]. La liste la plus complète qui inclut les goudrons primaires a été établie par [MILNE (1998)] et apparaît en annexe II.

- **Le résidu solide** issu de la pyrolyse est appelé généralement charbon. Sa teneur en carbone est très élevée et dépend des conditions de la pyrolyse. Plus la température de pyrolyse est haute, plus le taux de carbone est élevé (ce taux peut atteindre plus de 95 %). Ce charbon contient encore une faible quantité d'hydrogène et d'oxygène. Selon la teneur en cendres du combustible initial, le charbon peut contenir une grande quantité de matière minérale, qui peut même dépasser 10 %.

Les produits de pyrolyse peuvent être valorisés à différents niveaux comme l'illustre la **Figure 12**.

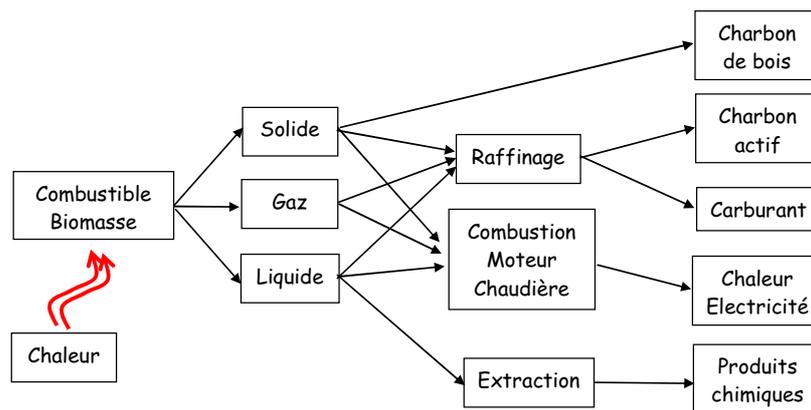


Figure 12 : Produits issus de la pyrolyse de la biomasse et leurs utilisations

2.1.1.2. Influence des conditions opératoires sur la répartition et la composition des produits de pyrolyse

Les deux paramètres les plus importants sont la température finale de la réaction ainsi que la vitesse de montée en température des particules contrôlée elle-même par le flux de chaleur apporté à la particule.

Deux principaux types de pyrolyse peuvent être distingués suivant la vitesse de chauffage des particules de biomasse (transfert thermique lent ou rapide). En effet, les ruptures de liaisons complexes (réactions primaires de pyrolyse) et les processus de réarrangement dans les polymères constituant le bois (réactions secondaires de pyrolyse) conduisent à une très grande variété de produits dont les proportions relatives sont très sensibles à cette vitesse de chauffage.

Ainsi, dans des conditions de transferts thermiques lents (flux de chaleur $< 10^3$ W/m²), la composition moyenne des produits de pyrolyse est la suivante [DEGLISE (1982)]:

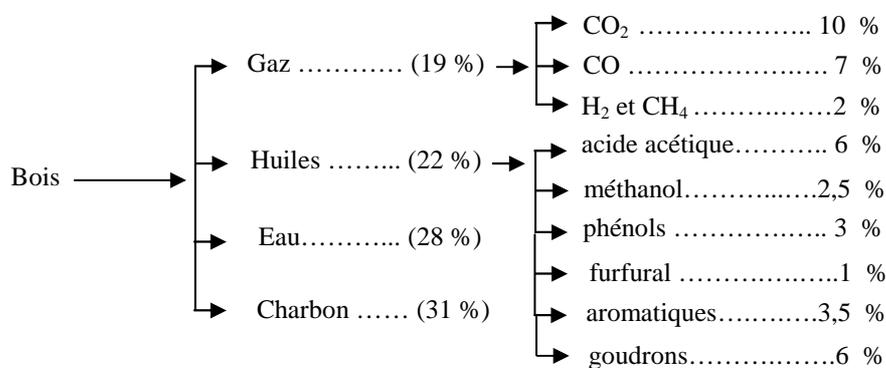


Figure 13 : Composition moyenne des produits de la pyrolyse lente (400°C à 600°C)

En général, cette pyrolyse lente est effectuée à des températures ne dépassant 400°C à 600°C car une température plus élevée n'améliorerait pas le rendement en charbon qui est le produit principal recherché dans ce procédé.

Dans des conditions de pyrolyse rapide (flux de chaleur > 10⁵ W/m²), l'objectif n'est plus de produire du charbon, mais du gaz ou des huiles dont les applications sont décrites schématiquement sur la **Figure 12**. La plupart des études ont été effectuées à haute température (800°C à 1400°C) et aboutissent à la formation préférentielle de gaz. Un exemple de répartition des produits obtenus au cours d'une pyrolyse à 900°C de bois (humidité 25 %) dont la granulométrie était comprise entre 0,2 et 1 mm est donnée sur la **Figure 14**.

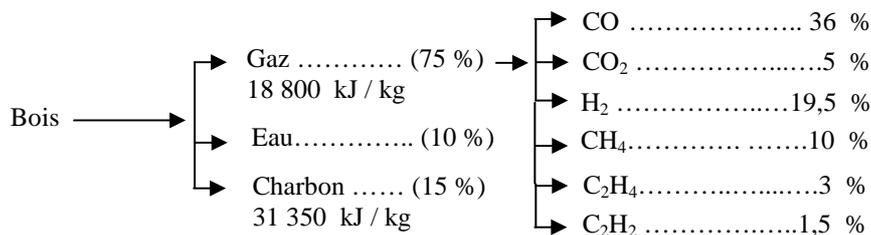


Figure 14 : Exemple de composition des produits issus d'une pyrolyse rapide (900°C) [DEGLISE (1982)]

Néanmoins, à basse température, un chauffage rapide (flux de chaleur assez élevé) et un piégeage immédiat des produits (réactions secondaires de pyrolyse très limitée) permet d'obtenir préférentiellement un taux élevé d'huiles par rapport au gaz et au charbon ce qui est le cas des procédés « Occidental Flash Pyrolysis » et « Garret » où l'on obtient vers 500°C une composition moyenne de 44 % d'huiles, 11 % de gaz, 33 % de charbon et 12 % d'eau [DEGLISE (1982)]. Les travaux de LEDE (2007) montrent que le rendement en huiles peut atteindre environ 75 % dans un réacteur de type cyclone (température de paroi d'environ 650 °C et taille des particules comprise entre 250 et 500 µm), les rendements en charbon et en gaz étant respectivement de 10 et 16 %.

La **Figure 15** présentée par [DEGLISE (1987)] résume l'influence des conditions de températures et de la vitesse de chauffage sur la répartition des produits de pyrolyse :

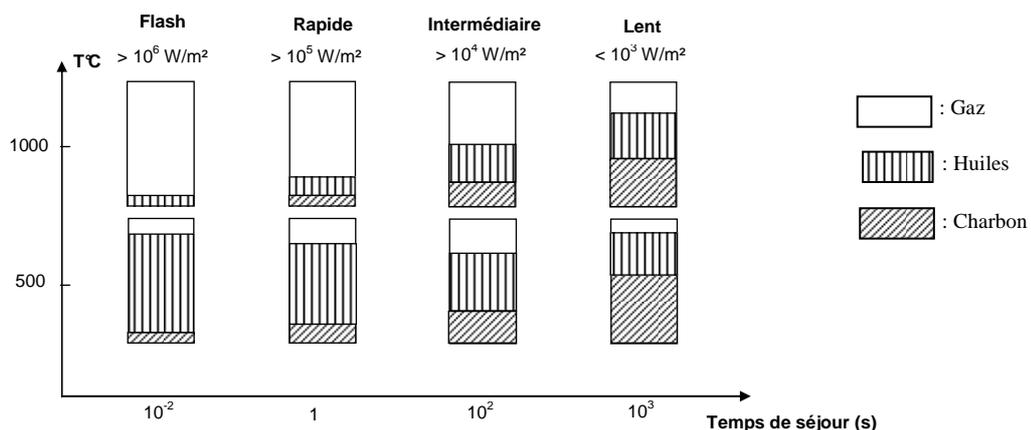


Figure 15 : Répartition des produits de pyrolyse en fonction de la température finale de la réaction, de la vitesse de chauffage ainsi que du temps de séjour des particules [DEGLISE (1987)]

La température finale de pyrolyse n'influence pas que la répartition entre le gaz, les huiles et le charbon, elle a aussi une influence sur la composition des gaz et des goudrons produits. Les travaux de DUFOUR (2007)^b menés sur le même dispositif de laboratoire que notre étude ont permis d'extraire certaines tendances illustrées sur la **Figure 16** et la **Figure 17**:

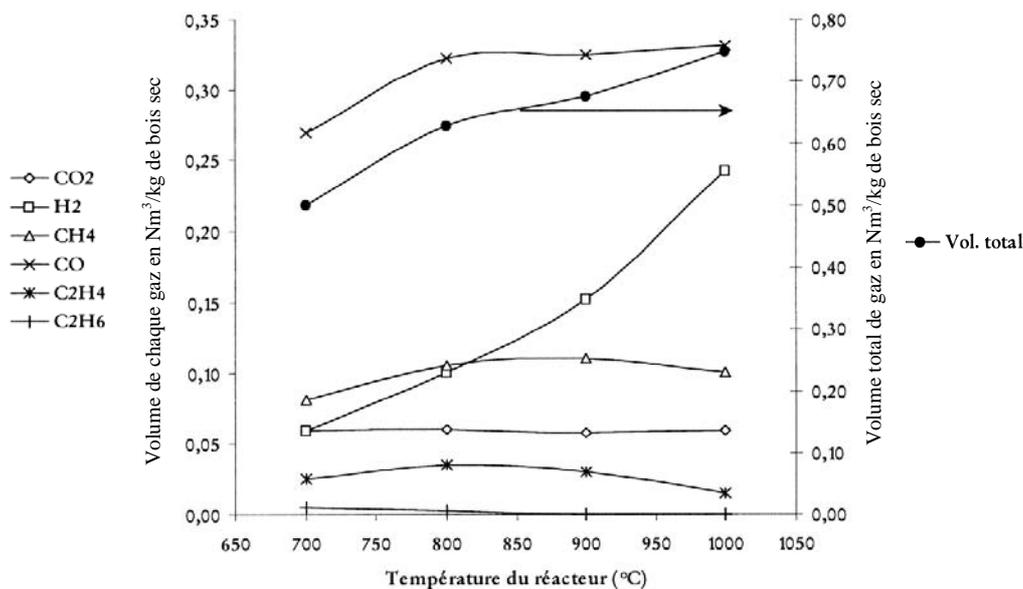


Figure 16 : Evolution des volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse à différentes températures [DUFOUR (2007)]^b

Lors de l'accroissement de la température, on observe une diminution des hydrocarbures légers tels que l'éthylène et l'éthane. Le volume de CO₂ produit reste relativement constant, celui de méthane augmente entre 700°C et 800°C puis diminue entre 900°C et 1000°C. Le volume de CO produit augmente de façon importante entre 700°C et 800°C et finit par stagner entre 800°C et 1000°C. Le volume d'hydrogène produit subit, quant à lui, une augmentation nette de 700°C à 1000°C. L'accroissement du volume gazeux total produit est donc surtout imputé à l'augmentation du volume d'hydrogène. L'augmentation de la température de pyrolyse provoque une amélioration du rendement gazeux de la transformation.

Pour l'évolution des goudrons, les tendances fournies par DUFOUR (2007)^b sont les suivantes : entre 700 et 800°C, on observe une élimination des hydroxyls du phénol et du o-crésol ainsi que d'un méthyl des xylènes. Il en résulte un accroissement du benzène et du toluène dont la déméthylation conduit à du benzène. La déméthylation du toluène en benzène permet de rendre compte de l'accroissement du volume de méthane. En ce qui concerne les

polyaromatiques supérieurs, on observe un accroissement lié probablement à la dégradation de structures polyaromatiques de la lignine à partir de 800°C. A 900°C, les aromatiques substitués sont transformés et conduisent à une augmentation des teneurs en méthane et en benzène. L'accroissement important observé sur la teneur en hydrogène est lié probablement aux réactions de reformage à la vapeur d'eau du carbone, du méthane, d'hydrocarbures non identifiés et aux réactions de cyclisation du benzène en acénaphthylène et phénanthrène. A 1000°C, cette tendance est accélérée. Il n'y a plus production de méthane par rupture des groupements méthyle. Le maintien des réactions de reformage et du craquage du méthane conduisent à la diminution du méthane et à une forte augmentation de la teneur en hydrogène. A partir de 800°C, la teneur en oxygène du résidu solide devenant très faible, on n'observe plus d'accroissement des composés oxydés mono et dioxyde de carbone.

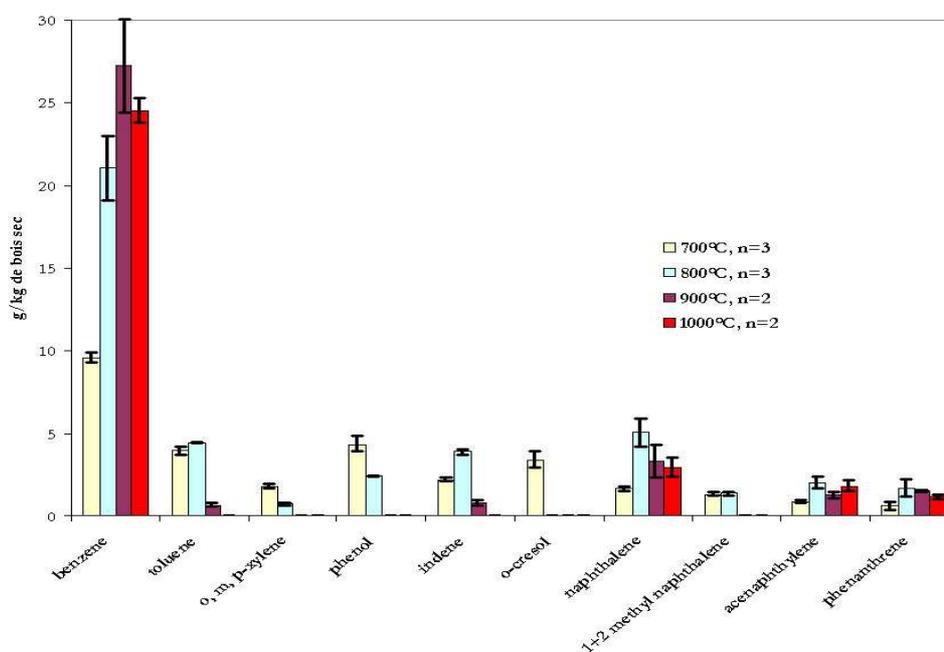


Figure 17 : Evolution des constituants condensables en fonction de la température de pyrolyse [DUFOR (2007)]^b

D'une manière générale, les paramètres ayant de l'influence sur la pyrolyse sont donc : la nature du bois, le taux d'humidité du bois, la vitesse de chauffage, la température finale de la réaction, la taille et la géométrie des particules, l'atmosphère réactionnelle ainsi que la présence ou non de catalyseurs.

2.1.1.3. Influence des caractéristiques physiques du combustible sur la vitesse de chauffe des particules

Nous l'avons rappelé précédemment, la vitesse de montée en température des particules a une large influence sur la répartition et la composition des produits de pyrolyse, cette vitesse étant contrôlée par le flux de chaleur auquel est soumis la particule. Deux autres paramètres, intrinsèques au combustible ont une influence sur cette vitesse de chauffe : l'humidité et la taille des particules.

- Humidité : la capacité calorifique de l'eau ainsi que sa chaleur latente sont très élevées. Aussi, la quantité d'énergie nécessaire au chauffage d'une particule humide est beaucoup plus importante que pour une particule sèche. Pour un même flux de chaleur, la vitesse de chauffe d'une particule humide est plus faible que celle d'un échantillon sec. De plus, lorsqu'un bois est humide, il contient proportionnellement moins de matière organique. Ainsi, la pyrolyse d'un échantillon humide conduira à une production de gaz plus faible (excepté pour l'eau) que pour un échantillon sec. On peut aussi ajouter que la présence d'eau au sein de la particule peut engendrer des réactions secondaires avec les produits primaires de pyrolyse. La composition finale des produits de pyrolyse en sera donc affectée.

- Granulométrie : les transferts de matière et de chaleur au sein d'un amas de particules (qui ont une incidence directe sur sa vitesse de chauffe) sont conditionnés par la granulométrie des particules qui le composent. Plus les particules sont fines, plus la vitesse de chauffe du cœur de ces particules est importante. En ce sens, améliorer les transferts de chaleur au sein d'un « tas » passe par la diminution de la taille des particules. Cependant, le transfert des gaz au sein d'un amas de particules très fines est limité car la porosité externe est très faible. L'allongement des particules très fines permet d'augmenter cette porosité et de faciliter les transferts de chaleur au sein de l'amas de particules. L'accélération de la vitesse de chauffe d'un amas de particules est donc obtenue par une diminution du diamètre des particules et par l'augmentation de leur longueur.

Il faut ajouter que le transfert des gaz au sein d'une particule a une influence sur le temps de séjour des produits de pyrolyse au sein de la matière d'où une influence sur les réactions secondaires et sur la composition des produits de pyrolyse finaux.

2.1.1.4. *Etude cinétique de la pyrolyse du bois*

Les cinétiques de dégradation du bois sont étudiées essentiellement par l'intermédiaire de mesures thermogravimétriques. Ces études permettent, selon les conditions opératoires, d'obtenir plusieurs informations.

Dans un premier temps, la mesure de la perte de masse d'un échantillon soumis à une élévation de température régulière permet de déterminer le domaine de température lié à la dégradation de cet échantillon. Dans ces conditions, il vaut mieux privilégier une rampe de montée en température plutôt faible (de l'ordre de 1°C à 10°C / min) de façon à limiter l'effet des transferts de chaleur au sein de l'échantillon et la superposition de plusieurs réactions. Les travaux de QUIRINO (2000), GRIQUI (2005) ou SHAFIZADEH (1977) révèlent que le domaine de dégradation du bois s'étend de 200°C à 500°C. La **Figure 18** représentant les courbes TG (thermogramme) et DTG (obtenue par dérivation de la courbe précédente) illustrent la dégradation thermique de différents bois soumis à une montée en température de 10 °C / min.

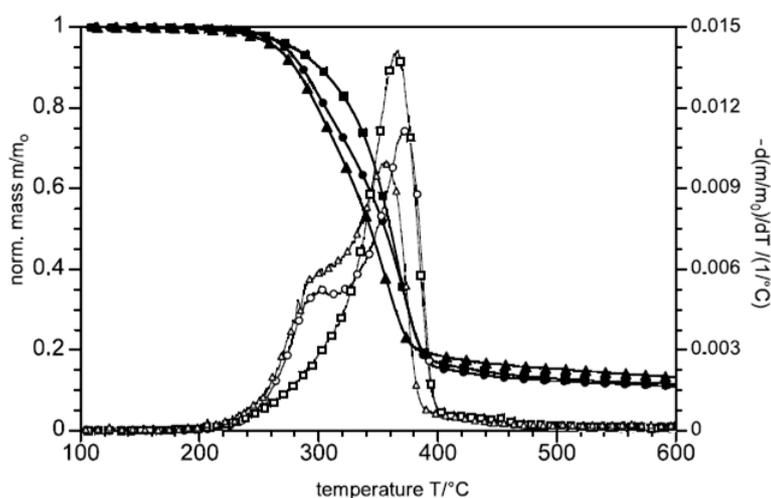


Figure 18 : Courbes TG et DTG de différents bois (10°C/min) [MÜLLER-HAGERDORN (2003)]

L'observation des courbes DTG révèle la présence de deux régimes de dégradation. Le pic à plus haute température est principalement lié à la dégradation de la cellulose alors que l'épaule à plus basse température est plutôt attribué à celle des hémicelluloses. La dégradation de la lignine se déroule parallèlement à ces deux réactions [WILLIAMS (1996)]. De nombreux travaux permettent d'affirmer que le bois ne se comporte pas comme la somme de ses constituants et que les extraits du bois ont clairement une part de responsabilité. [MÜLLER-HAGERDORN (2003)] a d'ailleurs mis en évidence que la présence de sels minéraux dans le bois était à l'origine de modifications dans son comportement thermique.

Il est aussi remarquable que, même si l'allure des thermogrammes est très proche quels que soient les auteurs, il existe un décalage de température entre leurs résultats. Cette différence provient de divers paramètres dont les plus importants sont les conditions de montée en température, la granulométrie de l'échantillon ainsi que sa nature (essence de bois utilisée). Dans une moindre mesure, le débit de gaz vecteur, sa nature (hélium, argon ou azote), la masse de l'échantillon ainsi que le type d'appareil utilisé peuvent être à l'origine de problèmes de reproductibilité des résultats. D'un point de vue général, tout paramètre pouvant avoir une incidence sur la température de l'échantillon aura une influence sur l'allure et la position du thermogramme. Il est ainsi difficile de donner précisément les températures de début et de fin de réaction ainsi que celles des pics correspondant aux vitesses de dégradation les plus rapides. En résumé, il est admis que le domaine de dégradation du bois s'étend de 200°C à 500°C, la vitesse maximum de dégradation étant atteinte entre 350°C et 400°C.

Dans un deuxième temps, les études cinétiques, en conditions isothermes, conduisent à l'élaboration de modèles numériques permettant de décrire au mieux la vitesse de dégradation (perte de masse) des échantillons de bois dans un domaine de température bien déterminé. De plus, ces modèles plus ou moins complets et complexes tentent de décrire de la façon la plus juste possible les mécanismes de dégradation de la biomasse. De nombreuses études ont été menées, surtout en ce qui concerne la pyrolyse basse température (carbonisation), et ont conduit à l'établissement d'un nombre important de modèles.

Pour déterminer les paramètres de ces différents modèles, une méthode simple a été mise en place. Celle-ci, déjà utilisée par ANTAL (1983, 1985) ou BILBAO (1997), est la référence dans l'étude cinétique de la dégradation du bois. Le principe est le suivant :

$$\text{Le bilan en masse du bois est exprimé sous la forme : } -\frac{dm}{dt} = k(m - m_{\infty})^n \quad (1)$$

avec m , la masse de l'échantillon à l'instant t (g),

m_{∞} , la masse finale de l'échantillon (g),

n , l'ordre de la réaction (-).

La constante cinétique (facteur préexponentiel) k est donnée par une loi de type Arrhénius : $k = A \exp(-E/RT)$ (2)

avec A , le facteur préexponentiel,

E , l'énergie d'activation.

L'expression (3) peut alors être déduite des équations (1) et (2) :

$$\ln \frac{-dm/dt}{(m-m_\infty)^n} = \ln A - \frac{E}{R}(1/T) \quad (3)$$

A partir des données issues des analyses thermogravimétriques, il est possible de représenter $\ln \frac{-dm/dt}{(m-m_\infty)^n}$ en fonction de $(1/T)$.

L'énergie d'activation (E) compte tenu de la complexité du processus de décomposition incluant une série de réactions dont les vitesses sont fonction des températures, dépend du degré d'avancement de la réaction (degré de conversion). Ainsi, la courbe issue de l'équation (3) n'est pas une droite. Il faut donc discrétiser cette courbe entre différentes valeurs de la masse m :

$$\ln \frac{-dm/dt}{(m_i - m_\infty)^n} - \ln \frac{-dm/dt}{(m_{i-1} - m_\infty)^n} = \ln A_i - \frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{i-1}} \right) \quad (4)$$

Par suite, les différentes études cinétiques aboutissent à des valeurs du facteur préexponentiel et de l'énergie d'activation.

Différentes études ont été menées sur la cinétique de dégradation des matériaux lignocellulosiques. [DI BLASI (1996)] a récemment fait un inventaire des modèles de dégradation. Trois principaux modèles sont alors mis en évidence : un modèle global en une étape [THURNER (1981)], [WARD (1985)], [WAGENAAR (1994)] et [REINA (1998)], un modèle multi-réactionnel en une étape [BAROOAH (1976)] et un modèle semi-global en deux étapes [SHAFIZADEH (1977)], [THURNER (1981)], [FONT (1990)].

Les deux premiers ne sont pas valables pour la simulation de la conversion de la biomasse ; le premier se base sur un ratio charbon / volatiles constant et le second est une simple corrélation et ne peut être étendu à des systèmes différents de celui sur lequel il est basé.

Le troisième, quant à lui, paraît convenir à la modélisation de la pyrolyse du bois puisqu'il inclut d'une part, la première étape de dégradation du solide et, d'autre part, la seconde étape de dégradation des produits issus de la première étape comme présenté sur le schéma de la **Figure 19** :



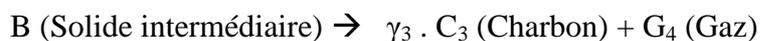
Figure 19 : Modèle en deux étapes proposé par [SHAFIZADEH (1977)], [THURNER (1981)] et [FONT (1990)]

DI BLASI (1996) présente des ordres de grandeurs pour les énergies d'activation et les facteurs préexponentiels pour chaque étape :

Tableau 7 : Constantes cinétiques des 5 réactions selon différents auteurs

	Sources	[Thurner and Mann (1981)]	[Chan (1985)]	[Font (1990)]	[Liden (1988)]	[Di Blasi (1993)]
Energie d'activation A (s ⁻¹)	A1	5,16 x 10 ⁶	1,3 x 10 ⁸	1,52 x 10 ⁷		
	A2	1,48 x 10 ¹⁰	2 x 10 ⁸	5,85 x 10 ⁶		
	A3	2,66 x 10 ¹⁰	1,08 x 10 ⁷	2,98 x 10 ³		
	A4				2,6 x 10 ⁶	
	A5					1 x 10 ⁶
Facteur préexponentiel E (kJ/mol)	E1	84	140			
	E2	112,7	133			
	E3	106,5	121			
	E4				108	
	E5					108

D'autres modèles tel que celui développé par [GRIQUI (2005)] et appliqué à la carbonisation du bois d'olivier entre 225°C et 375°C permettent d'obtenir de bons résultats en proposant quatre étapes différentes. Le mécanisme proposé est décrit ci-dessous :



Dans ce modèle, la biomasse est répartie en trois pseudo solides, ceux-ci ne pouvant pas être assimilés aux composants principaux que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ces solides S_1 , S_2 et S_3 correspondant à des fractions massiques α_1 , α_2 et α_3 du solide initial se dégradent simultanément et de façon indépendante en suivant des cinétiques du premier ordre. Ces trois réactions conduisent à la formation de constituants volatils G_1 , G_2 , G_3 , et de constituants solides C_2 assimilé à du charbon et B , solide intermédiaire qui se

dégrade à son tour selon une réaction d'ordre 1 pour produire un composé volatil G_4 et un constituant solide C_3 . Les constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 et k_4 suivent une loi de type Arréhnus ($k_i = A_i \cdot \exp(-E_i / RT)$).

La perte de masse en fonction du temps et à une température fixée est alors donnée par l'expression analytique suivante :

$$\frac{m(t)}{m_{A_0}} = \alpha_2 \gamma_2 + \alpha_3 \gamma_3 \beta + \alpha_1 (1 - \gamma_1) \times \exp(-k_1 t) + \alpha_2 (1 - \gamma_2) \times \exp(-k_2 t) + \alpha_3 \left[1 - \left(\frac{\beta k_3}{k_3 - k_4} \right) + \left(\frac{\beta \gamma_3 k_4}{k_3 - k_4} \right) \right] \times \exp(-k_3 t) + \left(\frac{\alpha_3 \beta k_3}{k_3 - k_4} \right) (1 - \gamma_3) \times \exp(-k_4 t) \quad (5)$$

Pour l'exemple de l'olivier, les valeurs de α_1 , α_2 et α_3 sont indépendantes de la température et respectivement égale à 0,16 ; 0,24 et 0,6. Pour une température inférieure à 250°C, $\gamma_2 = 0,95$ et pour des températures supérieures, $\gamma_2 = 0,42$. Enfin, les valeurs des paramètres β et γ_3 sont, dans le domaine de température étudié, évalués par les relations (6) et (7) avec T en K:

$$\beta = -2,4 \times 10^{-3} T + 1,9252 \quad (6)$$

$$\gamma_3 = -3,8 \times 10^{-3} T - 1,5807 \quad (7)$$

Les constantes cinétiques déduites ces résultats sont répertoriées dans le Tableau 8 :

Tableau 8 : Constantes cinétiques des 4 réactions décrites par [GRIQUI (2005)]

Réactions	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
1	105,89	3,5 x 10 ⁷
2	106,78	3,72 x 10 ⁶
3	169,56	7,23 x 10 ¹¹
4	51,04	3,4 x 10 ⁻¹

Tous les modèles proposés et décrits dans la littérature ne permettent pas d'établir un consensus sur les mécanismes de dégradation du bois. Ce dernier modèle plus complet permet cependant des modéliser au plus près la dégradation de bois particuliers

2.1.2. Les résines UF et MF

Les principaux gaz issus de la pyrolyse des résines UF et MF sont le CO_2 , l'ammoniac (NH_3), le méthanol (CH_3OH), le formaldéhyde (CH_2O) ainsi que les acides isocyaniques (HNCO) et cyanhydriques (HCN) [SCHANZER (2002)] et [HIRATA (1981)].

Les thermogrammes (**Figure 20**) obtenues par [HIRATA (1981)] décrivent la dégradation thermique des résines UF et MF sous air et sous hélium.

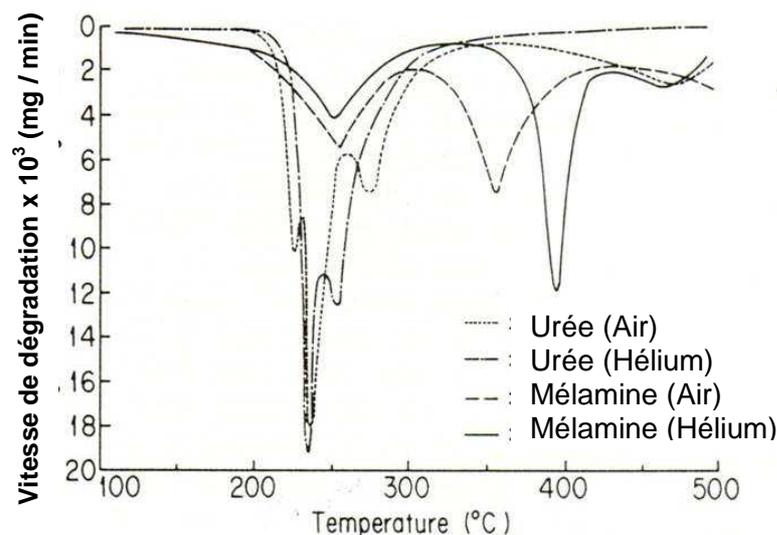


Figure 20 : Diagrammes DTG des résines UF et MF sous air et sous hélium

Débit de gaz vecteur : 70 à 80 mL/min ; Vitesse de chauffe : $1^\circ\text{C} / \text{min}$

La dégradation thermique sous hélium de la résine UF s'étend de 210°C à 350°C . Au-delà de cette température, l'échantillon de résine ne représente plus que 20 à 30 % de sa masse initiale sèche. Les vitesses maximales de dégradation sont atteintes pour 235°C et 255°C . Le modèle cinétique pour la dégradation de la résine UF proposé par HIRATA (1981) met en jeu deux réactions du premier ordre. Les constantes cinétiques de ces réactions, obtenues à partir d'essais sous conditions isothermes (de 255°C à 305°C), apparaissent dans le Tableau 9.

Concernant, la résine MF, le domaine de dégradation est bien plus large. Il s'étend de 200°C à 500°C et présente 2 voire 3 pics distincts à 255°C , 390°C et 470°C (le dernier pic étant beaucoup moins intense que les deux autres). Au-delà de 500°C , environ 80 % de l'échantillon a été dégradé. Le modèle cinétique proposé par HIRATA (1981) met à nouveau en jeu deux réactions, la première d'ordre zéro et la seconde du premier ordre. Les constantes cinétiques (Tableau 9) sont obtenues à partir d'essais sous conditions isothermes entre 210°C et 390°C .

Tableau 9 : constantes cinétiques pour les résines UF et MF [HIRATA (1981)]

Type de Résine	Réactions (domaine de température, °C)	Ordre de la réaction	E (kJ mol ⁻¹)	A (dépend de la loi)
UF	1	1	77	2,7 x 10 ⁵
	2	1	91	2,2 x 10 ⁶
MF	1 (329°C - 371°C)	0	195	2,5 x 10 ¹¹
	2 (371°C - 391°C)	1	221	3,0 x 10 ¹⁴

2.1.3. Le panneau de particules

Bien que la pyrolyse de certains déchets bois comme les bois traités au CCA (produit de préservation à base de chrome, de cuivre et d'arsenic) ou à la créosote ait été bien étudiée [HELSEN (1999, 2000)], [BECKER (2001)] [QUIRINO (2000)], les informations concernant la pyrolyse des déchets type panneau de particules restent très limitées.

LI (2006) a étudié la pyrolyse d'échantillons de MDF (Medium Density Fireboard) par thermogravimétrie (montée en température à 5°C / min de 25°C à 700°C). Il montre que le comportement thermique du MDF est très proche de celui du bois et qu'il apparaît en trois étapes. La première entre 25°C et 213°C où 10 % de la masse initiale est éliminée correspond au séchage et en partie à la dégradation des hémicelluloses et de la résine UF. La seconde étape, entre 213°C et 382°C (vitesse maximum de dégradation atteinte à 350°C), correspond à la dégradation thermique de l'ensemble des composés du MDF (hémicelluloses, cellulose, lignine et résine UF). On observe au cours de cette seconde phase une perte de masse de 56%. Finalement, la dernière étape a lieu entre 382°C et 700°C et correspond à la fin de la dégradation de la lignine. La vitesse de dégradation diminue régulièrement jusqu'à 700°C pour atteindre une masse finale correspondant à 19 % de la masse initiale. Le suivi par spectrométrie infrarouge des gaz produits a révélé la présence de H₂O, CO, CO₂, CH₃OH et de CH₄ correspondant à la dégradation du bois. De l'ammoniac est observé jusqu'à 400°C mettant en évidence la dégradation de la résine UF. Au-delà de cette température, le spectromètre ne détecte plus de gaz azotés ce qui permet de penser que la dégradation de la résine UF est terminée, ou du moins, qu'elle ne produit plus de gaz en quantité suffisante pour être détecté.

QUIRINO (2000), dans une étude sur la séparation sélective par pyrolyse étagée des bois contenant de la colle UF, a réalisé des analyses thermogravimétriques de pyrolyse d'une colle UF, de celle du hêtre et enfin, de celle du hêtre contenant de la colle.

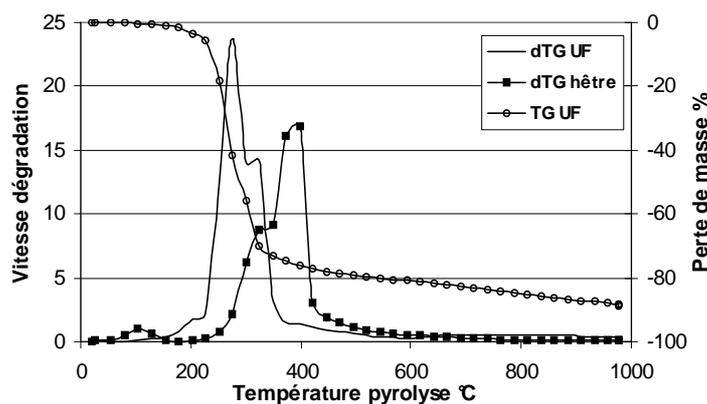


Figure 21 : Diagrammes DTG du hêtre et de la résine UF sous azote Débit de gaz vecteur : 90 mL/min ; Vitesse de chauffe : 1°C / min

Les résultats montrent que la dégradation de la résine UF se déroule entre 180°C et 380°C ce qui corrobore les observations de LI (2006) et explique pourquoi l'ammoniac n'est plus présent au-delà de 400°C. Les résultats de QUIRINO (2000) sont en accord avec la littérature pour la dégradation des résines et du bois et mettent en évidence le décalage entre les domaines de températures de dégradation de la résine UF et du bois.

QUIRINO (2000), par ses résultats, a ouvert les portes vers une nouvelle méthode de séparation sélective de ce type de déchets. Ce procédé, que l'on peut qualifier de « pyrolyse sélective », vise à éliminer la résine tout en limitant la dégradation du bois. Ce sont ces travaux qui sont à l'origine de l'étude présentée dans ce manuscrit.

2.1.4. Autres constituants contenant de l'azote

Dans la littérature, on trouve également divers travaux menés sur d'autres constituants azotés. Ainsi, HANSSON (2004), YU (2007), TAN (2000) ont étudié la pyrolyse et la gazéification de combustibles contenant de l'azote (combustibles naturels (charbon minéral, biomasse) et protéines) pour comprendre la formation des NO_x, gaz polluants responsables de problèmes environnementaux tels que les pluies acides, la dégradation de la couche d'ozone et l'effet de serre. Ces recherches ont abouti à des résultats peu probants concernant la description des mécanismes réactionnels mis en jeu. Les caractéristiques physiques du combustible (taux de matières volatiles, teneur en azote, structure chimique du combustible) ont une incidence lourde sur la distribution de l'azote dans les produits de pyrolyse (charbon, gaz et goudrons) [YU (2007)]. L'azote présent à l'état naturel dans la biomasse (surtout sous

forme de protéines) et celui présent dans le panneau de particules étant dans un état complètement différent, la comparaison entre ces deux types de matériaux reste délicate.

Avant d'entreprendre l'étude de la dégradation du panneau, il apparaît intéressant de savoir sous quelle forme l'azote est susceptible de se trouver dans les produits de pyrolyse.

Pour les gaz, les recherches sont unanimes sur le fait que les composés précurseurs des NO_x sont l'ammoniac (NH₃) et les acides isocyanique (HNCO) et cyanhydrique (HCN). Ce sont d'ailleurs ces composés qui sont observés lors de la pyrolyse des résines UF et MF. Il est donc raisonnable de penser trouver ces composés lors de la pyrolyse d'échantillons de panneaux de particules. La seule tendance qui a été mise en évidence sans avoir été quantifiée consiste à penser que l'augmentation de la température de réaction conduit à une augmentation de la production de HCN, résultats en accord avec les travaux sur les résines UF et MF [HIRATA (1981)]. D'après HANSSON (2004), l'urée ne contient pas de groupe fonctionnel – CHR – NH – et ne peut donc conduire à la production de HCN. L'urée n'étant pas à l'état pur dans la résine, rien ne prouve que HCN ne sera pas produit. Les travaux de HIRATA (1981) justifient cette remarque. Les travaux de ZHOU (2006), GLARBORG (2003), YU (1999), LEDESMA (1998), HANSSON (2004) tentent d'établir une relation entre les caractéristiques du combustible (charbon minéral, biomasse, composés modèles) et le rapport NH₃ / HCN / HNCO, mais les résultats obtenus sont très variables. D'après GLARBORG (2003), il est bien établi que la répartition des composés azotés dépend du type de constituant, de la température de pyrolyse ainsi que de la vitesse de chauffe (tout comme les autres produits de pyrolyse d'ailleurs). La pyrolyse du charbon bitumineux produit principalement du HCN alors qu'on observe surtout du NH₃ lors de la dégradation d'échantillon de biomasse ou de charbon de rang inférieur. L'augmentation de la vitesse de chauffe a pour conséquence l'accroissement du rapport HCN / NH₃ aussi bien pour la biomasse que pour le charbon minéral suite au craquage thermique des goudrons azotés. LEPPÄLHATI (1995) qui a étudié la pyrolyse lente (10°C / min jusqu'à 600°C à 900°C) de biomasse et de charbon minéral montre que 55 à 95 % de l'azote peut être converti en NH₃ dans un lit fluidisé pressurisé. Moins de 5 % de l'azote serait converti en HCN. Dans le cas de la gazéification (à l'air), la part de l'azote convertie en NH₃ ne serait plus que de 20 à 40% et celle convertie en HCN de 5 à 10 %. La formation de HNCO n'est pas abordée puisque la méthode d'analyse des composés azotés passe par leur piégeage dans des bains d'acide sulfurique (pour le NH₃) et de soude (pour le HCN). D'après GLARBORG (2003) et YU (2007), l'acide isocyanique est hydrolysé en ammoniac dans la solution d'acide sulfurique empêchant ainsi une analyse correcte de ces deux composés. De toutes ces informations, on doit retenir que les gaz de pyrolyse

contiendront très probablement de l'ammoniac, de l'acide isocyanique et de l'acide cyanhydrique en plus petite quantité : la méthode d'analyse par piégeage ne semble pas la plus adaptée.

Concernant les gaz condensables, nous rappellerons seulement les goudrons azotés donnés par YU (2007) et GLARBORG (2003) que nous serons susceptibles d'observer au cours de l'étude de la pyrolyse de panneau de particules (**Figure 22**) ; pyridine, 2- et 3-picoline, pyridol, 2-ethylpyridine, lutidine, 3-ethylpyridine, quinoline, iso-quinoline, acridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, pyrrole, méthyle pyrrole, indole et carbazole.

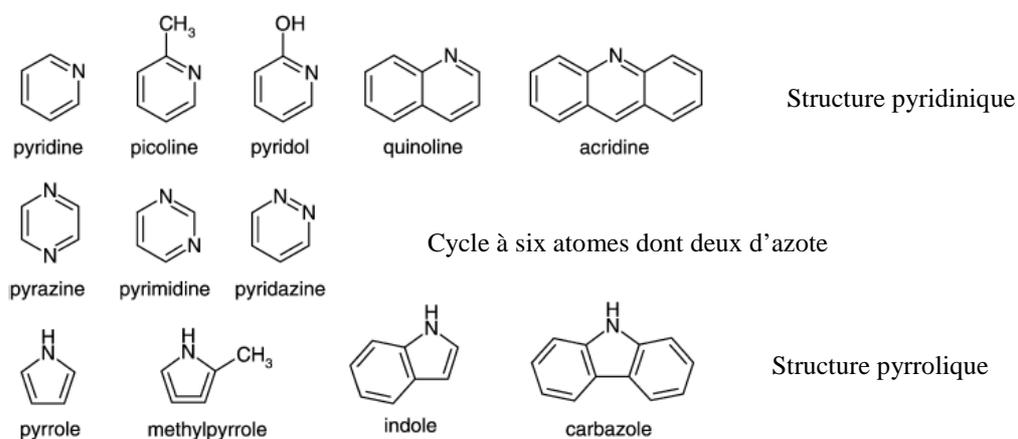


Figure 22 : Goudrons susceptibles d'être formés au cours de la pyrolyse de constituants contenant de l'azote [GLARBORG (2003)]

Dans toutes les études, une grande partie de l'azote reste piégée dans le charbon produit. La proportion d'azote fixée dans le charbon paraît surtout dépendante du taux de matières volatiles du combustible (plus le taux de volatiles est élevé, plus la part de l'azote fixé dans le charbon est faible [YU (2007)]). Le taux de volatiles du panneau de particules étant particulièrement élevé (environ 85 %), il est raisonnable de penser qu'une faible quantité de l'azote restera dans le combustible généré.

Les travaux précédents ne discutent pas des groupes fonctionnels azotés au sein du charbon produit. Ces informations existent cependant, mais dans des travaux dont l'objectif est bien différent. KAPTEIJN (1999) et MACHNIKOWSKI (2005) dont les travaux portent sur l'élaboration de charbons azotés décrivent 5 groupes fonctionnels azotés présentés sur la **Figure 23** :

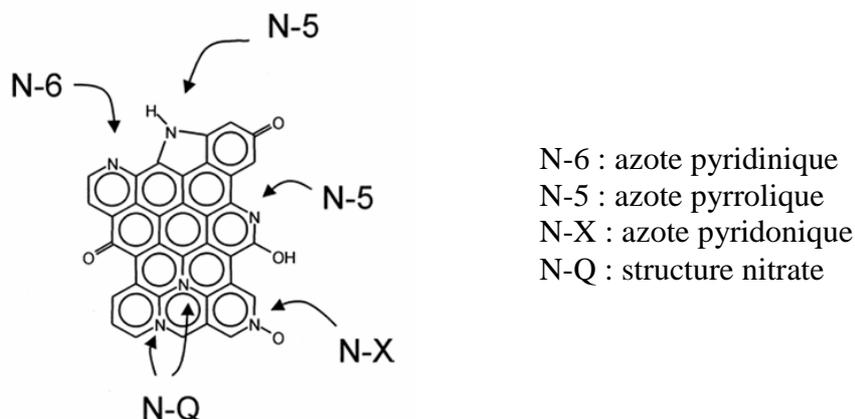


Figure 23 : Schéma représentatif des différents groupes fonctionnels azotés susceptibles d'être rencontrés dans un charbon [KAPTEIJN (1999)]

Ces charbons contenant des fonctions azotées présentent des propriétés intéressantes pour différentes applications. La réduction de l'oxyde d'azote en présence d'ammoniac [HUANG (2003)], [MATZNER (1998)], le reformage du dioxyde de soufre et du sulfure d'hydrogène [BIMER (1998)] et le traitement de l'eau et plus particulièrement, le piégeage du phénol en phase liquide [PRZEPIORSKI (2006)]. Deux méthodes sont utilisées pour produire ces charbons azotés :

- la co-pyrolyse de précurseurs de charbon (résine phenol-formaldéhyde [HUANG (2003)], sucrose [KAPTEIJN (1999)]), et de composés fortement azotés (*m*-phenylenediamine [HUANG (2003)], uracil, aniline ou 3-hydroxypyridine [KAPTEIJN (1999)]).
- la modification chimique des fonctions de surface d'un charbon préexistant par traitement thermochimique. [BIMER (1998)] présente une méthode en phase liquide. Les réactifs azotés (ammoniac, carbonate d'ammonium, hydrazine, hydroxylamine et urée) sont mis en contact des charbons dans un autoclave sous pression, la température étant maintenue à 300°C pendant 1h. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'urée, la teneur en azote du charbon étant passée de 1 % à 16 % (pourcentage évalué sur le charbon sec et décendré). La voie la plus étudiée aujourd'hui pour enrichir les charbons est nommée ammoxidation [PRZEPIORSKI (2006)], [STARCK (2006)]. Elle consiste en une réaction directe entre des charbons actifs et de l'ammoniac (en phase gazeuse) à une température comprise entre 250°C et 800°C et pendant une durée allant de deux à six heures.

Une nette augmentation de la teneur en azote ainsi qu'une amélioration de la capacité d'adsorption en phénol (de 25 à 30 %) sont observées.

Ces informations révèlent que la pyrolyse du panneau de particules, qui contient un précurseur de charbon (le bois) et des composés fortement azotés (résines UF et MF), pourrait conduire à la production d'un charbon riche en azote et particulièrement adapté à différentes applications. Les travaux récents dans ce domaine montrent que l'intérêt de ces charbons n'est pas seulement à caractère environnemental mais aussi et surtout à caractère économique, ces produits étant à très haute valeur ajoutée.

2.1.5. Conclusions générales sur la pyrolyse

Cette étape est à la base de tous les procédés de conversion thermo-chimique (combustion, gazéification). En effet quel que soit le type de valorisation, la pyrolyse a lieu et produit des gaz et un solide. Ce sont ces produits qui vont ensuite réagir avec les gaz réactifs : l'oxygène dans le cas de la combustion et la vapeur d'eau et / ou le dioxyde de carbone pour la gazéification. Ces deux types de valorisation énergétique sont décrits dans les paragraphes suivants.

2.2. Combustion

La combustion est une réaction d'oxydation généralement en présence d'un excès d'oxygène au cours de laquelle les éléments C et H sont totalement oxydés. Cette réaction, fortement exothermique, est couramment utilisée pour produire de la chaleur.

2.2.1. Bois et biomasse

Le bois étant un constituant composé exclusivement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (en négligeant la très faible quantité d'azote < 0,1%), les produits de combustion sont alors majoritairement le CO₂ et l'eau suivant l'équation stoechiométrique suivante qui décrit la réaction de combustion du bois sec en présence d'oxygène :



Il est cependant plus courant d'utiliser de l'air pour alimenter la réaction en oxygène, l'équation bilan devient alors :

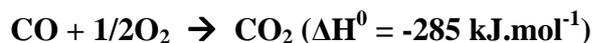


Dans la pratique et pour favoriser la qualité de la combustion, l'air est injecté avec un excès d'environ 50 %, on retrouve alors de l'oxygène dans les fumées.

Plusieurs étapes successives et parallèles peuvent être distinguées pour décrire la combustion du bois ou de la biomasse [DEGLISE (2004)] : l'étape primaire de la combustion du bois est la pyrolyse qui produit, à partir de 250°C, des gaz combustibles, des goudrons et du charbon tel qu'il l'est décrit dans la partie précédente (§ 2.1.1.1). Le front de pyrolyse (interface charbon/ bois sain) avance vers le cœur de la particule. Les produits de pyrolyse qui migrent vers la surface de la particule au travers du charbon rentrent en contact avec l'oxygène de l'air et sont oxydés amorçant ainsi la réaction de combustion. Cette réaction se déroulant à haute température (entre 1500°C et 2000°C), le produit primaire est probablement CO selon la réaction en phase hétérogène :



Le CO produit est alors oxydé selon la réaction en phase homogène:



Ces différentes étapes se déroulent simultanément au sein d'un appareil et sont donc difficilement observables.

Dans le dispositif de combustion, l'oxydation du combustible est rarement complète et l'analyse des gaz issus de la combustion révèle souvent la présence de gaz imbrûlés tels que le CO (0,1 à 2 %) et des hydrocarbures légers (C_xH_y) mais aussi de particules imbrûlées (poussières et suies). Il est aussi classique de trouver des traces de NO_x qui sont issues, d'une part de l'azote contenu dans le bois et d'autre part de l'oxydation de l'azote atmosphérique induit par les températures élevées atteintes dans la flamme.

Le Tableau 10 donne les teneurs moyennes en CO, en NO et en poussières pour 18 chaudières industrielles en France [BERNARD (2006)].

Tableau 10 : Production de CO, NO et poussières sur 18 chaudières industrielles suivies [BERNARD (2006)].

Puis.	Foyer	Régulation			Combustible		Mesures		en mg.Nm ⁻³ à 10% d'O ₂		
		mesure O ₂	pression foyer	action	humidité sur brut	PCI en kJ.kg ⁻¹	T° fumées	O ₂	CO	NO	Poussière
70	volcan	N	N	M / A	6%	16 400	189	12,4%	66	94	
20	brûleur	N	N	M / A	6%	16 400	248	14,4%	149	116	
600	volcan	N	N	M / A	10%	14 700	227	9,7%	170		89
320	grille fixe	O	O	prop.	41%	8 500	181	11,3%	170	722	
350	volcan	O	N	prop.	8%	15 100	211	10,7%	173	475	110
700	grille fixe	O	O	prop.	50%	6 900	270	2,9%	244	139	
55	grille fixe	N	N	M / A	30%	10 800	230	12,6%	278	114	
4000	grille fixe	N	O	M / A	6%	15 800	189	8,6%	374		189
250	grille fixe	O	N	prop.	39%	8 900	289	9,2%	442	155	40
1000	grille mobile	O	O	prop.	60%	5 400	238	6,5%	628	169	204
300	grille fixe	N	N	M / A	30%	11 100	230	5,2%	732	105	
20	grille fixe	N	N	M / A	30%	10 800	230	16,0%	1 100	88	
55	brûleur	N	N	M / A	6%	16 400	170	10,5%	1 310	70	
30	brûleur	N	N	M / A	6%	16 400	329	12,5%	1 725	103	
40	grille fixe	N	N	M / A	30%	10 800	439	8,9%	2 045	168	
400	volcan	N	N	prop.	6%	16 400	201	12,6%	2 700	72	
350	volcan	N	N	prop.	26%	11 300	297	9,8%	3 086	138	
290	grille humide	N	N	M / A	8%	15 300	230	6,2%	9 127		
2500	grille mobile	O	N	prop.	55%	6 800	179	10,7%	33 580		

La combustion, qui met en jeu des réactions globalement très exothermiques, est utilisée pour la production de chaleur qui peut être valorisée directement ou pour produire de l'énergie mécanique ou électrique par exemple.

Indépendamment des rendements thermiques des appareillages, la combustion du bois ne produit jamais 19 850 kJ/kg, pouvoir calorifique supérieur du bois sec (*PCS*) [DEGLISE (1982)]. Compte tenu du degré d'humidité du bois, de la chaleur perdue dans les fumées (vapeur d'eau, chaleur sensible des gaz) et de l'azote contenu dans l'air nécessaire à la combustion, le pouvoir calorifique réel est plus faible.

2.2.2. Les résines UF et MF

La littérature donne très peu d'informations au sujet de la combustion de ce type de résines. Les travaux de HIRATA (1981) révèlent cependant que la combustion de la résine UF s'étend de 200°C à 500°C et qu'elle présente des vitesses maximales de dégradation pour quatre températures, 225°C, 235°C, 275°C et 470°C.

La combustion de la résine MF s'étend quant à elle de 200°C à plus de 500°C et présente des vitesses maximales de dégradation pour trois températures, 255°C, 355°C et 470°C. Bien qu'HIRATA (1981) ait noté la production d'acide cyanhydrique au cours de ses essais, la composition des gaz issus de la combustion des résines UF et MF n'est pas bien connue. Compte tenu de la composition chimique de ces résines (azote contenu en grande quantité), la production de NO_x au cours de la combustion de ce type de matériau est inévitable [ROGAUME (2003)].

2.2.3. Le panneau de particules

La combustion est aujourd'hui la seule voie de valorisation énergétique pour les déchets de type panneau de particules, que ce soit dans des incinérateurs pour les déchets ménagers ou dans des chaufferies industrielles pour les déchets valorisés en interne par les producteurs de panneaux et de meubles. Ces industries valorisent elles mêmes leurs sous produits (chute de découpe, sciures, panneaux rebutés, poussières de ponçage) dans des chaufferies qui alimentent en énergie thermique des séchoirs et des presses. Différentes études ont été menées sur la combustion de déchets type panneau de particules qui est le produit à base de bois qui présente, avec le MDF, le plus fort pourcentage de colle par rapport au bois (10 %). Le Tableau 11 est une synthèse des résultats obtenus :

Tableau 11 : Rejets enregistrés au cours de la combustion de bois adjuvantés en chaudières industrielles et expérimentales

Références	[ADEME (1995)]		[HUON (1995)]		[COLLET (1995)]	[FALANDRIN (1993)]	Référence réglementaire
Type de chaudière	Expérimentale		Expérimentale (116kW)		Industrielle (7 MW)	Expérimentale (40 kW)	
mg / m ³ sec à 11 % d'O ₂	PP / UF	PP / MUF	PP / UF	PP mélaminé / UF	PP, CP, PF / UF	PP / UF	
SO _x	<14,3	<14,3			15 à 30		200
NO _x	690	1080	384 à 766	127 à 137	47 à 560	99 à 1008	500
CO	56	112	292 à 550	34 à 224	50 à 860		250
HCl	12	34			57 à 74	1 à 34	50 à 250
PCDD/PCDF	0,063 x 10 ⁻⁶ à 0,186 x 10 ⁻⁶	0,063 x 10 ⁻⁶ à 0,186 x 10 ⁻⁶					0,1 x 10 ⁻⁶

PP : Panneau de particules

CP : Contre plaqué

PF : Panneau de fibres

UF : résine Urée-formaldéhyde

MUF : résine mélamine-urée-formaldéhyde

Ces résultats montrent que l'introduction dans une installation de combustible bois + adjuvants, a peu d'effet sur le déroulement de la combustion. En revanche, elle peut induire des changements importants dans la composition des fumées. Tout d'abord, ces variations concernent les oxydes d'azote lorsqu'il s'agit de panneaux dans lesquels la proportion de colle aminoplaste est forte (10 %).

Les durcisseurs à base de chlorure d'ammonium peuvent poser des problèmes de rejets de HCl et mener à la formation de PCCD / PCDF. Il en va de même pour les revêtements PVC. Il est donc nécessaire de limiter leur concentration dans les combustibles entrants. Depuis plusieurs années, certains fabricants de panneaux à base de bois ont trouvé des solutions de remplacement avec des durcisseurs ne contenant pas d'halogénures.

D'un point de vue réglementaire, les déchets de panneaux ne pourront être assimilés à un matériau de biomasse qu'après caractérisation. Suivant les dispositions de la lettre circulaire DPPR / SEI du 11 avril 2001, la caractérisation doit :

- montrer l'absence de métaux toxiques ou de composés halogénés ;
- présenter le résultat de mesures des principaux polluants émis vers l'atmosphère lors de la combustion ;
- et apporter des garanties quant à la stabilité de la composition chimique du produit.

Par ailleurs, la lettre circulaire de la Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques du 6 juin 2001 apporte une réponse précise quant au classement des installations de combustion incinérant des panneaux de particules qui ne contiennent ni métaux toxiques, ni composés halogénés et stipule que :

- la puissance thermique maximale de l'installation doit être supérieure à 0,1 MW.
- des mesures annuelles spécifiques des émissions de COV (et en particulier du 1-3 butadiène), des métaux toxiques et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) doivent être prescrites.

2.2.4. Remarques générales sur la combustion

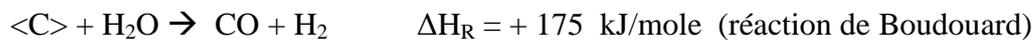
Quel que soit le type de combustible, la combustion est un mode de conversion très efficace pour la production de chaleur et pour l'élimination de bon nombre de déchets. Il existe néanmoins des aspects négatifs à ce type de valorisation.

En premier lieu, la combustion réalisée sous excès d'air, produit des volumes de gaz bien plus conséquents que lors d'une pyrolyse. Les coûts associés au traitement des fumées sont donc bien plus importants pour les unités de combustion (surtout pour les incinérateurs qui brûlent des déchets contenant des polluants).

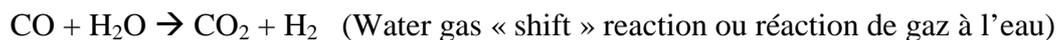
En second lieu, cette voie de valorisation, très bien adaptée à la production de chaleur l'est beaucoup moins pour celle d'électricité et encore moins de carburant. Un des enjeux majeurs pour notre société actuelle est de trouver des moyens alternatifs pour la production d'énergie et plus particulièrement pour la production d'électricité et de carburant à partir d'énergies renouvelables. C'est pourquoi les industriels de l'énergie et la communauté scientifique montre un grand intérêt pour de nouveaux procédés de conversion tels que la gazéification qui permet de transformer le bois ou la biomasse, source d'énergie renouvelable, en un vecteur énergétique tel que l'électricité (via un moteur à explosion ou une turbine à gaz ; de la chaleur sera aussi générée, c'est ce qu'on appelle la cogénération), l'hydrogène (après épuration des gaz), le diesel Fischer-Tropsch (via un réacteur catalytique) ou un gaz de synthèse (Syngaz). Le paragraphe suivant est alors consacré à la description de ce mode de valorisation.

2.3. La gazéification

La gazéification est un procédé complexe qui regroupe plusieurs processus de transformation. D'après sa signification de base, le terme gazéification signifie transformer la biomasse en gaz. En ce sens, la combustion ou la pyrolyse sont des gazéifications plus ou moins complètes. Habituellement, on considère que la gazéification doit mener à la production maximale de gaz « combustibles ». Ainsi, le plus souvent, la gazéification consiste à produire des gaz à partir du résidu carboné issu de la pyrolyse. Les principales réactions concernées sont alors les suivantes [HOS (1987)] :



Ces réactions se déroulent en phase hétérogène (attaque d'un solide par un gaz) et peuvent être suivies ensuite par des réactions en phase homogène (suivant le temps de séjour des gaz à haute température) [DEGLISE (1987)] qui peuvent être utilisées pour ajuster la composition du gaz produit. La réaction la plus citée est la suivante :



Industriellement, la gazéification est considérée comme étant la réaction qui transforme la biomasse en gaz combustibles. Elle englobe donc dans le même dispositif des réactions de pyrolyse de la biomasse, de gazéification du résidu et même souvent de combustion pour apporter la chaleur nécessaire au procédé. Pour éviter toute confusion, nous appellerons dans la suite du document :

- gazéification de la biomasse l'ensemble du processus de la transformation
- gazéification du résidu uniquement la réaction du résidu carboné issu de la pyrolyse avec les gaz réactifs

A l'heure actuelle, on trouve plusieurs types de technologies associées à la gazéification de la biomasse, avec des applications et des degrés de développement différents. Le

paragraphe suivant est consacré à un inventaire et à une description rapide de ces différentes technologies.

2.3.1. Les différentes technologies de gazéification

Deux grandes familles de technologies peuvent être distinguées :

- Celles associées à des phénomènes lents caractérisées par des conditions de chauffage modérées et par des temps de séjour du solide au sein du réacteur de plusieurs heures.
- Celles associées à des phénomènes rapides caractérisées par des conditions de chauffage sévères et par des temps de séjour du solide au sein du réacteur de l'ordre de quelques secondes.

2.3.1.1. Procédés de gazéification associés à des phénomènes lents (procédés à lits fixes)

a) Contre-courant (Updraft) :

Dans les procédés à lit fixe à contre courant, le combustible solide est généralement introduit par la partie supérieure alors que l'agent oxydant nécessaire à la gazéification est introduit par le bas.

Le combustible solide, après avoir été séché, subit une pyrolyse qui produit des gaz riches en goudrons. Le résidu carboné issu de la pyrolyse traverse ensuite la zone de gazéification où l'eau et le dioxyde de carbone produit dans l'étage de combustion servent d'agent gazéifiant. Le charbon résiduel rentre alors dans le dernier étage où il est complètement oxydé de façon à apporter l'énergie nécessaire aux réactions décrites précédemment.

De part cette disposition, le gaz généré durant la pyrolyse / gazéification est évacué du réacteur près de la zone de pyrolyse et présente de ce fait une teneur en goudrons importante.

Les procédés à contre courant peuvent être utilisés pour des combustibles solides humides et sont relativement peu sensibles à la taille de la matière première.

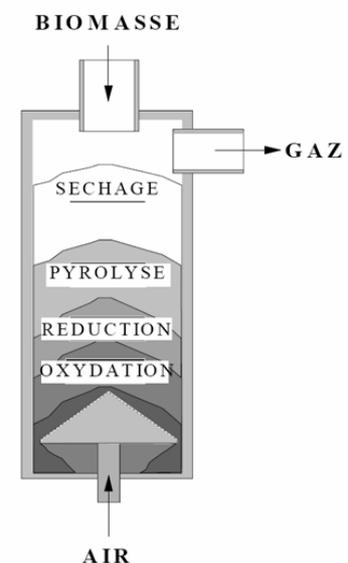


Figure 24 : Schéma descriptif d'un lit fixe à contre-courant [ADEME (2001)]

Les principaux avantages des lits fixes à contre courant sont leur simplicité de construction et leur efficacité thermique élevée : la chaleur sensible des gaz produits est en effet récupérée directement par la biomasse qui est alors séchée, préchauffée et pyrolysée avant d'entrer dans la zone de gazéification.

b) Co-courant (Downdraft) :

Dans les procédés à co-courant, le solide et l'agent oxydant se déplacent dans le même sens, de sorte que le gaz produit durant la gazéification est évacué du réacteur près de la zone la plus chaude. Il en résulte une concentration en goudrons beaucoup plus faible que pour le procédé décrit précédemment. L'efficacité du procédé exprimé par la conversion du carbone issu du solide en carbone gazeux non condensable est plus élevée pour les procédés à co-courant.

De façon générale, les gazogènes co-courant doivent seulement être utilisés avec des combustibles relativement secs (typiquement 15 % d'humidité), à la granulométrie bien précise (quelques cm^3) et exempt de poussières.

Du fait de la teneur faible en goudrons, cette configuration est généralement plus favorable pour la production d'électricité de faible puissance avec un moteur thermique. Pour des raisons de fabrication et de fonctionnement, la limite maximale de puissance théorique pour ces systèmes se situe à environ 500 kg / h soit près de 500 kWe [BRIDGWATER (1995)]. Il est probable que dans la pratique elle soit plus basse (350 kWe). Il s'agit en effet d'un compromis taille de particules / diamètre de la réduction du réacteur (cône) et qualité des échanges pour que n'apparaisse aucun point froid dans cette zone.

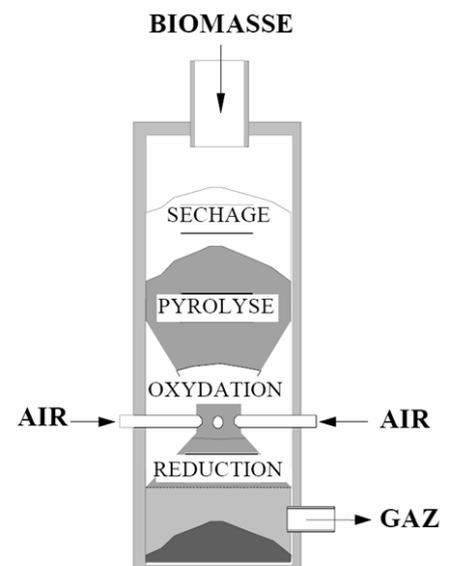


Figure 25 : Schéma descriptif d'un lit fixe à co-courant [ADEME (2001)]

c) Lits étagés :

Cette technologie plus complexe nécessite deux réacteurs différents dans lesquels les réactions sont séparées. Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse. Les gaz issus de cette

pyrolyse sont acheminés vers une chambre de combustion annexe. Les gaz chauds produits par cette combustion (1000°C à 1100°C) sont injectés dans le second réacteur où le charbon issu du premier réacteur est gazéifié par la vapeur d'eau et le CO₂ contenus dans ces gaz. Ces réactions, très endothermiques, utilisent ainsi la chaleur sensible produite par la combustion des vapeurs de pyrolyse. Ce principe présente l'avantage de générer un gaz propre (vis-à-vis des goudrons) moyennant une bonne maîtrise du taux de matières volatiles des charbons et de la température de gazéification. L'inconvénient de ce type de réacteur concerne les problèmes d'écoulement des solides notamment au niveau de la zone de gazéification des charbons. En effet, le temps de séjour et les températures à atteindre pour obtenir une conversion complète du carbone sont incompatibles avec les biomasses cendreuses (fusion et agglomération des cendres). En revanche, ils constituent une excellente solution à la gazéification du bois et de ses dérivés.

2.3.1.2. Procédés de gazéification associés à des phénomènes rapides (procédés à lits fluidisés)

Les procédés à lits fluidisés nécessitent un broyage assez fin du combustible pour l'amener à une granulométrie comprise entre 2 et 5 mm. La fluidisation améliorant très sensiblement les échanges thermiques, le combustible introduit est rapidement chauffé jusqu'à la température du lit, permettant le dégagement des matières volatiles qui sont craquées et oxydées avant de quitter le gazéifieur. Le gaz contient donc généralement des hydrocarbures légers, mais également des composés organiques ou aromatiques plus lourds, en faible quantité. La température du lit doit impérativement rester inférieure au point de ramollissement des cendres pour éviter leur agglomération. La température de fonctionnement est donc de l'ordre de 850°C à 1000°C. Les cendres extraites du lit en continu ou périodiquement, contiennent un peu de carbone imbrûlé. Elles doivent donc subir une combustion pour pouvoir éventuellement être valorisées. Les cendres volantes sont majoritairement récupérées dans une batterie de cyclones, et peuvent être réintroduites dans le lit fluidisé pour améliorer le rendement global.

Les procédés en lits fluidisés peuvent être classés en trois catégories en fonction de la vitesse de fluidisation :

- Les lits fluidisés denses (bubbling fluidised bed)
- Les lits fluidisés circulants (circulating fluidised bed)
- Les lits entraînés (moving bed)

d) Les lits fluidisés denses (LFD) :

Les lits fluidisés denses se caractérisent par une vitesse de fluidisation relativement faible (1 m.s^{-1}) qui permet la séparation nette des phases solide (lit) et gazeuse, sans entraînement des particules inertes. Dans ces conditions, les particules sont simplement mises en mouvement et brassées au sein même du lit pour assurer de bons transferts thermiques et massiques.

Les réalisations de ce type souffrent cependant d'un certain nombre de contraintes d'exploitation inhérentes à ce mode de fluidisation : problèmes de maintien du niveau du lit lors des variations de charge, d'alimentation et de distribution de combustible, de flexibilité vis-à-vis des variations des caractéristiques du combustible, etc...

Ce type d'installation permet de produire un gaz dont la teneur en goudrons est comprise entre celles des gaz produits par les lits fixes cocourant et à contre-courant [HOS (1987)].

e) Les lits fluidisés circulants (LFC) :

C'est en partie pour répondre aux problèmes précédents que furent développés les lits fluidisés circulants. La vitesse de fluidisation est ici plus élevée ($4 \text{ à } 6 \text{ m.s}^{-1}$). Il y a alors expansion rapide du lit et entraînement de certaines particules dans le flux gazeux jusqu'à l'extérieur du réacteur. Par une séparation solide / gaz au moyen d'un cyclone, on fait recirculer les particules de solide dans le lit afin d'améliorer le taux de conversion de carbone qui peut atteindre 100 % [BRIDGWATER (1995)]. Ainsi, on obtient une masse solide continuellement en mouvement dans le réacteur. Une telle configuration permet de limiter les problèmes liés aux variations de charges.

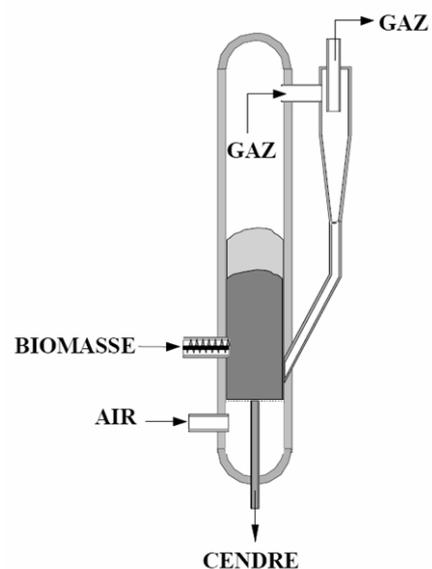


Figure 26 : Schéma descriptif d'un lit fluidisé circulant

Il existe aussi une variante de ce procédé, le lit fluidisé double où les vitesses de fluidisation sont sensiblement les mêmes. La particularité de ce type d'installation réside dans

le fait que l'énergie nécessaire à la gazéification du combustible est fournie par la combustion, dans un second réacteur, des particules du charbon issu de la pyrolyse du combustible. Le premier réacteur (gazéifieur) reçoit de l'énergie via le sable chaud provenant du second réacteur où a lieu la combustion du charbon issu de la pyrolyse/gazéification du combustible. Notons que cette pyrolyse/gazéification a lieu dans le premier réacteur. De plus, de la vapeur d'eau est souvent additionnée dans le premier réacteur pour augmenter le taux d'hydrogène dans les fumées.

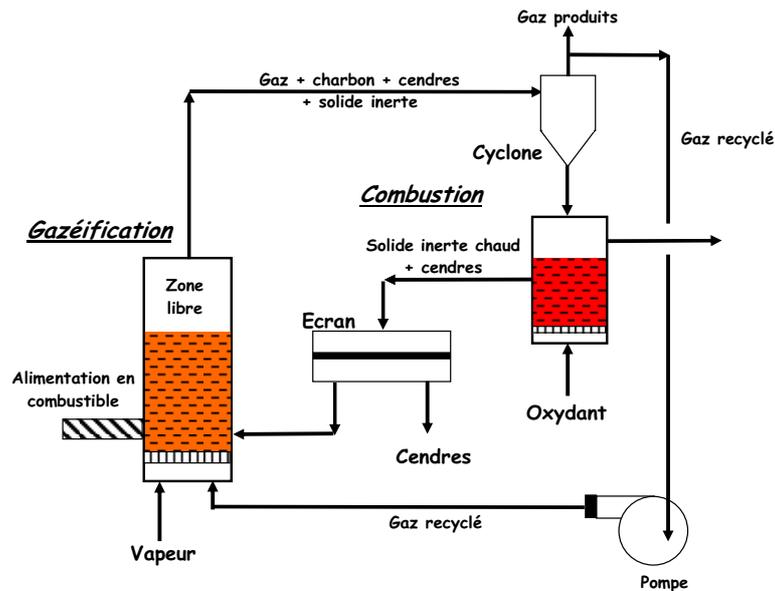


Figure 27 : Schéma descriptif d'un lit fluidisé double

f) Les lits entraînés :

Ils correspondent au cas extrême en terme de vitesse de fluidisation. La vitesse de particules est voisine de celle des gaz et nettement supérieure à 6 m.s-1. On obtient alors un transport qui peut être considéré comme pneumatique.

Bien que cette disposition permette de réduire de façon significative la perte de charge induite par la présence du lit, elle présente l'inconvénient majeur de réduire le temps de séjour nécessaire à la gazéification et de travailler à des vitesses élevées de gaz.

Le combustible est introduit sous forme pulvérulente avec des jets de comburants. Le combustible pulvérisé mis en présence d'oxygène développe une flamme très vive. Les débits d'oxygène et de vapeur sont ajustés pour obtenir une réduction du carbone par les gaz

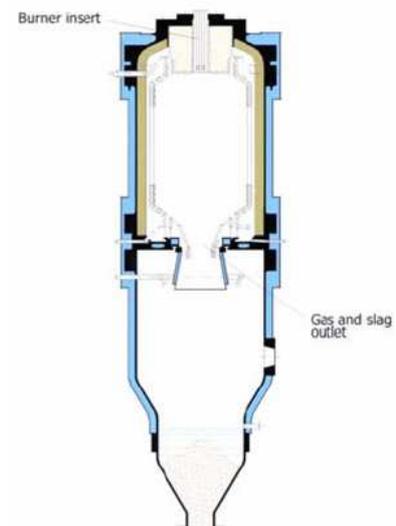


Figure 28 : Schéma descriptif d'un lit entraîné [ADEME (2001)]

de combustion. La température peut atteindre 1700°C dans le cas d'un gazéifieur pressurisé comme dans le cas du procédé Noell présenté sur la **Figure 28**. Le niveau de température a plusieurs conséquences importantes : le gaz de synthèse ne comprend pas de composés condensables ou de goudrons car les matières volatiles du charbon sont libérées dans une zone où la température est élevée ce qui permet leur dégradation. Les rendements de conversion du carbone sont donc généralement supérieurs à 99 %. Les cendres sont éliminées sous forme liquide.

Les différentes technologies décrites dans ce paragraphe présentent chacune des avantages et des inconvénients qui permettent d'orienter le choix du type de réacteur en fonction de l'application voulue. Le paragraphe suivant en fait un inventaire et fait office de comparatif entre les différents procédés en terme de puissance et de composition des gaz.

2.3.2. Etude comparative des différents procédés :

Le Tableau 12 suivant résume les principaux avantages et les contraintes des différents procédés actuels pour la gazéification de la biomasse [BRIDGWATER (1995)].

Tableau 12 : Avantages et inconvénients des différents types de réacteurs [BRIDGWATER (1995)]

<i>Caractéristiques des réacteurs</i>	
<p>Concourant</p> <ul style="list-style-type: none"> Simple, fiable, technique reconnue pour certains combustibles Construction relativement simple Granulométrie du combustible bien précise Faible humidité initiale du combustible nécessaire Gaz produits relativement propres Taux de cendres dans les gaz peu élevé Température d'échappement des gaz élevée Temps de séjour des particules élevé Taux de conversion du carbone relativement élevé Vitrification et encrassement de la grille possible Bon rendement énergétique Taille des installations très limitée 	<p>Lit fluidisé circulant</p> <ul style="list-style-type: none"> Construction relativement simple Plus grande tolérance en ce qui concerne la granulométrie Teneur en goudrons moyenne Bon contrôle de la température et vitesse de réaction élevée Taux de conversion du carbone élevé Bon contact gaz solide Utilisation d'un catalyseur à la place du solide inerte impossible Bon rendement énergétique Conditions opératoires plus difficiles à maîtriser Pas de limite de taille
<p>A contre-courant</p> <ul style="list-style-type: none"> Construction simple et très robuste Gaz produits à haute teneur en goudrons Gaz produits utilisables pour la production de chaleur Traitement nécessaire pour le générer d'électricité ou de gaz de synthèse Taux de cendres dans les gaz peu élevé Température d'échappement des fumées basse Temps de séjour des particules élevé Taux de conversion du carbone élevé Très bon rendement énergétique Pas de limite de taille 	<p>Lit entraîné</p> <ul style="list-style-type: none"> Combustible plus chère (broyé finement) Gaz produits de bonne qualité Très faible teneur en goudrons et méthane Perte de carbone dans les cendres Bon contact gaz solide Vitrification des cendres possible Bon rendement énergétique Problème des matériaux de construction (température très élevée) Viable pour de grosses unités (> 10 t/h) Pas de limite de taille
<p>Lit fluidisé dense</p> <ul style="list-style-type: none"> Tolère des variations dans la nature et les propriétés du combustible Plus grande tolérance en ce qui concerne la granulométrie Teneur en goudrons moyenne Taux de particules dans les fumées plus élevé que pour les lits fixes Bon contrôle de la température et vitesse de réaction élevée Perte de carbone dans les cendres Bon contact gaz solide Utilisation d'un catalyseur à la place du solide inerte possible Bon rendement énergétique Peu fonctionner en dessous du régime nominale Démarrage et arrêt de la réaction assez simple Pas de limite de taille 	<p>Lit double</p> <ul style="list-style-type: none"> Configuration complexe et coûteuse Teneur en goudrons moyenne Bon contact gaz solide Utilisation d'un catalyseur à la place du solide inerte possible Pouvoir calorifique des gaz produits élevé sans utiliser d'oxygène Rendement énergétique relativement faible Viable pour de grosses unités (> 5 t/h) Pas de limite de taille mais peu devenir très complexe

Il met en évidence les critères technologiques qui ont conduit à la dichotomie actuelle, où les petites puissances se sont quasiment toutes tournées vers le lit fixe à co-courant et les unités de grosse puissance vers les lits fluidisés circulants. La **Figure 29** illustre ce tableau et donne les plages de puissance adaptées au type de procédé.

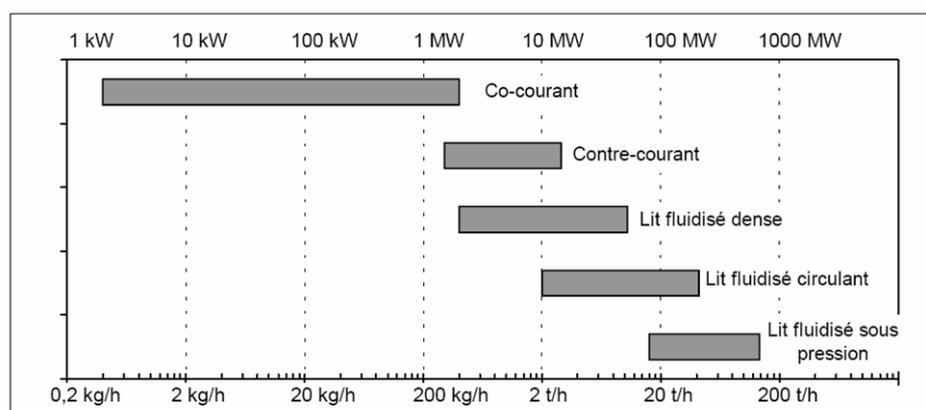


Figure 29 : Puissance des installations envisageables en fonction du procédé de gazéification [ADEME (2001)]

La qualité des gaz issus de ces divers procédés peut varier dans des proportions assez importantes. Le Tableau 13 résume la qualité des gaz produits suivant le type de réacteur, les variations pouvant être importantes pour un même type de réacteur.

Tableau 13 : Composition moyenne des gaz en fonction du type de procédé. [HASLER (1999)]

Gazéification à l'air		Lit fixe co-courant	Lit fixe contre-courant	Lit fluidisé circulant
Humidité biomasse	% (absolue)	6 à 20	n.d.	13 à 20
Particules	mg / Nm ³	100 - 8 000	100 - 3 000	8 000 - 100 000
Goudrons	mg / Nm ³	10 - 6 000	10 000 - 150 000	2 000 - 30 000
PCI du gaz	MJ / Nm ³	4,0 - 5,6	3,7 - 5,1	3,6 - 5,9
H ₂	% vol.	15 à 21	10 à 14	15 à 22
CO	% vol.	10 à 22	15 à 20	13 à 15
CO ₂	% vol.	11 à 13	8 à 10	13 à 15
CH ₄	% vol.	1 à 5	2 à 3	2 à 4
C _n H _m	% vol.	0,5 à 2	n.d.	0,1 - 1,2
N ₂	% vol.	40 à 60	55 à 65	45 à 55

2.3.3. Remarques générales sur la gazéification :

Il apparaît finalement que la gazéification est un procédé complexe, qui implique des coûts d'investissements lourds et qui n'est pas encore viable à l'échelle industrielle. Les coûts élevés du bois et de la biomasse à l'heure actuelle n'arrangent en aucun cas ce problème. C'est pourquoi l'opportunité d'utiliser des déchets bois comme matière première doit être

envisagée pour améliorer la viabilité technico-économique des procédés de gazéification. C'est l'objet de ce travail de thèse où on étudie la possibilité d'utiliser des déchets de type panneau de particules comme matière première pour une unité de gazéification. La partie suivante reprend les différents points de l'analyse bibliographique intéressants pour la mise au point d'un procédé de valorisation de ce type de déchet et décrit la recherche envisagée.

3. Description de la recherche envisagée :

Les informations énumérées dans ce chapitre révèle le peu d'informations disponibles sur la pyrolyse / gazéification de déchets bois type panneau de particules. Certains aspects sont néanmoins intéressants et méritent d'être rappelés :

- Les déchets bois de type panneau de particules sont composés à environ 90 % de bois. L'utilisation de ce type de déchet en tant que combustible semble donc plausible.
- La gazéification de ce type de déchet générera vraisemblablement des gaz azotés polluants (ammoniac, acide isocyanique et cyanhydrique, NO_x) provenant de la dégradation des résines UF et MF qui contiennent une part importante d'azote : une étape d'épuration est envisageable pour éliminer les résines et plus précisément l'azote présent initialement dans le déchet.
- La température de la dégradation de la résine UF semble inférieure à celle du bois. Il est donc raisonnable de penser qu'une pyrolyse basse température (entre 250°C et 400°C) permettra d'éliminer sélectivement la résine UF du déchet pour obtenir un combustible « propre ». Pour ce qui est de la résine MF, les données de la littérature sont moins encourageantes mais ne représentant qu'un très faible pourcentage en masse du déchet, ce point n'a pas une grande importance.
- Compte tenu de la présence d'azote en quantité non négligeable dans le panneau de particules (due à la résine), la pyrolyse de ce matériau peut conduire à la production d'un charbon riche en azote potentiellement valorisable en tant que charbon actif (après activation).

Au travers de l'ensemble de ces remarques, un procédé de valorisation multi étagé des déchets bois de type panneau de particules a pu être imaginé. Le schéma descriptif de ce procédé apparaît sur la **Figure 30**.

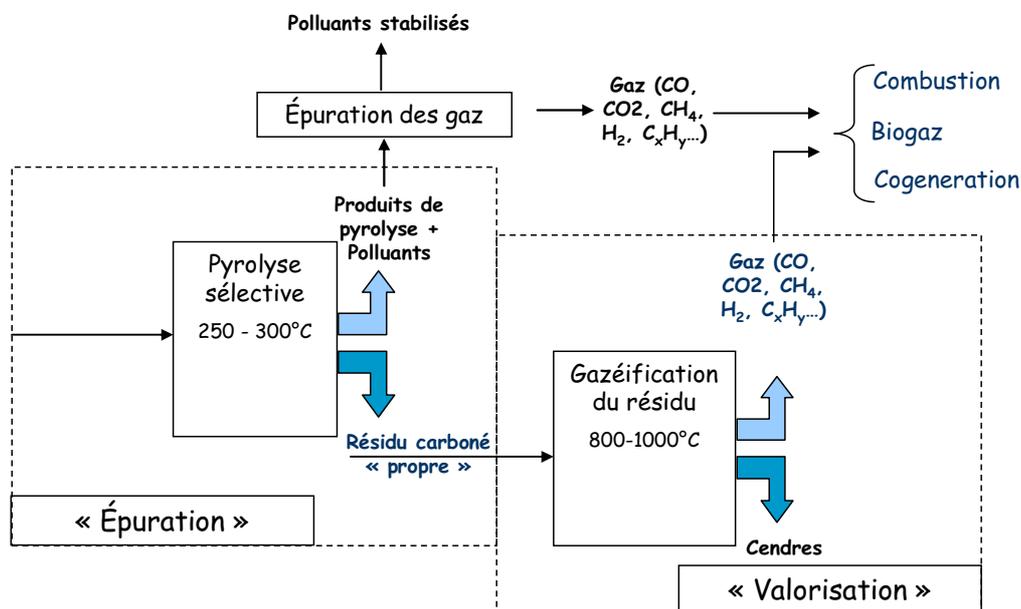


Figure 30 : Schéma descriptif du procédé multi étagé de valorisation de déchets bois type panneau de particules

Au cours de ce travail, nous avons choisi d'étudier pas à pas les différentes étapes de ce procédé afin de les valider et de les optimiser si possible.

Dans un premier temps, l'objectif est de mettre en évidence, par analyse thermogravimétrique, les domaines de dégradation des différents composants de ce type de déchet, soit, le bois et les résines UF et MF afin de vérifier si une pyrolyse sélective est réellement possible entre ces différents composants. Une seconde étude, portant sur la dégradation isotherme du bois et des résines, conduit à l'élaboration de modèles numériques permettant de prédire, en fonction de la température, la variation de la masse d'un échantillon au cours d'un essai. La comparaison du comportement thermique du panneau avec celui de ses constituants nous confirmera, ou non, si les études thermogravimétriques sont suffisantes pour l'étude et l'optimisation de la première étape de pyrolyse sélective.

La suite des expérimentations est ensuite menée sur un banc d'analyse décrit dans le chapitre II. Les premiers essais consistent à étudier la première étape du procédé dite de « pyrolyse sélective ». L'objectif est alors de caractériser et de quantifier les différents produits de pyrolyse (gaz, liquides, solide dans la mesure du possible) et de déterminer l'influence des paramètres opératoires (température du réacteur, temps de séjour des particules) sur la performance du procédé, d'un point de vue énergétique (par des essais en

bombe calorimétrique) et du point de vue de l'« épuration » (par des analyses élémentaires). Cette première étape permet de valider et d'optimiser les paramètres de la pyrolyse sélective durant laquelle un combustible « propre » et riche en carbone est produit.

Dans la seconde partie de cette étude, la valorisation du combustible généré précédemment est abordée. La voie choisie pour la valorisation énergétique de ce combustible est la gazéification puisqu'un des objectifs du projet global est de produire un gaz à haute qualité pouvant ensuite être utilisé pour synthétiser des biocarburants ou pour alimenter une turbine à gaz. L'objectif de cette seconde partie est l'étude de l'influence du type de combustible (dépendant des conditions opératoires de la première étape), de la température réactionnelle et de la présence d'eau sur la performance de la seconde étape de valorisation en terme énergétique et environnemental.

La dernière partie du travail est consacrée à la valorisation matière des charbons produits au cours de la seconde étape du procédé (dans le cas de la pyrolyse en atmosphère inerte). Après une étape d'activation (gazéification à la vapeur d'eau à 800°C), ces charbons « actifs » sont caractérisés afin de les comparer à des charbons industriels en terme de surface spécifique et de capacité d'adsorption en phénol, une des applications possible étant le traitement de l'eau et plus particulièrement l'adsorption du phénol.

L'ensemble des objectifs de ce travail de thèse fait appel à différentes techniques d'analyse qu'il convient de préciser. Le chapitre suivant est consacré à une description des différents dispositifs expérimentaux, à un inventaire des grandeurs mesurées pour l'ensemble des investigations et à la définition des méthodes de traitement analytique permettant de calculer les grandeurs recherchées à partir de celles mesurées.

CHAPITRE II : Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques

Différentes techniques d'analyse ont ainsi été utilisées pour répondre aux multiples étapes de cette étude.

La première partie de ce travail qui a trait au comportement thermique des différents constituants du panneau est menée sur une thermobalance qui permet de mesurer des cinétiques de dégradation de solides dans des conditions de chauffage lentes.

En second lieu, l'objectif est de déterminer la nature des composés gazeux et solides produits au cours de chaque type de transformation (pyrolyse basse et haute température, gazéification). L'étude de ces différentes étapes du procédé est réalisée sur un réacteur connecté à divers dispositifs d'analyse : un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un catharomètre (GC-TCD) pour la mesure des gaz non condensables ; un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) pour celle des goudrons. La mesure de l'eau est réalisée par un titreur Karl-Fisher.

En ce qui concerne les solides, divers paramètres sont précisés comme l'humidité, le pouvoir calorifique, la composition élémentaire mais aussi la surface spécifique et la capacité d'adsorption en phénol selon l'application envisagée pour le produit (valorisation énergétique ou matière).

Ce chapitre comporte trois parties : la première correspond à la description de la thermobalance, la seconde, à celle du réacteur et des appareils d'analyse des gaz associés et la dernière est dédiée à celle des appareils et des méthodes de mesure pour la caractérisation des solides.

1. Thermobalance

1.1. Description

Les essais sont réalisés sur une thermobalance SETSYS 12- SETARAM (**Figure 31**), composée de trois parties :

- une micro – balance à fléau articulé sur un ruban de torsion dont la sensibilité est très élevée. La perte de masse est mesurée au moyen d'un couple de rappel créé par une bobine d'induction, ce couple stabilise le fléau dans une position horizontale parfaite. En conséquence, la nacelle porte échantillon se trouve toujours dans la



même position dans le four, ce qui permet de s'affranchir totalement d'un gradient de température éventuel.

- un four, constitué d'une résistance chauffante en graphite, et d'une double enveloppe de refroidissement par eau. La vitesse de montée et de descente en température peut être programmée entre 1 et 50°C/min. Le four est régulé par un régulateur PID (proportionnel, intégrale, dérivée).

- un module contrôleur, composé d'un ensemble de cartes d'acquisition et de numérisation, assure le transfert et le traitement des données vers l'ordinateur central.

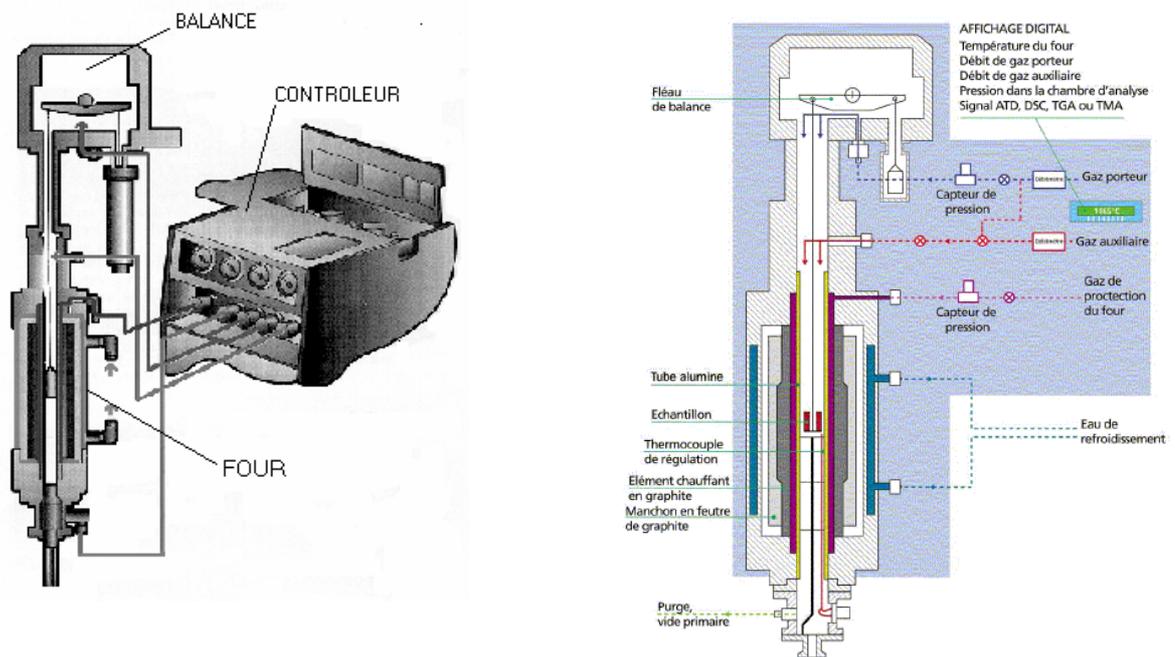


Figure 31: Schéma de la thermobalance

Les mesures nécessaires pour répondre à nos objectifs sont données sur la **Figure 32** :

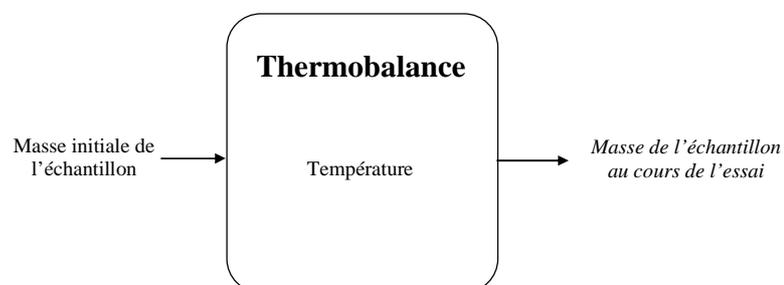


Figure 32: Données en entrée et en sortie de la thermobalance
(en caractères droits : valeurs imposées ; en caractères italiques : valeurs mesurées)

Les moyens dont nous disposons pour obtenir les mesures que nous avons listées ci-dessus sont présentés dans le **Tableau 14** :

Tableau 14 : Méthodes de mesure et incertitudes

	Type de mesure	Unité	Analyseur	Gamme de variation	Mesure de l'incertitude	Incertitude relative estimée
Mesure en entrée	Masse initiale de l'échantillon	mg	Balance précise à 0,0001 g	80 - 100	Erreur de pesée sur la balance	± 0,2 %
Mesure dans le réacteur	Température	°C	Thermocouple de la thermobalance	20 - 800	Données constructeur	0,1 °C
Mesure en sortie	Masse de l'échantillon	mg	Balance à fléau de la thermobalance	0 - 100	Données constructeur	0,4 µg

1.2.Mode opératoire

Les échantillons sont placés à l'étuve pendant une nuit afin de réaliser les essais avec un matériau anhydre. Le protocole des essais est le suivant : le four de la thermobalance est ouvert afin d'avoir accès à la nacelle en alumine où l'on dispose l'échantillon dont la masse est comprise entre 80 et 150 mg. Une fois le four refermé, il s'agit de faire une purge du système en faisant circuler de l'azote à un débit de 300 mL/min pendant une vingtaine de minutes. Le débit d'azote est ensuite fixé à 100 mL/min. Son rôle est de protéger les éléments sensibles, en particulier d'empêcher le retour d'éléments condensables vers la tête de mesure. Il contribue aussi à évacuer les gaz de pyrolyse et à maintenir le milieu réactionnel inerte. Avant de pouvoir débuter un essai, il faut encore se réserver un temps d'attente (environ un quart d'heure) afin que la balance se stabilise. Les seules différences possibles dans le mode opératoire entre les différents essais résident dans la programmation en température du four.

1.2.1. Mise en évidence des domaines de dégradation du bois et de ses constituants

L'objectif de cette première partie d'étude est de déterminer les domaines de températures relatifs à la dégradation des différents matériaux afin de vérifier si une pyrolyse sélective entre les constituants des déchets est possible. La programmation en température du four de la thermobalance est alors la suivante :

- Montée en température de 20 à 130°C (10°C/min): phase de séchage.
- Isotherme à 130°C pendant 10 minutes : phase de stabilisation de la masse de l'échantillon.

- Montée en température de 130 à 800°C (1,5°C/min) : mise en évidence des domaines de dégradation du bois et des résines UF et MF.

1.2.2. Modélisation de la pyrolyse isotherme du panneau ainsi que de celle de ses constituants entre 260°C et 280°C

L'objectif de cette seconde partie de l'étude thermogravimétrique est de vérifier si le comportement thermique du panneau peut être considéré comme la somme de celui de ses constituants. On développera dans cette partie une modélisation cinétique des réactions de pyrolyse :

- Montée en température de 20 à 130°C (10°C/min) : phase de séchage.
- Isotherme à 130°C pendant 10 minutes: phase de stabilisation de la masse de l'échantillon.
- Montée en température de 130°C à la température voulue (de 260°C à 280°C à 50°C/min) : la vitesse de montée en température doit être élevée à ce stade de l'essai puisqu'il faut atteindre la température du palier isotherme le plus rapidement possible afin de limiter la dégradation de l'échantillon aux températures inférieures.
- Palier isotherme de 1 heure (pour les résines) et de 3 heures (pour le bois)

La méthode de modélisation cinétique à partir des données brutes de la thermobalance est explicitée dans le chapitre III § 2.2.2 et en annexes III et IV.

2. Réacteur d'étude de la dégradation thermique de la biomasse

Ce réacteur, illustré sur la **Figure 33**, est constitué d'un tube cylindrique en quartz (diamètre intérieur 35 mm) dont la température est régulée par un four électrique (Thermolyne 79400) permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1400°C. L'utilisation du quartz permet de réaliser des essais à des températures de 1000°C voire 1100°C. La longueur de la zone chaude est de 62 cm. Le four peut travailler en isotherme (injection du combustible dans la zone chaude : pyrolyse rapide) ou en programmation de température (rampe de montée en température contrôlée : pyrolyse lente).

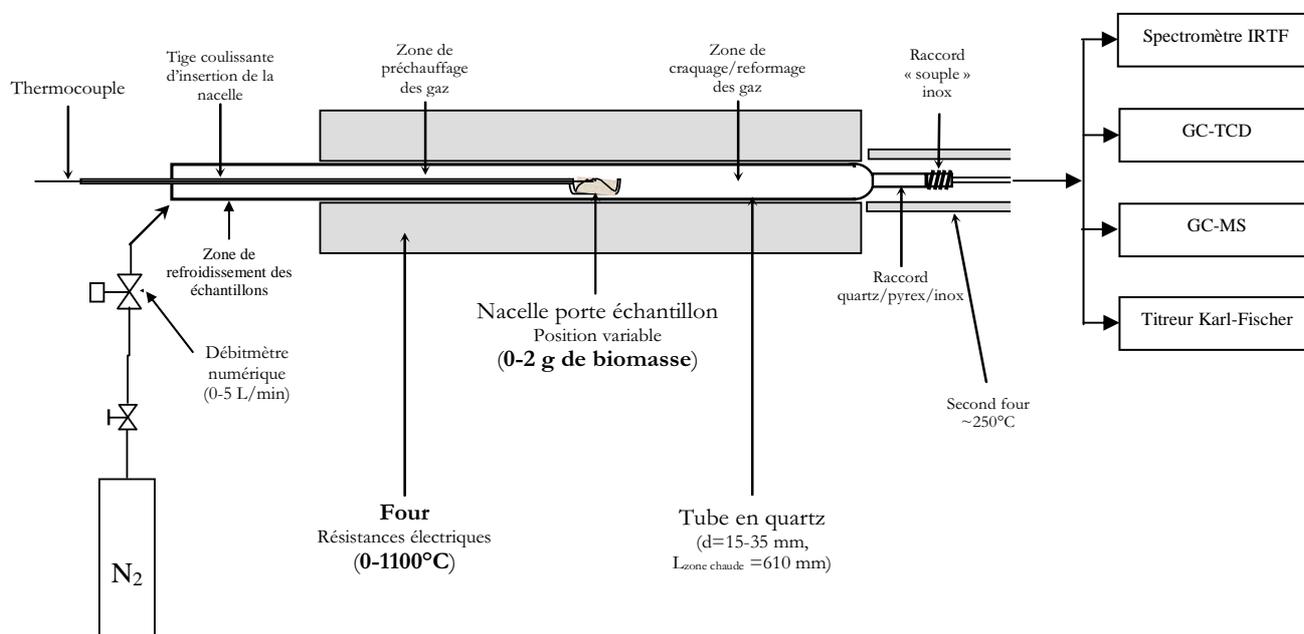


Figure 33: Schéma du dispositif expérimental

Le réacteur peut être alimenté par différents gaz neutres (azote ou argon) ou réactifs (O₂, CO₂, ...) dont le débit est régulé par des débitmètres numériques (Alboorg ; DFC 2600). Le dispositif permet d'injecter de la vapeur d'eau via un pousse seringue automatique. Un ruban chauffant amovible est utilisé pour maintenir la partie du réacteur externe au four à une température supérieure à 100°C (afin d'éviter la condensation de la vapeur injectée).

Le temps de séjour des gaz est dépendant de la position de la nacelle, du débit de gaz vecteur et de gaz produits ainsi que de la température du réacteur. La méthode de calcul du temps de séjour à partir de ces différents paramètres est décrite dans le § 1.1.3 du chapitre III.

L'alimentation en combustible (biomasse, déchets) se fait par l'intermédiaire d'une nacelle porte – échantillon permettant l'insertion de 1 à 2 g de biomasse au maximum (selon la masse volumique du combustible).

Un système d'aménagement automatique a été mis au point afin que l'insertion des échantillons se fasse toujours dans les mêmes conditions (vitesse position). Une vis à billes guidées par des paliers est entraînée par un moteur dont la vitesse est contrôlée par un régulateur. L'écrou de la vis à bille (auquel est fixée la nacelle) est bloqué en rotation par l'intermédiaire de deux roulements qui viennent s'appuyer sur un châssis en acier. La rotation de la vis entraîne donc un déplacement latéral du chariot (écrou + roulements) et donc de la nacelle. Des butées réglables équipées de capteur fin de course permettent de maîtriser la position de la nacelle dans le four. La vitesse d'insertion de la nacelle est quant à elle contrôlée par la vitesse de rotation du moteur et donc par le régulateur.

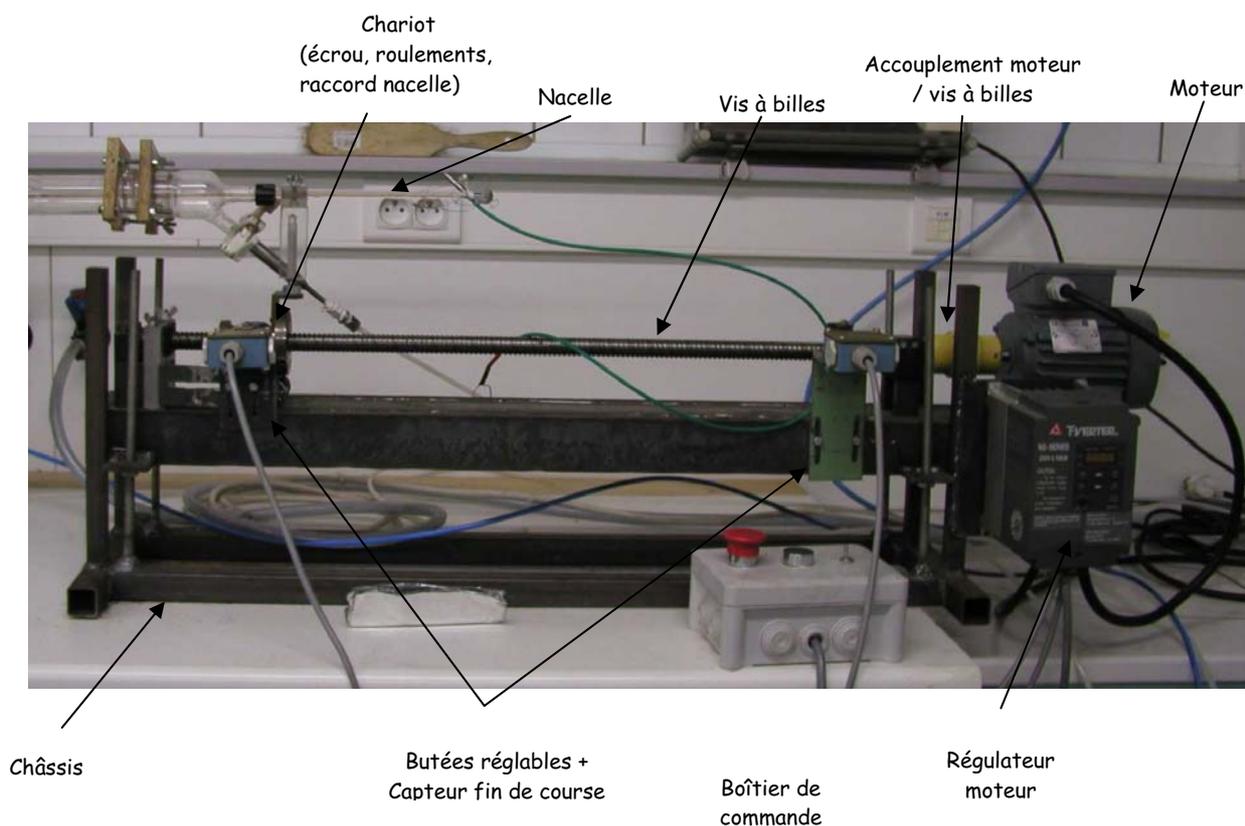


Figure 34: Système d'aménagement

Un second four est disposé à la suite du premier pour contrôler la température de la connexion entre le réacteur et les différents analyseurs de gaz. La photo de la **Figure 35** présente l'ensemble du dispositif décrit précédemment.

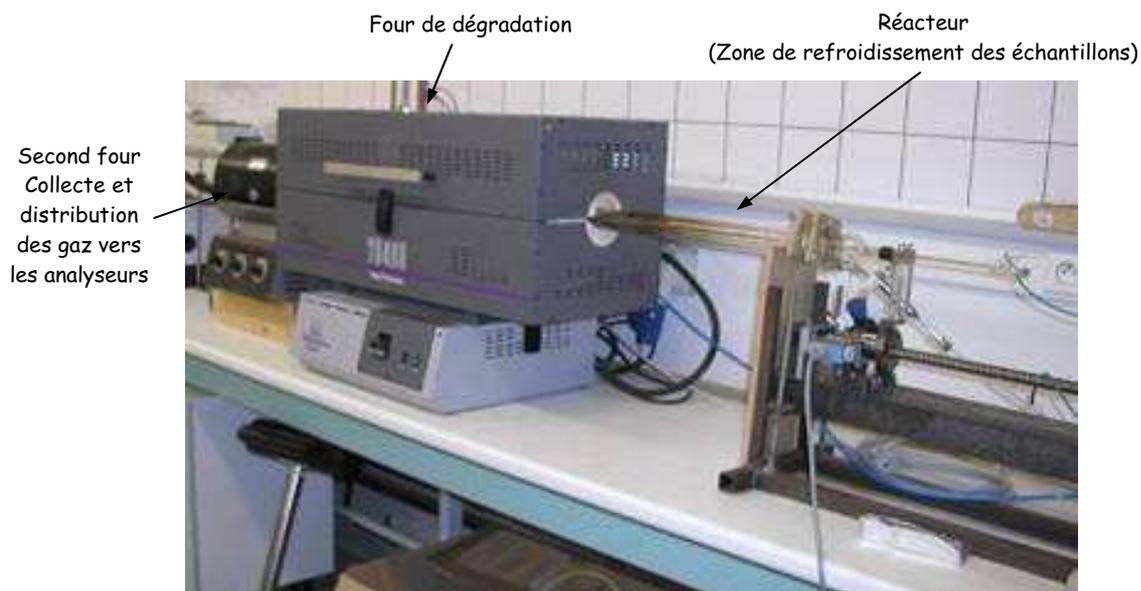


Figure 35: Vue d'ensemble du dispositif

Les mesures nécessaires pour répondre à nos objectifs sont données sur la **Figure 36** :

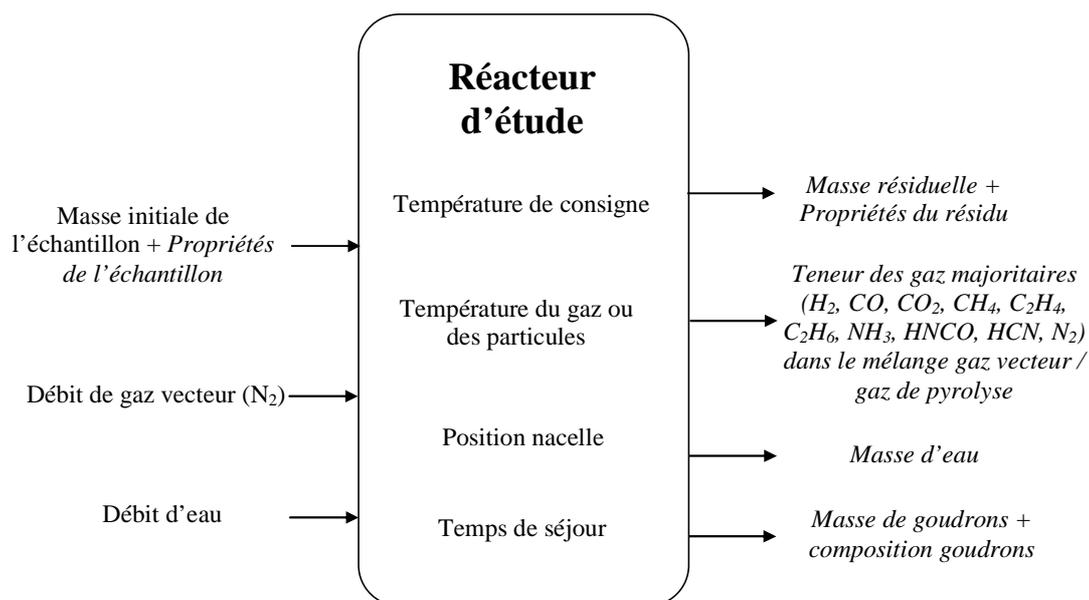


Figure 36: Données en entrée et en sortie du réacteur
(en caractères droits : valeurs imposées ; en caractères italiques : valeurs mesurées)

Les moyens dont nous disposons pour obtenir les mesures que nous avons listées ci-dessus sont présentés dans le **Tableau 15** :

Tableau 15 : Méthodes de mesure et incertitudes

	Type de mesure	Unité	Analyseur	Gamme de variation	Incertitude relative estimée	
Mesures en entrée	Masse échantillon	g	Balance précise à 0,0001 g	0,3 - 1	± 0,2 %	
	Humidité de l'échantillon	% sur brut	Par pesée	0 - 10	± 0,2 %	
	Composition élémentaire de l'échantillon	% massique	Laboratoire extérieur (CNRS, Vernaison)	0 - 100	± 5 %	
	PCI de l'échantillon	kJ / kg	Bombe calorimétrique	15 000 - 30 000	± 10 %	
	Débit de N ₂	NL / min	Débitmètre massique thermique	0,5 - 1	± 5 %	
	Débit d'eau	mL / h	Pousse - seringue	6	± 2 %	
	Débit de vapeur d'eau	NL / min	Par calcul	0,125	même que débit d'eau	
Mesures dans le réacteur	Température de consigne	°C	Thermocouple du four	250 - 1000	± 5 %	
	Température des gaz ou des particules	°C	Thermocouple type K	20 - 1000	± 1 %	
	Position nacelle	m	Visuelle à l'aide d'un mètre ruban	0,31	< 5 %	
	Temps de séjour des gaz	s	Par calcul	0 - 10	50%	
Mesures en sortie	Masse résiduelle	g	Balance précise à 0,0001 g	0 - 0,5	± 5 %	
	Humidité du résidu	% sur brut	Par pesée	0 - 10	± 0,2 %	
	Composition élémentaire du résidu	% massique	Laboratoire extérieur (CNRS, Vernaison)	0 - 100	± 5 %	
	PCI du résidu	kJ / kg	Bombe calorimétrique	15 000 - 30 000	± 10 %	
	Surface spécifique du résidu	m ² / g	Laboratoire extérieur (LCSM, Nancy)	800 - 1200	non communiquée	
	Capacité d'adsorption en phénol	mg / g	Spectro UV	200 - 300	± 20 %	
	N ₂	% volumique	Catharomètre	35 - 100		
	H ₂	% volumique	Catharomètre	0 - 50	± 10 %	
	CO	% volumique	Catharomètre / IRTF	0 - 50	± 5 % / ± 10 %	
	CO ₂	% volumique	Catharomètre / IRTF	0 - 20	± 10 % / ± 10 %	
	CH ₄	% volumique	Catharomètre / IRTF	0 - 15	± 10 % / ± 10 %	
	C ₂ H ₄	% volumique	Catharomètre	0 - 5	± 10 %	
	C ₂ H ₆	% volumique	Catharomètre	0 - 5	± 10 %	
	NH ₃	% volumique	IRTF	0 - 5	± 5 % / ± 10 %	
	HNCO	Non quantifié				
	HCN	Non quantifié				
	Masse d'eau	mg	Dosage par la méthode Karl-Fischer		0 - 300	± 20 %
Masse de condensables	mg	Par pesée		0 - 500	± 10 %	

Ce banc d'étude est équipé de deux appareils dédiés à l'analyse des gaz non condensables issus du réacteur : un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) et un système chromatographique équipé d'un catharomètre (GC-TCD). Un chromatographe couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) sert quant à lui à la mesure des gaz condensables excepté pour l'eau piégée par barbotage et analysée par la méthode Karl-Fisher.

Dans le cas du spectromètre IRTF, l'analyse se fait en ligne. C'est-à-dire que l'ensemble ou une partie des gaz produits (selon les configurations) est analysé de façon presque continu (jusqu'à une mesure toutes les 4 secondes) au cours de l'essai.

Dans les cas des systèmes chromatographiques, le temps d'analyse étant long par rapport la durée des essais, nous avons du mettre au point des systèmes de prélèvement spécifiques :

Les gaz sont piégés dans un sac de quelques litres pour l'analyse par GC-TCD.

Les goudrons sont quant à eux piégés, via une pompe de prélèvement, dans des tubes d'adsorbants (Carbotrap 300 de chez SUPELCO) qui permettent l'échantillonnage des composés organiques comportant 6 à 40 atomes de carbones (analyse d'une vaste gamme de composés, des BTX aux HAP les plus lourds tels que le benzo-a-pyrène).

L'eau est piégée par barbotage dans du méthanol et est analysée par la suite par la méthode Karl-Fischer.

2.1. Le spectromètre infra rouge

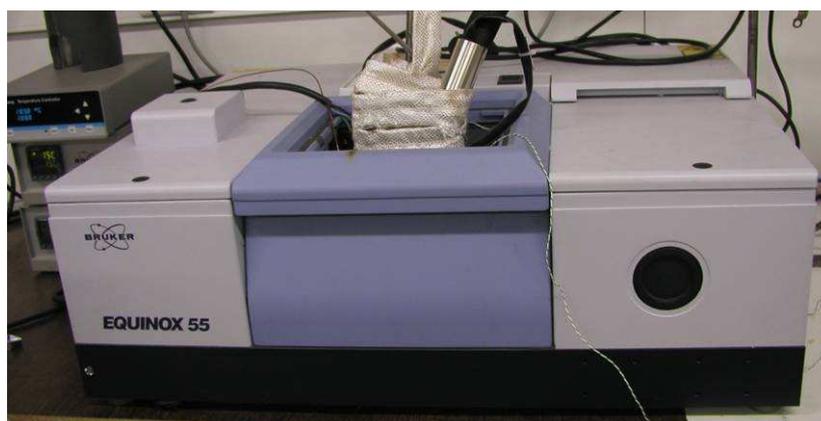


Figure 37: Spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier (Equinox 55 ; BRUKER)

2.1.1. Principe

La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 μm) correspond au domaine de vibrations des principales liaisons.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par suite, un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'une source infrarouge qui envoie sur l'échantillon un rayonnement. Un détecteur reçoit le signal et le compare au signal d'entrée afin de mesurer l'absorption du rayonnement infrarouge pour différentes fréquences. La **Figure 38** décrit le fonctionnement du spectromètre IRTF.

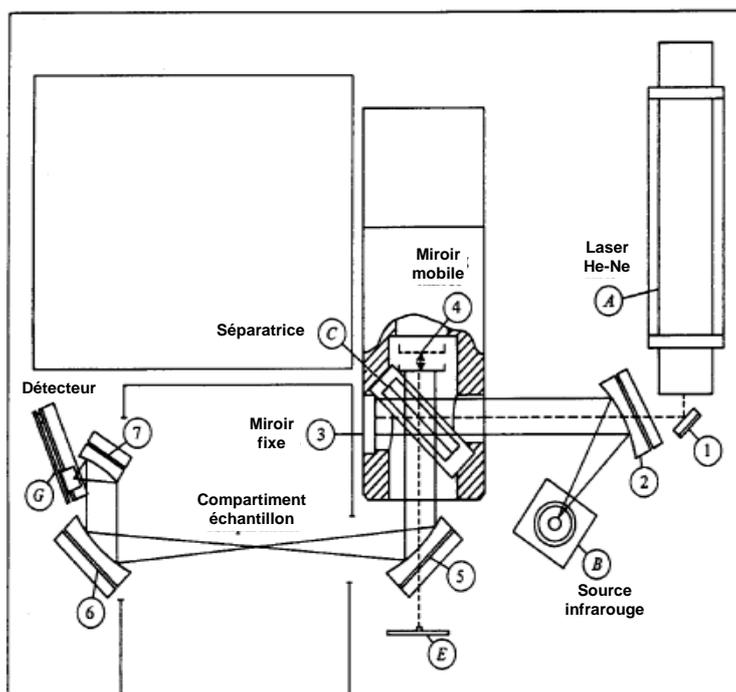


Figure 38: Schéma descriptif du trajet du rayonnement IR dans le spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier (IRTFT)

Le faisceau provenant de la source IR est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui module la longueur d'onde du faisceau. Dans l'interféromètre le faisceau arrive sur la séparatrice qui, comme son nom l'indique, sépare le rayon initial. La moitié du faisceau est dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Les deux rayons sont recombinaés à la sortie de l'interféromètre. N'ayant pas parcouru la même distance, il existe un déphasage entre les deux rayons qui dépend de la position du miroir mobile. Des interférences constructives ou destructives apparaissent alors en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est guidé jusqu'à l'échantillon qu'il traverse ou sur lequel il est réfléchi et atteint le détecteur où il est transformé en un signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme qui est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier qui permet d'extraire les différentes fréquences présentes dans le faisceau détecté.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

Informations qualitatives : les longueurs d'ondes absorbées sont caractéristiques des groupes chimiques présents. Le Tableau 16 présente les bandes de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Tableau 16 : Bandes de vibration des principales fonctions rencontrées

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH ₃ stretching	2950-2850
	CH ₂ déformation	1500-1400
Insaturé	CH ₂ stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (C=C)	1900-1700
	Aromatique banding	900-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	(1 st <-> 2 nd <-> 3 rd <-> Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1330-1310
	OH déformation	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ stretching antisymétrique	1615-1630
	COO ⁻ stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 (1 st <-> 2 nd)
	NH déformation	1650-1550 (1 st <-> 2 nd <-> Arom.)
	C-N stretching	1350-1250 (1 st <-> 2 nd <-> Arom.)
Amide	NH stretching	3350-3070 (1 st <-> 2 nd)
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 (1 st <-> 2 nd)
Nitrile	C-N stretching	1180-1040 (1 st <-> 2 nd)
	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S stretching	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique, on peut déterminer, après étalonnage, la concentration de l'échantillon.

Cet outil présente un grand nombre d'avantages. Il est possible d'analyser des composés présents en phases liquide, solide ou gazeuse.

Dans le cas du gaz, il suffit que le rayon parcourt une distance suffisante au travers du gaz à analyser (grâce à une cellule à gaz disposée sur le trajet du rayon infra rouge) ; plus la distance est longue (trajet optique), plus le seuil de détection est élevé mais plus les perturbations sont visibles. Les autres cas ne sont pas détaillés puisque la spectromètre ne sera utilisé ici que pour l'analyse des gaz.

Un autre avantage de la spectrométrie IR par rapport à d'autres méthodes d'analyse réside dans le fait que le spectromètre peut travailler en continu. La mesure et le traitement de l'information étant très rapides, il est possible d'opérer plusieurs mesures à la seconde ce qui permet de faire des études cinétiques sans réaliser d'échantillonnages.

Cependant, cet outil ne présente pas que des avantages, il a ses limites. C'est un appareil très sensible à l'eau. En effet, le spectre caractéristique de l'eau couvre de larges bandes de fréquences et il perturbe le signal des autres composés.

Un autre inconvénient de la spectrométrie IR est qu'elle ne permet pas de détecter les molécules symétriques comme le dioxygène, le dihydrogène ou le diazote. Or, l'objectif de notre étude est de caractériser les gaz issus de la pyrolyse qui peuvent contenir ces gaz, le spectromètre IR seul ne peut donc répondre à toutes nos attentes.

2.1.2. Etalonnage IRTF

Après consultation de la littérature, il apparaît que les principaux gaz susceptibles d'être rencontrés au cours de la pyrolyse du bois [DEGLISE (1982)] sont le monoxyde et dioxyde de carbone, l'hydrogène (non détectable par IRTF), le méthane, l'eau, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, les acides acétique et formique, le méthanol et le formaldéhyde.

D'autres part, notre recherche portant sur les déchets bois contenant des résines UF et MF, il convient de rechercher les gaz susceptibles d'être produit au cours de la dégradation thermique de ces résines [HIRATA (1981)], à savoir : l'ammoniac et les acides cyanhydriques et isocyaniques principalement.

La consultation des banques de données scientifiques a permis de faire un inventaire des spectres correspondant aux différents gaz cités ci-dessus. Ils apparaissent sur la **Figure 39** :

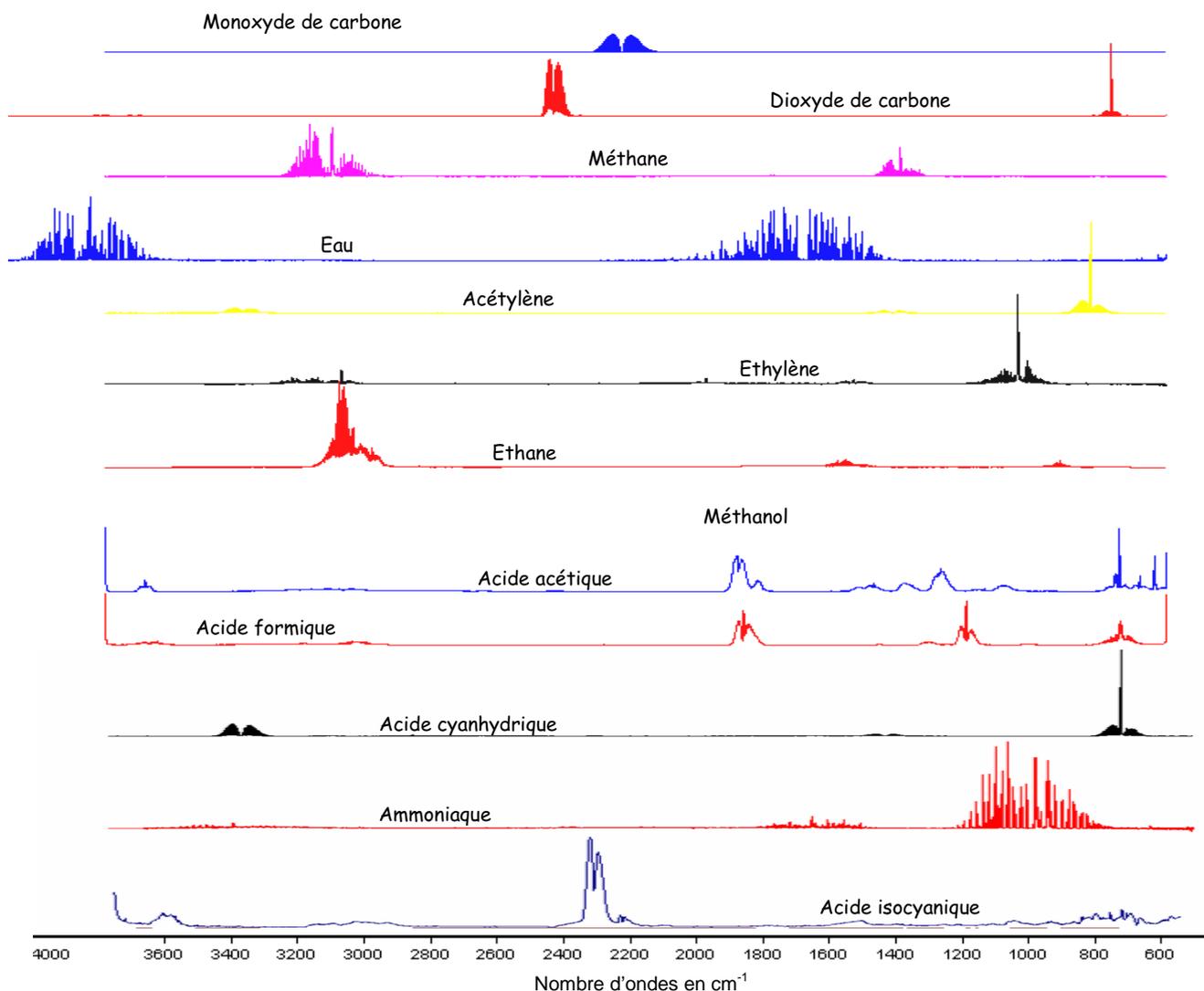


Figure 39: Spectres caractéristiques des composés susceptibles d'être produits au cours de la pyrolyse d'un échantillon de panneau de particules

La **Figure 39** montre que certains composés présentent des pics pour des bandes de fréquence assez proches d'où le risque de rendre l'analyse assez compliquée. Toutefois, les essais préliminaires ont montré qu'il était possible de détecter, suivant les conditions opératoires, l'ensemble de ces gaz. En revanche, la quantification de l'ensemble de ces gaz est difficile, aussi, l'étalonnage ne sera réalisé que pour les gaz suivants : monoxyde et dioxyde de carbone, méthane, et ammoniac. La liste des gaz étalons avec leur composition respective est donnée en annexe V.

L'étalonnage de l'acide isocyanique n'est pas réalisé puisqu'il ne nous a pas été possible de trouver un fournisseur de ce gaz. Une méthode a cependant été mise au point en

considérant que la concentration maximale obtenue au cours d'une série d'essai correspond à un indice de 100 %. Le suivi du niveau d'acide isocyanique sera donc possible, même si cela reste un suivi qualitatif.

Remarque : afin d'éviter toute confusion, on utilisera, dans la suite du document, les termes de teneur et pourcentage pour les gaz quantifiés et de niveau pour l'acide isocyanique.

Bien qu'il existe quelques travaux traitant de l'étude de la pyrolyse de la biomasse par spectrométrie infrarouge ([JONG (2003)], [LI (2001)], [BASSILAKIS (2001)], [SOLOMON (1991)]), peu d'informations sont disponibles quant au choix des bandes de fréquences caractéristiques pour chaque gaz. Ainsi, aucune méthode universelle n'a été développée pour l'analyse des gaz de pyrolyse. Le choix des pics a donc été réalisé pour optimiser nos mesures. Le tableau suivant donne les bandes de fréquences caractéristiques utilisées pour la quantification de chaque gaz.

Tableau 17 : Bandes de fréquence caractéristiques des différents gaz quantifiés

	CH ₄	CO	CO ₂	NH ₃
Bande de fréquence (cm ⁻¹)	2945 - 2950	2048 - 2053	712 - 722	955 - 970

Une interpolation linéaire ou quadratique permet de relier l'aire des pics à la concentration du composé. La valeur du coefficient d'interpolation est toujours supérieure à 0,99.

2.1.3. Mode opératoire

Le spectromètre IRTF installé sur le banc d'analyse est un Equinox 55 de la marque BRUKER. Sa plage de fréquence est de 4000 à 580 cm⁻¹ et sa résolution configurée à 2 cm⁻¹. La cellule à gaz a un trajet optique de 10 cm et un volume de 4 mL dont le temps de balayage est inférieur à la seconde dans les conditions des essais. Elle est équipée d'une résistance chauffante contrôlée par un régulateur de température électronique.

L'utilisation du spectromètre IRTF est simple. Deux modes d'acquisition sont envisageables. Le premier (mode simple) permet d'acquérir un spectre à la fois, pour l'étalonnage par exemple, alors que le second (mode multiple) permet de faire une acquisition en semi continu dont le pas de mesure minimum est de 4 secondes.

Une purge de la cellule à l'azote pur (gaz vecteur) est nécessaire avant de réaliser une mesure de référence correcte. Une fois cette opération effectuée, l'essai peut être lancé.

Une partie ou la totalité du débit de gaz issu du réacteur (mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse) est envoyé au travers de la cellule à gaz du spectromètre où il est analysé en semi continu ; c'est ce que l'on appelle une analyse en ligne. Les résultats de ce type d'analyse se traduit par une série de spectres que le logiciel traite ensuite pour obtenir l'évolution de la composition du gaz analysé en fonction du temps. La méthode pour calculer les volumes des différents gaz produits à partir des données brutes du spectromètre est explicitée dans le paragraphe suivant.

2.1.4. Méthode de quantification

Après traitement numérique des différents spectres enregistrés au cours d'un essai, on obtient un tableau Excel qui liste à chaque point de mesure la teneur (pourcentage volumique) des différents gaz analysés à partir duquel les courbes d'évolution sont tracées. Le volume de chaque composé est obtenu par intégration itérative des courbes d'évolution (**Figure 40**). Le volume total produit est la somme des volumes produits entre chaque point de mesure.

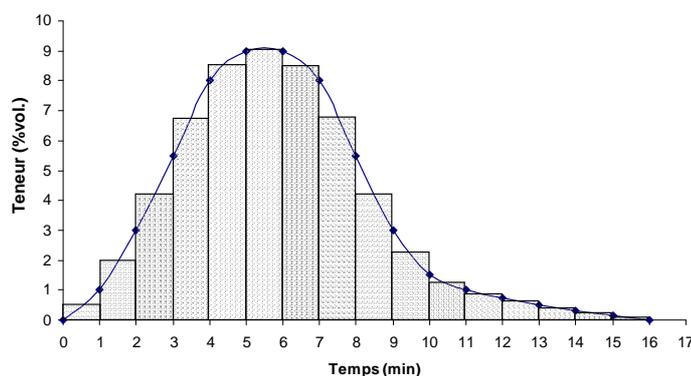


Figure 40: Intégration des courbes d'évolution des concentrations d'un composé

On obtient alors la relation suivante :

$$V(X) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i(X) + C_{i+1}(X)}{2} \cdot Q_i \cdot \Delta t \right) \quad (9)$$

Avec :

$V(X)$ le volume du composé X produit au cours de cet essai (mL)

n le nombre de points de mesure au cours de cet essai

$C_i(X)$ le pourcentage volumique du composé X au $i^{\text{ème}}$ point de mesure (donnée du spectromètre IRTF) (%)

Q_i le débit total de gaz (gaz vecteur + gaz de pyrolyse) au $i^{\text{ème}}$ point de mesure (mL/min)

Δt la durée de chaque échantillonnage (min)

La connaissance du débit volumique instantané est indispensable pour faire la quantification. Dans le cas de réactions lentes (pyrolyse basse température, gazéification de charbon) où le débit de gaz produits est faible, il suffira de tenir compte des teneurs des différents gaz analysés pour évaluer le débit instantané en fonction du débit de gaz vecteur, soit :

$$Q_i = \left(\frac{100}{100 - (C_i(X) + C_i(Y) + C_i(Z) + \dots)} \right) * Q_{N_2} \quad (10)$$

Avec :

Q_i le débit total de gaz (gaz vecteur + gaz de pyrolyse) au $i^{\text{ème}}$ point de mesure (mL/min)

$C_i(X), C_i(Y), C_i(Z), \dots$ les teneurs des composés X, Y, Z, \dots au $i^{\text{ème}}$ point de mesure (donnée du spectromètre IRTF) (%)

Q_{N_2} le débit de gaz vecteur (mL/min)

Un exemple de feuille de calcul est donné en annexe VI.

Remarques :

Certains gaz ne peuvent être analysés avec le spectromètre infrarouge ce qui implique qu'une erreur sera commise sur le calcul du débit total et par conséquent sur la quantification des différents gaz.

Dans le cas de la pyrolyse basse température (inférieure à 400°C), le débit instantané de gaz de pyrolyse est très faible devant le débit de gaz vecteur, l'erreur commise sera donc de faible ampleur (inférieure à 3 %).

Dans le cas de la pyrolyse rapide (supérieure à 700 °C), le débit instantané n'est plus négligeable et peut même dépasser celui de gaz vecteur, l'erreur commise sera bien plus importante mais une correction pourra être appliquée.

2.1.5. Remarques générales

Pour résumer le paragraphe précédent, le spectromètre infrarouge est un appareil permettant de faire un suivi cinétique des réactions. Il est tout à fait adapté à la caractérisation des principaux gaz de pyrolyse et à leur quantification dans le cas de la pyrolyse basse température. Il n'est cependant pas adapté à la quantification de l'hydrogène et des goudrons. C'est pourquoi d'autres appareils d'analyse sont nécessaires pour compléter le dispositif.

2.2. Le système d'analyse chromatographique GC-TCD



Figure 41: Vue d'ensemble du système d'analyse chromatographique GC – TCD (CP-3800 ; VARIAN)

2.2.1. Principe

La chromatographie est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Le principe repose généralement sur la différence entre les courbes d'équilibre des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire (emprisonnée dans la colonne) et la phase mobile qui contient le produit à analyser. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne. Ces derniers la parcourent avec des temps dépendants de leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, ...) ou de leur affinité avec la phase stationnaire (polarité, ...). En bout de colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange.

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées en fonction de la nature physique des phases (mobile et stationnaire). Parmi ces méthodes, les plus courantes sont la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie liquide haute pression (CLHP). Seule la chromatographie en phase gazeuse est abordée par la suite puisque c'est la technique utilisée pour ces travaux.

La CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans décomposition dans l'injecteur.

La phase mobile est alors un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Cette dernière, placée dans un four thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire. Un grand choix de détecteurs permet l'analyse sélective et parfois l'identification de mélanges très complexes.

Si la phase stationnaire est un liquide non ou peu volatil, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer, on parle de chromatographie gaz-liquide ou chromatographie de partage. Si la phase stationnaire est un solide absorbant (silice, alumine, zéolites ou autres polymères adsorbants), c'est de la chromatographie gaz-solide ou chromatographie d'adsorption. Dans notre cas, c'est la seconde voie qui a été utilisée.

Un système CPG est constitué de différents éléments : un système d'injection, un four, une colonne, et un détecteur.

Le système d'injection : Dans notre cas, c'est un gaz qu'il faut analyser. Le système d'injection est alors une vanne 6 voies (**Figure 42**). La vanne comprend 6 orifices reliés deux par deux et n'a que deux positions. Dans la première position, les orifices 1 et 2, 3 et 4, et 5 et 6 sont reliés. Dans la seconde position, les orifices 2 et 3, 4 et 5, et 6 et 1 sont reliés. Le schéma suivant décrit le principe de fonctionnement de la vanne d'injection :

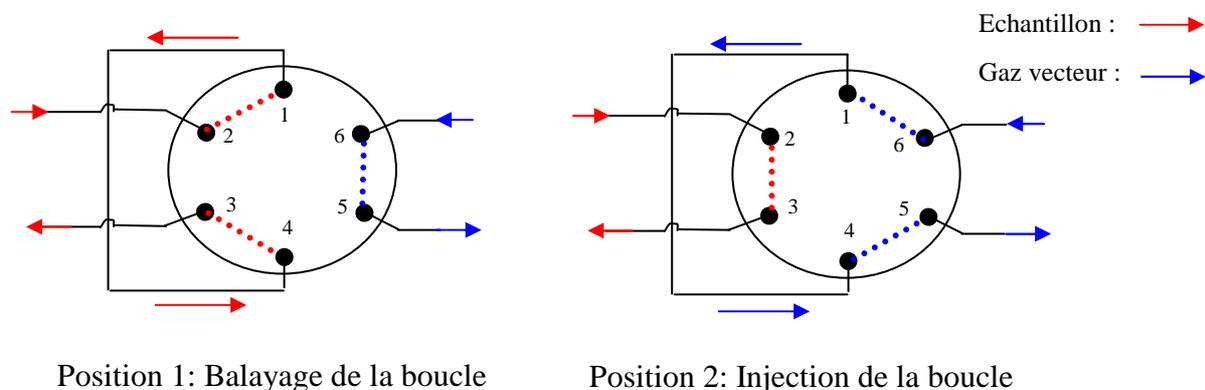


Figure 42: Principe de fonctionnement de la vanne d'injection

Dans la première position (balayage de la boucle), le gaz à analyser balaie la boucle de prélèvement. Le gaz vecteur, quant à lui, fait juste un aller et retour dans la vanne. Dans la seconde position (injection de la boucle), c'est le gaz à analyser qui ne fait qu'un aller et retour dans la vanne. Le gaz vecteur pousse le contenu de la boucle jusqu'à la colonne. Cette technique permet de prélever un échantillon de gaz au moment voulu, puis de l'injecter afin qu'il soit ensuite analysé. La durée de l'analyse dépassant généralement une dizaine de minutes, il n'est pas possible de faire des mesures en continu de phénomènes évoluant rapidement.

Le four est une enceinte thermostatée et ventilée qui permet de maintenir l'ensemble vannes + boucle + colonnes à la température voulue.

La colonne est l'organe principal. C'est là que se fait la séparation des gaz à analyser. Dans notre cas, les colonnes utilisées sont dites capillaires. Elles sont constituées d'un tube de verre ou de silice dont le diamètre est de l'ordre de 0,2 à 0,5 mm et la longueur de 20 à 50 m. L'adsorbant y est fixé sous forme d'une fine couche collée à la paroi du tube. Suivant les utilisations, un système chromatographique peut être équipé d'une ou plusieurs colonnes. Le système utilisé dans cette étude est constitué de trois colonnes (PoraplotQ – HT, CarboSieve 5A, CP – Sil 5).

Le détecteur permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection est basée sur des propriétés physicochimiques différentes des constituants. Notre appareil est équipé d'un catharomètre ou TCD (thermal conductivity detector). C'est un appareil simple, robuste, mais relativement peu sensible. Il est fondé sur une comparaison entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur et celui emporté par le gaz vecteur chargé des molécules de soluté. Ces flux de chaleurs sont extraits de thermistances, parcourues par un courant de tension fixée, dans une enceinte thermostatée avec précision. La différence de température entre les deux thermistances conduit à une différence de résistance mesurée au sein d'un pont de wheatstone équilibré initialement. Le passage d'un gaz différent du gaz vecteur déséquilibre le pont. Le déséquilibre est mesuré par l'enregistreur dont la déviation est proportionnelle à la différence de potentiel apparue. Les flux thermiques extraits dépendent de la conductivité thermique des gaz, pour obtenir la plus grande sensibilité pour un soluté donné, il est donc nécessaire que la différence entre la conductivité du soluté et celle du gaz vecteur soit maximale. Dans notre cas, l'objectif étant d'analyser l'hydrogène et l'azote principalement, l'argon a été choisi comme gaz vecteur pour les analyses par TCD.

2.2.2. Descriptif du fonctionnement du système GC – TCD

L'objectif principal du chromatographe phase gazeuse est l'analyse de la composition en azote et en hydrogène des gaz de pyrolyse, gaz que ne peut détecter le spectromètre IRTF. Cette détection sera assurée par un catharomètre, le gaz vecteur sélectionné étant l'argon puisqu'il présente une conductibilité thermique assez différente de celle de l'azote et de l'hydrogène. Il est cependant possible d'analyser d'autres gaz. La mesure de la composition en méthane, monoxyde et dioxyde de carbone et en hydrocarbures légers tels que l'éthane, l'éthylène et l'acétylène est une bonne solution pour valider les résultats obtenus par le spectromètre IRTF. Le système mis en place, assez complexe, est décrit sur la **Figure 43**.

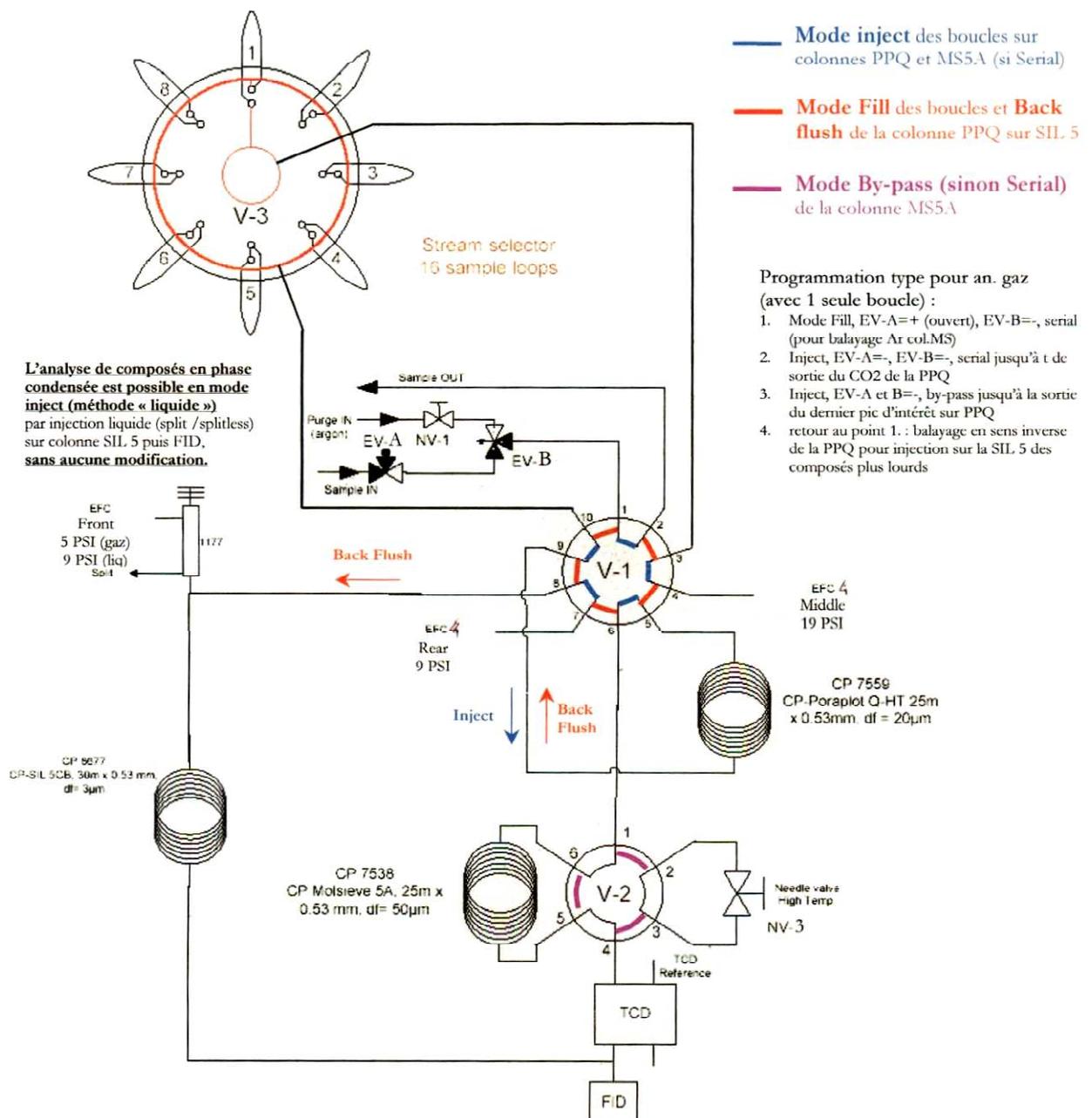


Figure 43: Schéma du système d'analyse chromatographique

Le gaz piégé dans la boucle de prélèvement est injecté dans la colonne PPQ (rotation de la vanne V-1 : mode Inject) assurant la séparation du pic de l'air (H_2 , CO , O_2 , N_2 , CH_4) du CO_2 et des hydrocarbures légers (C_2) afin que ces derniers ne soient pas injectés sur le tamis moléculaire où ils seraient piégés. Le pic de l'air passe ensuite dans un tamis moléculaire 5A (mode serial) où il est isolé grâce à la rotation de la vanne V-2 (mode by-pass) en attendant la sortie du CO_2 et des C_2 de la colonne PPQ. Le tamis moléculaire est à nouveau balayé (nouvelle rotation de la vanne V-2 : mode serial) afin que le pic de l'air soit séparé (ordre de sortie des composés : H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4). Lors du passage en mode serial pour la séparation du pic de l'air, et après la sortie du dernier pic d'intérêt de la colonne PPQ (C_2), la colonne PPQ est balayée dans le sens inverse (nouvelle rotation de la vanne V-1 : mode Backflush) afin que les composés les plus lourds (toluène, benzène, ...) soient envoyés sur une troisième colonne, la CP-Sil5 permettant la séparation de ces composés. Ils sont finalement envoyés sur le FID afin d'être quantifiés.

La vanne d'échantillonnage V-3 présente sur le schéma est en réalité remplacée par une simple boucle de prélèvement de 250 μ L.

Un exemple de chromatogramme obtenu à l'issue d'une analyse est présenté sur la **Figure 44** :

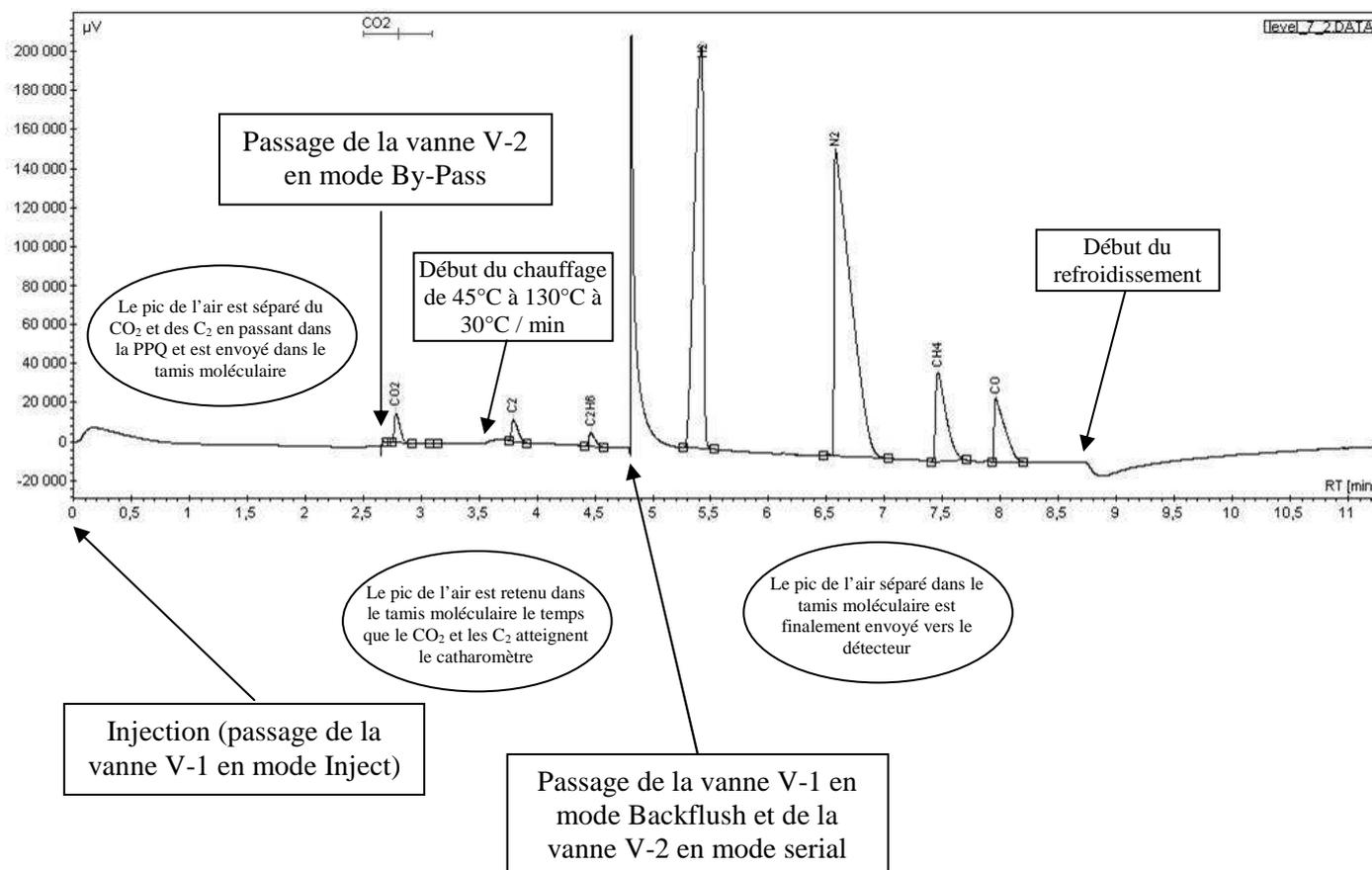


Figure 44: Chromatogramme obtenu après l'analyse de l'étalon 3

Remarque :

Le pic noté C₂ correspond à l'acétylène et à l'éthylène qui ne sont pas séparés. La pyrolyse du bois produit plus d'éthylène que d'acétylène [DEGLISE (1982)], on attribuera donc ce pic à l'éthylène exclusivement pour faciliter les calculs sans pour autant faire une erreur trop importante.

2.2.3. Mode opératoire

Etant dans le cas de l'étude de phénomènes transitoires aux cinétiques rapides, il est impossible, contrairement au spectromètre infrarouge, de faire une analyse en ligne (temps d'analyse supérieur à dix minutes comparés à des temps de réactions de l'ordre de la minute). Un système de prélèvement est donc nécessaire. L'ensemble des gaz issus du réacteur sont alors envoyés dans un sac de prélèvement. Celui-ci est ensuite connecté au système GC-TCD afin d'en analyser le contenu. Afin de s'assurer que l'on analyse un gaz sec (teneur en eau et en condensables très faible), la conduite reliant le sac à la vanne passe au travers d'une ambiance maintenue à 0°C (Thermos rempli d'eau et de glaçons).

Après un traitement analytique du chromatogramme réalisé par le logiciel, on obtient directement la composition du gaz à caractériser.

2.2.4. Méthode de quantification

Le volume de chaque gaz produit au cours d'un essai de pyrolyse rapide peut être obtenu par un calcul simple dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$V(X) = Q_{N_2} * t_p * \frac{\%(X)}{\%(N_2)} \quad (11)$$

Avec :

$V(X)$ le volume du composé X produit au cours de cet essai (mL),

Q_{N_2} le débit de gaz vecteur (mL/min),

t_p le temps de prélèvement dans le sac (min) (de l'ordre de la minute et déterminé par le temps de pyrolyse),

$\%(N_2)$ le pourcentage volumique d'azote dans le gaz analysé donné par l'analyse chromatographique (%),

$\%(X)$ le pourcentage volumique du composé X dans le gaz analysé (%).

Remarque : L'introduction de la teneur en azote dans l'équation (11) permet de tenir compte du taux de dilution des gaz de pyrolyse dans l'azote.

2.3. Le système GC-MS



Figure 45: Vue d'ensemble du thermodésorbeur (TurboMatrix ATD ; PERKIN ELMER) et du système d'analyse chromatographique GC – MS (Clarus 500 ; PERKIN ELMER)

2.3.1. Description du système

Le principe de ce chromatographe est le même que précédemment à la différence que celui-ci est plus simple étant donné qu'il n'est équipé que d'une seule colonne, une CP-Sil 5 qui permet de séparer les composés organiques lourds. Le détecteur utilisé est un spectromètre de masse.

Les échantillons gazeux sont prélevés sur des tubes adsorbants qu'il faut par la suite analyser. Le schéma de la **Figure 46** décrit le système d'analyse. Le tube est disposé dans un désorbeur thermique (TurboMatrix ATD : Perkin Elmer) où il est soumis à une température suffisamment élevée (330°C pendant 15 minutes) pour volatiliser tous les gaz prélevés au cours de l'essai. Un flux d'hélium vient balayer le tube afin d'acheminer les gaz vers un piège froid (contenant du Tenax) maintenu à basse température (-30°C). Une fois que l'ensemble des gaz a été désorbé du tube et envoyé dans le piège froid, la température de celui-ci s'élève rapidement pour atteindre environ 250°C (montée rapide à 40°C/min), température à laquelle il reste durant 30 minutes. Le contenu du piège est ainsi envoyé sur la colonne où il est séparé avant d'être analysé par le spectromètre de masse. La séquence « chromatographie » débute à la fin de la désorption, soit au début de la montée en température du piège froid.

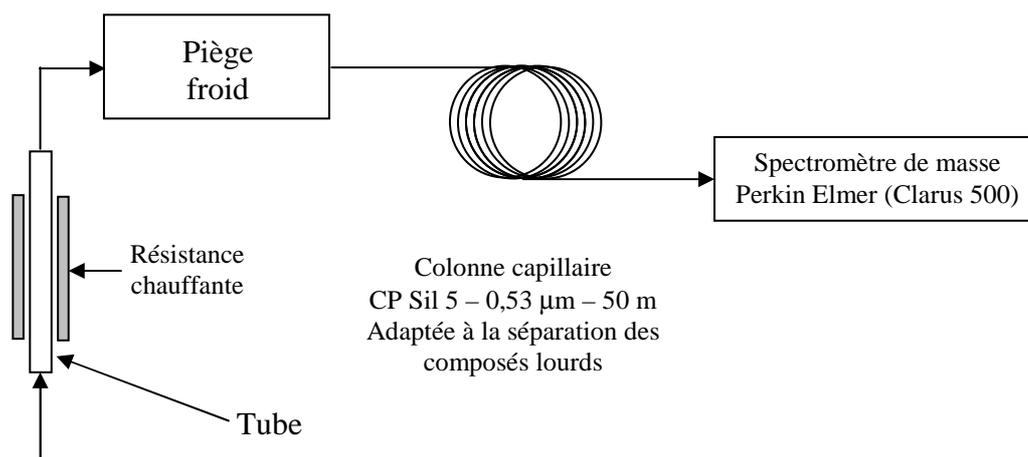


Figure 46: Schéma descriptif du système d'analyse des goudrons : GC-MS

Une fois analysés, les tubes doivent être conditionnés à 350°C pendant 45 minutes avant de pouvoir être réutilisés.

La caractérisation et la quantification des goudrons sont réalisés par spectrométrie de masse dont le principe est décrit ci-après. Le grand avantage de ce type de détecteur est qu'il permet de faire de la caractérisation alors qu'un catharomètre ne détecte qu'une variation de conductivité thermique et ne permet que de quantifier des constituants gazeux ou liquides volatils. En revanche, le spectromètre de masse permet l'analyse des goudrons polycycliques et polyaromatiques.

2.3.2. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires. Le spectromètre de masse est souvent couplé avec un système de chromatographie en phase gazeuse, et cette association, d'une méthode séparative et d'une méthode d'identification, permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange).

Le principe de la spectrométrie de masse est le suivant : le composé organique ou non introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé.

Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur.

L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.

Un spectromètre de masse est constitué de cinq parties principales :

- Le système d'introduction qui fait pénétrer l'échantillon dans le spectromètre de masse. Dans notre cas, les échantillons prélevés dans des tubes sont placés dans un désorbeur thermique qui va les volatiliser et les envoyer dans une colonne chromatographique (CP Sil5 de 50 m) qui va assurer la séparation des composés. Les gaz en sortie de la colonne sont envoyés dans le compartiment de ionisation du spectromètre de masse.

- La source d'ions : il existe plusieurs méthodes d'ionisation, le choix de celle-ci est directement lié à la nature de l'échantillon et au type d'analyse souhaitée. Dans notre cas, la source d'ionisation est à impact électronique. Un faisceau d'électrons est créé par l'intermédiaire d'un filament chauffé à haute température. Ce faisceau vient rentrer en contact avec une des molécules de gaz à analyser. L'énergie cinétique des électrons permet d'ioniser la molécule en lui arrachant un électron afin de donner un ion moléculaire positif. L'énergie d'ionisation des molécules est de l'ordre de 6 à 12 eV. Or celle du pinceau électronique est généralement égale à 70 eV, valeur universellement utilisée. L'excès d'énergie est communiqué à l'ion moléculaire sous forme d'énergie interne. Celui-ci se fragmente en donnant des ions fils dont l'énergie interne est suffisamment élevée pour qu'ils puissent se fragmenter; et ainsi de suite. On obtient ainsi dans la chambre d'ionisation un plasma d'ions. Tous ces ions possédant une durée de vie très brève de l'ordre de la microseconde. Il est donc nécessaire de les faire sortir de la source le plus rapidement possible afin de l'analyser.

- L'analyseur réalise le tri des ions fragments en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique. Notre appareil est équipé d'un analyseur de type quadripôle. Il est constitué de quatre barres à section cylindrique ou hyperbolique selon le schéma de la **Figure 47**. Les ions sont faiblement accélérés dans la source ionique, de l'ordre de la centaine de volts seulement. On applique sur les barres diamétralement opposées, un champ électrique continu (U) et un champ variable ($V = \cos \omega t$). Les trajectoires des ions obéissent à des équations mathématiques dites équations de MATHIEU, qui permettent de définir une probabilité de trouver l'ion recherché dans une certaine région de l'espace.

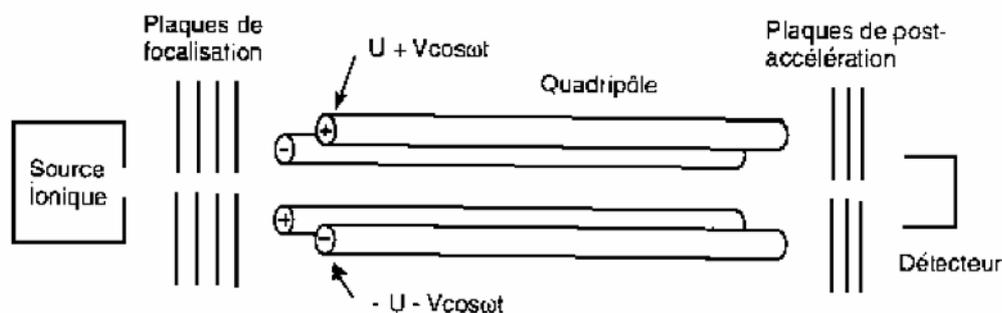


Figure 47: Schéma de principe d'un analyseur quadripolaire

- Un détecteur collecte les ions fragments et amplifie le signal associé aux ions. Le détecteur du spectromètre de masse transforme un courant ionique très faible (de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-17} A) arrivant du système dispersif, en un signal mesurable. Le courant ionique est donc amplifié par un multiplicateur d'électrons, constitué d'une série de plaques appelées dynodes. Le faisceau d'ions positifs atteint la dynode D_0 portée à un potentiel négatif par rapport à la dynode D_1 . Ces ions possèdent une énergie cinétique importante, ce qui provoque l'éjection d'électrons secondaires de la surface du métal. Ceux-ci sont accélérés vers la plaque D_1 . Les électrons émis viennent frapper la plaque D_2 et d'autres électrons sont éjectés. Et ainsi de suite environ 15 fois. Le gain obtenu est de l'ordre de 10^6 à 10^8 , le courant est ensuite amplifié de façon classique et envoyé vers un système d'acquisition de données.

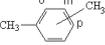
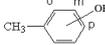
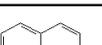
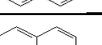
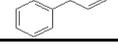
- Un ensemble informatique de traitement des données permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

Les masses majoritaires propres à chaque composé nous permettent de construire une méthode « Masse ». Certaines masses « exotiques » pourront aussi nous être utiles si des masses majoritaires de composés sont semblables et si ces composés ne sont pas séparés.

2.3.3. Etalonnage de la GC-MS

Les composés identifiés comme majoritaires d'après [DUFOUR (2007)]^a sont donnés dans le Tableau 18 :

Tableau 18 : Goudrons identifiés comme majoritaires

Composé	Structure	Composition élémentaire	Masses majoritaires
Benzene		C ₆ H ₆	78(999), 77(283)
Toluene		C ₇ H ₈	91(999), 92(621)
Phenol		C ₆ H ₆ O	94(999), 66(387)
Styrene		C ₈ H ₈	104(999), 103(410)
o, m, p – Xylene *		C ₈ H ₁₀	91(999), 106(430)
o, m, p – Cresol *		C ₇ H ₈ O	108(999), 107(919)
Indene		C ₉ H ₈	116(999), 115(800)
Naphthalene		C ₁₀ H ₈	128(999), 127(193)
2-methylnaphthalene		C ₁₁ H ₁₀	142(999), 141(657)
1-methylnaphthalene			142(999), 141(700)
Acenaphthylene		C ₁₂ H ₈	152(999), 151(196)
Phenanthrene		C ₁₄ H ₁₀	178(999), 176(202)
Anthracene		C ₁₄ H ₁₀	178(999), 176(203)

* ces composés étant très proches, nous n'analyserons que les o-xylène et o-crésol.

La GC-MS est alors étalonnée pour l'ensemble de ces composés. Concernant les goudrons produits à plus basse température et d'éventuels goudrons azotés, cet appareil ne permettra qu'une caractérisation.

Les étalons internes sont préparés à partir de benzène D6 (pour le benzène), de toluène D8 (pour les goudrons allant du toluène aux crésols), de naphthalène D8 (pour les autres) dilués dans le méthanol. Ces produits sont considérés comme les plus significatifs des goudrons à analyser.

Remarque :

Dans le cas de la spectrométrie de masse, un étalonnage interne est nécessaire. En effet, la méthode d'analyse étant statistique et le mode d'injection complexe, il peut y avoir des

problèmes de reproductibilité des résultats qui induisent forcément une imprécision sur les résultats.

On suppose que l'étalon interne se comporte de la même façon que les composés à quantifier par rapport aux conditions d'injection, de séparation et de réponse de masse. Ainsi, en se référant à un étalon interne, on s'affranchit des différents comportements de chaque composé vis-à-vis de l'échantillonnage et de l'analyse.

Des étalons internes sont donc injectés sur chaque tube chargé en goudrons. Ils sont facilement identifiables par spectrométrie de masse car leurs masses majoritaires sont différentes de celles des autres composés.

Ils sont injectés par seringue à travers un septum sur les tubes (chargés en goudrons) avec un débit de gaz vecteur de balayage des tubes égal au débit de prélèvement (5mL / min).

2.3.4. Méthode de quantification

Les pics de chaque composé (masses majoritaires ou exotiques) seront intégrés suivant une méthode d'intégration manuelle, identique pour tous les pics. Lors de l'étalonnage, nous aurons une aire A_{int1} et A_{int2} correspondant à une masse d'étalons internes (toluène-d8 et naphthalène-d8) m_{int1} , m_{int2} , constante de l'ordre de 5 μg (centre de la gamme de masses à mesurer).

1 μL de trois solutions, de différentes concentrations (de l'ordre de : 0,5, 3 et 10 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) des composés à étalonner, est injecté sur trois tubes, soit 9 tubes pour vérifier la reproductibilité des injections.

Pour chaque composé i , on aura alors une aire A_i correspondant à une masse connue du composé, notée m_{Ri} .

La masse théorique, notée m_{Ti} donné par l'aire A_i sera telle que :

$$m_{Ti} = A_i * \frac{m_{int1}}{A_{int1}} = \frac{m_{Ri}}{f_{1i}} \quad (12)$$

L'étalonnage interne permettra de tracer m_{Ri} en fonction de m_{Ti} . Le coefficient de correction f_i sera approché par une régression linéaire, tel que $m_{Ri} = f_{1i} * m_{Ti}$ (13)

On quantifie alors un composé i de masse m_{Ri} inconnue avec A_i , m_{int} et A_{int} connues.

La masse d'un composé déterminée par cette méthode correspond à la masse prélevée dans le tube et non à la masse produite par la pyrolyse de l'échantillon. Ainsi, pour revenir à

la quantité de ce composé réellement produite au cours de l'essai, il faut connaître le rapport entre le débit total de gaz (gaz vecteur + gaz de pyrolyse) et celui de prélèvement (5 mL / min). Le débit instantané de gaz de pyrolyse n'étant pas connu ni négligeable, une méthode a alors été élaborée pour l'estimer : en considérant que celui-ci est constant au cours de l'essai, le débit instantané de gaz de pyrolyse est égal au volume de gaz produit (donné par l'analyse chromatographique dans le § 3.1.2.1) divisé par le temps de réaction associé au temps de pyrolyse (déterminé dans le § 3.1.1.). Le débit total instantané est obtenu par la relation suivante :

$$Q_i = Q_{N_2} + \frac{V_{tot}}{t_p} \quad (14)$$

Avec :

Q_i , le débit total de gaz (gaz vecteur + gaz de pyrolyse) (L/min),

Q_{N_2} , le débit de gaz vecteur (L/min),

V_{tot} , le volume total de gaz généré au cours de l'essai (L),

t_p , le temps de pyrolyse (min)

Le rapport des débits r peut alors être estimé par l'expression suivante :

$$r = \frac{Q_{prélèvement}}{Q_i} \quad (15)$$

Avec :

$Q_{prélèvement}$, le débit de prélèvement (L/min)

La masse m_i d'un composé produit au cours de la pyrolyse est alors obtenue à partir du rapport de débit r et de la masse calculée m_{R_i} par la relation suivante :

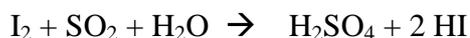
$$m_i = \frac{m_{R_i}}{r} \quad (16)$$

2.4. Mesure de l'eau par la méthode Karl-Fischer

Bien que l'eau soit un composé détecté par le spectromètre IRTF, sa quantification est difficile avec ce type d'analyseur. La méthode de piégeage par barbotage dans du méthanol à 0°C a été retenue. La mesure de la quantité d'eau produite est déduite du pourcentage molaire d'eau dans la solution de méthanol. Celui-ci ayant été déterminé par la méthode Karl-Fischer.

2.4.1. Principe

La méthode est basée sur la réaction chimique suivante :



Cette réaction est réalisée en milieu méthanol + base adéquate, solvants de l'iode et de l'anhydride sulfureux. Le titrage est suivi à l'aide d'une électrode de platine à deux pointes dont les pôles sont raccordés à une source de courant. La tension, mesurée sur la paire d'électrodes polarisées, sert de signal d'entrée au régulateur. Quand les dernières traces d'eau ont été titrées, la tension tombe pratiquement à zéro: les électrodes sont dépolarisées par l'iode présent maintenant dans la solution. Le faible courant électrique oxyde l'iode sur une électrode et réduit la même quantité d'iodure sur l'autre électrode.

2.4.2. Méthode de quantification

La concentration, C_I en mol/L, de la solution d'iode et d'anhydride sulfureux est connue.

Le volume V_e (L) de l'échantillon injecté dans le dispositif de mesure est déterminé à partir de sa masse m_e (g) (la densité de l'échantillon liquide est prise égale à celle du méthanol $d=0.79$) grâce à l'expression (14) : $V_e = m_e / 790$. (17)

A l'issue de l'essai, lorsque toute l'eau a été consommée, le volume V_I (L) de la solution titrante est relevé. Le nombre de moles d'iode, n_I injecté en est déduit au travers de l'expression (15): $n_I = C_I * V_I$. (18)

La concentration en eau de la solution échantillon, C_e (mol/L), est alors déduite de l'équation (16): $C_e = n_I / V_e$. (19)

La masse d'eau piégée $m_{eau-Karl-Fischer}$ (g) contenue dans le barboteur complet est obtenue par la relation (20) :

$$m_{eau-Karl-Fischer} = (V_{met} * C_e * 18) \quad (20)$$

Avec V_{met} (L) le volume de méthanol contenu dans le barboteur.

La fiche technique fourni avec le dispositif de mesure et explicitant le protocole d'essai est consignée en annexe VII.

3. Caractérisation des solides

Afin d'atteindre les objectifs fixés dans cette étude, les constituants solides produits au cours des diverses étapes du procédé doivent être caractérisés. Dans un premier temps, on détermine leur humidité, leur composition élémentaire et leur *PCI*, propriétés principales d'un combustible. On détermine par la suite la surface spécifique et la capacité d'adsorption en phénol des charbons actifs produits afin de comparer leurs performances avec celles de charbons actifs commerciaux.

3.1. Mesure de l'humidité

La mesure de l'humidité est réalisée par pesée. On mesure d'abord la masse l'échantillon humide m_0 . Après séchage à l'étuve pendant 48 heures, on détermine la masse anhydre m_∞ .

L'humidité absolue h_{abs} (%) est donnée par la relation suivante :

$$h_{abs} = \frac{(m_0 - m_\infty)}{m_\infty} * 100 \quad (21)$$

L'humidité sur brut h_{brut} (%) est donnée par la relation suivante :

$$h_{brut} = \frac{(m_0 - m_\infty)}{m_0} * 100 \quad (22)$$

3.2. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires permettent de déterminer la composition chimique élémentaire d'un produit. Nous les avons faites réaliser par un laboratoire extérieur (Service Central d'Analyse du CNRS, Vernaison) puisque nous ne sommes pas équipés pour ce type d'analyse. Ces résultats permettent de caractériser les différents matériaux (panneau initial, panneau prétraité, ...) et d'évaluer la quantité de chaque composé (C, H, O, N) éliminée au cours des différentes étapes du procédé étudiée dans notre travail.

Le pourcentage de chaque composé éliminé au cours d'un essai est calculé à partir de la composition élémentaire de panneau initial, du panneau traité et de la masse résiduelle à l'issue de chaque essai. Ce calcul se fait en utilisant l'expression mathématique (23) :

$$\%_{\text{éliminé}}(X) = \frac{(\%_{\text{initial}}(X) * m_0 - \%_{\text{final}}(X) * m_{\infty})}{(\%_{\text{initial}}(X) * m_0)} * 100 \quad (23)$$

Avec :

$\%_{\text{éliminé}}(X)$ le pourcentage massique du composé X éliminé au cours d'un essai (%).

$\%_{\text{initial}}(X)$ le pourcentage de ce composé X dans le matériau avant traitement (%).

$\%_{\text{final}}(X)$ le pourcentage de ce composé X dans le matériau après traitement (%).

m_0 la masse du matériau avant traitement (g).

m_{∞} la masse du matériau après traitement (g).

Un exemple de feuille est donné en annexe VIII.

3.3. Mesure du pouvoir calorifique en bombe calorimétrique

3.3.1. Principe et mode opératoire

Les mesures en bombe calorimétrique permettent de déterminer expérimentalement le PCS des produits initiaux et de leurs résidus après pyrolyse ou gazéification.

Un échantillon anhydre de masse m_0 (g) connue est disposé dans un creuset lui-même mis en place dans la bombe. Un fil de platine, de longueur connue et que l'on gardera constante au cours des



essais, est relié à deux électrodes de façon à être en contact avec la pastille de combustible. La bombe calorimétrique est fermée hermétiquement puis remplie d'oxygène pur à une pression de 20 bars afin de s'assurer que la combustion soit complète et rapide. La bombe calorimétrique est disposée dans un récipient adiabatique et est connectée au générateur de tension. Le bac calorifugé est finalement rempli d'une masse m_e (g) d'eau qui vient recouvrir la bombe. Le couvercle équipé d'un thermomètre et d'un mélangeur est disposé sur l'ensemble pour fermer le système. Après un temps de stabilisation, la température de l'eau est relevée et est notée T_0 (°C). Par simple pression sur un déclencheur, un courant électrique

est envoyé au travers du fil de platine qui s'échauffe et déclenche la réaction de combustion. L'énergie produite par la réaction exothermique de combustion se diffuse dans le système conduisant à l'élévation de la température de l'ensemble « bombe + eau ». La température s'élève jusqu'à atteindre un maximum que l'on notera T_{∞} (°C). La température moyenne de l'eau au cours de l'essai doit être la plus proche possible de la température ambiante afin de limiter les échanges avec l'extérieur.

3.3.2. Etalonnage

Il s'agit de déterminer la constante C qui représente la chaleur spécifique totale de l'ensemble bombe + eau + bac calorifugé. Il est alors nécessaire que la masse d'eau m_e reste constante pour tous les essais. On utilise l'acide benzoïque comme combustible étalon, son $PCS_{acidebenzoïque}$ de 26 450 kJ / kg est assez proche de celui des produits que nous étudions.

Deux pastilles d'acide benzoïque de masse m_{01} et m_{02} sont préparées grâce à une presse prévue à cet effet, les masses m_{01} et m_{02} devant être relativement proches. Deux essais sont réalisés, les températures T_{01} , T_{02} , $T_{\infty 1}$, $T_{\infty 2}$ sont relevées. On obtient les deux valeurs C_1 et C_2 à partir de la relation (24) :

$$C_i = m_{0i} * PCS_{acidebenzoïque} / (T_{\infty i} - T_{0i}) \quad (24)$$

La valeur de C sera prise comme étant la moyenne de C_1 et C_2 .

3.3.3. Protocole d'essais

A partir des résidus issus des différents types de traitements, des pastilles d'environ 500 mg sont constituées et conservées à l'étuve pendant 24 heures à 103°C. Deux essais sont réalisés pour chaque type de résidu. La masse d'eau m_e (g) est fixée à 2485 g.

La feuille de résultats apparaît en annexe IX.

3.3.4. Méthode de calcul du PCI à partir du PCS

Après étalonnage de la bombe, le PCS (kJ / kg de combustible sec) du combustible testé est obtenu par la relation (25) :

$$PCS = C / m_0 * (T_{\infty} - T_0) \quad (25)$$

Avec C (kJ / °C) une constante à déterminer au cours de l'étalonnage. Cette constante correspond à la capacité thermique globale de l'ensemble (eau + bombe + calorimètre), c'est pourquoi il est important que la masse d'eau reste constante.

Le PCI (kJ / kg de combustible humide) est calculé à partir du PCS (kJ / kg de combustible sec), du pourcentage massique d'hydrogène (donné par les analyses élémentaires) et de la teneur en eau dans le combustible par la relation (26) :

$$PCI = [PCS - 226 * \% (H)] * [(100 - h_{brut}) / 100] - 25 * h_{brut} \quad (26)$$

Avec h_{brut} , humidité sur brut de l'échantillon (%) (masse d'eau / masse de bois humide)
 $\% (H)$, pourcentage massique d'hydrogène dans le combustible sec

Les échantillons étant maintenus anhydres, $h_{brut} = 0$, l'équation (26) devient :

$$PCI = PCS - 226 * \% (H) \quad (27)$$

3.4. Mesure des surfaces spécifiques des charbons par analyse des isothermes d'adsorption

Ces mesures ont été réalisées au LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral) de l'Université Henri Poincaré de Nancy.

3.4.1. Définition et principe

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser ;

elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

3.4.2. Calcul de la surface spécifique

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_{mono} . Une fois ce volume connu, la surface spécifique S_{spe} (m^2/g) de l'échantillon est obtenue par l'équation (28) :

$$S_{spe} = n \cdot S_m / m \quad (28)$$

Avec :

S_m , surface d'une molécule de gaz (m^2),

m , masse de l'échantillon (g),

n , nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche (mol),

n étant obtenu à partir de la relation (29) :

$$n = 6.10^{23} \cdot V_{mono} / 22214 \quad (29)$$

La valeur de la surface d'une molécule de gaz est déterminée en considérant des atomes de symétrie sphérique dont la disposition est hexagonale compacte en surface. La surface d'une molécule est donc obtenue à partir du rayon moléculaire par l'expression $S_m = 2\sqrt{3} \cdot r^2$ avec r le rayon de l'atome du gaz concerné. La molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$ à 77 K.

3.5. Capacité d'adsorption en phénol des charbons actifs

3.5.1. Principe

La méthode utilisée pour déterminer la capacité d'adsorption en phénol des charbons actifs est reprise de plusieurs travaux [BENRACHEDI (1999)], [PRZEPIORSKI (2006)], [IQBAL (2005)], [HSIEH (2000)], [POLAT (2006)] et [VIERRO (2007)]. Elle consiste à mélanger dans un ballon une masse connue de charbon dans une masse connue de solution contenant une concentration connue de phénol. Le mélange est agité et maintenu à une température donnée jusqu'à obtention de l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint (après quelques heures), le mélange est filtré puis analysé par spectrométrie UV suivant la méthode décrite dans le paragraphe suivant. La concentration finale de la solution permet de déterminer la quantité de phénol adsorbé, qui, par comparaison avec la masse de charbon, permet d'obtenir la capacité d'adsorption en g / g.

3.5.2. Méthode d'analyse du phénol par spectrométrie UV

Les composés aromatiques comme le phénol absorbent intensément dans la partie UV du spectre [BENRACHEDI (1999)], ce qui fait de cette technique la plus appropriée pour le dosage de ce type de substance dans le milieu aqueux car elle offre une grande fiabilité pour sa simplicité, sa précision et sa rapidité.

Le spectre UV du phénol est représenté sur la **Figure 48**.

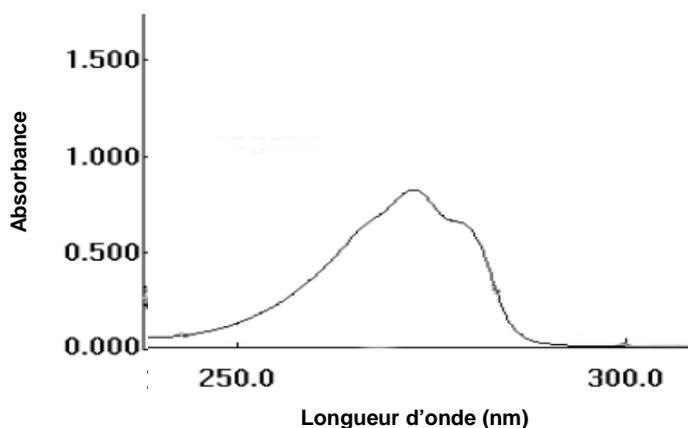


Figure 48: Spectre UV du phénol (entre 240 nm et 300 nm)

L'absorbance maximum est obtenue à 270 nm, résultat cohérent avec la littérature [PRZEPIORSKI (2006)], [POLAT [2006]]. L'étalonnage de l'appareil est donc réalisé à cette longueur d'onde. La plage d'étalonnage du spectromètre s'étend de 0 et 150 mg / L, le trajet optique de la cuve étant de un centimètre. Les solutions étalons sont toutes préparées à partir de la même solution mère (concentration 400 mg / L) de façon à limiter l'accumulation des erreurs.

L'absorbance varie linéairement avec la concentration de phénol entre les bornes fixées. Cette variation est illustrée sur la **Figure 49**. A partir de la pente de cette droite, il est possible de donner la relation permettant de relier la concentration en phénol à l'absorbance (à 270 nm). Les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine ne sont pas données ici car elles varient légèrement avec le temps ; un étalonnage est donc nécessaire avant chaque série d'analyse. C'est pourquoi les échantillons à analyser sont consignés et accumulés au réfrigérateur de façon à limiter le nombre d'étalonnages.

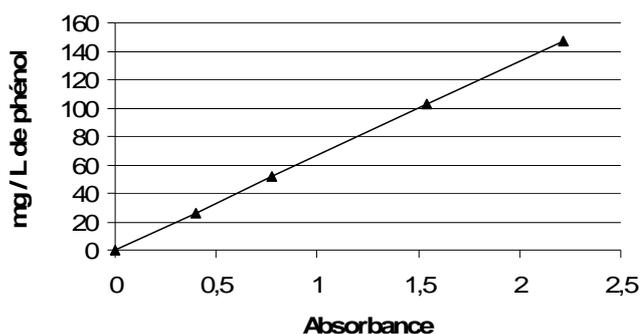


Figure 49: Courbe d'étalonnage du spectromètre UV pour la mesure du phénol

3.5.3. Protocole des essais

La solution de phénol est préparée par dilution de phénol pur (> 99 %) solide dans de l'eau distillée. La masse de phénol est fixée à 800 mg, et le volume d'eau à 2 L soit une concentration finale de 400 ppm (mg / L).

La masse de charbon est de 15 à 60 mg (précision 0,1 mg) pour 10 à 40 mL de solution. Pour chaque type de charbon, 6 essais sont réalisés avec les couples masses de charbon (mg) / volumes de solution (mL) suivant : 60 / 10 ; 30 / 10 ; 35 / 20 ; 20 / 20 ; 15 / 30 ; 15 / 40.

Remarque : les charbons sont préalablement nettoyés à l'eau distillée dans un soxhlet pendant 24 heures afin d'éliminer la plupart des organiques et des minéraux piégés.

Les ballons (6 par charbon) sont ensuite disposés dans un bac d'eau thermostaté à 25°C. La vitesse de rotation des agitateurs magnétiques n'est pas connue mais reste constante pour tous les essais.

Après 24 heures, les différentes solutions sont filtrées au travers d'un fritté n°3 (utilisation d'un fiole à vide) et analysées par spectrométrie UV-visible. La capacité d'adsorption des charbons est alors calculée par la méthode décrite dans la partie suivante.

3.5.4. Méthode de calcul de la capacité d'adsorption des charbons

La capacité d'adsorption est obtenue par l'expression suivante :

$$C_{ads} = \frac{V_{sol} * (400 - C_{equ} * \eta_{dil})}{m_{char}} \quad (30)$$

Avec

C_{ads} , la capacité d'adsorption en phénol en mg / g,

V_{sol} , le volume de solution inséré dans le ballon (L),

C_{equ} , la concentration de l'échantillon analysé par spectrométrie UV-visible (mg / L),

η_{dil} , le taux de dilution du condensat,

m_{char} , la masse de charbon insérée dans le ballon (g).

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Toutes les valeurs présentées dans ce chapitre sont déterminées en moyennant les résultats obtenus au cours de plusieurs essais afin d'estimer la répétabilité et la qualité de nos mesures. Les tableaux récapitulatifs de ces données pour les différentes parties sont donnés en annexe XXV.

1. Caractérisation du dispositif d'analyse

La caractérisation du dispositif d'analyse a pour objet de déterminer et de connaître précisément les conditions opératoires afin de fournir des données précises et facilement exploitables. Cette phase préliminaire est aussi indispensable pour valider nos résultats.

Les protocoles expérimentaux de cette partie de l'étude apparaissent en annexe X.

1.1. Caractérisation thermique du réacteur

L'objectif de ce travail est de connaître précisément les niveaux de température dans chaque partie du dispositif de laboratoire et d'en déduire les transferts de chaleurs associés. Les divers temps caractéristiques peuvent aussi être déterminés suite à cette étude.

1.1.1. Profil de température dans le réacteur

Le profil de température dans le réacteur en fonction de la température de consigne est illustré sur la **Figure 50**. Pour chaque niveau de température, nous avons testé 3 débits de gaz différents.

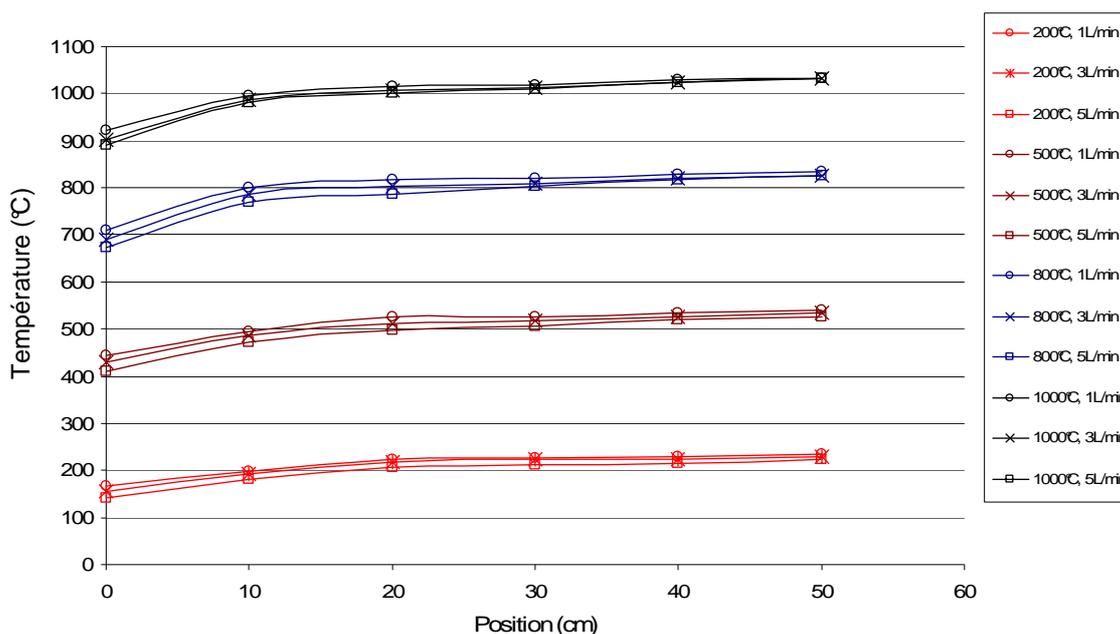


Figure 50: Profils de température des gaz dans le réacteur en fonction du débit de gaz vecteur et de la température étudiée

Quel que soit le niveau de température et le débit étudié, la différence $T_p - T_g$ (avec T_p la température de paroi du four et T_g la température des gaz) est inférieure à 15°C après les quinze premiers centimètres du réacteur.

Dans ces conditions, un coefficient de transfert de chaleur convectif peut être calculé à partir du bilan énergétique en admettant que l'écoulement de la phase gazeuse est de type piston :

$$\dot{m} C_p dT_g = h_{pg} D \pi (T_p - T_g) dL \quad (31)$$

Avec

\dot{m} le débit massique de gaz (kg/s),

C_p la capacité calorifique du gaz (J/kg.K),

D le diamètre intérieur du tube (m),

T_p la température de la paroi du four (K),

T_g la température du gaz (K),

L la longueur depuis l'entrée du four (m),

h_{pg} le coefficient de transfert global entre la paroi du four et les gaz (supposé constant tout au long du réacteur) (W/m².K)

L'équation (32) est obtenue par intégration de l'équation (31) :

$$h_{pg} = \frac{\dot{m} C_p}{\pi D L} \ln \frac{T_p - T_0}{T_p - T_g(L)} \quad (32)$$

Avec

T_0 la température d'entrée des gaz (K),

$T_g(L)$ la température des gaz en fonction de la position L dans le four (K).

Pour $L=0,1$ m et en considérant la différence $(T_p - T_g(L))$ obtenue expérimentalement, le Tableau 19 donne les coefficients de transferts de chaleur calculé à partir de l'équation (32).

Tableau 19 : Coefficients de transferts de chaleur (h) calculés à partir des profils de température

T_p (°C)	Débit volumique N_2 (L/min)	Débit massique N_2 ($\times 10^5$ kg/s)	T_o (°C)	C_p (J/kg.K)	h_{pg} (W/m ² .K)	$T_g(0,1)$
200	1	1,91	193	1000,00	3,39	199
	3	5,74	175	998,00	5,33	191
	5	9,57	144	996,00	9,37	181
500	1	1,91	457	1083,00	3,71	494
	3	5,74	430	1081,00	8,70	485
	5	9,57	410	1079,00	10,97	472
800	1	1,91	710	1124,00	8,81	799
	3	5,74	690	1122,00	12,08	786
	5	9,57	673	1121,00	13,76	769
1000	1	1,91	921	1154,00	5,99	996
	3	5,74	903	1153,00	12,10	987
	5	9,57	892	1152,00	17,43	981

Les coefficients de transferts convectifs calculés sont compris entre 3,5 et 18 W/m².K. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs rencontrées généralement lors d'un écoulement de gaz transparent au sein d'un réacteur tubulaire et elles confirment que la résistance thermique principale entre la paroi du four et les gaz réside entre la paroi du réacteur et le gaz. Ainsi, la température des gaz et de la paroi du réacteur peuvent être considérées comme étant égales après 10 centimètres d'écoulement au sein du réacteur.

1.1.2. Vitesse de montée en température des particules en fonction de la température de paroi

Le temps nécessaire au chauffage de l'ensemble de chaque particule de bois dépend à la fois du coefficient de transfert de chaleur et de l'épaisseur de chaque particule. Dans cette partie, nous avons équipé des plaquettes d'épaisseurs différentes avec un thermocouple afin de déterminer la vitesse de propagation de la chaleur à l'intérieur du bois pour différents niveaux de températures. Un modèle simple est établi afin d'extrapoler nos résultats pour déterminer les conditions de montée en température de particules plus fines.

Les courbes de la Figure 51 représentent le temps nécessaire pour que le cœur de la particule atteigne la moitié de la température du réacteur (même approche que [GRAHAM (1984)]). Elles ont été établies à partir des courbes d'évolution de la température du cœur des plaquettes en fonction de leur épaisseur et de la température du réacteur (annexe XI) :

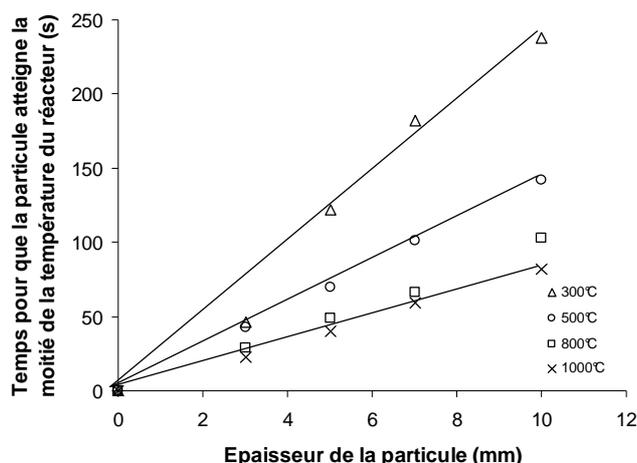


Figure 51: Temps pour atteindre la demi température du réacteur en fonction de l'épaisseur des particules et la température du réacteur

Les courbes montrent que ce temps évolue linéairement avec l'épaisseur dans la gamme d'épaisseur et de température étudiée.

Un modèle simple, présenté en annexe XII, permet de représenter cette variation linéaire et d'estimer une valeur du coefficient de transfert de chaleur global entre la paroi du réacteur et le solide, h_{ps} , à l'aide de la relation (33):

$$h_{ps} = \frac{\rho C_p}{k} \text{Ln} \frac{2(T_p - T_0)}{T_p} \quad (33)$$

Chaque coefficient de transfert de chaleur, h_{ps} est déterminé en fonction de la température du réacteur. Les détails de calcul sont répertoriés dans le **Tableau 20**. Les propriétés physiques des particules sont fonction de la température et de l'état de conversion du solide (bois vers charbon). Dans le calcul, la valeur de ρC_p est supposée indépendante de la température et égale à la valeur moyenne relative au bois anhydre ($\rho C_p = 940500 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$) et au charbon ($\rho C_p = 364\,000 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$), soit $\rho C_p = 652\,250 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$.

Tableau 20 : Estimation des coefficients de transferts de chaleur (h_{ps})

T_p (°C)	T_0 (°C)	$\ln[2(T_p - T_0)/T_p]$	k (s.m-1)	h_{ps} (W/m ² .K)
300	20	0,624	$25,20 \cdot 10^3$	16,2
500	20	0,652	$14,24 \cdot 10^3$	29,9
800	20	0,668	$10,15 \cdot 10^3$	42,9
1000	20	0,673	$8,31 \cdot 10^3$	52,8

Par extrapolation de la courbe d'évolution de la pente k en fonction de la température du réacteur (**Figure 52**), la vitesse de montée en température des particules a été estimée sur l'ensemble du domaine de température étudié au cours de la recherche. Le **Tableau 21** répertorie les valeurs de la vitesse de montée en fonction de l'épaisseur des particules et de la température.

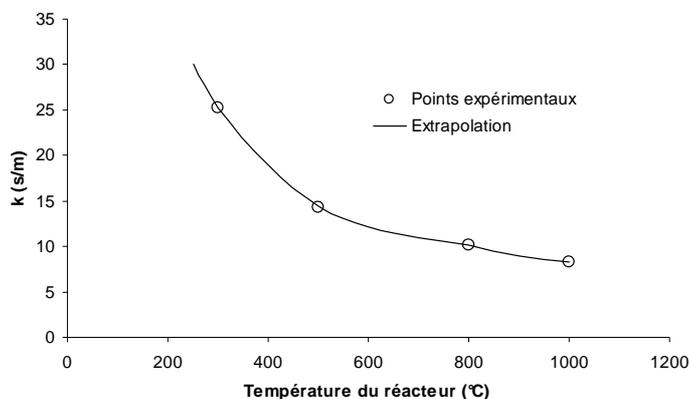


Figure 52: Evolution de la pente k en fonction de la température du réacteur

Tableau 21 : Estimation des conditions de montée en température ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$) en fonction de la taille des particules et de la température du réacteur

T(°C)	Epaisseur particules (mm)							
	0,5	1	1,5	2	3	5	7	10
250	8,3	4,2	2,8	2,1	1,4	0,8	0,6	0,4
300	36,6	9,0	5,1	3,0	2,0	1,2	0,9	0,6
400	21,1	10,5	7,0	5,3	3,5	2,1	1,5	1,1
500	42,9	19,2	12,4	9,1	6,0	3,5	2,5	1,8
800	78,8	39,4	26,3	19,7	13,1	7,9	5,6	3,9
900	100,0	50,0	33,3	25,0	16,7	10,0	7,1	5,0
1000	146,8	66,1	42,7	31,5	20,7	12,3	8,7	6,1

La taille des particules utilisées pour l'ensemble des essais est inférieure ou égale à 0,5 mm, cependant, pour prendre en compte l'effet de « tas » (bien que les particules soient réparties en couche relativement mince dans la nacelle porte échantillon), l'épaisseur moyenne des particules sera considérée égale à 1 mm (valeurs correspondant à la case grisée dans le Tableau 21).

Les coefficients de transfert de chaleur et les conditions de montée en température des particules estimées sont cohérents avec le diagramme de GRAHAM (1984). D'après ce diagramme (annexe XIII), une particule de 1 mm de diamètre soumise à un échange thermique avec un coefficient de transfert de chaleur de $50 \text{ W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ (coefficient obtenu à 1000°C d'après nos calculs) atteint 500°C au bout d'environ 6,5 s soit une vitesse de $77^{\circ}\text{C}/\text{s}$ alors que notre estimation est de $66^{\circ}\text{C}/\text{s}$. Pour une particule de 1 mm soumise à un échange thermique avec un coefficient de transfert de chaleur de $40 \text{ W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ (coefficient obtenu à 800°C d'après nos calculs) atteint 400°C au bout d'environ 7,5 s soit une vitesse de $53^{\circ}\text{C}/\text{s}$

alors que notre estimation est de 40°C/s. Nos conditions de montée en température (soit environ 60°C/s) sont similaires à celles obtenues dans un lit fluidisé (coefficient de transfert de chaleur typique de 500 W/m².K et température de 1000°C) pour des particules de 5 mm de diamètre.

Ces résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre la température du réacteur n'est pas toujours négligeable devant la durée de la réaction. Ainsi, dans la suite de la présentation de ce travail, les niveaux de température affichés sont ceux du réacteur et non ceux des particules qui peuvent être sensiblement inférieurs.

1.1.3. Temps de séjour des gaz

Il est important de déterminer ce paramètre afin de savoir si les produits observés avec les différents types d'analyseurs sont des produits primaires ou si le temps de séjour est suffisamment long pour rendre possible des réactions secondaires (réactions en phase gaz entre les différents produits de la pyrolyse primaire).

Dans le cas de l'étude de la première étape de pyrolyse sélective (§ 2.3) et de la gazéification du résidu (§3.1.3), le débit de gaz produit mesuré est négligeable devant celui de gaz vecteur. En revanche, dans le cas de l'étude de la pyrolyse à haute température, le débit de gaz produit est élevé et ne peut plus être négligé. Il sera considéré comme constant et égal au volume de gaz produit (§ 3.1.2 et 3.2.1) divisé par le temps de pyrolyse (déterminé dans le § 3.1.1). Le Tableau 22 regroupe les conditions opératoires rencontrées.

Tableau 22 : Estimation du temps de séjour des gaz en fonction des différentes conditions opératoires

	Température du réacteur (°C)	Type de combustible	Débit de gaz vecteur (NL/min)	Volume de gaz de pyrolyse (NL)	Temps de réaction (s)	Débit de gaz de pyrolyse (NL/min)	Débit total de gaz à la température du réacteur (L/min)	Temps de séjour des gaz (s)	
Pyrolyse sélective	250		1	négligeable	0	0	1,916	9,3	
	300	panneau	1	négligeable	0	0	2,099	8,5	
	400		1	négligeable	0	0	2,465	7,3	
Pyrolyse haute température (en présence de vapeur d'eau)	800	panneau	0,5	0,3269	60	0,327	3,250	5,5	
			1	0,5	0,2853	60	0,285	3,087	5,8
			6	0,5	0,2192	60	0,219	2,827	6,3
	1000	panneau	7	0,5	0,1313	80	0,098	2,352	7,6
			0,5	0,4663	30	0,933	6,680	2,7	
			1	0,5	0,4222	30	0,844	6,269	2,9
			6	0,5	0,3711	30	0,742	5,792	3,1
		7	0,5	0,3233	30	0,647	5,347	3,3	
800		1	1	0,2685	60	0,269	4,986	3,6	
		6	1	0,2035	60	0,204	4,730	3,8	
		7	1	0,1262	80	0,095	4,302	4,2	
Pyrolyse haute température (atmosphère inerte)	900		1	1	0,3339	45	0,445	6,210	2,9
			6	1	0,268	45	0,357	5,832	3,1
			7	1	0,1762	45	0,235	5,306	3,4
	1000		1	1	0,3713	30	0,743	8,126	2,2
			6	1	0,3297	30	0,659	7,738	2,3
			7	1	0,2971	30	0,594	7,434	2,4
Gazéification / Activation	800		0,5	négligeable	0	0	1,965	9,1	
	1000		0,5	négligeable	0	0	2,332	7,7	

Au cours de l'étape de pyrolyse sélective, le temps de séjour des gaz varie entre 7,5 et 9,5 secondes.

Pour l'étape de gazéification à la vapeur d'eau, le temps de séjour varie entre 2,5 et 7,5 secondes selon la température et le type de combustible utilisé.

Pour l'étape de pyrolyse haute température (en atmosphère inerte), il varie entre 2,4 et 3,8 secondes. Le temps de séjour est plus faible que pour le cas précédent car le débit de gaz vecteur est deux fois plus important.

Enfin, au cours des essais gazéification / activation du résidu de pyrolyse, le temps de séjour varie entre 7,5 et 9,5 secondes.

1.2. Temps de réponse du spectromètre IRTF

Le dispositif d'analyse peut être utilisé pour déterminer la durée d'une réaction, que ce soit pour déterminer la durée optimum de traitement (§ 2.3.2) ou le temps de pyrolyse (§ 3.1.1). Il convient donc de connaître son temps de réponse.

Ce temps est la somme du temps de séjour des gaz dans le réacteur, du temps d'acheminement des gaz vers la cellule et du temps de balayage de celle-ci.

La cellule à gaz a été conçue pour avoir un volume le plus faible possible (4 mL). Dans les conditions les plus défavorables (soit un débit de gaz vecteur de 0,5 L/min) et pour une température de 200°C, le temps de balayage de la cellule est inférieur à 0,5 seconde.

Le temps d'acheminement des gaz vers la cellule dépend du diamètre intérieur de la conduite (5 mm), de sa température (200°C) et de sa longueur (1,5 m). Ainsi, pour un débit de 0,5 L/min, il est d'environ 2 secondes.

Le temps de réponse est donc surtout lié au temps de séjour des gaz dans le réacteur qui a été déterminé précédemment. Pour valider ces calculs, des essais ont été réalisés en injectant via une canne située au centre du réacteur (même position que la nacelle porte échantillon) un échelon de gaz marqueur. Les résultats sont représentés sur la **Figure 53** :

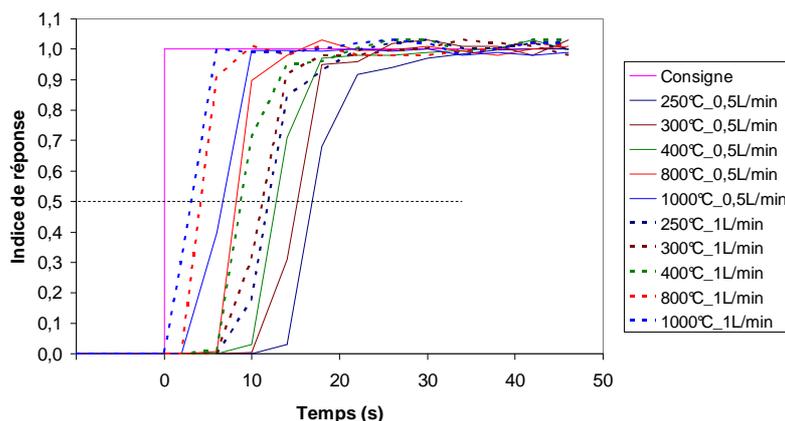


Figure 53: Réponse à un échelon pour différentes conditions de température et de débit de gaz vecteur

Le temps de réponse est estimé en le supposant égal à la durée entre le moment de l'injection du gaz et celui où la réponse du spectromètre atteint 50 % de la valeur requise.

Tableau 23 : Temps de réponse (s) du spectromètre en fonction de la température du réacteur et du débit de gaz vecteur.

T°C	0,5 L/min	1 L/min
250	17	12
300	15	11
400	13	8
800	8	4
1000	6	3

Les valeurs trouvées montrent que les temps de séjour estimés précédemment au niveau du réacteur sont corrects et que l'hypothèse de l'écoulement piston n'est qu'approchée dans la mesure où les courbes réponses présentent une certaine dispersion.

2. Etude de la pyrolyse étagée

2.1.Préparation des échantillons

Les échantillons de panneaux, de bois, et de résine UF et MF sont fournis par l'entreprise de production de panneau ISOROY France. Le panneau dont la fiche technique est consignée en annexe XIV contient 10 à 12 % de résine UF (pourcentage massique). Le bois utilisé est un mélange de résineux. La résine UF, utilisée comme liant, a un rapport F/U de 1/1,5. Concernant la résine MF utilisée dans le papier mélaminé, les informations sont inexistantes. Ce matériau étant présent en très faible quantité (moins de 0,5 % en masse), la connaissance de sa composition exacte présente moins d'importance.

Quel que soit le type d'échantillon, une étape de broyage permet d'obtenir une granulométrie inférieure 0,5 mm.

Pour l'étude en thermobalance, les échantillons sont séchés pendant 24 heures à l'étuve (103 °C) avant les essais.

Pour l'étude sur le dispositif d'analyse, les échantillons de panneau présentent une humidité stable égale à 7 % (méthode de mesure définie dans le § 3.1 du chapitre II).

2.2.Etude en thermobalance

2.2.1. Mise en évidence des domaines de dégradation du bois et de ses constituants

L'objectif de cette première étude sur la thermobalance est de déterminer les domaines de température relatifs à la dégradation des différents matériaux afin de vérifier la faisabilité d'une pyrolyse sélective entre les constituants du panneau de particules.

Les courbes DTG représentant la vitesse de dégradation en % / min des différents constituants du panneau de particules soumis à une élévation de température sont présentés sur la **Figure 54** :

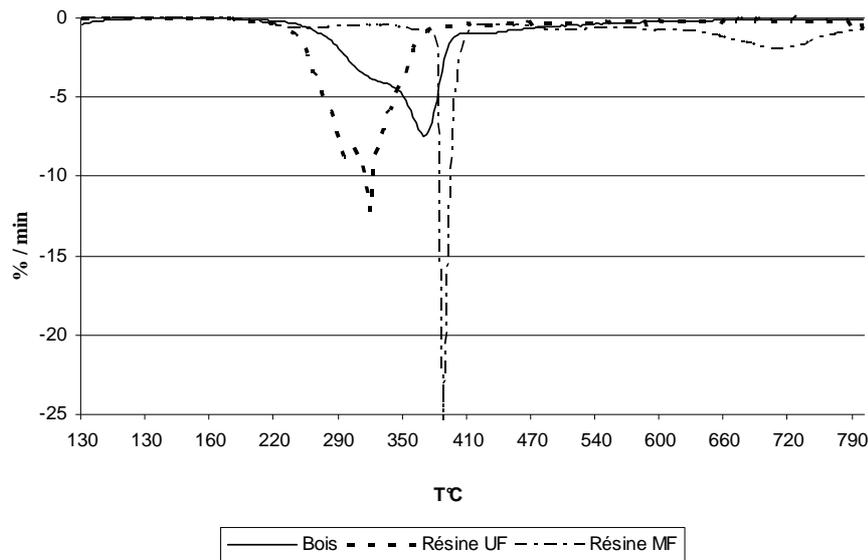


Figure 54: Diagramme DTG du bois et des résines UF et MF

Le thermogramme relatif au bois est très proche de ceux décrit par [QUIRINO (2000)], [GRIQUI (2005)] ou [SHAFIZADEH (1977)]. Le domaine de dégradation du bois s'étend de 200°C à 500°C, la vitesse maximale de dégradation étant atteinte vers 370°C.

Le thermogramme représentatif de la résine UF est proche de celui proposé par [HIRATA (1981)] et [QUIRINO (2000)] à la différence que le pic le plus intense est celui à plus haute température et non l'inverse. La résine commence à se dégrader vers 210°C pour finir à 380°C ce qui est semblable aux résultats de [HIRATA (1981)]. Cependant, les températures correspondant aux deux pics de dégradation sont relativement différentes : 235°C et 255°C pour [HIRATA (1981)] contre 295°C et 315°C dans nos conditions. Les différences de vitesses de montée en température (1,5°C contre 1°C par minute) et de composition de la résine utilisée (rapport F/U = 1,8 contre 1,5) sont probablement à l'origine de ces résultats.

Pour la résine MF, les résultats sont assez différents de ceux de [HIRATA (1981)]. On observe une perte de masse entre 370°C et 415°C avec une vitesse de dégradation importante pour 390°C. Une nouvelle perte de masse plus faible est observée entre 630°C et 800°C. Comme pour la résine UF, les différences constatées au niveau du thermogramme peuvent être attribuées aux variations des conditions opératoires et de composition de la résine employée (rapport F/M, degré de polymérisation).

Malgré ces écarts, les informations obtenues au cours de cette première partie mettent en évidence des différences entre les domaines de température de dégradation des constituants du panneau de particules. Ainsi, entre 250°C et 300°C, la dégradation de la résine UF sera

privilegiée alors que celle du bois et de la résine MF sera limitée. Nous pouvons donc envisager un procédé de « pyrolyse sélective » qui viserait à éliminer la résine UF du déchet initial, permettant ainsi de réduire considérablement la teneur en azote du panneau. Concernant la résine MF, sa température de dégradation est supérieure à celle du bois et ne permet pas une dévolatilisation en amont de celle du bois. Ces résultats ne se révèlent pas trop contraignants dans la mesure où la quantité de résine MF contenue dans le panneau de particules est faible (moins de 0,5% en masse) et que lors de la pyrolyse ou la gazéification à plus haute température, elle conduira à une teneur en polluant relativement faible.

2.2.2. Modélisation de la pyrolyse isotherme du panneau ainsi que de celle de ses constituants entre 260°C et 280°C

Le fait de travailler dans des conditions isothermes permet d'étudier la cinétique des réactions sans être influencé par les effets thermiques dus à l'élévation de température. Après avoir établi des modèles cinétiques de perte de masse pour les échantillons de panneau, de bois et de résines, il sera possible de comparer le comportement thermique du panneau à celui de la somme de ses constituants. Dans le cas d'une très forte similitude, notre travail serait simplifié par l'étude du comportement thermique des différents constituants du panneau pour déterminer les conditions qui maximisent des composés polluants sans trop dégrader le bois.

L'objet de ce travail n'étant pas une étude approfondie des cinétiques de dégradation du panneau et de ses constituants, nous avons opté pour le modèle de GRIQUI (2005) pour la description de la dégradation du bois et du panneau et pour des modèles simples pour la description de la dégradation des résines UF et MF.

2.2.2.1. Le Bois

Pour le bois, nous avons retenu le modèle de GRIQUI (2005) défini dans le chapitre I et limité aux trois étapes suivantes : le bois est réparti en trois fractions S_1 , S_2 et S_3 ; la fraction S_1 ne conduit qu'à un constituant gazeux G_1 ; la fraction S_2 conduit à un constituant gazeux G_2 et à un constituant solide C non dégradé (assimilé à du charbon) ; la fraction S_3 conduit à un constituant gazeux G_3 et à un constituant solide B que nous supposons non dégradé dans nos conditions de température ($< 300^\circ\text{C}$). α_1 , α_2 , α_3 , γ et β représentent les fractions massiques des cinq constituants S_1 , S_2 , S_3 , C et B . En admettant que ces lois cinétiques de dégradation

sont du premier ordre par rapport aux constituants S_1 , S_2 et S_3 , les bilans matière des composés solides sont respectivement :

$$\alpha_1 : S_1 \rightarrow G_1 \quad \frac{dm_{S_1}}{dt} = -k_1 \cdot m_{S_1} \quad (34)$$

$$\alpha_2 : S_2 \rightarrow G_2 + \gamma \cdot C \quad \frac{dm_{S_2}}{dt} = -k_2 \cdot m_{S_2} \quad (35)$$

$$\frac{dm_C}{dt} = \gamma \cdot k_2 \cdot m_{S_2} = \gamma \cdot k_2 \cdot \alpha_2 \cdot m_0 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (36)$$

$$\alpha_3 : S_3 \rightarrow G_3 + \beta \cdot B \quad \frac{dm_{S_3}}{dt} = -k_3 \cdot m_{S_3} \quad (37)$$

$$\frac{dm_B}{dt} = \beta \cdot k_3 \cdot m_{S_3} = \beta \cdot k_3 \cdot \alpha_3 \cdot m_0 \cdot \exp(-k_3 \cdot t) \quad (38)$$

Après intégration des équations précédentes, nous obtenons les cinq suivantes :

$$m_{S_1} = \alpha_1 \cdot m_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (39)$$

$$m_{S_2} = \alpha_2 \cdot m_0 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (40) \quad m_C = \gamma \cdot \alpha_2 \cdot m_0 \cdot [1 - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad (42)$$

$$m_{S_3} = \alpha_3 \cdot m_0 \cdot \exp(-k_3 \cdot t) \quad (41) \quad m_B = \beta \cdot \alpha_3 \cdot m_0 \cdot [1 - \exp(-k_3 \cdot t)] \quad (43)$$

Considérant $\frac{m_{(t)}}{m_0}$ comme la somme de la masse des cinq solides, on peut écrire:

$$\frac{m_{(t)}}{m_0} = \alpha_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \alpha_2 \cdot (1 - \gamma) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + \alpha_3 \cdot (1 - \beta) \cdot \exp(-k_3 \cdot t) + \gamma \cdot \alpha_2 + \beta \cdot \alpha_3 \quad (44)$$

Les valeurs des paramètres sont celles données par GRIQUI (2005) :

- $\alpha_1 + \alpha_2 = 0.4$ Dans notre cas, les valeurs de α_1 et α_2 ont été ajustées de 0,16 et 0,24 à 0,13 et 0,27 respectivement afin d'optimiser le modèle.
- $\alpha_3 = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2) = 0.6$

- $\beta = -2.4 * 10^{-3}T + 1.9252 \rightarrow \beta_{533K} = 0.646 ; \beta_{543K} = 0.622 ; \beta_{553K} = 0.598$
- $\gamma = 0.42$

En minimisant une fonction d'erreur $Er(k_1, k_2, k_3)$ construite entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (Cf **Figure 55**), les valeurs des constantes de vitesse k_i ont été déterminées et répertoriées dans le Tableau 24 à la fin de la fin de la partie 1.2.2:

$$Er(k_1, k_2, k_3) = \sum_i (X_{i,calc} - X_{i,exp})^2 \quad (45)$$

Avec $X_{i,calc}$, la masse réduite (m/m_0) calculée pour le $i^{ème}$ point de mesure

et $X_{i,exp}$, la masse réduite mesurée pour le $i^{ème}$ point de mesure

Un exemple de feuille de calcul ayant permis d'obtenir les valeurs des constantes de vitesse k_i apparaît en annexe III.

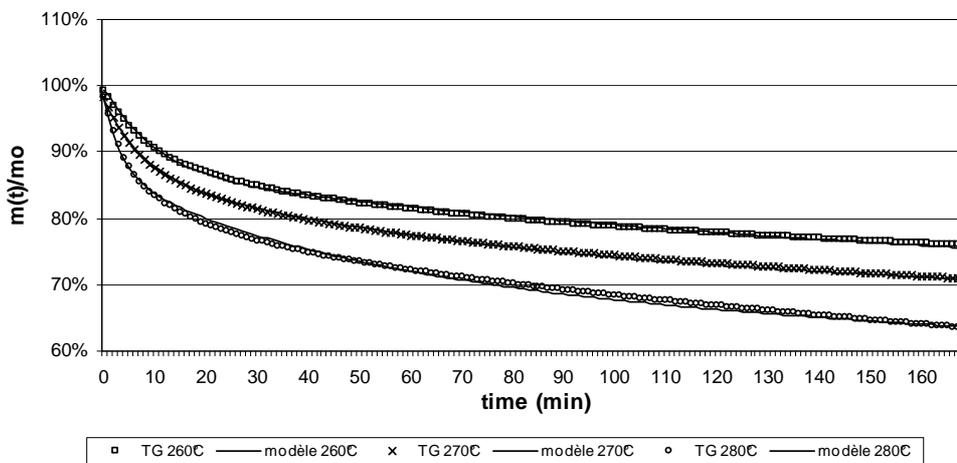


Figure 55: Courbes TG calculées et expérimentales pour le bois entre 260°C et 280°C en conditions isothermes

La variation des constantes de vitesse k_i en fonction de la température permet d'estimer les facteurs préexponentiels et l'énergie d'activation en sachant que les constantes vérifient une loi de type Arrhenius ($k_i = A_i \cdot \exp(-E_i / RT)$). En traçant $\ln(k_i) = f(1/T)$ (**Figure 56**), on obtient une droite dont le coefficient directeur est égal à $-E_i / R$ et dont l'ordonnée à l'origine est égale à $\ln(A_i)$.

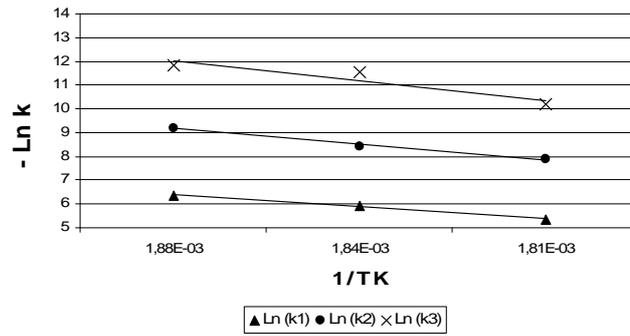


Figure 56: Evolution de Ln (ki) en fonction de 1/T (en K)

Les paramètres cinétiques déduits de la **Figure 56** sont donnés dans le Tableau 25 (Cf § 2.2.2.5). La modélisation des courbes de dégradation par le modèle envisagé est très satisfaisante (Cf **Figure 55**).

2.2.2.2. La résine UF

Pour la résine UF, la dégradation est représentée par deux réactions parallèles du premier ordre. Un solide S_1 se décompose pour produire une part de gaz volatiles G_A et une proportion λ_1 d'un solide B qui se décompose à son tour en gaz G_B . Les bilans matière pour les solides S_1 et B s'écrivent :

$$S_1 \rightarrow \lambda_1 \cdot B + G_{S_1} \quad \frac{dm_{S_1}}{dt} = -k_1 \cdot m_{S_1} \quad (46)$$

$$B \rightarrow G_B \quad \frac{dm_B}{dt} = \lambda_1 \cdot k_1 \cdot m_{S_1} - k_2 \cdot m_B \quad (47)$$

Les équations (45) et (46), sont obtenues par intégration des équations précédentes :

$$m_{S_1} = m_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (48)$$

$$m_B = \frac{\lambda_1 \cdot k_1 \cdot m_0}{k_1 - k_2} [\exp(-k_2 \cdot t) - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (49)$$

$\frac{m_{(t)}}{m_0}$ étant la somme de la masse des deux solides, on peut écrire:

$$\frac{m_{(t)}}{m_0} = \lambda_1 + \left[1 - \frac{\lambda_1 \cdot k_1}{k_1 - k_2} \right] \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{\lambda_1 \cdot k_1}{k_1 - k_2} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (50)$$

Comme pour le bois, la minimisation d'une fonction d'erreur permet de déterminer les différents paramètres du modèle. Ces paramètres et les constantes de vitesse sont répertoriés dans le Tableau 24 et le Tableau 25 . Le modèle conduit à une bonne représentation de la perte de masse réelle (**Figure 57**) et permet de prédire dans le domaine de température compris entre 260 et 280°C la perte de masse d'un échantillon de résine au cours du temps.

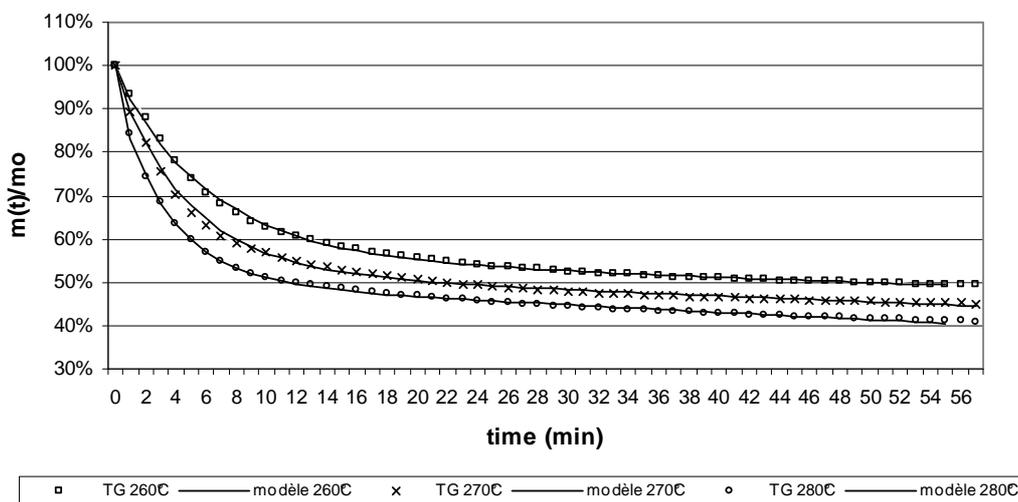
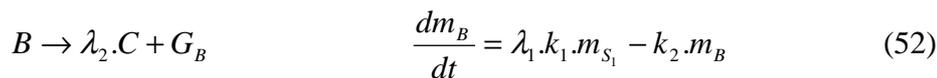
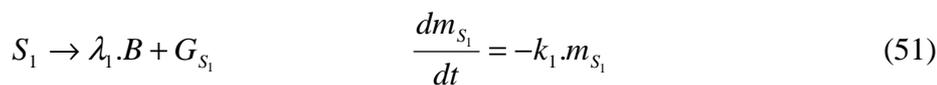


Figure 57: Courbes TG calculées et expérimentales pour la résine UF entre 260°C et 280°C en conditions isothermes

2.2.2.3. La résine MF

Dans le cas de la résine MF, la dégradation est représentée par deux réactions parallèles du premier ordre. Le solide A se décompose en une partie volatile G_A et en une proportion λ_1 d'un solide B, celui-ci se décompose à son tour pour produire une part volatile G_B et une proportion λ_2 d'un solide indécomposable dans les conditions de température étudiées.



Les équations (53), (54) et (55), sont obtenues par intégration des équations précédentes :

$$m_{S_1} = m_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (54)$$

$$m_B = \frac{\lambda_1 \cdot k_1 \cdot m_0}{k_1 - k_2} \cdot [\exp(-k_2 \cdot t) - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (55)$$

$$m_C = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot m_0}{k_1 - k_2} \cdot [k_2 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)] + \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot m_0 \quad (56)$$

Considérant $\frac{m(t)}{m_0}$ comme la somme de la masse des trois solides, on peut écrire:

$$\frac{m(t)}{m_0} = \lambda_1 \cdot \lambda_2 + \left[1 - \frac{\lambda_1}{k_1 - k_2} (k_1 - k_2 \cdot \lambda_2)\right] \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{k_1 \cdot \lambda_1 \cdot (1 - \lambda_2)}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 \cdot t) \quad (57)$$

La minimisation d'une fonction d'erreur permet de déterminer les constantes de vitesse et les différents paramètres du modèle qui sont répertoriées Tableau 24 et Tableau 25 . La **Figure 58** montre que le modèle conduit à une bonne représentation de la perte de masse réelle et permet de prédire dans ce domaine de température compris entre 260 et 280°C la perte de masse d'un échantillon de résine au cours du temps.

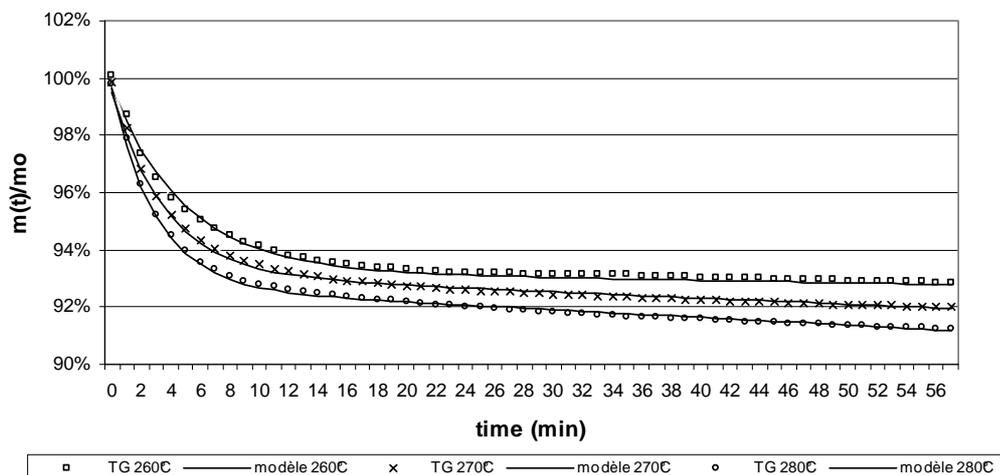


Figure 58: Courbes TG calculées et expérimentales pour la résine MF entre 260°C et 280°C en conditions isothermes

2.2.2.4. *Le panneau de particules*

Pour modéliser le comportement en pyrolyse du panneau dont la composition est à 90% de bois, 10 % de résine et UF et moins de 0,5 % de résine MF, deux approches sont envisagées :

- l'application directe des résultats précédents en considérant que le panneau se comporte à 90 % comme le bois et à 10 % comme la résine UF. La part de la résine MF est négligeable surtout pour les niveaux de températures étudiés.
- l'application d'un modèle semblable à celui utilisé pour le bois au cas du panneau de particules.

Les résultats expérimentaux sont ainsi dans un premier temps comparés à ceux de la somme de ses constituants en appliquant la relation suivante :

$$\frac{m_{calc. panneau}(t)}{m_{0, panneau}} = 0,9 \times \frac{m_{exp. bois}(t)}{m_{0, bois}} + 0,1 \times \frac{m_{exp. UF}(t)}{m_{0, UF}} \quad (58)$$

La **Figure 59** présente alors l'allure des courbes obtenues :

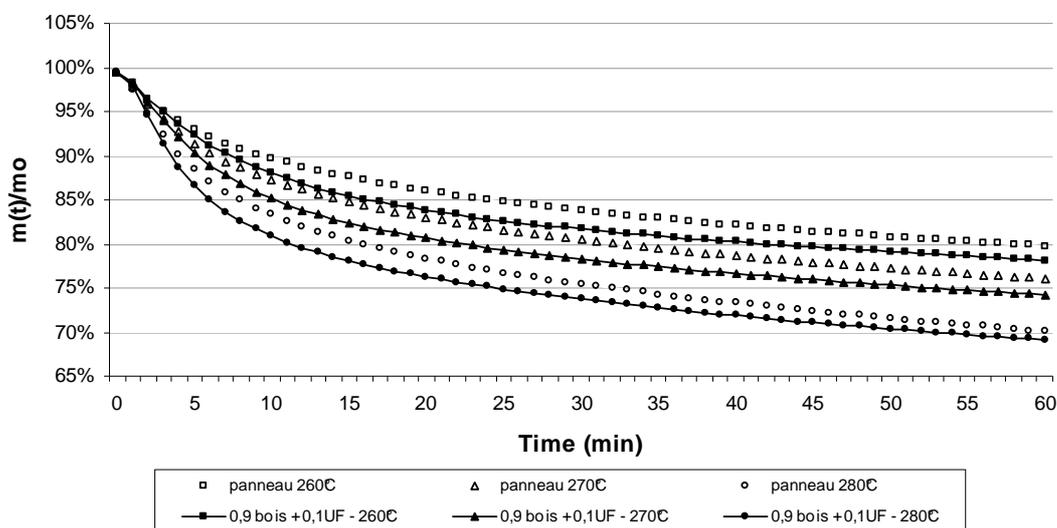


Figure 59: Courbes TG calculées et expérimentales pour le panneau de particules entre 260°C et 280°C en conditions isothermes

La comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales (**Figure 59**) montre que le panneau ne se comporte pas vraiment comme la somme de ses constituants. En

effet, quelle que soit la température de traitement et le temps de réaction, la masse résiduelle calculée est inférieure à celle observée expérimentalement.

Ce résultat peut s'expliquer par la présence de minéraux dans le bois et les résines. Il a été ainsi montré par MÜLLER-HAGEDORN (2003) que les minéraux ont un effet retardant sur le comportement thermique du bois. Il est aussi probable que la composition chimique de cette résine UF qui a réticulé en l'absence de bois soit différente d'une résine ayant réticulé au contact du bois (au moment de la fabrication du panneau). D'après PIZZI (1983), il existe entre les résines aminoplastes et le bois des liaisons secondaires de type Van der Waals et hydrogène qui peuvent vraisemblablement être une des origines des différences observées.

La première approche ne conduit pas à une bonne représentation de la dégradation du panneau. Nous avons donc cherché à appliquer au panneau réel le même type de modèle que pour le bois afin de compléter cette étude cinétique.

Les constantes cinétiques et les valeurs des différents paramètres qui en découlent apparaissent dans le Tableau 24 et le Tableau 25. Les résultats présentés sur la **Figure 60** révèlent une bonne représentation de la perte de masse réelle par le modèle et permettent de prédire dans le domaine de température compris entre 260 et 280°C la perte de masse d'un échantillon de résine au cours du temps.

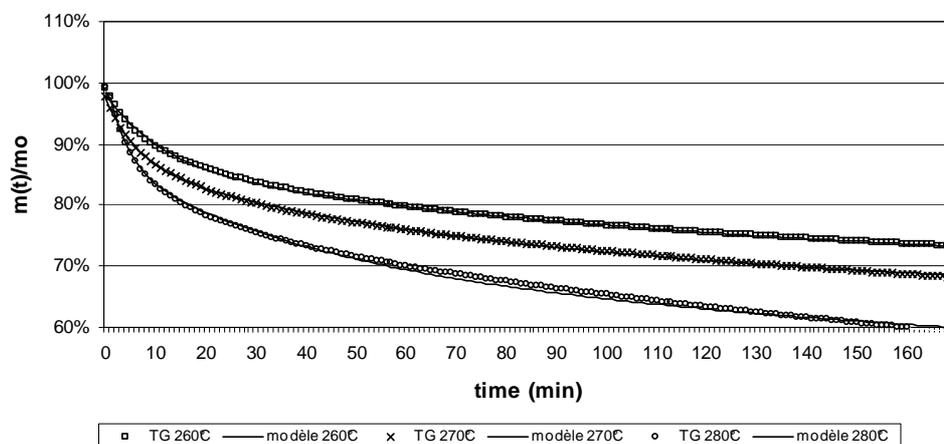


Figure 60: Courbes TG calculées et expérimentales pour le panneau de particule entre 260°C et 280°C en conditions isothermes

2.2.2.5. *Récapitulatif des résultats*

Tableau 24 : Constantes de vitesse k_i calculées par optimisation du modèle numérique

	T (°C)	k_1 (s-1)	k_2 (s-1)	k_3 (s-1)	λ_1	λ_2
Bois	260	1,75E-03	1,00E-04	7,15E-06		
	270	2,69E-03	2,22E-04	9,45E-06		
	280	4,71E-03	3,82E-04	3,79E-05		
Bois [Grioui]	250	9,50E-04	8,65E-05	8,63E-06		
	275	2,90E-03	2,25E-04	4,50E-05		
	260	1,52E-03	1,55E-04	5,85E-06		
Panneau	270	2,57E-03	2,52E-04	1,89E-05		
	280	4,41E-03	4,52E-04	6,99E-05		
	260	2,69E-03	3,89E-05		0,553	
Résine UF	270	3,49E-03	4,88E-05		0,519	
	280	4,73E-03	6,58E-05		0,497	
	260	4,31E-03	3,39E-04		0,937	0,985
Résine MF	270	5,42E-03	6,22E-04		0,935	0,982
	280	6,81E-03	9,85E-04		0,933	0,978

Tableau 25 : Paramètres cinétiques pour le panneau et ses constituants entre 260°C et 280°C

	A_1 (s-1)	A_2 (s-1)	A_3 (s-1)	E_1 (KJ/mol)	E_2 (KJ/mol)	E_3 (KJ/mol)
Bois	1,60E+09	1,07E+12	1,17E+01	122,18	163,67	204,39
Panneau	9,14E+09	1,20E+09	2,84E+02	130,48	131,606	304,19
Résine UF	1,61E+04	80,00		69,2	64,4	
Résine MF	1,37E+03	2,18E+09		56,1	130,7	

On peut constater que les constantes de vitesse obtenues pour le panneau sont voisines de celles du bois pour les fractions S_1 et S_2 . Les écarts observés sur la constante de vitesse k_3 ne sont pas significatifs dans la mesure où la fraction S_3 reste peu dégradée dans le domaine de température étudié.

L'étude du comportement du panneau en se basant sur la première approche montre qu'il ne se comporte pas comme la somme de ses constituants. L'étude thermogravimétrique des composants du panneau ne suffira donc pas pour proposer et optimiser les conditions de cette étape de « pyrolyse sélective ». ainsi, cette approche n'est pas représentative.

Une analyse des gaz produits et des résidus obtenus après traitement du panneau est donc nécessaire pour optimiser les conditions opératoires de cette première étape de pyrolyse sélective et pour en évaluer les performances. C'est l'objet du paragraphe suivant.

2.3. Etude dans le dispositif de laboratoire

Une approche plus analytique est proposée ici pour étudier cette étape de pyrolyse sélective. Le dispositif décrit dans le chapitre II permet de suivre de façon quasi-continu les produits issus de la dégradation du panneau sous atmosphère inerte.

La performance du procédé sera évaluée sur la quantité d'azote éliminée pour les différentes conditions. Ce sont donc les teneurs en gaz azotés qui sont principalement suivis dans cette phase de l'étude.

Les protocoles expérimentaux pour les différentes séries d'essais réalisées dans cette partie apparaissent en annexe XV.

2.3.1. Caractérisation des produits issus de la « pyrolyse sélective » du panneau de particules

La pyrolyse conduit à la production de gaz non condensables, de gaz condensables et de charbons. Il convient donc d'étudier la qualité et les quantités de ces produits grâce à différentes méthodes d'analyse. Les gaz non condensables et une partie des gaz condensables seront caractérisés par spectrométrie infra rouge. Les autres gaz condensables (goudrons) seront analysés par GC-MS. La caractérisation du charbon produit se fera dans un second temps par analyse élémentaire.

2.3.1.1. *Caractérisation des produits de pyrolyse par spectrométrie Infra rouge*

Le spectre infra rouge (**Figure 61**) révèle la présence de divers gaz que l'on peut scinder en deux groupes :

Les incondensables : dioxyde de carbone, monoxyde de carbone et des traces de méthane (moins de 0,1%).

Les condensables : eau, acide acétique, formaldéhyde, méthanol et différents composés azotés tels que l'ammoniac et l'acide isocyanique qui peuvent être attribués à la dégradation des résines UF et MF. On constate que l'acide cyanhydrique n'est pas produit au cours de ces essais (même à 400°C). Les travaux de HIRATA (1981) montrent que la production d'acide cyanhydrique ne débute, dans des proportions faibles, qu'à partir de 300°C. Si la production d'acide cyanhydrique a lieu dans nos conditions, elle n'est pas détectable avec le spectromètre infra rouge.

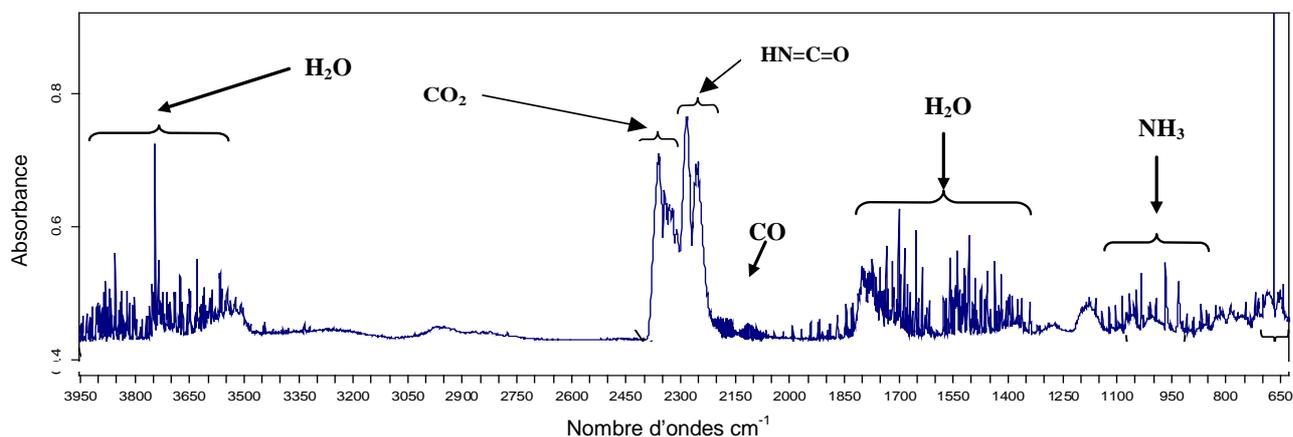


Figure 61: Spectre IR du mélange gaz de pyrolyse / gaz vecteur après trois minutes de traitement de 1 gramme de panneau à 300°C

Les différents gaz détectés au cours de cette première campagne d'essais correspondent tout à fait à ceux cités dans la littérature.

La présence d'ammoniac et d'acide isocyanique à des teneurs élevées est liée à la dégradation des résines. La littérature ne donne pas d'information particulière quant aux mécanismes de dégradation des résines UF et MF, cependant, l'observation des liaisons typiques présentes dans ces résines (**Figure 62**) permet d'imaginer les réactions susceptibles de se produire.

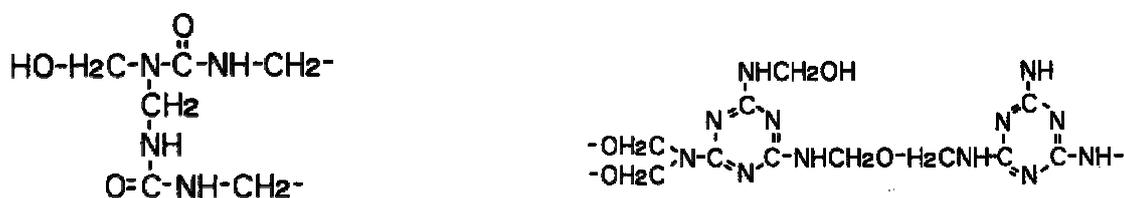


Figure 62: Liaisons typiques présentes dans les résines UF et MF [SCHANZER (2002)]

a) Mécanisme de dégradation de la résine UF

Les ponts méthylène présents en majorité (par rapport aux ponts di-méthylène éther) dans ce type de résine sont particulièrement fragiles surtout en présence d'eau et de chaleur [MARTIN-BIEGALKE (1993)]. L'hydrolyse de ces liaisons conduit à la libération d'urée qui se dégrade pour produire de l'ammoniac et de l'acide isocyanique (**Figure 63**).

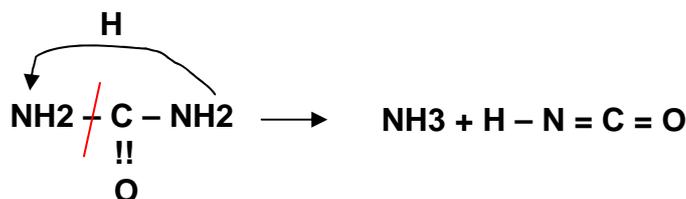


Figure 63: Mécanisme supposé de la dégradation de l'urée.

La rupture des liaisons C – N dans la résine UF conduit simplement à la formation de HNCO suivant le mécanisme suivant (**Figure 64**):

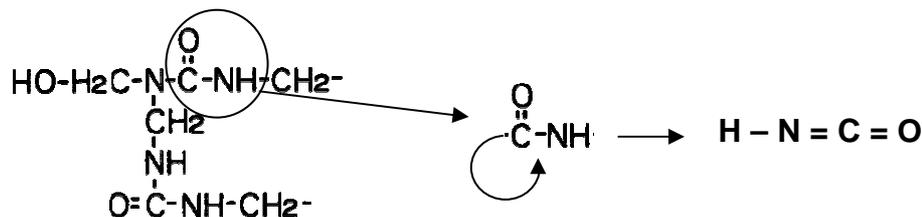


Figure 64: Mécanisme supposé de formation de l'acide isocyanique à partir de la résine UF.

Il est aussi vraisemblable que la dégradation de la structure de la résine UF conduise à la production d'acide carbamique ($\text{NH}_2\text{-COOH}$) qui se dégrade à son tour pour produire du dioxyde de carbone et de l'ammoniac [REMKO (1995)].

Ces réactions ne sont pas les seules mais représentent très certainement une part importante du mécanisme de dégradation des résines UF. Elles permettent, en outre, d'expliquer simplement la production d'ammoniac, d'acide isocyanique et de dioxyde de carbone.

La rupture de liaison double C = O demande une quantité d'énergie assez importante ce qui explique l'absence ou la faible quantité d'acide cyanhydrique pour des températures inférieures à 400°C .

D'après [BIMER (1998)], la dégradation de l'urée peut conduire à la formation de différents composés suivant le schéma **Figure 65** :

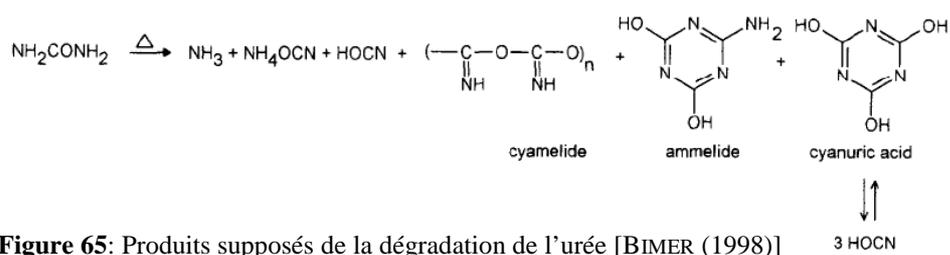


Figure 65: Produits supposés de la dégradation de l'urée [BIMER (1998)]

Les différents auteurs ont pu analyser de l'ammoniac et de l'acide isocyanique ainsi que d'autres composés non observés lors de nos essais. Il peut s'agir d'intermédiaires réactionnels qui se dégradent rapidement.

b) Mécanisme de dégradation des résines MF

Concernant la dégradation de la résine MF, les mécanismes sont plus compliqués. En se basant sur le mécanisme supposé de BIMER (1998) (**Figure 66**) qui décrit l'acide cyanurique comme un des produits finaux de la dégradation de la mélamine, il est possible d'expliquer la formation d'acide isocyanique et d'ammoniac à partir des unités de mélamine.

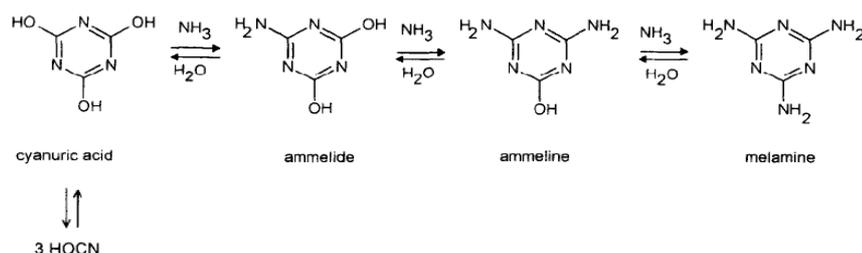


Figure 66: Produits supposés de la dégradation de la mélamine [BIMER (1998)]

Il faut cependant rester prudent quant à la description de ce mécanisme puisque [BIMER (1998)] ne précise pas les conditions (températures, pression) de ce type de réaction. Il apparaît d'ailleurs que la transformation de l'acide cyanurique en acide isocyanique (réaction de synthèse de l'acide isocyanique décrite par [RAUNIER (2003)]) se fait à des températures proches de 650°C, niveau de température non atteint dans notre procédé pour la première phase de pyrolyse sélective.

2.3.1.2. Caractérisation des gaz condensables par GC-MS

Le Tableau 26 résume l'ensemble des composés condensables produits au cours de la phase de pyrolyse sélective entre 250 et 400°C. Les cases grisées correspondent aux composés majoritaires et les cases jaunes aux composés azotés.

Il apparaît que la moitié des composés identifiés sont déjà cités dans d'autres travaux qui apparaissent dans la colonne « références » (plus de 60 % sans tenir compte des composés azotés issus de la dégradation des résines UF et MF). Les condensables (en dehors des goudrons azotés) qui n'ont pas été cités précédemment dans les travaux présentés sont cependant très proches des autres comme le Furan, 2,5 – dimethyl ou le 2 – cyclopentene – 2 one. Il apparaît clairement que l'ensemble de ces produits appartient à la classe des goudrons primaires (même si quelques goudrons secondaires sont déjà présents comme le benzène ou les crésols). La distinction entre goudrons primaires et secondaires est d'ailleurs assez floue comme le précise MILNE (1998).

Les produits analysés ici apparaissent donc comme des produits de la dégradation primaire des constituants du bois. Les furfural, furanone et cyclopentenone sont issus de la dégradation de la cellulose. Les syringol, eugenol et guaïacol très proches des précurseurs de la lignine (phénol ramifié) correspondent très certainement à sa dégradation. Les composés azotés présents en grande quantité sont issus de la dégradation des résines aminoplastes. Cette analyse spécifique n'a pas pu être comparée à d'autres travaux par manque de données. Cette partie du travail sur la détermination des goudrons primaires issus de la pyrolyse basse température est ainsi nouvelle.

Tableau 26 : Liste des gaz condensables produits au cours de l'étape de pyrolyse sélective

RT (min)	Composés	Référence
5,12	Benzène	[Branca (2003)], [Milne (1998)], [Morf (2002)]
5,61	Acide acétique	[Branca (2003)], [Milne (1998)], [Morf (2002)]
5,97	Furan, 2,5 - dimethyl	
6,92	1H - pyrrole, 1 - methyl	
7,55	Pyridine	[Milne (1998)]
8,7	Cyclopentanone	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
9	Glycolamide	
9,36	Propanoic acid	[Milne (1998)]
9,55	3 - furaldehyde	[Branca (2003)]
9,66	Dimethylfuran (DMF ; Formamide,N,N - dimethyl)	
9,86	m - cresol (3 - methylphenol)	[Branca (2003)], [Milne (1998)], [Morf (2002)]
10,06	Pyrazine - methyl	
10,13	2 - pyridinamine	
10,24	Furfural	[Milne (1998)], [Morf (2002)]
10,34	2 - cyclopenten - 1 - one	
10,88	Formamide, N - methyl	
11,31	Pyrrole, 2,5 - dimethyl	
11,65	Furfuryl alcohol (2 - furanmethanol)	[Branca (2003)], [Milne (1998)], [Morf (2002)]
12,09	2 - propanone, 1 - (acetyloxy)	
12,78	Acetamide, N, N - dimethyl	
12,91	Furfuryl formate	
13,06	2 - methyl -2 -cyclopenten - 1 one	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
13,22	Ethanone, 1 - (2 - furanyl)	
13,41	Pyrazine, 2,6 - dimethyl	
14,2	2 (5H) - furanone	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
14,89	2 (5H) - furanone, 5 - methyl	[Branca (2003)]
15,1	4 (1H) - pyrimidinone, 6 - methyl	
15,38	2 - butanone, 1 - (acetyloxy)	
15,66	Methyl 2 - furoate	
15,73	2, cyclopeneten - 1 one, 3 - methyl	[Branca (2003)]
16,23	2 (5H) - furanone, 3 - methyl	[Branca (2003)]
16,37	Pentanoic acid	[Milne (1998)]
16,63	Phenol	[Branca (2003)], [Milne (1998)], [Morf (2002)]
17,08	Pyridine, 3 - methoxy	
17,54	Limonène	
18,53	1,2 - cyclopentanedione, 3 - methyl	
18,92	4 - methyl - 5H - furan - 2 - one	
19,19	1,3 cyclopentanedione, 2,4 - dimethyl	
19,92	Guaïacol	[Branca (2003)], [Milne (1998)], [Morf (2002)]
20,03	Phenol, 2 - methoxy	
21,33	2 - cyclopenten -1- one, 3 ethyl - 2 hydroxy	[Branca (2003)]
22,89	1 - furfurylpyrrole (1H - pyrrole, 1 - (2 - furanmethyl))	
23,32 ; 23,40	o et p - cresol	[Branca (2003)], [Milne (1998)], [Morf (2002)]
24,08	4,6 dimethyl - 2 pyrimidone	
24,53	1 - propyl - 4 - piperidone	
25,25	1H, 1,2,4 - tryazole - 5 amine, 1 - methyl	
25,72	4 - (2 - furyl) pyridine	
25,95	4 ethylguaïacol (Phenol, 4 - ethyl - 2 methoxy)	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
27,24	2 - methoxy -4 - vinylphenol	[Branca (2003)]
28,29	Syringol (Phenol, 2,6 - dimethoxy)	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
28,36	Eugenol	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
29,81	Isœugenol (Phenol, 2 - methoxy - 4 - (1 - propenyl))	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
31,07	Isœugenol	[Branca (2003)], [Milne (1998)]
32,82	Benzène, 1,2,3 - trimethoxy - 5 methyl	[Branca (2003)]
35,81	Methoxyeugenol (Phenol, 2,6 - dimethoxy - 4 -(2 - propenyl))	

Les différents produits de pyrolyse ayant été caractérisés, il s'agit maintenant d'étudier la première phase dite de « pyrolyse sélective ».

2.3.1.3. Description des différentes phases au cours de la pyrolyse sélective

Les études successives des différents spectres enregistrés au cours de chaque essai permettent de tracer l'évolution de la composition des gaz éliminés en fonction du temps (**Figure 67**). Quelle que soit la température (250°C à 400°C), l'étape d'épuration peut être décrite ainsi :

- Dès le début de l'essai, on observe une production d'eau qui correspond à la phase de séchage et de montée en température de l'échantillon de panneau ;
- Ensuite, la teneur en eau diminue rapidement parallèlement à l'apparition de l'acide isocyanique, de l'ammoniac, du monoxyde et du dioxyde de carbone qui témoignent de la dégradation de la résine UF et du bois ;
- Après quelques minutes de traitement (dépendant de la température de la réaction), les teneurs en ammoniac et en acide isocyanique diminuent pour atteindre une valeur proche de zéro, moment à partir duquel le traitement peut être considéré comme achevé vis-à-vis de l'élimination de l'azote.

Le dégagement de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'eau se poursuit cependant, signifiant que le bois continue de se dégrader alors qu'on n'élimine plus d'azote.

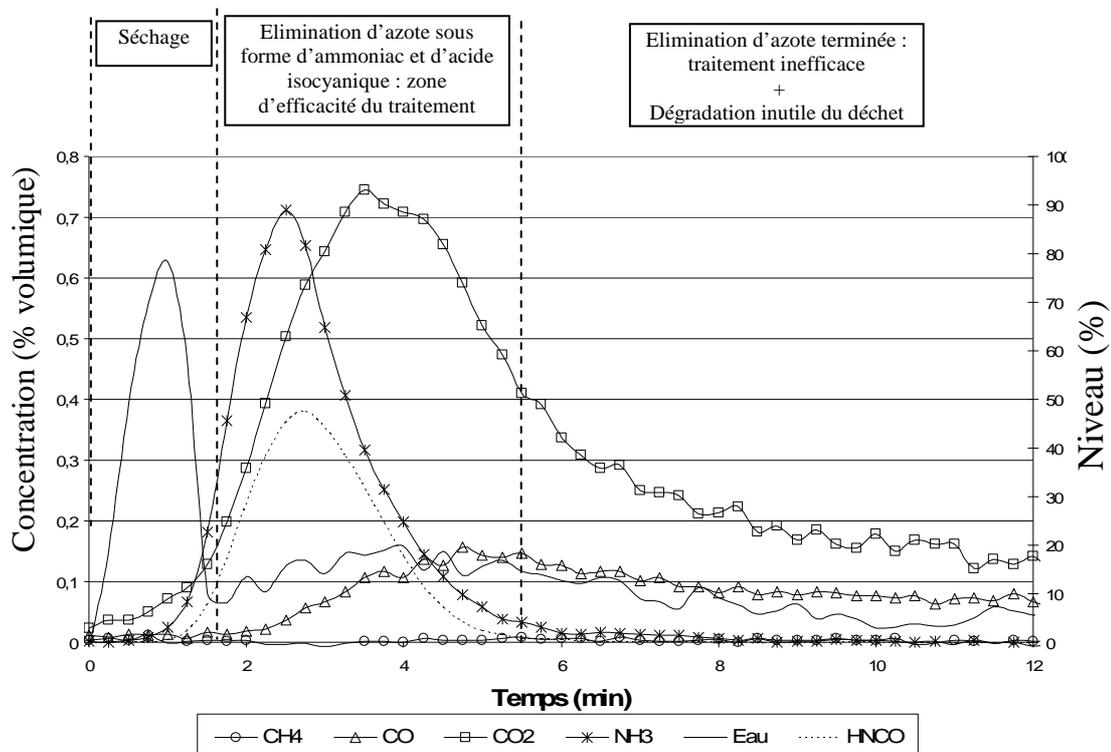


Figure 67: Evolution de la composition du mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours d'un traitement de 1 g de panneau à 300°C

Selon les températures de réaction, une durée optimale de traitement peut être déterminée pour l'élimination maximale d'azote tout en conservant le maximum de matière dans le résidu solide.

2.3.2. Détermination des durées optimales de traitement

L'azote présent dans le déchet est éliminé principalement, sous forme d'ammoniac et d'acide isocyanique. La teneur de ces deux composés dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse est donc un très bon indicateur de la performance du procédé en terme d'élimination d'azote. Un critère a été choisi pour déterminer le temps optimal de traitement : il est basé sur la teneur en ammoniac ; le traitement est considéré terminé lorsque la teneur en ammoniac dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse devient inférieure à 100 ppm.

Le niveau en acide isocyanique est un autre indicateur possible mais le fait que l'analyse ne soit pas quantitative pour ce composé nous a conduit à opter pour la première méthode.

Les durées optimales de traitement sont ainsi obtenues à partir des courbes d'évolution des teneurs en ammoniac (**Figure 68**). Les valeurs obtenues sont consignées dans le Tableau 27. La **Figure 69** révèle que l'évolution du niveau d'acide isocyanique suit relativement bien celle d'ammoniac, ce qui démontre que le seul critère basé sur la teneur en ammoniac est suffisant pour déterminer les durées optimales de traitement.

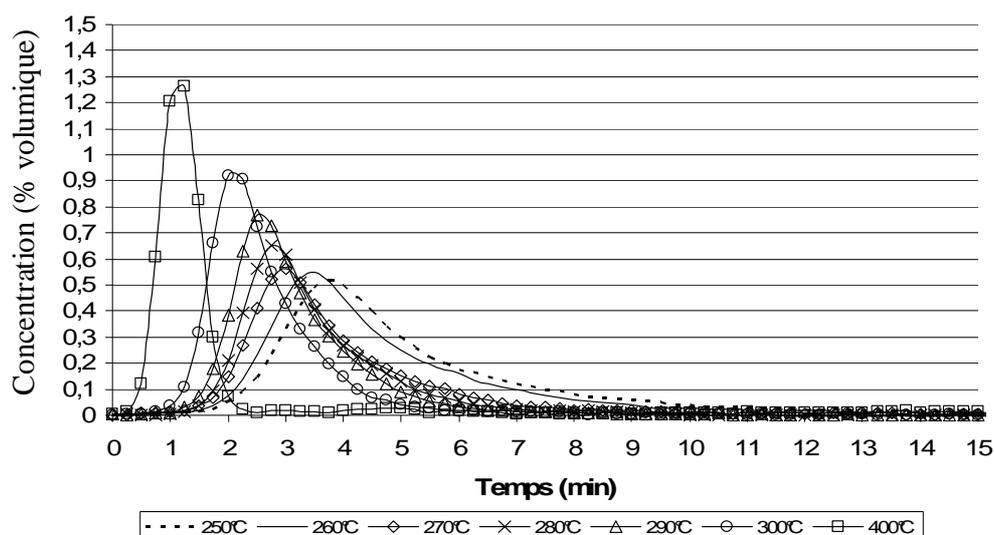


Figure 68: Evolution du pourcentage en ammoniac dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures

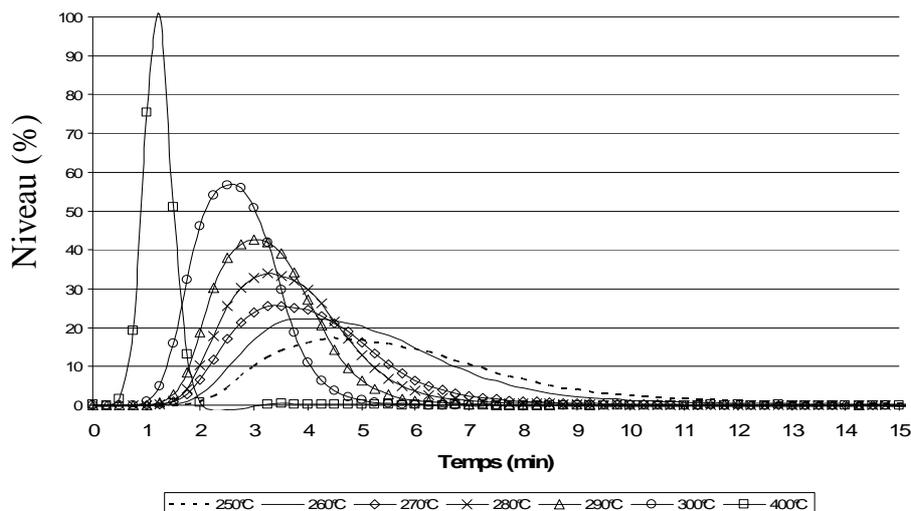


Figure 69: Evolution du niveau en acide isocyanique dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures

Tableau 27 : Durées optimales de traitement en fonction de la température et du critère choisi

T°C	< 100 ppm NH ₃
250	14,5
260	13
270	11
280	9,5
290	9
300	8
400	2,5

Sept types de traitement correspondant chacun à un couple température / temps de traitement sont alors définis dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Récapitulatif des conditions optimales pour les sept types de traitements définis

Type de traitement n°	Température de traitement (°C)	Temps de traitement (min)
1	250	14,5
2	260	13
3	270	11
4	280	9,5
5	290	9
6	300	8
7	400	2,5

A ce stade, le traitement à 400°C est le plus intéressant puisque c'est celui qui est le plus rapide, aspect très important du point de vue économique. Cependant, le temps de traitement n'est pas le seul critère pour déterminer la performance du procédé. L'objectif majeur est d'éliminer l'azote contenu initialement dans le déchet : il est donc nécessaire de

classer aussi les différents types de traitement selon leur efficacité en terme d'élimination d'azote. Deux approches sont proposées :

- la première est de considérer que la quantité d'azote éliminée sous forme d'ammoniac est un bon marqueur de la quantité totale d'azote éliminée au cours du traitement. La quantification de l'ammoniac volatilisé permet donc de classer les différents traitements en terme d'élimination d'azote.
- la seconde est plus globale puisqu'on propose de mesurer directement la quantité d'azote restant dans le résidu par analyse élémentaire.

Il est aussi important de s'intéresser à l'aspect énergétique de la transformation : une étude des résidus en bombe calorimétrique permettra de déterminer leur pouvoir calorifique et de classer les différents traitements en terme d'efficacité énergétique.

2.3.3. Détermination des volumes de gaz produits

Le volume d'ammoniac généré au cours d'un essai est calculé par intégration de la courbe d'évolution de sa teneur au cours du temps tel qu'il l'est décrit dans le chapitre « matériel et méthode ». Pour chaque type de traitement, le volume d'ammoniac éliminé est répertorié dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Volume d'ammoniac produit au cours des différents types de traitements

Type de traitement	Volume NH ₃ (mL/g)	Masse NH ₃ (mg/g)	Masse N contenue dans NH ₃ (mg)	% azote éliminé sous forme de NH ₃
1	14,9	11,3	9,3	18,5
2	16,2	12,3	10,1	20,2
3	13,4	10,2	8,4	16,7
4	14,1	10,7	8,8	17,5
5	14,5	11	9,1	18,0
6	15,3	11,6	9,6	19,0
7	12,1	9,2	7,6	15,1

Le volume d'ammoniac généré semble très peu dépendant du type de traitement. La performance du procédé en terme d'élimination d'azote ne semble pas influencée par le type de traitement. Il faut cependant être prudent avec ces résultats puisque la quantité des autres composés azotés (acide isocyanique et goudrons azotés) n'a pas été mesurée. L'analyse élémentaire des résidus réalisée plus tard permettra de s'affranchir de ce manque d'information.

En procédant de la même façon, l'intégration des courbes d'évolution des teneurs en CO et CO₂ (**Figure 70** et **Figure 71**) permet de calculer le volume de chaque gaz produit au cours d'un essai. Contrairement à l'ammoniac, les volumes de CO et de CO₂ sont très dépendants du type de traitement (Tableau 30).

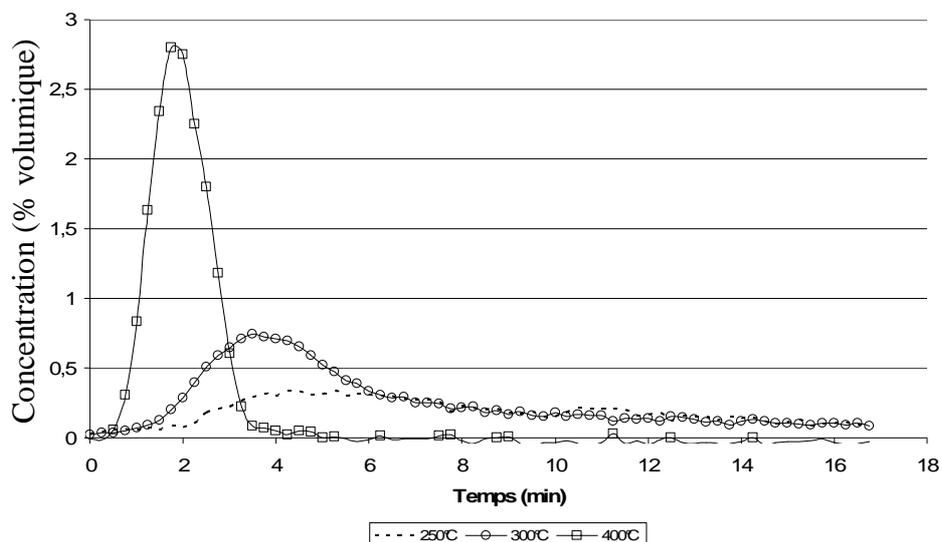


Figure 70: Evolution de la teneur en monoxyde de carbone dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures

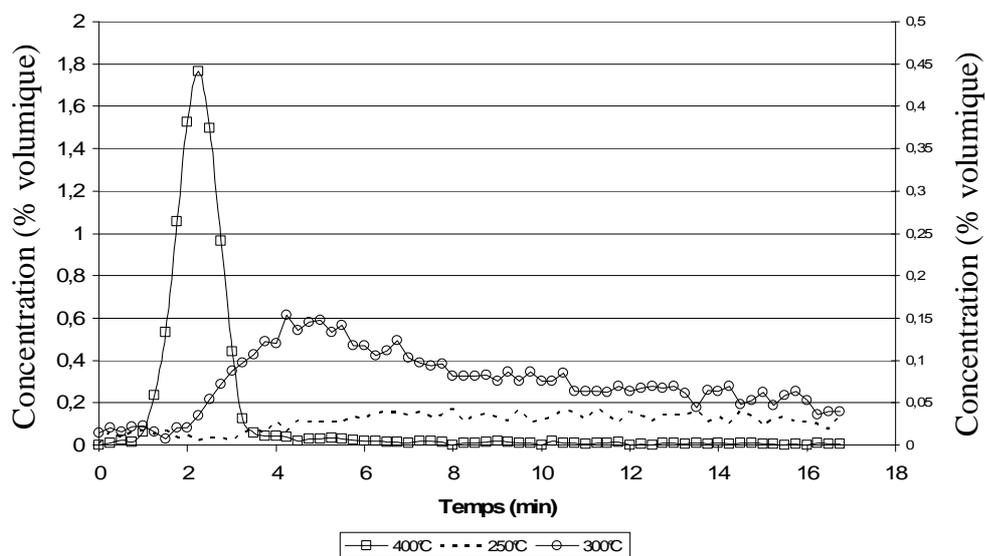


Figure 71: Evolution de la teneur en dioxyde de carbone dans le mélange gaz vecteur / gaz de pyrolyse au cours du temps et pour différentes températures

Tableau 30 : Volumes et masses de CO et CO₂ produits au cours des différents types de traitement (exprimés en mL et mg par gramme de panneau humide ($h_{brut} = 7\%$))

Type de traitement	Volume (mL/g)		Masse (mg/g)	
	CO ₂	CO	CO ₂	CO
1	13,7	1,4	26,9	1,8
2	22,5	2,4	44,2	3,0
3	22,5	3,8	44,2	4,8
4	26,4	5,5	51,9	6,9
5	26,8	5,2	52,6	6,5
6	29	4,8	57,0	6,0
7	35,9	13,1	70,5	16,4

Une augmentation très nette des dégagements de CO et CO₂ se produit avec l'augmentation de la température de traitement ce qui implique une augmentation du taux de dégradation de l'échantillon (résultats confirmés par la mesure des masses résiduelles) et probablement une diminution de l'efficacité énergétique de la transformation.

La seconde approche proposée consiste, au travers de l'analyse élémentaire des résidus, de déterminer la quantité d'azote et des autres éléments présents dans les échantillons de déchets traités et d'en déduire ainsi le pourcentage éliminé (taux d'élimination) au cours de l'étape de pyrolyse sélective.

2.3.4. Taux d'élimination de composés élémentaires (analyse élémentaire des résidus)

Le résultat des analyses élémentaires ainsi que les masses résiduelles des échantillons traités apparaissent dans le Tableau 31 :

Tableau 31 : Analyse élémentaire et masse résiduelle des échantillons traités

Type d'échantillon	C	H	O	N	masse résiduelle sèche (mg)
non traité	47,3	5,8	43,1	5,4	930
1	53,2	5,5	38,4	2,1	750
2	52,5	5,6	39,1	2,2	720
3	53,0	5,5	37,3	2,3	690
4	52,1	5,1	37,3	2,8	650
5	54,6	5,2	36,3	2,5	610
6	54,8	4,9	34,6	2,9	575
7	63,4	4,5	22,5	3,3	390

La teneur en azote des différents échantillons varie entre 2,1 % et 3,3 % indiquant qu'il reste une quantité non négligeable d'azote dans le déchet traité. Cette teneur est cependant deux fois plus faible que la teneur initiale, ce qui montre l'intérêt de notre traitement.

Le taux d'élimination de l'azote est calculé à partir de la composition élémentaire du panneau initial, du panneau traité et de la masse résiduelle à l'issue de chaque essai. Le calcul est décrit dans le § 3.2 du chapitre II.

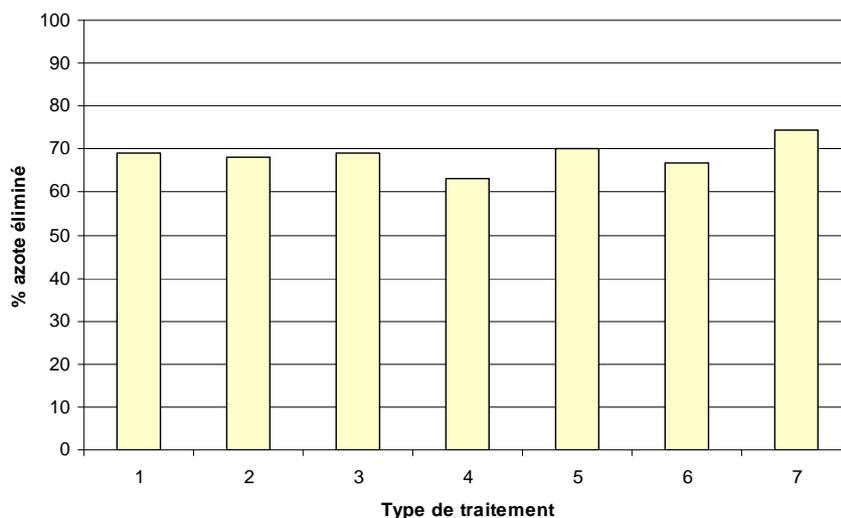


Figure 72: Taux d'élimination de l'azote pour les différents types de traitement

Les résultats obtenus reportés sur l'histogramme de la **Figure 72** révèle que la quantité d'azote éliminé varie entre 65 % et 75 % (la moyenne est d'environ 69 %) par rapport à la quantité initiale. Aucune tendance entre la température de traitement et la qualité de l'épuration n'a pu être déduite. Ces résultats viennent donc confirmer ceux obtenus dans la partie précédente.

Ainsi, concernant le premier objectif de cette étape d'épuration (élimination de l'azote), le traitement à 400°C semble le plus intéressant puisqu'il permet d'éliminer autant d'azote que les autres en un temps inférieur.

Pour compléter cette étude, l'analyse élémentaire a été étendue aux quantités de C, H et O. A partir des résultats donnés dans le Tableau 31, on peut, comme dans le cas de l'azote, préciser les taux d'élimination du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. La **Figure 73** illustre les résultats obtenus et montre que, contrairement à l'élimination de l'azote, celle des autres composés élémentaires est très dépendante de la température de traitement.

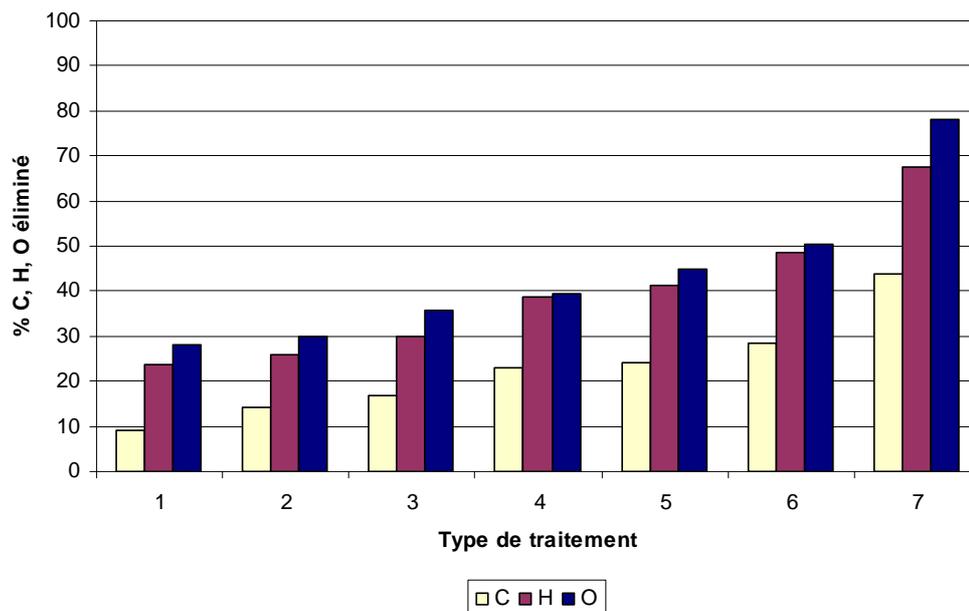


Figure 73: Taux d'élimination des constituants C, H, O au cours des différents types de traitement

Plus la température de traitement est élevée – et bien que la durée de traitement soit plus courte – plus les quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxygène volatilisées sont importantes ce qui témoigne d'une augmentation du taux de dégradation des échantillons. La mesure des masses résiduelles après traitement (Tableau 31) vient confirmer ces résultats : la masse résiduelle décroît de 0,75 g à 0,39 g entre 250°C et 400°C ce qui indique une perte de matière combustible.

La pyrolyse conduit outre les gaz et les solides à une production de liquides (gaz condensables), ceux-ci sont également suivis pour effectuer un bilan complet.

2.3.5. Masse de gaz condensables

Suite aux résultats précédents et pour limiter le nombre d'essais, cette partie du travail a été menée aux trois niveaux de température qui semblent les plus intéressants soit 250°C, 300°C et 400°C.

Tableau 32 : Masses de gaz condensables générés au cours de la première étape (exprimées en g/g de panneau humide ($h_{brut}=7\%$))

Type de traitement	$M_{condenseur-humide}$ (g)	$M_{condenseur-sec}$ (g)	M_{hum} (g/g)	$M_{NH3-condensé}$ (g/g)	M_{cond} (g/g)
250°C	86,49	87,257	0,07	0,009	0,074
300°C	89,109	90,317	0,07	0,01	0,162
400°C	88,857	90,909	0,07	0,008	0,332

La dernière colonne du Tableau 32 révèle que la quantité de gaz condensables (eau de constitution prise en compte) est très influencée par le type de traitement ; la part de condensables passe de 7,5 % à 33 % entre les traitements à 250°C et 400°C.

La composition exacte de ces huiles n'a pas été déterminée, aussi, il ne sera pas possible d'en déterminer le contenu énergétique. Il est cependant évident que cette quantité d'énergie n'est pas négligeable et que la valorisation de ces produits ne doit pas être écartée. La présence de grande quantité de composés azotés peut alors poser des problèmes dans le cas d'une combustion. Des travaux spécifiques sur ces huiles sont menées par d'autres équipes de recherche et ne sont pas abordés ici.

Afin de compléter l'étude de cette étape de pyrolyse sélective, on se propose d'établir les bilans matière pour les différents traitements afin de vérifier la cohérence des résultats obtenus et de déterminer la répartition de la production de gaz, de condensables et de solide carboné en fonction des conditions opératoires. Des bilans plus précis (azote et carbone) ne peuvent être réalisés puisque tous les composés n'ont pas été mesurés, en particulier, l'acide isocyanique et les condensables.

2.3.6. Bilans matière

Le Tableau 33 récapitule les différents résultats obtenus. Les hypothèses suivantes ont été posées pour réaliser les calculs des bilans matière :

- la masse de gaz non condensables prend en compte les masses de CO, CO₂ et NH₃. La masse d'acide isocyanique n'est pas prise en compte car elle apparaît dans les gaz condensables ;
- la masse de gaz condensables est la somme des masses d'acide isocyanique, d'eau (de constitution et non due à l'humidité de l'échantillon) et de goudrons (elle ne prend pas en compte la masse d'ammoniac déjà retenue dans la masse de gaz).

Tableau 33 : Bilans matière pour différents types de traitement

Type de traitement	Masse sèche initiale	Gaz		Solide	Bilan matière %
		non condensables	condensables		
		mg / %			
250°C	930 / 100	39,4 / 4,2	74,4 / 8	750 / 80,6	92,9
300°C	930 / 100	75,9 / 8,2	162 / 17,4	575 / 61,8	87,4
400°C	930 / 100	102,4 / 11	332,1 / 35,7	390 / 41,9	88,7

Le bilan matière global représente environ 90 % de la masse initiale. Les 10 % non quantifiés sont surtout composés de suies (dépôts sur le réacteur) et de condensables (n'ayant pas été piégés dans le condenseur).

Nous pouvons remarquer de plus que, même si la température de traitement n'a pas d'impact sur le bilan global, l'élévation de celle-ci a une nette incidence sur la répartition des différents produits de pyrolyse. La hausse de la température provoque ainsi une augmentation de la production de gaz et d'huiles au détriment de celle du solide. C'est d'ailleurs la part d'huiles qui augmente principalement.

Ces informations permettent de nous orienter par rapport au choix du meilleur type de traitement. L'objectif principal de cette étape d'épuration sélective étant de générer un combustible propre, c'est le traitement à plus basse température (type 1) qui paraît le plus approprié car il génère un solide facilement exploitable.

Pour apporter des données énergétiques à chaque type de traitement, le *PCI* des échantillons traités est calculé à partir de leur pouvoir calorifique supérieur (*PCS*) mesuré en bombe calorimétrique et de la teneur en hydrogène. La méthode de calcul est précisée dans le § 3.3.4 du chapitre II.

2.3.7. Rendement énergétique

Il convient ici de préciser que le rendement énergétique est calculé en faisant le rapport de l'énergie contenue dans le résidu après traitement sur celle initialement contenue dans le déchet. Ce rendement ne tient pas compte de :

- l'énergie contenue dans les gaz produits (CO et condensables) qui pourraient être brûlés après épuration pour fournir l'énergie nécessaire afin d'entretenir le procédé sans apport extérieur. Le rendement sera, de ce point de vue, sous estimé ;
- l'énergie nécessaire à entretenir le procédé (non quantifiable sur ce banc d'essai).

De ce point de vue, le rendement sera sur estimé.

Tableau 34 : *PCI* des échantillons traités et rendement énergétique de chaque type de traitement

Type d'échantillon	<i>PCI</i> (kJ / kg)	masse résiduelle sèche (mg)	Contenu énergétique (J)	Rendement énergétique (%)
non traité	17528	930	16301	100,0
1	19565	750	14674	90,0
2	19796	720	14253	87,4
3	20184	690	13927	85,4
4	20500	650	13325	81,7
5	20922	610	12763	78,3
6	21675	575	12463	76,5
7	24008	390	9363	57,4

Ce rendement énergétique est fortement affecté par le type de traitement. Lorsque la température de traitement augmente, le rendement diminue, principalement parce que la masse résiduelle de l'échantillon diminue.

La quantité d'énergie contenue dans les autres produits de pyrolyse (gaz et condensables) permettrait alors de rééquilibrer ce rendement énergétique. Cependant, l'objectif étant de produire un combustible voué à une valorisation énergétique, c'est bien le traitement à 250°C qui permet d'obtenir les meilleurs résultats.

2.4. Conclusions sur l'étape de pyrolyse sélective

Les résultats obtenus au cours de cette première partie ont apporté des informations utiles au choix des conditions opératoires optimales de cette étape d'épuration sélective. Il apparaît que le type de traitement n'influence pas la performance du procédé en terme d'élimination d'azote. Il a cependant une incidence sur le rendement énergétique qui diminue avec l'augmentation de la température. Afin d'améliorer ce rendement, l'utilisation des produits de pyrolyse (autre que le solide) est une bonne solution. Dans cette optique, le traitement basse température (qui limite la production d'huiles) est à nouveau le plus adapté.

Une étude sur un pilote industriel permettrait, à ce stade de l'étude, de contrôler la viabilité technico-économique de ce traitement et d'en déterminer les conditions opératoires optimales.

Un paramètre qui peut aussi permettre de déterminer les conditions optimales pour cette première étape est le *PCI* du combustible obtenu. En effet, si le combustible généré est destiné à être déplacé, il faudra alors privilégier la production d'un combustible à fort *PCI* pour augmenter la quantité d'énergie déplacée par camion.

Il apparaît donc que le choix des conditions optimales de traitement ne peut pas se faire totalement à partir des résultats obtenus au cours de cette première partie.

Du point de vue scientifique, il apparaît cependant que le traitement à 250°C semble le plus intéressant car il permet dans le même temps de réduire fortement les quantités d'azote sans limiter le contenu énergétique du combustible produit.

3. Etude de la gazéification du panneau initial et des combustibles issus de la première étape

L'objet de cette seconde partie est d'étudier la gazéification du combustible généré lors de la première étape du procédé et de comparer les résultats obtenus avec la gazéification directe du panneau. Quatre types d'échantillons ont été sélectionnés pour étudier l'influence des conditions de la première étape du procédé sur celle de gazéification : les combustibles prétraités à 250°C, 300°C et 400°C nommés respectivement p_250°C, p_300°C et p_400°C et le panneau non traité. On étudiera dans cette partie l'influence de la température et de la présence d'eau sur la qualité et la quantité des gaz produits.

Le réacteur utilisé étant dans la configuration d'un lit léché (c'est-à-dire que les gaz émis lors des réactions sont directement éliminés et ne rentrent pas en contact avec le combustible), l'agent gazéifiant ne peut être de l'air. On rappelle que dans la plupart des installations industrielles, l'air introduit ne sert pas d'agent gazéifiant, mais permet d'oxyder le charbon de façon à apporter de l'énergie et à produire de l'eau et du CO₂ qui agiront comme agents gazéifiants. Dans notre cas, c'est la vapeur d'eau qui est choisie comme agent oxydant.

Le suivi de la gazéification se fera en deux étapes : analyse de la phase de pyrolyse (différentes de la phase de pyrolyse sélective) avec le système GC-TCD et suivi de la gazéification du résidu de pyrolyse par spectrométrie infrarouge.

Les protocoles expérimentaux pour les différentes séries d'essais réalisées dans cette partie apparaissent en annexe XVI.

3.1. Gazéification des différents types de combustible

D'un point de vue analytique, le suivi de la pyrolyse / gazéification du résidu entre 800°C et 1000°C est plus difficile que dans la première partie. En effet, on observe une production intense de gaz au cours de la pyrolyse rapide (entre 800°C et 1000°C) qui induit une variation de débit de produits de pyrolyse importante. La quantification des gaz produits par spectrométrie infra rouge devient alors difficile car le débit instantané doit être connu.

On propose donc ici une méthode originale basée sur une analyse des gaz en deux étapes. Les gaz émis lors de la pyrolyse (réaction rapide) sont piégés dans un sac de prélèvement afin d'être analysés dans le système GC-TCD. Suite à cette phase de pyrolyse haute température, les gaz émis lors de la gazéification du charbon (réaction plus lente

pendant laquelle le débit de gaz produit est négligeable devant le débit de gaz vecteur) sont envoyés vers le spectromètre infra rouge. Des essais préliminaires ont été nécessaires pour déterminer le temps de pyrolyse en fonction du type de combustible et des conditions de températures afin de déterminer le temps de prélèvement des gaz dans le sac et le moment à partir duquel la méthode d'analyse doit être changée.

3.1.1. Temps de pyrolyse

L'étude du temps de pyrolyse se fait par analyse infrarouge. La configuration du montage est décrite dans la première partie de l'annexe XVI.

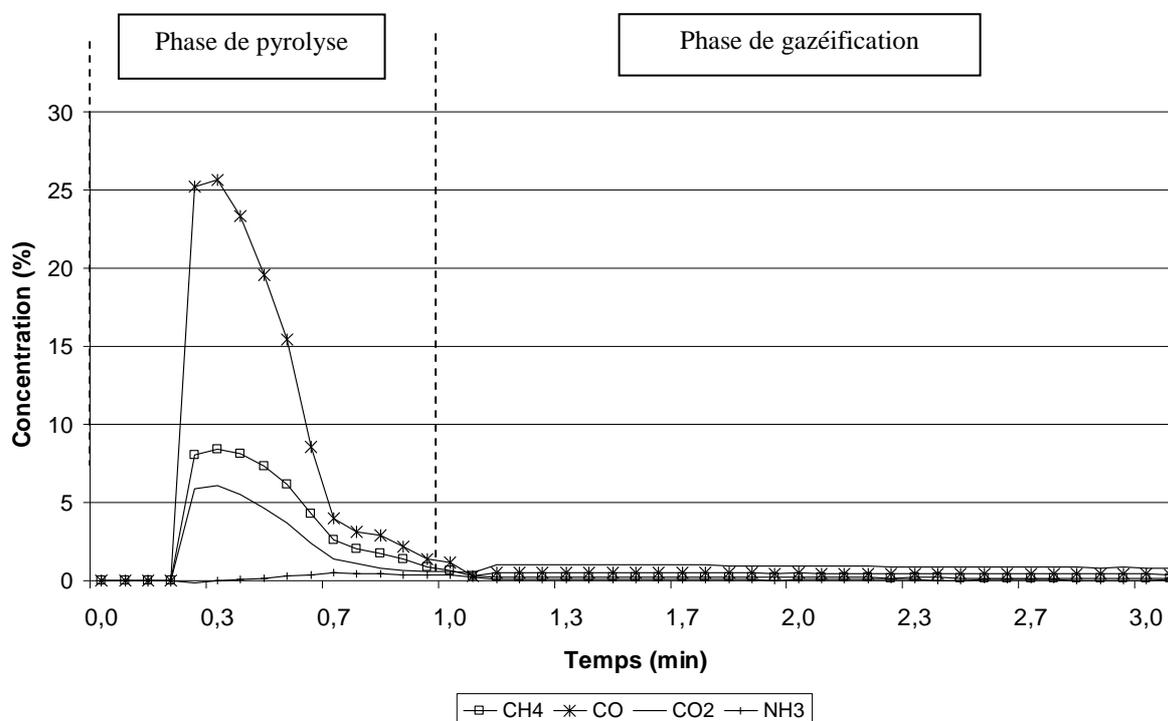


Figure 74: Suivi de la pyrolyse / gazéification de 0,5 gramme de combustible de type 1 à 800°C.

La **Figure 74** montre l'évolution des dégagement gazeux au cours du temps lors d'un essai de gazéification. Les deux phases apparaissent clairement et nous pouvons en déduire le temps de pyrolyse en fonction du type de combustible et des niveaux de température. Pour le temps de gazéification, la durée est liée à la perte de masse totale, qui apparaît aussi sur la quantité de gaz produits. A partir de ces essais, le Tableau 35 qui répertorie l'ensemble des données a pu être édité.

Tableau 35 : Durée de la pyrolyse et de la gazéification en fonction du type de combustible et des conditions de température

Type de combustible	Température	Durée de la pyrolyse (min)	Durée de la gazéification (min)
panneau	800°C	1	80
	1000°C	0,5	60
p_250°C	800°C	1	85
	1000°C	0,5	65
p_300°C	800°C	1	95
	1000°C	0,5	75
p_700°C	800°C	1,33	105
	1000°C	0,5	95

Les durées données ici ne sont qu'estimatives, l'objectif de notre travail étant surtout de tester l'influence du premier traitement thermique sur la qualité et la quantité des gaz produits.

La durée de pyrolyse est fortement influencée par la température de traitement : ce résultat est classique, la cinétique des réactions étant accélérée dans des conditions de température plus sévères. Pour la phase de pyrolyse, le panneau non traité et les combustibles p_250°C et p_300°C ont des comportements similaires. En revanche, le combustible p_400°C se comporte différemment, sa composition étant plus proche de celle d'un charbon que du bois initial, le temps de pyrolyse est alors légèrement plus long. Une des explications peut être liée au fait que la conductivité thermique de ce combustible est plus faible que celle des autres types, limitant ainsi la vitesse de montée en température. Il est aussi possible de considérer que les liaisons chimiques internes à ce combustible soient plus résistantes, et demandent ainsi une durée de réaction plus élevée.

Le temps nécessaire à la gazéification complète du résidu de pyrolyse est aussi influencé par les paramètres principaux : type de combustible et température de gazéification.

Quel que soit le type de combustible, le temps nécessaire à la gazéification est plus court à 1000°C qu'à 800°C. Deux phénomènes expliquent ce résultat :

- la température de pyrolyse ainsi que la vitesse de montée en température ont une influence directe sur le bilan matière des produits de pyrolyse (cf § 2.1.1.2 du chapitre D). La pyrolyse à 1000°C génère donc plus de gaz et moins de solide carboné, ainsi, la quantité de charbon résiduel à gazéifier est plus faible pour la pyrolyse à 1000°C que pour celle à 800°C.
- l'augmentation de la température de gazéification entraîne aussi une accélération des cinétiques de réactions qui dépend directement du niveau de température. Ces

deux phénomènes couplés entraînent une diminution notable du temps de gazéification avec l'augmentation de la température du réacteur.

Le type de combustible a également une influence sur la durée de la gazéification : plus la température de prétraitement est élevée, plus le temps de gazéification est élevé. Ce résultat peut s'expliquer par les taux de matières volatiles des différents types de combustibles. Les résultats de la première partie montrent que le taux de dégradation du panneau augmente avec la température ce qui implique que le taux de matières volatiles du combustible diminue avec l'augmentation de la température de prétraitement. Ainsi, le panneau ou le combustible p₂₅₀°C (taux de matières volatiles important) produit plus de gaz et moins de solide carboné que le combustible p₄₀₀°C (taux de matières volatiles faible). La gazéification complète du résidu de pyrolyse du panneau ou du combustible p₂₅₀°C est donc plus rapide que celle du combustible p₄₀₀°C quelle que soit la température de réaction.

3.1.2. Quantification des différents gaz émis pendant la phase de pyrolyse

La pyrolyse conduit à la production de gaz condensables et de gaz non condensables dont l'analyse nécessite des appareillages différents. Cette phase de l'étude est donc divisée en trois parties distinctes qui sont consacrées respectivement :

- à la quantification des gaz non condensables (non azotés) par le système GC-TCD,
- à la caractérisation des composés azotés et à la quantification de l'ammoniac par spectrométrie infrarouge,
- à la caractérisation et la quantification des vapeurs condensables.

La configuration du montage et les protocoles expérimentaux associés à cette phase du travail de recherche sont décrits dans les § 2 et 3 de l'annexe XVI.

3.1.2.1. Quantification des gaz non condensables par GC-TCD

La méthode d'analyse décrite dans le § 2.2.4 du chapitre II permet d'évaluer les volumes de H₂, CO, CO₂, CH₄ et C₂H₄ produits au cours de la pyrolyse. La quantité d'ammoniac produite est déterminée par une méthode différente. Les volumes sont d'abord exprimés en mL par gramme de combustible humide (les humidités sur brut des combustibles p_{250°C}, p_{300°C} et p_{400°C} sont respectivement 1,3 % ; 1,7 % ; et 1 %) puis en mL par gramme de panneau initial afin de prendre en compte le taux de dégradation des combustibles au cours de la première étape et d'avoir une vue d'ensemble sur le procédé étudié. Ces résultats sont donnés respectivement sur la **Figure 75** et la **Figure 76** :

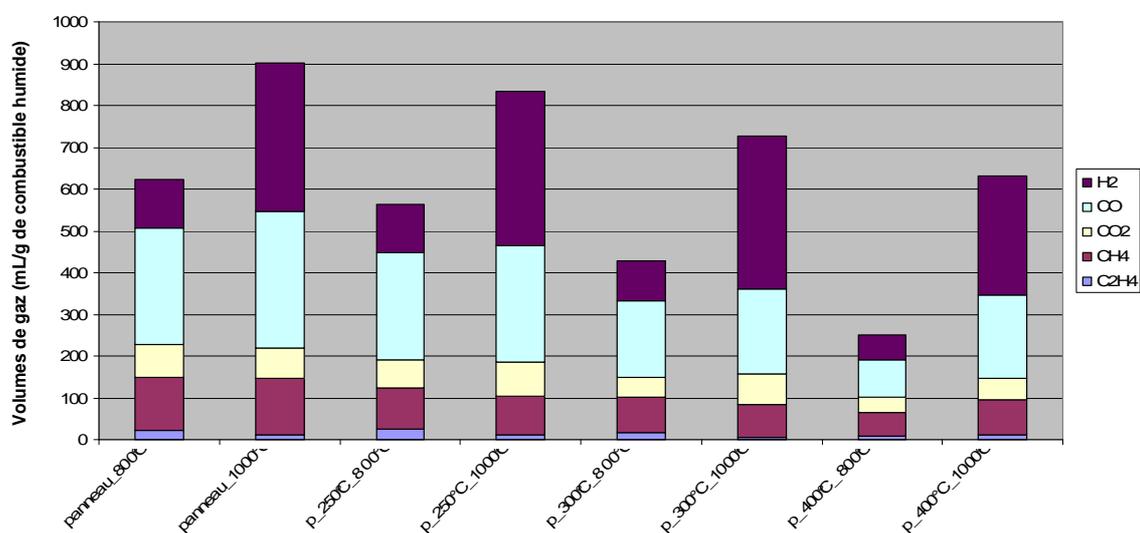


Figure 75: Volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C des différents combustibles (exprimés en mL/g de combustible humide)

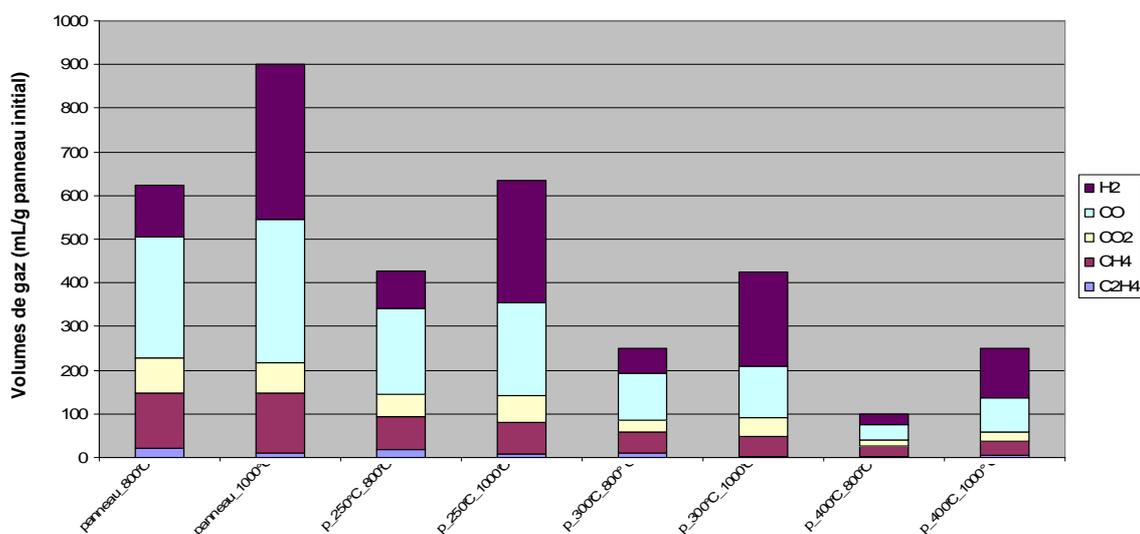


Figure 76: Volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C des différents combustibles (exprimés en mL/g de panneau initial)

Ces résultats montrent que l'élévation de la température de pyrolyse a les mêmes effets quel que soit le type d'échantillon : les volumes d'hydrocarbures légers tel que le méthane et l'éthylène diminuent légèrement entre 800°C et 1000°C (sauf pour le combustible p_400°C où on observe une très légère augmentation), les volumes de CO et CO₂ augmentent légèrement entre 800°C et 1000°C (cette hausse est plus importante pour le combustible p_400°C). Concernant l'hydrogène, on observe une élévation très importante de sa production qui peut être imputée au craquage des hydrocarbures légers, au reformage du carbone en présence d'eau et finalement à la recombinaison du benzène en goudrons tertiaires tels que l'acénaphylène ou le phénanthrène.

D'un point de vue global, l'élévation de la température induit une augmentation du rendement gazeux et une diminution de la production de charbon. On observe aussi une augmentation du contenu énergétique de ces gaz, surtout liée à l'augmentation du volume produit.

Toutes ces tendances sont relativement proches de celles observées par DUFOUR (2007)^a pour des échantillons de bois sain.

L'influence du type de combustible sur le rendement gazeux de la transformation est aussi important : plus la température du prétraitement est faible, plus le rendement gazeux est important, le meilleur rendement est donc obtenu pour les échantillons de panneau. Il apparaît nettement que plus la température du prétraitement est faible, plus le rendement gazeux est important et d'autant plus entre les combustibles p_300°C et p_400°C. Cela peut s'expliquer par les taux de volatiles des différents combustibles. Plus le taux de volatiles d'un combustible est élevé, plus il est susceptible de produire des gaz : ainsi, c'est avec le panneau que l'on obtient les meilleurs rendements. Concernant les combustibles prétraités, c'est l'échantillon p_250°C qui donne donc le meilleur rendement en gaz. Bien que la mesure du taux de volatiles des différents combustibles n'ait pas été réalisée, il est admis que le résidu obtenu avec un traitement à plus basse température aura un taux de volatiles plus élevé et libérera donc de plus grandes quantités de gaz.

La comparaison entre les **Figures 75** et **76** montrent que les tendances observées au niveau de l'influence du type de combustible sont encore plus marquées lorsque l'on exprime les résultats en mL/ g de panneau initial. Ceci est dû au fait que l'on intègre dans le calcul le taux de dégradation des combustibles à l'issue de la première étape du traitement. Plus la température de prétraitement est élevée, plus le taux de dégradation augmente au cours de la première étape et moins de gaz peuvent être produits au cours de la seconde étape.

3.1.2.2. Quantification des gaz non condensables par infrarouge

Le système chromatographique utilisé ne permet pas l'analyse de l'ammoniac. Une méthode analytique a donc été élaborée pour obtenir cette donnée. La quantification directe des gaz par spectrométrie infrarouge n'est pas possible pendant la phase de pyrolyse puisque le débit de gaz de pyrolyse instantané (élevé et variable) n'est pas connu au cours de l'essai. Une méthode pour estimer l'évolution du débit de pyrolyse a donc dû être imaginée.

Le suivi, en temps réel, du taux d'azote dans les gaz serait une très bonne méthode pour déterminer le taux de dilution des gaz de pyrolyse (méthode utilisée pour la quantification des gaz après analyse dans le système chromatographique) et en déduire le débit instantané. Le système GC-TCD permet la quantification de l'azote mais le temps d'analyse (supérieur à dix minutes) est incompatible avec la durée de réaction (de l'ordre de la minute). Un système de boucles d'échantillonnage a été mis en place pour faire une analyse en semi continu (toutes les 2 ou 3 secondes) du taux d'azote par chromatographie mais les premiers essais n'étant pas concluant, cette méthode a été mise de côté pour cette étude.

Nous avons donc choisi de développer une seconde méthode : l'observation de la **Figure 74**, montre, que pendant la phase de pyrolyse, les concentrations des principaux gaz évoluent de façon proportionnelle. Il est donc probable que l'évolution du débit de gaz de pyrolyse est elle aussi proportionnelle à l'évolution des concentrations des différents produits de pyrolyse. Il existe ainsi un coefficient reliant le débit instantané de gaz de pyrolyse et la concentration instantanée d'un des produits, le méthane par exemple. Les teneurs en CO, CO₂ et CH₄ étant suivies sur les deux dispositifs d'analyse (GC-TCD et IRTF), nous pouvons ajuster le coefficient reliant le débit instantané à la teneur en méthane par comparaison entre les volumes cumulés de CO, CO₂ et CH₄ donnés par les deux types d'analyseurs. La comparaison des résultats pour chacun des gaz de façon individuelle permet de vérifier la cohérence de nos résultats. Le volume d'ammoniac peut alors être déterminé précisément à partir des données de l'IRTF et du débit instantané de gaz de pyrolyse.

Tableau 36 : Volumes de NH₃ produits au cours de la phase de pyrolyse entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles (exprimés en mL / g de combustible humide et en mL / g de panneau initial)

Type de combustible	Température	Volumes de gaz produits							
		CO (mL/g de combustible prétraité)		CO ₂ (mL/g de combustible prétraité)		CH ₄ (mL/g de combustible prétraité)		NH ₃ (mL/g de combustible prétraité)	
		IRTF	GC	IRTF	GC	IRTF	GC	IRTF	IRTF
panneau	800°C	291,2	278,5	88,1	80,1	105,2	125,6	30,6	30,6
	1000°C	352,5	327	94,3	72,1	88,2	135,8	32,1	32,1
p_250°C	800°C	255,6	256,4	71,5	68,8	96,1	98,1	8,3	6,2
	1000°C	312,3	278,9	71,3	82	70,3	92,9	10,7	8,0
p_300°C	800°C	185	184,5	56,2	47,4	73,7	82,8	9	5,2
	1000°C	236,6	201,6	60	74,1	57,9	78,7	14,3	8,2
p_400°C	800°C	93,4	89,3	41,6	36,1	46,2	56	13,2	5,1
	1000°C	226,7	200,1	55,9	53,3	54,5	83,7	14,5	5,7

Vérification de l'efficacité de la méthode proposée

En premier lieu, il s'agit de vérifier l'efficacité de la méthode proposée en comparant les résultats donnés par l'analyse chromatographique et ceux obtenus par notre méthode de calcul pour les trois composés principaux. Pour les essais à 800°C, les résultats sont particulièrement proches pour les trois gaz étudiés et pour les trois types de combustibles. Le résultat le moins cohérent est obtenu pour le méthane avec le combustible p_400°C où l'erreur est de l'ordre de 20 % (erreur = différence entre les deux valeurs / valeur moyenne * 100).

Pour les essais réalisés à 1000°C, les résultats sont plus variables. Les résultats les plus défavorables sont obtenus avec le méthane avec des erreurs fluctuants entre 27 % et 42 %. Les valeurs calculées sont toujours inférieures à celles obtenues par l'analyse chromatographique. Les meilleurs résultats sont obtenus pour le monoxyde de carbone avec des erreurs variant de 11 à 16 %, les valeurs calculées étant toujours supérieures à celles obtenues par l'analyse chromatographique. Pour le dioxyde de carbone, l'erreur peut être positive ou négative et varie entre 5 et 21 %.

Cette méthode donne donc des résultats proches et doit pouvoir être améliorée. L'hypothèse de la variation du débit de gaz de pyrolyse proportionnelle à l'évolution de la concentration en méthane peut être discutée, mais elle nous a semblé relativement pertinente pour nos besoins à ce stade de l'étude. La précision des résultats issus du spectromètre IRTF étant également assez faible, une partie des écarts est certainement aussi liée aussi à ce moyen de mesure. Enfin, des problèmes d'étalonnage du spectromètre infrarouge peuvent aussi être à l'origine de certains de ces écarts.

Influence de la température et du type de combustible sur la quantité d'ammoniac produite (exprimée par gramme de combustible prétraité)

La quantité d'ammoniac produite (exprimée par gramme de combustible prétraité) varie entre 8,3 et 14,5 mg/g pour les combustibles prétraités et atteint 32 mg/g pour le panneau. Quel que soit le type de combustible, une augmentation de la quantité d'ammoniac générée est observée entre la pyrolyse à 800°C et à 1000°C. Cette augmentation varie de 5 à 10 % pour l'ensemble des combustibles à part pour le p_300°C où elle atteint 40 %. Une partie de l'azote piégé dans le combustible restant présente sous forme de matières volatiles et l'augmentation de la température de pyrolyse conduisant à une élimination des matières volatiles plus sévère, il semble normal d'observer alors une augmentation de la quantité d'ammoniac produite. De plus, l'augmentation de la production d'ammoniac peut aussi s'expliquer par la dégradation des composés azotés condensables produits lors de la pyrolyse. Cette remarque sera confirmée ou non dans le paragraphe suivant concernant la caractérisation et la quantification des gaz condensables.

Pour ce qui est de l'influence du type de combustible, la quantité d'ammoniac produite augmente avec la température du prétraitement. Ceci s'explique par le fait que la teneur en azote du combustible augmente avec la température de prétraitement.

Influence de la température et du type de combustible sur la quantité d'ammoniac produite (exprimée par gramme de panneau initial)

Cette tendance n'est plus observée lorsqu'on exprime la quantité d'ammoniac produite par rapport à la masse initiale de panneau. L'élévation de la teneur en azote des combustibles avec l'augmentation de la température de prétraitement est alors complètement compensée par l'augmentation du taux de dégradation des échantillons au cours de la première étape. La quantité d'ammoniac produite devient alors relativement indépendante du type de prétraitement.

La quantité d'ammoniac produite au cours de la pyrolyse des échantillons de panneaux non traités (résultats exprimés par rapport à la masse initiale de panneau) est de quatre à six fois supérieure à celle du panneau prétraité ce qui met en évidence la pertinence de la première étape.

De plus, l'observation des spectres infrarouge révèle que la pyrolyse du panneau non traité conduit à la production d'acide cyanhydrique alors que ce n'est pas le cas pour celle des échantillons de panneaux traités. L'acide cyanhydrique est vraisemblablement le produit de dégradation de l'acide isocyanique ; d'après RAUNIER (2003), la dégradation de l'acide

isocyanique au-delà de 650°C conduit à la production de monoxyde et dioxyde de carbone, d'acide cyanhydrique et même de diazote. Le fait que l'acide cyanhydrique ne soit pas produit au cours de la pyrolyse des échantillons de panneau prétraités montre que tout l'azote susceptible d'être éliminé sous forme d'acide isocyanique l'a été au cours de la première étape de pyrolyse sélective. L'acide isocyanique provient très probablement de la dégradation des groupes urée contenus dans la résine (Cf : mécanisme réactionnel décrit sur la **Figure 64**). L'observation des spectres IR du bois (résineux), du panneau et des différents combustibles prétraités (**Figure 77**) nous permet de confirmer cette hypothèse :

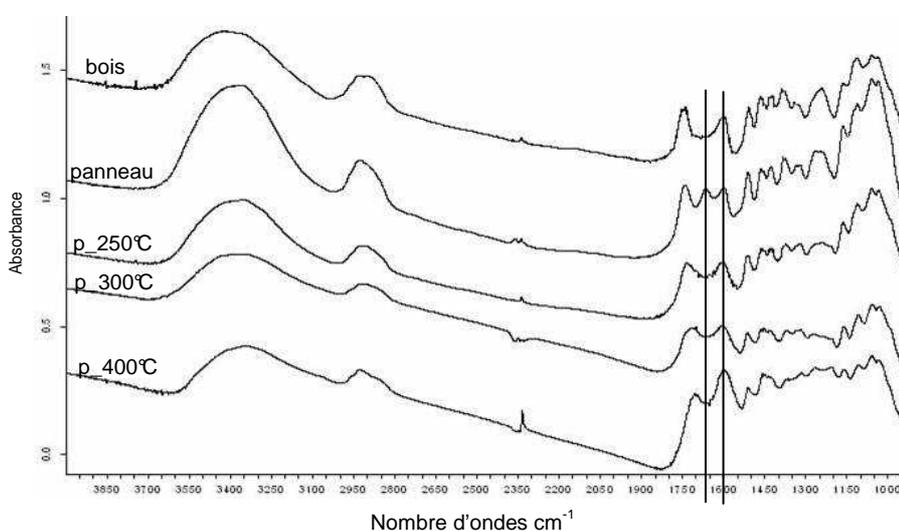


Figure 77: Spectres IR du bois, du panneau et des échantillons de panneau traités à 250°C, 300°C et 400°C.

Le pic observé vers 1660 cm^{-1} sur le spectre du panneau peut vraisemblablement être attribué aux groupements urée $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-NH} \end{array}$ issus de la résine. On peut ainsi en déduire que l'étape de pyrolyse sélective conduit à l'élimination de ces groupements et permet alors d'éviter la production d'acide cyanhydrique au cours de l'étape de valorisation énergétique.

L'intensité du pic à 1600 cm^{-1} , attribué à la présence des composés aromatiques, augmente pour l'échantillon de panneau traité à 400°C montrant ainsi qu'une partie des goudrons produits lors de la pyrolyse reste piégée au sein de la matrice carbonée.

3.1.2.3. *Caractérisation et quantification des gaz condensables par GC-MS*

Des essais préliminaires n'ont pas montré de différence significative entre les différents types de combustible, aussi, seuls les résultats obtenus pour la pyrolyse à 800°C et à 1000°C du combustible p_300°C sont présentés.

Le Tableau 37 fait un inventaire des différents goudrons détectés par GC-MS pour les deux températures d'essai, les cases grisées correspondent aux composés quantifiés et celle jaunies correspondent aux composés azotés.

Tableau 37 : Liste des condensables produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C

RT (min)	Composés	800°C	1000°C
6	Benzène	X	X
5,61	Acide acétique	X	X
8,24	Pyridine	X	
8,49	Pyrrôle	X	
8,74	Toluène	X	X
10,75	Pyridine, 2 - methyl	X	
12,06	Ethylbenzène	X	X
12,44	m - et p - xylène	X	X
12,76	Phenylethyne	X	
13,28	Styrène	X	X
13,29	o - xylène	X	X
14,42	Cumène	X	
16,76	Phénol	X	
17	Benzonitrile	X	X
17,3	Benzofuran	X	X
19,07	Indène	X	X
19,37	0 - , m - et p - cresol	X	
19,96	Benzonitrile, 4 - methyl	X	
22,47	Benzylitrile	X	
23,6	2,5 - Dimethyl Benzonitrile	X	
24,02	Naphtalène	X	X
25,74	Isoquinoline	X	
26,43	benzonitrile, 4 - amino	X	
27,47	2 - methylnaphtalène	X	X
27,54	1,8 - Naphtpyridine	X	
27,83	Quinoline, 2 - methyl	X	
27,99	1 - methylnaphtalène	X	X
28,09	Quinoline, 6 - methyl	X	
29,19	Naphtalène, 1 - azido	X	X
29,24	Quinoline, 5 - methyl	X	
29,93	Byphenyl	X	X
32,09	Acenaphtylène	X	X
32,98	Acenaphtène	X	X
33,24	2 Naphtalène, 1 - isocyano	X	X
33,83	Dibenzofuran	X	X
33,98	2 Naphtalène carbonitrile	X	X
35,2	1H phenalène	X	
35,61	Fluorène	X	X
37,01	Carbazole	X	
40,53	Phenantrène	X	X
40,8	Anthracène	X	X
41,48	Benzo(f)quinoline	X	
41,71	9 - Nitrosocarbazole	X	
46,65	Fluoranthène	X	X
47,83	Pyrène	X	X
54,95	Chrysène	X	
61,55	benzo(b)fluoranthène	X	X
61,72	benzo(k)fluoranthène	X	X
63,58	benzo(a)pyrène	X	X
64,08	perylène	X	X

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature puisque tous les composés, exceptés ceux azotés, ont déjà été identifiés par MILNE (1984) et DUFOUR (2007)^b. Concernant les composés azotés, certains ont aussi été identifiés par Yu (2007) et GLARBORG (2003).

Il apparaît que le nombre de composés identifiés diminue entre 800°C et 1000°C, surtout pour les composés azotés. Ceci implique que ces constituants sont dégradés avec l'augmentation de la température et ce qui explique l'augmentation de la production d'ammoniac au cours de la phase de pyrolyse (paragraphe précédent).

Les résultats de la quantification illustrés **Figure 78** et détaillés en annexe XXIII sont à nouveau très proches des données de la littérature. En effet, la comparaison de cette figure avec la **Figure 17** révèle de très fortes similitudes tant sur les tendances observées que sur les quantités mesurées.

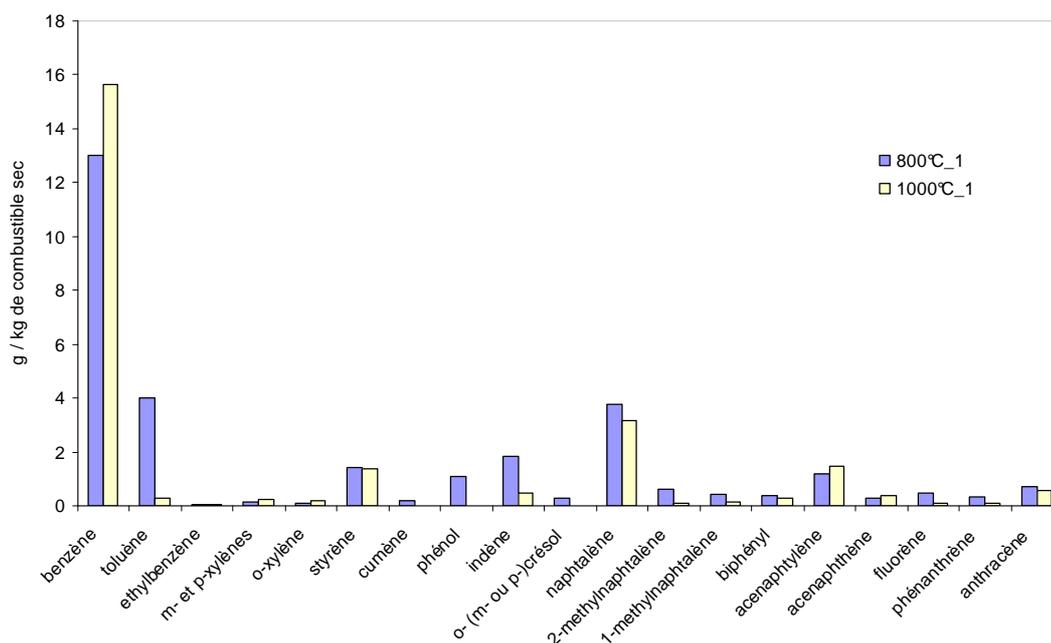


Figure 78: Masse des goudrons majoritaires produits au cours de la pyrolyse entre 800°C et 1000°C pour le combustible p_300°C

Il apparaît clairement que l'augmentation de température induit une diminution, voire une disparition de certains composés. L'interprétation des tendances observées avec l'évolution de la température est donnée dans le § 2.1.1.2 du chapitre I. Elle n'est donc pas détaillée ici.

En sommant la masse des différents composés analysés, on obtient un total de 30 g / kg de combustible sec (soit 3 %) pour la pyrolyse à 800°C et de 25 g / kg pour celle à 1000°C (soit 2,5 %). Ces valeurs doivent être prises comme des indications puisque tous les composés n'ont pas été quantifiés, d'autant plus que certains des goudrons azotés sont présents en relativement grande quantité (surtout pour la pyrolyse à 800°C).

Considérant un pouvoir calorifique moyen de 40 000 kJ / kg pour les composés aromatiques, la quantité d'énergie contenue dans ces goudrons est comprise entre 1200 et 950 kJ / kg de combustible sec pour 800°C et 1000°C respectivement, soit 4,5 % à 6 % de l'énergie contenue dans le combustible de départ (19 à 24 MJ / kg pour les différents type de combustible générés au cours de la première étape). Ces chiffres montrent que la récupération et la valorisation des goudrons peut être une voie intéressante pour améliorer le rendement énergétique de la pyrolyse.

3.1.3. Quantification des différents gaz émis pendant la phase de gazéification

L'analyse des gaz est plus simple dans cette seconde phase de l'étape de gazéification :

- d'une part, nous n'avons pas cherché à analyser les gaz condensables dans la mesure où ils sont produits en faible quantité et où leur détection serait difficile dans les conditions de nos essais ;
- d'autre part, les cinétiques de réactions étant lentes, le débit de gaz total peut être supposé égal au débit de gaz vecteur. Les mesures peuvent alors être réalisées directement par spectrométrie infrarouge en dehors de l'hydrogène.

La **Figure 79** donne l'allure de l'évolution des teneurs des différents gaz analysés (CO, CO₂, CH₄, NH₃) au cours de la phase de gazéification du charbon issu de la pyrolyse.

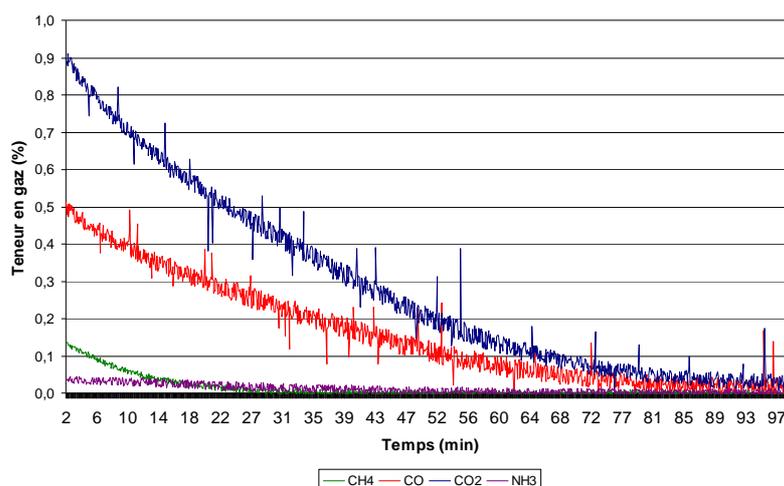
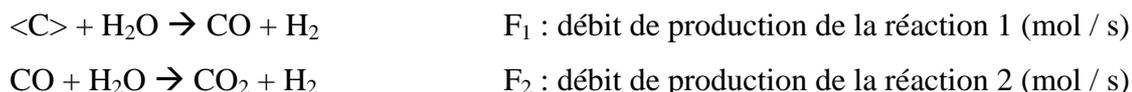


Figure 79: Evolution de la teneur des différents gaz dans le mélange gaz vecteur / gaz produits au cours de la phase de gazéification.
Cas de la gazéification à 800°C du combustible p_300°C

L'analyse de l'hydrogène n'est possible qu'en prélevant l'ensemble des gaz émis lors de la gazéification et en les analysant ensuite par chromatographie. Cependant, les gaz étant produits en faible quantité, ils sont très dilués par le gaz vecteur et sont difficilement détectables par chromatographie. De plus, cette réaction étant longue (environ une heure), cela nécessite un sac de prélèvement d'un volume très conséquent pour piéger l'ensemble des gaz. La quantité d'hydrogène peut cependant être estimée en se basant sur les réactions principales de la gazéification :



Les débits de formation de CO et de CO₂ sont déduits des équations stoechiométriques et peuvent s'écrire :

$$\left. \begin{aligned} F_{CO} &= F_1 - F_2 \\ F_{CO_2} &= F_2 \end{aligned} \right\} F_{CO} + F_{CO_2} = F_1 \quad (59)$$

Le débit de formation de l'hydrogène est tel que $F_{H_2} = 2 \cdot F_{CO_2} + F_{CO}$ (60)

D'où $V_{H_2} = 2 \cdot V_{CO_2} + V_{CO}$ (61)

V_{H_2} , V_{CO_2} et V_{CO} étant les volumes de H₂, CO₂ et CO produits aux cours de cette phase de gazéification. Cette méthode estimative a été validée pour quelques essais et peut donc être étendue à l'ensemble des essais.

Les principaux gaz émis lors de cette phase de gazéification sont le dioxyde de carbone, le monoxyde carbone et l'hydrogène (bien qu'on n'ait pas pu le mesurer). Le méthane et l'ammoniac sont aussi produits mais en quantité bien inférieure. Le Tableau 38 répertorie les volumes des différents gaz produits lors de la phase de gazéification exprimés par gramme de combustible prétraité.

Tableau 38 : Volumes de gaz produits au cours de la phase de gazéification entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles (exprimés en mL par gramme de combustible prétraité)

Type de combustible	Température de gazéification (°C)	Volume produit au cours de la phase de gazéification (mL/g de combustible prétraité)					Bilan sur C (%)	Bilan sur N (%)
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ estimé	NH ₃		
panneau	800	14	98,6	189,6	477,8	8	92,3	78
	1000	6	77,4	203,2	483,8	6,6	93,1	65,7
p_250°C	800	18,8	129,6	259,8	649,2	11,6	97	77,3
	1000	11,8	84,2	290,6	665,4	8,2	98,2	66,6
p_300°C	800	17,6	196,2	354,2	904,6	14,12	92,4	73,7
	1000	12,4	148,6	381,2	911	14,2	98,1	82,3
p_400°C	800	13,2	234,6	449,2	1133	19,8	92,1	67,3
	1000	12,6	190,2	542,4	1275	19,4	92	76,8

Concernant le méthane, le volume produit varie entre 6 et 19 mL/g. Il apparaît que le type de combustible n'a pas d'influence significative et que l'augmentation de température induit une légère diminution de la production de méthane. Ces observations sont explicables par les points suivants :

- la présence de méthane peut être imputée à l'élimination des dernières traces de goudrons tertiaires piégées dans la matrice carbonée. Cette élimination est certainement facilitée par la présence d'un agent réducteur.
- la diminution de la quantité de méthane avec l'augmentation de la température de réaction est vraisemblablement due au fait que la teneur en hydrogène (soit en goudrons tertiaires) du charbon pyrolysé à 1000°C est plus faible que celle du charbon pyrolysé à 800°C. La réaction de reformage du méthane décrite par la réaction suivante pourrait aussi avoir lieu :



Concernant les volumes de monoxyde et de dioxyde de carbone exprimés par gramme de combustible prétraité dans le Tableau 38, les mêmes tendances que pour le temps de pyrolyse sont observées (§ 3.1.1) :

- lorsque la température de prétraitement augmente, le volume de gaz produit au cours de la gazéification augmente. Il a été observé lors de l'étude de la phase de pyrolyse que l'augmentation de la température de prétraitement donne lieu à une diminution du rendement gazeux soit une augmentation de la production de solide. Ce solide, produit en plus grande quantité conduit ainsi à la production d'un volume de gaz plus grand lors de sa réduction à la vapeur d'eau,
- la température de réaction (pyrolyse + gazéification) influence, quant à elle, la répartition de la production des gaz : on observe une diminution de la production de CO au profit de celle de CO₂, le volume d'hydrogène estimé augmente lui aussi.

L'augmentation de la production de CO₂ et d'hydrogène au détriment de la production de CO est certainement due à la réaction en phase homogène dite de « water gas shift » qui peut expliquer ce phénomène, bien que la modification du temps de séjour des gaz n'influence pas le rapport CO/CO₂ (essais réalisés en insérant la nacelle jusqu'à l'extrémité du réacteur réduisant ainsi considérablement le temps de séjour des gaz à haute température et inhibant

ainsi les réactions secondaires en phase homogène). Pour voir dans quelle mesure la réaction de « shift » intervient lors de réaction de gazéification, nous avons évalué, à partir des pourcentages volumiques de CO, CO₂, H₂ et H₂O, la constante d'équilibre expérimentale K_p de la réaction de « shift » par la relation (62) :

$$K_p = \frac{[\%CO_2] * [\%H_2]}{[\%CO] * [\%H_2O]} \quad (62)$$

Les pourcentages volumiques de CO et CO₂ sont directement donnés par l'analyse infrarouge. Le pourcentage d'hydrogène est déduit de la relation (61). Le pourcentage d'eau a été calculé et est de 25 %. La variation des constantes K_p pour les différents cas étudiés est donnée sur la **Figure 80** :

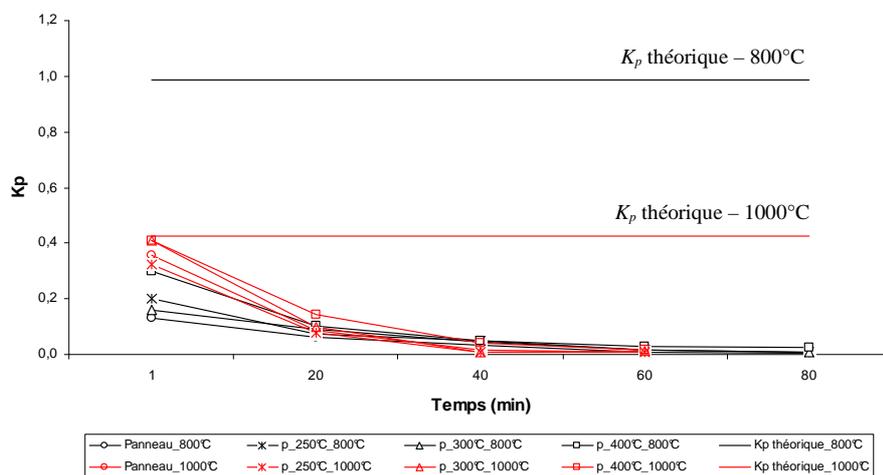


Figure 80: Evolution de la constante d'équilibre K_p pour les différents cas étudiés

A 1000°C, l'équilibre est atteint au début de la réaction de gazéification. Pour 800°C, la constante d'équilibre expérimentale reste inférieure à la constante théorique mais les valeurs obtenues montrent que la réaction de « shift » ne peut être négligée lors de la phase de gazéification. Elle peut donc expliquer en partie l'accroissement de la production de CO₂ au détriment de celle de CO entre 800 et 1000°C.

Concernant l'ammoniac, l'influence de la température de la réaction n'est pas vraiment significative. Pour le combustible p_250°C, la variation est de l'ordre de 50 % mais elle est inférieure à 2 % pour les autres. Le type de combustible influence par contre assez fortement la production d'ammoniac. Ce résultat est d'ailleurs semblable à celui obtenu lors de l'étude

de la phase de pyrolyse et est lié directement à la teneur en azote du combustible : plus celle-ci est élevée, plus la production d'ammoniac est importante.

L'ensemble de nos mesures permet d'avoir un bilan carbone satisfaisant qui varie entre 87 % et 98 % selon les essais. Le bilan azote est moins bon : de faibles quantités d'acide cyanhydrique et /ou de diazote sont peut être formées et non détectées. Notre méthode de quantification est aussi imparfaite et peut conduire à des variations plus ou moins importantes.

Si l'on exprime maintenant les volumes de monoxyde et de dioxyde de carbone par unité de panneau initial (Tableau 39), on remarque que le type de combustible n'a plus d'incidence significative. Ce résultat montre simplement que pour un échantillon de bois ou de panneau, la masse finale de charbon obtenue à l'issue d'un essai de pyrolyse dépend presque exclusivement de la température maximale atteinte au cours de l'essai et est relativement indépendante des différents paliers qui ont permis d'atteindre cette température maximale.

Tableau 39 : Volumes de gaz produit au cours de la phase de gazéification entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles (exprimés en mL par gramme de panneau initial)

Type de combustible	Température de gazéification (°C)	Volume produit au cours de la phase de gazéification (mL/g de panneau)				
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ estimé	NH ₃
panneau	800	14	98,6	189,6	477,8	8
	1000	6	77,4	203,2	483,8	6,6
p_250°C	800	14,1	97,2	194,9	486,9	8,7
	1000	8,9	63,2	218,0	499,1	6,2
p_300°C	800	10,1	112,8	203,7	520,1	8,1
	1000	7,1	85,4	219,2	523,8	8,2
p_400°C	800	5,1	91,5	175,2	441,9	7,7
	1000	4,9	74,2	211,5	497,3	7,6

3.1.4. Modélisation de la phase de gazéification

Le dispositif d'analyse utilisé dans cette étude ne permet pas de suivre la perte de masse de l'échantillon au cours du temps, il n'est donc pas possible d'évaluer les constantes cinétiques de cette réaction par l'étude de la perte de masse. Néanmoins, il est possible de calculer, à partir des courbes d'évolution des teneurs en CO et CO₂, la masse de carbone éliminée au cours du temps. En ramenant la masse de carbone éliminée à la masse de carbone initiale, on peut suivre l'évolution de la perte de masse en carbone en fonction du temps (**Figure 81**) et tenter d'élaborer un modèle cinétique simple.

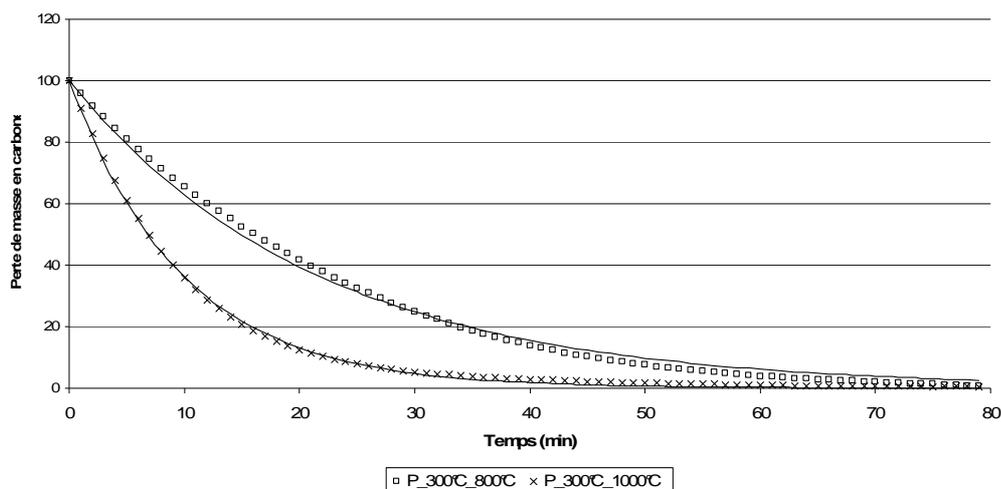


Figure 81: Evolution de la masse en carbone au cours de la phase de gazéification.
Cas de la gazéification du combustible p_{300°C} à 800°C et 1000°C

L'évolution de la masse m_C de carbone est modélisée par une réaction simple du premier ordre. Le bilan carbone s'écrit alors :

$$\frac{dm_C}{dt} = -k * m_C \quad (63) \quad \rightarrow \quad m_C = m_0 \cdot \exp(-k.t) \quad (64)$$

L'expression (64) est modifiée pour exprimer la variation de la masse réduite en carbone :

$$\frac{m_C}{m_0} = \exp(-k.t) \quad (65)$$

Ce modèle conduit à une bonne représentation puisque les courbes calculées par le modèle (lignes continues **Figure 81**) suivent relativement bien les courbes calculées à partir des données expérimentales. Les constantes de vitesse sont données dans le Tableau 40 :

Tableau 40 : Constantes de vitesse pour la gazéification du panneau et des différents types de combustibles

	k (s ⁻¹)
Panneau_800°C	7,85E-04
Panneau_1000°C	1,22E-03
P_250°C_800°C	7,63E-04
P_250°C_1000°C	1,59E-03
P_300°C_800°C	7,76E-04
P_300°C_1000°C	1,69E-03
P_400°C_800°C	8,29E-04
P_400°C_1000°C	1,02E-03

A 800°C, les constantes de vitesse sont relativement proches et sont de l'ordre de $8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. L'évolution de cette constante pour la gazéification à 1000°C est en revanche dépendante

du type de combustible. Les énergies d'activation calculées à partir de l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température (loi de type Arrhénius) sont donc aussi dépendantes du type de combustible et varient entre 10 et 45 kJ / mol.

3.1.5. Rendement énergétique de la pyrolyse/gazéification

Le rendement énergétique pris en compte ici est calculé en faisant le rapport de l'énergie initialement contenue dans le combustible prétraité sur celle contenue dans les gaz produits (exprimé par unité de combustible prétraité). Ce rendement ne tient pas compte de :

- l'énergie contenue dans les vapeurs condensables produites au cours de la pyrolyse qui représentent autour de 5 % du contenu énergétique initial (cf § 3.1.2.3 de ce chapitre). Le rendement sera alors sous estimé,
- l'énergie de l'ammoniac contenu dans les gaz dans la mesure où il devrait être éliminé avant la valorisation du gaz,
- l'énergie nécessaire à entretenir le procédé qui dépendra directement du dispositif utilisé. De ce point de vue, le rendement sera sur estimé.

Tableau 41 : Rendement énergétique des phases de pyrolyse et de gazéification (exprimés par rapport au combustible prétraité)

Type de combustible	Température de gazéification (°C)	Energie contenue dans les gaz (J/g de combustible prétraité)		PCI combustible (J/g)	Rendement (%) exprimé par rapport à l'énergie contenue dans le combustible prétraité		
		Phase de pyrolyse	Phase de gazéification		Phase de pyrolyse	Phase de gazéification	Global
panneau	800	10178	6858	16301	67,1	45,2	112,4
	1000	13021	6395		85,9	42,2	128,1
p_250°C	800	9119	9255	19565	47,4	48,1	95,5
	1000	11228	8631		58,4	44,9	103,3
p_300°C	800	7120	12814	21675	33,3	59,9	93,2
	1000	9361	12114		43,8	56,6	100,4
p_400°C	800	4136	15621	24008	17,4	65,7	83,1
	1000	8942	16576		37,6	69,7	107,4

Les tendances observées pour les rendements énergétiques de la pyrolyse et de la gazéification (Tableau 41) sont les mêmes que pour les rendement en gaz. Concernant la pyrolyse, l'élévation de la température de pyrolyse induit une augmentation de l'efficacité énergétique de la transformation. L'augmentation de la température de prétraitement a pour conséquence la diminution du rendement de la pyrolyse. Concernant la phase de gazéification, les tendances sont inversées, l'augmentation de la température de la réaction induit une

diminution du rendement alors que l'augmentation de la température de prétraitement induit une augmentation de celui-ci.

La comparaison entre les rendements de pyrolyse et de gazéification montre que la pyrolyse est plus efficace en terme de production d'énergie surtout pour le combustible avec le plus haut taux de matières volatiles (panneau suivi du combustible p₂₅₀°C).

D'un point de vue global, le rendement énergétique de l'étape de pyrolyse / gazéification suit les mêmes tendances que celles observées pour le rendement de la phase de pyrolyse. Ce rendement peut d'ailleurs dépasser 100 % puisque l'énergie nécessaire à entretenir le procédé n'est pas prise en compte.

Une seconde méthode est proposée pour le calcul de l'efficacité énergétique (Tableau 42) : il s'agit de faire le rapport entre l'énergie contenue dans les gaz produits (exprimé par unité de panneau initial) et celle du panneau initial. Les hypothèses posées dans l'évaluation précédente restent valides ici.

Tableau 42 : Rendement énergétique des phases de pyrolyse et de gazéification (exprimés par rapport au panneau initial)

Type de combustible	Température de gazéification (°C)	Energie contenue dans les gaz (J/g de panneau)		PCI panneau (J/g)	Rendement (%) exprimé par rapport à l'énergie contenue dans le panneau initial		
		Phase de pyrolyse	Phase de gazéification		Phase de pyrolyse	Phase de gazéification	Global
panneau	800	10178	6858	16301	67,1	45,2	112,4
	1000	13021	6395		85,9	42,2	128,1
p ₂₅₀ °C	800	6929	7033	16301	43,2	43,9	87,1
	1000	8532	6559		53,2	40,9	94,2
p ₃₀₀ °C	800	4165	7495	16301	25,9	46,6	72,5
	1000	5475	7086		34,0	44,0	78,1
p ₄₀₀ °C	800	1629	6154	16301	10,1	38,1	48,2
	1000	3523	6530		21,8	40,5	62,3

L'incidence de la température de réaction reste la même, elle n'est donc pas détaillée. L'influence du type de combustible sur la phase de pyrolyse est encore plus importante qu'avec les calculs précédents, ce résultat étant semblable à ceux observés pour l'évolution des rendements en gaz lors de la phase de pyrolyse. L'efficacité énergétique reste donc très liée au rendement en gaz (bien que le *PCI* du gaz produit puisse varier). En revanche, l'efficacité énergétique de la phase de gazéification est indépendante du type de combustible.

3.1.6. Conclusions

Cette partie de l'étude permet de mettre en évidence l'influence de la température de réaction et du type de prétraitement sur la qualité et la quantité des gaz produits au cours des phases de pyrolyse et de gazéification. L'ensemble des tendances observées sont reprises ci-dessous pour résumer les résultats obtenus :

L'élévation de la température de réaction induit :

- au cours de la phase de pyrolyse haute température :
 - Une augmentation du rendement en gaz non condensables et de l'efficacité énergétique,
 - Une légère augmentation de la quantité d'ammoniac produite,
 - Une légère diminution de la production de gaz condensables.
- au cours de la phase de gazéification :
 - Une légère diminution de la production d'ammoniac, de méthane et de monoxyde de carbone au profit de la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone,
 - Une légère diminution de l'efficacité énergétique.

L'élévation de la température de prétraitement induit :

- au cours de la phase de pyrolyse haute température :
 - Une diminution du rendement en gaz non condensables et de l'efficacité énergétique,
 - Une légère diminution de la production d'ammoniac,
- aucune influence de la température de prétraitement n'a été observée sur la production de gaz (ammoniac et autres) et sur l'efficacité énergétique au cours de la phase de gazéification.

Le prétraitement des combustibles induit :

- au cours de la phase de pyrolyse haute température :
 - Une diminution du rendement en gaz non condensables (diminution du volume de gaz à traiter) et de l'efficacité énergétique,
 - Une très forte diminution de la production d'ammoniac,
 - Une inhibition de la production acide cyanhydrique,
- le prétraitement n'a pas d'influence sur la phase de gazéification.

La très forte diminution de la production d'ammoniac couplée avec la diminution du volume global à traiter conduit à une diminution des coûts liés au traitement des gaz. L'absence d'acide cyanhydrique contribue aussi à la diminution de ces coûts tout en évitant les problèmes de dégradation accélérée des installations dus au comportement hautement corrosif de ce composé.

Ainsi, bien que consommatrice d'énergie, la première étape de pyrolyse sélective présente un intérêt important puisqu'elle a montré son efficacité en terme de diminution de la production de gaz polluants et donc des coûts relatifs à leur traitement.

Après avoir étudié l'influence de la température et du type de combustible sur les différents traitements, nous avons cherché à examiner l'influence de l'eau au cours de la phase de pyrolyse. C'est l'objet du paragraphe suivant.

3.2. Influence de l'eau au cours de la phase de pyrolyse

Afin d'étudier l'influence de l'eau au cours de la phase de pyrolyse, des essais similaires à ceux présentés précédemment sont réalisés sans ajout de vapeur d'eau. L'absence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur permet en outre de mesurer la production d'eau au cours de la pyrolyse et de réaliser un bilan matière pour valider nos résultats.

3.2.1. Quantification des différents gaz émis pendant la phase de pyrolyse

Les résultats de l'analyse des gaz condensables (par chromatographie et par spectrométrie infrarouge) sont présentés sur un seul graphique (**Figure 82**) et sont exprimés par unité de masse du panneau initial afin d'avoir une vue d'ensemble sur le procédé.

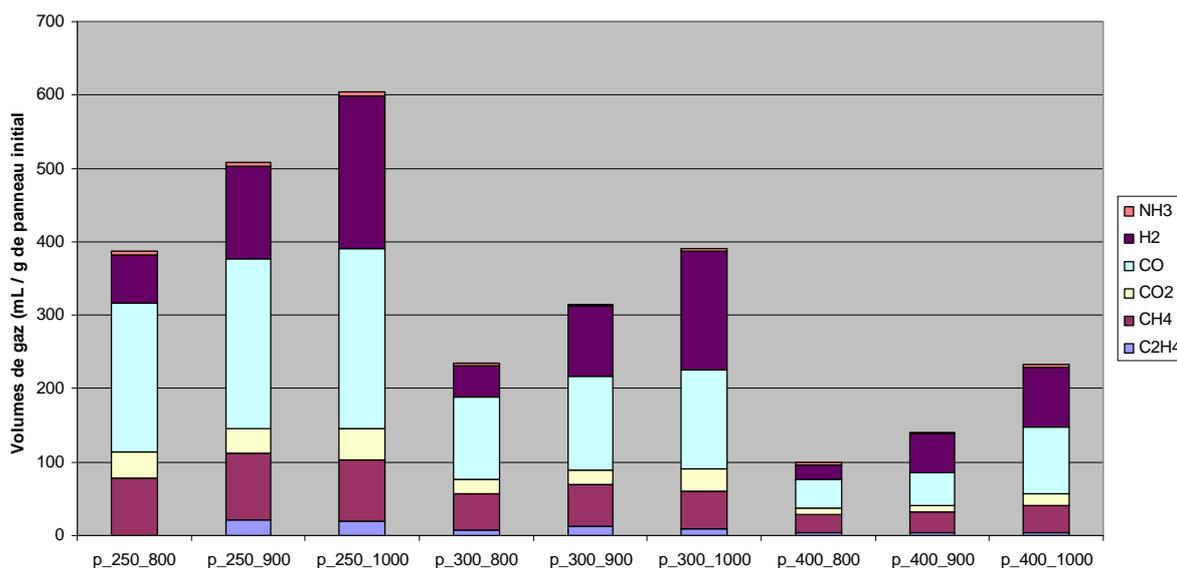


Figure 82: Volumes de gaz produit au cours de la pyrolyse (en atmosphère inerte) entre 800°C et 1000°C des différents types de combustibles

Les tendances observées (influence de la température et du type de combustible) sur les rendements gazeux, sur la production d'ammoniac et sur l'efficacité énergétique de la pyrolyse sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre précédent et ne sont donc pas rappelées.

3.2.2. Comparaison avec les résultats de la partie précédente

La présence d'eau peut avoir des conséquences sur différents paramètres au cours d'une pyrolyse. On propose alors d'étudier l'influence de l'eau, d'une part, sur la production de gaz non condensables et d'autre part, sur l'efficacité énergétique de la transformation.

3.2.2.1. Influence de l'eau sur la production de gaz

La comparaison des volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse en présence d'eau (§ 3.1.2) et de la pyrolyse en atmosphère inerte (§ 3.2.1) permettent d'observer l'influence de la présence d'eau sur la nature des réactions et des gaz produits. Le Tableau 43 donne les rapports entre les volumes produits lors de la pyrolyse sous vapeur d'eau et ceux produits au cours de la pyrolyse en atmosphère inerte pour chacun des gaz non condensables et pour le volume total en prenant en compte les volumes exprimés par rapport à la masse de combustible prétraité.

Tableau 43 : Rapports des volumes de gaz produits au cours de la gazéification et de la pyrolyse du panneau traité en fonction de la température et du type de combustible

Rapport des volumes	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	NH ₃	Total
250°C - 800°C	1,30	0,95	0,96	1,50	0,87	1,54	1,06
250°C - 1000°C	1,34	0,84	0,87	1,45	1,23	1,59	1,08
300°C - 800°C	1,30	0,97	0,97	1,42	0,89	1,88	1,08
300°C - 1000°C	1,33	0,90	0,87	1,43	0,75	2,38	1,13
400°C - 800°C	1,10	0,90	0,91	1,58	0,85	2,59	1,04
400°C - 1000°C	1,35	0,88	0,87	1,33	0,84	2,50	1,09

Le volume total de gaz généré augmente légèrement (de 5 à 10 %) en présence d'eau. Les principales évolutions concernent une nette augmentation des volumes d'hydrogène et de dioxyde de carbone au détriment du monoxyde de carbone, du méthane et surtout de l'éthylène. Le volume d'ammoniac généré subit lui aussi une nette augmentation de l'ordre 50 à 250 %.

Ces variations peuvent avoir deux origines :

- des réactions en phase hétérogène (solide – gaz) différentes de celles observées au cours d'une pyrolyse classique.
- des réactions en phase homogène (gaz – gaz) pendant le temps de séjour non négligeable (2 à 5 s.) des gaz dans le réacteur à haute température.

Pour l'ammoniac, l'élévation de la quantité ne se fait pas au détriment de la production d'un autre gaz azoté, aussi, seule la première hypothèse peut expliquer cette augmentation. La présence d'eau au cours de la pyrolyse faciliterait donc la rupture de fonctions azotées au sein du charbon. Cette remarque est très intéressante puisqu'elle indique que l'ajout de vapeur d'eau pendant la première étape de pyrolyse sélective pourrait conduire à une élimination accrue de l'azote. Des essais pourront être menés suite à ce travail de thèse pour confirmer cette éventualité.

Concernant l'augmentation de la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone au détriment de celle de monoxyde de carbone, les deux voies (phases homogène et hétérogène) sont possibles. La réaction de gazéification en phase hétérogène ($\text{<C>} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$) entre le charbon de pyrolyse et l'eau peut être activée par l'augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau pour la pyrolyse en présence d'eau. Cette réaction, cinétiquement lente, a très probablement lieu mais ne peut pas être à l'origine des évolutions observées puisqu'elle conduit à l'augmentation de la production de CO ce qui est incompatible avec nos résultats. La réaction en phase homogène dite de « water gas shift », $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ semble mieux adaptée à l'interprétation de ce phénomène. Bien que le temps de séjour des gaz n'ait pas d'influence sur les rapports en CO, en H_2 et en CO_2 (essais réalisés en insérant la nacelle jusqu'à la sortie du réacteur), cette réaction peut avoir lieu au sein même du lit de particules au travers duquel le temps de diffusion n'est pas nul.

Comme dans le cas de la gazéification, il est possible d'estimer une constante d'équilibre expérimentale à partir des teneurs en eau, en hydrogène, en dioxyde de carbone et en monoxyde de carbone. Ne connaissant pas l'évolution de ces teneurs avec le temps, la valeur de la constante d'équilibre sera calculée à partir des teneurs globales mesurées. L'évolution des rapports $K_{p_{théorique}} / K_{p_{expérimental}}$ en fonction de la température et du cas étudié est donnée sur la **Figure 83** :

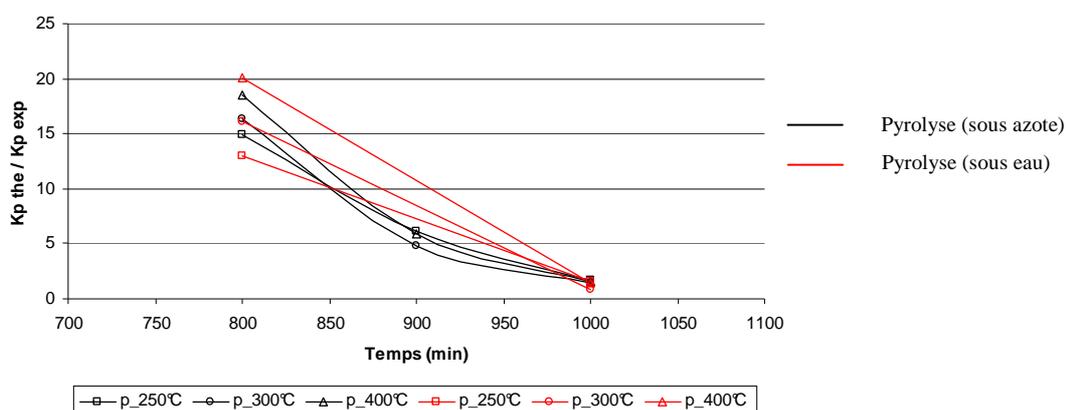


Figure 83: Evolution des rapports $K_{p_{théorique}} / K_{p_{expérimental}}$ en fonction de la température et du cas étudié

Dans nos conditions, l'équilibre thermodynamique semble atteint pour une température de 1000°C. Dans ces conditions la réaction de « shift » peut permettre de rendre compte de l'augmentation du CO₂ et de l'hydrogène au détriment de la production de CO. Pour des températures inférieures, la cinétique de la réaction est plus lente mais doit demeurer puisqu'on observe un accroissement des teneurs en CO₂ et hydrogène même à cette température.

3.2.2.2. Influence de l'eau sur l'efficacité énergétique

Les remarques concernant les hypothèses de calcul du rendement énergétique sont les mêmes que pour le § 3.1.5. Elles sont exprimées dans le **Tableau 44** par unité de combustible prétraité.

Tableau 44 : Comparatif de l'efficacité énergétique de la pyrolyse sous eau et en atmosphère inerte pour les différentes conditions étudiées

Type de combustible	Température de pyrolyse (°C)	Energie contenue dans les gaz (J/g de combustible prétraité)		PCI combustible (J/g)	Rendement de la pyrolyse (%)	
		Pyrolyse (sous eau)	Pyrolyse (atmosphère inerte)		Pyrolyse (sous eau)	Pyrolyse (atmosphère inerte)
p_250°C	800	9119	9336	19565	47,4	48,5
	900		10941		56,9	
	1000	11228	11192		58,4	58,2
p_300°C	800	7120	7148	21675	33,3	33,4
	900		8608		40,2	
	1000	9361	9109		43,8	42,6
p_400°C	800	4136	4489	24008	17,4	18,9
	900		5579		23,5	
	1000	8942	9018		37,6	37,9

La température de réaction et le type de combustible ont la même influence sur le rendement énergétique que sur le rendement en gaz.

Ainsi, tout comme lors de la pyrolyse en présence de vapeur d'eau, les meilleurs résultats sont obtenus avec la pyrolyse à 1000°C du combustible p_250°C.

Il n'a pas été mis en évidence de différence significative entre le rendement énergétique de la pyrolyse en présence de vapeur d'eau et celle en atmosphère inerte.

3.2.2.3. Remarques générales

L'influence de l'eau sur la phase de pyrolyse n'est significative que sur la composition des gaz qui contiennent plus de H₂ et de CO₂ et moins de CO. La variation du débit de vapeur d'eau peut alors permettre de contrôler le rapport CO/H₂ dans un domaine cependant limité.

3.2.3. Quantité d'eau produite

Pour déterminer la quantité d'eau par la méthode Karl-Fischer décrite dans le § 2.4 du chapitre II, un barboteur contenant 40 mL de méthanol maintenu à 0°C est disposé à la sortie du réacteur afin ce que toute l'eau générée s'y condense. L'ensemble des résultats permettant le calcul de la quantité d'eau apparaît dans le § 2.4 et en annexe VII. Les résultats finaux sont répertoriés dans le Tableau 45 :

Tableau 45 : Volume d'eau produit au cours de la phase de pyrolyse entre 800°C et 1000°C pour les trois types de combustibles

Température de pyrolyse (°C)	Type de combustible	Quantité d'eau produite (mg/g)	Moyenne
800°C	p_250°C	193	197,7
	p_300°C	232	
	p_400°C	168	
900°C	p_250°C	214	183,3
	p_300°C	152	
	p_400°C	184	
1000°C	p_250°C	193	163,3
	p_300°C	145	
	p_400°C	152	

Les variations observées ne permettent pas de conclure sur l'incidence du type de combustible sur la production d'eau, c'est pourquoi une valeur moyenne a été déterminée. En revanche, pour les valeurs moyennes, on observe une diminution en fonction de la température de réaction qui confirme vraisemblablement une consommation de l'eau au cours de la pyrolyse. Ainsi, dans nos conditions opératoires, l'eau produite ou alimentée intervient sur l'ensemble des réactions de pyrolyse entre 800°C et 1000°C.

3.2.4. Caractérisation du charbon produit

La caractérisation des charbons produits concerne leur analyse élémentaire et leur *PCI*. Ce dernier n'a pas été mesuré mais calculé à partir des données de l'analyse élémentaire à partir de la relation (66) :

$$PCI = 4,18 * [94,19 * \%(C) - 52,14 * \%(H) - 0,5501] \quad (66) \quad [ADEME (2002)]^b$$

Cette méthode a été vérifiée pour le panneau et pour les combustibles p_250°C, p_300°C et p_400°C. Les erreurs observées étaient inférieures à 5 % pour le combustible p_300°C et inférieures à 1 % pour les autres. Cette méthode est donc relativement fiable. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 46 :

Tableau 46 : Analyse élémentaire des charbons issus de la pyrolyse des combustibles
p_250°C, p_300°C et p_400°C

		C	H	O	N	Total	Masse résiduelle (mg/g)	PCI calculé (kJ / kg)
p_250°C	800°C	82,9	1,8	6,5	3,4	94,6	272	32267
	900°C	84,5	1,2	5,5	3,3	94,6	264	33019
	1000°C	85,6	0,9	5,3	3,2	94,9	248	33477
p_300°C	800°C	85,8	1,6	4,8	3,1	95,3	408	33416
	900°C	84,5	1,2	4,6	3,3	93,6	400	33005
	1000°C	87,1	0,9	4,9	3,2	96,1	388	34077
p_400°C	800°C	79,5	1,7	5,0	3,3	89,5	560	30930
	900°C	84,4	1,3	3,7	3,0	92,3	554	32939
	1000°C	81,9	1,1	4,2	3,0	90,1	530	31987

Les résultats obtenus pour la masse résiduelle de charbon sont ceux attendus : plus la température de réaction est élevée, plus le rendement en solide est faible ; plus la température de prétraitement est élevée, plus le taux de matières volatiles du combustible obtenu est faible et donc plus le rendement en solide au cours de la pyrolyse est important.

La somme des teneurs en C, H, O, N issus de l'analyse élémentaire ne permet pas d'atteindre 100 % : ceci est dû au taux de cendres qui varie entre 5 % et 10 % et complète la composition. Le taux de cendres initial dans le panneau étant de l'ordre de 1 % ce qui correspond à 10 mg pour 1 gramme de panneau soit environ 150 mg de charbon après les différents traitements thermiques. Ainsi, nous obtenons 10 mg de cendres pour 150 mg de combustible ce qui équivaut à un taux de cendres d'environ 6,5 %.

En fonction de la température, on observe une augmentation du taux de carbone et une diminution des taux d'hydrogène et d'oxygène correspondant à un complément d'élimination des matières volatiles et / ou un craquage des composés aromatiques polycycliques.

Quel que soit le type de charbon obtenu, la teneur en azote est de l'ordre de 3 % ce qui confirme que ces charbons peuvent avoir des propriétés particulières après activation. Ce travail sera réalisé dans une autre partie de l'étude.

3.2.5. Bilan matière global de la pyrolyse

L'étude du bilan matière permet d'évaluer la qualité de l'analyse et de déterminer la répartition des produits de pyrolyse (gaz, liquide, solide). Les résultats sont consignés dans le Tableau 47 :

Tableau 47 : Bilan matière de la pyrolyse

Type de combustible	Température de pyrolyse (°C)	Masse sèche initiale	Gaz			Solide		Eau		Bilan matière %
			mg / %			%		%		
p_250°C	800°C	493,5 / 100	256,4 / 52	136 / 27,6	97,7 / 19,8	99,3			99,3	
p_300°C		491,5 / 100	187,8 / 38,2	204 / 41,5	97,7 / 19,9	99,6			99,6	
p_400°C		495 / 100	111,2 / 22,5	280 / 56,6	97,7 / 19,7	98,8			98,8	
p_250°C	900°C	493,5 / 100	283,2 / 57,4	132 / 26,7	90,3 / 18,3	102,4			102,4	
p_300°C		491,5 / 100	212 / 43,1	200 / 40,7	90,3 / 18,4	102,2			102,2	
p_400°C		495 / 100	125,1 / 25,3	277 / 56,0	90,3 / 18,2	99,5			99,5	
p_250°C	1000°C	493,5 / 100	277,9 / 56,3	124 / 25,1	79,3 / 16,1	97,5			97,5	
p_300°C		491,5 / 100	230,4 / 46,9	194 / 39,5	79,3 / 16,1	102,5			102,5	
p_400°C		495 / 100	147,3 / 29,8	265 / 53,5	79,3 / 16	99,3			99,3	

Les évolutions observées sur la répartition des produits de pyrolyse sont conformes à celles évoquées précédemment. On les rappelle brièvement.

L'augmentation du niveau de température de la réaction induit une augmentation du rendement en gaz au détriment de celui en solide et en eau. En revanche, l'augmentation de la température de prétraitement induit une augmentation du rendement en solide au détriment de celui en gaz.

L'objectif de cette seconde étape étant de produire du gaz, c'est à nouveau la pyrolyse à 1000°C du combustible de p_250°C qui donne les meilleurs résultats.

Le bilan matière vérifié entre 97,5 % et 102,5 % qui peut être considéré comme satisfaisant. Les vapeurs condensables n'ont pas été quantifiées dans cette partie mais elles ne représentent qu'environ 3 % de la masse sèche initiale (cf § 3.1.2.3 de ce chapitre). Le bilan matière global tenant compte de cette valeur dépasse légèrement 100 %. L'erreur sur la masse de solide étant relativement faible, la valeur supérieure à 100 % doit être attribuée à une légère surestimation de la quantité de gaz et d'eau. Les résultats sont cependant tout à fait cohérents.

3.3. Conclusions sur l'étape de valorisation énergétique

L'objectif global de notre étude était de produire un combustible susceptible de remplacer le bois dans une unité de gazéification à partir de déchets afin de réduire les coûts du combustible. Les conditions opératoires optimales des deux étapes du procédé sont celles qui permettent d'obtenir le meilleur rendement énergétique tout en limitant au maximum la production de gaz polluants pour réduire les coûts de traitement.

Afin d'avoir une vue d'ensemble sur les résultats relatifs aux différentes étapes du procédé, on propose d'illustrer, sur les histogrammes suivants, l'incidence des conditions opératoires (température de réaction, type de combustible, présence de vapeur d'eau) sur quelques critères importants qui pourront servir à orienter le choix des paramètres du procédé en fonction de l'application souhaitée :

- Le volume total de gaz produit (qui devront être traités),
- L'efficacité énergétique des différentes étapes,
- Le taux d'élimination de l'azote (ne se basant que sur l'analyse élémentaire).

Les gaz produits au cours des différentes étapes du procédé contiennent plus ou moins de composés polluants qu'il sera nécessaire de traiter. Les coûts, imputés au traitement de ces fumées, sont surtout dépendant du volume à traiter. Ainsi, ce critère est intéressant pour choisir les conditions opératoires permettent de réduire ces émissions.

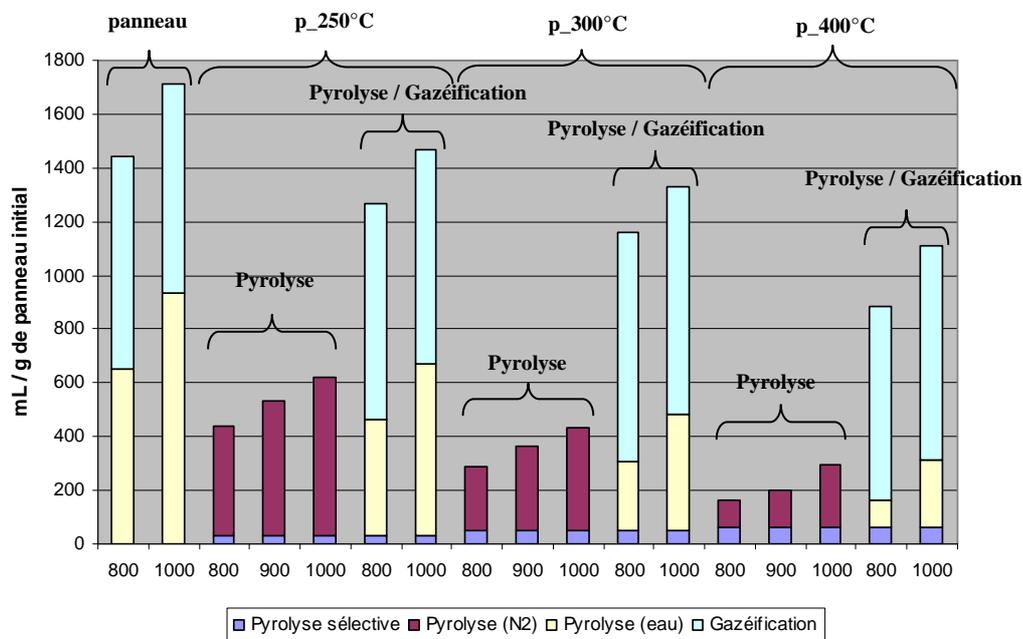


Figure 84: Volumes de gaz produits au cours des différentes étapes

La Figure 84 résume l'ensemble des résultats obtenus sur les volumes de gaz produits. La pyrolyse en atmosphère inerte est la voie qui permet de réduire au maximum la quantité de gaz à traiter et est donc, suivant ce critère, la voie optimale. Néanmoins, la combustion du charbon résiduel produit au cours de cette pyrolyse conduira à la production de grands volumes de fumées qui ne sont pas pris en compte sur ce graphique. Toutefois, il ne sera pas forcément nécessaire de traiter les gaz de combustion (les gaz issus de la combustion du solide résiduel répondront aux limites requises pour les rejets). De même, le solide résiduel de panneaux sont rarement traités en sortie de chaudière). D'autre part, le charbon résiduel n'est pas obligatoirement voué à une valorisation énergétique et sa teneur élevée en azote peut être un avantage dans l'optique d'une valorisation matière.

La hausse de la température de pyrolyse (ou gazéification) engendre une augmentation du volume de gaz, ainsi, la température la plus basse doit être privilégiée suivant ce critère.

Finalement, l'élévation de la température de prétraitement induit une diminution importante du volume de gaz produit, le combustible p_400°C est en ce sens le plus adapté.

Plaçons nous maintenant sur le critère de l'efficacité énergétique. La **Figure 85** révèle que les deux voies de valorisations (pyrolyse ou pyrolyse / gazéification) donnent des résultats semblables. L'énergie contenue dans le charbon de pyrolyse est prise en compte sur cet histogramme, et ceci est justifié si on opte pour la voie de la valorisation énergétique pour le charbon de pyrolyse. Dans le cas contraire, c'est la pyrolyse / gazéification qui donne les meilleurs rendements.

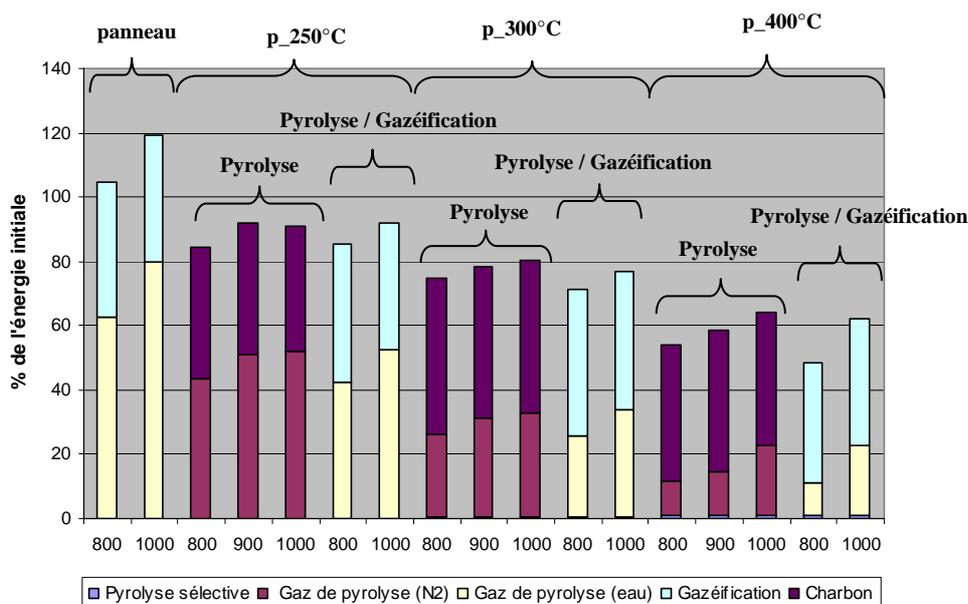


Figure 85: Efficacité énergétique des différentes étapes du procédé

L'augmentation de la température de ces réactions induit une augmentation de l'efficacité énergétique, il faudra donc privilégier les hautes températures pour améliorer ce rendement.

L'étape de pyrolyse sélective étant consommatrice d'énergie – phénomène croissant avec l'élévation de température du prétraitement –, c'est la pyrolyse/gazéification du panneau initial qui permet d'obtenir la plus grande quantité d'énergie. Ajoutons cependant que ces données ne tiennent pas compte de l'énergie nécessaire à l'entretien du procédé. Ces résultats ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Si désormais on se base sur le critère du taux d'élimination d'azote (déterminé à partir de l'analyse élémentaire des résidus des différentes étapes), la **Figure 86** montre que seule la pyrolyse permet d'éliminer une grande partie de l'azote (dans la mesure où le charbon produit n'est pas brûlé par la suite). Elle est alors la voie la plus intéressante selon ce critère.

Cependant, la faible différence observée entre la pyrolyse et la pyrolyse/gazéification montre que ce critère n'est pas décisif.

En revanche, l'intérêt de l'étape de pyrolyse sélective est clairement mis en évidence puisqu'elle permet d'éliminer environ 70 % de l'azote initial dans un volume de gaz particulièrement faible.

L'influence de la température de traitement n'a pas d'incidence significative sur ce critère.

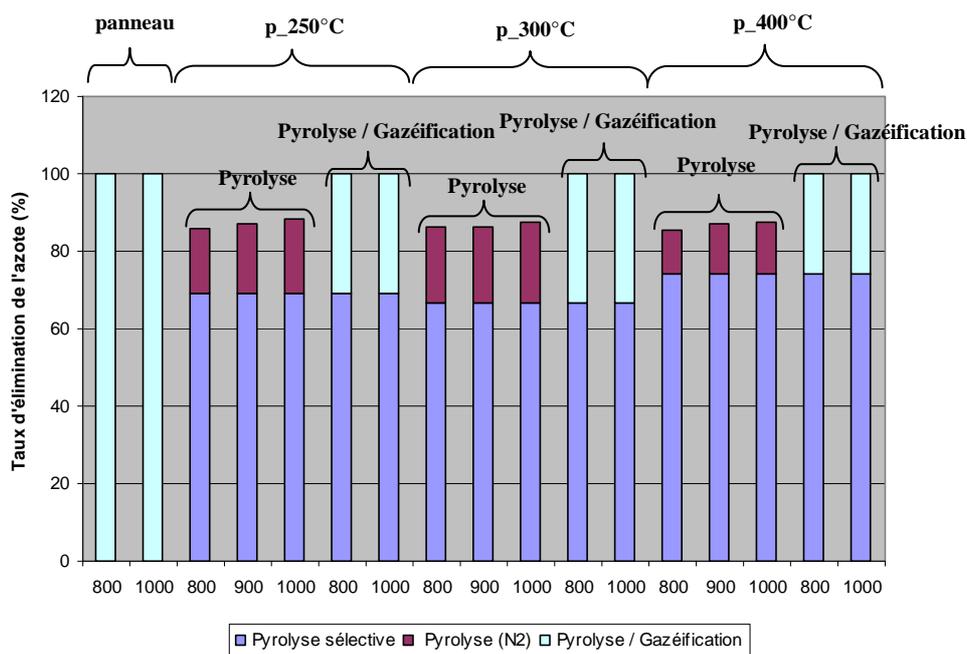


Figure 86: Taux d'élimination de l'azote du combustible pour les différentes étapes du procédé

Au travers de ces différentes analyses, il apparaît que le cas de la pyrolyse à 1000°C du combustible p_250°C est le meilleur compromis entre ces différents critères puisqu'il permet à la fois de limiter fortement le volume de gaz à traiter et de maximiser l'efficacité énergétique (dans la mesure où le charbon résiduel est brûlé sans la nécessité de traiter les fumées). L'étape de pyrolyse sélective initiale permet alors de diminuer par quatre voire six la production d'ammoniac au cours de la phase de valorisation énergétique. De plus, elle limite fortement la production de gaz acides (isocyanique et cyanhydrique). Les coûts liés à l'épuration des gaz avant leur valorisation seront alors grandement réduits. L'absence de gaz acides limite également les problèmes de corrosion qui provoquent des arrêts et des coûts de maintenance dans les installations de gazéification.

Les avantages de la pyrolyse par rapport à la pyrolyse/gazéification étant faibles, d'autres éléments peuvent être apportés pour justifier ce choix.

Les résultats des essais montrent que la vitesse de production des gaz au cours de l'étape de pyrolyse est bien plus grande qu'au cours de la gazéification. En calculant l'énergie produite par unité de temps nécessaire pour la générer, la « puissance » de la phase de pyrolyse et de la phase de gazéification peut être calculée. Cette « puissance » n'a pas de véritable sens physique puisqu'elle est exprimée en W/g, mais elle peut être un élément de comparaison. L'ensemble des résultats est répertorié dans le Tableau 48 :

Tableau 48 : Comparaison de la « puissance » de la phase de pyrolyse et de la phase de gazéification pour les différents cas étudiés

Type de combustible	Température	Durée de la pyrolyse (min)	Energie produite au cours de la pyrolyse (J/g)	"Puissance" pyrolyse (W/g)	Durée de la gazéification (min)	Energie produite au cours de la gazéification (J/g)	"Puissance" gazéification (W/g)	Rapport pyrolyse / gazéification
p_250°C	800°C	1	9119	152	85	9255	1,81	84
	1000°C	0,5	11228	374	65	8631	2,21	169
p_300°C	800°C	1	7120	119	95	12814	2,25	53
	1000°C	0,5	9361	312	75	12114	2,69	116
p_400°C	800°C	1,33	4136	52	105	15621	2,48	21
	1000°C	0,5	8942	298	95	16576	2,91	102

Il apparaît clairement que la « puissance » fournie lors de la phase de gazéification est faible devant celle de la phase de pyrolyse, surtout pour le cas de la pyrolyse/gazéification à 1000°C du combustible de prétraité à 250°C. Ce résultat montre que, si la gazéification a un intérêt particulier en permettant de générer du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, elle demande beaucoup d'énergie et n'est pas forcément rentable économiquement.

Certes, les gaz générés au cours de cette étape sont intéressants puisqu'ils sont constitués majoritairement d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone tout en étant très pauvres en vapeurs condensables ce qui permet de les utiliser directement dans une turbine à gaz voire un procédé catalytique de type Fischer-Tropsch en vue de la production de biocarburant. Un autre intérêt de la gazéification est la conversion de l'ensemble du carbone contenu dans le solide de départ. Même si l'intérêt environnemental de la gazéification ne peut pas être mis en doute, l'intérêt économique est certainement plus discutable. A notre avis, la voie de la pyrolyse en atmosphère inerte devrait donc être privilégiée, le charbon produit pouvant alors être utilisé pour fournir de l'énergie au procédé via une combustion dans un réacteur séparé. Nous avons néanmoins recherché une autre utilisation de ce charbon de pyrolyse afin d'améliorer le procédé au niveau environnemental, énergétique et économique. En effet, il contient une quantité non négligeable d'azote (2 à 3 %) qui peut lui conférer des propriétés particulières en tant que charbon actif. La littérature

décrit des recherches en cours pour obtenir des charbons actifs à haute teneur en azote qui ont de très bonnes propriétés pour le traitement de l'eau et plus particulièrement pour l'adsorption du phénol. Ce type de matériau, à très haute valeur ajoutée, pourrait permettre d'améliorer considérablement le rendement économique du procédé étudié. Plusieurs méthodes sont envisagées pour produire des charbons de ce type : la co-pyrolyse de composés azotés et de précurseurs de charbons ou l'ammonoxidation de charbons actifs classiques sont les principales voies connues. Le bois étant un précurseur de charbon et la résine urée-formaldéhyde un composé azoté, notre approche est voisine du premier cas. Les résultats de cette partie d'étude sont présentés dans le chapitre suivant.

4. Etude de la valorisation matière du charbon résiduel

La production d'un charbon actif passe par deux étapes : la pyrolyse qui permet de produire un charbon suivie d'une activation qui n'est autre qu'une gazéification et qui a pour rôle de développer la surface spécifique du charbon, c'est-à-dire, sa capacité d'adsorption des gaz ou des liquides (par augmentation de la surface de contact).

Les charbons activés dans cette partie sont ceux générés au cours de l'étude de la pyrolyse (en atmosphère inerte) à 800°C, 900°C et 1000°C des combustibles de p_250°C, p_300°C et p_400°C.

Les conditions de la gazéification sont déterminées par rapport à l'utilisation future de ces charbons. Pour une application dans le domaine du traitement de l'eau, le charbon doit présenter une quantité importante de mésopores (pores de tailles moyennes compris entre 2 nm et 50 nm). Une gazéification à l'eau à une température de 800°C semble alors être un bon moyen. La durée de l'activation dépend du taux de dégradation (burn off) souhaité et de la réactivité des charbons. Elle est fixée à une demie heure : le taux de dégradation obtenu varie entre 35 et 50 % selon la température de pyrolyse (étape précédant l'activation), les taux de dégradation les plus élevés étant obtenus pour les charbons pyrolysés à plus basse température. La température de prétraitement n'a pas d'influence sur ce critère.

4.1. Caractérisation du charbon

Les paramètres intéressants pour caractériser les charbons en vue d'une application pour le traitement de l'eau sont au minimum la composition élémentaire, la surface spécifique, la

capacité d'adsorption en phénol en phase liquide ainsi que les cinétiques d'adsorption qui permettront de comparer nos charbons avec un charbon industriel afin de vérifier l'intérêt de cette voie de valorisation.

4.1.1. Analyse élémentaire des charbons activés

Quel que soit le charbon étudié, on observe une diminution de la teneur de l'ensemble des composés élémentaires (Cf : Tableau 49). Le pourcentage cumulé varie entre 82 % et 92 % ce qui révèle que le taux de cendres a augmenté au cours de l'activation et qu'il dépasse 15 % pour certains des charbons.

Tableau 49 : Analyse élémentaire des charbons activés

T°C première étape	T°C seconde étape	C	H	O	N	Total	Masse résiduelle (mg/g)
250°C	800°C	76,0	1,0	4,0	1,4	82,4	536,7
	900°C	82,3	1,1	3,6	1,8	88,8	566,7
	1000°C	78,1	1,0	3,4	0,3	82,8	633,3
300°C	800°C	79,3	1,0	3,9	1,5	85,7	566,7
	900°C	75,8	1,0	4,1	1,7	82,6	650,0
	1000°C	82,4	0,9	4,7	2,0	89,9	666,7
400°C	800°C	78,2	0,9	3,6	1,9	84,6	633,3
	900°C	83,9	1,0	3,9	1,9	90,7	683,3
	1000°C	84,4	0,9	4,5	2,0	91,6	716,7

La teneur en azote a diminué de moitié et atteint 1,5 à 2 % selon les charbons. Cette valeur est relativement faible mais peut cependant conférer à ces charbons une partie des propriétés souhaitées pour le traitement de l'eau (adsorption de phénol en particulier) et des gaz (adsorption de composés soufrés [BIMER (1997)]).

4.1.2. Surface spécifique

L'analyse de la surface spécifique (détaillée dans le § 3.4 du chapitre II), caractéristique principale des adsorbants permet d'étudier l'influence possible des conditions opératoires des différentes étapes sur le développement de la surface et, par la suite, d'essayer de mettre en évidence un rapport entre la variation de cette surface et la capacité d'adsorption de ces charbons.

Les surfaces spécifiques obtenues sont relativement importantes et varient entre 800 et 1200 m²/g pour une taille de pores moyenne de 0,75 nm. Le peu d'essais et l'hétérogénéité des résultats n'ont pas permis de conclure sur l'influence des conditions opératoires sur la

surface BET des charbons générés. On peut cependant dire que du point de vue de la surface spécifique, ces charbons sont équivalents à certains charbons industriels.

4.1.3. Capacité d'adsorption des phénols

On ne présente dans cette partie que les résultats obtenus pour trois de nos charbons et pour le charbon industriel afin de ne pas surcharger la figure. Le charbon industriel étudié a été fourni par la société PICA. Sa fiche descriptive est donnée en annexe XXIV. Les différents points de mesures réalisés permettent de tracer (**Figure 87**) une isotherme d'adsorption du phénol qui fait apparaître en abscisse la teneur d'équilibre de la solution (en g/L) à l'issue de l'essai et, en ordonnée, la capacité d'adsorption des charbons en gramme de phénol par gramme de charbon :

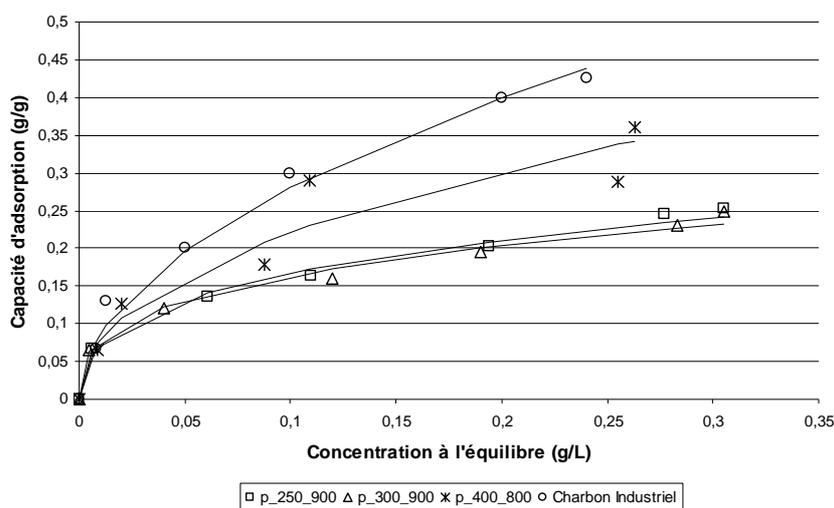


Figure 87: Isotherme d'adsorption du phénol de différents charbons

Durée de l'expérience : 24 h ; Température : 25 °C ; Concentration solution initiale : 400 ppm

La capacité d'adsorption maximum obtenue au cours de ces essais varie entre 0,25 et 0,35 g/g quel que soit le charbon étudié alors qu'elle atteint 0,45 g /g pour le charbon industriel. Ce résultat préliminaire – plutôt encourageant aux vues des travaux publiés sur ce sujet qui évoquent des charbons dont la capacité d'adsorption est de l'ordre 0,1 à 0,3 g/g [POLAT (2006)] – est cependant moins bon que celui obtenu pour le charbon industriel qui présente une capacité d'adsorption deux fois supérieure. Cette information n'exclut pas l'opportunité d'utiliser ces charbons pour cette application de traitement de l'eau mais montre seulement que les charbons industriels donnent de meilleurs résultats.

Il existe plusieurs types de modélisation pour représenter les isothermes d'adsorption (Freundlich, Langmuir, Tempkin [FIERRO (2007)]). Dans notre cas, le modèle de Freundlich, paraît bien adapté (absence d'asymptote). Il lie la quantité de phénol adsorbé à la concentration d'équilibre de la solution selon l'équation : $C_S = k_f \cdot C_L^{1/n}$ (67)

Avec

C_S , la quantité de phénol adsorbé par le charbon (g / g),

k_f , le coefficient de Freundlich ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^n$),

C_L , la concentration en phénol de la solution à l'équilibre (g / L),

n , un paramètre empirique qui représente l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorptions (sans dimension).

Les coefficients K_f et n sont obtenus en représentant la fonction $\text{Ln}(C_S) = f(\text{Ln}(C_L))$ donnée dans l'équation (68) et qui est typiquement une droite dont le coefficient directeur est égal à $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Ln}(K_f)$.

$$\text{Ln}(C_S) = \text{Ln}(k_f) + \frac{1}{n} \cdot \text{Ln}(C_L) \quad (68)$$

Ce modèle permet de bien représenter les isothermes obtenues pour les différents charbons. Les paramètres du modèle sont présentés dans le Tableau 50 :

Tableau 50 : Paramètres du modèle de Freundlich

	k_f	n	R^2
p_250_900	0,36	2,98	0,993
p_300_900	0,34	3,15	0,990
p_400_800	0,63	2,22	0,938
Charbon industriel	0,91	1,95	0,994

Les résultats de la modélisation sont satisfaisants (**Figure 87**) mais de nouveaux essais doivent être menés pour vérifier la reproductibilité des résultats et tenter de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur la surface spécifique, la répartition des pores, la teneur en azote et globalement sur la capacité d'adsorption des charbons actifs.

La capacité d'adsorption n'est pas le seul critère qui permet d'évaluer la performance d'un charbon : la cinétique d'adsorption est aussi un facteur important puisque c'est un paramètre déterminant dans le dimensionnement des installations dédiées au traitement de l'eau. La partie suivante est consacrée à l'étude de cette dernière caractéristique.

4.1.4. Cinétique d'adsorption des charbons

L'étude de la cinétique d'adsorption des charbons révèle que le temps nécessaire à la stabilisation de la concentration en phénol est indépendant du type de charbon étudié et qu'il est, dans les conditions de nos essais, d'environ trois heures.

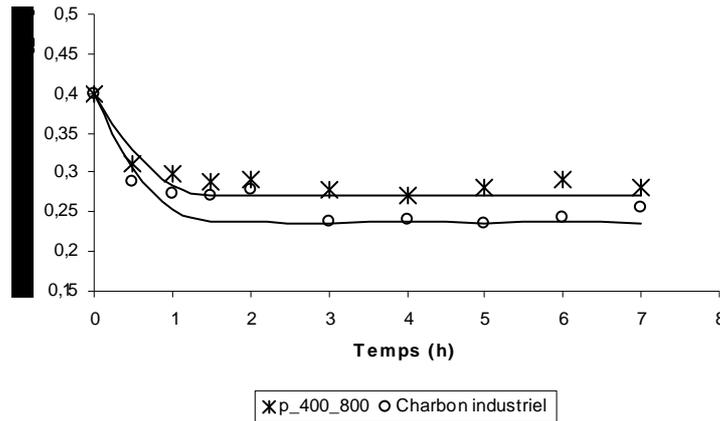


Figure 88: Cinétique d'adsorption du phénol pour le charbon de type p_400_800 et pour le charbon industriel

La comparaison des cinétiques d'adsorption à partir des courbes expérimentales présentées sur la **Figure 88** est difficile car la concentration d'équilibre est différente pour les deux charbons étudiés. On propose alors de modéliser cette cinétique d'adsorption pour déterminer une constante globale de transfert qui nous permettra de comparer les deux types de charbons. Les bilans matière sur le liquide et le solide s'écrivent :

$$V_L \frac{dC_L}{dt} = kS(C_L - C_L^*) \quad (69)$$

$$m_C \frac{dC_S}{dt} = -kS(C_L - C_L^*) \quad (70)$$

$$V_L \frac{dC_L}{dt} + m_C \frac{dC_S}{dt} = 0 \quad (71)$$

$$\rightarrow C_S = \frac{V_L}{m_C} (C_{L_0} - C_L) \quad (72)$$

Avec :

V_L , le volume de solution en contact avec les charbons (0,04 L),

- m_C , la masse de charbon (0,015 g),
 C_S , la concentration en phénol du charbon (g/g),
 C_L , la concentration en phénol de la solution (g/L),
 C_{L_0} , la concentration finale de la solution (g/L),
 S , la surface de contact entre les charbons et la solution (m²),
 k , la constante de vitesse (m/s).

On peut alors écrire, à partir des relations (67) et (72), l'expression suivante :

$$C_L^* = \left[\frac{V_L}{k_f \cdot m_C} (C_{L_0} - C_L) \right]^n \quad (73)$$

On en déduit ainsi l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{kS}{V_L} \cdot \left[C_L - \left(\frac{V_L}{k_f \cdot m_C} (C_{L_0} - C_L) \right)^n \right] \quad (74)$$

Ne connaissant par la valeur de S pour les deux cas étudiés, la donnée variable est alors la conductance globale kS que l'on détermine à l'aide du Solveur Excel. Le modèle permet de représenter correctement les cinétiques d'adsorption des deux types de charbon, les valeurs des conductances globales kS étant respectivement $4 \cdot 10^{-6}$ g / s et $5,2 \cdot 10^{-6}$ g / s pour le charbon de type p_400°C_800°C et pour le charbon industriel.

La conductance globale kS est plus importante pour le charbon de type industriel que pour celui préparé au cours de cette étude. Cependant, la valeur de la surface S de contact entre les charbons et la solution n'est pas connue et est différente d'un charbon à l'autre : elle est surtout dépendante de la répartition granulométrique. Cette dernière n'a pas été étudiée mais nous pensons que le diamètre moyen de nos charbons est supérieur à celui du charbon industriel compris entre 8 et 35 μm (Cf annexe XXVI). Les valeurs de la conductance globale étant voisines, il est vraisemblable que le coefficient de transfert global k de nos charbons soit supérieur à celui du charbon industriel ce qui peut présenter un intérêt sur le dimensionnement des adsorbants. Une étude plus poussée doit être menée avec des tailles de particules similaires pour valider cette hypothèse.

4.2. Conclusions sur la valorisation matière du charbon résiduel

Les résultats obtenus au cours de cette dernière partie sont particulièrement encourageants. Les surfaces spécifiques obtenues sont relativement élevées (environ 1000 m²/g) et les performances mesurées, bien que moins bonnes que celles du charbon industriel fourni (spécialement conçu pour le piégeage des composés aromatiques en phase liquide), sont dignes d'un charbon actif « de qualité ». La valeur marchande actuelle des charbons actifs de ce type est l'ordre de 2000 Euros la tonne [PRZEPIORSKI (2006)], ainsi, même si les performances de nos charbons sont moins bonnes en terme d'adsorption, elle devraient l'être beaucoup plus en terme économique, d'autant plus que nous n'avons pas réellement optimisé leur production.

Il existe encore des possibilités intéressantes pour améliorer les performances de ces charbons. L'ammoxydation (dopage des charbons à l'azote par pyrolyse en atmosphère ammoniacquée par exemple) en est un exemple. Il serait aussi intéressant de faire l'activation du charbon en utilisant les gaz produits au cours de la première étape du procédé qui contiennent eau et ammoniac de sorte à favoriser le piégeage de l'azote au sein du charbon et voire à diminuer la teneur en ammoniac des gaz issus de la première étape. La production de charbons actifs à partir du panneau non traité peut aussi être une voie intéressante.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Le travail réalisé au cours de cette étude a permis de répondre aux principales questions posées dans l'introduction. Les résultats obtenus ont ainsi montré les principaux points suivants :

L'élimination sélective des résines par une pyrolyse basse température (entre 250°C et 400°C) permet d'éliminer environ 70 % de l'azote contenu dans le panneau. Cette étape permet ainsi de générer un solide « plus propre » que le déchet initial qui pourra être valorisé ensuite comme combustible ou sous forme de matériau.

Les performances de l'épuration sont relativement indépendantes des conditions opératoires pour le taux d'élimination de l'azote. Il s'agit alors de jouer sur la durée du traitement pour compenser un niveau de température plus faible. Le niveau de température le plus faible (250°C) semble donc le plus intéressant car il est le plus simple à atteindre et conduira à une production plus importante de solide.

La valorisation du solide issu de la pyrolyse sélective peut ensuite être réalisée de plusieurs façons, les deux voies étudiées étant la pyrolyse simple ou la pyrolyse / gazéification sous vapeur d'eau. C'est la pyrolyse simple à un niveau de température élevé (1000°C) qui semble être le meilleur compromis puisqu'elle permet à la fois de limiter fortement le volume de gaz à traiter et de maximiser l'efficacité énergétique du procédé dans la mesure où le charbon produit est utilisé pour fournir l'énergie nécessaire au procédé. Néanmoins, une valorisation matière peut s'avérer intéressante pour ce résidu : après une étape d'activation, il se révèle être un charbon actif qui présente de bonnes performances. Cette voie est donc tout à fait envisageable et présente un grand intérêt économique pour ce procédé.

A partir de ces différents résultats, nous avons pu déterminer la ou les voies optimales de valorisation. Il semble que la pyrolyse à 1000°C du panneau ayant préalablement subi un traitement pyrolytique à 250°C soit la voie la plus intéressante d'un point de vue énergétique et environnemental. Le charbon produit pourra être utilisé pour alimenter le procédé en énergie ou pour produire un charbon actif. Il est d'ailleurs envisageable de mettre en place deux voies en parallèle, une partie du charbon étant utilisée pour la production d'énergie nécessaire au procédé et le reste pouvant être activé pour être amélioré. Ces charbons, riches en azote, pourront par exemple être utilisés pour l'élimination des composés aromatiques du type phénol dans les eaux urbaines et industrielles.

Nous avons montré, au cours de cette étude, la faisabilité scientifique de ce procédé, cependant, d'autres recherches doivent être menées pour répondre à d'autres objectifs.

La présence d'eau semble favoriser l'élimination des composés azotés, ainsi, il faudrait étudier l'étape de pyrolyse sélective sous atmosphère humide afin de valider cet aspect. Notons que d'autres types de déchets bois tels que le lamellé-collé, le contre-plaqué, les différentes sortes de parquets ou les déchets bois contaminés par d'autres types d'adjuvants tels que les peintures, les vernis ou les produits de préservation (à part CCA) sont susceptibles d'être valorisés selon un procédé similaire. Un travail d'optimisation de la qualité des charbons actifs peut aussi être mené : les gaz émis lors de la première étape pourraient être utilisés comme agents gazéifiants lors de l'étape d'activation des charbons. Cette méthode pourrait ainsi permettre de doper les charbons en azote et de réduire la teneur en composés azotés dans les gaz. L'ammonoxidation des charbons peut aussi être envisagée.

A partir de ces perspectives, il apparaît que ce procédé devrait être testé à l'échelle pilote afin de valider définitivement son intérêt économique et environnemental et de mettre en œuvre un système suffisamment simple pour accepter différents types de déchets bois.

Le procédé étudié peut aussi s'inscrire dans une logique de production d'énergie qui consiste à collecter dans une périmètre réduit la ressource en biomasse ou en déchets afin d'alimenter de petites unités de prétraitement dont les rôles seraient, d'« épurer », de sécher le combustible et d'en augmenter le contenu énergétique (*PCI*) afin de limiter les coûts inhérents au convoyage de cette ressource vers des unités de gazéification de dimensions bien plus importantes. Une étape de densification sera alors probablement nécessaire dans la mesure où la masse volumique du charbon est relativement faible devant celle du bois.

REFERENCES

REFERENCES

- [ADEME (1995)] *Chutes et rebuts de bois adjuvantés dans les petites et moyennes entreprises de la filière bois – Caractérisation des résidus de bois et adjuvants – Combustion des chutes et rebuts de bois adjuvantés et impact sur l’environnement*. CTBA, Convention ADEME n°4.01.0059 : 102 p., 1995.
- [ADEME (1999)] *Valorisation des bois faiblement adjuvantés*. Propositions du groupe de travail ADEME, CTBA, SGFPBB, UNIFA au ministère de l’environnement. 1999.
- [ADEME (2001)] *Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d’électricité. Procédés et acteurs*. 155 p., 2001.
- [ADEME (2002)]^a *Traitement thermique des déchets ménagers, Bilan des 42 opérations françaises aidées*. 2002.
(http://www.incineration.org/123.cfm?fullmode=true&ZoneId=content_1_01D14DAE-65BF-EAE0-FDF3E144F0C2B697)
- [ADEME (2002)]^b *Validation des méthodes de mesures des caractéristiques des combustibles bois déchiquetés*, ADEME, Critt BOIS – Fibois. 62 pp., 2002.
- [ADEME (2006)] *Bilan du recyclage 1996 – 2005*. Etude réalisée par la société In Numeri pour le compte de l’ADEME. Dupuy, JP (ADEME), Pasquier JL (In Numeri), 2006.
- [ADLER (1977)] E. Adler. *Lignin chemistry—past, present and future*. Wood Science and Technology. 1977 ; 11 (3) : 169-218.
- [ALEN (1995)] R. Alén, P. Oesch, E. Kuoppala. *Py-GC/AED studies on the thermochemical behavior of softwood*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1995 ; 35 : 259-265.
- [ANTAL (1983)] M.J. Antal. *Biomass pyrolysis : a review of the literature. Part I : Carbohydrate pyrolysis*. Adv. in sol. energy, 1983.
- [ANTAL (1985)] M.J. Antal. *Biomass pyrolysis: a review of the literature. Part II : Lignocellulose pyrolysis*. Adv. sol. energy, 1985.
- [BAROOAH (1976)] J.N. Barroah, V.D. Long. *Rates of thermal decomposition of some carbonaceous materials in a fluidized bed*. Fuel. 1976 ; 55 : 116-120.
- [BASSILAKIS (2001)] R. Bassilakis, R.M. Carangelo, M.A. Wójtowicz, *TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis*. Fuel. 2001 ; 80 : 1765 – 1786.
- [BECKER (2001)] L. Becker, G. Matuschek, D. Lenoir, A. Kettrup, *Thermal degradation of wood treated with creosote*. J. Anal. Appl. Pyrol. 2001 ; 57 : 15 – 36.
- [BENRACHEDI (1999)] K. Benrachedi, *Etude de l’adsorption du phénol sur un déchet de café-boisson transformé en charbon actif*. L’eau, l’industrie, les nuisances. 1999 ; 219 : 54 – 56.
- [BERNARD (2006)] C. Bernard, M.L. Rabot-Querci, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian. *Optimiser la combustion pour un développement durable du bois énergie*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2006 ; 61 (2) : 203-211.

- [BILBAO (1997)] R. Bilbao, J.F. Mastral, M.E. Aldea, J. Ceamanos. *Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere*. Journal of analytical and applied pyrolysis. 1997 ; 39 : 53-64.
- [BIMER (1998)] J. Bimer, P.D. Salbut, S. Berlozecki, J.P. Boudou, E. Broniek, T. siemieniowska, *Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: Sulfur removal capabilities*. Fuel. 1998 ; 77 (6) : 519 – 525.
- [BORAZJANI (1997)] *Production of compost from furniture manufacturing woodwastes*. Forest Products Journal. 1997 ; 47 (2) : 47-48.
- [BRAGE (1996)] C. Brage, Q. Yu, K. Sjostrom, *Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor*. Fuel. 1996 ; 75 (2) : 213-219.
- [BRANCA (2003)] C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi, *GC/MS Characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood*. Ind. Eng. Chem. Res. 2003 ; 42 : 3190 – 3202.
- [BRIDGWATER (1995)] A.V. Bridgwater. *The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation*. Fuel. 1995 ; 74 (5) : 631-653.
- [CHAN (1985)] W. R. Chan, M. Kelbon, B.B. Krieger. *Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle*. Fuel. 1985 ; 64 (11) : 1505-1513.
- [COLLET (1995)] S. Collet, B. Fallandrin, A. Pires. *Combustion de panneaux à base de bois sur site industriel*. Etude financée par le syndicat général des fabricants de panneaux à base de bois ; 1995.
- [DEGLISE (1982)] X. Déglise. *Les conversions thermochimiques du bois*. Revue Forestière Française. XXXIV (4). 1982 : 249-270.
- [DÉGLISE (1987)] X. Déglise, P. Magne 1987. “*Pyrolysis and Industrial Charcoal*” in D.O. Hall and R.P. Overend (eds.) Biomass: Regenerable Energy pp 221-235, John Wiley and Sons, Chichester.
- [DÉGLISE (2004)] X. Déglise, A. Donnot. *Bois énergie*. Techniques de l’ingénieur (BE 8535). 2004.
- [DI BLASI (1993)] C. Di Blasi. *Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis*. Combust. Sci. Technology. 1993 ; 90 : 315-339.
- [DI BLASI (1996)] C. Di Blasi. *Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation*. Chemical engineering science. 1996 ; 51 (7) : 1121-1132.
- [DUFOUR (2007)]^a A. Dufour, P. Girods, E. Masson, Y. Rogaume, S. Normand, A. Zoulalian. *Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar*, Journal of Chromatography A. 2006 ; 1164 : 240 – 247.

- [DUFOR (2007)]^b A. Dufour, *Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de conversions thermochimiques de la biomasse* ; Thèse de doctorat présentée à l'Institut National Polytechnique Lorrain, Nancy ; 2007.
- [FALANDRIN (1993)] B. Fallandrin, P. Duquesnoy. Combustion de panneaux à base de bois ; 1993 : 60 p.
- [FENGEL (1984)] D.Fengel et G.wegener, Wood chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter edition, New York pp613, 1984.
- [FIERRO (2007)] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, A. Celzard, *Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties*. Microporous and Mesoporous Materials. In Press.
- [FONT (1990)] R. Font, A. Marcilla, E. Verdu, J. Devesa. *Kinetics of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with CoCl₂ in a fluidized bed reactor and in a pyroprobe 100*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1990 ; 29 : 1846-1855.
- [FREUDENBERG (1968)] K. Freudenberg, A.C. Neish. Constitution and Biosynthesis of Lignin. SPRINGER, Berlin, Heidelberg, New York. 1968 : 129 p.
- [GLARBORG (2003)] P. Glarborg, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, *Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems*. Progress in Energy and Combustion Science. 2003 ; 29 : 89 – 113.
- [GRIOUI (2005)] N. Grioui, K. Halouani, A. Zoulalian, F. Halouani, *Thermogravimetric analysis and kinetics modelling on isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere*. Thermochemica Acta. 2006 ; 440 : 23 –30.
- [GUEDIRA (1988)] F. Guedira. *Pyrolyse lente de la biomasse : comportement comparé des tourteaux d'olives, de la bagasse de cannes à sucre et de la sciure de bois*. Thèse de Doctorat présentée à l'Université Mohammed V- Faculté des sciences de Rabat ; 1988.
- [HALUK (1994)] J.P. Haluk. *Composition chimique du Bois*. Le Bois Matériau d'Ingénierie. ARBOLOR, Nancy 1994 : 54-89.
- [HANSSON (2004)] K.M. Hannsson, J. Samuelsson, C. Tullin, L.E. Amand, *Formation of HNCO, HCN, NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds*. Combustion and Flame. 2004 ; 137 : 265 – 277.
- [HASLER (1999)] P. Hassler, T.H. Nussbaumer. *Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification*. Biomass and Bioenergy. 1999 ; 16 : 385-395.
- [HELSEN (1999)] L. Helsen, E. Van den Bulck, *Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood*. J. Anal. Appl. Pyrol. 2000 ; 53 : 51 – 79.
- [HELSEN (2000)] L. Helsen, E. Van den Bulck, S. Mullens, J. Mullens, *Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis*. J. Anal. Appl. Pyrol. 1999 ; 52 : 65 – 86.

- [HIRATA (1981)] T. Hirata, S. Kawamoto, A. Okuro, *Pyrolysis of melamine-formaldehyde and urea-formaldehyde resins*. J. Appl.Poly. Sci. 1991 ; 42 (12) : 3147 – 3163.
- [HOS (1987)] J.J. Hos, M.J. Groeneveld 1987. “*Biomass Gasification*” in D.O. Hall and R.P. Overend (eds.) *Biomass: Regenerable Energy* pp 221-235, John Wiley and Sons, Chichester.
- [HSIEH (2000)] C-T Hsieh, H. Teng, *Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels*. Journal of Colloid and Interface Science. 2000 ; 230 : 171 – 175.
- [HUANG (2003)] M.C. Huang, H. Teng, *Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction With NH₃*. Carbon. 2003 ; 41 : 951 – 957.
- [HUON (1995)] C. Huon. *L’optimisation de la combustion de bois de rebut*. Bois national. 3 p., 1995.
- [IQBAL (2005)] Y. Iqbal, M.A. Khan, N.A. Ihsanullah, *Effects of selected parameters on the adsorption of phenol on activated charcoal*. International Journal of Environmental Studies. 2005 ; 62 (1) : 47 – 57.
- [ITEBE (2000)] ADEME, ASEB, PLANAIR. Programme Interreg II de promotion du bois énergie. Valorisation énergétique des bois de rebut. Etat des lieux en France. 2000.
- [JONG (2003)] W. Jong, A. Pirone, M.A. Wójtowicz, *Pyrolysis of Miscanthus and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics*. Fuel. 2003 ; 82 : 1139 – 1147.
- [KAPTEIJN (1999)] F.Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner, H.P. Boehm, *The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO₂ and O₂*. Carbon. 1999 ; 37 : 1143 – 1150.
- [KELLER (1994)] R. Keller. *La Constitution du Bois*. Le Bois Matériau d’Ingénierie. ARBOLOR, Nancy 1994 : 14-52.
- [LANVIN (2003)] I. Lanvin, E. Masson. *Mise au point de méthodes d’évaluation de l’impact environnemental de la dégradation thermique de déchets industriels de bois adjuvants*. Rapport intermédiaire NATWOOD. 2003 : 80 p.
- [LE BOIS INTERNATIONAL (2007)] *L’approvisionnement des chaufferies en combustibles bois*. Pouët, JC et Rantien, C (ADEME), Defaye, S et Cousin, S (Biomasse Normandie), 2007 : 11-23.
- [LEDE (2007)] J. Lede, F. Broust, F.T. Ndiaye, M. Ferrer, *Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor*. Fuel. 2007 ; 86 : 1800 – 1810.
- [LEDESMA (1998)] E.B. Ledesma, C.Z. Li, P.F. Nelson, J.C. Mackie, *Release of HCN, NH₃ and H₂CO from the thermal gas-phase cracking of coal pyrolysis tars*. Energy and Fuels. 1998 ; 12 : 536 – 541.

REFERENCES

- [LEPPÄLAHTI (1995)] J. Leppälahti, *Formation of NH₃ and HCN in slow-heating-rate inert pyrolysis of peat, coal and bark*. Fuel. 1995 ; 74 (9) : 1363 – 1368.
- [LI (2001)] S. Li, J. Lyons-Hart, J. Banyasz, K. Shafer, *Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis*. Fuel. 2001 ; 80 : 1809 – 1817.
- [LI (2006)] J. Li, S. Li, *Pyrolysis of medium density fireboard impregnated with phenol-formaldehyde resin*. J. Wood Sci. 2006 ; 52 : 331 – 336.
- [LIDEN (1988)] A.G. Liden, F. Berruti, D.S. Scott. *A Kinetic model from liquids production from pyrolysis of biomass*. Chem. Engin. Commun. 1988 ; 65 : 207-221.
- [MACHNIKOWSKI (2005)] J. Machnikowski, B. Grzyb, H. Machnikowska, J.V. Weber, *Surface chemistry of porous carbons from N-polymers and their blends with pitch*. Microporous and mesoporous materials. 2005 ; 82 : 113 – 120.
- [MARCHESSAULT (1962)] R.H. Marchessault, *Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides*. Pure Appl Chem. 1962 ; 5 : 107-129.
- [MARTIN-BIEGALKE (1993)] C. Martin-Biegalka. *Dégradation par l'eau et la chaleur des résines urée-formol*. Thèse de Doctorat présentée à l'université Nancy I – ESSTIB ; 1993.
- [MARX-FIGINI (1982)] M. Marx-Figini. In RM Brown, ed, *Cellulose and Other Natural Polymer Systems: Biogenesis, Structure, and Degradation*. Plenum Press, New York 1982 : 243-271.
- [MATZNER (1998)] S. Matzner, H.P. Boehm, *Influence of nitrogen doping on the adsorption and reduction of nitric oxide by activated carbons*. Carbon. 1998 ; 36 : 1697 – 1709.
- [MINISTERE DE L'ECONOMIE DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE (2006)] *Bilan énergétique de l'année 2005*. Direction Générale de l'Énergie et des Matières Premières, Observatoire de l'Énergie. 2006 : Disponible en ligne.
- [MINISTERE DE L'ÉCONOMIE, DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE (2007)] *La production d'énergie d'origine renouvelable en France en 2006*. DGEMP - Observatoire de l'énergie. 2007. Disponible en ligne.
- [MILNE (1997)] T.A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou, *Biomass gasifier " tars ": their nature , formation , destruction, and tolerance limits in energy conversion devices*. Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers and Materials, Proceedings of the Biomass Conference of the Americas, 3rd, Montreal, Aug. 24-29. 1997
- [MORF (2002)] P. Morf, P. Hasler, T. Nussbaumer, *Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips*. Fuel. 2002 ; 81 : 843 – 853.
- [MÜLLER-HAGERDORN (2003)] M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, U. Müller, *A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2003 ; 68-69 : 231-249.

[NEPVEU (1994)] G. Nepveu. *Variabilité*. Le Bois Matériau d'Ingénierie. ARBOLOR, Nancy 1994 : 128-182.

[PIZZI (1983)] A. Pizzi, *Wood Adhesives: chemistry and technology*. Marcel Dekker Inc., New York, pp 416, 1983.

[POLAT [2006)] H. Polat, M. Molva, M. Polat, *Capacity and mechanism adsorption on lignite*. International Journal of Mineral Processing. 2006 ; 79 : 264 – 273.

[PRZEPIÓRSKI (2006)] J. Przepiórski, *Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbons*. Journal of Hazardous Materials. 2006 ; B135 : 453 – 456.

[QUIRINO (2000)] W. Quirino, *Valorisation énergétique des déchets de bois par pyrolyse étagée* ; Thèse de doctorat présentée à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 – ENSTIB ; 2000.

[RAUNIER (2003)] S. Raunier, *Etude par spectrométrie IRTF de la réactivité de l'acide isocyanique (HNCO) avec des glaces composées d'eau et d'ammoniac : Production spontanée de l'ion OCN dans le milieu interstellaire* ; Thèse de doctorat à l'Université de Provence, Aix-Marseille I, 2003.

[REINA (1998)] J. Reina, E. Velo, L. Puigjaner, *Kinetic study of the pyrolysis of waste wood*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1998 ; 37 : 4290 – 4295.

[REMKO (1995)] M. Remko, B.M. Rode, *Ab initio study of decomposition of carbamic acid and its thio and sila derivatives*. Journal of Molecular Structure (Theochem). 1995 ; 339 : 125 – 131.

[ROESYADI (1987)] A. Roesyadi, *Valorisation de la sciure de bois de peuplier par autohydrolyse, hydrolyse acide, et hydrogenolyse sur des catalyseurs à base de ruthenium imprégné sur du charbon actif. Etude d'un réacteur triphasé d'hydrogenolyse de type verlimob à base d'un venturi à émulsion. Application du réacteur à l'hydrogenolyse de solutions aqueuses de glucose*. Thèse de Doctorat présentée à l'Université Technologique de Compiègne ; 1987.

[ROGAUME (2003)] Y. Rogau, *Formation and reduction of NOx during solid combustion*. Journal de la Societe Ouest-Africaine de Chimie. 2003 ; 8 (16) : 11-29.

[ROSSI (1984)] A. Rossi, *Fuel characteristics of wood and nonwood biomass fuels*. Progress in Biomass Conversion. 1984 ; 5: 69-99.

[SCHANZER (2002)] C. Schanzer, H.G. Buehrer, *Investigating the curing of amino-resins with TGA-MS and TGA-FT-IR*. Spectroscopie Europe. 2002 ; 14 (6) : 21 – 23.

[SHAFIZADEH (1977)] F. Shafizadeh, P.P.S. Chin, *Thermal deterioration of wood*. ACS Symposium. 1977 ; 43 : 57-81.

[SOLOMON (1991)] P.R. Solomon, M.A. Serio, R.M. Carangelo, R. Bassilakis, Z.Z. Yu, S. Charpenay, J. Whelan, *Analysis of coal by thermogravimetry – Fourier Transform infrared*

REFERENCES

spectroscopy and pyrolysis modelling. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1991 ; 19 : 1 – 14.

[STARCK (2006)] J. Starck, P. Burg, S. Muller, J. Bimer, G. Furdin, P. Fioux, C. Vix-Guterl, D. Begin, P. Faure, B. Azambre, *The influence of demineralisation and ammoxidation on the adsorption properties of an activated carbon prepared from a Polish lignite*. Carbon. 2006 ; 44 : 2544 – 2557.

[STREHLER (2000)] A. Strehler, *Technologies of wood combustion*. Ecological engineering. 2000 ; 16 : 25-40.

[TAN (2000)] L.L. Tan, C.Z. Li, *Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I : Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH₃ during pyrolysis*. Fuel. 2000 ; 79 : 1883 – 1889.

[THURNER (1981)] F. Thurner, U. Mann, *Kinetic investigation of wood pyrolysis*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981 ; 20 : 482 – 488.

[TILLMAN (1987)] A.D. Tillman, *Biomass combustion*. Biomass. Hall and Overend. 1987 : 203-219.

[WAGENAAR (1994)] B.M. Wagenaar, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, *Flash pyrolysis kinetics of pine wood*. Fuel Process, Technol. 1994 ; 36 : 291 – 298.

[Ward (1985)] S.W. Ward, J. Braslaw, *Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum*. Combust. Flame. 1985 ; 61 : 261 –269.

[WILLIAMS (1996)] P.T. Williams, S. Besler, *The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass*. Renewable Energy. 1996 ; 7 (3) : 233 – 250.

[YU (1999)] L.E. Yu, L.Y. Hildemann, S. Niksa, *Characteristics of nitrogen-containing aromatic compounds in coal tars during secondary pyrolysis*. Fuel. 1999 ; 78 : 377 – 385.

[YU (2007)] Q.Z. Yu, C. Brage, G.X. Chen, K. Sjöström, *The fate of fuel-nitrogen during gasification of biomass in a pressurised fluidised bed gasifier*. Fuel. 2007 ; 86 :611 – 618.

[ZHOU (2006)] H. Zhou, A.D. Jensen, P. Glarborg, A. Kavaliauskas, *Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw*. Fuel. 2006 ; 85 : 705 – 716.

Sites Internet cités :

[http://www.incineration.org/123.cfm?fullmode=true&ZoneId=content_1_01D14DAE-65BF-EAE0-FDF3E144F0C2B697] : chiffres sur l'incinération

[FAOSTAT] <http://faostat.fao.org/site/381/default.aspx> : banque de données dans le domaine de l'agroalimentaire

[<http://www.chartherm.com/french/chartherm/>] : Procédé Charterm

[<http://www.planetpal.net/Fr/Infos/recyclage/broyat.shtm>] : Histoire du panneau de particules

ANNEXES

Annexes I : Procédé CHARTERM

Le procédé CHARTERM est un système de recyclage des déchets bois adjuvantés. Il est capable d'opérer sur tout type d'adjuvant et accepte donc un mélange de différents types de déchets (bois collés, vernis, traités au CCA ou à la créosote). Aucun tri n'est donc nécessaire en amont de ce procédé. Les données de ce paragraphe sont issues du site Internet [<http://www.chartherm.com/french/chartherm/>].

Ce procédé se déroule en trois étapes: broyage du bois, traitement thermique et séparation.

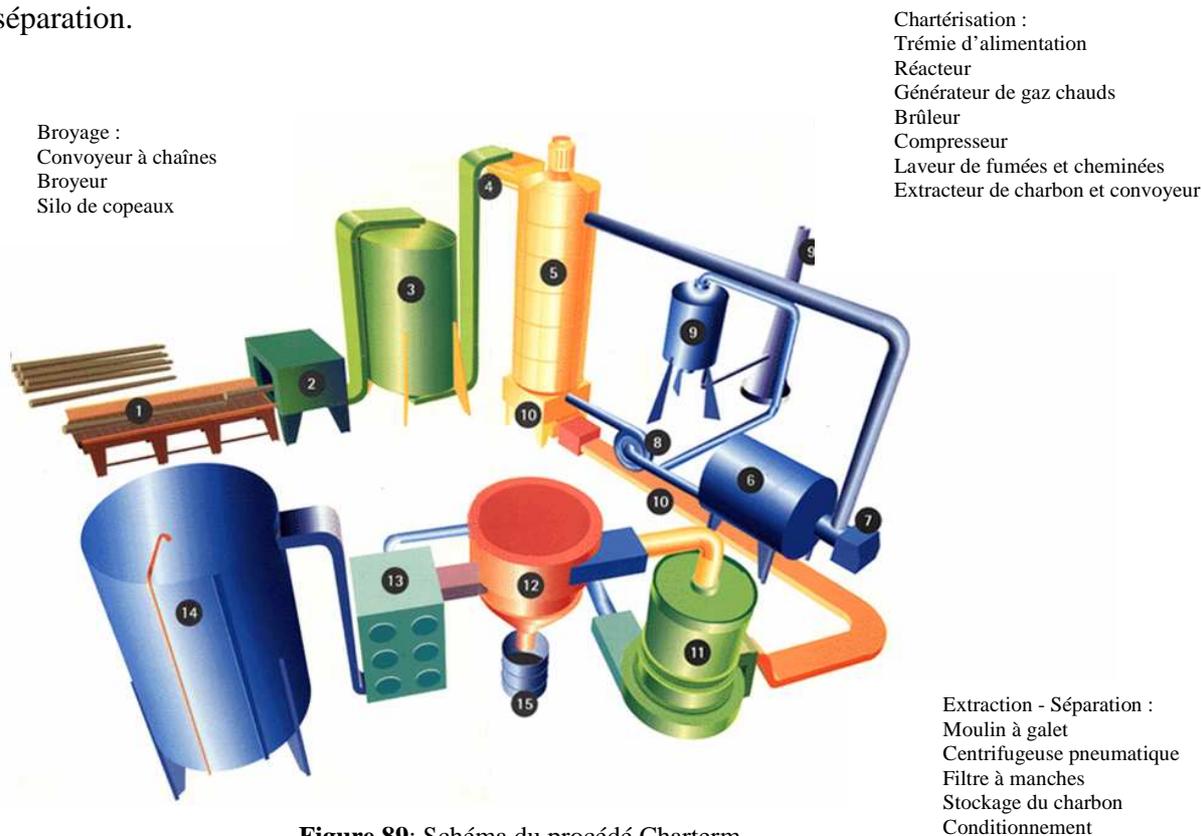


Figure 89: Schéma du procédé Charterm

1. Le broyage

Un broyeur d'une capacité de 12 à 18 000 tonnes/heure (en fonction de la section et de la dureté du bois) permet de réduire le bois en plaquettes d'environ 5 centimètres.

2. Le traitement thermique

Provenant d'un générateur de chaleur, des gaz chauds (370°C), avec une faible teneur en oxygène (< 1,5%), sont injectés au travers d'une grille en bas d'un réacteur cylindrique chargé de bois broyé.

En contrôlant la différence de pression entre le haut et le bas de la colonne, le gradient de température peut être maintenu constant de telle sorte que la température en haut de la colonne n'excède pas 65°C.

Les gaz chauds viennent dégrader le bois en bas du réacteur (par la rupture des liaisons hydrogènes) libérant ainsi des composés organiques provenant du bois et de ses adjuvants. Ce mélange de gaz et de composés organiques s'élève dans la colonne et vient se condenser sur les particules de bois plus froides.

Lorsque tous les composés organiques se sont volatilisés, il ne reste en bas de la colonne qu'un mélange composé de carbone (95 à 99%) et de métaux lourds contenus dans le bois au départ (provenant du CCA par exemple).

Ce résidu minéral est alors récupéré au travers d'une grille au bas du réacteur, l'alimentation en combustible se faisant au dessus de la colonne.

En procédant ainsi, le bois broyé sur lequel se sont condensées les matières volatiles continue sa course vers le bas du réacteur où il peut être à nouveau dégradé. De nouveaux composés organiques plus légers sont ainsi produits et viennent à nouveau se condenser sur le bois plus froid. Ce phénomène se répète ainsi jusqu'à ce que les composés organiques volatiles soient si légers qu'ils ne se condensent plus, ils contiennent alors principalement des hydrocarbures qui sont évacués en phase gazeuse.

C'est ainsi qu'à priori seuls les hydrocarbures légers peuvent s'échapper par le dessus du réacteur où ils sont récupérés, séchés et réintroduits dans le générateur de chaleur afin d'être brûlés pour alimenter le réacteur en énergie, la dégradation du bois produisant suffisamment de gaz pour auto-alimenter la réaction.

Au delà de 420°C, le trioxyde d'arsenic contenu dans le bois se sublime et devient presque impossible à récupérer, ainsi, cette température ne doit jamais être atteinte dans le réacteur afin d'éviter tout problème de dégagement d'arsenic dans l'air.

De plus, en présence d'hydrogène, il y a production d'arsine à cette température, ce qui doit bien entendu être aussi évité.

3. La séparation

Le résidu minéral est broyé en une poudre fine ($<15\ \mu\text{m}$) et introduit dans une centrifugeuse pneumatique permettant ainsi la séparation du carbone avec les autres minéraux.

Le carbone issu de ce procédé est selon l'industriel pur à 99%. Il aurait une structure graphitique et un pouvoir calorifique de 27 000 kJ/Kg. Plusieurs applications sont alors possibles pour ce résidu : la valorisation énergétique par voie classique ou la réutilisation de ce carbone en tant que carbone graphitique.

Chartherm se dit aujourd'hui capable de recycler 1500 Kg/h de déchets bois soit dix millions tonnes de déchets par an pour produire 2 800 000 tonnes de carbone par an.

4. Bilan du procédé

4.1. Bilan écologique

A partir de 1000 Kg de bois broyé, on obtient 280 Kg de carbone et 50 Kg de métaux lourds. Le volume d'éléments polluants est ainsi réduit à son état initial.

4.2. Bilan économique

Tableau 51 : Balance économique du procédé Chartherm

	Broyage	Charterisation	Séparation	Total
En kWh par tonne de déchets bois				
Consommation énergétique	-8	-953	-85	-1046
Production énergétique		810	1890	2700
Bilan énergétique				1654

Annexes II : Liste des goudrons [MILNE (1998)]

Le travail de Milne (1998) a débouché sur une classification des goudrons en 3 types qui est maintenant reconnue et utilisée par tous : les goudrons primaires, secondaires et tertiaires. Les tableaux suivants présentent ce classement :

Tableau 52 : Liste des goudrons primaires

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
Acids			
46	CH ₂ O ₂	Formic (Methanoic)	64-18-6
60	C ₂ H ₄ O ₂	Acetic (Ethanoic)	64-19-7
74	C ₃ H ₆ O ₂	Propanoic (Propionic)	79-09-4
76	C ₂ H ₄ O ₃	Glycolic (Hydroxyacetic)	79-14-1
88	C ₄ H ₈ O ₂	Butanoic (Butyric)	107-92-6
102	C ₅ H ₁₀ O ₂	Pentanoic (Valeric)	109-52-4
116	C ₅ H ₈ O ₃	4-Oxopentanoic	123-76-2
116	C ₆ H ₁₂ O ₂	Hexanoic (Caproic)	142-62-1
122	C ₇ H ₁₂ O ₂	Benzoic	65-85-0
130	C ₇ H ₁₄ O ₂	Heptanoic	111-14-8
254	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Hexadecanoic	52406-67-4
Sugars			
150	C ₅ H ₁₀ O ₅	D-Xylose	58-86-6
162	C ₅ H ₁₀ O ₅	1,6 - Anhydroglucofuranose	
162	C ₆ H ₁₀ O ₅	Levoglucosan (1,6-Anhydro-beta-D-Glucopyranose)	498-07-7
180	C ₆ H ₁₂ O ₅	alpha-D-Glucose (alpha-D-Glucopyranose)	492-62-6
180	C ₆ H ₁₂ O ₅	Fructose	57-48-7
260	C ₁₂ H ₂₀ O ₆	Cellobiosan	35405-71-1
Alcohols			
32	CH ₂ O	Methanol	67-56-1
46	C ₂ H ₆ O	Ethanol	64-17-5
Ketones			
70	C ₄ H ₈ O	2-Butenone	78-94-4
72	C ₄ H ₈ O	2-Butanone	78-93-3
84	C ₅ H ₈ O	Cyclopentanone	120-92-3

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
96	C ₆ H ₈ O	2-Methyl-2-Cyclopenten-1-One	1120-73-6
98	C ₆ H ₁₀ O	3-Methylcyclopentanone	1757-42-2
98	C ₆ H ₁₀ O	Cyclohexanone	108-94-1
112	C ₇ H ₁₂ O	2-Ethylcyclopentanone	4971-18-0
112	C ₇ H ₁₂ O	Dimethylcyclopentanone	Several isomers
124	C ₈ H ₁₄ O	Trimethylcyclopentenone	106544-45-0
126	C ₁₀ H ₈ O	3-Methylindan-1-one	22303-81-7
Aldehydes			
30	CH ₂ O	Methanal (Formaldehyde)	50-00-0
44	C ₂ H ₄ O	Ethanal (Acetaldehyde)	75-07-0
56	C ₃ H ₄ O ₂	2-Propenal (Acrolein)	107-02-8
84	C ₅ H ₈ O	2-Methyl-2-Butenal (Crotonaldehyde-2-methyl)	1115-11-3
Phenols			
94	C ₆ H ₆ O	Phenol	108-95-2
108	C ₇ H ₈ O	2-Methyl Phenol o (o-Cresol)	95-48-7
108	C ₇ H ₈ O	3-Methyl Phenol m (m-Cresol)	108-39-4
108	C ₇ H ₈ O	4-Methyl Phenol p (p-Cresol)	106-44-5
122	C ₈ H ₁₀ O	2,3-Dimethylphenol (2,3-Xylenol) 3,4 3,5	526-75-0 95-65-8 108-68-9
122	C ₈ H ₁₀ O	2,4-Dimethylphenol (2,4-Xylenol)	105-67-9
122	C ₈ H ₁₀ O	2,5-Dimethylphenol (2,5-Xylenol)	95-87-4
122	C ₈ H ₁₀ O	2,6-Dimethylphenol (2,6-Xylenol)	576-26-1
122	C ₈ H ₁₀ O	2-Ethylphenol	90-00-6
136	C ₈ H ₁₂ O	2,3,5 Trimethylphenol	697-82-5
Guaiacols			
124	C ₇ H ₈ O ₂	Guaiacol (2-Methoxyphenol)	90-05-1
138	C ₈ H ₁₀ O ₂	4-Methyl Guaiacol	93-51-6
152	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Ethylguaiacol	2785-89-9
164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	4-Propenyl Guaiacol (Isoeugenol)	97-54-1

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	4-Propylguaiacol	2785-87-7
		Pyrolytic Lignin, Water Insoluble	Common designation
Syringols			
154	C ₉ H ₁₀ O ₃	Syringol (2,6-Dimethoxy Phenol)	91-10-1
168	C ₉ H ₁₂ O ₃	4-Methylsyringol	6638-05-7
182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	4-Ethylsyringol	14059-92-8
182	C ₉ H ₁₀ O ₄	Syringaldehyde/Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5, dimethoxy	134-96-3
194	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	4-Propenylsyringol (4-Allylsyringol)	6635-22-9
196	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	4-Hydroxy-3,5-Dimethoxyphenyl Ethanone	2478-38-8
Furans			
68	C ₄ H ₄ O	Furan (Furfuran)	110-00-9
82	C ₅ H ₆ O	2-Methylfuran (furan; 2-methyl, 5-methyl furan)	534-22-5
84	C ₄ H ₄ O ₂	2(5H)-Furanone	497-23-4
96	C ₅ H ₄ O ₂	Furfural (2-Furaldehyde 2-furancarboaldehyde)	98-01-1
98	C ₅ H ₆ O ₂	3-Methyl-2(3H) Furanone	25414-24-8
98	C ₅ H ₆ O ₂	Furfural Alcohol (2-Furanmethanol)	98-00-0
110	C ₆ H ₆ O ₂	5-Methylfurfural (2-furaldehyde-5-methyl)	620-02-0
126	C ₆ H ₆ O ₃	5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde	67-47-0
Mixed Oxygenates			
58	C ₂ H ₂ O ₂	Glyoxal (Ethanediol, 1-2 Ethanedione)	107-22-2
60	C ₂ H ₄ O ₂	Hydroxyethanal (Hydroxyacetaldehyde; Glycoaldehyde)	141-46-8
62	C ₂ H ₆ O ₂	1,2-Dihydroxyethane (Ethylene Glycol)	107-21-1
72	C ₃ H ₄ O ₂	Propanal-2-One (Methyl Glyoxal, 2-Oxopropanal)	78-98-8
74	C ₃ H ₆ O ₂	1-Hydroxy-2-Propanone (Acetol)	116-09-6
74	C ₃ H ₆ O ₂	2-Hydroxypropanal (Methanolacetaldehyde)	2134-29-4
86	C ₄ H ₆ O ₂	Butyrolactone (gamma or beta); (2,3-Butanedione)	96-48-0
100	C ₅ H ₆ O ₂	2,3-Pentenedione	1341-45-3
110	C ₆ H ₆ O ₂	1,2-Dihydroxybenzene (Catechol)	120-80-9
110	C ₆ H ₆ O ₂	1,3-Dihydroxybenzene (Resorcinol)	108-46-3
110	C ₆ H ₆ O ₂	1,4-Dihydroxybenzene (Hydroquinone)	123-31-9
112	C ₆ H ₈ O ₂	2-Hydroxy-3-Methyl-2-Cyclopentene-1-One	68882-71-3
126	C ₆ H ₆ O ₃	2-Methyl-3-Hydroxy-2-Pyrone	118-71-8
152	C ₈ H ₈ O ₃	4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyde (Vanillin)	121-33-5

Note: Literally hundreds of other compounds have been identified in pyrolysis, many derived from extractives and other non-lignocellulosic constituents of "biomass." This list includes those that have been reported and quantified in biomass fast pyrolysis oils (Milne et al. 1997a).

Tableau 53 : Liste des goudrons secondaires

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
16	CH ₄	Methane	74-82-8
28	C ₂ H ₄	Ethene	74-85-1
30	C ₂ H ₆	Ethane	74-84-0
40	C ₃ H ₄	Propyne	74-99-7
42	C ₃ H ₆	Propene	115-07-1
54	C ₄ H ₆	Butyne	107-00-6
54	C ₄ H ₆	Butadienes	106-99-0
56	C ₄ H ₈	1-Butene 2-Butene	106-98-9 107-01-7
66	C ₅ H ₆	Cyclopentadiene	542-92-7
67	C ₄ H ₅ N	1H-Pyrrole	109-97-7
78	C ₆ H ₆	Benzene	71-43-2
79	C ₅ H ₅ N	Pyridine	110-86-1
92	C ₇ H ₈	Toluene	108-88-3
93	C ₆ H ₇ N	Methylpyridine	1333-41-1
93	C ₆ H ₇ N	2,3,4 Picoline	109-06-8; 108-99-6; 108-89-4
94	C ₆ H ₆ O	Phenol	108-95-2
104	C ₈ H ₈	Styrene	100-42-5
102	C ₈ H ₈	Ethynlbenzene	536-74-3
106	C ₈ H ₁₀	Xylene, o, m, p.	95-47-6 108-38-3 106-42-3
106	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde	100-52-7
107	C ₇ H ₉ N	Dimethylpyridine	27175-64-0
107	C ₇ H ₉ N	o,m,p-Ethylpyridine	100-71-0; 536-78--7; 536-75-4
107	C ₇ H ₉ N	2,4-Lutidine	108-47-4
108	C ₇ H ₈ O	p-Cresol	106-44-5

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
108	C ₇ H ₈ O	o-Cresol	95-48-7
108	C ₇ H ₈ O	m-Cresol	108-39-4
110	C ₆ H ₆ O ₂	Dihydroxybenzene	12385-08-9
116	C ₉ H ₈	Indene	95-13-6
116	C ₉ H ₈	1-Ethynal-4-methylbenzene (indene)	95-13-6
118	C ₉ H ₁₀	Methylstyrene	98-83-9
118	C ₉ H ₁₀	Indan	496-11-7
118	C ₉ H ₁₀	Ethylbenzene	100-41-4
118	C ₈ H ₆ O _{2,3}	Benzofuran	271-89-6
120	C ₈ H ₈ O	Vinylphenol	31257-96-2
121	C ₈ H ₁₁ N	Trimethylpyridine	29611-84-5
122	C ₈ H ₁₀ O	Dimethylphenol	1300-71-6
124	C ₇ H ₈ O ₂	Dihydroxytoluene	Many isomers, e.g. 488-17-5
128	C ₁₀ H ₈	Naphthalene	91-20-3
129	C ₉ H ₇ N	Isoquinoline	119-65-3
129	C ₉ H ₇ N	Quinoline	91-22-5
130	C ₈ H ₆ N ₂	Quinazoline	253-82-7
132	C ₉ H ₈ O	Vinyl Benzaldehyde	43145-54-6
132	C ₁₀ H ₁₂	Methylindane	27133-93-3
132	C ₉ H ₈ O	Methylbenzofuran	25586-38-3
132	C ₉ H ₈ O	1-Indanone	83-33-0
134	C ₉ H ₁₀ O	Propenylphenol	Several isomers
135	C ₉ H ₁₃ N	Dimethylethylpyridine	37451-76-6
136	C ₉ H ₁₂ O	Propoxybenzene	622-85-5
136	C ₉ H ₁₂ O	Methylethylphenol	2-Methyl-3-Ethylphenol 1123-73-5 etc. for 7 isomers
142	C ₁₁ H ₁₀	2-Methylnaphthalene	91-57-6
142	C ₁₁ H ₁₀	1-Methylnaphthalene	90-12-0
142	C ₁₁ H ₁₀	1,1-Dimethyl-1H-indene	18636-55-0
143	C ₁₀ H ₇ N	Quinaldine	91-63-4

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
144	C ₁₁ H ₁₂	1,2-Dihydro-3-methylnaphthalene	2717-44-4
146	C ₁₀ H ₁₀ O	Methyl-1-indanone	87259-53-8
146	C ₁₂ H ₁₀ O	Dimethylbenzofuran	25586-39-4
148	C ₈ H ₁₀ O ₂	Creosole	93-51-6
150	C ₁₀ H ₁₄ O	Dimethylethylphenol	2-Ethyl, 3, 4-Methylphenol is 66/42-77-6 etc. for 10 isomers
154	C ₁₂ H ₁₀	Vinylnaphthalene	26588-32-9
154	C ₁₂ H ₁₆	Biphenyl	92-52-4
156	C ₁₂ H ₁₂	Dimethylnaphthalene	28804-88-8
156	C ₁₂ H ₁₂	2-Ethyl-naphthalene	27138-19-8
166	C ₁₃ H ₁₂	Methyl acenaphthalene	36541-21-6
168	C ₁₃ H ₁₂	Methylbiphenyl	28652-72-4
168	C ₁₂ H ₈ O	Dibenzofuran	132-64-9
168	C ₁₂ H ₈ O	Naphthofuran	64083-16-5
168	C ₁₃ H ₁₂	Diphenylmethane	101-81-5
170	C ₁₃ H ₁₄	Propylnaphthalene	27378-74-1
179	C ₁₃ H ₉ N	Benzoquinoline	85-02-9
180	C ₁₄ H ₁₂	Methylfluorene	26914-17-0
182	C ₁₃ H ₁₀ O	Phenylbenzaldehyde (4-Phenyl carboxaldehyde)	3218-36-8
182	C ₁₄ H ₁₄	Dimethylbiphenyl	Many isomers
190	C ₁₅ H ₁₀	Methylenephenanthrene	203-64-5
192	C ₁₅ H ₁₂	Methylphenanthrene	31711-53-2?
202	C ₁₆ H ₁₀	Acephenathrylene	201-06-9
204?	C ₁₆ H ₁₂	Phenylnaphthalene	31711-53-2
204?	C ₁₅ H ₁₀	4H-Cyclopenta [def]phenanthrene	203-64-5
216	C ₁₇ H ₁₂	Methylpyrene	27577-90-8
216	C ₁₇ H ₁₂	11H-Benzo [a,b] fluorene	a, 238-84-6; b, 243-17-4
226	C ₁₈ H ₁₀	Benzo [ghi] flouranthene	203-12-3
228	C ₁₈ H ₁₂	Benzo [c] phenanthrene	195-19-7

Tableau 54 : Liste des goudrons tertiaires

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
16	CH ₄	Methane	74-82-8
26	C ₂ H ₂	Acetylene	74-86-2
66	C ₅ H ₆	Cyclopentadiene	542-92-7
78	C ₆ H ₆	Benzene	71-43-2
92	C ₇ H ₈	Toluene	108-88-3
104	C ₈ H ₈	Styrene	100-42-5
116	C ₉ H ₈	Indene	95-13-6
128	C ₁₀ H ₈	Naphthalene	91-20-3
152	C ₁₂ H ₈	Acenaphthalene	208-96-8
154	C ₁₂ H ₁₀	Acenaphthene	83-32-9
166	C ₁₃ H ₁₀	Fluorene	86-73-7
178	C ₁₄ H ₁₀	Anthracene	120-12-7
178	C ₁₄ H ₁₀	Phenanthrene	85-01-8
202	C ₁₆ H ₁₀	Pyrene	129-00-0
202	C ₁₆ H ₁₀	Fluoranthene	206-44-0
202	C ₁₆ H ₁₀	Benzacenaphthalene	76774-50-0
216	C ₁₇ H ₁₂	Methylpyrene	27577-90-8
216	C ₁₇ H ₁₂	Benzo [a,b,c] fluorene	a, 238-84-6; b, 30777-18-5, 30777-19-6; c, 205-12-9, 30777-20-9
226	C ₁₈ H ₁₀	Benzo [ghi] fluoranthene	203-12-3
228	C ₁₈ H ₁₂	Chrysene	218-01-9
228	C ₁₈ H ₁₂	Benz [a] anthracene	56-55-3
228	C ₁₈ H ₁₂	Triphenylene	217-59-4
228	C ₁₈ H ₁₂	Benzoanthracene	56-55-3
228	C ₁₈ H ₁₂	Benzo [c] phenanthrene	195-19-7
230	C ₁₈ H ₁₄	2H-Benzo [d] phenanthrene	68238-65-3

M.W.	Formula	Chemical Names	ACS Registry Number
228	C ₁₈ H ₁₂	Naphthacene	92-24-0
240	C ₁₉ H ₁₂	Methylbenzo [ghi] fluoranthene	51001-44-6
252	C ₂₀ H ₁₂	Benzo [b] fluoranthene	205-99-2
252	C ₂₀ H ₁₂	Benzo [a] pyrene	73467-76-2, 50-32-8
252	C ₂₀ H ₁₂	Benzo [k] fluoranthene	207-08-9
252	C ₂₀ H ₁₂	Perylene	198-55-0
276	C ₂₂ H ₁₂	Anthanthrene	191-26-4
276	C ₂₂ H ₁₂	Benzo [ghi] perylene	191-24-2
276	C ₂₂ H ₁₂	Indeno [1,2,3-cd] pyrene	193-39-5
278	C ₂₂ H ₁₄	Dibenzo [a,h] anthracene	53-70-3
300	C ₂₄ H ₁₂	Coronene	191-07-1

Note: The frequent references to even higher molecular-weight materials (refractories, residues, undistillables), may be largely due to reactions that occur during condensation, solvent separation and the process of re-mobilization to the gas phase. We find that even in "flash analytical pyrolysis," and direct insertion into the mass spectrometer ion source (using MBMS), refractory residues of 10%–20% can obtain from material originally sampled entirely in the high-temperature gas phase (Milne et al. 1984).

Annexe III : Calcul des constantes cinétiques pour la dégradation isotherme du bois et du panneau de particules

Pour déterminer les constantes cinétiques, le fichier résultats donné par la thermobalance doit être modifié. Ce fichier est composé au départ de trois colonnes : Temps (s.), Température (°C) et Masse de l'échantillon (mg). Le pas de mesure est de 10 secondes et la prise de mesures débute à partir de la température de 130°C.

Dans le modèle, le temps $t=0$ doit correspondre au début de la perte de masse. Pour répondre à ce besoin, un paramètre supplémentaire, correspondant à un simple décalage dans le temps de la courbe, doit être déterminé. Il est nommé décalage et apparaît dans la case M13 du tableau de données visible ci-dessous.

La variation de la masse réduite ($\frac{m_{(t)}}{m_0} \exp.$) est obtenue par division de la masse instantanée de l'échantillon par sa masse initiale déterminée à l'issue du palier isotherme à 130°C. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour calculer les constantes cinétiques.

Description de la feuille de calcul :

L'expression mathématique permettant de décrire le modèle choisi pour prédire la perte de masse d'un échantillon de bois est rappelée ci-dessous. Afin de simplifier les écritures dans le tableau, l'expression de la masse réduite est transformée en la somme de trois masses variables m_a , m_b et m_c ainsi que d'une constante C :

$$\frac{m_{(t)}}{m_0} = \underbrace{\alpha_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)}_{m_{a(t)}} + \underbrace{\alpha_2 \cdot (1 - \gamma) \cdot \exp(-k_2 \cdot t)}_{m_{b(t)}} + \underbrace{\alpha_3 \cdot (1 - \beta) \cdot \exp(-k_3 \cdot t)}_{m_{c(t)}} + \underbrace{\gamma \cdot \alpha_2 + \beta \cdot \alpha_3}_C$$

La feuille de calcul permettant de déterminer les constantes cinétiques est constituée de plusieurs colonnes :

- **1 : Le temps corrigé.** Il est calculé en soustrayant à la colonne Temps, donnée par la thermobalance, la valeur du paramètre « décalage » déterminée grâce au solveur Excel.
- **2 : Le temps réel.** Donné par la thermobalance.
- **3 : La masse réduite instantanée expérimentale** $\frac{m_{(t)}}{m_0} \text{exp.} = X_{i.\text{exp.}}$. Calculée à partir des données de la thermobalance.
- **4, 5, 6 : Les masses intermédiaires m_a , m_b et m_c** calculées à partir des valeurs des différents paramètres et du temps corrigé.
- **7 : La masse réduite instantanée calculée** $\frac{m_{(t)}}{m_0} \text{calc.} = X_{i.\text{calc}}$ calculée en faisant la somme des trois masses intermédiaires et de la constante C .
- **8 : L'écart entre la masse réduite calculée et expérimentale**, élevé au carré.

Les colonnes supplémentaires regroupent les données concernant les erreurs de calcul et permettent ainsi d'optimiser le modèle.

ANNEXES

t corrigé (s)	t (s)	$m(t)/m_0 \text{ exp.}$ $X_{i,exp}$	$m_a(t)$	$m_b(t)$	$m_c(t)$	$m(t)/m_0 \text{ calc.}$ $X_{i,calc}$	$(X_{i,calc} - X_{i,exp})^2$
-118	530	1,000	1,76E-01	1,61E-01	2,27E-01	1E+00	3,271E-10
-108	540	1,000	1,72E-01	1,61E-01	2,27E-01	1E+00	4,567E-09
-98	550	1,000	1,67E-01	1,61E-01	2,27E-01	1E+00	1,136E-08
-88	560	1,000	1,63E-01	1,60E-01	2,27E-01	1E+00	2,775E-08
-78	570	1,000	1,59E-01	1,60E-01	2,27E-01	1E+00	8,483E-08
-68	580	1,000	1,55E-01	1,59E-01	2,27E-01	1E+00	1,867E-07
-58	590	0,999	1,51E-01	1,59E-01	2,27E-01	1E+00	3,505E-07
-48	600	0,999	1,47E-01	1,59E-01	2,27E-01	1E+00	7,702E-07
-38	610	0,999	1,43E-01	1,58E-01	2,27E-01	1E+00	1,531E-06
-28	620	0,998	1,40E-01	1,58E-01	2,27E-01	1E+00	2,978E-06
-18	630	0,998	1,36E-01	1,57E-01	2,27E-01	1E+00	5,434E-06
-8	640	0,997	1,33E-01	1,57E-01	2,27E-01	1E+00	9,842E-06
2	650	0,996	1,29E-01	1,57E-01	2,27E-01	9,99E-01	1,254E-05
12	660	0,994	1,26E-01	1,56E-01	2,27E-01	9,96E-01	1,495E-06
22	670	0,993	1,23E-01	1,56E-01	2,27E-01	9,92E-01	4,070E-07
32	680	0,990	1,20E-01	1,55E-01	2,27E-01	9,88E-01	3,994E-06
42	690	0,988	1,17E-01	1,55E-01	2,27E-01	9,85E-01	8,548E-06
52	700	0,985	1,14E-01	1,55E-01	2,27E-01	9,82E-01	1,219E-05
62	710	0,982	1,11E-01	1,54E-01	2,27E-01	9,78E-01	1,401E-05
72	720	0,979	1,08E-01	1,54E-01	2,26E-01	9,75E-01	1,419E-05
82	730	0,975	1,05E-01	1,53E-01	2,26E-01	9,72E-01	1,318E-05
92	740	0,972	1,03E-01	1,53E-01	2,26E-01	9,69E-01	1,147E-05
102	750	0,969	1,00E-01	1,53E-01	2,26E-01	9,66E-01	9,494E-06
112	760	0,965	9,75E-02	1,52E-01	2,26E-01	9,63E-01	7,607E-06
122	770	0,962	9,51E-02	1,52E-01	2,26E-01	9,60E-01	5,958E-06
132	780	0,959	9,26E-02	1,51E-01	2,26E-01	9,57E-01	4,595E-06
142	790	0,956	9,03E-02	1,51E-01	2,26E-01	9,54E-01	3,429E-06
152	800	0,953	8,80E-02	1,51E-01	2,26E-01	9,51E-01	2,506E-06
162	810	0,950	8,58E-02	1,50E-01	2,26E-01	9,49E-01	1,777E-06
172	820	0,947	8,36E-02	1,50E-01	2,26E-01	9,46E-01	1,197E-06
182	830	0,945	8,15E-02	1,50E-01	2,26E-01	9,44E-01	7,212E-07
192	840	0,942	7,94E-02	1,49E-01	2,26E-01	9,41E-01	3,704E-07
202	850	0,939	7,74E-02	1,49E-01	2,26E-01	9,39E-01	1,389E-07
212	860	0,937	7,54E-02	1,48E-01	2,26E-01	9,36E-01	2,832E-08
222	870	0,934	7,35E-02	1,48E-01	2,26E-01	9,34E-01	1,328E-09
232	880	0,932	7,16E-02	1,48E-01	2,26E-01	9,32E-01	5,457E-08
242	890	0,929	6,98E-02	1,47E-01	2,26E-01	9,30E-01	1,624E-07
252	900	0,927	6,80E-02	1,47E-01	2,26E-01	9,27E-01	3,183E-07
262	910	0,924	6,63E-02	1,47E-01	2,26E-01	9,25E-01	5,019E-07
272	920	0,922	6,46E-02	1,46E-01	2,26E-01	9,23E-01	7,064E-07
282	930	0,920	6,30E-02	1,46E-01	2,26E-01	9,21E-01	8,962E-07
292	940	0,918	6,14E-02	1,45E-01	2,26E-01	9,19E-01	1,090E-06
302	950	0,916	5,98E-02	1,45E-01	2,26E-01	9,17E-01	1,283E-06
312	960	0,914	5,83E-02	1,45E-01	2,25E-01	9,15E-01	1,414E-06
322	970	0,912	5,68E-02	1,44E-01	2,25E-01	9,13E-01	1,522E-06
332	980	0,910	5,54E-02	1,44E-01	2,25E-01	9,11E-01	1,624E-06
342	990	0,908	5,40E-02	1,44E-01	2,25E-01	9,10E-01	1,677E-06
352	1000	0,907	5,26E-02	1,43E-01	2,25E-01	9,08E-01	1,695E-06
362	1010	0,905	5,13E-02	1,43E-01	2,25E-01	9,06E-01	1,670E-06
372	1020	0,903	5,00E-02	1,43E-01	2,25E-01	9,04E-01	1,637E-06
382	1030	0,901	4,87E-02	1,42E-01	2,25E-01	9,03E-01	1,572E-06

k1	k2	k3
2,5712E-03	2,5216E-04	1,8872E-05

α_1	α_2	α_3
0,130	0,270	0,600

β	γ	$C = \alpha_2 \gamma_1 + \alpha_3 \beta$
0,622	0,420	0,48660

$Er(k1, k2, k3)$	décalage (min)
0,002454092	10,80

Ces valeurs ont été forcées à 1 puisqu'en dessous du temps corrigé t = 0, la perte de masse est nulle.

Le temps non corrigé ne commence pas à 0 pour prendre en compte le décalage à l'origine.

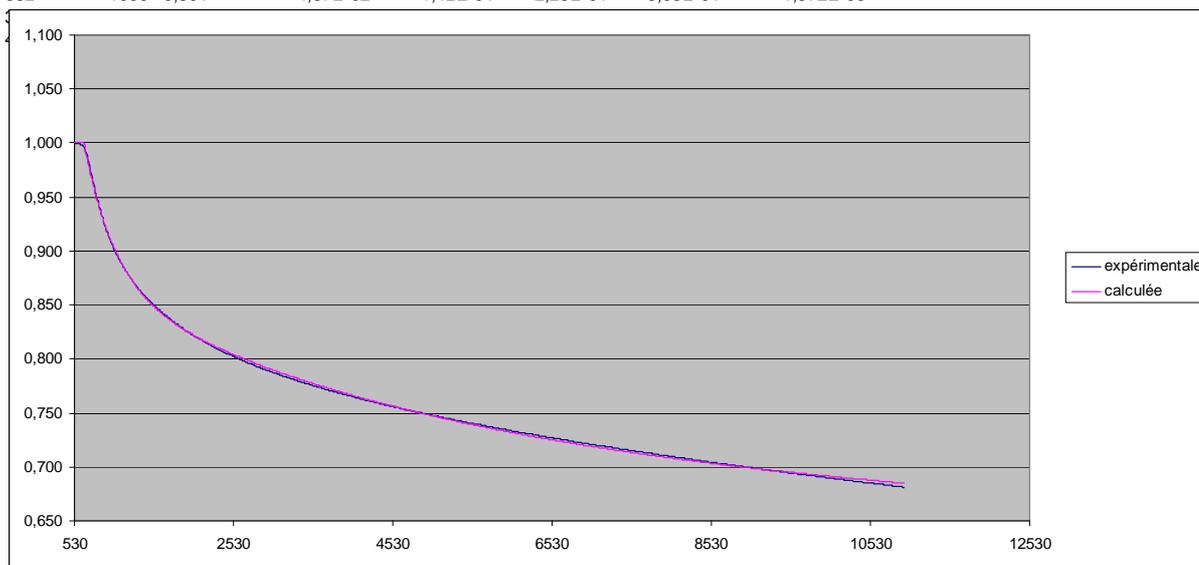


Figure 90: Exemple de feuille de calcul : Dégradation isotherme du panneau de particules à 270°C

Méthode d'utilisation de la feuille :

Il faut tout d'abord remplir la 3^{ème} colonne avec les valeurs expérimentales de la masse réduite instantanée puis compléter les cases grisées avec les valeurs des paramètres données dans les travaux de [GRIQUI (2005)] et rappelées ci dessous:

- $\alpha_1 + \alpha_2 = 0.4$ Les valeurs de α_1 et α_2 ont été légèrement ajustées de 0,16 et 0,24 à 0,13 et 0,27 respectivement afin d'optimiser le modèle.
- $\alpha_3 = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2) = 0.6$
- $\beta = -2.4 * 10^{-3}T + 1.9252 \rightarrow \beta_{533} = 0.646; \beta_{543} = 0.622; \beta_{553} = 0.598$
- $\gamma = 0.42$

Un solveur est alors utilisé en précisant que la cellule cible est la fonction d'erreur et qu'elle doit être minimale. Les variables sont les cases jaunes correspondant respectivement aux paramètres k_1, k_2, k_3 et au « décalage » dans le temps. Une fois le solveur configuré, celui-ci permet de calculer les valeurs des différents paramètres pour minimiser la fonction d'erreur. Le tracé des courbes permet de vérifier la cohérence des résultats.

Cette méthode particulièrement simple d'utilisation peut s'adapter à toute sorte de modèle. Il convient cependant d'être prudent avec les résultats obtenus. En effet, plus le nombre de paramètres est important, plus le solveur utilise de degrés de liberté et plus le nombre de solutions augmente. Les valeurs recherchées ont ici une signification physique, c'est pourquoi il faut toujours vérifier la cohérence des résultats et aiguiller le solveur en fixant contraintes (valeurs supérieures à 0 ou comprises entre 0 et 1 ...).

Annexe IV : Calcul des constantes cinétiques pour la dégradation isotherme de la résine UF et MF

Les commentaires effectués dans l'annexe précédente relative à la méthode de traitement des données et à l'utilisation de la feuille de calcul restent pertinents dans ce cas. Seule l'expression mathématique ainsi que le nombre de paramètres changent ; la feuille de calcul n'a donc pas exactement la même allure, un exemple est présenté ici.

Les expressions mathématiques permettant de décrire les modèles choisis pour prédire la perte de masse d'échantillons de résines UF et MF ont été déterminées et sont rappelées ci-dessous. Afin de simplifier les écritures dans le tableau, les expressions de la masse réduite sont transformées en la somme des deux masses intermédiaires m_a , et m_b et d'une constante:

Résine UF :

$$\frac{m_{(t)}}{m_0} = \lambda_1 + \underbrace{\left[1 - \frac{\lambda_1 \cdot k_1}{k_1 - k_2} \right] \cdot \exp(-k_1 \cdot t)}_{m_{a(t)}} + \underbrace{\frac{\lambda_1 \cdot k_1}{k_1 - k_2} \cdot \exp(-k_2 \cdot t)}_{m_{b(t)}}$$

Résine MF :

$$\frac{m_{(t)}}{m_0} = \lambda_1 \cdot \lambda_2 + \underbrace{\left[1 - \frac{\lambda_1}{k_1 - k_2} (k_1 - k_2 \cdot \lambda_2) \right] \cdot \exp(-k_1 \cdot t)}_{m_{a(t)}} + \underbrace{\frac{k_1 \cdot \lambda_1 \cdot (1 - \lambda_2)}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 \cdot t)}_{m_{b(t)}}$$

tcorrige (s)	t (s)	$m(t)/m_0$ exp. $X_{i,exp}$	$m_a(t)$	$m_b(t)$	$m(t)/m_0$ calc. $X_{i,calc}$	$(X_{i,calc} - X_{i,exp})^2$
-228	480	1,001	0,811	0,566	1,000	2,972E-07
-168	540	1,001	0,690	0,565	1,000	8,898E-07
-108	600	0,999	0,587	0,563	1,000	2,223E-06
-48	660	0,984	0,499	0,562	1,000	2,520E-04
12	720	0,965	0,425	0,561	0,999	1,143E-03
72	780	0,934	0,362	0,560	0,921	1,619E-04
132	840	0,882	0,308	0,558	0,866	2,543E-04
192	900	0,830	0,262	0,557	0,819	1,340E-04
252	960	0,782	0,223	0,556	0,778	1,068E-05
312	1020	0,740	0,190	0,554	0,744	1,168E-05
372	1080	0,707	0,161	0,553	0,714	5,481E-05
432	1140	0,680	0,137	0,552	0,689	8,121E-05
492	1200	0,659	0,117	0,550	0,667	7,338E-05
552	1260	0,642	0,099	0,549	0,649	4,897E-05
612	1320	0,627	0,085	0,548	0,632	3,230E-05
672	1380	0,615	0,072	0,547	0,619	1,574E-05
732	1440	0,605	0,061	0,546	0,607	1,719E-06
792	1500	0,598	0,052	0,544	0,596	1,762E-06
852	1560	0,589	0,044	0,543	0,587	3,780E-06
912	1620	0,582	0,038	0,542	0,579	9,396E-06
972	1680	0,576	0,032	0,540	0,572	1,626E-05
1032	1740	0,571	0,027	0,539	0,566	1,947E-05
1092	1800	0,565	0,023	0,538	0,561	1,962E-05
1152	1860	0,561	0,020	0,537	0,556	1,818E-05
1212	1920	0,556	0,017	0,535	0,552	1,598E-05
1272	1980	0,552	0,014	0,534	0,548	1,335E-05
1332	2040	0,548	0,012	0,533	0,545	1,026E-05
1392	2100	0,545	0,010	0,532	0,542	7,233E-06
1452	2160	0,541	0,009	0,530	0,539	5,472E-06
1512	2220	0,538	0,008	0,529	0,537	2,958E-06
1572	2280	0,535	0,006	0,528	0,534	1,362E-06
1632	2340	0,533	0,005	0,527	0,532	4,056E-07
1692	2400	0,530	0,005	0,525	0,530	2,696E-08
1752	2460	0,528	0,004	0,524	0,528	1,224E-07
1812	2520	0,526	0,003	0,523	0,526	5,887E-07
1872	2580	0,523	0,003	0,522	0,525	1,319E-06
1932	2640	0,521	0,002	0,520	0,523	2,072E-06
1992	2700	0,520	0,002	0,519	0,521	2,854E-06
2052	2760	0,518	0,002	0,518	0,520	3,550E-06
2112	2820	0,516	0,001	0,517	0,518	3,698E-06
2172	2880	0,515	0,001	0,516	0,517	4,445E-06
2232	2940	0,513	0,001	0,514	0,516	4,607E-06
2292	3000	0,512	0,001	0,513	0,514	4,654E-06
2352	3060	0,511	0,001	0,512	0,513	4,481E-06
2412	3120	0,509	0,001	0,511	0,512	4,186E-06
2472	3180	0,508	0,001	0,510	0,510	3,817E-06
2532	3240	0,507	0,000	0,508	0,509	3,327E-06
2592	3300	0,506	0,000	0,507	0,508	2,871E-06
2652	3360	0,505	0,000	0,506	0,506	2,221E-06
2712	3420	0,504	0,000	0,505	0,505	1,660E-06
2772	3480	0,503	0,000	0,504	0,504	1,166E-06
2832	3540	0,502	0,000	0,503	0,503	6,766E-07
2892	3600	0,501	0,000	0,501	0,502	2,989E-07

k1	k2
2,69E-03	3,89E-05

$\lambda 1$	$\lambda 1 * k 1 / (k 1 - k 2)$	$1 - \lambda 1 * k 1 / (k 1 - k 2)$
0,5530	0,5611	0,4389

$Er(k1, k2, k3)$	décalage (min)
0,000937269	11,8

Ces valeurs ont été forcées à 1 puisqu'en dessous du temps corrigé t = 0, la perte de masse est nulle.

Le temps non corrigé ne commence pas à 0 pour prendre en compte le décalage à l'origine.

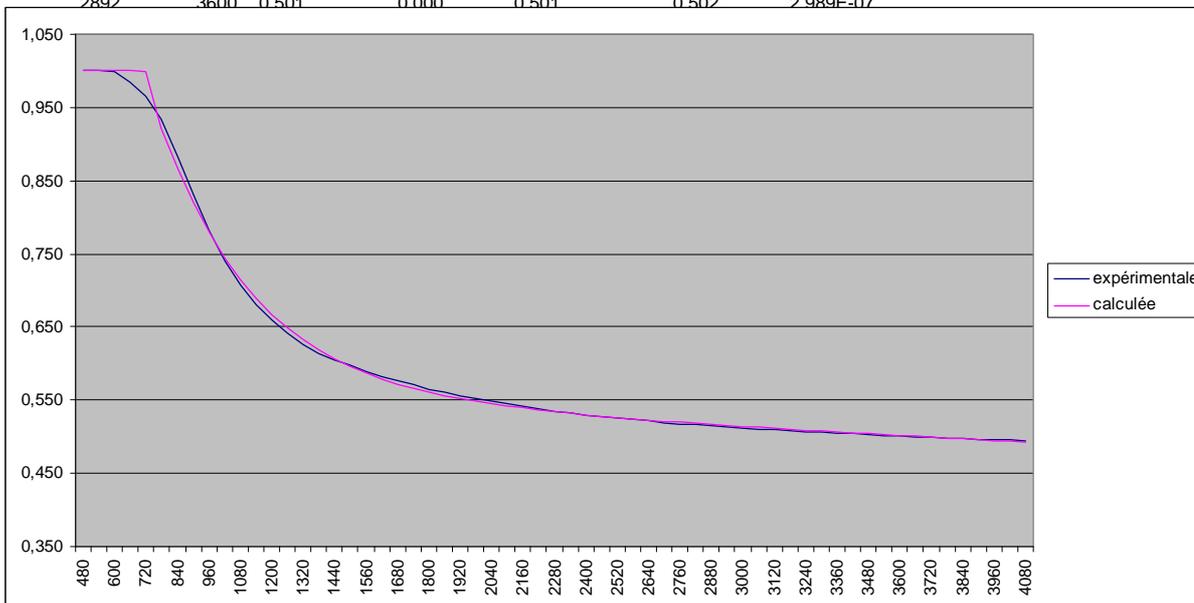


Figure 91: Exemple de feuille de calcul : Dégradation isotherme de la résine UF à 260°C

ANNEXES

t corrigé (s)	t (s)	$m(t)/m_0 \text{ exp.}$ $X_{i,exp}$	$m_a(t)$	$m_b(t)$	$m(t)/m_0 \text{ calc.}$ $X_{i,calc}$	$(X_{i,calc} - X_{i,exp})^2$
-180	420	0,9984	0,1341	0,0162	1,0000	2,541E-06
-120	480	1,0003	0,1036	0,0159	1,0000	1,011E-07
-60	540	1,0016	0,0800	0,0156	1,0000	2,459E-06
0	600	1,0010	0,0618	0,0153	1,0000	9,274E-07
60	660	0,9872	0,0477	0,0150	0,9856	2,449E-06
120	720	0,9736	0,0369	0,0146	0,9745	8,299E-07
180	780	0,9646	0,0285	0,0144	0,9658	1,383E-06
240	840	0,9584	0,0220	0,0141	0,9590	4,021E-07
300	900	0,9538	0,0170	0,0138	0,9537	1,613E-08
360	960	0,9504	0,0131	0,0135	0,9496	7,059E-07
420	1020	0,9478	0,0101	0,0132	0,9463	2,063E-06
480	1080	0,9456	0,0078	0,0130	0,9437	3,484E-06
540	1140	0,9439	0,0061	0,0127	0,9417	4,662E-06
600	1200	0,9424	0,0047	0,0124	0,9401	5,437E-06
660	1260	0,9411	0,0036	0,0122	0,9388	5,741E-06
720	1320	0,9401	0,0028	0,0119	0,9377	5,833E-06
780	1380	0,9392	0,0022	0,0117	0,9368	5,653E-06
840	1440	0,9384	0,0017	0,0115	0,9361	5,295E-06
900	1500	0,9377	0,0013	0,0112	0,9355	4,832E-06
960	1560	0,9370	0,0010	0,0110	0,9350	4,318E-06
1020	1620	0,9365	0,0008	0,0108	0,9345	3,875E-06
1080	1680	0,9359	0,0006	0,0106	0,9341	3,158E-06
1140	1740	0,9355	0,0005	0,0104	0,9338	2,941E-06
1200	1800	0,9351	0,0004	0,0102	0,9335	2,576E-06
1260	1860	0,9346	0,0003	0,0099	0,9332	2,096E-06
1320	1920	0,9343	0,0002	0,0097	0,9329	1,975E-06
1380	1980	0,9340	0,0002	0,0096	0,9327	1,723E-06
1440	2040	0,9337	0,0001	0,0094	0,9324	1,529E-06
1500	2100	0,9334	0,0001	0,0092	0,9322	1,383E-06
1560	2160	0,9331	0,0001	0,0090	0,9320	1,249E-06
1620	2220	0,9328	0,0001	0,0088	0,9318	1,034E-06
1680	2280	0,9326	0,0000	0,0086	0,9316	1,015E-06
1740	2340	0,9324	0,0000	0,0085	0,9314	9,359E-07
1800	2400	0,9322	0,0000	0,0083	0,9313	8,566E-07
1860	2460	0,9320	0,0000	0,0081	0,9311	7,593E-07
1920	2520	0,9318	0,0000	0,0080	0,9309	7,395E-07
1980	2580	0,9316	0,0000	0,0078	0,9307	7,332E-07
2040	2640	0,9314	0,0000	0,0076	0,9306	7,148E-07
2100	2700	0,9313	0,0000	0,0075	0,9304	7,022E-07
2160	2760	0,9311	0,0000	0,0073	0,9303	7,056E-07
2220	2820	0,9309	0,0000	0,0072	0,9301	6,435E-07
2280	2880	0,9308	0,0000	0,0070	0,9300	7,004E-07
2340	2940	0,9307	0,0000	0,0069	0,9298	6,757E-07
2400	3000	0,9305	0,0000	0,0068	0,9297	6,878E-07
2460	3060	0,9304	0,0000	0,0066	0,9296	6,934E-07
2520	3120	0,9303	0,0000	0,0065	0,9294	7,180E-07
2580	3180	0,9301	0,0000	0,0064	0,9293	6,989E-07
2640	3240	0,9300	0,0000	0,0062	0,9292	7,229E-07
2700	3300	0,9299	0,0000	0,0061	0,9290	7,341E-07
2760	3360	0,9298	0,0000	0,0060	0,9289	7,584E-07
2820	3420	0,9297	0,0000	0,0059	0,9288	7,698E-07
2880	3480	0,9296	0,0000	0,0057	0,9287	7,858E-07
2940	3540	0,9295	0,0000	0,0056	0,9286	8,044E-07

k1	k2
4,3029E-03	3,3955E-04

y1	y2
0,937	0,985

y1.y2	$1-y1*(k1-k2*y2)/(k1-k2)$	$k1*y1(1-y2)/(k1-k2)$
0,9229	0,06180	0,01526

$Er(k1, k2, k3)$	décalage (min)
0,000102085	10,000

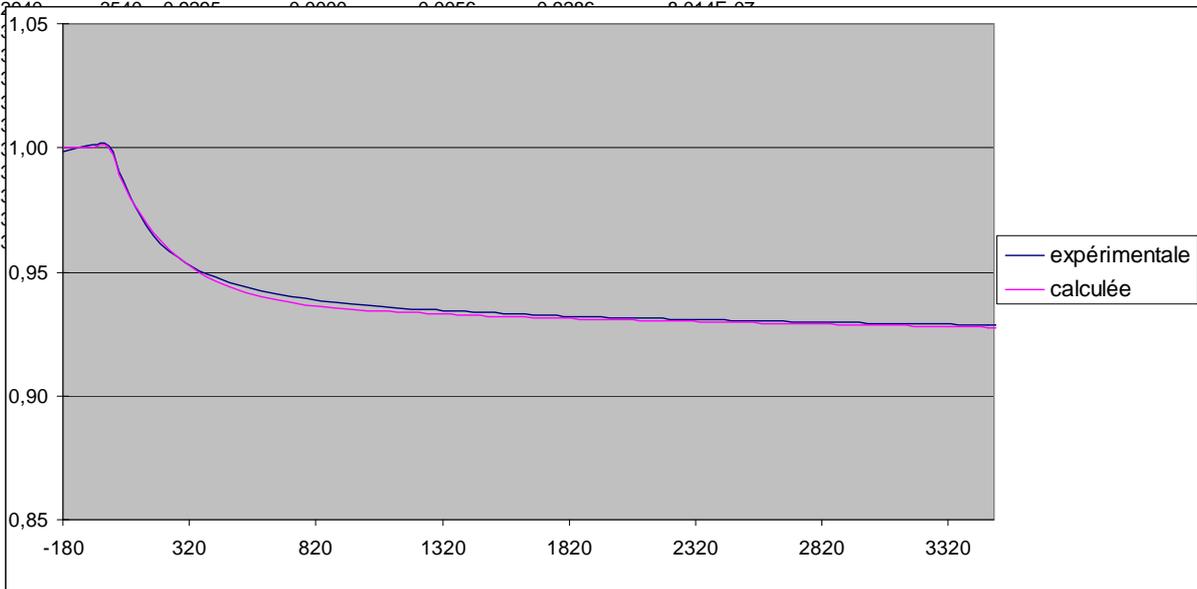


Figure 92: Exemple de feuille de calcul : Dégénération isotherme de la résine MF à 260°C

Annexe V : Composition des mélanges étalons

Pour étalonner les différents analyseurs de gaz, plusieurs gaz étalons fournis par la société AIR LIQUIDE ont été utilisés. Leurs spécifications sont données ci-dessous :

Tableau 55 : Composition des gaz étalons

N° Etalon	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	NH ₃	N ₂
1	0,5032	0,5184	0,492						98,486
2	1,037	1,017	1,058	1,015					95,873
3	5,01	10,05	3,012	4,913		0,984	0,519		75,512
4	14,71	19,88	9,88	10,44					45,090
5	24,32	35,389	20,16	19,04					1,091
6					1,835	1,94	2,166		94,059
7								0,0499	99,950
8								0,9984	99,002
9								4,91	95,090

Incertitude relative : + / - 2%

Annexe VI : Quantification par spectrométrie Infra Rouge

La méthode proposée ici permet de quantifier les gaz par l'intermédiaire du spectromètre IRTF.

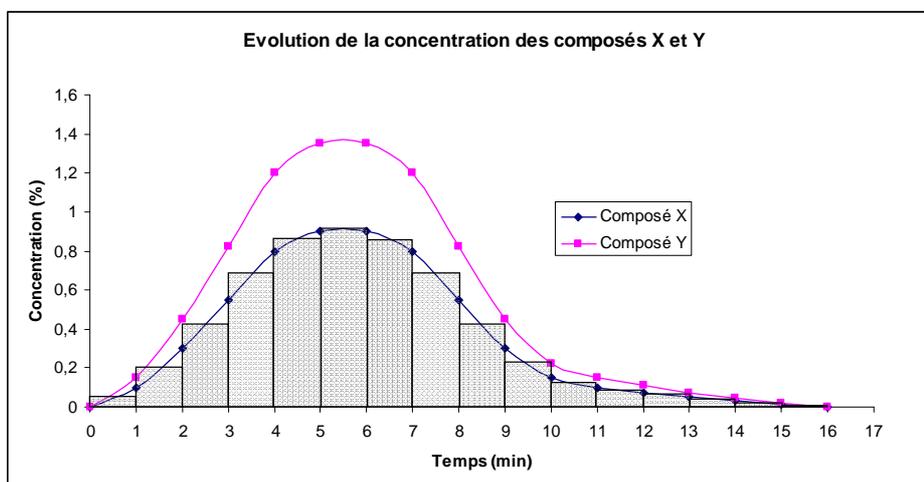


Figure 93: Intégration de la courbe d'évolution de la teneur d'un des composés à analyser

Tableau 56 : Quantification des volumes de gaz produits

Temps (min)	Concentration composé X (%) $C_i(X)$	Concentration composé Y (%) $C_i(Y)$	Débit total (mL/min) Q_i	Volume composé X produit (mL) $V(X)$	Volume composé Y produit (mL) $V(Y)$
0	0	0	1000,00		
1	0,1	0,15	1002,51	0,50	0,75
2	0,3	0,45	1007,56	2,02	3,02
3	0,55	0,825	1013,94	4,31	6,46
4	0,8	1,2	1020,41	6,89	10,33
5	0,9	1,35	1023,02	8,70	13,04
6	0,9	1,35	1023,02	9,21	13,81
7	0,8	1,2	1020,41	8,67	13,01
8	0,55	0,825	1013,94	6,84	10,27
9	0,3	0,45	1007,56	4,28	6,42
10	0,15	0,225	1003,76	2,26	3,39
11	0,1	0,15	1002,51	1,25	1,88
12	0,075	0,1125	1001,88	0,88	1,31
13	0,05	0,075	1001,25	0,63	0,94
14	0,03	0,045	1000,75	0,40	0,60
15	0,015	0,0225	1000,38	0,23	0,34
16	0	0	1000,00	0,08	0,11
		Volume total produit mL)	142,83	57,13	85,70

$$Q_i = \left(\frac{100}{100 - (C_i(X) + C_i(Y) + C_i(Z) + \dots)} \right) * Q_{N2}$$

Avec $Q_{N2} = 1000 \text{ mL / min}$ dans cet exemple

$$V_i(X) = \frac{C_i(X) + C_{i+1}(X)}{2} \cdot \frac{1}{100} * Q_i * t$$

$$V(X) = \sum_{i=1}^n V_i(X)$$

Annexes VII : Analyse de l'eau par la méthode Karl-Fischer

La méthode de dosage Karl-Fischer est présentée ci-dessous :

DOSAGE DE L'EAU METHODE TITRIMETRIQUE KARL-FISCHER

I-PRINCIPE :

La méthode est basée sur la réaction chimique suivante :



réalisée en milieu méthanol + base adéquate, solvants de l'iode et de l'anhydride sulfureux. Le titrage est suivi à l'aide d'une électrode de platine à deux pointes dont les pôles sont raccordés à une source de courant. La tension, mesurée sur la paire d'électrodes polarisées, sert de signal d'entrée au régulateur. Quand les dernières traces d'eau ont été titrées, la tension tombe pratiquement à zéro: les électrodes sont dépolarisées par l'iode présent maintenant dans la solution. Le faible courant électrique oxyde l'iode sur une électrode et réduit la même quantité d'iodure sur l'autre électrode.

II-REACTIFS :

2-1-Liqueur de Karl-Fischer : Hydranal®

2-2-Methanol 99,9%

III-MODE OPERATOIRE :

3-1-Configuration

L'appareil est, en principe, configuré pour l'analyse des poudres. Pour une éventuelle modification des paramètres, suivre les instructions sur la feuille plastifiée fixée sur le module.

3-2-Pré-titrage

Enfoncer la touche de droite, à l'arrière de la tête de titrage. La pompe est ainsi mise en route. Quand la pression est suffisante dans le flacon de solvant, celui-ci commence à couler dans le récipient de titrage. Lâcher la touche quand, au moins, les deux pointes d'électrodes et la pointe de burette sont noyées.

RESET ---> RUN ---> BUSY ---> titrage ---> READY ----->affichage: 0

3-3-Etalonnage du réactif de Karl-Fischer :

La concentration du réactif de K-F est stockée en mémoire en mg d'eau par volume de burette après titrage d'une quantité connue d'eau.

MODE ---> CONC s'allume ---> RUN ---> WEIGHT clignote

Introduire 10 µl d'eau exactement mesurés dans le vase de titration et taper 0,01 sur le clavier.

RUN → BUSY clignote → RUN → BUSY → titrage → READY

→ affichage: une valeur proche de 25,000

3-4-Titrage de l'échantillon

RUN → WEIGHT clignote

Placer un sabot à peser sur le plateau de la balance. Introduire environ **100 mg de poudre** dans le sabot et **mettre la balance à zéro**.
Répondre la liqueur dans le sabot injecté dans une
Verser la poudre dans le vase de titration. Remettre le sabot sur la balance. Le poids de l'échantillon de poudre s'affiche par défaut.

RUN → BUSY clignote

RUN → BUSY

Après une temporisation de 3 minutes, le titrage commence et le résultat s'affiche en g d'eau pour 100 g de poudre.

Annexes VIII : Analyses élémentaires – Quantité de chaque composé éliminé

Tableau 57 : Analyses élémentaires du panneau et des résidus

Type d'échantillon	C	H	O	N	masse résiduelle sèche (mg)
non traité	47,3	5,8	43,1	5,4	930
1	53,2	5,5	38,4	2,1	750
2	52,5	5,6	39,1	2,2	720
3	53,0	5,5	37,3	2,3	690
4	52,1	5,1	37,3	2,8	650
5	54,6	5,2	36,3	2,5	610
6	54,8	4,9	34,6	2,9	575
7	63,4	4,5	22,5	3,3	390

Tableau 58 Pourcentage de chaque composé éliminé

	C	H	O	N
non traité	0,0	0,0	0,0	0,0
1	9,3	23,8	28,3	69,1
2	14,1	26,0	29,8	68,0
3	16,9	29,9	35,8	69,1
4	23,0	38,8	39,5	63,2
5	24,3	41,4	44,9	70,1
6	28,4	48,5	50,4	66,7
7	43,7	67,6	78,1	74,3

$$\% \text{ éliminé } (X) = \frac{(\%_{\text{initial}}(X) * M_{\text{initial}} - \%_{\text{final}}(X) * M_{\text{final}})}{(\%_{\text{initial}}(X) * M_{\text{initial}})} * 100$$

Annexes IX : Mesure des PCS et calcul du PCI

Etalonnage de la Bombe calorimétrique :

Tableau 59 : Grandeurs mesurées pour l'étalonnage de la bombe calorimétrique

		masse (mg)	T°C initiale	T°C finale	C (KJ/°C)	C _{moyen}
acide benzoïque	essai 1	1399	18,99	22,63	10165,8	10317,4
	essai 2	1318	21,09	24,42	10468,8	
	essai 3	1354	20,24	23,71	10317,7	

$$C = m_{\text{acidebenzoïque}} * PCS_{\text{acidebenzoïque}} / (T_f - T_i)$$

Avec :

- $m_{\text{acidebenzoïque}}$ la masse de la pastille d'acide benzoïque (g)
- $PCS_{\text{acidebenzoïque}}$ le PCS de l'acide benzoïque soit 26 450 kJ / kg
- T_i et T_f les températures initiales et finales de la masse d'eau (°C)
- C la capacité calorifique globale du système eau + bombe + calorimètre (kJ / °C)

Mesure du PCS et calcul du PCI des résidus traités entre 250°C et 400°C :

Tableau 60 : Grandeurs mesurées pour le calcul des PCS et PCI

		masse (mg)	T°C initiale	T°C finale	PCS (kJ / kg)	PCSm oyen (kJ / kg)	% H	PCImoyen (kJ / kg)
Panneau	essai 1	752	20,09	21,47	18933	18839	5,8	17528
	essai 2	743	20,18	21,53	18746			
Type 1	essai 1	798	20,12	21,72	20686	20808	5,5	19565
	essai 2	764	19,99	21,54	20931			
Type 2	essai 1	761	20,33	21,88	21014	21061	5,6	19796
	essai 2	782	20,41	22,01	21109			
Type 3	essai 1	747	20,59	22,14	21407	21427	5,5	20184
	essai 2	755	20,09	21,66	21447			
Type 4	essai 1	674	21,2	22,63	21884	21653	5,1	20500
	essai 2	655	21,23	22,59	21422			
Type 5	essai 1	702	21,22	22,73	22189	22097	5,2	20922
	essai 2	722	20,12	21,66	22006			
Type 6	essai 1	682	20,56	22,04	22389	22783	4,9	21675
	essai 2	779	20,83	22,58	23177			
Type 7	essai 1	668	20,02	21,63	24866	25025	4,5	24008
	essai 2	721	21,35	23,11	25184			

$$PCS_{ech} = C / m_{ech} * (T_f - T_i)$$

Avec :

- PCS_{ech} le PCS de l'échantillon analysé (kJ / kg)
- m_{ech} la masse de l'échantillon analysé (kg)

$$PCI_{ech} = PCS_{ech} - 226 * \% H$$

Avec :

- PCI_{ech} le PCI de l'échantillon analysé (kJ / kg)
- $\% H$ le pourcentage massique d'hydrogène dans l'échantillon (donné par l'analyse élémentaire, %)

Annexe X : Protocoles expérimentaux : Caractérisation du dispositif d'analyse

1. Profil de température dans le réacteur

1.1. Description de la configuration du dispositif

Le réacteur n'est dans ce cas connecté à aucun dispositif d'analyse des gaz. Un thermocouple positionné au centre de la nacelle permet de mesurer la température de l'atmosphère tout au long du réacteur permettant ainsi de décrire le profil de température en fonction du débit de gaz vecteur et de la température de consigne.

1.2. Mode opératoire

Le débit d'azote est fixé au débit voulu soit 1, 3 et 5 NL/min. Il en est de même pour la température de consigne soit 200, 500, 800 et 1000°C. On mesure ensuite le profil de température dans le réacteur en insérant la nacelle par pas de 10 cm.

2. Vitesse de montée en température des particules

L'objectif de cette étude est d'estimer les conditions de montée en température des particules en fonction de leur taille et de la température du réacteur. Pour ce faire, des éprouvettes d'épaisseur variables (3, 5, 7 et 10 mm) ont été préparées dans des échantillons de sapin. La **Figure 94** schématise de façon précise les plaquettes utilisées :

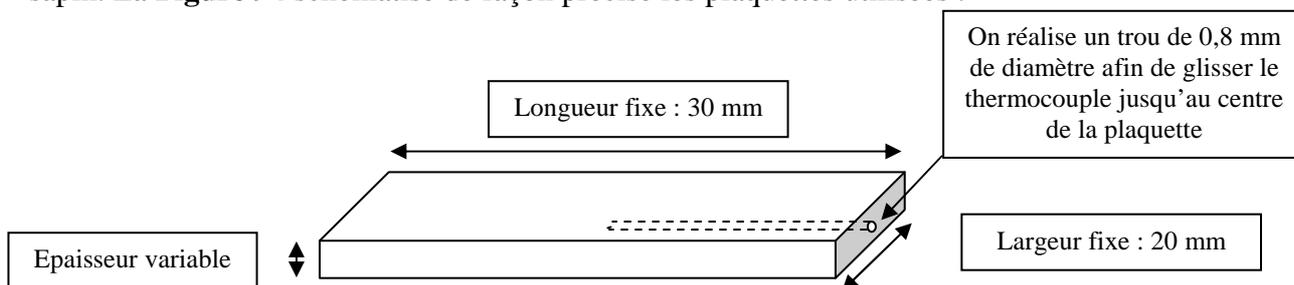


Figure 94: Description des échantillons de Sapin

2.1. Description de la configuration du dispositif

Comme précédemment, aucun dispositif d'analyse n'est connecté. Le thermocouple précédemment utilisé est inséré au centre de l'éprouvette afin de mesurer la température au centre de celle-ci.

2.2. Mode opératoire

Le débit d'azote est fixé à 1 NL/min. La température de consigne est fixée à la température voulue soit 300, 500, 800 et 1000°C. La température est mesurée toutes les secondes. Une fois l'acquisition lancée, la nacelle est insérée au centre du réacteur afin de suivre la montée en température des particules.

3. Temps de réponse du spectromètre infrarouge

3.1. Description de la configuration du dispositif

Le schéma descriptif du banc d'étude apparaît en annexe XVIII. Dans ce cas, l'ensemble des gaz produits est envoyé via une ligne chauffée vers la cellule du spectromètre infra rouge.

3.2. Mode opératoire

La résolution de l'IRTF est fixée à 2cm⁻¹ moyennant 2 scans par spectre. Le temps d'échantillonnage est de 4s. La cellule utilisée présente un volume de 4 ml et est chauffée à 200°C pour éviter toute condensation.

Le débit d'azote est fixé à 0,5 et 1 NL/min et la température du four aux températures étudiées soit 250, 300, 400, 800 et 1000°C. La nacelle est remplacée par une canne d'injection (conduite en inox de 3 mm) dont l'extrémité est située au centre du réacteur de façon à simuler la production d'un gaz de pyrolyse. Après un délai correspondant à la purge du réacteur, la mesure de référence du spectromètre infrarouge est opérée (correspondant à un gaz composé à 100% d'azote). L'acquisition des spectres est alors lancée. Après un délai de 30 s, un débit de 100 mL / min du gaz étalon n°3 est envoyé au travers de la canne d'injection simulant ainsi la production de gaz au cours d'un essai de pyrolyse. Afin de s'affranchir du temps de réponse du débitmètre numérique, un système muni d'une vanne trois voies permet d'envoyer sélectivement le gaz vers l'extérieur ou vers la canne d'injection. Bien que la

commutation de la vanne ne soit pas instantanée, le créneau de gaz en entrée est considéré comme parfait.

Annexe XI : Evolution de la température du cœur d'une particule en fonction de son épaisseur et de la température du réacteur

L'évolution de la température du cœur des particules en fonction de leur épaisseur et de la température du réacteur est présentée sur la **Figure 95** :

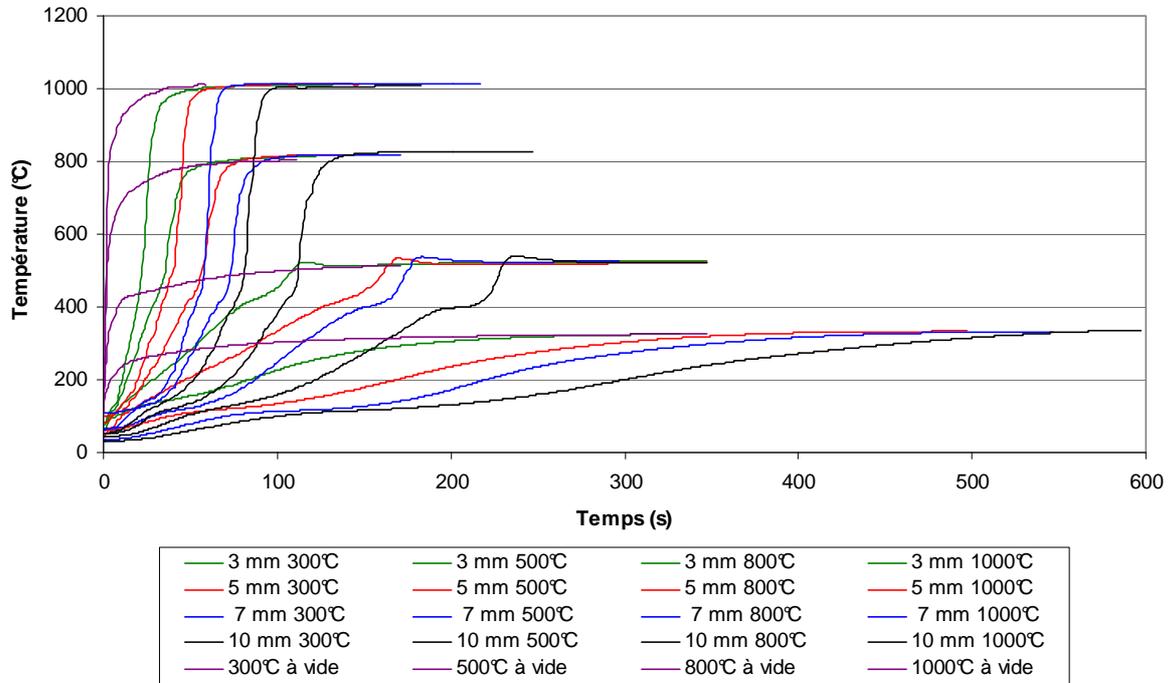


Figure 95: Montée en température des particules en fonction de l'épaisseur et de la température du réacteur

Annexe XII : Détermination des coefficients de transfert de chaleur de la paroi vers le solide, h_{ps} , en fonction de la température du réacteur

Pour évaluer le coefficient de transfert entre la phase gazeuse dont la température est supposée égale à celle de la paroi du réacteur et la particule solide, nous remplaçons le transfert de chaleur réel au sein du bois (**Figure 96**) par le modèle de transfert simplifié représenté sur la **Figure 97**.

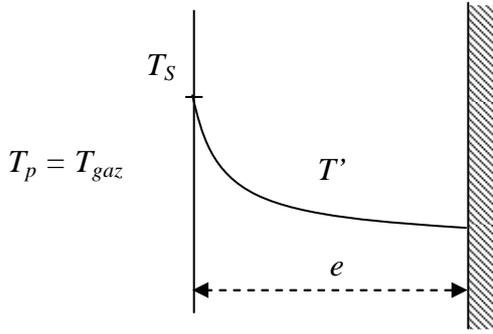


Figure 96: Profil réel de température

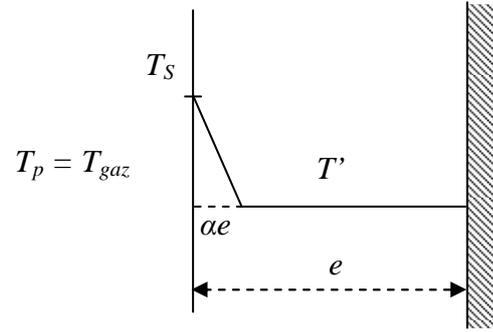


Figure 97: Profil simplifié de température

Pour le modèle simplifié, la résistance thermique de transfert est localisée dans une épaisseur ae , le coefficient α supposé constant est inférieur à 0,5.

A chaque instant, le flux de chaleur transféré est tel que :

$$\varphi S = h_{ps} S (T_p - T_S) = \frac{\lambda}{\alpha e} S (T_S - T') = \frac{\lambda h_{ps} S (T_p - T')}{\lambda + \alpha e h_{ps}} \quad (76)$$

avec φ le flux de chaleur transféré de la paroi vers la surface S du solide,

h_{ps} , le coefficient de transfert convectif équivalent entre la paroi et la particule,

T_p , la température de paroi,

T_S , la température de surface de la particule,

λ , la conductivité thermique du bois ($\lambda = 0,15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

Le bilan d'énergie au sein de la particule est tel que :

$$\varphi S = m C_p \frac{dT'}{dt} = \rho C_p V \frac{dT'}{dt} = \frac{\lambda h_{ps} S (T_p - T')}{\lambda + \alpha e h_{ps}} \quad (77)$$

avec ρ , la densité de la particule

C_p , la capacité calorifique de la particule,

S , la section de la particule,

V , le volume de la particule,

T' , la température de la particule à l'instant t ,

Le rapport $\frac{V}{S}$ étant égal à e , la relation (77) devient :

$$\frac{dT'}{(T_p - T')} = \frac{\lambda h_{ps}}{\rho C_p e (\lambda + \alpha e h_{ps})} dt \quad (78)$$

En admettant que les paramètres de transfert et les propriétés thermiques du solide sont constants, à T_p fixé, l'intégration de l'équation (78) permet d'évaluer la température T' en fonction du temps.

En particulier, le temps au bout duquel $T' = \frac{T_p}{2}$ est tel que :

$$t_{1/2} = \frac{\rho C_p e}{\lambda h_{ps}} (\lambda + \alpha e h_{ps}) \left[\ln \frac{2(T_p - T_0)}{T_p} \right] \quad (79)$$

T_0 désignant la température de la particule à l'instant initial.

Nos résultats expérimentaux donnés **Figure 51** montrent que $t_{1/2}$ est, pour une température T_p fixée, une fonction linéaire de l'épaisseur e . Pour qu'il en soit ainsi, $\alpha e h_{ps}$ doit être négligeable devant λ , soit, α petit devant l'inverse du nombre de Biot thermique $\frac{h_{ps} e}{\lambda}$.

Dans ces conditions, la relation (79) devient :

$$t_{1/2} = \frac{\rho C_p e}{h_{ps}} \ln \frac{2(T_p - T_0)}{T_p} = ke \quad (80)$$

A partir de k , il est possible d'évaluer le transfert de chaleur convectif équivalent entre la paroi du réacteur et la particule solide, soit :

$$h_{ps} = \frac{\rho C_p}{k} \ln \frac{2(T_p - T_0)}{T_p} \quad (81)$$

Les valeurs estimées du coefficient h_{ps} varient entre 15 et 50 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, l'épaisseur e des particules est inférieure à 1 mm, ainsi, l'inverse du nombre de Biot est compris entre 3 et 10. L'hypothèse que $\alpha (<0,5)$ est petit devant l'inverse du nombre de Biot est donc validée. De plus, le nombre de Biot étant supérieur à 0,1, l'hypothèse du corps non isotherme l'est aussi.

Annexe XIII : Diagramme de GRAHAM (1984)

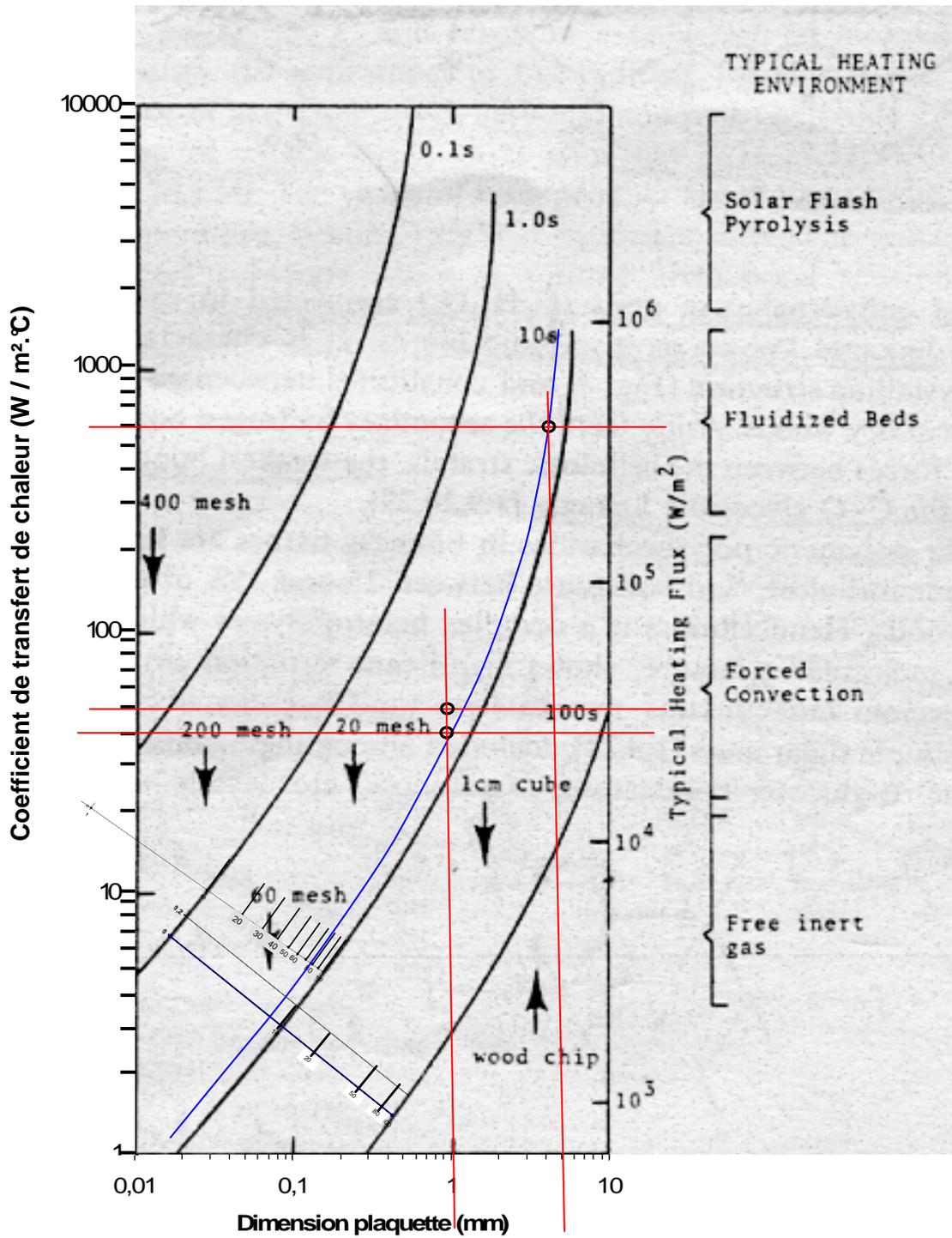


Figure 98: Diagramme de Graham permettant d'évaluer le temps pour que le cœur d'une particule atteigne la demi-température du réacteur en fonction de son épaisseur et du coefficient de transfert de chaleur.

Annexes XIV : Fiche technique du panneau de particules

Le panneau utilisé pour nos essais a été fourni par l'entreprise ISOROY. Sa fiche technique est donnée ci-dessous :

21/02 2007 15:55 FAX 0386944501

ISOROY AUXERRE ADM

004/005

ISOROY
54-56 Rue d'Arcueil - Silic 135
94523 RUNGIS Cedex
Tél : 01 56 30 20 00



Informations sécurité NOVOPLAC CTB-S

FOURNISSEURS :

ISOROY Lure
Route de Luxeuil -BP 90
70204 LURE
Tel : 03 84 62 45 00

ISOROY Auxerre
Bois de la Duchesse -RN 77
89006 AUXERRE
Tel : 03 86 94 45 00

PRODUIT : NOVOPLAC CTB-S

Panneau de particules de bois, destiné à des usages travaillants en milieu sec.

Aspect brut poncé.

Conforme à type P4 de la norme NF EN 312/ février 2004.

COMPOSITION :

Particules de bois : essences résineuses et feuillues , 81-84 %

Résines : Aminoplastes de type Urée Formol, 10-12 %

Eau, 6 - 7 %

Additifs: paraffine et durcisseur sans chlore.

ORIGINE DES BOIS

Les bois utilisés proviennent majoritairement des forêts locales sous forme de rondins, de produits connexes de scieries et éventuellement de bois de recyclage.

La qualité des bois recyclés correspond aux normes établies par les Autorités Européennes pour les bois recyclés, ils correspondent à la classe « verte ».

Les essences de bois utilisées n'entrent pas dans les listes d'essences dont l'exploitation ou la commercialisation est interdite.

Isoroy est engagée dans le système de certification de la gestion forestière durable par la mise en place d'une chaîne de contrôle des approvisionnements, qui fait l'objet d'une certification PEFC.

COMPORTEMENT AU FEU

- Moyens d'extinction recommandés en cas d'incendie: eau, dioxyde de carbone, poudre, sable.

- Température d'auto inflammation: 250 °C

- Les produits de décomposition thermique incluent du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et, en petites quantités des aldéhydes aliphatiques, des terpènes, et dérivés hydrocarboniques.

USINAGE

Fév 2006
Municipal etke



-Le panneau de particules, lorsqu'il est usiné, génère de la sciure et poussière de bois. Il est recommandé, pour des utilisations professionnelles, d'être équipé de matériel d'aspiration et stockage des résidus de découpe et d'usinage.

- Le port de masque à poussières, de lunettes de sécurité et de gants est recommandé lors de ces travaux.

- Éviter l'accumulation de sciures et poussières qui sont des produits combustibles (risque d'incendie, explosion).

SANTÉ

•EFFETS SUR LA SANTÉ

Sous forme de poussières, risque d'irritation pour les voies respiratoires,

Possible réaction cutanée de type irritation chez les sujets sensibles à la poussière de bois.

•TENEUR EN FORMOL

Le potentiel en formaldéhyde du NOVOPLAC CTB-S correspond à la classe E1 (valeur au perforateur inférieure à 8 mg/100g).

•MÉTAUX LOURDS

La concentration en plomb, cadmium, mercure et chrome est assimilable à celle constitutive du bois utilisé dans les panneaux.

A titre indicatif, les valeurs d'usage (source CTBA) sont

- Plomb Pb < 10 ppm Cadmium Cd < 1 ppm
- Mercure Hg < 11 ppm Chrome Cr < 3 ppm

La somme de ces valeurs est donc largement inférieure au seuil maximal de 100 ppm retenu dans le décret n°98-638 du 20/7/1998 relatif à la fabrication des emballages.

ÉLIMINATION et DESTRUCTION

Se conformer à la législation en vigueur en sachant que:

•Les panneaux sont considérés comme des produits dérivés du bois et peuvent être brûlés en chaudière bois.

Deux études officielles (CETIAT-ADEME) ont démontré que les chutes de panneaux ne présentent pas de danger pour l'environnement, au même titre que le bois massif.

•Les panneaux dérivés du bois peuvent être recyclés, comme les chutes de bois, palettes...: avis relatif à la nomenclature des déchets, paru au J.O du 11/11/97 rubrique 030103 ⇒ copeaux, chutes, déchets de bois, de panneaux de particules et de placages de bois.

Cette fiche complète les notices techniques d'utilisation. Les renseignements qu'elle contient sont basés sur l'état de nos connaissances relatives au produit concerné, à la date indiquée. Ils sont donnés de bonne foi.

Annexe XV : Protocoles expérimentaux : Etude de la pyrolyse sélective

1. 1^{ère} Série d'essais

Cette première série permet d'apporter les informations suffisantes pour répondre aux deux objectifs suivants :

- *Caractérisation des produits issus de la « pyrolyse sélective » du panneau de particules.* L'objectif est d'identifier les différents produits de pyrolyse ainsi que de décrire les différentes phases de cette étape de pyrolyse sélective entre 250°C et 400°C.

- *Détermination des durées optimales de traitement.* L'objectif est de définir entre les différents couples température / durée de traitement l'optimum en fonction du critère choisi (purification, énergie, matière) différents types de traitement (correspondant chacun à un couple temps / température de traitement).

1.1. Description de la configuration du dispositif

Le schéma du banc d'étude apparaît en annexe XIX. Dans ce cas, l'ensemble des gaz produits est envoyé via une ligne chauffée vers la cellule du spectromètre infra rouge.

Un système de prélèvement (pompe à palettes + débitmètre numérique + tube adsorbant) permet de piéger les goudrons et de les analyser par GC-MS.

1.2. Mode opératoire

La résolution de l'IRTF est fixée à 2cm⁻¹ moyennant 5 scans par spectre. Le temps d'échantillonnage est de 15s. La cellule utilisée présente un volume de 4 ml et est chauffée à 200°C pour éviter toute condensation.

Le débit d'azote est fixé à 1 L/min et la température du four à la température de traitement soit 250, 260, 270, 280, 290, 300, 400°C.

Un échantillon de 1 g est placé dans la nacelle. Une fois l'échantillon mis en place et le système isolé, un léger temps d'attente est nécessaire afin de purger le système de façon à réaliser une mesure de référence correcte avec le spectromètre IRTF.

Une fois la mesure de référence effectuée, la pompe à palette est actionnée (débit de prélèvement : 5mL / min) et l'acquisition des spectres est lancée. La nacelle est introduite

dans le réacteur pour une durée de 20 minutes après quoi, elle est retirée du réacteur et le débit de prélèvement stoppé. Chaque essai est répété plusieurs fois pour s'assurer de la bonne répétabilité des mesures.

Les 80 spectres enregistrés sont traités par une méthode de quantification rectifiée régulièrement à l'aide de bouteilles étalon. L'évolution des teneurs en CO, CO₂, CH₄, NH₃ et les niveaux en HNCO et en eau sont représentés sur des graphes Excel.

Le tube d'adsorbant est, quant à lui, analysé par GC-MS en suivant la méthode décrite dans le chapitre II §2.3.1.

2. 2^{ème} Série d'essais

Les Séries d'essais suivantes permettront d'étudier les différents types de traitement définis précédemment et de produire une quantité suffisante de combustible (panneau prétraité de suivant les conditions 1, 6 et 7) pour la suite des essais. Cette série d'essais permet d'obtenir les informations suffisantes pour répondre aux quatre critères suivants :

- *Détermination des volumes de gaz produits* afin de classer les traitements en terme d'élimination d'azote et de rendement matière (première approche).
- *Taux d'élimination des composés élémentaires* afin de classer les traitements en terme d'élimination d'azote et de rendement matière (seconde approche).

2.1. Description de la configuration du dispositif

La configuration du système est identique à la précédente si ce n'est que le système de prélèvement des gaz condensables n'est plus utilisé.

2.2. Mode opératoire

On utilise un protocole expérimental identique à celui explicité précédemment. Cependant, la durée de l'essai n'est plus fixée à 20 minutes mais à la durée optimale de traitement soit 14,5 min ; 8,5 min et 2,5 min pour les traitements de type 1, 6 et 7 respectivement. A l'issue de chaque essai, la nacelle est retirée du réacteur. Après quelques minutes d'attente (refroidissement du résidu pour éviter toute oxydation au contact de l'air), le résidu est pesé sur une balance de précision. On détermine ensuite la composition élémentaire et le PCI de ces résidus en suivant les méthodes décrites dans les § 3.2 et 3.3 du chapitre II.

3. 3^{ème} Série d'essais

Cette série d'essais a pour objet de mesurer la masse de gaz condensables générée au cours de différents types de traitement.

3.1. Description de la configuration du dispositif

Le schéma du banc d'étude apparaît en annexe XX. Un condenseur (cartouche remplie de coton de verre et maintenue à 0°C) est inséré entre la sortie du réacteur et l'entrée de la cellule de façon à prélever les gaz condensables (eau, ammoniac, acide isocyanique, goudrons) et à pouvoir les quantifier (par pesée).

Remarques :

L'ammoniac et l'acide isocyanique ne sont pas des gaz condensables à proprement parler. Cependant, le mode de piégeage (par condensation) entraîne forcément une solubilisation de ces deux composés dans la phase liquide.

De plus, les échantillons de panneau de particules sont humides (7 % soit 70 mg d'eau dans un échantillon de 1 g), il faudra donc déduire de la masse de condensables la masse d'eau due à la présence d'humidité.

3.2. Mode opératoire

Le mode opératoire est le même que précédemment. La masse de condensables produite étant relativement faible par rapport à la masse du condenseur, 5 essais successifs identiques sont réalisés afin d'améliorer la précision de la mesure. La masse de condensables générée se déduit de l'expression suivante :

$$m_{cond} = (m_{condenseur-humide} - m_{condenseur-sec}) / 5 - (m_{hum} + m_{NH3-condensé}) \quad (83)$$

Avec :

m_{cond} la masse de condensables (eau, acide isocyanique, goudrons) (g)

$m_{condenseur-humide}$ la masse du condenseur après les 5 essais (g)

$m_{condenseur-sec}$ la masse du condenseur avant la série d'essais (g)

m_{hum} la masse d'eau contenue dans l'échantillon humide soit 0,070 g (g)

$m_{NH_3-condensé}$ la masse d'ammoniac condensée (différence entre la masse (donnée par l'analyse infrarouge) d'ammoniac analysée sans condenseur (2^{ème} Série d'essais) et celle analysée avec condenseur (3^{ème} Série d'essais)) (g)

Remarque : L'acide isocyanique est piégé en grande partie dans le condenseur et influence donc la mesure des condensables. L'acide isocyanique est donc considéré comme gaz condensable dans le calcul du bilan matière.

Annexe XVI : Protocoles expérimentaux : Pyrolyse/Gazéification du panneau prétraité et non prétraité

1. 1^{ère} Série d'essais : détermination du temps de pyrolyse

Cette première série permet de déterminer le temps de pyrolyse en fonction de la température et du type de combustible utilisé.

1.1. Description de la configuration du dispositif

Le schéma du banc d'étude apparaît en annexe XXI. Le système d'injection de l'eau est mis en place. Aux températures étudiées (800°C à 1000°C), les réactions de pyrolyse gazéification sont très rapides induisant simultanément une augmentation intense du débit volumique instantané et une variation de pression au sein de la cellule à gaz de l'IRTF. La réponse de l'IRTF étant sensible aux variations de pression (négligeables dans le cas de la pyrolyse lente), l'utilisation d'un système de prélèvement s'avère nécessaire : il est constitué d'une pompe connectée à la sortie de la cellule à gaz avec un contrôle du débit. Une vanne pointeau, disposée entre la pompe et la cellule permet de contrôler le débit. Cette méthode a été validée par des mesures sur gaz étalons.

1.2. Mode opératoire

La résolution de l'IRTF est fixée à 2cm^{-1} moyennant 5 scans par spectre. Le temps d'échantillonnage est maintenant de 4s.

Le débit d'azote est fixé à 0,5 L/min et la température du four à la température de pyrolyse / gazéification soit 800, 900 et 1000°C.

Un échantillon de 0,5 g de panneau prétraité est placé dans la nacelle. Une fois l'échantillon mis en place et le système isolé, le ruban chauffant est disposé autour de la partie du réacteur externe au four (zone de refroidissement des échantillons) afin d'éviter la condensation de l'eau injectée. Lorsque la température du ruban a atteint environ 150°C, l'injection de l'eau peut commencer. Le débit d'eau est fixé à 6 mL / h (le gaz vecteur résultant contient environ 25 % d'eau : le calcul est détaillé en annexe XVI), soit un débit total de gaz vecteur 0,625 L/min. La pompe de prélèvement est mise en route, la vanne pointeau étant réglée de façon à obtenir un débit d'environ 0,25 L/min (débit suffisant pour

que le volume de la cellule à gaz soit renouvelé plus de cinq fois entre chaque point de mesure).

Une fois la mesure de référence effectuée et l'acquisition des spectres lancée, la nacelle est insérée dans le réacteur.

Chaque essai est réalisé trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Le temps de pyrolyse est obtenu de façon empirique en évaluant le temps correspondant au point d'inflexion sur la courbe d'évolution des teneurs en CO, CO₂ et CH₄. (Cf **Figure 74**).

Les résultats de ces essais sont aussi utilisés par la suite pour la détermination de la quantité d'ammoniac générée au cours de la pyrolyse.

2. 2^{ème} Série d'essais : quantification des gaz

Cette série d'essais est destinée à la détermination des volumes des différents gaz produits au cours de la pyrolyse des différents types de combustibles et de la gazéification du charbon produit lors de cette pyrolyse.

2.1. Description de la configuration du dispositif

Le schéma du banc d'étude apparaît en annexe XXII.

Une vanne 3 voies est disposée à la sortie du second four pour pouvoir choisir l'orientation des gaz issus du réacteur, soit vers le sac (pendant la phase de pyrolyse), soit vers l'IRTF (pendant la phase de gazéification). Le moment de rotation de cette vanne 3 voies est fonction du temps de pyrolyse déterminé au cours des essais précédents.

2.2. Mode opératoire

Le temps d'échantillonnage de l'IRTF est ramené à 30s. afin de limiter le nombre de mesure au cours l'étape de gazéification dont la durée est d'environ une heure.

Le débit d'azote est fixé à 0,5 L/min et la température du four à la température de pyrolyse / gazéification soit 800, 900 ou 1000°C. Le débit de prélèvement pour l'analyse des gaz condensables (adsorption sur un tube SPA) est fixé à 5 mL/min.

La position initiale de la vanne doit permettre d'envoyer les gaz vers l'IRTF. Juste avant le lancement de l'essai, il faut faire le vide dans le sac afin d'éliminer toute trace de gaz qui pourrait influencer les mesures. Le sac peut alors être mis en place à la sortie de la vanne 3 voies.

Au moment de l'introduction de la nacelle, le débit de gaz est envoyé dans le sac pour piéger les gaz de pyrolyse. Une fois la pyrolyse terminée (temps déterminé dans le § 3.1.1 du chapitre III), la position de la vanne est commutée de façon à envoyer les gaz vers l'IRTF afin de suivre l'étape de gazéification du résidu de la pyrolyse. Le sac est alors déconnecté de la vanne et relié au système GC-TCD où les gaz piégés sont analysés. Le tube est, quant à lui, analysé par GC-MS pour la caractérisation et la quantification des vapeurs condensables.

L'essai est considéré comme terminé lorsque la teneur en CO et CO₂ donnée par l'IRTF est revenu à 0, le solide résiduel dans la nacelle n'étant alors composé que de cendres.

3. 3^{ème} Série d'essais

Des essais identiques aux essais précédents sont réalisés sans addition d'eau pour étudier l'influence de l'eau sur la production gazeuse au cours de la pyrolyse.

Annexe XVII : Mesure du débit d'eau

La méthode pour déterminer le débit d'eau nécessaire en fonction de la teneur souhaitée et du débit de gaz vecteur est donnée ci-dessous :

Tableau 61 : Calcul du débit d'eau

Débit de gaz vecteur (L/min)	0,5	Débit d'eau (mL / h)	6,03
% eau voulu (%)	25	Débit total gaz vecteur (L/min)	0,625

$$Q_{eau} = [(Q_{N_2} * \%_{eau} / 100) * 18 / 22,4] * 60 \quad (84)$$

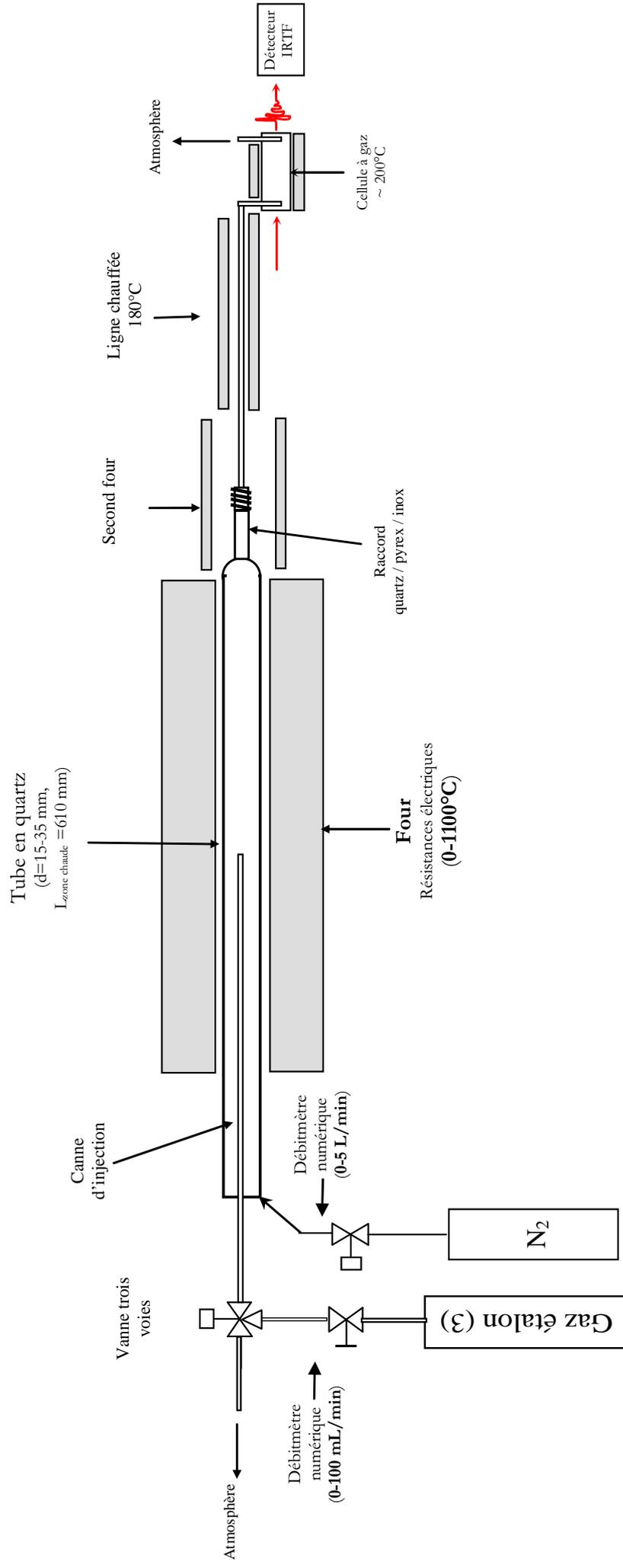
Avec :

- Q_{eau} le débit d'eau (mL / h)
- Q_{N_2} le débit de gaz vecteur (L / min)
- $\%_{eau}$ le pourcentage d'eau voulu dans le gaz vecteur

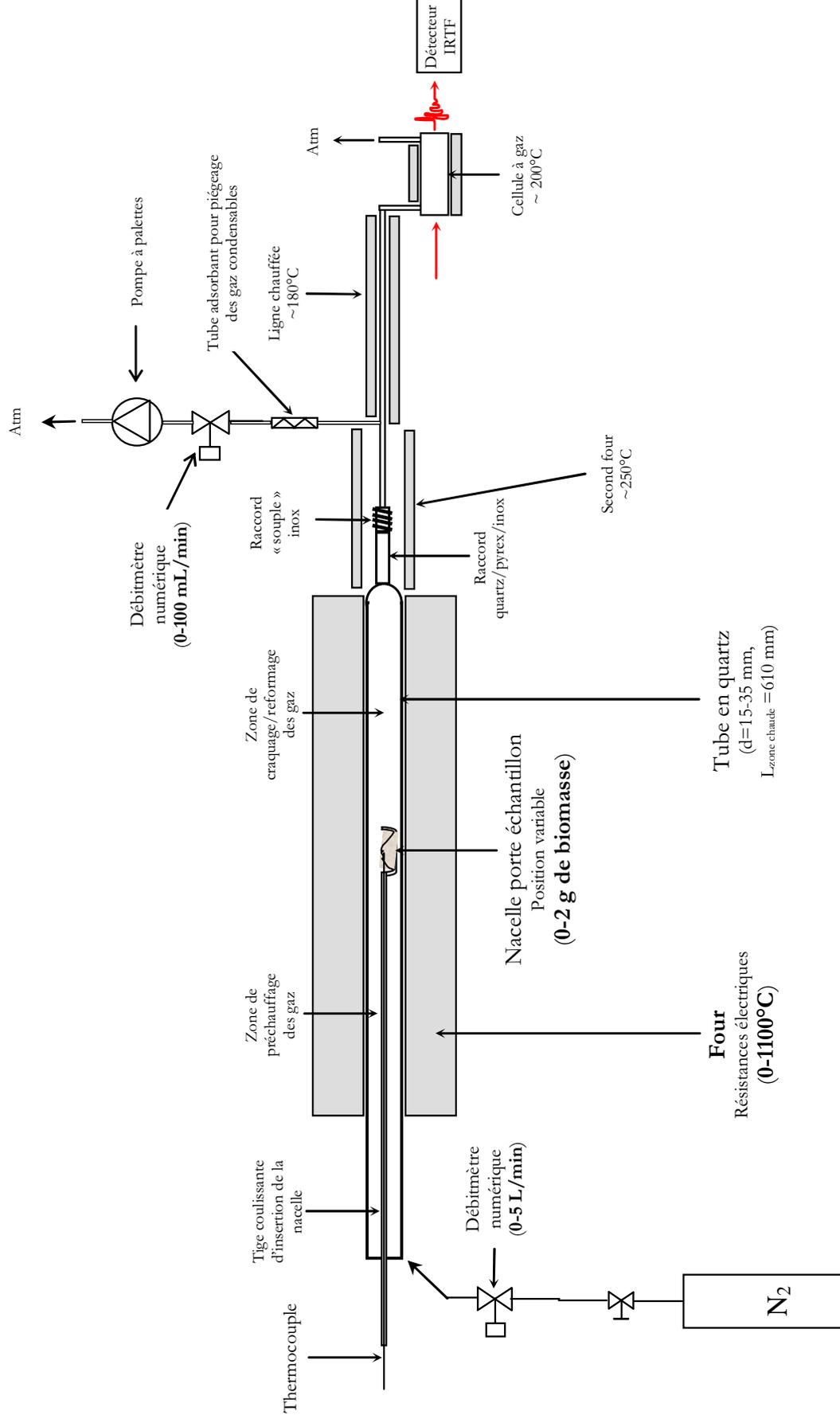
$$Q_{total} = Q_{N_2} * (100 + \%_{eau}) / 100 \quad (85)$$

Avec :

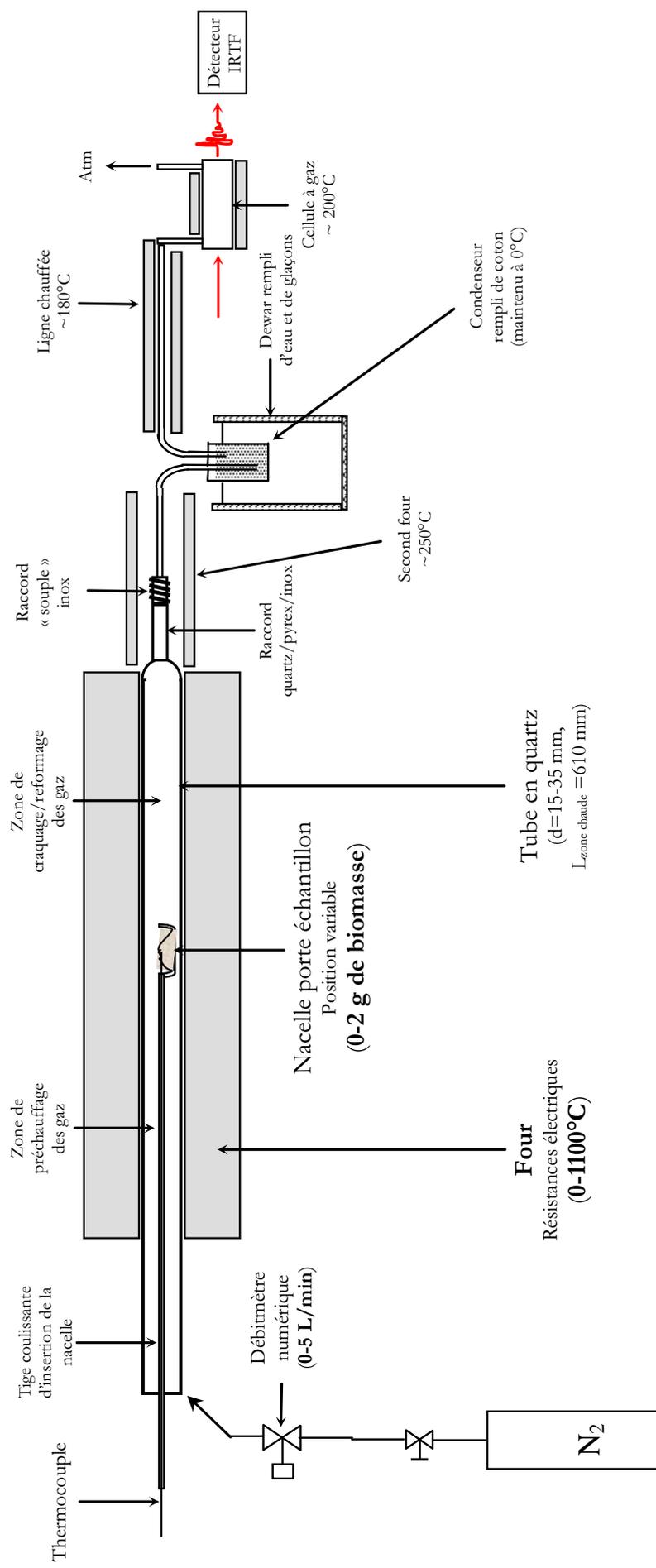
- Q_{total} le débit total de gaz vecteur (L / min)

Annexes XVIII : Schéma du dispositif – configuration n°1

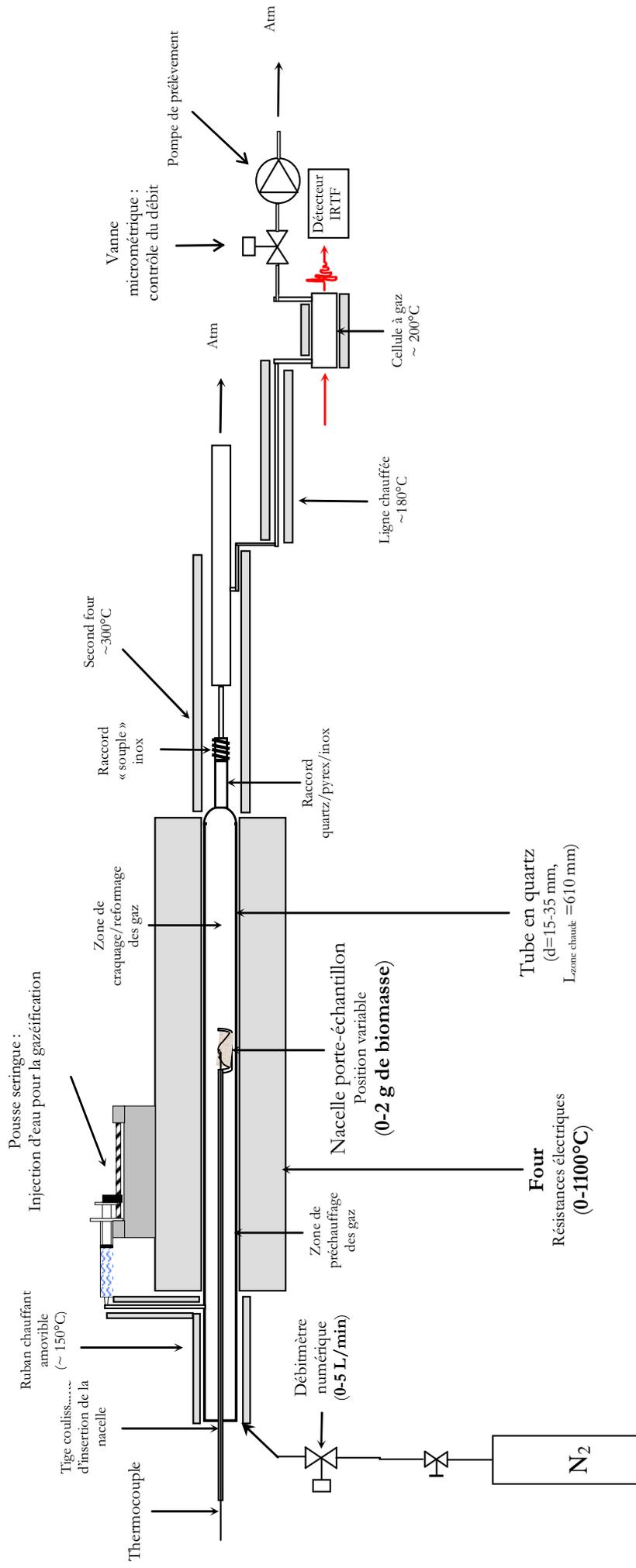
Annexes XIX : Schéma du dispositif – configuration n°2



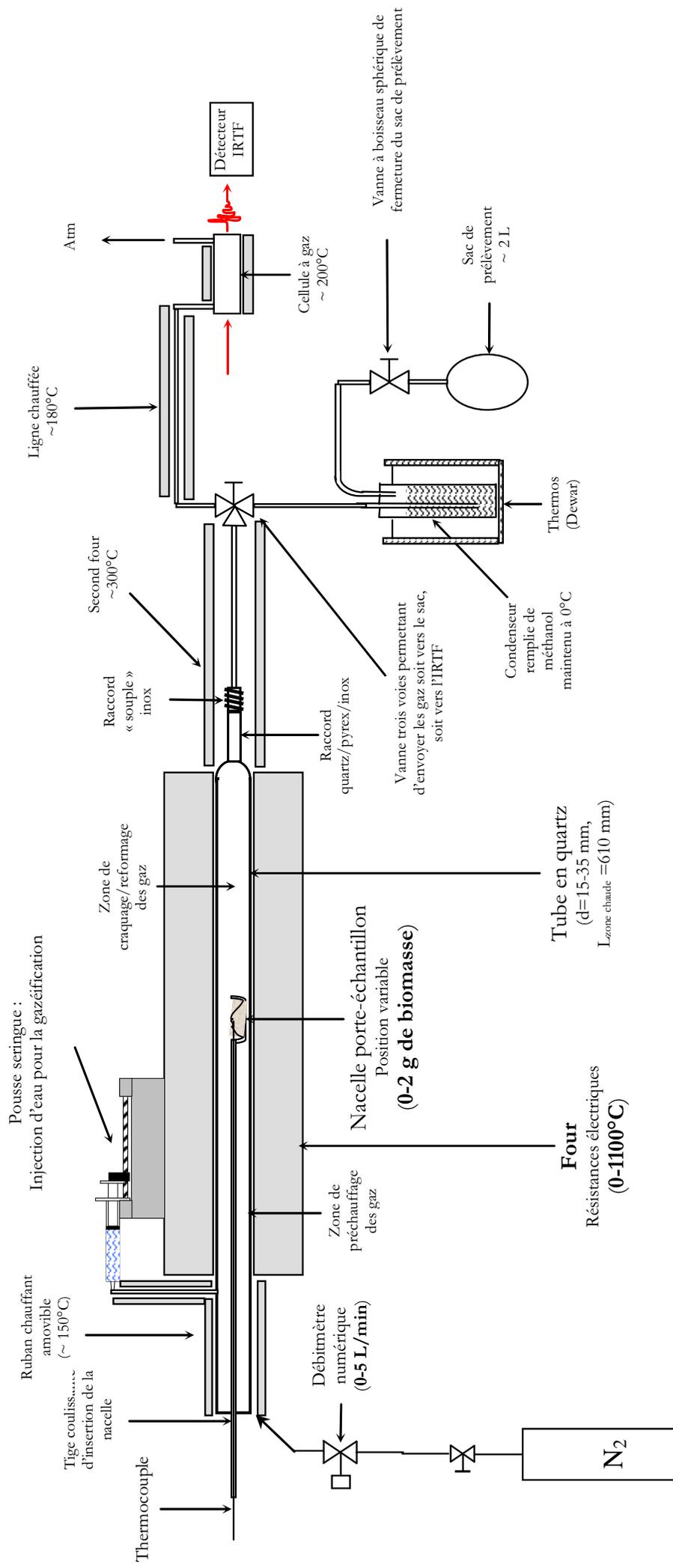
Annexes XX : Schéma du dispositif – configuration n°3



Annexes XXI : Schéma du dispositif – configuration n°4



Annexes XXII : Schéma du dispositif – configuration n°5



Annexe XXIII : Quantification des goudrons de pyrolyse

Débit gaz vecteur (NL/min)	0,5
Volume de gaz produit (NmL)	326,5
Temps de prélèvement (min)	1
Volume total de gaz (NL)	0,8265
Débit moyen de gaz (NL/min)	0,8265
Débit de prélèvement (NmL/min)	5
Rapport de débit	0,00604961
Masse sèche échantillon (g)	0,4915

La méthode de quantification est
détaillée dans le § 2.3.4 du chapitre II.

Nom du composé	Pyrolyse à 800°C du combustible p_300°C (essai 1)				Pyrolyse à 800°C du combustible p_300°C (essai 2)			
	Masse (µg)	Masse réelle (µg)	Volume de gaz (mL)	Teneur (g / kg de bois)	Masse (µg)	Masse réelle (µg)	Volume de gaz (mL)	Teneur (mg / kg de bois)
benzène	38,684	6394,466	326,5	13,0	38,091	6296,499	326,5	12,8
toluène	11,966	1978,040	326,5	4,0	11,352	1876,460	326,5	3,8
ethylbenzène	0,112	18,447	326,5	0,0	0,112	18,447	326,5	0,0
m- et p-xylènes	0,383	63,326	326,5	0,1	0,383	63,326	326,5	0,1
o-xylène	0,311	51,425	326,5	0,1	0,311	51,425	326,5	0,1
styrène	4,168	688,938	326,5	1,4	4,782	790,537	326,5	1,6
cumène	0,591	97,750	326,5	0,2	0,588	97,274	326,5	0,2
phénol	3,154	521,317	326,5	1,1	2,804	463,497	326,5	0,9
indène	5,478	905,532	326,5	1,8	5,260	869,522	326,5	1,8
o- (m- ou p)-crésol	0,811	134,140	326,5	0,3	2,165	357,846	326,5	0,7
naphthalène	11,212	1853,272	326,5	3,8	12,078	1996,522	326,5	4,1
2-methylnaphthalène	1,864	308,104	326,5	0,6	1,985	328,091	326,5	0,7
1-methylnaphthalène	1,272	210,197	326,5	0,4	1,339	221,337	326,5	0,5
biphényl	1,178	194,798	326,5	0,4	1,247	206,190	326,5	0,4
acenaphthylène	3,482	575,627	326,5	1,2	3,587	593,011	326,5	1,2
acenaphthène	0,824	136,269	326,5	0,3	0,824	136,269	326,5	0,3
fluorène	1,437	237,457	326,5	0,5	1,437	237,457	326,5	0,5
phénanthrène	1,002	165,617	326,5	0,3	1,002	165,617	326,5	0,3
anthracène	2,106	348,101	326,5	0,7	2,106	348,101	326,5	0,7

Masse totale (g / kg)	30,3	Masse totale (g / kg)	30,8
Energie totale (kJ / Kg)	1211	Energie totale (kJ / Kg)	1230

Débit gaz vecteur (NL/min)	0,5
Volume de gaz produit (NmL)	431,7
Temps de prélèvement (min)	0,5
Volume total de gaz (NL)	0,6817
Débit moyen de gaz (NL/min)	1,3634
Débit de prélèvement (NmL/min)	5
Rapport de débit	0,0036673
Masse sèche échantillon (g)	0,4915

Nom du composé	Pyrolyse à 1000°C du combustible p_300°C (essai 1)				Pyrolyse à 1000°C du combustible p_300°C (essai 2)			
	Masse (µg)	Masse réelle (µg)	Volume de gaz (mL)	Teneur (mg / kg de bois)	Masse (µg)	Masse réelle (µg)	Volume de gaz (mL)	Teneur (mg / kg de bois)
benzène	28,235	7699,092	431,7	15,7	29,576	8064,727	431,7	16,4
toluène	0,526	143,316	431,7	0,3	0,513	139,805	431,7	0,3
ethylbenzène	0,112	30,431	431,7	0,1	0,112	30,431	431,7	0,1
m- et p-xylènes	0,383	104,464	431,7	0,2	0,383	104,464	431,7	0,2
o-xylène	0,311	84,831	431,7	0,2	0,311	84,831	431,7	0,2
styrène	2,505	683,140	431,7	1,4	1,973	537,974	431,7	1,1
cumène	0,000	0,000	431,7	0,0	0,000	0,000	431,7	0,0
phénol	0,000	0,000	431,7	0,0	0,000	0,000	431,7	0,0
indène	0,865	235,819	431,7	0,5	0,805	219,397	431,7	0,4
o- (m- ou p)-crésol	0,000	0,000	431,7	0,0	0,000	0,000	431,7	0,0
naphthalène	5,727	1561,713	431,7	3,2	5,043	1375,078	431,7	2,8
2-methylnaphthalène	0,194	53,017	431,7	0,1	0,177	48,138	431,7	0,1
1-methylnaphthalène	0,231	63,105	431,7	0,1	0,219	59,680	431,7	0,1
biphényl	0,506	138,057	431,7	0,3	0,452	123,354	431,7	0,3
acenaphthylène	2,610	711,738	431,7	1,4	2,044	557,347	431,7	1,1
acenaphthène	0,638	174,075	431,7	0,4	0,528	143,889	431,7	0,3
fluorène	0,170	46,474	431,7	0,1	0,131	35,811	431,7	0,1
phénanthrène	0,183	49,951	431,7	0,1	0,165	44,986	431,7	0,1
anthracène	1,020	278,162	431,7	0,6	0,966	263,315	431,7	0,5

Masse totale (g / kg)	24,5	Masse totale (g / kg)	24,1
Energie totale (kJ / Kg)	981	Energie totale (kJ / Kg)	963

Annexe XXIV : Fiche descriptive des charbons actifs fournis



PICA
L'Aquarène - 1, place Montgolfer
94417 Saint-Maurice Cedex - France
www.picacarbon.com

Tél. : +33 (0)1 45 11 54 00
Fax : +33 (0)1 45 11 54 49
Email : contact-PICA@veoliawater.com

PICAHYDRO SP 23

TRAITEMENT D'EAU POTABLE – Traitement de l'eau brute

Charbon actif en poudre microporeux, fabriqué à partir de matières soigneusement sélectionnées hautement activées. Le PICAHYDRO SP 23 a été conçu pour le traitement des pollutions ponctuelles de l'eau brute d'une filière de potabilisation; il permet l'élimination de très fortes concentrations de micropolluants, pesticides, hydrocarbures... Sa forte densité lui confère de bonnes caractéristiques de sédimentation. Il respecte la norme NF EN 12903.

SPECIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Indice d'iode (mg/g mini)	1100
Humidité à l'emballage (% maxi)	5
Cendres totales (% maxi)	5

GRANULOMETRIES DISPONIBLES

Diamètre médian (µm)	8 - 15 15 - 35
----------------------	-------------------

Emballage

Le PICAHYDRO SP 23 est livré en sac papier de 20 kg ou en big bag de 800 kg. Tout autre emballage peut être étudié à la demande.

Standard ISO 9001-2000
Ed.V/05 - Révision n° 0 du 13 Mai 2005

Attention : pour les aspects Santé et Sécurité, se reporter à la Fiche de Données de Sécurité.
Méthodes d'analyse PICA disponibles sur demande : elles sont enregistrées dans le manuel Qualité
PICA se réserve le droit de modifier les caractéristiques de ce produit sans préavis.



Annexe XXV : Répétabilité des mesures

Les tableaux ci-dessous répertorient, pour les différentes parties, le nombre d'essais réalisés, la valeur moyenne retenue et l'écart maximal par rapport à la moyenne :

Tableau 62 : Répétabilité des mesures relatives à l'étude de la pyrolyse sélective

		Type de traitement	Moyenne	Nbr essais	Ecart maxi / moy (%)
Pyrolyse sélective	Durée optimum de traitement (min)	1	14,75	2	0,0
		2	13	2	0,0
		3	11	2	4,5
		4	9,5	2	5,3
		5	8,875	2	8,5
		6	7,875	2	3,2
		7	2,375	2	10,5
	Masse résiduelle après traitement (mg/g)	1	749,5	5	1,3
		2	718	2	1,1
		3	689	2	0,9
		4	650	2	0,3
		5	609,5	2	0,5
		6	577	5	1,6
		7	389	5	6
	Volume d'ammoniac produit (mL/g)	1	14,8	5	10,1
		2	16,22	2	4,22
		3	13,5	2	5,6
		4	14,11	2	9
		5	14,6	2	2,31
		6	15,2	5	13,75
		7	12,1	5	7,28
	Volume de CO produit (mL/g)	1	1,3	5	21,5
		2	2,41	2	42,1
		3	3,8	2	31,1
		4	5,49	2	39,4
		5	5,2	2	3,5
		6	5,1	5	11,5
		7	14,5	5	16,43
	Volume de CO ₂ produit (mL/g)	1	13,4	5	9,8
		2	22,52	2	17
		3	22,5	2	11,1
		4	26,39	2	16,35
		5	26,8	2	10,6
		6	29,4	5	6,31
		7	37,7	5	10,98
	Masse de condensables produits	1	74,4	1	0
		6	162	1	0
		7	332	1	0
	PCS des matériau (kJ/kg)	sans	19994	2	0,5
		1	20808	2	1,2
		2	21061	2	0,5
		3	21427	2	0,2
		4	31653	2	2,1
		5	22097	2	0,8
		6	22783	2	3,5
		7	25025	2	1,3

Tableau 63 : Répétabilité des mesures relatives à l'étude de la valorisation énergétique du résidu de la première étape

Durée de la réaction (min)		Type de combustible	Moyenne	Nbr essais	Ecart maxi / moy (%)	
Durée de la réaction (min)	Pyrolyse	800°C	panneau	1	1	0
			1	1	1	0
			6	1	1	0
		7	1,33	1	0	
		1000°C	panneau	0,5	1	0
			1	0,5	1	0
	6		0,5	1	0	
	Gazéification	800°C	panneau	80	1	0
			1	85	1	0
			6	95	1	0
		1000°C	panneau	105	1	0
			7	105	1	0
7			105	1	0	
Gazéification	800°C	panneau	60	1	0	
		1	65	1	0	
		6	75	1	0	
	1000°C	panneau	95	1	0	
		6	75	1	0	
		7	95	1	0	

Volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse sous vapeur d'eau (mL / 0,5 g)		Type de combustible	Moyenne	Nbr essais	Ecart maxi / moy (%)		
Volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse sous vapeur d'eau (mL / 0,5 g)	H ₂	800°C	panneau	58,3	3	21,6	
			1	57,1	3	18,2	
			6	48,3	3	10,6	
			7	29,3	3	27,6	
		1000°C	panneau	177,3	3	1,8	
			1	183,7	3	3,6	
			6	184,3	3	1,6	
			7	142,1	3	4,4	
		CO	800°C	panneau	139,2	3	7,9
				1	128,2	3	4,2
				6	92,2	3	5,7
				7	44,7	3	6,5
	1000°C		panneau	163,5	3	1,4	
			1	139,5	3	6,0	
			6	100,8	3	5,6	
			7	100,1	3	7,4	
	CO ₂	800°C	panneau	40,1	3	15,0	
			1	34,4	3	33,7	
			6	23,7	3	8,4	
			7	18,0	3	46,6	
		1000°C	panneau	36,0	3	13,9	
			1	41,0	3	19,7	
			6	37,1	3	13,5	
			7	26,6	3	28,5	
CH ₄	800°C	panneau	62,8	3	21,8		
		1	49,1	3	8,8		
		6	41,4	3	5,3		
		7	28,0	3	14,7		
	1000°C	panneau	67,9	3	1,0		
		1	46,4	3	20,2		
		6	39,4	3	10,9		
		7	41,9	3	14,1		
C ₂ H ₄	800°C	panneau	11,2	3	16,9		
		1	12,4	3	23,4		
		6	9,0	3	15,6		
		7	4,7	3	25,4		
	1000°C	panneau	5,6	3	14,4		
		1	6,2	3	19,5		
		6	3,3	3	90,0		
		7	5,4	3	14,9		
NH ₃	800°C	panneau	30,6	1	0		
		1	8,3	1	0		
		6	9,0	1	0		
		7	13,2	1	0		
	1000°C	panneau	32,1	1	0		
		1	10,7	1	0		
		6	14,3	1	0		
		7	14,5	1	0		

Volumes de gaz produits au cours de la gazéification sous vapeur d'eau (mL / 0,5 g)		Type de combustible	Moyenne	Nbr essais	Ecart maxi / moy (%)		
Volumes de gaz produits au cours de la gazéification sous vapeur d'eau (mL / 0,5 g)	CO	800°C	panneau	49,3	1	0,0	
			1	64,8	1	0,0	
			6	98,1	1	0,0	
			7	117,3	1	0,0	
		1000°C	panneau	38,7	1	0,0	
			1	58,6	1	0,0	
			6	74,3	1	0,0	
			7	95,1	1	0,0	
		CO ₂	800°C	panneau	94,8	1	0,0
				1	129,9	1	0,0
				6	177,1	1	0,0
				7	224,6	1	0,0
	1000°C		panneau	101,6	1	0,0	
			1	233,4	1	0,0	
			6	190,6	1	0,0	
			7	271,4	1	0,0	
	CH ₄	800°C	panneau	7,0	1	0,0	
			1	9,4	1	0,0	
			6	8,8	1	0,0	
			7	6,6	1	0,0	
		1000°C	panneau	3,0	1	0,0	
			1	4,0	1	0,0	
			6	6,2	1	0,0	
			7	6,3	1	0,0	
NH ₃	800°C	panneau	4,0	1	0,0		
		1	5,8	1	0,0		
		6	7,1	1	0,0		
		7	9,9	1	0,0		
	1000°C	panneau	3,3	1	0,0		
		1	4,1	1	0,0		
		6	7,1	1	0,0		
		7	9,7	1	0,0		

Tableau 64 : Répétabilité des mesures relatives à l'étude de la valorisation énergétique du résidu de la première étape

		Type de combustible	Moyenne	Nbr essais	Ecart maxi / moy (%)	
Volumes de gaz produits au cours de la pyrolyse sous azote (mL / 0,5 g)	H ₂	800°C	1	44,2	5	8,4
			6	37,1	5	28,8
			7	26,7	3	8,6
		900°C	1	83,5	5	6,5
			6	81,4	5	4,5
			7	66,5	3	2,7
		1000°C	1	136,5	5	5,7
			6	138,2	5	5,2
			7	119,9	2	12,8
	CO	800°C	1	134,5	5	5,7
			6	94,7	5	6,9
			7	48,8	3	2,3
		900°C	1	152,0	5	6,1
			6	108,7	5	8,1
			7	56,9	3	4,6
		1000°C	1	148,9	5	15,0
			6	115,1	5	5,0
			7	68,3	2	13,6
	CO ₂	800°C	1	23,4	5	24,8
			6	16,6	5	24,0
			7	11,5	3	16,6
		900°C	1	22,1	5	17,2
			6	18,0	5	7,8
			7	11,7	3	12,8
		1000°C	1	26,2	5	21,4
			6	25,8	5	11,2
			7	16,7	2	9,6
	CH ₄	800°C	1	51,9	5	6,0
			6	42,5	5	8,2
			7	31,2	3	1,0
900°C		1	59,0	5	5,3	
		6	48,5	5	6,2	
		7	34,5	3	2,0	
1000°C		1	50,9	5	18,3	
		6	43,4	5	4,8	
		7	32,4	2	12,3	
C ₂ H ₄	800°C	1	14,4	5	6,2	
		6	10,2	5	12,8	
		7	5,6	3	5,4	
	900°C	1	12,5	5	4,8	
		6	8,1	5	8,6	
		7	4,0	3	10,1	
	1000°C	1	4,8	5	16,5	
		6	3,2	5	15,7	
		7	0,9	2	200,0	
NH ₃	800°C	1	2,7	1	0,0	
		6	2,4	1	0,0	
		7	2,6	1	0,0	
	900°C	1	3,0	1	0,0	
		6	2,8	1	0,0	
		7	2,7	1	0,0	
	1000°C	1	3,4	1	0,0	
		6	3,0	1	0,0	
		7	2,9	1	0,0	

		Type de combustible	Moyenne	Nbr essais	Ecart maxi / moy (%)		
Masses d'eau et de charbons produits au cours de la pyrolyse sous azote (mg / 0,5 g)	Masse charbons (mg / 0,5 g)	800°C	1	136,2	5	4,4	
			6	204,4	5	2,0	
			7	280,3	3	3,2	
		900°C	1	133,8	5	9,0	
			6	198,4	5	2,5	
			7	278,7	3	2,2	
		1000°C	1	123,8	5	4,0	
			6	193,8	5	3,1	
			7	265,0	2	1,5	
		Masse eau (mg / 0,5 g)	800°C	1	193,5	2	5,7
				6	232,0	2	3,4
				7	168,0	2	7,1
			900°C	1	214,0	2	3,7
				6	152,0	2	2,6
	7			184,0	2	4,3	
	1000°C		1	193,5	2	5,7	
	6	145,5	2	3,4			
	7	152,0	2	9,2			

