



HAL
open science

Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles

Stefanie Kohler

► **To cite this version:**

Stefanie Kohler. Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL017N . tel-01748714

HAL Id: tel-01748714

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748714v1>

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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E)
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles.

T h è s e
pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Discipline : Génie des procédés

par

Dipl.-Ing. Stefanie KOHLER

Ingénieur Verfahrenstechnik de l'Universität Karlsruhe TH, Karlsruhe (Allemagne)

Cette thèse a été soutenue publiquement le 1.4.2009.

Membres du jury : Hans-Günther LINTZ (rapporteur)
Jean-Michel MOST (rapporteur)
Jacques LÉDÉ (directeur)
Monique FERRER (co-directrice)
Stéphane THOMAS
Jean-Victor WEBER

REMERCIEMENTS

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur J. LÉDÉ pour l'aide compétente qu'il m'a apportée, pour sa patience lors de la phase rédactionnelle ainsi que pour son encouragement à finir un travail commencé il y a longtemps. Son oeil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Ensuite je tiens à remercier Mademoiselle M. FERRER pour m'avoir donné la possibilité d'étudier la modélisation et ainsi de mieux comprendre la complexité de cet outil qui permet d'étudier les phénomènes se déroulant pendant une pyrolyse, tout en gardant un oeil critique de par la sensibilité par rapport au choix des paramètres.

Mes amis et collègues, ainsi que mon directeur de thèse ont beaucoup contribué à mettre en forme mon français très approximatif. Sans eux, j'aurais sans doute été découragée par cette langue que j'aime bien au quotidien, mais qui se marie difficilement à ce grand travail de rédaction. Il reste certainement des améliorations à faire et je vous remercie de votre patience lors de la lecture de phrases construites «à l'allemand» .

J'exprime aussi ma gratitude aux membres du LSGC, qui, pendant ces années de thèse, m'ont permis d'avancer avec mes travaux, que ce soient l'amélioration de l'installation (les membres de l'atelier, l'ensemble des services micro-électroniques et informatiques), la recherche de sources bibliographiques (les membres de la bibliothèque), ou les démarches administratives (l'équipe du secretariat).

L'aboutissement de cette thèse a aussi été encouragé par de nombreuses discussions avec des collègues de disciplines variées. Je ne citerai pas de noms ici, de peur d'en oublier certains.

D'autres personnes m'ont encouragé à finir ce travail par des gestes d'amitié dont je suis reconnaissante.

"Last but not least", j'exprime ma gratitude aux membres de mon jury de thèse : Hans-Günther LINTZ, Jean-Michel MOST, Stéphane THOMAS et Jean-Victor WEBER.

Résumé

La pyrolyse rapide de différents types de celluloses, lignines, xylanes ainsi que de mélanges synthétiques obtenus à partir de ces composés modèles et aussi de deux biomasses réelles, (bois de bouleau et paille de blé), est étudiée dans un four à image. Les vitesses de perte de masse pour les composés modèles étudiés sont très différentes, de manière générale la plus grande vitesse de perte de masse est observée pour la cellulose, suivi du xylane et de la lignine. La lignine se distingue par un temps de début de réaction plus petit que celui observé pour le xylane et la cellulose. Pour un temps donné, le rendement en charbon est plus grand pour la lignine que pour le xylane. La formation de charbon à partir de la cellulose est marginale. La cellulose microgranulaire produit en majorité des vapeurs et très peu de gaz. La cellulose extraite du bois de bouleau montre un comportement intermédiaire entre le comportement de la cellulose microgranulaire et les lignines. Le xylane se distingue par une vitesse de formation de gaz supérieure à celle des vapeurs.

Les mélanges synthétiques à partir des trois composés modèles montrent un comportement intermédiaire. Le bois de bouleau est plus réactif que la paille de blé et son comportement peut être comparé à celui de la cellulose extraite du bois de bouleau en ce qui concerne les vitesses de perte de masse et de formation de vapeurs.

Une corrélation simple se basant sur l'addition pondérée des vitesses de formation des produits est établie et les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux.

Il s'avère que les inorganiques jouent un rôle important lors de la pyrolyse : le comportement de la paille de blé, une biomasse riche en inorganiques, ne peut pas être décrit par de telles corrélations.

Des écarts moins significatifs entre les valeurs obtenues par les corrélations théoriques et celles provenant des résultats expérimentaux sont observés pour les mélanges synthétiques et le bois de bouleau. En conclusion, l'hypothèse d'une corrélation simple, appelé loi prévisionnelle, ne semble pas être justifiée sur les vitesses de formation de produits.

Un modèle est alors développé qui permet de décrire le comportement pyrolytique à l'aide de courbes non linéaires pour la perte de masse et la production des produits. A l'exception de la paille de blé, de nouvelles lois prévisionnelles additives peuvent alors être déterminées de manière très satisfaisante au regard de la précision des mesures expérimentales.

Mots clés : pyrolyse rapide, cellulose, lignine, xylane, mélanges synthétiques, paille de blé, bois de bouleau, lois prévisionnelles, four à image, modélisation

Abstract

The fast pyrolysis of different types of celluloses, lignins, xylanes as well as different mixtures of these basic compounds and two real biomasses (birch wood and wheat straw) has been studied in an image furnace. The mass loss rates of each of the studied model compounds are very different, but usually higher for cellulose than xylane and higher for xylane than lignins. Lignins begin to react before xylane and cellulose. For a given pyrolysis time, lignins produce more char than xylane. Char formation from cellulose remains insignificant, close to zero. Microgranular cellulose gives mainly rise to vapours and very little gas is formed. Cellulose extracted from birch wood shows an intermediate behaviour between microgranular cellulose and lignins. Production rates of gases are higher than those of vapours for xylan.

Regarding the mixtures of these three compounds, an intermediate behaviour can be observed. Birch wood is more reactive than wheat straw. Its pyrolytic behaviour is similar with that of cellulose extracted from birch wood with regard to concerning mass loss rates and vapours formation.

A simple additive correlation relying on mass loss rates and products formations rates is elaborated and the results compared to the experimental values. It appears that inorganics play an important role in biomass pyrolysis: the pyrolytic behaviour of wheat straw, a biomass which is rich in inorganics, cannot be described by simple additive correlations. Less significant gaps between expected rates obtained by the correlations and the observed rates obtained by the experiments are found for synthetic mixtures and birch wood. In conclusion, the hypothesis of linear correlations cannot be supported for representing the products formations rates.

A complete mathematical model is then developed revealing a non-linear behaviour of the variations of mass losses and products formations. Except for wheat straw, new additive correlations are then determined. The agreement with the experimental results is very satisfying with regard to the measurements accuracies.

Key words: fast pyrolysis, cellulose, lignin, xylan, synthetic mixture, wheat straw, birch wood, additive correlations, image furnace, modeling

Table des matières

1	Introduction	1
2	Synthèse bibliographique	6
2.1	La biomasse et sa composition	6
2.1.1	Le bois	7
2.1.2	La cellulose	8
2.1.3	L'hémicellulose	9
2.1.4	La lignine	10
2.2	Valorisation thermochimique de la biomasse	12
2.2.1	La combustion	12
2.2.2	La gazéification	12
2.2.3	La pyrolyse	13
2.3	Aperçu des travaux significatifs en pyrolyse des biomasses réelles et des composés modèles	14
2.3.1	Les travaux sur la cellulose	14
2.3.2	Aperçu des travaux sur le xylane	16
2.3.3	Aperçu des travaux sur la lignine	16
2.3.4	Aperçu des travaux sur les biomasses réelles	17
2.4	Cinétiques de dégradation thermique de la biomasse	18
2.4.1	Les modèles utilisés pour la cellulose	19
2.4.2	Les modèles utilisés pour l'hémicellulose et la lignine	22
2.4.3	Les modèles utilisés pour le bois	23
2.5	Lois prévisionnelles	27

2.5.1	Lois prévisionnelles sur des propriétés physico-chimiques d'une biomasse ou de son charbon	28
2.5.2	Lois prévisionnelles sur des changements en masse lors d'une pyrolyse . . .	30
2.5.3	Lois prévisionnelles sur des fractions c_{cell} , c_{lig} et c_{chem} d'une biomasse réelle	37
2.5.4	Lois prévisionnelles sur des compositions	38
2.5.5	Lois prévisionnelles sur des données cinétiques	40
3	Moyens expérimentaux, méthodes, matériels	42
3.1	La manipulation	42
3.2	Les périphériques du four à image	45
3.2.1	L'analyse du temps d'irradiation de la pastille : la mesure du temps de flash	45
3.2.2	L'analyse des gaz par chromatographie	47
3.2.3	Récupération des vapeurs par zéolithes	48
3.2.4	La production de pastilles : la presse automatique	48
3.3	Les biomasses utilisées	49
3.3.1	Les celluloses utilisées	49
3.3.2	Les hémicelluloses	50
3.3.3	Les lignines	51
3.3.4	Les mélanges synthétiques	52
3.3.5	Les biomasses réelles	53
3.4	Déroulement d'une manipulation	55
3.5	L'analyse du flux disponible : le comef/ komef	56
4	Résultats expérimentaux	58
4.1	Résultats de mesure du flux	59
4.2	Observations microscopiques	61
4.3	Généralités sur l'exploitation des résultats expérimentaux	67
4.4	Pyrolyse de cellulose	69
4.4.1	La cellulose de Sigma Aldrich, CS	69
4.4.2	La cellulose AVIDEL de bouleau, CAB	70
4.5	Pyrolyse d'hémicelluloses	73
4.5.1	Xylane d'avoine de Sigma Aldrich	73

4.5.2	Xylane bouleau de Fluka, XB	73
4.6	Pyrolyse de lignines	78
4.6.1	La lignine Kraft Borregaard	78
4.6.2	La lignine Kraft AT	84
4.6.3	La lignine Lignotech	86
4.6.4	La lignine OCL	88
4.6.5	La lignine AVIDEL bouleau, LAB	90
4.6.6	La lignine AVIDEL peuplier	91
4.6.7	Analyse élémentaire des charbons obtenus	95
4.6.8	Conclusion générale sur les différentes biomasses modèles	96
4.7	Les mélanges synthétiques	98
4.7.1	Cellulose de Sigma Aldrich, Xylane bouleau de Fluka et Lignine Kraft, CS XB LKAT	98
4.7.2	Cellulose de Sigma Aldrich, Xylane bouleau de Fluka et Lignine AVIDEL de bouleau, CS XB LAB	101
4.7.3	Cellulose AVIDEL de bouleau, Xylane bouleau de Fluka et Lignine Kraft, CAB XB LKAT	102
4.7.4	Cellulose AVIDEL de bouleau, Xylane bouleau de Fluka et Lignine AVI- DEL de bouleau, CAB XB LAB	105
4.7.5	Conclusion sur les mélanges synthétiques	107
4.8	Les biomasses réelles	109
4.8.1	Sciure de bois de bouleau	109
4.8.2	Sciure de paille de blé	110
4.8.3	Conclusion sur les biomasses réelles	112
4.9	Première détermination des lois prévisionnelles	115
4.9.1	Détermination des lois prévisionnelles sur des pentes supposées linéaires	115
4.9.2	Première Conclusion	115
5	Modélisation	120
5.1	Le modèle à flux constant	120
5.2	Hypothèses du modèle	121
5.3	Les équations du modèle	122

5.3.1	Résolution numérique et optimisation	125
5.4	Choix de valeurs représentatives des constantes physiques et chimiques	125
5.5	Résultats de la modélisation sur les composés purs	129
5.6	Application des lois prévisionnelles en modélisation, cas d'un mélange synthétique	134
5.7	Application des lois prévisionnelles en modélisation, cas des biomasses réelles . .	138
5.7.1	Lois prévisionnelles sur les constantes cinétiques	138
5.7.2	Lois prévisionnelles sur les résultats obtenus des composés modèles seuls, application à une biomasse réelle	143
5.8	Modèle à flux variable	147
5.8.1	Introduction du flux variable dans le modèle à couches	147
5.8.2	Détermination des équations de flux variable	150
5.9	Résultats de la modélisation à flux variable	152
5.10	Conclusion générale sur la modélisation	154
6	Conclusion et perspectives	156
	Index	158
	Liste des symbols utilisés	167
	Bibliographie	171
	Annexe	186
A	Informations supplémentaires issues de l'étude bibliographique	187
A.1	Composition des biomasses	187
A.2	Informations complémentaires sur les différents travaux publiés sur la pyrolyse de la biomasse et de ses composés	200
A.2.1	Aperçu des publications sur la cellulose	200
A.2.2	Aperçu des publications sur le xylane	201
A.2.3	Aperçu des publications sur la lignine	203
A.2.4	Aperçu des publications sur les biomasses réelles	205
B	Précisions sur les dispositifs expérimentaux	216

B.1	Le débitmètre	216
B.2	Acquisition du temps de flash	216
B.2.1	Possibilités d'arriver à des temps de flash très courts	216
B.3	Le GC	218
B.3.1	Les méthodes	218
B.3.2	Les étalonnages	219
B.3.3	Calculs effectués pour chaque manipulation afin de déterminer la masse et composition du gaz	220
B.3.4	Fuites du sac d'échantillonnage	221
B.4	Exploitation des données expérimentales obtenues à l'aide du komef	223
B.5	Première approche de calcul d'erreur pour les manipulations	225
B.6	Calcul des intervalles d'erreur pour les résultats expérimentaux obtenus au four à image en prenant en compte l'erreur sur les x et y	226
B.6.1	La théorie	226
B.6.2	Application aux résultats du four à image	228
C	Données brutes des manipulations	233

Chapitre 1

Introduction

Avec la découverte et la maîtrise de l'énergie pour ses propres besoins, l'évolution de l'humanité s'est faite de plus en plus rapidement, mais dépend en même temps de plus en plus d'un approvisionnement assuré en énergie. Aujourd'hui, un habitant de l'Europe consomme en moyenne l'équivalent de 4,3 tonnes de pétrole par an [min02]. Pour fournir cette énergie, les états se basent depuis plusieurs dizaines d'années en majorité sur les énergies appelées primaires ou fossiles. Ce terme regroupe plusieurs types de porteurs d'énergie disponible : le gaz, le charbon, le pétrole et l'uranium. Leur emploi est divers, ils sont utilisés selon leurs propriétés en tant que carburant, pour chauffer, pour produire de l'électricité (nucléaire) ou encore dans l'industrie en tant que base chimique pour des produits sophistiqués. Le grand avantage de ces énergies primaires repose sur le fait qu'elles sont faciles à stocker et donc facilement adaptables à des hausses en besoin énergétiques. Malheureusement leur utilisation se heurte à plusieurs inconvénients : leur utilisation a des influences négatives sur l'environnement, parce que du CO_2 et d'autres gaz sont dégagés ou des déchets radioactifs sont formés. Ces gaz provoquent une aggravation de l'effet de serre et à long terme un changement climatique de notre planète.

Etant donné qu'actuellement la demande mondiale en énergie est croissante, l'influence négative sur l'environnement va s'aggraver. Cette demande en énergie s'explique par la croissance explosive de la population de notre planète : le premier Janvier 2007, le nombre de la population était de 6.589.115.982 [DSW07]. Selon [DSW07], chaque seconde 2,6 bébés naissent, ce qui fait 1,5 millions par semaine et plus de 80 millions par année. A titre de comparaison, 61.084.000 personnes vivaient en France en 2007 [USC06]. Cette croissance se fait pour 98% dans les pays en développement. Une hausse de la demande en énergie est à attendre vu le développement des pays émergents comme la Chine ou l'Inde. Le facteur de croissance de la population de l'Inde est estimé à 1,6% sur la période 2000-2010.

Outre l'aggravement de l'effet de serre, la quantité d'énergie fossile n'est pas éternellement suffisante pour tous les besoins de l'humanité. Sa quantité est limitée, que ce soit en charbon, en gaz, en pétrole ou en uranium.

Ce fait et les problèmes de changement climatique influent sur la nouvelle stratégie employée par

la plupart des pays industrialisés : remplacer la dépendance des énergies fossiles (et ainsi pour la plupart des pays industrialisés de la dépendance en approvisionnement d'autres pays comme la Russie (gaz) ou les pays du Moyen-Orient (pétrole)) par une infrastructure bien organisée de systèmes fournissant de l'énergie grâce à des porteurs d'énergie alternatives. Ces énergies sont regroupées sous le nom d'énergies renouvelables.

Une énergie renouvelable est une source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement pour être considérée comme inépuisable à l'échelle humaine. Les énergies renouvelables sont issues de phénomènes naturels réguliers ou constants provoqués par les astres, principalement le soleil (rayonnement), mais aussi la lune (marée) et la terre (énergie géothermique). Les énergies renouvelables se basent principalement sur l'énergie solaire, excepté pour la géothermie et l'énergie marémotrice. Outre l'énergie marémotrice, elles ont pour origine l'énergie nucléaire naturelle du soleil (par fusion nucléaire) ou de la terre (par désintégration naturelle des roches de la croûte terrestre).

On peut les distinguer en groupes appelés «soleil», «vent», «eau», «biomasse» et «géothermie». La production de biomasse est liée à la présence du soleil et d'eau.

soleil Ce terme «soleil» regroupe les différents moyens d'extraire de l'énergie grâce au rayonnement direct ou diffus du soleil.

L'énergie solaire peut servir à la production de chaleur par conversion de l'énergie contenue dans le rayonnement solaire. La production de vapeur à partir de la chaleur du soleil par concentration, puis conversion de la vapeur en électricité peut s'appeler énergie thermodynamique ou heliothermodynamique ou encore thermosolaire.

Une autre manière de valoriser le rayonnement solaire est celle de la production d'énergie photovoltaïque. Cette énergie est obtenue à partir de la lumière, notamment à l'aide de panneaux solaires et est disponible sous forme d'électricité.

vent L'énergie éolienne est l'énergie issue du vent et plus spécifiquement, l'énergie tirée du vent au moyen d'un dispositif aérogénérateur ad hoc comme une éolienne ou, en terme plus ancien, un moulin à vent. Elle peut être utilisée de manière directe, c'est à dire que l'énergie cinétique obtenue est tout de suite transformée en énergie mécanique, ou indirecte, impliquant la transformation de l'énergie cinétique grâce à un générateur électrique en courant électrique.

eau La manière la plus connue pour extraire de l'énergie à partir de l'eau, est la récupération de l'énergie qui est mise en jeu lors du déplacement de l'eau. Cette énergie hydraulique peut être utilisée tout de suite sous forme mécanique ou transformée en énergie hydroélectrique en vue de la production d'électricité.

D'autres moyens pour utiliser de l'énergie grâce à l'eau, mais moins exploités, consistent à utiliser la puissance du mouvement des vagues, l'énergie marémotrice qui est issue du mouvement de l'eau créé par les marées (variations du niveau de la mer, courants de marée), l'énergie hydrolienne,

qui utilise les courants sous-marins, l'énergie maréthermique qui est produite en exploitant la différence de température entre les eaux superficielles et les eaux profondes des océans et l'énergie osmotique. La diffusion ionique provoquée par l'arrivée d'eau douce dans l'eau salée de la mer est source de ce type d'énergie.

géothermie Le principe consiste à extraire l'énergie géothermique contenue dans le sol pour l'utiliser sous forme de chauffage ou pour la transformer en électricité. La plus grande partie de la chaleur de la terre est produite par la radioactivité naturelle des roches qui constituent la croûte terrestre, c'est-à-dire l'énergie nucléaire produite par la désintégration de l'uranium, du thorium et du potassium. Par rapport à d'autres énergies renouvelables, la géothermie présente l'avantage de ne pas dépendre des conditions atmosphériques (soleil, pluie, vent).

biomasse La biomasse est la quantité totale de matière de toutes les espèces vivantes présentes dans un milieu naturel donné. Dans le domaine d'énergie, il s'agit d'énergie solaire stockée sous forme organique grâce à la photosynthèse. Ainsi, ce terme inclut les plantes, les algues, les déchets agricoles, mais aussi les déchets organiques industriels (qui sont souvent des sous-produits d'un procédé industriel de transformation d'une biomasse, tel que le bois de rebut, les boues de station de dépurabilité et autres). L'énergie contenue dans la biomasse peut être extraite grâce à différents procédés comme des procédés thermiques, des conversions biologiques ou le procédé le plus ancien du monde, la combustion (bois énergie).

Aujourd'hui, les énergies renouvelables représentent 13,5% de la consommation mondiale totale d'énergie et 18% de la production mondiale d'électricité. La production électrique renouvelable provient principalement de l'hydraulique (90%). Le reste est très marginal avec la biomasse à 5,5%, la géothermie à 1,5%, l'éolien à 0,5% et le solaire à 0,05% [IEA06].

Les différents états de l'union européenne se sont fixés pour objectif de promouvoir les énergies renouvelables. Ainsi, en France, l'objectif fixé en 1997 dans le livre blanc est d'assurer 21% d'électricité renouvelable dans la consommation brute. Aujourd'hui la France produit 6% de son énergie grâce à des énergies renouvelables, notamment la biomasse (bois énergie) et l'hydraulique. Afin de parvenir à ces buts fixés dans le livre blanc, il est essentiel d'augmenter cette production et d'obtenir de meilleurs rendements des procédés.

La France a de très grandes ressources en biomasse, le taux de boisement est de 27,1%, ce qui représente une surface de 15,5 millions d'hectares [IFN96]. Exploiter cette voie représente donc un très grand intérêt. Vu que la combustion n'est pas la seule réponse à une valorisation de la biomasse, cette thèse s'inscrit dans le cadre de nouvelles technologies pour valoriser la biomasse, et spécifiquement le bois.

La valorisation choisie est la pyrolyse : valorisation thermique sous apport de chaleur et en atmosphère inerte. La biomasse se décompose alors en plusieurs produits, notamment du charbon,

des bio-huiles et du gaz. Le rendement en différents produits dépend fortement des conditions opératoires dont la manière d’apporter le flux de chaleur à la biomasse, mais également du type de biomasse. Cette thèse a pour but de dévoiler l’effet de la composition de la biomasse de base sur les différents rendements. Les conditions thermiques sont alors maintenues constantes tandis que la composition de la biomasse varie de manière volontaire.

Ces résultats fondamentaux peuvent permettre d’améliorer la connaissance des différents processus se déroulant lors du procédé. Cette information est très utile pour développer de manière efficace différents réacteurs pilotes ou industriels, ayant pour but de produire justement un de ces produits en grande quantité à partir d’une biomasse donnée de composition connue. L’optimisation des procédés, qui commence souvent par l’optimisation des réacteurs, se fait à partir des lois cinétiques de décomposition de la biomasse établies au laboratoire.

La thèse s’inscrit dans le cadre d’un projet ACI¹ appelé Biomasters, «biomasse : maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée». Les mots clés associés à ce projet se résument à biomasse, cellulose, lignines, hémicelluloses, procédés de pyrolyse-gazéification, comportement cinétique, lois prévisionnelles, sélectivité et finalité. Cinq laboratoires participent à ce projet :

- LSGC – Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (Nancy), responsable scientifique et coordinateur du projet : Jacques Lédé
- SCSV – Surfaces Cellulaires et Signalisation chez les Végétaux (Toulouse), responsable scientifique : Alain Boudet
- LGPSD – Laboratoire de Génie des Procédés et des Solides Divisés (aujourd’hui : RAPSODEE – Centre de Recherche d’Albi en Génie des Procédés des Solides Divisés, de l’Energie et de l’Environnement, Albi), responsable scientifique : Sylvain Salavador
- LMSPC – Laboratoire Matériaux, Surfaces, Procédés pour la Catalyse (Strasbourg), responsable scientifique : Alain Kienneman
- LCA – Laboratoire de Chimie et Applications (aujourd’hui : LCME – Laboratoire de Chimie et de Méthodologie pour l’Environnement, Saint Avold), responsable scientifique : Jean-Victor Weber

Les différents laboratoires participants étudient les lois cinétiques de décomposition de la biomasse sous différentes conditions thermiques. Ainsi, toutes les situations réelles, c’est à dire industrielles, de la pyrolyse lente à la pyrolyse rapide, sont prises en compte et les résultats se complètent. D’autre part, dans le cadre de ce projet, les laboratoires mentionnés travaillent sur les mêmes biomasses.

Le document présent est constitué de plusieurs parties. Tout d’abord, dans le chapitre suivant, chapitre 2, une revue bibliographique permet au lecteur de situer la problématique du domaine. Le chapitre 3, détaille la manipulation et les outils nécessaires pour son utilisation. Les résultats obtenus expérimentalement sont présentés dans le chapitre 4, pour être comparés aux résultats obtenus par modélisation, explicités dans le chapitre 5. Une discussion passe en revue les informations obtenues lors de ce travail et permet au lecteur de prendre conscience de l’avancement,

¹Action Concertée Incitative

sans oublier de mentionner les perspectives qui se présentent.

Chapitre 2

Synthèse bibliographique

Confronté au réchauffement global de la planète et à la pénurie en énergies fossiles, la biomasse apporte une solution à ces problèmes. Elle est une source d'énergie renouvelable abondante, qui ne conduit pas à une accumulation de gaz à effet de serre. La biomasse est constituée de plantes, d'algues et de déchets agricoles et agro-industriels. Il existe des voies biologiques, chimiques et thermiques permettant la valorisation de la biomasse. Aujourd'hui, la valorisation de la biomasse se fait en majorité par combustion (chaudière à biomasse pour la génération d'électricité et/ou de la chaleur – cogénération), fermentation (production de méthane par voie biologique avec valorisation du gaz dans des moteurs pour la production d'électricité), mais aussi la production de biocarburants de première génération (éthanol ou ETBE (éthyl tertio butyl éther) mélangé à l'essence et EMHV (esters méthyliques d'huiles végétales) mélangé au gazole), dont la production est de plus en plus mise en cause pour des raisons de concurrence alimentaire.

2.1 La biomasse et sa composition

Les modules de base de toutes les sortes de biomasses se classent en quatre groupes majeurs, les celluloses, hémicelluloses, lignines et cendres minérales. Des investigations sur la composition élémentaire d'une biomasse spécifique, le bois, ont déjà été menées au début du dix-neuvième siècle (entre autres par Gay-Lussac et Thenard ou Payen, selon E. Hagglund [Hag51]). A l'époque, on considérait encore le bois comme une substance homogène et non pas comme un mélange de plusieurs composés. Mais avec le temps et des possibilités d'analyses plus performantes, les connaissances de la constitution du bois sont de plus en plus précises- mais de grandes questions demeurent sur l'interaction des différentes substances et éléments entre eux ainsi que leur fonction précise dans la plante.

Dans la première partie de cette section 2.1 les connaissances actuelles sur le bois sont présentés, suivis des différentes substances ou modules de base d'une biomasse.

2.1.1 Le bois

Chaque plante est constituée de cellules végétales. En fonction du type de biomasse, les parois des cellules végétales diffèrent dans leur composition, c'est à dire en proportion de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines. On trouve également des fractions de protéines structurales, d'enzymes et d'autres petites molécules. Ces parois forment l'architecture moléculaire des cellules. Elles sont fortement liées au reste de la cellule ainsi qu'aux cellules environnantes. Leurs propriétés mécaniques permettent le contrôle de la taille et de la forme des végétaux. La variété de la nature des polymères principaux et leur interactions contribuent à la grande diversité des espèces, aux types cellulaires et au stade de développement de la plante [GNS00]. Malgré ces grandes disparités, une structure chimique générale du bois a été estimée d'après la composition molaire du bois sec en $C_6H_{8,39}O_{3,54}N_{0,1}$ [DG82]. Souvent, des chercheurs dans le domaine utilisent la structure simplifiée $CH_{1,44}O_{0,66}$ [LD80]. La composition détaillée est donnée dans le tableau 2.1. Benabdallah et coll. [BCK⁺94] donnent les fractions moyennes en cellulose, hémicelluloses et lignines pour deux types de bois (tableau 2.2).

TAB. 2.1 – Composition élémentaire du bois sec. [DG82]

élément chimique		composition pondérale du bois sec en %
carbone	C	49,5
hydrogène	H	6
oxygène	O	43
azote	N	0,5
cenclres		1

TAB. 2.2 – Composition moyenne en % massique du bois sec [BCK⁺94].

	cellulose	lignines	hémicelluloses	extraits
Essences tempérées	38 à 60	18 à 40	20 à 40	1 à 5
Essences tropicales	40 à 50	28 à 32	14 à 18	1 à 8

Les tableaux A.1 et A.2 donnés dans l'annexe récapitulent pour plusieurs types de biomasses leur composition en cellulose, hémicelluloses et lignines, ainsi qu'en CHON : Carbone, Hydrogène, Oxygène, Azote.

L'énorme quantité d'analyses effectuées sur différents types de biomasse permet de réaliser le nombre d'études qui portent sur le sujet. Les différences en terme de composition d'une biomasse à l'autre peuvent souvent être attribuées aux différentes méthodes d'analyse. Ainsi, l'utilisation d'une formule globale pour le bois peut être expliquée.

2.1.2 La cellulose

La cellulose a déjà été découverte en 1838 par Payen [GNS00], qui a distingué la cellulose d'un «matériel incrustant» (la lignine probablement). D'après lui le bois se compose alors de ces deux parties chimiquement très différentes. Aujourd'hui on sait que la cellulose se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules des plantes. Elle est l'élément principal des cellules et donc la substance la plus abondante dans la nature. Dans les plantes la cellulose est associée à une quantité d'eau variable, formant l'hydrate de cellulose. La cellulose se combine en même temps avec d'autres éléments de la cellule végétale, comme des composés pectiques et des matières colorantes. La cellulose pure, appelée cellulose native, appartient à la classe des hydrates de carbone et est caractérisée par une formule brute de $(C_6H_{10}O_5)^n$. Elle-même est un homopolysaccharide dont l'unité répétitive est un dimère, voir figure 2.1. Ce dimère est le β -(1,4) glucopyranoside, qui est constitué d'unités de β -D-gluvopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidique β -(1,4). Incorporés dans ces chaînes de cellulose se trouvent certains sucres qu'on peut regrouper sous le nom d'hémicelluloses (voir ci-dessous), comme par exemple le galactose, le mannose ou le xylose. La molécule de cellulose est linéaire et elle a une structure cristalline ([Her49, Hag51]). Plusieurs

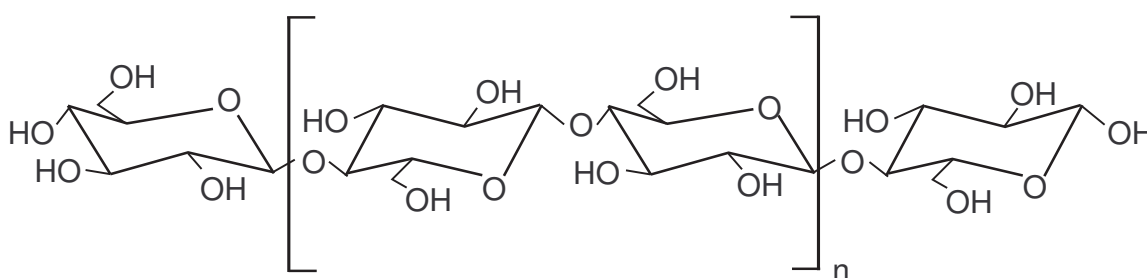


FIG. 2.1 – Modèle polymérique de cellulose ([MMC97])

chaînes individuelles de cellulose s'associent à une fibrille élémentaire [Hag51]. On appelle ceci une unité de structure de la cellulose. Ces agglomérats de chaînes peuvent ainsi atteindre un diamètre de 2 à $6\mu m$. Ces unités de structure de la cellulose se lient l'une à l'autre pour former des microfibrilles, qui ont un diamètre de 60 à $360\mu m$ et une longueur infinie. Leur structure est caractérisée par l'alternance de deux différents types de zones : des zones cristallines et des zones amorphes ([Hag51, MMC97]). Ces caractéristiques de structure (déterminées par rayons X) expliquent l'insolubilité de la cellulose aussi bien dans les solvants organiques que dans l'eau. Parmi les trois polymères considérés, la cellulose est celui qui varie le moins en fonction du matériel végétal source. Ceci est lié à sa structure chimique très simple, qui est également responsable de sa cristallinité. Le mode de préparation va influencer uniquement la taille des polymères obtenus, c'est à dire le degré de polymérisation.

2.1.3 L'hémicellulose

La désignation «hémicelluloses» a été utilisée par E. Schulze déjà durant l'année 1891, selon E. Hagglund [Hag51]. Il nommait ainsi tous les polysaccharides insolubles dans l'eau, qui accompagnent la cellulose dans son état naturel et qui sont aisément saccharifiés par des acides minéraux de faible concentration. Mais cette définition ne regroupe pas tous les polysaccharides qui accompagnent la cellulose (ils se situent dans les espaces libres laissés par la cellulose). Des définitions plus modernes et plus précises distinguent deux différents types d'hémicelluloses : les hémicelluloses qui sont légèrement liées à la cellulose et d'autres qui le sont fortement. Chimiquement ces deux groupes sont séparables l'un de l'autre par la méthode de Cross-Bevan selon Hawley [HN32]. Ils nomment ainsi polyuronides les hémicelluloses qui contiennent des acides uroniques et qui font partie du premier groupe. Font également partie de ce premier groupe des hexosanes, pentosanes et hexopentosanes qui ne contiennent pas d'acides uroniques. Le deuxième groupe qui n'est pas séparé de la cellulose par cette méthode est appelé cellulose. Il n'y a pas d'acides uroniques dans ce groupe.

Les hémicelluloses naturelles constituent donc une grande diversité de polymères. La structure de base peut être constituée de différents glucides et porter des ramifications variées. Dans une même plante on trouve ainsi plusieurs types d'hémicelluloses. Plusieurs espèces de ces hémicelluloses sont assez bien définies aussi bien chimiquement que physiquement. Elles sont rassemblées comme suit :

- pentoses, comme xylane et xylose
- arabane
- mannane
- glucane
- galactane
- fructane
- pectine

Pour les obtenir à partir d'une biomasse, une méthode d'extraction spécifique par type d'hémicellulose est nécessaire (voir [Hag51]). L'extraction d'un mélange d'hémicelluloses représentatif des hémicelluloses dans la paroi de la cellule est donc très difficile voire impossible. En fonction du bois les proportions de chaque type d'hémicelluloses varient, par exemple contiennent les hémicelluloses du sapin rouge 41,5% de glucane, 12,3% de mannane, 5,3% de xylane, 2,4% de galactane et 2,7% d'arabane (pourcentages massiques) selon Palm et coll. [PZ04]. D'après le procédé choisi de Sun [SFT⁺01], la quantité récupérée en hémicelluloses lors d'une extraction varie également en fonction de la concentration de la solution utilisée. Selon cette étude, le xylane est le type d'hémicellulose le plus représenté dans le bois de peuplier. Ce que confirment Linder et coll. [LBBG03] en indiquant que les xylanes sont le type d'hémicellulose le plus abondant dans les plantes poussant dans le sol (et non aquatiques). Ils distinguent différentes espèces de xylanes. Le xylane le plus représentatif des bois tendres est l'arabino-4-O-méthyl glucuronoxylan. Les bois durs contiennent plutôt du 4-O-méthyl glucuronoxylan sans traces de substituants d'arabinose.

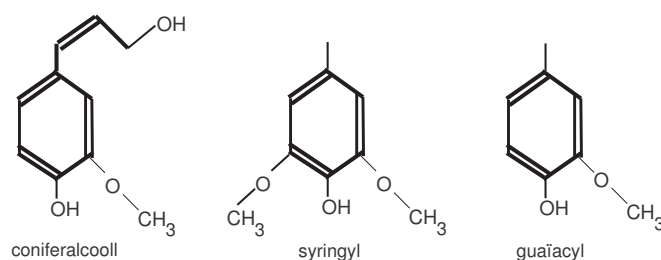


FIG. 2.3 – Les unités monomères principales de la lignine

éther entre l'oxygène et le troisième carbone du cycle. La lignine peut comprendre plus de 250 groupes fonctionnels différents. Parler d'une formule brute moyenne serait donc prétentieux, vu qu'il y a de très grandes différences entre les lignines selon leur provenance. Les lignines naturelles se différencient d'une plante à l'autre et à l'intérieur même d'une plante par trois types de caractéristiques principales : la composition relative en monomères majoritaires, la nature des liaisons entre les monomères et, de façon secondaire, la présence de monomères inhabituels ou rares. Les végétaux diffèrent par leurs teneurs en lignines : les herbacées peuvent renfermer 15% massique de lignines, les ligneux jusqu'à 30% et la composition de ces lignines peut varier également d'une plante à l'autre. On trouve par exemple dans le bois dur entre 90 à 95% de guaiacyls, entre 2 à 8% de syringyls et seulement 1 à 3% de p-hydroxyphenyls. Dans le bois doux par contre les valeurs respectives sont de 30 à 50%, 50 à 70% et moins que 1%.

La lignine est un composé difficile à isoler du bois, la plupart des procédés existants provoquent de fortes modifications structurales pour rompre les liaisons entre polymères constitutifs de la paroi. Ceci modifie inévitablement les lignines natives. Les difficultés d'extraire des lignines proche de leur état naturelle sont dues à :

- l'association très étroite entre composants des parois (cellulose, hémicelluloses, lignines) qui rend l'extraction totale des lignines difficile
- l'existence de différentes liaisons inter-monomères aboutissant à l'existence de domaines condensés et non condensés (liaisons β -0-4) répondant de façon différentielle à l'extraction
- des transformations chimiques liées aux procédés d'extraction

C'est donc pour ceci qu'un image de la structure chimique de la lignine n'existe pas : dès qu'elle est extraite de sa matrice d'origine, ce n'est plus le même polymère. Ceci explique donc l'énorme quantité de différents types de lignines sur le marché (Kraft, OCL, CIMV, Lignotech, Klason, Alcell,...) qui sont caractérisés par le type d'extraction employé.

2.2 Valorisation thermochimique de la biomasse

La biomasse peut être valorisée thermiquement ou chimiquement selon le type d'applications parmi lesquelles on distingue la combustion, la gazéification et la pyrolyse. Ils ont en commun le fait que de l'énergie (sous forme de chaleur) est apportée à la biomasse. Le but de la combustion est d'utiliser la chaleur produite (réaction exothermique), tandis que celui de la gazéification ou de la pyrolyse est de récupérer les produits de la réaction afin de les valoriser ultérieurement. La biomasse se décompose en produisant du charbon, des vapeurs condensables¹ et des gaz en proportions variables selon le procédé.

2.2.1 La combustion

Pendant la combustion, l'oxygène est apporté en excès à la biomasse pour permettre son oxydation totale. Le but de la combustion est la production de chaleur, les réactions étant exothermiques. Les réactions sont les réactions de combustion des produits de la dégradation de la biomasse, la biomasse elle-même ne brûle pas.

Les gaz de combustion sont utilisés pour produire de l'énergie thermique (réseau de chaleur) ou de l'énergie mécanique (turbines à vapeur, génération d'électricité).

2.2.2 La gazéification

La gazéification permet la conversion de la biomasse en un maximum de gaz, dont principalement CO et H_2 , mais également CO_2 et des hydrocarbures comme le méthane. Les gaz obtenus peuvent servir de combustible, mais aussi comme matière première dans l'industrie chimique (CO et H_2 , appelés gaz de synthèse, sont utilisés par exemple pour la production d' H_2 ou dans le procédé «Fischer-Tropsch» pour la production de carburants de synthèse, également appelés carburants de deuxième génération).

Pendant la gazéification, la quantité de l'agent oxydant disponible pour la réaction est limitée. En fonction de l'agent oxydant utilisé, par exemple l'air, l'oxygène (très rarement employé car cher) ou l'eau (sous forme de vapeur), les gaz sont classés en gaz de faible, moyen et fort pouvoir calorifique. La gazéification a un champ d'application très vaste et beaucoup de recherches et de développements ont été et sont en train d'être effectués. Le type de réacteur rencontré peut varier de lits fixes en co- ou contre-courant, des lits fluidisés ou encore des lits entraînés.

¹Différents noms sont utilisés dans la littérature pour parler des vapeurs condensables. Ils sont également appelés goudrons, huiles de pyrolyse ou de gazéification ou encore bio-huiles. En règle générale, le terme huile de pyrolyse est réservée à la pyrolyse rapide, le terme goudrons à la pyrolyse lente ou la gazéification. Les vapeurs condensables donnent les bio-huiles après condensation. Dans la suite de ce manuscrit, le terme vapeurs sera utilisé.

2.2.3 La pyrolyse

La pyrolyse inclut deux grands types de procédés : la pyrolyse lente, appelée carbonisation, et la pyrolyse rapide, également appelée pyrolyse flash ou éclair. Les deux procédés sont caractérisés par l'absence totale d'oxygène dans le réacteur, il s'agit donc d'une décomposition thermique (dépolymérisation) : La biomasse est composée de molécules qui forment des chaînes polymères. Sous l'effet de la chaleur, ces chaînes se rompent et donnent lieu à la formation de petites molécules organiques, de type hydrocarbures, CO , CO_2 et H_2 . Les réactions conduisent au charbon de bois (solide), aux vapeurs condensables et aux gaz permanents. Les quantités et fractions obtenues sont très variables suivant la nature de la biomasse et les conditions de pyrolyse (température du réacteur, temps de séjour des produits, flux de chaleur imposé,...).

La carbonisation Le principal produit obtenu pendant la carbonisation est le charbon de bois. Le processus dure de plusieurs minutes à plusieurs jours, les températures sont basses (inférieures à $600^\circ C$). La technique de la carbonisation est très vieille, elle était utilisée pour réduire des métaux. Il existe trois différentes manières d'obtenir la température nécessaire pour la carbonisation : par combustion partielle d'une partie du combustible, par chauffage externe du réacteur ou par contact de la biomasse avec des gaz chauds. Aujourd'hui on utilise cette technique de carbonisation pour faire de la sidérurgie dans les pays en voie d'industrialisation, mais aussi pour produire du charbon de bois pour les barbecues ou du charbon actif. La carbonisation, ou pyrolyse lente, a également des applications industrielles dans le domaine du traitement des déchets.

La pyrolyse rapide La pyrolyse rapide est un procédé à température moyenne (proches de $500^\circ C$), pendant lequel une biomasse est chauffé rapidement en absence d'oxygène. Le flux de chaleur imposé est donc important, la montée en température de la biomasse lors des premiers instants de la pyrolyse peut avoisiner les $1000 K.s^{-1}$. Les réactions de dégradation qui s'en suivent donnent lieu à de faibles fractions de charbon. Par contre, vapeurs condensables et gaz permanents sont majoritaires. La pyrolyse rapide est souvent caractérisée par une trempe rapide des produits obtenus afin d'arrêter leur décomposition sous l'influence de la chaleur. Il est possible d'atteindre jusqu'à 75% massique de la biomasse initiale sous forme de vapeurs condensables. Le rendement en charbon et en gaz permanent est dans ce cas d'à peu près 10 à 15% et 15 à 20%. En imposant d'autres conditions opérationnelles, un très grand rendement en gaz permanent peut être atteint [Bro03]. On peut donc parler de pyroliquéfaction ou de pyrogazéification, selon que les conditions opératoires optimisent les rendements en gaz condensables ou en gaz permanents. La distinction de la pyrolyse rapide en pyrolyse rapide ablative et pyrolyse rapide par radiation, introduite et clarifiée par Lédé [Léd03], permet de séparer les différentes réalisations de ces procédés en deux groupes. Le transfert de chaleur se fait dans le cas de la pyrolyse ablative par contact, tandis que le transfert de chaleur lors de la pyrolyse par radiation se fait par transfert radiatif. La pyrolyse ablative par contact se fait en réalisant un contact physique entre la bio-

masse contre une surface chaude. Grâce à une vitesse relative entre cette surface chaude et la biomasse, les produits de réaction sont transportés hors zone de réaction (par exemple disque tournant ou réacteur cyclone [LVAV86, LPLV85]).

Une autre possibilité est le transfert de chaleur par convection à l'aide d'un gaz chaud.

Pour la pyrolyse par radiation, le flux de chaleur est transmis à la surface de la biomasse par radiation. Un courant permanent de gaz vecteur entraîne les gaz formés immédiatement hors zone de réaction. Ceci permet une trempe rapide des gaz. Ce type de pyrolyse se fait par exemple avec le four à image avec lesquelles les résultats ici présentés sont obtenus et qui est mentionné dans de nombreuses publications [BML98, BFL02, LBB02, ER02].

Réalisations industrielles En pyrolyse lente et rapide, différents types de réacteurs peuvent être rencontrés, tel que des lits fixes (pyrolyse lente, par exemple le procédé Thermoselect), des fours tournants (procédé Contherm), des lits fluidisés (BP Chemicals Pyrolysis Process ou Hamburger Procédé). En pyrolyse rapide, des réacteurs de type cyclone, des réacteurs ablatifs ou encore de type cone tournant peuvent être rencontrés.

Le four à image utilisé lors de cette thèse est un outil permettant des études fondamentales, un scale-up de ce type de réacteur pour atteindre une échelle industrielle n'est pas envisageable.

2.3 Aperçu des travaux significatifs en pyrolyse des biomasses réelles et des composés modèles

2.3.1 Les travaux sur la cellulose

Un bon nombre d'études portent sur le comportement thermique de la cellulose seule. Ceci n'est pas surprenant, vu que la cellulose est le constituant majeur de la plupart des biomasses, sa fraction massique peut atteindre des valeurs au delà de 50%. En plus de la représentativité la cellulose est le seul constituant de la biomasse qui ne se dégrade pas lors du processus d'extraction. Elle peut donc être employée telle qu'elle est dans la biomasse. Sa structure et ses caractéristiques chimiques sont bien connues. Elle est souvent utilisée pour déterminer des cinétiques de décomposition.

Dans la plupart des cas, les travaux qui sont menés sur la cellulose seule, se font par analyse thermogravimétrique, ATG, souvent couplée à un spectrographe de masse (TG-MS).

Pour tous les travaux en ATG sur la cellulose, ceux d'Antal ont donné lieu à beaucoup de publications ([VAJ89, NAJ96, VAJJS97], et aussi la revue concernant les cinétiques de la cellulose, [AJV95]). Dans la publication apparue en 1996 [NAJ96], Antal et Narayan étudient ce qu'ils appellent le «thermal lag». La décomposition de la cellulose en ATG se fait dans un intervalle de température étroite en fonction des conditions externes. Pendant cette décomposition, la température de l'échantillon reste presque constante dû au fait que la cellulose donne naissance

à une phase liquide qui n'est plus de la cellulose. La vitesse de chauffe externe n'a donc que très peu d'influence sur la température de la pyrolyse, qui ressemble à un changement de phase. Ces constatations d'un phénomène ressemblant à un changement de phase ne sont pas nouvelles dans le monde de la pyrolyse de la biomasse, Lédé et Villermaux le constataient en effet quelques années auparavant pour la pyrolyse de bois [MLL⁺86, LLVM87, LPLV85, BDM⁺99].

Antal et coll. expliquent grâce à ce phénomène la multitude de différentes constantes cinétiques déterminés pour la cellulose. Ce phénomène entraîne une température constante lors de la pyrolyse. Ceci ne peut être observé lors de la détermination des constantes cinétiques à l'aide des courbes obtenue en ATG. La différence des températures ainsi créée, appelé «thermal lag», entraîne une erreur dans les calculs des constantes cinétiques qui sont du coup sous-estimées.

Beaucoup de chercheurs travaillent par la suite sur le problème de détermination de cinétiques pour la cellulose en ATG [GZM97, VAJJS97, FHWK02] ou en d'autres réacteurs [LWC04, BFL02, LBB02]. Une étude qui va un peu plus loin, notamment en ce qui concerne la détermination de la composition des gaz obtenus lors de la pyrolyse de la cellulose, est menée par Fushimi et coll. [FAYT02]. Cette étude sert également de détermination d'un schéma de dégradation de la cellulose.

Une étude qui porte plus sur l'émission de PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) lors de la pyrolyse est menée par Herring et coll. [HMG⁺04], qui étudient en même temps la formation du charbon et sa structure.

Des travaux précédant cette thèse au four à image ont été publiés. Ils s'agit de différents aspects de la pyrolyse de la cellulose au four à image [BML98, BFL02, LBB02]. Dans [BML98], les auteurs confirment le changement de phase observé par Antal et Lédé (voir ci-dessus) de la cellulose dans un liquide intermédiaire, appelé ILC, à l'aide entre autre des photos MEB. Dans [BFL02, LBB02], les travaux portent sur les produits obtenus lors d'une pyrolyse au four à image de la cellulose, des mécanismes de formation de ces produits sont proposés [LBB02]. Un modèle est décrit dans [BFL02] qui permet de décrire le comportement de la cellulose.

Une revue plus exhaustive sur les travaux portant sur le comportement de la cellulose en pyrolyse est donné dans la thèse d'Olivier Boutin [Bou99].

Conclusion La plupart des travaux sur la cellulose portent sur la détermination de schémas cinétiques afin de pouvoir modéliser son comportement lors d'une pyrolyse. Dû au fait que la cellulose représente dans la plupart de biomasses réelles plus que la moitié de sa masse, une bonne compréhension de son comportement aidera à mieux comprendre le comportement d'une biomasse réelle.

L'évidence d'une phase fondue, ILC, lors de la dégradation thermique de la cellulose sous conditions de pyrolyse est à retenir. Ce phénomène joue un rôle important lors de la compréhension des processus fondamentales qui se déroulent. La vitesse de la formation de ce produit intermédiaire peut être limitant par rapport à la formation des produits finaux tel que les gaz condensables et permanents et le charbon.

2.3.2 Aperçu des travaux sur le xylane

Très peu de publications portent sur la valorisation des hémicelluloses en pyrolyse. Ce mélange de composés est difficile à obtenir sur le marché (voir 2.1.3) et pour cette raison le xylane les remplace souvent en tant que fraction majeure des hémicelluloses.

Les travaux sur le xylane portent souvent sur la détermination des schémas cinétiques [VAJ89, DBL97, AKO96]. Les différents chercheurs sont d'accord sur le fait que le xylane se décompose en différents phases, ce qui se traduit par des réactions successives. La première réaction donne lieu à un composé solide intermédiaire et des volatiles, dans un second temps du charbon, des gaz et des vapeurs se forment à partir des produits intermédiaires. Alen et coll. [AKO96] classent les différents produits en quatre groupes, les volatiles, c'est à dire monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, acide formique et acide acétique, les lactones, les furanes et les autres produits.

L'approche des autres chercheurs travaillant sur la pyrolyse du xylane porte sur la compréhension des rendements en charbon relié à la perte de masse de l'échantillon [SP04] ou encore sur le changement de la structure initiale du xylane lors des différents étapes de pyrolyse, suivi par MEB [FHWK02] ou par analyse dilatométrique [ZB00]. Ainsi, ils peuvent conclure à des réactions de polymérisation et de dégradation. Fisher et coll. observent une phase fondue, ce qui conforte ce qui a été trouvé pour la cellulose (composé liquide intermédiaire ILC).

Des informations plus détaillées sur les différents travaux mentionnés sont regroupés dans l'annexe A.2.2.

Conclusion Il est de fait que très peu de travaux sur le comportement en pyrolyse du xylane, ou plus généralement sur des hémicelluloses existent. Il est donc d'autant plus important d'étudier ce composé séparément, afin de mieux pouvoir comprendre son influence lors de sa co-pyrolyse avec les autres composés de la biomasse et pour ensuite en conclure sur son rôle lors de la pyrolyse d'une biomasse réelle. Les travaux connus aideront à l'interprétation des résultats obtenus.

2.3.3 Aperçu des travaux sur la lignine

Pour mieux comprendre le comportement de la lignine lors d'une pyrolyse, plusieurs chercheurs utilisent des composés modèles tel que par exemple le phényletyle phényle ether [BBI⁺00, PK84]. En analysant des réactions du type uni- et bimoléculaire (combinaison de deux radicaux), ils arrivent à déterminer des réactivités et des schémas cinétiques en fonction de différents types de liaison. La scission des liaisons aromatiques et méthyliques de la lignine donne lieu à différents types de produits [Dem00]. D'autres chercheurs confirment que la structure initiale a un impact sur le comportement pyrolytique [ACPR01]. Ils précisent que plus une chaîne alcylique est longue, plus elle est réactive. Les conclusions des différents publications convergent sur l'affirmation que la compréhension des schémas cinétiques de la dégradation de la lignine en pyrolyse n'est pas très avancée. Les chemins des différentes réactions possibles sont très complexes et leur modélisation difficile.

Des travaux moins fondamentaux et utilisant des lignines telles que la lignine Kraft, la lignine OCL, etc. portent sur l'analyse du charbon obtenu en pyrolyse [MTFF05, HMG⁺04, SWB⁺04] ou sur la quantité et qualité du gaz [FDB⁺01, FDBT02]. Les auteurs remarquent lors de l'utilisation de différents types de lignines des différences dans leur comportement pyrolytique.

Une étude sur le comportement de différents types de lignine est menée au four à image [BBBB⁺06], afin de déterminer laquelle des différents types de lignine donne lieu à la plus grande fraction d'hydrogène.

Les détails des différentes études mentionnées ci-dessus se trouvent dans l'annexe A.2.3.

Conclusion La compréhension des mécanismes impliqués lors de la pyrolyse de lignine est difficile, d'autant plus que différents types de lignines se comportent de différentes manières. Il est donc nécessaire de travailler avec plusieurs types de lignine lors d'une étude, afin de mieux comprendre les mécanismes qui ont une influence sur les rendements en charbon, vapeurs et gaz et leurs compositions. L'interprétation des résultats obtenus doit forcément se faire en prenant en compte la structure initiale de la lignine — son état de dégradation suite à l'extraction, des impuretés incluses dans la lignine en fonction de la méthode d'extraction, mais aussi des paramètres que l'origine de la lignine - bois dur, bois mou, biomasse agricole et autres.

2.3.4 Aperçu des travaux sur les biomasses réelles

Les travaux sur la pyrolyse des biomasses réelles sont nombreux et traitent une multitude de différents sujets. Les paragraphes suivants donneront un aperçu global de ce qui se fait dans le domaine.

Plusieurs chercheurs essaient de déterminer sous différentes conditions des rendements optimaux des produits charbon, vapeurs et gaz [GM00, WB96, SMRA05, GRGG⁺05, TLC07, LKPK05, SZB⁺06, SWB05, APP06, AAL⁺06, LVAV86, LBNF07, Ona07, LWL⁺04, ZYLR05, BGBB07, JF05, SXL⁺04, BBGB07, AFC⁺08]. Ainsi, ils étudient l'influence de la température sur les rendements [SMRA05, GRGG⁺05, TLC07]. Il s'avère que des températures hautes favorisent la formation des vapeurs et défavorisent celle du charbon. Lee et coll. concentrent leur attention sur l'influence de la température par rapport au rendement en huiles de pyrolyse, c'est à dire les vapeurs, afin d'avoir un rendement maximale de vapeurs [LKPK05]. Shuangning et coll. [SZB⁺06, SWB05] concentrent également leur attention sur l'influence de la température sur les rendements en charbon et volatiles. Beaucoup de travaux traitent le sujet de formation de vapeurs afin de rendre maximale le rendement de ce produit [APP06, AAL⁺06, LVAV86, LBNF07, Ona07, LWL⁺04, ZYLR05, BGBB07, BBGB07]. Souvent, l'influence de catalyseurs ou des inorganiques présents naturellement dans la biomasse sur ce rendement est étudié [GMVP04, BHDD03, GVP05, VGDB04, TW98, YYC⁺06c, SGB⁺06, BDJ⁺07, WXZ⁺06, KPC04, APP06, AAL⁺06, KFW⁺07, ACK⁺07].

Jand et coll. [JF05] trouvent que pour des températures élevées, la masse de charbon produite est inférieure par rapport à des températures basses. Ils étudient également l'influence de la

taille des particules et trouvent que le temps de dévolatilisation est proportionnelle à la taille des particules. Li et coll. [SXL⁺04] cherchent également à comprendre l'influence de la taille des particules sur les rendements en gaz, charbon et vapeurs.

D'autres chercheurs essaient de comprendre leurs résultats expérimentaux par modélisation [CCFM97, HVdB00, KSBZ96b, GVDB02, MVJM04, FSL⁺06, HAYK06, LK00, SSJ96, YYC⁺04, BHV06, LK00, TM81, BBF⁺05, LWC05]. Les différents schémas cinétiques étudiés pour les appliquer au cas de la pyrolyse de bois au four à image seront traités dans le chapitre 2.4. Les travaux qui portent sur le gaz obtenu lors d'une pyrolyse cherchent surtout à optimiser la composition de ce gaz afin d'obtenir un gaz riche en hydrogène et monoxide de carbone [LCWT04, MSK⁺06, YYC⁺06a, YYC⁺07, GBB⁺05], les deux composés nécessaires pour la production de carburants de deuxième génération selon le procédé Fischer–Tropsch.

Deux autres groupes de chercheurs essaient de trouver des paramètres pour diminuer les émissions lors d'une pyrolyse [DSP02, HSTA04]. Certains gaz produits peuvent être très nuisibles à la santé, à l'environnement et aussi aux installations. Les émissions des installations industrielles sont soumises à des réglementations strictes afin d'éviter des nuisances pour la santé et l'environnement.

Quelques études portent sur la valorisation du charbon formé lors d'une pyrolyse. Ainsi, différents chercheurs essaient de déterminer sa réactivité [Sen07, SHB04], tandis que d'autres chercheurs comme Cetin et coll. étudient sa structure [CGM05]. Ravéendran et coll. [RG97] cherchent à déterminer les capacités d'absorption du charbon formé, tandis que Liodakis et coll. se concentrent sur sa valorisation finale et essaient de déterminer les paramètres qui influencent sa composition [LKK05].

Conclusion Les travaux sur les biomasses réelles sont très nombreux. Plein de différents types de biomasse sont étudiés (voir tableau A.2 du chapitre 2.1) et beaucoup de différents objectifs sont fixés lors des études, tels que l'optimisation du rendement d'un des trois produits charbon, vapeurs ou gaz, l'amélioration de la composition des gaz, l'obtention d'un bon absorbant ou la description des résultats expérimentaux par un modèle qui se base sur un schéma cinétique adapté.

Un résumé de chaque publication nommée dans ce chapitre 2.3.4 se trouve dans l'annexe A.2.4. Différents réalisations de systèmes de pyrolyse sont utilisés lors des travaux, ainsi, certains chercheurs travaillent avec des petites quantités de biomasse en ATG, tandis que d'autres utilisent des manipulations de type industriel à échelle laboratoire, comme des lits fluidisés par exemple. Ainsi, pour tirer profit d'un résultat d'une des différentes études, il faut toujours bien comprendre comment ce résultat en question est obtenu et s'il est comparable à son propre cas.

2.4 Cinétiques de dégradation thermique de la biomasse

En connaissant la cinétique de la pyrolyse de la biomasse et surtout la cinétique des différents composants de la biomasse, la décomposition thermique d'une biomasse pourrait être connue de

manière plus précise. Cela servira aux applications de la pyrolyse de la biomasse, par exemple dans des procédés industriels dans lesquels on pourrait déterminer des optima pour mieux utiliser la biomasse. Mais dans la littérature, il y a plusieurs controverses concernant les cinétiques globales de pyrolyse. Ceci peut s'expliquer par le fait que de larges gammes de conditions de température et des limitations aux transferts de chaleur et de matière existent. D'un type d'exploitation à l'autre ces conditions changent, ainsi que le temps de séjour, l'atmosphère pyrolytique, le choix de biomasse (inorganiques, fibres, sciures,...). Di Blasi classe les différents essais de modéliser une pyrolyse de biomasse en trois groupes [DB98] :

1. la modélisation avec une réaction globale en une étape, sans qu'il soit possible de prédire les rendements en produits en fonction des conditions de température, vu qu'un rapport constant du charbon et gaz est estimé.
2. des modèles qui prennent en compte plusieurs réactions pour corréliser les valeurs obtenues expérimentalement, qui ne sont du coup pas universellement valables
3. des modèles qui se basent sur des mécanismes cinétiques qui incluent des réactions primaires et secondaires, avec classement des produits en trois groupes (charbon, liquides et gaz)

Les modèles les plus prometteurs selon ce classement sont ceux du troisième point. Ils prennent en compte les conditions dans lesquelles la pyrolyse est faite, et sont en même temps pas trop complexes, donc il est possible de lier la chimie décrite dans ces modèles avec des phénomènes de transfert de chaleur ou de matière, sans que le programme demande trop de données et de temps.

2.4.1 Les modèles utilisés pour la cellulose

Le modèle cinétique le plus souvent utilisé concernant la dégradation thermique de la biomasse, et plus précisément celui de la cellulose, est le modèle de Broido-Shafizadeh [BFL02, KML89]. Ce schéma de Broido-Shafizadeh met en évidence la consommation de la cellulose qui donne les principaux produits de la pyrolyse de la biomasse : les produits non volatils riches en carbone (le charbon), les vapeurs condensables (les vapeurs ou huiles), et les espèces gazeuses incondensables à faible masses moléculaires (les gaz). Le schéma du modèle est montré dans la figure 2.4.

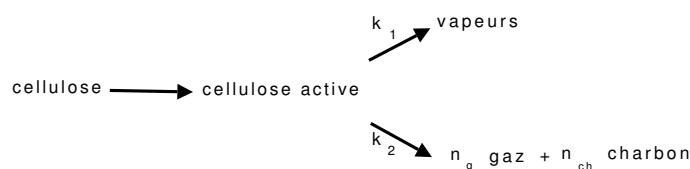


FIG. 2.4 – Schéma réactionnel selon Broido-Shafizadeh

Ce modèle est du type 3 selon le classement donné par Di Blasi [DB98]. Il se base sur deux modèles différents, ceux de Broido et Weinstein et le modèle de Shafizadeh. Le modèle selon Broido et Weinstein [BW71] a déjà été présenté en 1971 (figure 2.5). Selon ce modèle, la cellulose, qui est souvent utilisée en tant que substance modèle pour le bois ou la biomasse dans la littérature, se décompose dans une première réaction en cellulose active et en vapeurs. Ce premier pas correspond à une dépolymérisation des chaînes de polymères initiales. Pour des hautes températures, il y a deux sortes de dépolymérisations qui sont compétitives : la dépolymérisation des groupes au bout de chaînes versus la coupure des noyaux aromatiques. La première donne des vapeurs, la deuxième des gaz et du charbon. Pour les études de Broido, menés avec une ATG, à des températures entre 473 à 553 K la réaction formant la cellulose active est favorisée. Au dessus de cette température, la réaction donnant les vapeurs commence à se faire à partir de la cellulose restant. Dans une troisième réaction la cellulose active se décompose en gaz et charbon.

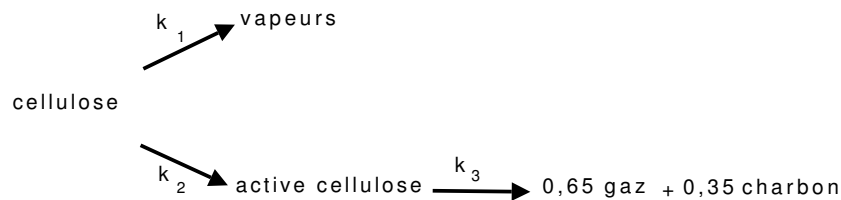


FIG. 2.5 – Schéma réactionnel selon [BW71]

Shafizadeh et Bradbury [BSS79] reprennent ce modèle de Broido d'une façon légèrement modifiée (figure 2.6). Selon ce modèle, la cellulose active est le seul produit qui se forme à partir de la cellulose. Cette formation se fait à températures basses. Ils confirment que cette étape de formation de cellulose active est une dépolymérisation en mesurant son degré (avant : 2500, après : 200). A partir de cette cellulose depolymérisée, deux réactions concurrentes donnent soit les vapeurs condensables, soit les gaz et le charbon. Comme dans le modèle de Broido, des valeurs constantes pour les fractions de charbon et de gaz sont estimées, qui donnent un rapport charbon versus gaz de $\frac{7}{13}$. Ils précisent, que la réaction formant les vapeurs est favorisée pour des températures au dessus de 573K, en dessous de cette température, la réaction concurrente formant charbon et gaz est favorisée.

Ce modèle selon Broido-Shafizadeh légèrement modifié (figure 2.7) a été confirmé par les travaux de Boutin [Bou99] sur la pyrolyse flash de la cellulose au four à image. Les résultats valident l'hypothèse que la cellulose se décompose en cellulose active, ici interprétée en tant qu'un composé intermédiaire liquide (ILC), soluble dans l'eau et solide à température ambiante. Lors de la pyrolyse, une fine couche d'ILC se forme rapidement en surface de l'échantillon de cellulose.

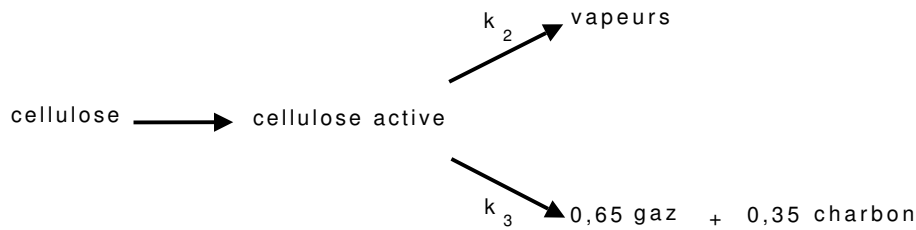


FIG. 2.6 – Schéma réactionnel selon [BSS79]

La cellulose est donc rapidement chauffée par un flux conductif transféré par l'ILC. Le composé intermédiaire se transforme ensuite en vapeurs, gaz ou aérosols. Rapidement, la vitesse de formation d'ILC est égale à la vitesse de sa transformation en produits de pyrolyse. Selon les conditions opératoires choisies lors de ces manipulations, la formation de charbon n'est pas observée.



FIG. 2.7 – Modèle de décomposition de la cellulose selon [Bou99]

Green et coll. [GZM97] essaient la modélisation d'une pyrolyse de cellulose d'une manière tirée d'un autre domaine de la science : par une approche utilisée dans la fission ou décomposition nucléaire. Selon cette idée et en utilisant le vocabulaire approprié à ce domaine, la cellulose vierge est «la parente initiale» qui se décompose en deux composés, la cellulose active et du gaz prompt. Les deux branches formées sont associées à deux rapports de branchement, γ et $(1 - \gamma)$ respectivement. La cellulose active se décompose ensuite en deux composés, vapeurs et gaz postérieur (β et $(1 - \beta)$). En impliquant ce schéma de dégradation, des modèles bien connus et déjà résolus de la physique nucléaire peuvent être utilisés. Cette approche très théorique de modélisation est comparée à deux séries de données. La première concerne la pyrolyse de la cellulose dans des conditions isothermes [GBF94], de 650 à 900°C et durant un temps de 50 à 500ms. L'autre série de données est obtenue par des manipulations dans une gamme de température entre 800 à 2100°C et entre 2,2 à 3ms [OM94]. Malgré son approche inhabituelle, Green se base sur le modèle de Broido-Shafizadeh en prenant en compte la cellulose active. Várhegyi et ses collègues [VAJJS97] par contre évoquent des doutes concernant l'existence de la cellulose active. Leurs valeurs expérimentales sont obtenues en utilisant une ATG avec un

spectromètre de masse associé en série. Ils comparent alors dans leur modélisation des valeurs expérimentales sur la base du modèle de Broido-Sahfizadeh les effets en prenant en compte ou pas l'existence de la cellulose active. Il faudra expliquer ici que cette réaction de formation de cellulose active n'engendre pas de changement en masse, donc il ne peut pas être prouvé directement. Vu que les résultats de la modélisation s'adaptent mieux aux valeurs expérimentales en cas de non-prise en compte d'étape de formation de cellulose active, Várhegyi et coll. nient son existence.

2.4.2 Les modèles utilisés pour l'hémicellulose et la lignine

hémicellulose(s) Très peu de travaux existent sur la dégradation thermique sous atmosphère inerte concernant l'hémicellulose. Les travaux faits sont souvent effectués en ATG. Dans la plupart des cas, les chercheurs utilisent les mêmes schémas cinétiques que pour la cellulose, mais en omettant la réaction formant le composé activé [FHWK02, VAJ89].

Baliga et coll. [BSM⁺03], qui travaillent sur le charbon obtenu à partir du tabac et de ses composés modèles, la cellulose, la lignine et la pectine, déterminent les températures à partir desquelles la biomasse initiale commence à fondre, c'est à dire de changer d'aspect morphologique. Ils mettent en lumière les changements de surface ou de la morphologie grâce à des photos MEB.

La cellulose étudiée commence à changer d'aspect de surface à partir de températures de 450°C, pour des températures supérieures à 550°C, toute la particule de cellulose change de structure. La phase fondue est une évidence pour l'ILC. Des études sur la pectine, le composé modèle représentant la famille des hémicelluloses, montrent qu'elle commence à changer de structure de la surface à des températures plus faible, d'environ 150°C, pour fondre entièrement à partir de températures de 250°C.

La lignine étudiée, qui est de type alkali, fond totalement pour des températures de 250°C, mais continue de changer d'aspect jusqu'à des températures de 750°C. Le tabac, qui est un mélange d'au moins trois composés étudiés séparément, se comporte comme la somme de ces constituants. Les régions riches en pectine commencent à changer de structure pour des températures très basses, le tabac connaît des changements jusqu'à des températures très élevées, ce qui permet de retrouver le comportement de la lignine. Les études qui portent bien plus loin que sur les températures de changement des différents composés permettent de mieux comprendre la pyrolyse fondamentale de la biomasse et de proposer des schémas cinétiques adaptés.

lignine(s) La lignine a été traitée plus souvent dans la littérature que l'hémicellulose. Malgré tout, la plupart des travaux se concentrent sur des travaux en ATG.

Manya et coll. [MVP03] travaillent sur la décomposition thermique en absence d'agent oxydant de la bagasse à sucre et de certains déchets forestiers en ATG. Comme beaucoup de chercheurs [TW98] ils essaient de modéliser les cinétiques observées par un modèle d'ordre zéro en faisant la superposition théorique des trois composés, cellulose, lignine, hémicellulose. Ils ne réussissent pas à décrire le comportement de leurs biomasses réelles. Ainsi ils passent la lignine en ATG

après avoir découvert que le problème vient de ce composé. Ils utilisent la lignine Kraft alkali et emploient les mêmes conditions qu'avec leur biomasses réelles, c'est à dire des vitesses de chauffe qui varient entre 5, 10 et 20 $K.min^{-1}$, un débit de gaz vecteur azote à 200 mL/min^{-1} et une température finale de 900°C. Ils déterminent une cinétique de troisième ordre pour la lignine, qui par la suite permet de décrire le comportement de leurs biomasses réelles.

Gomez et coll. [GMVP04] reprennent cette approche de Manya et ses collègues et confirment ces travaux pour d'autres types de biomasse, notamment le pin, le bois de hêtre, mais aussi sur une culture énergétique émergente, le chardon, en se basant sur les mêmes conditions opératoires dans leur ATG. Montané et coll. [MTFF05] critiquent cette approche. Ils disent que le fait de choisir un ordre de réaction de trois pour la lignine est arbitraire. Pour améliorer cette approche arbitraire, ils considèrent l'ordre de la réaction comme un paramètre à optimiser lors de leur modélisation des résultats expérimentaux. En tant que lignine ils choisissent une lignine Kraft de Lignotech Ibérica S.A. (Espagne), les conditions opératoires sont définies par une vitesse de chauffe de 10 $K.min^{-1}$, l'alimentation en gaz vecteur azote se fait à 50 $mL.s^{-1}$ et la température finale est de 750°C au maximum. Malheureusement ils ne pyrolysent pas la lignine pure, mais mélangée avec de l'acide phosphorique, leur but étant d'obtenir du charbon actif. La vitesse de réaction de la lignine «activée» par cet acide change en fonction de différents paliers de température.

2.4.3 Les modèles utilisés pour le bois

Parmi les modèles de réactions qui se basent sur la biomasse ou sur le bois, le modèle de Koufopoulos [KML89] (figure 2.8) a été confirmé par ses travaux. Ces travaux portent sur la pyrolyse de fines particules de biomasse, donc les effets de transfert de chaleur ou de matière ne doivent pas être pris en compte. Les différents types de bois utilisés sont le hêtre, des noyaux d'olives et des coquilles de noisettes. Les manipulations sont effectuées en ATG avec un montage qui permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon de biomasse sous gaz inerte pour une température donnée. Pour la modélisation le schéma cinétique de réaction utilisé (figurant dans 2.8) est un modèle qui part de l'hypothèse que la biomasse forme d'abord un composé actif, qui se dégrade ensuite par deux réactions compétitives en vapeurs et gaz et en parallèle à cette réaction en charbon.

Avec ce mécanisme de réaction Koufopoulos et coll. réussissent à bien modéliser et prédire le comportement en ATG du bois lors d'une pyrolyse (vitesse de réaction et formation de charbon résiduel). Dans leurs conclusions ils discutent les limites de leur modèle. Ils concluent que des analyses qui se basent, comme dans leur cas, rien que sur des pertes de masses, ne sont pas assez précises, vu qu'il y a des réactions qui se déroulent sans aucune perte en masse. Ces réactions ne sont pas prises en compte, ce qui implique que la modélisation se fait moins précise. Mais pour l'interprétation des valeurs expérimentales ce modèle appliqué est suffisant. Selon Koufopoulos et coll. il permettrait même de concevoir un appareil pour la dégradation thermo-chimique de la biomasse.

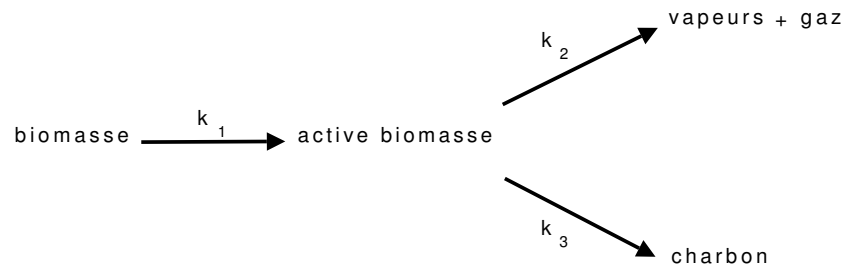


FIG. 2.8 – Schéma réactionnel pour des particules fines de biomasse [KML89]

Dans sa publication suivante [KPML91], Koufopoulos et coll. font des études sur des particules de biomasse plus grandes donc ils doivent prendre en compte les transferts de chaleur et de matière. Leur schéma réactionnel est également modifié (2.9), ils ne prennent plus en compte la biomasse activée et les voies de formation des produits sont changées. Du fait de la taille des particules, des réactions secondaires peuvent avoir lieu à l'intérieur du solide. Ces réactions secondaires sont prises en compte grâce à la réaction 3. Des particules de bois de différentes tailles ont été étudiées en fonction d'une température comprise entre 300 à 600°C, la manipulation étant la même que dans [KML89].

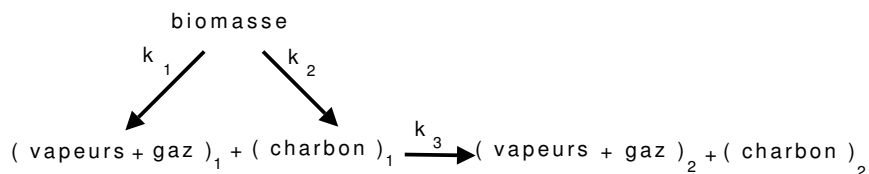


FIG. 2.9 – Schéma réactionnel pour des grandes particules de biomasse [KML89]

Ce modèle de réaction selon la figure 2.9 est également utilisé dans les travaux de Babu [BC04]. En se basant sur ce modèle cinétique ils modélisent sous trois approches différentes des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature [PZ84]. Leur première approche est une approche très générale, qui permet d'être appliquée à plusieurs systèmes de pyrolyse différents. Les deux approches qu'ils comparent à ce modèle appelé I, sont des approches plus spécifiques. Le modèle appelé II ne prend pas en compte des phénomènes de convection, pendant que leur modèle appelé III part de l'hypothèse que tout transfert de chaleur se fait par conduction. Les trois modèles

donnent de meilleurs résultats comparativement à un autre modèle de Jalan et Srivastava [JS99]. Les travaux de Lédé et coll. [BDM⁺99] mettent également en évidence le changement de phase du bois, donc la formation d'ILC, avant qu'il ne soit donné naissance à des produits gazeux et du charbon. Ces travaux sont donc en accord avec le mécanisme de réaction proposé par Koufopoulos et coll. et qui figure dans la figure 2.9.

Un autre modèle connu qui décrit la pyrolyse du bois est celui de Thurner et Mann [TM81]. Leurs valeurs expérimentales sont obtenues en pyrolysant du bois de chêne dans un four tubulaire. L'influence de la température est étudiée entre 300 et 400°C sous atmosphère d'azote. Les fractions obtenues en charbon, liquide et gaz ainsi que la composition des gaz sont données. La modélisation se fait avec un modèle simple : le bois se décompose selon trois réactions parallèles en charbon, liquide et gaz (figure 2.10). Dans leurs études ils prennent en compte la variation de la température de la biomasse. Ils arrivent à bien modéliser le comportement trouvé expérimentalement.

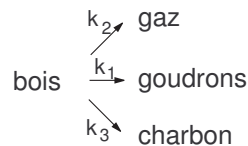


FIG. 2.10 – Schéma réactionnel selon [TM81]

Le même schéma de réaction est utilisé par Grønli et coll. [GM00] dans leurs travaux sur la pyrolyse du bois. Ils y ajoutent une réaction secondaire qui prend en compte le craquage des vapeurs en gaz, ce qui n'est pas présenté sur la figure 2.10. En effectuant une analyse de sensibilité de leur modèle, ils constatent que sur cette réaction secondaire les phénomènes de transfert de matière sont importants. Ces interactions entre réactions chimiques et transferts de matière et de chaleur rendent difficile la modélisation. Mais les résultats obtenus sont bien en accord avec les résultats expérimentaux. Le même modèle est utilisé par Luo et coll. [LWC05] dans ses travaux sur la pyrolyse de bois (type non précisé) dans un lit fluidisé. Il diversifie le craquage des vapeurs en deux produits formés en parallèle, des gaz et du charbon.

Un aperçu plus globale sur les différents schémas cinétiques proposés dans la littérature pour les réactions de craquage des vapeurs est donné dans la thèse de Sébastien Baumlin [Bau06], qui porte sur cette problématique.

Di Blasi [DBL97] regroupe dans un tableau cinq autres travaux menés afin de déterminer les cinétiques de dégradation lors d'une pyrolyse d'hémicellulose. Le type d'installation utilisé est exclusivement de l'ATG. L'exploitation varie en fonction des conditions appliquées et du schéma cinétique utilisé. Un tableau comparable est donné par Kifani-Sahban et coll. [KSBZ96a]. Ils y comparent les énergies d'activation obtenus en ATG par différents chercheurs et pour différentes

biomasses et composés modèles avec les valeurs qu'ils ont obtenues par pyrolyse lente d'eucalyptus en ATG.

Un modèle souvent utilisé en ATG est celui appelé « modèle de pseudo-composés indépendants » [MHBKM03, GMVP04, GVP05, GVDB02, JCFMG04, MVP03, MSG⁺06, MVJM04, OaF01, RS98, GPCR01, SGH01, TW98, VKKG03, Vut03]. Il s'agit d'interpréter une biomasse réelle en fonction d'au moins 3 composés appelés « composés pseudo ² » qui réagissent en parallèle, mais indépendamment l'un de l'autre. Pour le cas de la biomasse, les composés pseudos peuvent être assimilés à la cellulose, l'hémicellulose (les hémicelluloses) et la lignine. Pour chaque composé, une conversion β_i et une vitesse de conversion $d\beta_i/dt$ sont définis. La réaction globale de la biomasse réelle s'exprime donc selon :

$$-\frac{d\beta}{dt} = \sum_{i=1}^M c_i \frac{d\beta_i}{dt} \quad (2.1)$$

où M est le nombre des composés et c_i la fraction massique des produits gazeux (gaz permanents, vapeurs condensables) issus de la décomposition thermique du composé i. Chaque vitesse de conversion $d\beta_i/dt$ est définie en fonction de ses propres paramètres cinétiques :

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_i}{dt} &= k_{0,i} \exp^{-\frac{E_i}{RT}} (1 - \beta_i)^{n_i} \\ \beta_i &= \frac{w_{i0} - w_i}{w_{i0} - w_\infty} \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec :

$k_{0,i}$: facteur préexponentiel,

E_i : énergie d'activation apparente,

n_i : ordre de la réaction. Il est souvent fixé à 1.

w_i : La masse du résidu solide, w_{i0} est la masse initiale, w_∞ est la masse finale et w_i est la masse à l'instant t.

Les données fournies par ce type de modèle sont donc les énergies d'activation pour les différents composés estimés. Ainsi, dans la littérature se trouvent des données obtenue par ce type d'exploitation d'ATG de la cellulose, d'une ou plusieurs composés d'hémicelluloses et de la lignine. Parfois les auteurs prennent en compte l'évaporation de l'eau [TW98]. Dans ce cas ils traitent l'eau comme « composé pseudo » et traitent son évaporation selon l'équation 2.1. Roy et coll. [GPCR01] regroupent dans leur publication dans un grand tableau les différentes énergies d'activation mesurés de cette manière pour plus de 36 types de celluloses, 22 hémicelluloses et 13 lignines.

Slovák et son collègue [SS04] comparent dans leur publication les énergies d'activation obtenus en ATG sous différentes exploitations (une approche différentielle, une approche intégrale, une approche non-linéaire). Les différentes valeurs obtenues divergent en fonction du modèle utilisé

²Ce nom vient du fait que lors de la modélisation du problème, des composés prétendus sont inventés afin de simplifier la résolution mathématique.

pour l'exploitation d'une seule courbe. Néanmoins ils remarquent que le fait d'imposer un ordre de réaction de 1 permet d'obtenir des valeurs des différents exploitations qui sont proches.

2.5 Lois prévisionnelles

Une loi prévisionnelle, également appelée loi d'addition ou loi de superposition, permet de prédire le comportement d'un corps à partir de la connaissance du comportement des composés ainsi que de ses proportions qui constituent ce corps. Pour le cas de la pyrolyse de la biomasse, une telle loi, qui se présente sous forme d'équation mathématique, permet de prédire le comportement pyrolytique d'une biomasse à partir du comportement pyrolytique des composés qui forment la biomasse.

Comme écrit dans le chapitre 2.1, une biomasse est constituée de plusieurs composés. Pour simplifier, la biomasse peut être assimilée à un mélange de cellulose, hémicellulose(s), lignines et de cendres minérales. Chacun de ses composés peut être caractérisé par rapport à sa composition chimique, ses propriétés physiques ou chimiques, son comportement pyrolytique. Un mélange physique de plusieurs composés unifie les différentes propriétés des composés purs qui le constituent, si aucune réaction chimique a lieu. Ceci peut se traduire par la formule mathématique suivante, \aleph (dite aleph) est la variable qui caractérise la propriété en question :

$$\aleph_{mélange} = \sum_{i=1}^M c_i \times \aleph_i. \quad (2.3)$$

M est le nombre de composés dans le mélange et c_i la concentration du composé i dans le mélange. Pour titre d'exemple, la composition chimique en CHON de cinq composés fictifs et leur fraction massique dans un mélange sont notées dans le tableau 2.3. \aleph est dans cet exemple la «composition chimique en CHON» du mélange qui consiste des quatre différents composés C_1 , C_2 , C_3 et C_4 dans les proportions c_i indiquées. \aleph se calcule selon l'équation 2.3 à :

TAB. 2.3 – Exemple fictif, données pour lois prévisionnelles.

		C_1	C_2	C_3	C_4
C	% massique du composé i	10	10	50	99
H	% massique du composé i	30	15	30	0
O	% massique du composé i	5	15	10	0
N	% massique du composé i	55	60	10	1
c_i	% massique du mélange	1	28	19	52

$$\begin{aligned}
C_{\text{mélange}} &= 1 \times 10 + 28 \times 10 + 19 \times 50 + 52 \times 99 = 63,88 \\
H_{\text{mélange}} &= 1 \times 30 + 28 \times 15 + 19 \times 30 + 52 \times 0 = 10,2 \\
O_{\text{mélange}} &= 1 \times 5 + 28 \times 15 + 19 \times 10 + 52 \times 0 = 6,15 \\
N_{\text{mélange}} &= 1 \times 55 + 28 \times 60 + 19 \times 10 + 52 \times 1 = 19,77.
\end{aligned}
\tag{2.4}$$

L'application des lois prévisionnelles va plus loin que la détermination de propriétés physiques ou chimiques d'un mélange synthétique, mais veut s'appliquer également à des «mélanges» naturelles et leur comportement. Par mélange naturel, on entend des matières à leur état naturel qui consistent de différents composés, comme c'est le cas pour la biomasse.

Il est donc d'intérêt de savoir si les interactions entre les différents composés au sein de la matière jouent un rôle sur la propriété en question. Pour le cas de la biomasse, l'effet de dégradation des composés constituant la biomasse lors de l'extraction joue un rôle supplémentaire. Il est impossible d'extraire la lignine sans modifier sa structure. Pour les hémicelluloses, seul un, voire deux représentants de la famille des hémicelluloses peuvent être pris en compte, vu leur disponibilité sur le marché.

L'application des lois prévisionnelles à un comportement peut se faire pour le cas de la pyrolyse de la biomasse sur le rendement en charbon, gaz et vapeurs, la composition du gaz, la perte de masse, les constantes cinétiques, etc..

Koufopoulos et coll. mentionnent une forme globale de loi d'addition pour la pyrolyse de la biomasse en ATG dans la publication [KML89], qui est :

$$|biomasse| = c_{cell} |cellulose| + c_{lig} |lignine| + c_{hem} |hemicelluloses|. \tag{2.5}$$

Cette formule regroupe les différentes possibilités d'application, de «propriété ou de comportement». Les auteurs entourent les données expérimentales des différents composés et de la biomasse par des traits verticaux. Les facteurs c_{cell} , c_{lig} et c_{hem} sont les fractions massiques par lesquelles la cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont représentées dans la biomasse, voir tableau A.1. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur cette thématique, leurs travaux sont présentés par la suite. Ils sont regroupés en fonction du \aleph choisi.

2.5.1 Lois prévisionnelles sur des propriétés physico-chimiques d'une biomasse ou de son charbon

Quelques chercheurs essaient d'appliquer les lois prévisionnelles plutôt à des propriétés qu'à des comportements pyrolytiques. Trois exemples de ce choix de \aleph seront présentés dans ce chapitre 2.5.1.

Ganesh, Raveendran et coll. développent des lois prévisionnelles qui portent sur les pouvoirs calorifiques d'une biomasse et des produits issus de sa pyrolyse. En se basant sur les résultats obtenus et publiés dans [RGK95, RGK96], ils mesurent les pouvoirs calorifiques de chaque biomasse réelle, des composés modèles et de tous les produits obtenus à partir de ces biomasses.

Ainsi, en se basant sur une équation tel que :

$$\aleph = d (c_{lig}^{\gamma} c_{cell}^{\nu} c_{sil}^{\zeta}) \quad (2.6)$$

avec \aleph le pouvoir calorifique, c_{lig} la fraction en lignine, c_{cell} la fraction en cellulose et c_{sil} la fraction de silice (pour le charbon : cendres sans silice), ils déterminent pour les charbons, les liquides et les gaz une équation pour prédire le pouvoir calorifique. Les variables d , γ , ν et ζ sont déterminées. Des corrélations analogues sont déterminées pour le contenu en énergie des charbons, liquides et gaz. Par la suite les auteurs s'occupent de la validité de leurs équations pour des biomasses déminéralisées. En fait, l'influence de certains minéraux comme le zinc et le potassium est de type catalytique et peut changer le pouvoir calorifique. Les corrélations pour exprimer le changement du pouvoir calorifique par rapport à une biomasse non-déminéralisée sont moins exactes que les corrélations pour déterminer le pouvoir calorifique à partir de la fraction en lignine, cellulose et silice. Mais elles sont capables de prédire le changement d'une manière satisfaisante, avec des erreurs standards en dessous de 16%.

Khezami et coll. [KCTC05] analysent la surface des charbons actifs obtenus par cellulose, xylane, lignine et bois (sans précision du type) avec les méthodes BET³ et l'adsorption en phase aqueuse. Une loi prévisionnelle selon l'équation 2.6 ne s'applique pas en ce qui concerne les surfaces d'adsorption. La surface de la cellulose est très proche de celle du bois. Les auteurs concluent que l'extraction de la lignine et de l'hémicellulose du bois modifie amplement leur structure, ce qui a pour conséquence d'autres types de formation de charbon comparé à la formation de charbon des composés incrustés dans le bois. Ils expliquent ainsi les différences entre les différents charbons actifs, qui restent par contre assez petites.

Une autre analyse des charbons obtenus par pyrolyse entre 400 et 650°C de bois, d'herbe et de paille est menée par Bardet et coll. [BHG⁺07]. Cette fois-ci l'analyse et la caractérisation des résidus solides obtenus par pyrolyse se fait par résonance magnétique nucléaire, RMN. Les auteurs ne voient aucune différence entre les résultats obtenus sur les différents charbons, malgré le fait que les biomasses réelles initiales se distinguent beaucoup en ce qui concerne leurs fractions en cellulose, hémicelluloses et lignines. Ils nient l'influence de l'origine et donc de la composition d'une biomasse sur le charbon obtenu.

Conclusion Suite aux résultats de comparaison des surfaces d'adsorption des charbons actifs, il semble donc évident que lors d'une extraction la structure des différents composés, notamment de la lignine, est modifié fortement. D'autres études supplémentaires sur ce paramètre seraient

³Les 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. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est donc 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 BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation $S = n S_m$, où S est la surface totale de l'échantillon, n le nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche et S_m la surface d'une molécule de gaz. L'unité de la surface selon BET est $m^2.g^{-1}$.

nécessaire pour mieux pouvoir comprendre l'influence de la modification des composés extraits sur la structure du charbon actif obtenu après pyrolyse.

Dans le cas de l'application des lois prévisionnelles sur le pouvoir calorifique, le plus grand écart observé reste faible. Il est donc possible de prédire un paramètre non influencé par le changement de la structure des différents composés. Des études supplémentaires reconforteront cette première conclusion.

2.5.2 Lois prévisionnelles sur des changements en masse lors d'une pyrolyse

Des lois prévisionnelles qui portent sur les différentes masses et leur changements sont plus nombreuses que des lois sur des propriétés physiques ou chimiques, comme évoquées dans 2.5.1, dû au fait que beaucoup de travaux sur la pyrolyse se font en ATG. Ce chapitre 2.5.2 regroupe les travaux connus sur \aleph qui est défini ici variable pour les valeurs expérimentales de pertes de masses, masses résiduelles après pyrolyse, masses des volatiles ou encore, masses de vapeurs ou de gaz.

Un des premiers travaux dans le domaine des lois prévisionnelles est celui de Koufopoulos, Maschio et Lucchesi [KML89]. Ils étudient les trois composés modèles de la biomasse ainsi que quatre biomasses modèles. L'application de l'équation 2.5 aux résultats obtenus en ATG⁴, c'est à dire la perte de masse, leur permet de comparer des courbes calculées aux courbes obtenues expérimentalement pour les biomasses réelles. Le plus grand écart est de 7% massique. Ils précisent et démontrent que cette loi prévisionnelle s'applique mieux pour des biomasses réelles dont la partie d'extractibles est retirée. Ils expliquent ceci par le fait que la fraction des extractibles et minéraux n'est pas prise en compte par l'équation 2.5. Ils avancent que cette partie d'une biomasse n'a pas beaucoup d'influence sur le comportement thermique.

Un petit apport à la question des lois prévisionnelles est fait par Rao et coll. [RS98]. Ils reprennent les valeurs de Koufopoulos et coll. [KML89], font une analyse supplémentaire sur les pellicules de riz sous les mêmes conditions que Koufopoulos et coll. et confirment les lois prévisionnelles établis dans [KML89].

Dans [KSBZ96b], Kifani-Sahban et coll. étudient le comportement d'eucalyptus et des trois composés modèles en ATG⁵. Ils observent que les valeurs de perte de masse de la biomasse réelle et de la biomasse synthétique sont très proches en dessous des températures de 335°C, mais qu'ils divergent à partir de cette température. Selon eux, cette divergence s'explique par l'interaction des inorganiques présents dans la biomasse réelle pendant la pyrolyse.

Suite aux résultats en ATG sur la perte de masse lors d'une torréfaction⁶, donc une pyrolyse à plus basse température, Prins et coll. [PPJ06] nient l'existence de lois prévisionnelles. Dans

⁴débit d'azote de 2,5 mL.min⁻¹, masse maximale de biomasse de 20 mg, vitesse de chauffe de 5, 20 ou 80 K.min⁻¹, température 100 à 950°C.

⁵masse initiale 5 mg, vitesse de chauffe 5 K.min⁻¹, débit d'azote 10 mL.min⁻¹, températures ≤ 1000°C

⁶vitesse de chauffe de 10 à 100 K.min⁻¹, masse initiale de 2 à 10 mg, débit d'azote de 20 mL.min⁻¹, températures entre 230 et 300°C

cette gamme de températures basses, la distinction de la dégradation d'un composé modèle de l'autre ne se fait pas clairement. Il y a des interactions entre la décomposition de l'hémicellulose et celle de la cellulose, les composés modèles ne réagissent selon Prins pas individuellement. Ils réconfortent leur théorie par des références à d'autres chercheurs ayant trouvé le même résultat en torréfaction [LAR02].

Une étude effectuée en PY-GC/MS⁷ a été menée par Alèn et coll. [AKO96]. La biomasse, le pin, et ses différents composés sont pyrolysés, les lois prévisionnelles appliquées aux différents résultats comme la perte de masse et la composition des gaz. Les auteurs concluent qu'une biomasse se comporte comme la somme de ses constituants.

Un travail très méthodique sur les lois prévisionnelles est fait par Yang et coll. [YYC⁺06b]. Ils étudient en ATG la cellulose, la lignine et l'hémicellulose en composés seuls, neuf mélanges binaires et trois mélanges ternaires. Ils représentent la composition des différents mélanges choisis sur un diagramme ternaire, dont les sommets représentent les composés purs⁸. En ce qui concerne les mélanges binaires cellulose/ hémicellulose, ils observent un léger déplacement des pics à des températures plus élevées de 10°C. Ils attribuent cet effet à la cellulose, qui ralentit les transferts de chaleur et de matière de l'hémicellulose. De même ils attribuent aux résidus solides de l'hémicellulose de ralentir la décomposition de la cellulose. Les mêmes phénomènes sont observés pour les mélanges binaires avec la lignine. Les résultats sur les mélanges ternaires confirment cette tendance, il n'y a pas d'interaction entre les trois différents composés purs en mélange synthétique à part le léger déplacement des pics. À l'aide de l'équation 2.5 et des résultats de pyrolyse des composés purs, des pertes de masses théoriques sont calculées. Les chercheurs proposent trois domaines de décomposition, c'est à dire trois intervalles de température et appliquent l'équation 2.5 pour chaque intervalle. La comparaison des résultats calculés avec les résultats expérimentaux montre un écart maximal de 6,4%. Pour valider leur loi prévisionnelle sur une biomasse réelle, ils passent trois biomasses réelles de composition connue en ATG. Ils inversent leurs équations sur les pertes de masses et essaient de prédire la composition des trois différentes biomasses réelles en ce qui concerne la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La comparaison de ces résultats avec les résultats obtenus par des voies classiques d'extraction montre de très grands écarts. Par exemple, pour une même biomasse, la fraction de cellulose calculée est deux fois plus grande que celle mesurée par extraction, tandis que la fraction de lignine pour cette même biomasse est égale à zéro pour leurs calculs et de 24% pour les analyses classiques. Selon leurs résultats, les lois prévisionnelles ne s'appliquent pas à des biomasses réelles, mais uniquement à des biomasses synthétiques. Ils expliquent ces grands écarts par l'influence des minéraux et des extractibles.

Wang et coll. [WLLC08] travaillent sous des conditions d'hydrolyse en ATG⁹. C'est une pyrolyse qui se fait sous hydrogène pure ou sous gaz de synthèse. Les biomasses étudiées sont les trois composés modèles classiques, la biomasse réelle est de la sciure de bois. Les biomasses

⁷température entre 400 et 1000°C, masse initiale 2 mg, vitesses de chauffe de 1000 K.s⁻¹.

⁸vitesse de chauffe 10 K.min⁻¹, masse initiale 20 mg, débit d'azote 120 mL.min⁻¹, températures ≤ 900°C

⁹débit du gaz vecteur hydrogène 45 mL.min⁻¹, masse 20 mg, vitesses de chauffe 5, 10, 15 et 20 K.min⁻¹, température finale de 600°C

synthétiques qu'ils étudient en hydrolyse sont les mélanges binaires 1 : 1 et un mélange ternaire 1 : 1 : 1. Les résultats leur montrent que le comportement de la cellulose est influencé dans les mélanges binaires par la lignine ou l'hémicellulose respectivement. Les valeurs prédites selon l'équation 2.5 sur les pertes des masses montrent un grand écart par rapport aux valeurs expérimentales. Par contre, le mélange de lignine avec de l'hémicellulose se comporte selon les prévisions, il n'y a pas d'interaction entre ses deux composés modèles. Le mélange ternaire ne se comporte pas selon les attentes basés sur l'équation 2.5. Les interactions observées pour les mélanges binaires avec la cellulose jouent un rôle pour ce mélange synthétique également.

Raveendran et coll. travaillent en ATG¹⁰ et en parallèle avec un réacteur à lit fixe¹¹ [RGK96]. Pour les études en ATG, ils comparent quatorze différentes biomasses avec des biomasses synthétiques. Leur étude se distingue par rapport à l'étude de Caballero et coll. [CFM96, CCFM97] par le fait qu'ils prennent en compte les minéraux pour chaque biomasse synthétique¹². L'écart des courbes obtenus en ATG des biomasses réelles avec des biomasses synthétiques dépend beaucoup de la cellulose utilisée. Les résultats obtenus en utilisant pour les biomasses synthétiques de la cellulose Whatman ne permettent pas de retrouver le comportement de la biomasse réelle. Si, par contre, les biomasses synthétiques sont fait avec de la cellulose extrait par leur soins de la biomasse initiale, la déviation entre les deux courbes n'excède pas de 13 à 18% d'erreur standard. Comme le confirme Antal [AJVJ98], la structure de la cellulose, c'est à dire sa cristallinité, a un rôle majeur dans le comportement pyrolytique. Les déviations de 13 à 18% sont selon Raveendran et coll. du à des influences des minéraux et de la densité. En effet, un test sur plusieurs biomasses réelles et leurs partenaires synthétiques montre que les deux courbes sont plus proche l'une de l'autre si la biomasse synthétique est préparée sans la fraction des cendres.

En lit fixe, Raveendran et coll. déterminent les rendements en charbon, vapeurs et gaz pour les trois composés modèles et pour six biomasses réelles. L'application d'un calcul selon l'équation 2.5 sur les différents rendements se fait sans prise en compte de la fraction des cendres. La meilleure prévision se fait pour le rendement en charbon de la paille de riz, il n'y a que 0,3% d'écart. Les autres écarts pour le rendement en charbon varient entre +22,4% et -17,5%. Pour les vapeurs, les écarts varient de +78,2% à -11,0%, pour les gaz de +22,7% à -35,5%. Ils expliquent ses grands écarts par l'interaction des polymères entre eux au sein d'une biomasse réelle, mais également par l'influence des inorganiques et par des réactions secondaires.

Les travaux de Svenson et coll. [SP04] sur la pyrolyse de la cellulose, xylane de bouleau, lignine de bouleau et du bois de bouleau sont déjà décrits auparavant 2.3. Les gaz produits ne sont pas analysés, la perte de masse et la masse de charbon peuvent être déterminées. Svenson et coll.

¹⁰masse initiale de 5 à 10 mg, vitesse de chauffe 50 K.min⁻¹, débit d'azote 50 mL.min⁻¹, températures entre 300 à 1000°C

¹¹Réacteur comparable au réacteur décrit en [BBF⁺05] : un tube parcouru par de l'azote 500 mL.min⁻¹ est chauffé à 500°C. 10 à 25 g de biomasse sont introduit dans le réacteur à l'aide d'une cuillère à long baton, des pièges froids permettent de récupérer à la sortie les vapeurs. Le débit des gaz produits est mesuré et leur quantité déterminée. Ce réacteur permet donc d'obtenir les valeurs de rendement en charbon, gaz et liquides.

¹²Pour obtenir les bons minéraux, ils prennent la biomasse respective, l'incinèrent et utilisent les cendres obtenus comme quatrième fraction dans ce mélange.

trouvent une bonne conformité des résultats de bois de bouleau confronté aux résultats superposés calculés selon l'équation 2.5. Dans leurs études ils trouvent que le xylane et non pas la lignine est le grand fournisseur du charbon : jusqu'à 70% du charbon formé provient du xylane. Gani et coll. [GN07] ne travaillent en ATG¹³ qu'avec des mélanges binaires en cellulose et lignine. Ils remplacent donc l'holocellulose¹⁴ détectée dans les biomasses réelles par la cellulose pure dans leurs biomasses synthétiques. Ils constatent que les mélanges synthétiques deviennent moins réactifs et que la quantité de résidu solide augmente si la fraction de lignine devient plus important. Ils déterminent une relation linéaire entre la fraction de la lignine et le résidu solide, les biomasses réelles testées s'alignent bien sur cette corrélation linéaire. En connaissant alors la fraction de lignine d'une biomasse donnée, la corrélation permet de prédire la quantité de résidu solide après pyrolyse. Les deux composés modèles réagissent alors indépendamment l'un de l'autre.

Une autre étude qui porte sur la quantité de résidu solide, mais qui se fait sous condition de combustion, trouve la même tendance. Rhén et coll. [RhGW07] étudient la combustion d'une seule biomasse, de sapin rouge, mais ayant différentes compositions en cellulose, hémicelluloses et lignine (branches, écorce, tronc etc.). La combustion se fait dans un four électrique alimenté d'un mélange d'azote et d'oxygène, la température du four est contrôlée par un thermocouple. Grâce à une fenêtre le procédé peut être observé et les auteurs arrivent à distinguer optiquement une phase de pyrolyse d'une phase de combustion du résidu solide. Chaque manipulation est caractérisée par le rendement en charbon. Les auteurs ne font pas des lois prévisionnelles dans le sens du terme de l'équation 2.5. Ils se basent plutôt sur la quantité de lignine de chaque biomasse et retrouvent une corrélation linéaire de rendement en charbon en fonction de la fraction de la lignine présente dans la biomasse initiale. Pour prédire donc la quantité de charbon produite lors d'une combustion, il suffit de connaître la fraction de lignine de la biomasse initiale.

Une autre approche des lois prévisionnelles par Raveendran et coll. consiste à considérer une biomasse en fonction de la fraction en lignine et de minéraux [RGK95], notamment le zinc et le potassium. Les études sont menées dans le réacteur à lit fixe mentionné ci-dessus. Suite à une étude de l'influence des minéraux sur le comportement de treize différentes biomasses, les auteurs proposent une équation différente de l'équation 2.5, mais qui peut prédire le changement de la quantité de volatiles produits lors d'une pyrolyse après déminéralisation. Cette corrélation est :

$$\Delta V = d (c_{lig}^{\gamma} c_{Zn}^{\nu} c_K^{\zeta}) + e \quad (2.7)$$

avec ΔV la différence massique des volatiles produits lors de la pyrolyse avant et après déminéralisation, c_{lig} la fraction en lignine, c_{Zn} la fraction de zinc et c_K la fraction en potassium. Les valeurs des facteurs linéaires d , e et des facteurs exponentiels γ , ν et ζ sont obtenues par optimisation non-linéaire des différentes biomasses testées. La corrélation est testée pour une biomasse supplémentaire et s'avère correcte. Elle permet donc de prédire le changement en production de volatiles si des minéraux sont retirés ou ajoutés à une biomasse.

¹³vitesse de chauffe $20 K.min^{-1}$, température $\leq 900^{\circ}C$, débit d'azote $120 mL.min^{-1}$, masse d'échantillon $7 mg$

¹⁴Le terme holocellulose regroupe la fraction de cellulose et des hémicelluloses.

Une autre étude traite la quantité de vapeurs obtenues par lois prévisionnelles. Sagehashi et coll. [SMSS05] étudient le comportement des trois composés modèles et d'une biomasse réelle sous condition de ce qu'ils appellent "la pyrolyse sous vapeur superchauffée"¹⁵. En appliquant l'équation 2.5 à leurs résultats obtenus avec les composés purs, ils retrouvent les données expérimentales de la biomasse réelle en ce qui concerne la fraction de vapeurs obtenus. Ceci s'applique à la fraction de vapeurs obtenus en fonction du temps (pour une température donnée), mais aussi en fonction de la température (pour temps de conversion donné). Les écarts varient entre -5% à +21%. Par contre, la prévision de la composition des vapeurs ne fonctionne pas avec la loi selon l'équation 2.5. La fraction en furfurale et en lévoglucosanes obtenue par la biomasse réelle est en dessous de la fraction calculée, tandis que la fraction des phenols est au-dessus. Les auteurs essaient d'expliquer cet écart par la formation de résines de phenols à partir de phenols et de furfurales. Une autre explication est que la fraction d'holocellulose dans la biomasse réelle agit en tant que donneur d'hydrogènes, qui réduisent les radicaux avant que ceux-ci ne se recombinent, ce qui est le cas pour la pyrolyse de la lignine seule. Les lois prévisionnelles ne sont pas testées pour la masse du résidu solide et les gaz.

Di Blasi et coll. étudient le comportement pyrolytique de différents types de bois dans un réacteur en quartz chauffé par radiation infrarouge¹⁶. Les bois se distinguent par leurs fractions en cellulose, hémicellulose et lignine [DBBSH01], ils sont appelés par Di Blase et coll. des bois durs et des bois moux. Le lien avec les lois prévisionnelles se trouve dans l'interprétation des résultats obtenus, même si les chercheurs ne formulent pas de lois prévisionnelles concrètes. Ils interprètent les rendements en charbon, liquides et gaz des différentes biomasses sur la base de leurs fractions initiales de composés modèles. Les bois appelés moux, ayant un autre type de lignine (softwood lignine), commencent leur dégradation pour des flux incidents plus élevés et leur conversion dure plus longtemps dû à la réactivité plus faible de cette lignine comparé à la lignine de bois appelés durs. Ils déterminent une influence mutuelle de la cellulose, d'hémicellulose et des extractibles sur la température de dégradation. En effet, en fonction des fractions respectives de chaque composé, cette température varie : plus la somme des fractions d'hémicellulose et d'extractibles est supérieure à la fraction de la cellulose, moins la température est élevée. La somme des fractions de lignine et d'extractibles joue sur la quantité de résidu solide obtenu après pyrolyse, tandis que la fraction de l'holocellulose joue notamment sur la quantité de gaz et liquides obtenue. L'effet de la fraction de lignine dans la biomasse initiale sur le rendement en résidu solide est déjà observé

¹⁵Leur système consiste en un réacteur divisé en trois parties, chaque partie ayant un volume de 15L. Dans chaque partie, une quantité de biomasse est disposée après avoir préchauffé cette partie à la température souhaitée à l'aide de la vapeur surchauffée. La température est variée entre 150 et 400°C. La pyrolyse se déclenche en introduisant dans toutes les parties du réacteur simultanément de la vapeur d'eau surchauffée à 700°C en tant que gaz vecteur. Ceci mène à des vitesses de chauffe de 5 à 10 $K.min^{-1}$. La quantité totale de biomasse introduite dans toutes les parties du réacteur varie entre 20 à 124 g. A la sortie de chaque partie du réacteur, les gaz produits sont condensés en liquides et gaz permanents, chaque phase est étudiée à l'aide d'un HPLC ou d'un GC. Le résidu solide est obtenu après chaque manipulation une fois le réacteur refroidi. Des bilans de carbone sont effectués après chaque manipulation. Les biomasses étudiées sont de la cellulose (Avicel de Merck), le xylane de bouleau (Sigma Aldrich), la lignine Alkali (Sigma Aldrich) et la biomasse réelle est du Sugi, un cèdre japonais.

¹⁶conditions de flux incidents (28 à 80 $kW.m^{-2}$)

par d'autres chercheurs [RhGW07, GN07].

Par la suite seront présentées brièvement quelques études sur des lois prévisionnelles qui portent plus sur des mélanges synthétiques que sur des mélanges «naturels». C'est à dire que les chercheurs étudient la co-pyrolyse de la biomasse avec d'autres combustibles, comme par exemple la lignite ou des déchets comme du plastique. L'intérêt de pyrolyser parallèlement une biomasse avec un autre composé provient d'une part de la nécessité de mieux comprendre la conversion thermique des déchets municipaux solides (cas de copyrolyse avec polystyrène, polypropylène, polyéthylène,...). D'autre part, la co-pyrolyse (comme la co-combustion et -gazéification) de la biomasse avec de la houille a l'avantage de réduire les émissions de plusieurs produits polluants comme les NO_x , SO_x , PAH , VOC et TOG ¹⁷ qui se forment en dégradant thermochimiquement la houille (ou des résidus de pétrole) seule.

Sorum et coll. [SGH01] travaillent sur des mélanges de différents types de biomasse, comme par exemple du pin, papier journal ou du carton et le mélangent avec LDPE, HDPE, PS, PP¹⁸. Il s'avère que la superposition des résultats obtenus avec des composés purs selon l'équation 2.5 ne s'applique aux résultats des mélanges synthétiques que pour des températures basses, c'est à dire en dessous de 400°C. Au dessus de cette température des grands écarts sont observés entre les pertes de masses obtenues en ATG. Une possibilité d'explication de ces différences se base sur la libération de HCl qui aurait un effet catalytique sur la dégradation de la cellulose. Un mélange de biomasse avec du PVC augmente la réactivité de la biomasse. Il y a donc des interactions entre les différents types de composés.

García-Peréz et coll. [GPCR01] étudient la co-pyrolyse de la bagasse de sucre avec des résidus de pétrole en ATG et trouvent qu'entre les deux composés il n'y a pas d'interactions majeures lors d'une co-pyrolyse. Les courbes théoriques calculées à l'aide de l'équation 2.5 ne dévient que de très peu des courbes expérimentales respectives. Les quelques déviations mineures sont expliquées par des interactions entre les gaz formés et les solides n'ayant pas encore réagis ou également par des réactions secondaires.

Vamvuka et coll. [VKKG03] pyrolysent des mélanges de trois différentes biomasses avec de la lignite de Grèce. La superposition des résultats expérimentaux selon l'équation 2.5 pour les pertes de masses donne la même courbe que les courbes des mélanges obtenues par expérience. La plus grande déviation entre les deux courbes est de 1,4%. Ils précisent que les mélanges sont de plus en plus réactifs en augmentant la fraction de la biomasse.

Vuthaluru [Vut03] étudie en ATG la copyrolyse de charbon d'Australie avec de la paille de blé ou des déchets en bois. Il détermine qu'il n'y a pas d'effets d'interaction entre les deux composés, le

¹⁷hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAH : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) ; composés organiques volatiles (VOC : Volatile Organic Compounds) ; gaz organiques (TOG : Total Organic Gases), tous ces composés chimiques participent à des réactions photochimiques, c'est à dire qu'ils réagissent avec d'autres polluants sous l'influence du soleil à la formation de l'ozone troposphérique

¹⁸polyéthylène de densité inférieure (low density PE), de densité supérieure (high density PE), polystyrène et polypropylène

comportement d'un mélange est prévisible. Néanmoins, plus la fraction de biomasse est élevée, plus la température de dégradation du charbon baisse. Il explique ce phénomène par l'influence grandissante (par rapport aux autres mélanges) de la biomasse.

Des mélanges de coquilles de noisettes avec de la lignite turque sont étudiés par Haykiri et Yaman [HAY07] en ATG. Ils observent que des lois prévisionnelles s'appliquent à partir d'une température de 330°C, en dessous il y a des effets de synergie qui se manifestent par un écart entre la prévision et l'expérimental de 8,5%.

L'analyse de mélanges de biomasse avec des plastiques (PE, PP) est faite par Zhou et coll. [ZWHC06]. L'écart observé entre les courbes expérimentales et les courbes obtenues à l'aide de l'équation 2.5 varie en fonction du mélange entre 6 à 12%. Selon les auteurs cela représente un écart non négligeable, qui indique qu'il y a des interactions entre les différents composés lors de la pyrolyse.

Des lois prévisionnelles sont également recherchées dans le domaine de la valorisation thermique d'autres types de combustible que la biomasse. Ainsi, Rocha et coll. [RGS⁺05] travaillent sur des résidus de pétrole qu'ils mélangent à plusieurs additifs de la chimie fine industrielle. Ils observent de grandes différences de comportement en ATG, notamment en ce qui concerne la quantité de résidu solide. En fonction de l'additif choisi, le mécanisme de dégradation du mélange peut être modifié au regard des mécanismes des composés purs.

Seidelt et coll. [SMHB06] par contre ne détectent pas d'interactions du tout lors de leur étude en ATG sur des additives dans des caoutchoucs. Ils arrivent même à appliquer des lois prévisionnelles à leurs paramètres cinétiques détectés. Donc comme pour le monde de la biomasse, les recherches des différents chercheurs donnent d'autres résultats sur les lois prévisionnelles.

Conclusions Les différentes études qui traitent l'application des lois prévisionnelles sur des masses de produits obtenus lors d'une pyrolyse trouvent des résultats très variés et concluent en fonction qu'il est possible/ impossible de prédire un comportement d'une biomasse à l'aide des lois. Il faut néanmoins prendre en compte que le critère pour dire qu'une loi prévisionnelle s'applique ou pas varie beaucoup en fonction de l'interprétation des différents chercheurs. Ainsi, il y a des chercheurs qui qualifient un écart de maximum 12% trop significatif [ZWHC06], tandis que d'autres confirment l'applicabilité des lois d'addition tout en observant des écarts plus importants. En terme de tendance générale, la plupart des auteurs cités en ce chapitre 2.5.2 déterminent une influence de la fraction du composé lignine sur la quantité de résidu solide obtenu. Ainsi, une étude approfondie sera menée lors de la partie expérimentale de cette thèse sur ce composé, en variant les différents types de lignine, afin de déterminer l'influence de son origine sur son comportement pyrolytique.

L'influence des cendres minérales ou des inorganiques et les changements de la structure des composés lors de leur extraction sont également souvent cités pour expliquer des écarts entre ce qui est prédit par loi prévisionnelle et ce qui est observé expérimentalement. Ainsi, non pas que

les modifications importants sur la structure de la lignine sont mentionnées, mais aussi l'influence du type de cellulose (sa cristallinité). Il est donc important d'interpréter les résultats en fonction de la connaissance des composés purs utilisés.

2.5.3 Lois prévisionnelles sur des fractions c_{cell} , c_{lig} et c_{chem} d'une biomasse réelle

Plusieurs chercheurs essaient de déterminer à partir du comportement d'une biomasse et du comportement de ses composants les fractions c_{cell} , c_{lig} et c_{chem} de ses composés dans la biomasse en question. Ceci permettrait de déterminer des propriétés d'une biomasse sans passer par le stade d'une extraction qui est longue et fastidieuse.

Ghetti et coll. [GRA95] montrent que selon la méthode d'extraction utilisée, la fraction de lignine déterminée peut varier entre 2,2 à 26%. Ils prouvent par une série de tests en ATG¹⁹ que la lignine, se composant de cycles aromatiques, se décompose lors d'une combustion à des températures supérieures à celle de la décomposition de la cellulose et des hémicelluloses. Les résultats de cette analyse leur permet de tracer une courbe d'étalonnage qui relie la valeur du signal de l'ATG à la quantité de lignine dans la biomasse initiale. Des tests sur d'autres biomasses réelles de composition connue confirment cette courbe d'étalonnage. Leur travail est donc une sorte de loi prévisionnelle inversée : au lieu de prédire le comportement d'une biomasse réelle en fonction des différents fractions des trois polymères, ils déterminent la fraction d'un polymère en connaissant le comportement de la biomasse réelle.

Les études d'Orfao et coll. [OaAF99] étudient la pyrolyse de plusieurs biomasses et des composés modèles en ATG²⁰ pour déterminer les valeurs de c_{cell} , c_{lig} et c_{chem} des biomasses en question. Les valeurs déterminées sont en accord avec la littérature en ce qui concerne les types de bois étudiés. Pour un échantillon d'écorce, riche en inorganiques et extractibles, la loi prévisionnelle inversée ne donne pas les valeurs reportées dans la littérature. Ils utilisent les valeurs a, b et c des fractions déterminées pour calculer par la suite la conversion maximum globale de chaque biomasse (qui est reliée à la quantité de volatiles formés). Les écarts entre ce calcul et les valeurs expérimentales varient entre -4,6 à +4,5% pour les bois, mais vont jusqu'à +38,5% pour l'écorce. Ceci s'explique par la grande partie d'extractibles présents dans l'écorce et qui n'est pas pris en compte lors des calculs.

Biagini et coll. [BBT06] travaillent en ATG²¹ couplé avec un FTIR²². Ils étudient plusieurs biomasses et déchets organiques industriels. A l'aide des résultats obtenus, les auteurs recalculent la composition respective en cellulose, lignine et hémicelluloses des biomasses étudiés. Les valeurs d'a, b et c calculées sont comparables aux valeurs mentionnées dans la littérature. Ils essaient

¹⁹masse initiale 15 mg, vitesse de chauffe 15 K.min⁻¹, débit d'air 150 mL.min⁻¹, température entre 300 à 1000°C

²⁰vitesse de chauffe 5 K.min⁻¹, masse initiale 10 mg, débit d'azote 200 mL.min⁻¹, température entre 300 et 900°C

²¹vitesse de chauffe de 20 K.min⁻¹, température entre 105 et 1000°C, débit d'azote 60 mL.min⁻¹, masse d'échantillon 15 mg

²²Fourier transform infrared spectroscopy : permet l'analyse des gaz sortant de l'ATG

ensuite d'appliquer l'équation 2.5 à la composition des produits gazeux issus de la pyrolyse. Pour toutes les biomasses les valeurs calculées concordent très bien pour CH_3OH et CH_4 , un peu moins bien pour $HCOOH$, CO , CO_2 et H_2O . Pour la boue de papier, les lois de prévision ne s'appliquent pas du tout. Les auteurs expliquent les écarts observés à l'aide de la grande fraction en minéraux dans ce mélange, qui peut aller jusqu'à 47% massique pour les boues de papier.

Conclusion Comme déjà observé dans le cas des lois d'addition sur les différentes masses des produits obtenus en pyrolyse (chapitre 2.5.2), les études présentés dans ce chapitre 2.5.3 confirment que la lignine a une grande influence sur le comportement d'une biomasse et qu'il peut être suffisant de baser sa loi d'addition sur ce composé seule (voir [GRA95]).

Les autres études présentées attribuent un grand effet à la présence des inorganiques et expliquent des écarts entre les prévisions et les manipulations par l'interaction des inorganiques.

2.5.4 Lois prévisionnelles sur des compositions

Plusieurs auteurs essaient d'appliquer des lois prévisionnelles sur la composition des produits issus d'une pyrolyse. Ainsi, la composition des produits gazeux, vapeurs et gaz permanents, issus de la pyrolyse d'une biomasse réelle est mise en relation par des lois prévisionnelles avec la composition déterminée à l'aide d'une pyrolyse des composés d'une biomasse.

L'étude de Biagini et coll. [BBT06] qui porte entre autre sur la composition des produits gazeux obtenus est déjà mentionnée dans 2.5.3, ainsi que les études de Alen et coll. [AKO96] et de Sageshashi et coll. [SMSS05], déjà évoquées dans 2.5.2.

Caballero et Marcilla [CFM96, CCFM97] font des études sur les lois prévisionnelles en pyrolyse flash (Pyroprobe 1000 CDS instruments²³) et en pyrolyse lente (ATG²⁴). Le Pyroprobe permet d'analyser la composition des gaz produits. Les biomasses modèles, l'holocellulose de Kruchner et la lignine Klason, sont extraites de leur biomasse réelle, des coquilles d'amandes et des noyaux d'olives. Les chercheurs créent une biomasse synthétique en mélangeant l'holocellulose et la lignine selon les fractions présents dans les coquilles d'amandes (voir A.1). En ce qui concerne les gaz produits, une loi prévisionnelle est trouvée pour CO , CO_2 et H_2O , mais cette loi n'arrive pas à prédire les hydrocarbures, les valeurs obtenus sont en dessous des valeurs de la biomasse réelle (pour le propylène, l'éthane, le méthanol et le formaldéhyde). Leur étude an ATG montre que la perte de masse de la biomasse synthétique diffère de celle de la biomasse réelle. Ils expliquent ces différences par la dégradation des biomasses modèles lors du procédé d'extraction. Pour eux, les biomasses modèles ne sont plus représentatives des polymères à l'intérieur d'une biomasse. Ils ajoutent que même, si on pouvait extraire les polymères sans qu'on alterne leur structure, une biomasse synthétique ne se comporterait pas de la même manière qu'une biomasse réelle correspondante. Les interactions des différents polymères au sein d'une biomasse réelle n'existent

²³vitesse de chauffe de 300 à 3000 $K.s^{-1}$, température entre 700 à 900°C, temps de pyrolyse 20s

²⁴débit gaz vecteur azote 60 $mL.min^{-1}$, masse initiale 5 mg, vitesses de chauffe 5, 10 et 25 $K.min^{-1}$

pas dans une biomasse synthétique. Mais ces interactions ont une forte influence sur le comportement lors d'une pyrolyse. A l'aide d'un modèle cinétique se basant sur l'équation 2.1, les auteurs déterminent les cinétiques pour les biomasses réelles et leurs composés.

En co-pyrolyse sur du charbon Drayton et de la sciure de pin en mélange, Moghtaderi et coll. [MMW04] utilisent deux différents types de réacteurs permettant de réaliser des vitesses de chauffe basses et grandes²⁵. Pour les deux cas, les auteurs trouvent des relations du style loi prévisionnelle, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interactions entre les deux composés. A l'aide des corrélations ils peuvent prédire les différents rendements en gaz, charbon et vapeurs. Même la composition du gaz est prévisible sur leurs installations.

Yoshida et Matsumura analysent la gazéification sous l'eau supercritique dans un réacteur du style batch (réacteur discontinu)²⁶ [YM01]. Les biomasses étudiées sont les composés modèles et leurs mélanges binaires et un mélange ternaire. Il s'avère que le composé lignine altère tellement le comportement de l'autre composé lors des mélanges binaires, que les lois prévisionnelles ne s'appliquent pas pour les différents gaz tel que CO_2 , H_2 ou CH_4 : dès qu'il y a de la lignine, la quantité de gaz produite est inférieure à celle attendu selon 2.5. Pour le mélange binaire de cellulose avec xylane, la loi prévisionnelle selon 2.5 s'applique très bien. Il n'y a donc pas d'interaction entre ces deux composés. Cette tendance se trouve confirmée par les résultats en mélange ternaire : les interactions qui ne permettent pas d'appliquer une loi du style prévisionnelle proviennent de la lignine. Par l'introduction d'un facteur correctif qui prend en compte l'interaction de la lignine, les chercheurs réussissent de prédire la quantité de CO_2 , H_2 et CH_4 .

Conclusion Différentes études montrent qu'il est possible de prédire la composition des gas obtenus à l'aide de lois prévisionnelles. Malheureusement, dans les publications en question aucune notion chiffrée de l'écart observé entre la prévision et la manipulation est disponible. Néanmoins, une des publications [YM01] met de nouveau en évidence que l'influence de la lignine est non-négligable lors de l'établissement de lois prévisionnelles, comme il l'est déjà observé dans les publications cités dans les chapitres 2.5.2 à 2.5.3.

²⁵Le réacteur à vitesses de chauffe basses, entre 10 à 50 $K.min^{-1}$ et des températures variant de 200 à 400°C, est un réacteur du style réacteur turbulent horizontal. Des essais à grandes vitesses de chauffe allant jusqu'à 10000 $K.s^{-1}$ et des températures entre 900 à 1400°C sont menés dans un réacteur chauffé par électricité du style réacteur à chute.

²⁶La pression de l'eau est de 25 MPa lors de la gazéification, la quantité de la biomasse est de 0,1 g. La gazéification se fait sous atmosphère d'hélium. La température de réaction, qui est de 400°C est atteint en plongeant le réacteur discontinu dans un bain de sels fondus, la température de réaction est atteint en moins de 100 s. Après 20 minutes, le réacteur est sorti du bain et refroidi à l'aide d'eau froide en moins que 60 s. L'installation permet de mesurer la pression et la température à l'intérieur du réacteur en ligne, tandis qu'une analyse de la composition et de la masse des gaz produits se fait après chaque manipulation

2.5.5 Lois prévisionnelles sur des données cinétiques

Certains auteurs concentrent leur attention sur l'application des lois prévisionnelles aux cinétiques de dégradation de la biomasse lors d'une pyrolyse. Ainsi, Manyà et coll. [MVP03], qui travaillent dans les mêmes conditions que Orfao et coll. [OaAF99] en ATG, utilisent l'approche des lois prévisionnelles pour l'appliquer aux cinétiques obtenues comme l'explique le paragraphe autour de l'équation 2.1. Contrairement à [OaAF99], ils attribuent tous les extractibles à la lignine, ce qui les amène à modifier l'exploitation des cinétiques de ce composé : ils passent d'un ordre de réaction de 1 à celui de 3 pour pouvoir prendre en compte les influences des extractibles.

Müller-Hagedorn et coll. [MHBKM03] travaillent avec différentes biomasses en ATG²⁷. En se basant sur les résultats d'Antal [AJVJ98] sur la cellulose et de leurs propres études sur deux types de xylane, ils concluent qu'une biomasse modèle ne se comporte pas de la même manière qu'une autre, qui est censée représenter le même composé modèle. En fait, Antal et ses collègues ont démontré que différents types de cellulose ne se comportent pas de la même manière en ATG. Les chercheurs confirment ce résultat en étudiant deux types de xyloxyanes. Ils proposent donc une manière de déterminer les cinétiques d'une biomasse donnée en se basant sur l'idée des lois prévisionnelles. Ils partent de la courbe d'ATG obtenue pour la biomasse initiale. Ayant lavé cette biomasse initiale afin d'en extraire les extractibles et les hémicelluloses, ils refont une pyrolyse lente en ATG avec cette nouvelle biomasse. Par différence des deux courbes ils peuvent déterminer la partie à attribuer aux hémicelluloses et extractibles, qu'ils regroupent et dont ils déterminent les énergies d'activations et les facteurs préexponentiels. La lignine ne pouvant pas être extraite de la biomasse sans de modifier leurs structures, ils font une analyse par fragments ioniques afin de déterminer la dégradation de la lignine en se basant sur l'évolution de monomères. Pour ceci, une analyse supplémentaire qui leur permet de mesurer les gaz produits est nécessaire. Ils déterminent le degré de conversion de la lignine et calculent l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel. Ceci leur permet de calculer une courbe théorique de l'ATG pour la lignine, qu'ils soustraient de la courbe de la biomasse lavée, ce qui résulte dans une courbe décrivant la cellulose seule. Cette dernière courbe leur permet de déterminer les valeurs cinétiques pour la cellulose. Ils insistent dans leurs conclusions sur le fait qu'un composé modèle n'est pas fiable pour décrire son "sosie" toujours incorporé dans une biomasse. D'autant plus que différents types de cellulose, de xyloxyanes et de lignines ne se comportent pas de la même manière.

Di Blasi utilise dans [DB98] entre autres l'approche de Koufopoulos et coll. [KML89] pour modéliser les cinétiques de décomposition de la biomasse. Elle compare le modèle utilisé par Koufopoulos à celui d'autres chercheurs, en prenant en compte pour le modèle de Koufopoulos la superposition des différents composés purs pour modéliser la biomasse. Les autres modèles qu'elle utilise dans [DB98] ne se basent pas sur le principe de superposition. La publication sert à comparer les tendances dégagées par les différents modèles en fonction des conditions extérieurs comme vitesse de chauffe ou température. Di Blasi conclut que plus de travaux doivent être menés pour

²⁷vitesse de chauffe 5 ou 10 $K.min^{-1}$, température de 100 à 600°C, débit d'hélium 100 $mL.min^{-1}$, masse initiale d'échantillon de 25 à 27 mg

mieux pouvoir comprendre et modéliser la dégradation d'une biomasse. Elle ajoute que pour les lois prévisionnelles, souvent les minéraux ainsi que la dégradation du au procédé d'extraction jouent un grand rôle.

Conclusion Très peu de travaux sont faits sur l'étude de lois prévisionnelles par rapport aux cinétiques d'une biomasse et ses composés modèles. Les études mentionnées ci-dessus (chapitre 2.5.5) ne permettent pas encore de tirer une conclusion par rapport aux lois prévisionnelles en application aux cinétiques. Il serait intéressant de voir si une loi prévisionnelle existe pour les facteurs préexponentiels ou les énergies d'activation.

Chapitre 3

Moyens expérimentaux, méthodes, matériels

L'installation expérimentale utilisée lors de cette thèse permet de déterminer le comportement pyrolytique (pyrolyse flash) de différents types de biomasse et de leurs composés purs, ainsi que de biomasses reconstituées. L'installation permet de récupérer tous les produits formés lors de la pyrolyse, c'est à dire le charbon, les vapeurs et le gaz. Une analyse du gaz produit est faite méthodiquement, une analyse du charbon par type de biomasse. Les quantités de vapeurs récupérées ne permettent pas d'analyse chimique de ce produit. Les résultats permettront de déterminer les mécanismes fondamentaux qui se déroulent en pyrolyse, et donc également aux premiers instants lors d'une gazéification ou d'une combustion.

3.1 La manipulation

Cette section comporte une description générale des outils expérimentaux utilisés pour ce travail ainsi que lors de travaux antérieurs [BB02, Bou01, Bou99]. Un aperçu général suivi par une description précise des différentes parties de la manipulation est donné.

Le but général de ces expériences est d'étudier la pyrolyse d'un échantillon de biomasse ou d'un de ses composés isolés à l'aide d'un four à image. Le système expérimental permet de connaître la densité de flux appliquée à l'échantillon aussi que la durée du flash. Le principe du dispositif est présenté sur la figure 3.1. Un système optique de deux miroirs elliptiques permet de concentrer le rayonnement au foyer F2 du deuxième miroir elliptique, une lampe xénon étant au foyer F1 d'un premier miroir. La distance du foyer F1 jusqu'au foyer commun est de 980 mm, la distance du foyer F2 au foyer commun de 1010 mm. L'échantillon de biomasse est placé dans un réacteur sous atmosphère inerte (argon ou azote) au foyer F2, où la densité de flux de rayonnement est

maximale.

Le four à image se compose de plusieurs parties, dont une source lumineuse. C'est une lampe de forte puissance (5kW électrique) qui est sous une pression de 9 atm de xénon. Cette lampe couvre à peu près le domaine spectral du soleil, avec une proportion d'infrarouge plus importante. Elle est placée dans un boîtier métallique (Zénith X6500H Cinemeccanica).

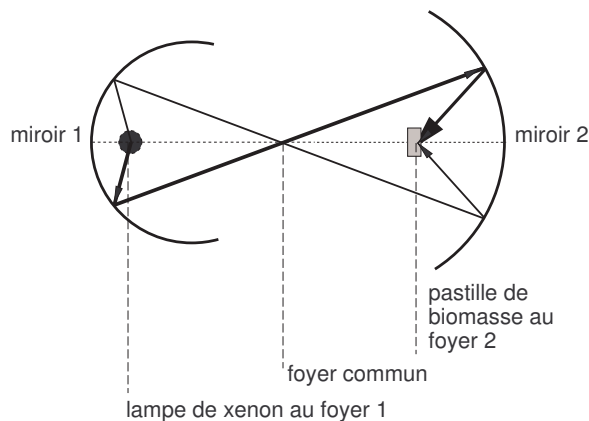


FIG. 3.1 – Le schéma de la manipulation.

Pendant les manipulations, le port de lunettes de protection contre le rayonnement est obligatoire (Athermal 7A1 DIN GS 0196). Un dispositif d'occultation permet d'effectuer des flashes de lumière de cette lampe sur la surface de la pastille. La durée et l'intensité de ces flashes peuvent être variées et sont mesurées. Le dispositif d'occultation se compose d'un pied fixe et d'un balancier, les deux ayant chacun un trou de même taille (figure 3.2). Le mouvement du balancier permet d'effectuer les flashes, la vitesse du mouvement influence directement leur durée. Selon la position de ce dispositif sur l'axe optique entre les deux miroirs le flux peut varier. Le plus grand flux est obtenu lorsque le dispositif se trouve dans le foyer commun des deux miroirs : toute la lumière concentrée à ce foyer peut passer par l'ouverture. En cas de déplacement du dispositif d'occultation sur l'axe optique, une partie des rayons est coupée, ce qui baisse le flux atteignant la surface de la pastille. Le temps d'exposition de la pastille aux rayons lumineux, appelé temps de flash, peut être mesuré à l'aide d'une cellule photoélectrique ou alternativement à l'aide de cellules émettrices et réceptrices (voir 3.2.1).

Le réacteur est un réacteur en quartz de volume 35 cm^3 environ : il s'agit d'un tube en quartz avec évasements (diamètre intérieur : 30 mm, hauteur : 50 mm et diamètre extérieur : 50 mm), figure 3.3. Le quartz laisse passer le rayonnement concentré. Le réacteur a deux entrées de gaz vecteur qui assurent la trempe et le transport des produits de réaction. Les buses ont un diamètre interne de 2 mm. Le débit total de gaz vecteur entrant dans le réacteur est contrôlé par un

débitmètre massique (Brooks Instruments, série 5850), son étalonnage est détaillé en Annexe B.1. Une entrée sert à alimenter le réacteur à la base, l'autre fait passer le gaz inerte au voisinage de la surface de la pastille pour entraîner les produits qui se forment à sa surface. L'échantillon à pyrolyser est maintenu à l'aide d'un porte-échantillon adapté. A la sortie du réacteur se trouve un filtre en papier (Glass microfibre filters, Whatman, GF/A 47 mm de diamètre) pour capturer les fines de charbon et les aérosols. Une cartouche de verre longue de 195 mm et d'un diamètre de 17 mm est remplie avec de laine de verre, d'une couche de zéolithes et d'une deuxième couche de laine de verre (figure 3.4). Elle est connectée avec le système après le filtre pour assurer la récupération des vapeurs. Les zéolithes sont de type Siliporite G5 P 1,6 mm. La cartouche est pesée avant et après une manipulation afin de déterminer la masse de vapeurs récupérés (balance électronique d'analyse et de précision Sartorius CP324S). La masse de l'échantillon avant et après manipulation, ainsi que la masse de charbon obtenue lors de la manipulation sont pesées.

Une électrovanne à 3 voies (DN 2F PN0-1, n°783, Burkert) permet de récupérer les gaz en sortie de la cartouche dans un sac d'échantillonnage (Alltech, valve d'entrée manuelle, septum pour prélèvements, contenance 0,6 L). L'électrovanne est réglée à l'aide du signal transmis par le dispositif pour mesurer le temps de flash et l'ordinateur (figure 3.3). Pendant le flash et pour une période réglée par l'utilisateur à l'aide du logiciel sur l'ordinateur (logiciel Testpoint), les gaz sortant de la cartouche sont déviés dans ce sac d'échantillonnage. Le fait de pouvoir régler la durée d'ouverture de la vanne permet de récupérer tous les gaz.

Les échantillons sont sous forme de pastilles cylindriques. Les cylindres ont un diamètre de 5 mm ou de 10 mm et une épaisseur de 3 à 4 mm. La pyrolyse se fait sur la surface exposée au rayonnement, on obtient donc de très grands gradients de températures dans l'épaisseur des pastilles. Ceci correspond à un régime d'ablation (modèle macro-particules). Avec l'aide de ces expériences et la connaissance des bilans de chaleur et de matière, on peut déterminer un modèle cinétique concernant la dégradation thermique de la pastille (voir chapitre 5). L'avantage de ce montage consiste dans le fait que les gaz et les vapeurs produits sont toute de suite transportés hors de la zone de réaction (trempe). On estime qu'ils n'ont pas eu le temps de craquer. Le système de pyrolyse réunit d'autres avantages en plus de la trempe rapide des produits gazeux. C'est une source de chaleur propre qui n'a donc pas besoin d'un medium de transport du flux de chaleur (comme par exemple le sable en lit fluidisé, voir chapitre 2). Les rayons peuvent être dirigés à un endroit précis de l'échantillon à pyrolyser et le temps de pyrolyse peut être parfaitement contrôlé. Contrairement à d'autres systèmes de pyrolyse (ATG, four à chute [Cou07]) des bilans de matière peuvent être effectués pour vérifier le bon déroulement d'une manipulation.

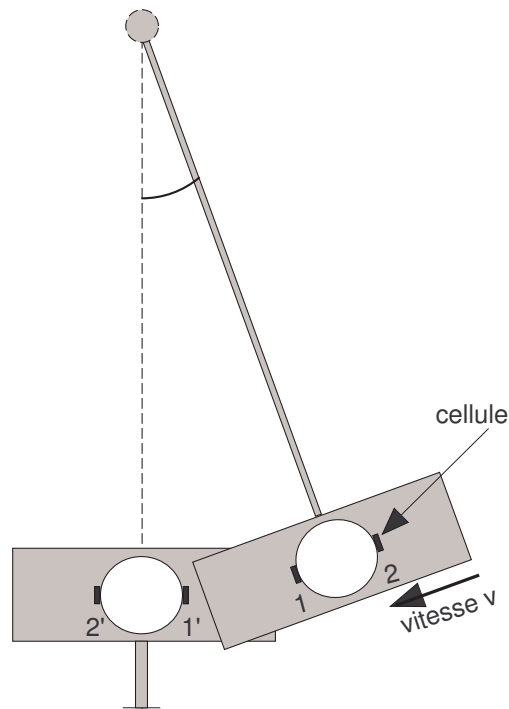


FIG. 3.2 – Le dispositif d’occultation avec les cellules émettrices 1 et 2 et les capteurs 1’ et 2’, représentés par des rectangles noirs et servant à mesurer le temps d’ouverture, voir chapitre 3.2.1.

3.2 Les périphériques du four à image

En complément du four à image et du réacteur, différentes installations périphériques sont nécessaires. Dans cette partie ces installations vont être présentées en détail ainsi que quelques problèmes rencontrés les concernant. Nous allons également parler des solutions proposées à ses problèmes et de la solution finalement choisie.

3.2.1 L’analyse du temps d’irradiation de la pastille : la mesure du temps de flash

Pour les travaux précédents [BB02, Bou01, Bou99, Her03] une cellule photoélectrique est utilisée pour mesurer le temps de flash. La sensibilité de cette cellule est réglée de telle façon qu’elle ne réagit pas à la lumière diffuse environnante, mais uniquement à la lumière de la lampe de xénon lors du flash. La cellule est posée en face du deuxième miroir sans pour autant occulter les rayons, sa position est légèrement au dessus du rayonnement. Le réglage du positionnement de la cellule est très délicat, un décalage de quelques millimètres joue sur la valeur de durée du temps de flash mesurée.

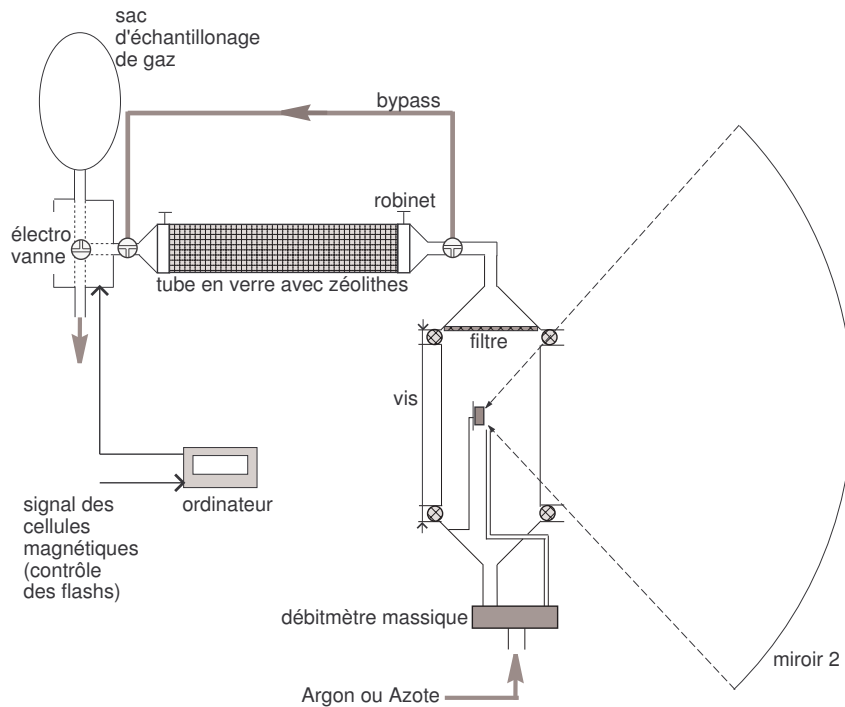


FIG. 3.3 – Le dispositif expérimental, les traits en pointillés représentant les rayons lumineux se concentrant à la surface de l'échantillon de biomasse.

Une solution de mesure de temps de flash alternative et moins délicate à manier est mise en place lors de cette thèse. Un temps de flash commence dès que les rayons de lumière peuvent traverser l'espace créé par l'alignement de l'ouverture du pendule avec celle du pied fixe. Une cellule émettrice 1 est fixée sur le bord de l'ouverture du pied fixe et un capteur 1' sur le bord de l'ouverture du pendule, voir figure 3.2. Leur alignement déclenche le début de la mesure du temps de flash. L'alignement de la cellule émettrice 2 avec le capteur 2' termine cette mesure. La comparaison des deux méthodes de mesure de temps de flash montre qu'elles sont linéairement corrélées, la valeur du temps de flash mesurée à l'aide de la cellule photoélectrique est d'un facteur 0,6 plus petite que la valeur obtenue à l'aide du système de cellules émettrices et des capteurs, voir Annexe B.2. Notez que toutes les mesures faites pendant cette thèse sont effectuées avec le nouveau système de cellules émettrices et capteurs, la valeur obtenue est ensuite traitée selon l'étalonnage expliqué en Annexe B.2 afin de maintenir la continuité dans la présentation des résultats anciens et nouveaux. Ceci permet la comparaison des nouveaux résultats avec les anciens qui sont en partie déjà publiés (par exemple [BFL02]).

Avec la manipulation actuelle des temps de flash entre environ 50 ms et 10 s peuvent être effectués. Quelques possibilités ont été envisagées concernant une modification de la manipulation pour arriver à des temps de flash encore plus petits, le but étant d'étudier les premiers instants d'une

pyrolyse. Les idées étudiées sont regroupées dans l'annexe B.2.1.

Plus petit est le temps de flash, plus petite est également la masse des différents produits formés. Le problème qui se pose alors en atteignant les courts temps de flash est la faible quantité des gaz obtenue— le chromatographe de gaz n'est pas assez sensible pour les détecter et les analyser. La masse des vapeurs va diminuer également jusqu'à des valeurs qui ne sont plus quantifiables avec la balance à disposition.

Pour des temps de flash plus grands, une défocalisation de la surface à pyrolyser à cause de formation d'une couche de charbon risque de falsifier les résultats. Le temps de flash maximal dépend beaucoup de la biomasse choisie. Pour obtenir des informations pertinentes servant entre autres au développement d'un modèle, il faut réduire le temps de flash. Cela servira à mieux connaître les mécanismes primaires de dégradation (aucune réaction secondaire ne s'est passée). En regardant la surface d'une pastille qui a réagi au MEB on peut observer ou non la présence du composé liquide, qui est l'indication d'une réaction de dégradation de la biomasse. Ainsi il est possible de déterminer un début de réaction. Avec le montage expérimental utilisé, il n'est pas possible d'arriver aux temps pour lesquels la surface de la pastille n'a pas encore donné naissance à un composé liquide, sauf d'une façon indirecte : en déplaçant le système d'occultation le flux φ peut être diminué de telle façon, que la surface de la pastille n'a pas entièrement donné naissance à un composé liquide. En regardant la surface d'une pastille pyrolysée au MEB on a aussi la possibilité d'obtenir des informations sur la formation du charbon, comme par exemple l'état de la surface avant la formation du charbon.

Si on examine au MEB les pastilles d'un mélange binaire à des temps de flash courts, on peut apprendre quel composé réagit le premier (le composé liquide est le composé qui réagit le premier, avec les photos MEB on peut distinguer les particules liquifiées et redevenues solides des particules vierges).

3.2.2 L'analyse des gaz par chromatographie

Les gaz permanents produits sont hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et des hydrocarbures, comme méthane, éthane, éthylène, acétylène et propane. Les gaz sont récupérés dans un sac d'échantillonnage et ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les chromatographes utilisés sont un Varian CP3800 et un Varian CP3900. Deux catharomètres et un détecteur à ionisation de flamme sont utilisés. Un catharomètre fonctionne sous gaz vecteur hélium, il sert à analyser CO et CO_2 . Un deuxième catharomètre, sous argon en tant que gaz vecteur, permet d'analyser H_2 . Avec le détecteur à ionisation de flamme les différents hydrocarbures sont analysés. La seringue avec laquelle le mélange de gaz est injecté dans les appareils d'analyse est une Hamilton Gastight, type 1700 RN d'un volume de $500\mu l$. Le signal du détecteur est envoyé vers un logiciel d'intégration (STAR) qui permet d'obtenir des chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque gaz séparé. Les différentes conditions appliquées, telles que la température, le débit du gaz vecteur etc. sont détaillées dans l'annexe B.3.1, ainsi que les étalonnages effectués (B.3.2). Le calcul pour déterminer la masse entière de

gaz en fonction de la composition de gaz dans la seringue est détaillé dans l'annexe B.3.3.

3.2.3 Récupération des vapeurs par zéolithes

Les gaz non permanents, appelés vapeurs, formés lors d'une pyrolyse, sont récupérés à l'aide d'un filtre posé à la sortie du réacteur et d'une cartouche en verre remplie de laine de verre et de zéolithes, figure 3.4.

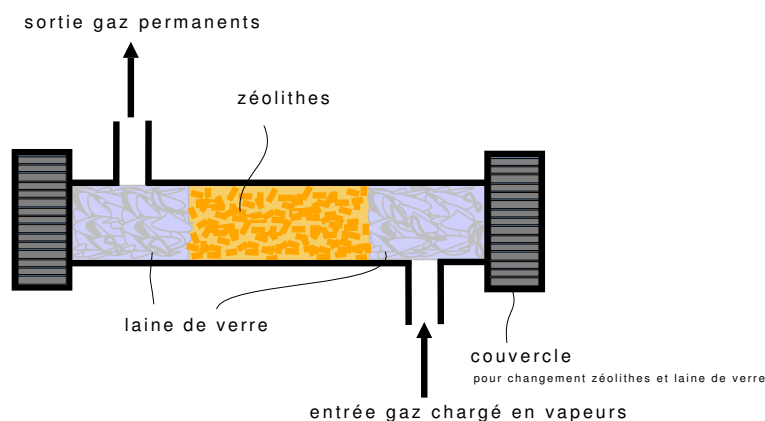


FIG. 3.4 – La cartouche de récupération de vapeurs.

La cartouche est inertée avant chaque manipulation pendant vingt minutes sous flux de gaz vecteur afin d'évacuer l'humidité et l'oxygène. A l'aide de deux vannes la cartouche peut être isolée. Ceci permet de peser sa masse sans qu'il y ait un échange de l'intérieur de la cartouche avec l'air ambiant (notamment oxygène et humidité). La cartouche peut facilement être démontée pour changer la laine de verre et les zéolithes avant une nouvelle manipulation.

3.2.4 La production de pastilles : la presse automatique

Vu que toutes les biomasses sont disponibles sous forme de poudre, un compactage de cette poudre est nécessaire afin de lui donner une forme non-dispersée. Ceci est effectué à l'aide d'une presse automatique (INSTRON) qui garanti l'homogénéité de la pression effectuée sur toute la poudre et ainsi de la reproductibilité des différentes compressions d'une série. L'utilisation de cette presse automatique est une innovation depuis cette thèse, les pastilles utilisées dans les travaux précédents [BB02, Bou01, Bou99, Her03] ayant été compactées à l'aide d'un marteau. La compression se fait dans un cylindre en acier, représentée schématiquement dans la figure 3.5. Une masse donnée de biomasse est insérée dans le cylindre. La poudre est comprimée à l'aide d'un piston sur lequel une pression connue et réglable est exercée. La pression souhaitée est maintenue pendant une à deux minutes, puis relâchée et la poudre comprimée peut être récupérée sous forme de pastille.

En fonction de la biomasse, la compression se fait plus ou moins facilement : certaines biomasses, comme la cellulose, sont facile à comprimer. La cellulose sert même dans la pharmacie à jouer le rôle de liant en cas de compression d'un médicament non-comprimable. La lignine par contre est délicate à comprimer : la poudre fond facilement lors d'une pression élevée. Ceci se manifeste par un changement de couleur de la lignine qui devient plus foncée. Le fait de fondre implique un deuxième inconvénient : la poudre colle à l'intérieur du tube cylindrique et aux parois du piston, entraînant le blocage total du système. Une pression moins élevée par contre risque de ne pas satisfaire ce que l'utilisation ultérieure exige de la pastille : elle risque de s'effriter facilement. Il faut donc trouver les paramètres de compactage idéal pour chaque type de biomasse.

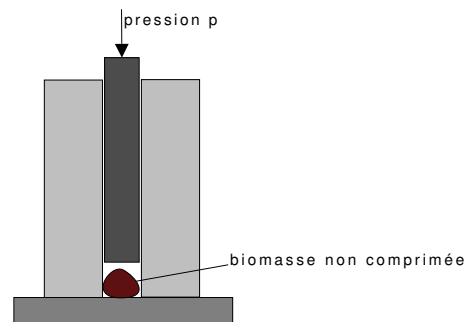


FIG. 3.5 – Dispositif pour la production des pastilles.

3.3 Les biomasses utilisées

Un choix large de différents types de composés modèles, celluloses, xylanes et lignines, ainsi que leurs mélanges et de deux biomasses réelles, le bois de bouleau et la paille, est étudié. Afin de mieux connaître les différentes biomasses et leurs caractéristiques, ce paragraphe 3.3 regroupe les différentes informations disponibles. A la fin du chapitre, un tableau (Tableau 3.1) montre les résultats d'analyses de la composition des biomasses utilisées en carbone, hydrogène, oxygène et azote (CHON), résidus solides et inorganiques. Les abréviations utilisées par la suite pour certaines biomasses sont données dans les débuts de chaque paragraphe respectif.

3.3.1 Les celluloses utilisées

La cellulose est le composé principal des parois de cellules végétales. Elle est un glucide, c'est à dire un polymère du glucose. Son extraction est bien connue et les produits obtenus sont très purs. La structure de la cellulose extraite ne dépend pas de l'essence initiale et des produits ayant des caractéristiques prévisibles peuvent ainsi être acquis. La cellulose est beaucoup utilisée dans l'industrie (pharmaceutique) et elle est largement disponible dans le commerce.

La cellulose de Sigma Aldrich, CS La cellulose commerciale utilisée est celle du type microgranulaire (C 6413) de Sigma Aldrich. Elle est blanche et constituée de particules de taille inférieure à $10\mu\text{m}$. Transformer cette poudre fine en pastilles à l'aide de la presse automatique ne pose aucune difficulté. Les pastilles obtenues sont facilement maniables. Afin de permettre une meilleure absorption, donc de réduire la réflexion de la lumière au four à image, 1% massique de charbon actif sont mélangés à la poudre initiale avant de la compacter.

La cellulose AVIDEL de bouleau, CAB La cellulose AVIDEL de bouleau est une poudre fine de couleur marron clair. La couleur peut provenir de résidus de lignine qui restent incrustés dans la matrice de la cellulose dû au procédé douce d'extraction selon AVIDEL [BD03, LLBDA01]. En fait, contrairement aux procédés classiques d'extraction de cellulose, le procédé mis en place par notre partenaire du laboratoire «Surfaces Cellulaires et Signalisation chez les Végétaux» de l'université Paul Sabatier de Toulouse, commence par l'extraction de la lignine et non par la cellulose. Ceci permet d'obtenir de la lignine peu dégradée : elle est libérée de la matrice initiale sans subir de modifications profondes de sa structure. L'extraction de lignines par le procédé AVIDEL nécessite une adaptation à chaque espèce de biomasse considérée. En particulier, il faut rechercher les concentrations d'acides et le temps de cuisson permettant d'obtenir les meilleurs rendements. Cette partie a été développée entre autres pour le bois de bouleau par nos partenaires du projet Biomasters de Toulouse. Un produit secondaire de cette extraction est la cellulose qui est étudiée lors de cette thèse afin de voir si son comportement ressemble à celui d'une cellulose extraite de manière classique. Le compactage de la poudre de cellulose obtenue à la fin de l'extraction selon AVIDEL se fait sans difficultés, une force de 2 kN sur la surface d'un diamètre de 5 mm exercée pendant une minute est suffisante pour obtenir des pastilles stables.

3.3.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont très difficiles à obtenir pure et en grande qualité. Les hémicelluloses naturelles constituent une grande diversité de polymères. La structure de base peut être constituée de différents glucides et porter des ramifications variées. Dans une même plante plusieurs types d'hémicelluloses sont présents (2.1.3). Les pentoses, comme le xylane ou la xylose, sont les hémicelluloses les plus présents. Ainsi, il est coutume de substituer les hémicelluloses par un seul représentant pour mener des études de recherche sur ce type de biomasse. La plupart des auteurs choisissent le xylane [AKO96, VAJ89, DBL97, Dem00, KML89, SP04, ZB00, FHWK02]. Deux types de xylanes commercialement disponibles sont étudiés lors de cette thèse, provenant de l'avoine et du bouleau.

Xylane d'avoine de Sigma Aldrich Le poudre de xylane d'avoine de sigma Aldrich (N° X0627) est très hétérogène en ce qui concerne la taille des différentes particules (entre 100 et $700\mu\text{m}$) mais aussi leur couleur, qui varie de beige très claire jusqu'au noir en passant par

différentes variantes de marron. Un grand problème au niveau de la compression de cette poudre est rencontré – des pastilles compactées s’effritent très facilement après leur production. Une série d’essais est menée sur la production des pastilles en augmentant la pression. Effectivement, des pastilles plus compactes et plus stables sont obtenues – mais après le séchage à l’étuve, elles perdent leur compacité et s’effritent de nouveau très vite. Le compactage se fait de fait avec une force appliquée de 2 kN.

Xylane bouleau de Fluka, XB Le xylane bouleau de Fluka est une poudre homogène d’une couleur beige, commercialisé sous le nom de X0502. Cette poudre se compacte sans problème et des pressions élevées ne changent pas l’aspect de la pastille. Des compressions d’une force de 2, 5 et 10 kN sont testés sur la surface d’un diamètre de 5 mm.

Le choix de ce xylane de bouleau a déterminé l’essence choisie pour l’étude des biomasses réelles et reconstituées, le bouleau.

3.3.3 Les lignines

L’offre en différents types de lignines est très riche. Ceci s’explique par les différents procédés d’extraction de la lignine connus, mais qui mènent malheureusement tous à un changement de la structure de la lignine native. Ainsi, pour pouvoir mieux comprendre la pyrolyse de la lignine native incrustée dans sa biomasse d’origine, il est important de bien connaître les différents types disponibles et de les étudier en ce qui concerne leur composition chimique, leur structure et bien sûr en ce qui concerne leur comportement pyrolytique. Les lignines Kraft, une famille nombreuse de plusieurs lignines obtenues à différents stades du procédé de production de papier selon le procédé Kraft, sont très dégradées. Pour l’extraction, du sulfure de sodium est utilisé. Souvent, beaucoup de résidus inorganiques dus au procédé d’extraction s’accumulent dans la structure des lignines Kraft. La lignine connue pour sa grande fraction d’inorganiques est appelée lignine Kraft Borregaard, la fraction d’inorganiques atteint des pourcentages allant jusqu’à 24% massique. D’autres types de lignine Kraft, notamment la lignine Kraft AT sont étudiées également, leur taux d’inorganiques restant largement inférieur aux 24% mentionnés. Un autre type de lignine, les lignines lignosulfonates, sont plus riches en soufre du fait de leur procédé d’extraction. Celle étudiée lors de cette thèse est appelée lignine Lignotech. Des procédés d’extraction plus laborieux mais moins dégradants en ce qui concerne la structure initiale de la lignine existent, comme par exemple le procédé pour obtenir la OCL, l’«organocell–lignine» ou la lignine «AVIDEL», un nouveau procédé d’extraction dans des conditions douces, voir [BD03, LLBDA01].

La lignine Kraft Borregaard La lignine Kraft Borregaard provient de Borregaard Lignotech en France. Elle est extraite de bois de conifères par le procédé standard selon kraft. La lignine Kraft Borregaard est une lignine riche en minéraux. La couleur de la poudre est marron foncé, la taille des particules varient entre 10 et 25 μm . Lors de son compactage, une pression trop

élevée entraîne un changement de couleur de la biomasse, de marron foncé jusque presque noir. Le changement de couleur entraîne également un changement de l'aspect de la surface : plus la pression est élevée, plus la surface finale est brillante. Il se peut que la lignine fonde sous des pressions élevées.

La lignine Kraft AT, LKAT La lignine Kraft AT provient de MeadWestvaco. Son nom complet est INDULIN AT kraft pin lignine, elle est extraite du pin. La poudre, de couleur marron, se compacte bien en pastilles. Aucun changement de couleur n'est observé pour des pressions élevées de compactage. Une force de 2 kN est utilisée pour compacter les pastilles.

La lignine Lignotech La plupart des lignines commercialisées sont en fait des lignosulfonates. Ces lignines, préparées à l'aide d'un procédé au bisulfite, sont sulfonées dès la phase de cuisson. La proportion de soufre résiduelle dans ces préparations avoisine les 7% massiques. On s'attend en outre à y trouver des quantités non négligeables de calcium. La poudre de lignine lignotech a une couleur marron, elle est plus claire que la lignine kraft Borregaard et se compacte plus facilement. Un changement de couleur dû à des pressions élevées lors du compactage n'est pas observé.

La lignine OCL La lignine organocell est produite par un laboratoire à Hambourg en Allemagne, l'institut sur la chimie du bois. L'extraction se fait en plusieurs étapes, incluant une extraction thermique à l'aide du méthanol. La lignine organocell se présente sous forme de poudre marron claire. Elle se compacte facilement à l'aide de la presse automatique, une force de 2 kN est suffisante.

La lignine AVIDEL bouleau, LAB La lignine AVIDEL bouleau est produite par le laboratoire «Surfaces Cellulaires et Signalisation chez les Végétaux» de Toulouse, France, à partir d'arbres de bouleau âgés entre 10 et 12 ans. Le produit obtenu est une poudre fine de couleur marron clair. Cette poudre se compacte facilement, une force de 2 kN est suffisante pour obtenir des pastilles stables.

La lignine AVIDEL peuplier Un échantillon de lignine AVIDEL provenant du bois de peuplier a également été étudié.

3.3.4 Les mélanges synthétiques

Les noms des biomasses synthétiques découlent des noms des différentes biomasses pures utilisées dans le mélange. Ainsi, le mélange synthétique constitué de cellulose AVIDEL de bouleau, de xylane de bouleau et de lignine kraft AT porte le nom CB XB LKAT. La cellulose utilisée est

toujours nommée en première, suivi par le xylane et la lignine. Les caractéristiques de tous les constituants des mélanges synthétiques sont résumés dans le tableau 3.1.

Cellulose de Sigma Aldrich, Xylane bouleau de Fluka et Lignine Kraft AT, CS XB LKAT Ce mélange est constitué des composants très hétérogènes par rapport à leur provenance : la cellulose a une structure proche de la cellulose à l'état d'origine (pas d'influence du type d'essence utilisée pour l'extraction), le xylane provient du bouleau et la lignine, très dégradée, provient du pin. Ce choix d'utiliser ces composés purs pour un mélange synthétique s'explique notamment par son hétérogénéité. Ce mélange est de par sa composition le moins proche du bois de bouleau.

Cellulose de Sigma Aldrich, Xylane bouleau de Fluka et Lignine AVIDEL de bouleau, CS XB LAB Ce mélange composé de cellulose Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau est le mélange qui a la plus faible fraction d'inorganiques comparé aux autres mélanges. En effet, pour la cellulose Sigma Aldrich, la quantité d'inorganiques est négligeable. La lignine AVIDEL bouleau a un taux de minéraux beaucoup plus faible que la lignine Kraft AT, voir tableau 3.1.

Cellulose AVIDEL de bouleau, Xylane bouleau de Fluka et Lignine Kraft AT, CAB XB LKAT Ce mélange consiste en deux composés issus du bois de bouleau, seule la lignine Kraft AT provient du pin.

Cellulose AVIDEL de bouleau, Xylane bouleau de Fluka et Lignine AVIDEL de bouleau, CAB XB LAB Ce mélange est constitué rien que de composés purs provenant du bouleau. Sa composition devrait être, si les lois prévisionnelles s'appliquent sur les caractéristiques d'un composé, le plus proche des caractéristiques du bouleau.

3.3.5 Les biomasses réelles

Deux types de biomasses réelles sont choisis pour étudier leur comportement : la sciure de bois de bouleau et la sciure de paille de blé. Leurs compositions élémentaires massiques sont données dans le tableau 3.1. Le choix de la biomasse bouleau s'explique par le fait que le seul xylane disponible commercialement, et qui est utilisable au four à image, provient de ce type d'arbre. Le choix de la biomasse paille de blé a plusieurs raisons. D'abord, les quantités de pailles disponibles sont importantes car ce sont des déchets agricoles. Pour valoriser ce déchet, la pyrolyse, la gazéification et la combustion sont utilisées actuellement. Tous les trois procédés ont en commun un passage par la pyrolyse fondamentale, donc afin de mieux comprendre le processus global, il est nécessaire de comprendre le processus initial de pyrolyse. Le four à image permet de déterminer le comportement fondamental d'une biomasse.

TAB. 3.1 – Analyse élémentaire des biomasses étudiées.

	^a				
	C	H	O	N	Inorganiques
	fractions (% massique)				
biomasses vierges					
lignine Kraft Borregaard	49,7	5,0	19,3* ^b	< 0,3	25,7
lignine Kraft AT, LKAT	62,9	6,0	26,3*	0,5	4,3
lignine OCL	63,7	5,8	27,6*	0	2,9
lignine AVIDEL bouleau, LAB	61,1	6,1	31,7	< 0,3	0,8*
xylane avoine Sigma Aldrich	36,2	5,8	48,2*	< 0,3	9,5
xylane bouleau Fluka, XB	38,2	5,8	50,7*	< 0,3	5,0
cellulose Sigma Aldrich, CS	43,1	6,1	50,5	0	0,3
cellulose AVIDEL bouleau, CAB	43,6	6,2	48,4	< 0,3	1,4*
bois de bouleau, BB	45,5	6,3	45,8	< 0,3	2,1*
paille de blé, PB	36,3	5,2	40,0	0,4	18,1* ^c

^aLes analyses des différentes biomasses ont été effectuées dans le Laboratoire Centrale d'Analyses du CNRS à Solaize

^bLes valeurs marquées par * sont obtenues par différence.

^cLa valeur des inorganiques, obtenue par différence, semble trop important. Une analyse de cette même biomasse en four moufle afin de déterminer le taux de cendres conduit à une teneur en inorganiques de 6% massique. Selon les études mentionnées dans le tableau A.2, la teneur en inorganiques de la paille de blé varie autour de 3 [Vut03] jusque 18% [RG97, SZB⁺06, SWB05].

Un grand problème de la valorisation thermique de déchets agricoles comme la paille est leur grande fraction en inorganiques. Beaucoup de cendres et mâchefers¹ sont produits lors des réactions. Le rôle que joue ces inorganiques lors de la pyrolyse, gazéification ou combustion, n'est pas encore très clair. Des études sur des influences catalytiques sont menées. Pour mieux comprendre les différences d'une biomasse riche et pauvre en inorganiques, le choix se porte sur le bois de bouleau et la paille de blé.

Sciure de bois de bouleau, BB La sciure de bouleau provient du même arbre utilisé pour l'extraction de lignine et cellulose AVIDEL. Des échantillons de ce bois sont broyés et ensuite tamisés pour obtenir une taille de particules homogènes. A cause des performances du broyeur et du fait que le bois est fibreux, les plus fines particules obtenues sont des fibres d'une longueur d'environ 2 à 3 mm ayant un diamètre légèrement inférieur à 1 mm. Compacter ces fibres en pastilles est possible sous une force de 2 kN, mais après un séchage d'une journée à l'étuve à 110°C il faut toute de suite les utiliser : un séjour plus long fait qu'elles se décomposent en leur état initial de fibres dispersées.

¹Les mâchefers se forment à partir de cendres, dès que la température de fusion de cendres est atteinte.

Sciure de paille de blé, PB La paille de blé est obtenue sous la forme d'une fine poudre homogène, elle provient d'Allemagne (Centre de recherche FZK, Karlsruhe). Elle se compacte bien, les effets de décomposition de pastilles observés pour le cas de bouleau ne sont pas remarqués.

3.4 Déroulement d'une manipulation

Avant d'effectuer une manipulation, la cartouche ainsi que le réacteur et le filtre sont montés sur l'installation et balayés pendant vingt minutes sous flux de gaz vecteur. Ensuite le gaz vecteur est dévié sur le bypass du système à l'aide des vannes. La cartouche est fermée (entrée et sortie), retirée du montage et pesée. Le réacteur et son filtre, la tête du réacteur et la pastille avec son porte-échantillon sont pesés également. La pastille est sortie de l'étuve (séchée à 110°C , pendant au moins 3 heures et au maximum 3 jours [BB02], sauf d'autre temps de séchage indiqués). Elle est transportée de l'étuve à la manipulation à l'aide d'un dessiccateur afin de ne pas reprendre de l'humidité. La pastille pesée est installée le plus vite possible à l'aide de son porte-échantillon sur le support qui est balayé par le gaz vecteur (pas de reprise d'humidité). Le réacteur avec son filtre, la tête du réacteur et la cartouche sont installés de nouveau sur le montage. Après avoir réglé l'emplacement du réacteur de telle sorte que la pastille se trouve bien centrée au foyer, le bypass est fermé et le gaz vecteur traverse de nouveau la cartouche. Le temps écoulé lors du réglage du foyer permet d'évacuer tout oxygène enfermé dans le réacteur suite à l'installation de la pastille. En supposant que l'oxygène est éliminé pendant le temps de réglage du foyer, le bypass peut être fermé, le gaz vecteur qui va traverser le réacteur et ensuite la cartouche n'est pas chargé en oxygène ou humidité qui pourraient falsifier la pesée de la cartouche.

Par la suite le flash d'une durée déterminée est effectué. Les produits sont récupérés à la surface de la pastille exposée aux rayons (charbon), sur le filtre à la sortie du réacteur, les parois du réacteur et dans la cartouche (vapeurs) et dans le sac d'échantillonnage (gaz). Ce sac est inerté et vidé avant manipulation. Les mêmes pesées qu'avant la manipulation sont effectuées, les gaz sont injectés dans le FID et les catharomètres, le temps de flash est noté, la masse de charbon est récupérée par grattage de la surface de la pastille jusqu'à ce que la couche de charbon soit enlevée. Les masses récupérées lors d'une manipulation sont alors :

- la perte de masse d'une pastille, qui est égale à la différence d'une pastille avant et après une manipulation, donc avant récupération de la couche de charbon, ptm
- la masse de charbon, m_{ch}
- la masse des vapeurs, m_{vap}
- la masse de gaz, m_{gaz} , voir Annexe B.3.3

Après chaque manipulation, le filtre, la laine de verre et les zéolithes et la pastille pyrolysée sont jetés et remplacés. Le réacteur est rincé à l'acétone et essuyé à l'aide d'un tissu afin d'enlever d'éventuels dépôts de vapeurs et de suie. Le sac de gaz est vidé, rempli avec le gaz inerte et vidé à l'aide d'une trompe à eau. Cette opération est effectuée au moins trois fois. Chaque point expérimental est alors issu d'une pyrolyse d'un échantillon vierge et d'un système de récupération

vierge.

3.5 L'analyse du flux disponible : le comef/ komef

Une analyse du flux disponible est faite afin de savoir si la puissance de la lampe de xénon s'est altérée au cours des dernières années depuis les résultats de Boutin [Bou99]. L'analyse se fait avec un appareil appelé COMEF (CONductométrie pour la MESure du Flux) [Bou99, ER02] qui est décrit en détail dans la thèse de Elorza Ricart [ER02]. Le comef est très sensible et des étalonnages réguliers, avant chaque utilisation, sont obligatoires. Les étalonnages demandent beaucoup de temps et sont délicats à réaliser. Une amélioration du comef, possible grâce au développement de thermocouples plus performants (rapidité, diminution du temps de réponse), permet de dépasser ce système de mesure de conduction utilisant deux électrodes. Un thermocouple de type K avec un diamètre de gaine de 0,5 mm et un temps de réponse de 30 ms est utilisé pour mesurer directement l'augmentation de la température de l'eau en fonction du flux incident.

La figure 3.6 montre schématiquement le fonctionnement de ce nouveau système lors d'une analyse. Le Komef consiste d'un cylindre creuse en téflon qui peut être fermé d'une manière étanche à l'aide d'un couvercle à visser, représenté en gris. Le volume du Komef est rempli d'un mélange d'eau et d'encre de chine, la masse de ce mélange est de 3,44 g. Le couvercle possède une fenêtre en verre à diamètre variable. Une fois le Komef posé dans un flux lumineux, le mélange d'eau et d'encre absorbe la chaleur (c'est pour cette raison que de l'encre de chine est ajouté à l'eau). La montée en température du liquide est mesurée à l'aide du thermocouple, un étallonage permet de corréler la montée en température aux flux absorbé.

La figure 3.7 est le dessin technique avec toutes les dimensions du nouveau dispositif appelé Komef. La plaque E est échangeable et permet de varier la taille de la fenêtre laissant passer les rayons du flux incident. Des plaques ayant différents diamètres sont disponibles (La valeur de d affiché dans le dessin technique, figure 3.7 et dans 3.6 varie entre 1,5 à 6,5 mm).

Dans l'Annexe B.4, le traitement des données obtenues est expliqué, les résultats de l'exploitation seront présentés dans le chapitre 4.

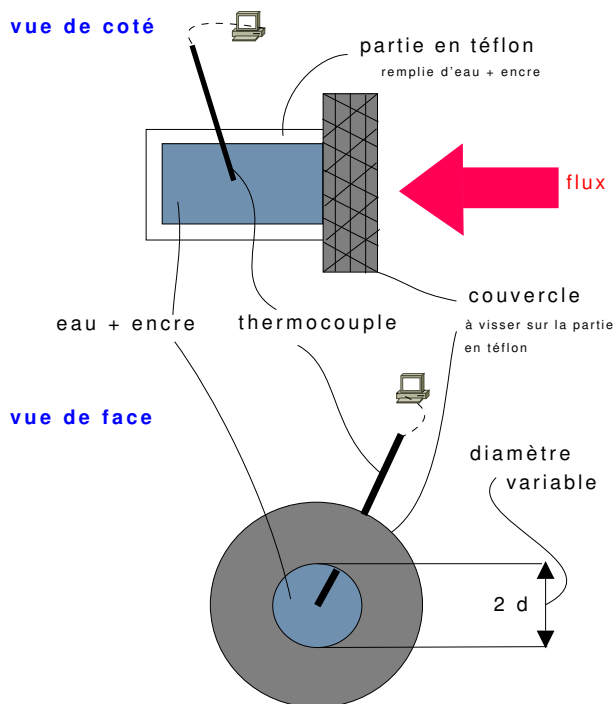


FIG. 3.6 – Le komef, outil pour la mesure du flux disponible au four à image.

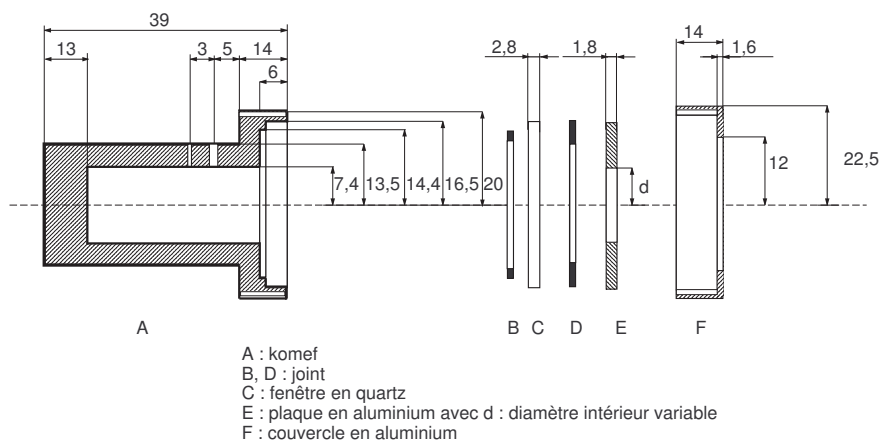


FIG. 3.7 – Dessin technique avec les dimensions géométriques du komef (en 10^{-3} mm).

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

La pyrolyse des échantillons de biomasse est faite sur deux groupes d'échantillons : des pastilles avec un diamètre de 10 *mm* et des pastilles avec un diamètre de 5 *mm*. La pyrolyse des échantillons à 10 *mm* est effectuée sur un choix restreint de biomasses, tandis que la pyrolyse d'échantillons à 5 *mm* de diamètre est faite pour toutes les biomasses disponibles lors de cette thèse.

L'utilisation des pastilles de 10 *mm* de diamètre a de nombreux avantages, mais également des inconvénients :

- Une densité de flux homogène est mesurée sur une surface plus petite que celle des pastilles de 10 *mm*, voir chapitre 4.1. Ainsi, la pyrolyse à court temps de flash permet de ne pyrolyser qu'une partie de la pastille. Il est donc possible d'étudier après le flash la zone intermédiaire qui en résulte, qui se situe entre la zone pyrolysée et la zone vierge des bords de la pastille. Les changements de la structure de la biomasse en fonction de l'avancement de la pyrolyse peuvent ainsi être observés optiquement, voir chapitre 4.2.
- Pour un même temps de flash, une surface plus importante est soumise au flux de chaleur par rapport aux pastilles plus petites. Plus de biomasse vierge subit donc une dégradation thermique et plus de produits peuvent être récoltés. Il en découle une plus grande facilité et fiabilité d'obtenir des résultats par analyses, surtout en ce qui concerne les limites de détection du TCD, du FID et de la balance.
- Les grandes pastilles sont plus facilement maniables.

Les inconvénients de l'utilisation des grandes pastilles sont les suivants :

- Plus de produit est demandé pour la fabrication d'une pastille. Vu le travail laborieux d'extraction, notamment en ce qui concerne les biomasses obtenues par notre partenaire à Toulouse, une économie de la biomasse disponible s'impose.
- Le flux reçu sur la surface de la pastille n'est pas homogène (voir chapitre 4.1), ce qui est difficile à prendre en compte lors d'une modélisation ultérieure de la réaction (chapitre 5).

Dans une première partie, chapitre 4.2, les résultats obtenus sur la structure des surfaces pyrolysées sera décrite (grandes pastilles d'un diamètre de 10 *mm*). Les données décrivant la pyrolyse, comme la perte de masse, ou les masses des différents produits, seront exposées dans une deuxième

partie (pastilles d'un diamètre de 5 mm).

Une étude sur le flux actuellement disponible au four à image a été menée, afin de savoir si un vieillissement de la lampe de xénon lors des dernières études sur son flux émis a eu lieu. Les résultats correspondants sont regroupés dans le chapitre 4.1 et comparés aux résultats obtenus par Elorza Ricart [ER02] en 2002.

Les sous-chapitres sur la partie pyrolyse de la biomasse sont organisés en fonction de la biomasse étudiée. Dans les différents paragraphes, les résultats comme la perte de masse, les rendements en charbon, vapeurs et gaz et la composition du gaz produit sont détaillés. La comparaison des différents résultats obtenus avec les résultats d'autres types de biomasse se fait à la fin de chaque chapitre.

4.1 Résultats de mesure du flux

La manière de traiter les données brutes obtenues lors d'une mesure de flux est décrite dans l'annexe B.4. La figure 4.1 donne un premier aperçu du flux reçu par le komef en fonction de la fenêtre d'occultation. Les résultats obtenus par Elorza Ricart [ER02] sont également montrés, ces flux sont supérieurs aux flux mesurés actuellement.

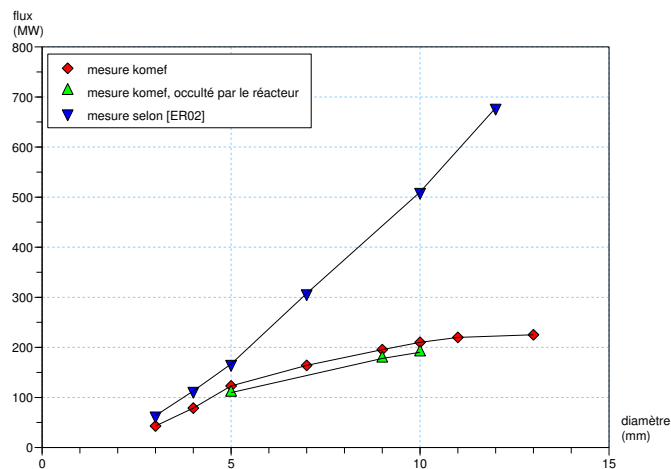


FIG. 4.1 – Flux mesuré en fonction du diamètre des fenêtres d'occultation du komef.

Pour confirmer un calcul effectué par Elorza Ricart, ayant pour résultat qu'environ 6,3% du flux est réfléchi et absorbé par la fenêtre en quartz, des mesures supplémentaires sont effectuées en rajoutant une fenêtre de quartz devant le komef. Cette fenêtre a la même forme que le réacteur utilisé lors des manipulations et le komef se trouve au même endroit qu'une pastille dans le réacteur pendant la pyrolyse. Pour une mesure, le komef est ajusté au foyer du four à image pour la mesure de flux. Les résultats obtenus montrent que les flux reçus sont plus bas que ceux

obtenus sans occultation par le réacteur en quartz. Le réacteur occulte 12% du rayonnement entrant. La différence entre cette valeur expérimentale et la valeur théorique d'Elorza Ricart peut être expliquée par l'hypothèse de calcul, supposant la surface d'occultation du réacteur plane, les autres paramètres étant identiques.

Plus facilement accessible à l'interprétation est la présentation des valeurs mesurées en tant que densité de flux en fonction des différents diamètres des fenêtres d'occultation du komef (voir figure 4.2) ou en fonction de flux disponible par surface d'une coronne (voir figure 4.3), calculée selon l'équation B.15.

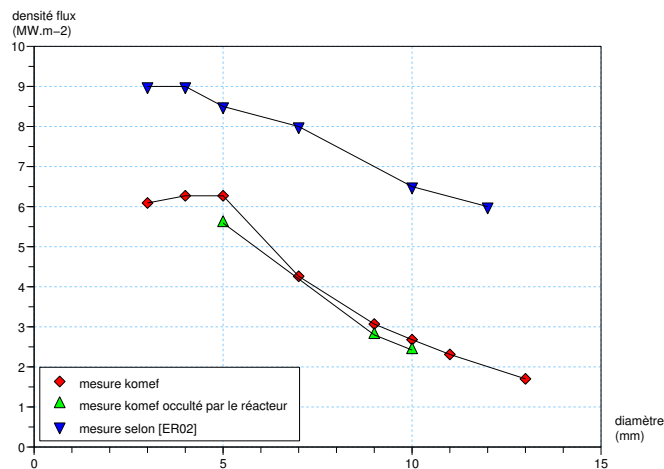


FIG. 4.2 – Densité de flux mesurée en fonction du diamètre des fenêtres d'occultation du komef.

La densité de flux est alors presque constante sur une surface circulaire d'un diamètre de 4 à 5 mm. Sa valeur est d'environ $5,5 MW.m^{-2}$, comparé à $9 MW.m^{-2}$ en 2002. L'utilisation de pastilles ayant un diamètre correspondant (alors en dessous de ou égale à 5 mm) est donc justifiée pour travailler sous flux constant comme il est souhaité.

Note Une modification supplémentaire du fonctionnement du Komef s'est fait après mon départ du laboratoire. Ainsi, le volume de liquide absorbant le rayonnement par une surface est désormais mélangé afin d'éviter des gradients de température au sein du liquide. Ceci mène à une température plus basse qui est mesurée à l'aide du thermocouple et qui peut être supposée homogène. Les nouveaux flux qui résultent de cet modification ont des valeurs d'à peu près la moitié de ce que j'avais mesuré. Pour la modélisation, les flux mesurés récents seront utilisés, ce qui donne une valeur de $2,5 MW.m^{-2}$ pour la surface de la pastille ayant un diamètre de 5 mm.

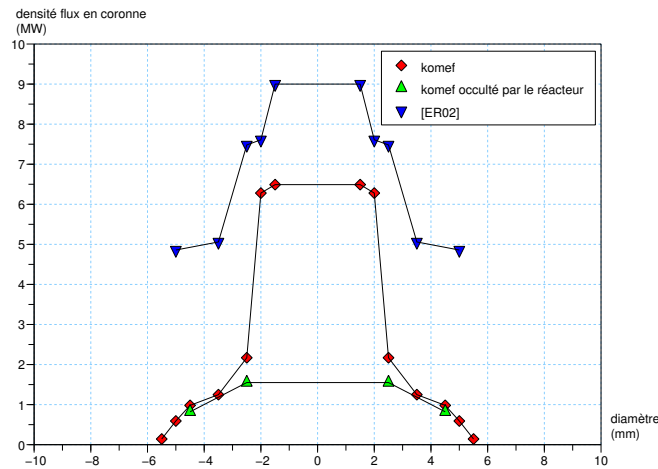


FIG. 4.3 – Densité de flux mesurée en coronnes entre deux fenêtres d'occultation du komef.

4.2 Observations microscopiques

Pour pouvoir mieux comprendre le comportement pyrolytique des biomasses, quelques échantillons de biomasse sont pyrolysés partiellement. Les zones intermédiaires, entre la zone pyrolysée et celle restée vierge, sont analysées optiquement à l'aide d'un microscope électronique à balayage, MEB. Les photos MEB ainsi obtenues avec les biomasses lignine Kraft et xylane d'avoine sont montrées, des détails semblables sur la cellulose sont publiés dans [Bou99, BML98].

La figure 4.4 montre schématiquement la surface d'une pastille. Un rayon est introduit afin de préciser l'endroit de prise de photo, ce rayon augmente de $r(0) = 0\text{mm}$ jusqu'à $r(4)$, qui est proche de la valeur du rayon de la pastille, donc 5mm (diamètre 10mm). Sous chaque image MEB montrée, le rayon $r(i)$ correspondant est mentionné afin de permettre au lecteur de visualiser l'endroit de prise de photo sur la surface de la pastille.

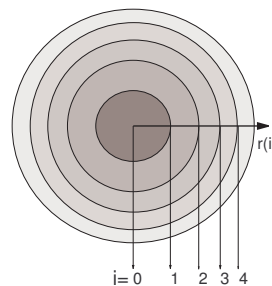


FIG. 4.4 – Représentation schématique des endroits de prise des photos.

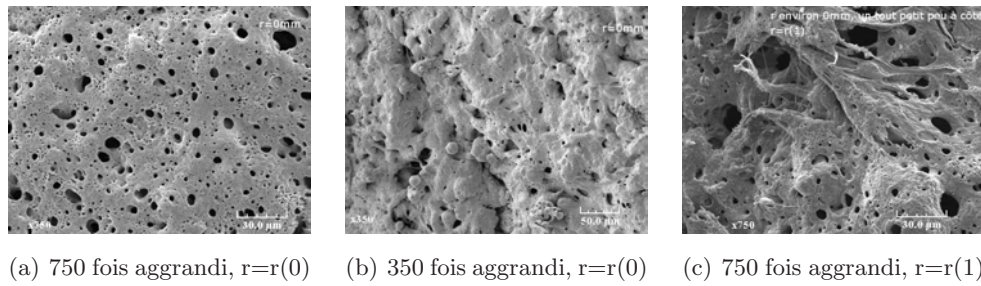


FIG. 4.5 – Lignine Kraft, charbon.

lignine Kraft La première série des photos est prise d'une pastille de lignine Kraft pyrolysée pendant 0,123 s, cela implique que seul le centre de la pastille ait subi la réaction, le bord de la pastille ne réagit pas. Déjà à l'oeil nu on peut différencier plusieurs zones, au centre de la pastille du charbon, entouré de lignine non-réagie. Entre les deux zones, une zone intermédiaire très fine peut être aperçue. La biomasse dans cette zone ne ressemble plus à la lignine Kraft vierge, elle est plus foncée mais elle n'est pas encore transformée en charbon.

Les images 4.5 donnent une impression du charbon formé du centre de la pastille. On peut observer plein des trous dans la surface du charbon, qui est très poreuse et fragile. A l'évidence, le charbon résulte d'un liquide intermédiaire qui, lui, était transpercé par des gaz et vapeurs sous forme gazeux avant sa solidification en charbon.

En se déplaçant du centre de la pastille vers son bord, voir figure 4.4, on obtient les photos affichées en figure 4.6. Le rayon de prise de photo augmente de gauche à droite. La série d'images dessous (figure 4.7) est constituée de photos qui montrent un détail de la photo respective au-dessus.

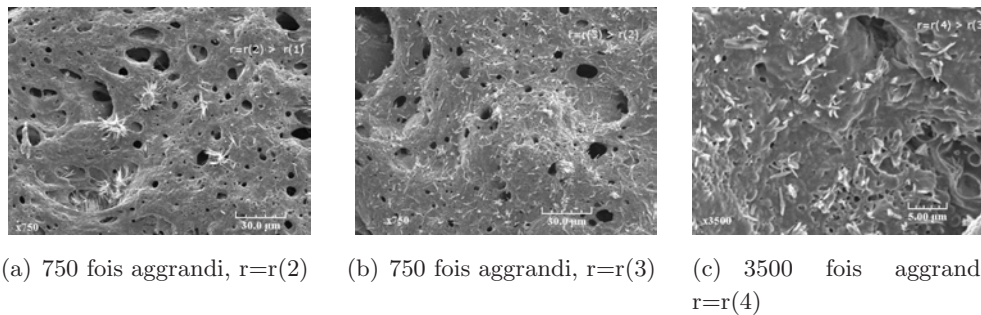


FIG. 4.6 – Lignine Kraft, zone entre charbon et bord.

Touts ces photos montrent clairement le passage par une phase liquide : la surface de la pastille est transpercé de trous, mais en elle-même (en faisant abstraction de trous) lisse. La structure initiale semble s'être ramollie et liquifiée ensuite.

On peut constater que la structure de la biomasse se modifie en fonction du rayon de prise de

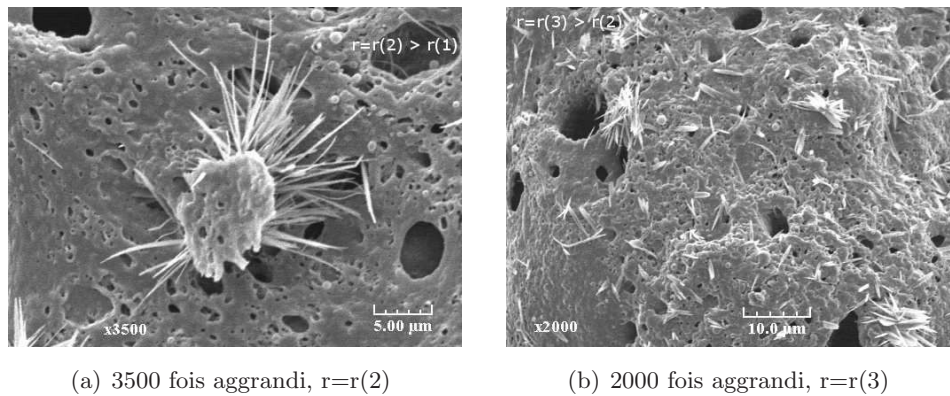
(a) 3500 fois agrandi, $r=r(2)$ (b) 2000 fois agrandi, $r=r(3)$

FIG. 4.7 – Lignine Kraft, zone entre charbon et bord, agrandissement des images 4.6(a) et 4.6(b).

photo. A gauche, la structure de la surface ressemble encore beaucoup à celle du charbon. Il y a énormément de trous et de canaux, mais des cristaux se forment. (Les formes qui ressemblent à des aiguilles indiquent des composés cristallisés en MEB). L'agrandissement montre, que les cristaux sont d'une longueur d'environ 5 à 10 μm . Pour un rayon $r(3)$ plus grand que le rayon $r(2)$, la taille des cristaux diminue vers 2 à 6 μm . La plupart ont une taille d'environ 4 μm . L'observation des cristaux plus proche du bord, vers $r(4)$, montre que leur taille diminue vers environ 1 à 2 μm .

La surface sur laquelle les cristaux en forme d'aiguilles se posent change elle aussi avec la distance du centre : plus le point d'observation s'éloigne du centre, plus les ouvertures des canaux sont petites. Les cristaux en forme d'aiguille semblent être en train de s'enfoncer dans une masse fondue (photo toute à droite). La lignine au bord de la pastille n'est pas transformée.

Le fait que des cristaux se forment pendant la pyrolyse de la lignine Kraft peut être expliqué de deux façons. Premièrement, les cristaux peuvent provenir du nombre significatif d'inorganiques présents dans la lignine Kraft. Deuxièmement, en se référant à la structure chimique de la lignine, une réstructuration de type cristallisation pourrait également expliquer le phénomène. Cette structure se formerait alors pendant la pyrolyse grâce à des ruptures dans la structure de la lignine. Selon Baliga [BSM⁺03], ces cristaux se forment grâce aux impuretés dans la biomasse. Il détecte des cristaux de graphite et analyse les éléments qui se trouvent dans les zones cristallines : sodium Na, soufre S, potassium K, carbone C, oxygène O, silicium Si.

Des photos d'une pastille de lignine Kraft pyrolysée et coupée dans le sens de l'épaisseur, sont présentées dans la figure 4.8. De gauche (photo 4.8(a)) à droit (photo 4.8(c)) l'agrandissement augmente de 35 à 750 fois. On peut distinguer nettement le charbon et la lignine vierge, une

zone comparable à l'ILC de la cellulose peut être aperçue. Elle sera désormais appelée ILCL, composé intermédiaire liquide de la lignine (intermediate liquid compound of lignin).

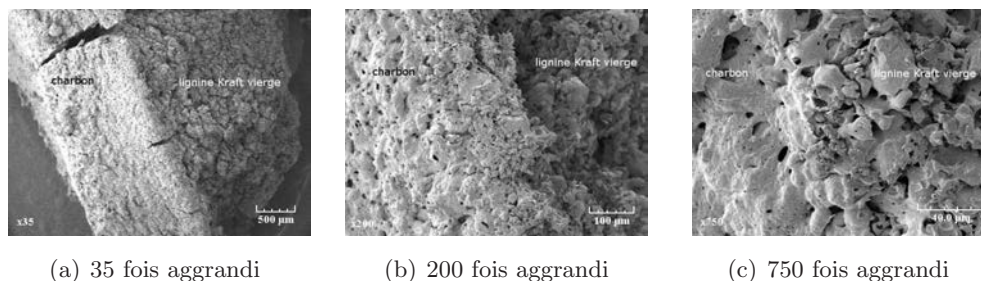


FIG. 4.8 – Photos en coupe de lignine Kraft, zone entre charbon et zone vierge.

Pour bien analyser la couche de charbon, une pastille de lignine Kraft pyrolysée est trempée dans de l'eau distillée. La lignine se dissout dans l'eau, le charbon reste flottant à la surface. À l'aide du MEB, la surface qui était en contact avec la lignine est analysée (figure 4.9). Une très grande porosité peut être constatée. Cette structure implique qu'une grande quantité de gaz ou vapeurs est passée par cette zone et s'est formée à l'interface charbon/lignine vierge.

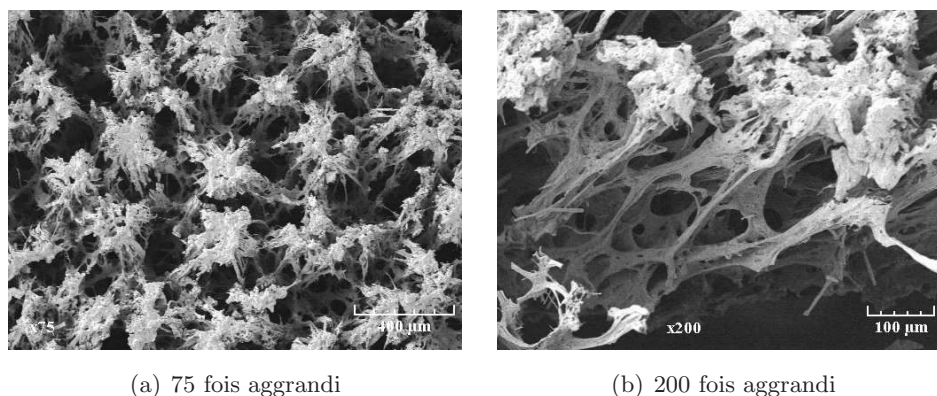


FIG. 4.9 – Charbon de lignine Kraft vue du en dessous, après dissolution de la pastille dans de l'eau.

Xylane d'avoine La pastille de Xylane d'avoine analysée optiquement est issue d'une pyrolyse pendant 0,306 s. Les photos affichées dans la figure 4.10 sont des photos soumises à un grossissement de 750 fois. La photo 4.10(a) est une photo prise au centre de la pastille, elle montre le charbon formé. Le charbon a une structure très poreuse, les fils sont d'une épaisseur d'environ $6 \mu\text{m}$. La longueur d'un fil ne peut pas être mesurée à l'aide de cette photo, car les différents fils se fondent l'un dans l'autre et donnent une structure interconnectée.

Sur la photo 4.10(b), des cristaux apparaissent. Cette formation de structures cristallines est

déjà observée pour le cas de la lignine Kraft. Ici, leur longueur va jusqu'à environ $14 \mu\text{m}$. Les cristaux sont régulièrement dispersés sur les couches de charbon. La grande porosité du système est remarquable.

La photo 4.10(c) montre des couches identiques à celles de la deuxième photo, qui sont des plaques de charbon. Ces plaques semblent plus lisses, ce qui est signe d'un passage par un état liquide. Les cristaux visibles sur cette photo ont une longueur d'environ $3 \mu\text{m}$ et ils se regroupent autour des couches de charbon.

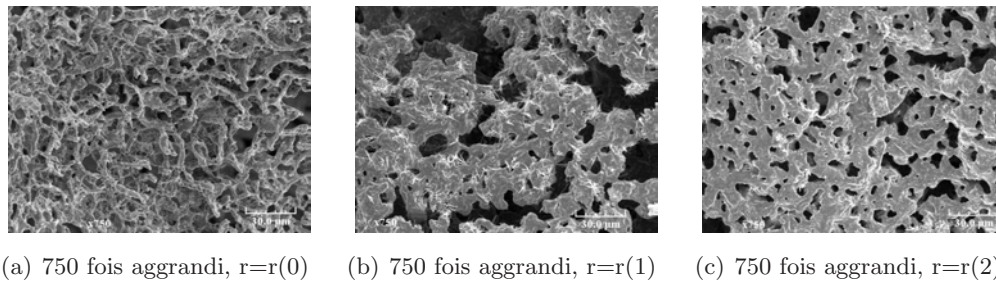


FIG. 4.10 – Pyrolyse d'une pastille de xylane.

La photo 4.11(a) est le détail (fois 3500) d'une agglomération de cristaux. Leur longueur est d'environ 5 à $10 \mu\text{m}$. La photo 4.11(b) est prise plus près du bord de la pastille. Les couches de charbon, visibles à droite de la photo, et des zones vierges de xylane non pyrolysé se distinguent. La photo 4.11(c) montre la zone proche du bord : des endroits de xylane passé dans une phase liquide, reconnaissables aux trous par lesquelles sont passés les gaz et vapeurs formés, se trouvent sur une couche de xylane qui n'a pas réagi.

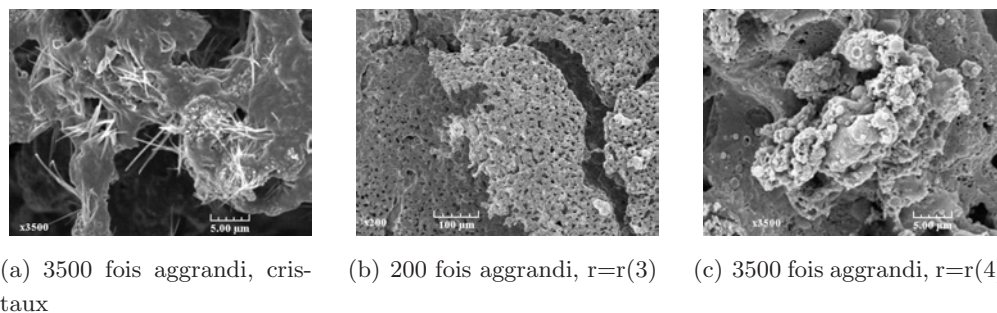


FIG. 4.11 – Pyrolyse d'une pastille de xylane, suite de la figure 4.10.

La figure 4.12 regroupe des photos d'une pastille de xylane complètement pyrolysée sur toute la surface. La photo 4.12(a) montre le charbon (350 plus grand). Les deux autres photos donnent une idée globale de l'aspect de la pastille, l'agrandissement étant plus petit. Plein de fissures

se trouvent à la surface et semblent même traverser la pastille. La photo 4.12(c) montre que différentes couches se superposent pendant la pyrolyse. La couche de charbon va du centre de la pastille vers les bords.

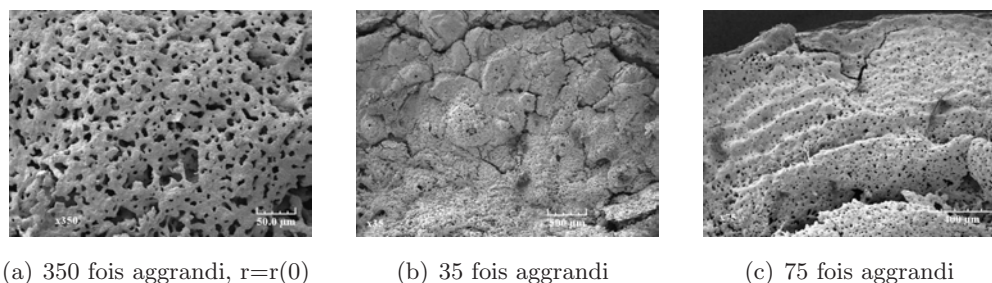


FIG. 4.12 – Pyrolyse complète d'une pastille de xylane.

Ces photos permettent de mieux comprendre ce qui se passe pendant la pyrolyse. La biomasse passe par une phase liquide avant de donner lieu à des vapeurs, gaz et du charbon. Le charbon consiste en une matière très poreuse, ce qui s'explique par les gaz et vapeurs qui sont formés en dessous de la couche de charbon et qui se frayent un chemin à la surface. Cette phase liquide, déjà observée par Boutin [Bou99], est appelé ILC pour la cellulose. Des photos MEB qui mettent en évidence cette phase pour la cellulose sont publiés dans [BML98]. En conséquence, elle sera appelé ILCX pour le xylane. L'observation d'une phase liquide est en accord avec le modèle proposé par Broido Shafizadeh [BSS79] pour la cellulose.

4.3 Généralités sur l'exploitation des résultats expérimentaux

Comme expliqué dans le chapitre 3.4, les résultats d'une manipulation au four à image sont la perte de masse d'une pastille, la masse de charbon, la masse des vapeurs, la masse et la composition de gaz (en fractions molaires ou massiques). Pour avoir accès à certaines des valeurs, comme par exemple la masse et la composition des gaz, différents calculs sont à effectuer. Ils sont détaillées dans l'annexe B.3.3.

Suite aux manipulations, toutes les données qui sont nécessaires pour effectuer un bilan de matière sont disponibles. Il y a deux manières d'effectuer un bilan de matière avec les résultats expérimentaux ptm , m_{vap} , m_{gaz} et m_{ch} , notamment :

$$\begin{aligned} BM_1 &= \frac{m_{gaz} + m_{vap}}{ptm} \\ BM_2 &= \frac{m_{gaz} + m_{vap} + m_{ch}}{m_{réagie}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

avec

$$m_{réagie} = ptm + m_{ch}$$

La masse réagie, $m_{réagie}$, est obtenue en faisant la somme de la perte de masse ptm et de la masse de charbon m_{ch} . A l'aide de cette masse réagie, des rendements $rdmt_{1,gaz}$, $rdmt_{1,vap}$, $rdmt_{1,ch}$ peuvent être calculés selon équation 4.2 :

$$\begin{aligned} rdmt_{1,gaz} &= \frac{m_{gaz}}{m_{réagie}} \\ rdmt_{1,vap} &= \frac{m_{vap}}{m_{réagie}} \\ rdmt_{1,ch} &= \frac{m_{ch}}{m_{réagie}}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Une autre manière de définir et déterminer les rendements $rdmt_{2,gaz}$, $rdmt_{2,vap}$, $rdmt_{2,ch}$ sur la base de la somme des produits obtenus est donnée dans l'équation 4.3 :

$$\begin{aligned} rdmt_{2,gaz} &= \frac{m_{gaz}}{m_{gaz} + m_{vap} + m_{ch}} \\ rdmt_{2,vap} &= \frac{m_{vap}}{m_{gaz} + m_{vap} + m_{ch}} \\ rdmt_{2,ch} &= \frac{m_{ch}}{m_{gaz} + m_{vap} + m_{ch}}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

L'annexe B.5 propose la manière classique de calcul d'erreur sur des données expérimentales. Il y est également expliqué pourquoi cette méthode ne peut pas s'appliquer au cas des valeurs obtenues au four à image. La méthode en question consiste à calculer l'erreur en fonction d'une suite d'erreurs faits lors des manipulations (erreur propre à la balance, erreur « humaine », erreur sur le temps de retard d'ouverture/ fermeture d'une vanne,...). Les résultats au four à image sont pour la plupart obtenus par pesée, mais les valeurs des masses mesurées sont proche des valeurs d'erreur propre à la balance. Donc une application de la méthode habituelle n'est pas

envisageable. En ce qui concerne l'analyse des gaz, des difficultés similaires sont rencontrées : l'analyse des différents gaz se fait à la limite de détection des deux appareils de chromatographie en phase gazeuse.

La solution à ses difficultés se trouve dans l'analyse statistique des erreurs. Etant donné qu'en plus des erreurs sur les différents masses il y a des erreurs sur les temps de flash (donc erreur sur les coordonnées x et y d'un point expérimental), la méthode à appliquer s'appelle «la méthode de maximum de ressemblance». Cette méthode s'applique à des corrélations linéaires et permet d'obtenir des régressions linéaires, régressions sur lesquelles se basent les lois prévisionnelles du chapitre 4.9. La démarche est expliquée en détail dans l'annexe B.6.

Pour résumer, des intervalles de confiance sur les valeurs de temps de flash (les x) sont déterminés : avec une probabilité de 95% la valeur de temps de flash mesurée est dans cet intervalle de confiance. Après avoir déterminé les erreurs sur les valeurs des temps de flash, ceux sur les valeurs des masses (les y) sont déterminés. Ceci se fait en considérant que les valeurs suivent la distribution de student. La connaissance des intervalles de confiance sur les x et les y permet de calculer leurs écart-types respectifs qui donnent après plusieurs calculs les valeurs de deux régressions. L'une des deux régressions décrit la pente maximale que suivent les points, la coupure avec l'axe des x est maximale. L'autre régression est caractérisée par sa pente minimale ainsi que sa coupure minimale avec l'axe des x . Les ellipses tracées autour de chaque point représentent l'intervalle de confiance : avec une probabilité de 95% le point se trouve à l'intérieur de l'ellipse.

La solution de calcul d'erreur retenue a également quelques désavantages. L'hypothèse sur laquelle se base leur calcul est la relation linéaire entre valeurs x et y . Mais, comme il le sera montré dans le chapitre 5, la modélisation montre que ceci n'est pas le cas. Au vu des résultats expérimentaux (et leurs incertitudes), une relation linéaire peut néanmoins être supposée dans le domaine investigué, ce qui justifie les ellipses et régressions linéaires dans la présentation des résultats. Il ne seront pas retenues lors de la présentation des résultats modélisés.

Une méthode statistique ne peut pas s'appliquer à peu de points. Ainsi, un nombre minimale de manipulations nécessaires pour l'application du calcul d'erreur est fixé à 10.

4.4 Pyrolyse de cellulose

4.4.1 La cellulose de Sigma Aldrich, CS

La figure 4.13 montre en quatre graphiques les résultats obtenus avec la cellulose de Sigma Aldrich¹. La présentation du premier graphique en haut à gauche montre la perte de masse en fonction du temps de flash. Chaque point représente une manipulation. Les ellipses autour de chaque point montrent l'intervalle de probabilité que le point se trouve à l'intérieur de l'ellipse. La probabilité est de 95%. Les temps de début de réaction selon les régressions de la perte de masse ainsi que les valeurs des pentes, qui peuvent être interprétées comme une vitesse de réaction, sont regroupés dans le tableau 4.1. La cellulose ne produit pas beaucoup de charbon. Une interprétation sur de telles masses n'est guère possible, vu les incertitudes de la mesure.

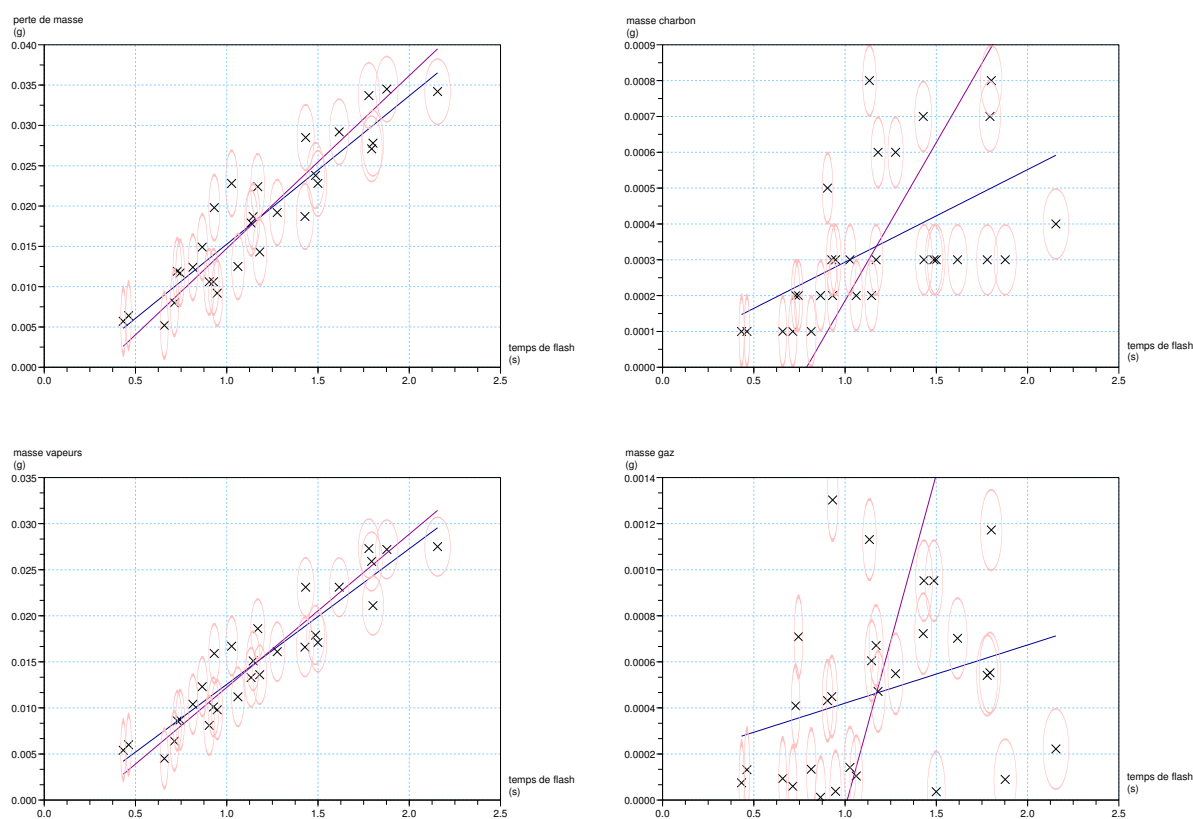


FIG. 4.13 – Cellulose Sigma aldrich, noircie avec 1% massique de charbon.

La masse de vapeurs produites en fonction du temps de flash est proche des valeurs notées pour la perte de masse. La plupart de la masse qui a réagi est transformée en vapeurs, comme l'avait

¹Les résultats présentés ici sur la cellulose de Sigma Aldrich sont issus de manipulations effectuées par Maud Auber.

déjà montré Boutin [Bou99].

Les valeurs qui caractérisent la formation de gaz sont faibles et proches des valeurs observées pour le charbon. La comparaison des résultats actuels avec les essais sur ce même type de cellulose (avec la même taille de pastilles et sous un même flux incident) dans [Bou99] montrent néanmoins, qu'il y a un léger changement entre les résultats anciens et nouveaux. Les valeurs des pertes de masse sont moins importantes que celles obtenues par Boutin, ce qui va dans le sens d'une diminution de la densité de flux absorbé. En effet, Boutin détermine une pente globale de la perte de masse du même ordre de grandeur, c'est à dire de $0,012 \text{ g.s}^{-1}$, mais la réaction commence quelques millisecondes plus tôt par rapport aux valeurs présentées ici.

La variation de la puissance de la lampe peut expliquer ce phénomène. Il est également à noter que le charbon pour noircir n'est pas le même, ce qui peut avoir de l'influence sur les caractéristiques d'adsorption du flux lumineux et donc sur la pyrolyse. Les nouveaux résultats seront utilisés pour l'interprétation des données obtenus lors de cette thèse, voir tableau 4.1. Les valeurs brutes des résultats présentés sont données sous forme de tableau (tableau C.1) dans l'annexe C.

TAB. 4.1 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la cellulose Sigma Aldrich, CS.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	g.s^{-1}	g.s^{-1}	s	s
ptm	0,018	0,021	0,17	0,31
m_{ch}	0	0	-0,14	-0,79
m_{vap}	0,015	0,017	0,15	0,26
m_{gaz}	0	0,003	-0,66	1,01

4.4.2 La cellulose AVIDEL de bouleau, CAB

Les figures 4.14 et 4.15 montrent les résultats obtenus au four à image en mesurant toutes les masses des produits obtenus et la perte de masse de la pastille initiale. Une large gamme de différents temps de flash est abordée, allant jusqu'à 4,4 s. Les valeurs caractérisant les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.2.

La figure 4.15 rapporte la composition molaire des gaz pour le cas particulier de CAB. Pour faciliter la lecture, l'ensemble de CH_4 , C_2 et C_3 est représentée sous forme d'hydrocarbures HC sur la figure de gauche. Leur composition en détail est donné sur la figure de droite, ainsi que dans le tableau C.1 de l'annexe C. Le lecteur y trouvera également les valeurs brutes des différents résultats expérimentaux présentées concernant la CAB.

Les hydrocarbures, ainsi que CO_2 , ne dépendent pas sensiblement du temps de flash. Par contre, on observe une légère diminution de CO et une augmentation de H_2 . Les fractions d'hydrogène

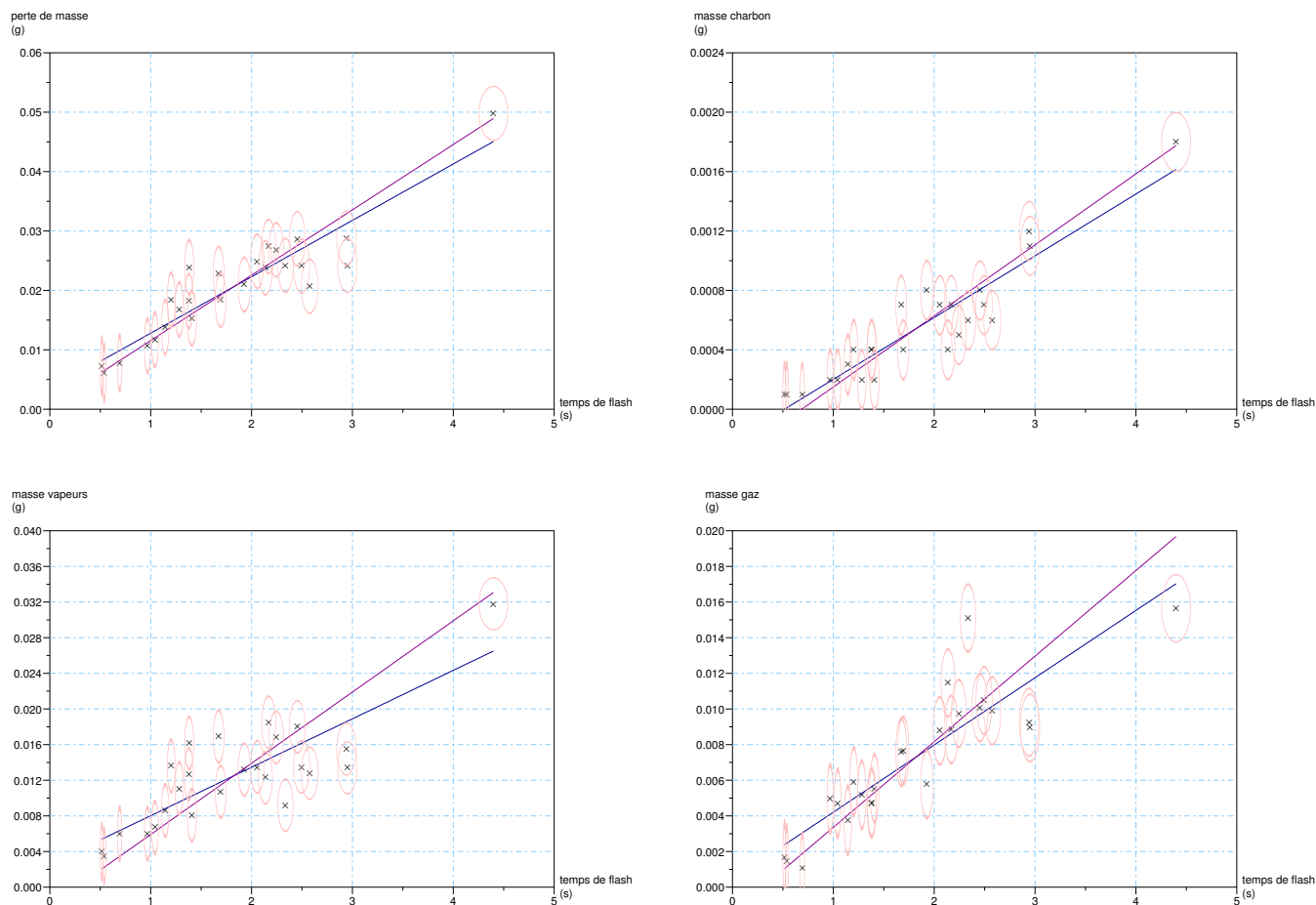


FIG. 4.14 – Cellulose AVIDEL bouleau.

TAB. 4.2 – Les valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la cellulose AVIDEL de bouleau, CAB.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,010	0,011	-0,35	-0,05
m_{ch}	0	0,001	0,52	0,69
m_{vap}	0,005	0,008	-0,48	0,26
m_{gaz}	0,004	0,005	-0,11	0,30

varient entre 21 et 40%, pour CO entre 40 et 58%. La fraction de CO_2 varie moins, entre 9 à 13%. Les hydrocarbures sont composés majoritairement de méthane. Pour une meilleure lisibilité, les ellipses ne sont pas dessinées dans la figure qui montre la composition des hydrocarbures.

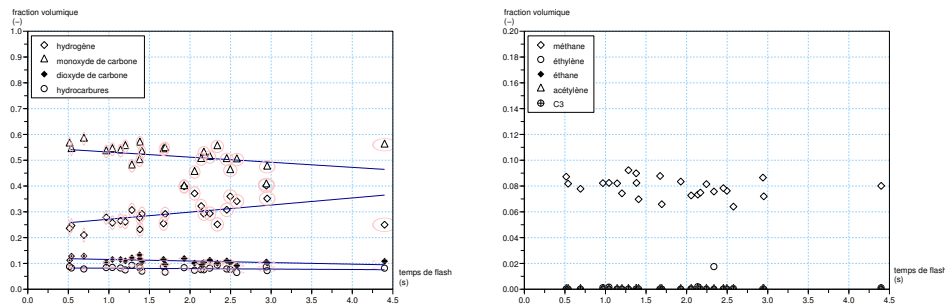


FIG. 4.15 – Composition de gaz pour la cellulose AVIDEL bouleau.

Conclusion sur les celluloses Les deux types de cellulose produisent de très faibles quantités de charbon. Selon les équations 4.2 et 4.3, la valeur maximale obtenue pour le charbon est de 4 (équation 4.2) et 5% (équation 4.3).

Avec la cellulose Sigma, des rendements supérieurs en vapeurs sont obtenues, les valeurs minimales atteintes sont de 71% (équation 4.2) et de 87% (équation 4.3) par rapport à la cellulose AVIDEL, avec laquelle des rendements minimaux de 37% sont déterminés à l'aide des deux équations. La cellulose obtenue selon le procédé AVIDEL produit plus de gaz que la cellulose Sigma.

Des bilans de matière pour chaque manipulation avec les deux types de cellulose sont donnés en annexe C. A titre exemplaire, pour chaque type de cellulose, un bon et le plus mauvais bilan de matière est regroupé dans le tableau 4.3.

TAB. 4.3 – Exemple de valeurs expérimentales et bilans de matière de CS et CAB.

tdf	ptm	m_{gaz}	m_{vap}	m_{ch}	n°	$m_{réagie}$	BM_1	BM_2
s	g	g	g	g	-	g	-	-
CS								
1,181	0,0143	0,0005	0,0136	0,0006	12	0,0149	0,98	0,98
1,027	0,0228	0,0001	0,0167	0,0003	6	0,0231	0,74	0,74
CAB								
2,34	0,0242	0,0151	0,0092	0,0006	439	0,0248	1,00	1,00
0,516	0,0073	0,0017	0,0040	0,0001	427	0,0074	0,78	0,78

Les deux types de celluloses se manipulent facilement et les produits peuvent être récupérés sans problèmes, ce qui montre les bilans de matière qui restent pour la plupart des manipulations au-delà de 80% et en-dessous de 110%.

4.5 Pyrolyse d'hémicelluloses

Deux types de xylanes (voir chapitre 3) sont choisis afin de remplacer le mélange d'hémicelluloses présents dans une biomasse, comme ceci est expliqué dans le chapitre 2.

4.5.1 Xylane d'avoine de Sigma Aldrich

Peu d'essais sont effectués avec le xylane d'avoine qui est difficilement maniable, voir chapitre 3. En effet, outre la difficulté d'obtenir des pastilles à partir de la poudre, une fois les pastilles obtenues elle s'effritent facilement. Néanmoins, quelques essais au four à image sur le xylane d'avoine sont disponibles, en ayant manipulé avec beaucoup de difficultés, notamment en ce qui concerne leur insertion dans le porte-échantillon. Les résultats obtenus sont regroupés dans les deux graphiques de la figure 4.16. Seule la perte de masse et la masse de charbon sont analysées².

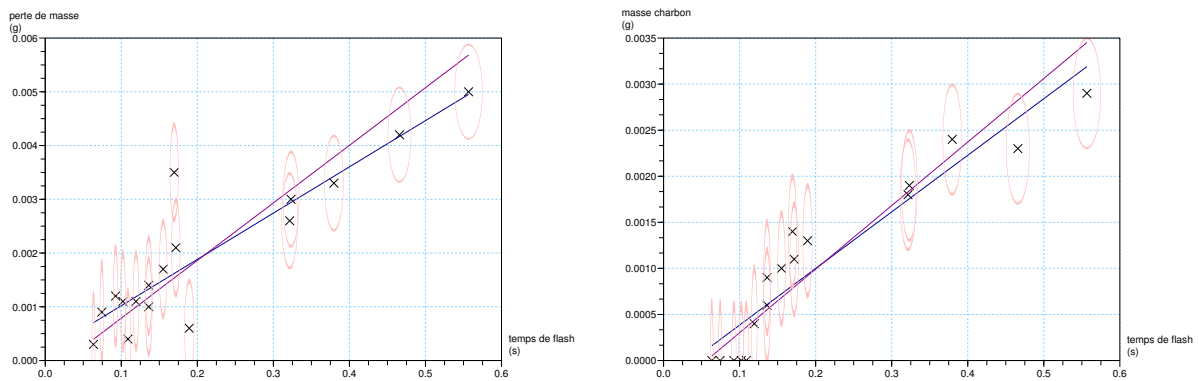


FIG. 4.16 – Xylane avoine.

Les manipulations effectuées ne vont malheureusement pas au-delà d'un temps de flash d'une seconde. Néanmoins, avec les quelques résultats obtenus sur cette biomasse, des régressions sont déterminées. Pour la perte de masse, les valeurs maximale et minimale des pentes sont $0,009 g.s^{-1}$ et $0,011 g.s^{-1}$ avec des coupures de l'axe des temps de flash de $-0,02 s$ et $0,03 s$. La régression qui décrit la masse de charbon produite en fonction du temps de flash est limitée par les valeurs $0,006 g.s^{-1}$ et $0,007 g.s^{-1}$ pour une coupure avec l'axe des temps de flash entre $0,04 s$ et $0,06 s$.

4.5.2 Xylane bouleau de Fluka, XB

Une étude sur l'influence du paramètre pression de compactage (lors de la production des pastilles) est menée en parallèle à l'étude centrale de la thèse qui porte sur lois prévisionnelles. Cette

²Le système de récupération de vapeurs n'étant pas disponible, cette masse ne pouvait pas être relevée. Une injection d'un mélange vapeurs/gaz nuit aux colonnes du chromatographe (encrassement de colonnes), ainsi, l'analyse du gaz ne pouvait pas être fait non plus, ni la masse totale de gaz produite déterminée.

étude sur l'influence de la pression lors de la production des pastilles sur les résultats en pyrolyse est faite pour le cas du xylane de bouleau.

Le choix de porter l'étude sur cette biomasse s'explique par le fait que cette biomasse est disponible en grandes quantités et ne montre pas de changement de couleur lors de l'application de pressions conséquents pendant le compactage. Seront donc d'abord montrés les résultats qui sont obtenus avec des pastilles comprimées avec une pression de 2 kN, figure 4.17. Ce sont ces résultats qui seront utilisés pour l'étude sur les lois prévisionnelles.

Pour des pastilles produites avec une force supérieure, de 5 kN, voir figure 4.18 ou de 10 kN, voir figure 4.19, seule la perte de masse et la masse de charbon sont étudiées.

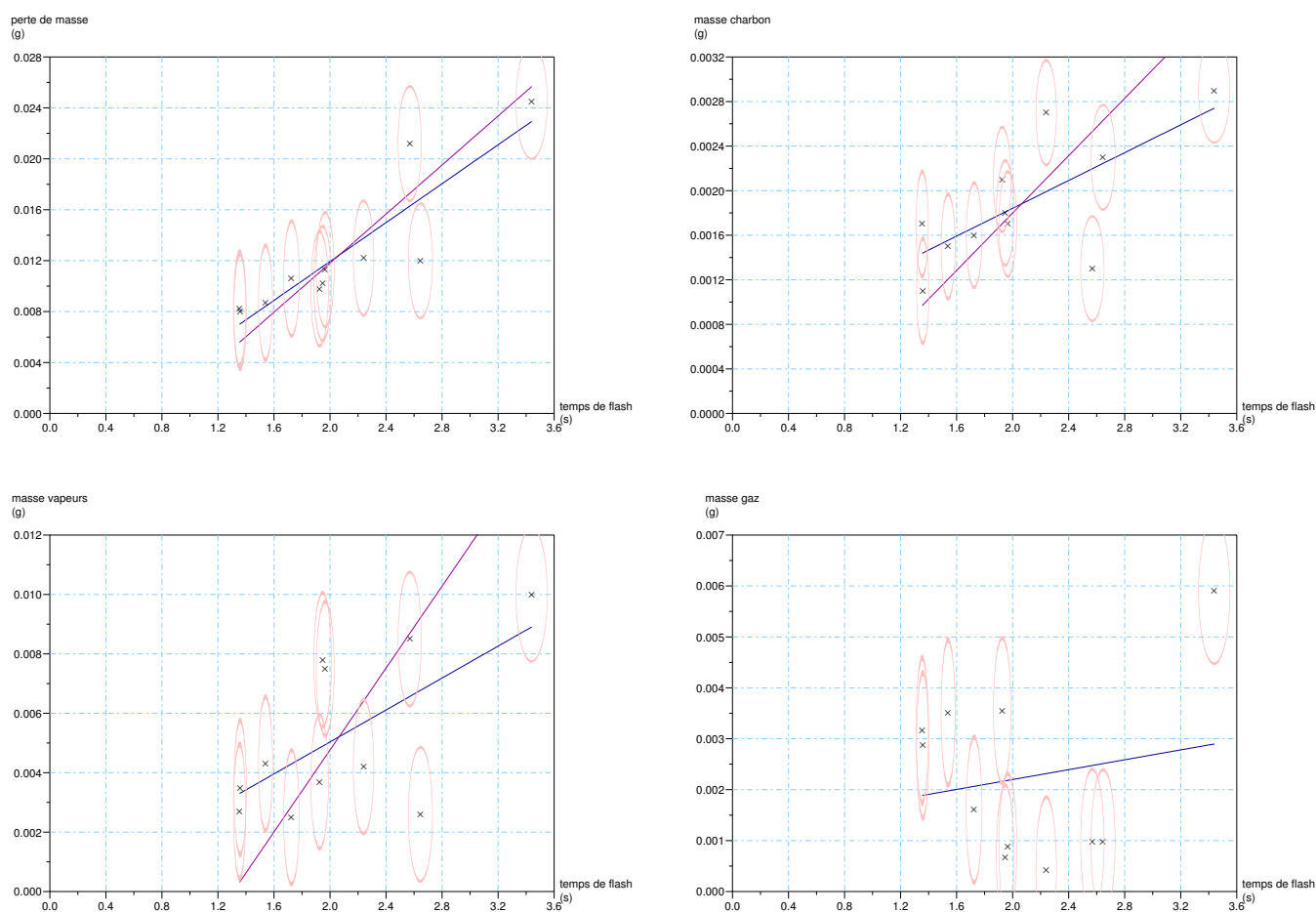


FIG. 4.17 – Xylane bouleau, comprimé à 2 kN.

Les valeurs des régressions pour les différents graphiques de la figure 4.17 sont données dans le tableau 4.4, ainsi que les valeurs déterminés pour les pastilles comprimées à d'autres pressions.

Il semble y avoir un lien entre la force appliquée lors de la compression et les résultats en pyro-

lyse, car les plus petites valeurs de pente sont obtenues pour les pressions les plus grandes. Les valeurs pour les pressions d'une force de 2 et de 5 kN sont très proches l'une de l'autre. La densité change en fonction de la pression exercée lors du compactage. Plus la pression de compactage est élevée, plus de particules se trouvent dans un même volume dans la pastille obtenue, sa densité augmente. Pour pyrolyser donc un même volume de biomasse, plus d'énergie sous forme de flux incident est nécessaire, ce qui pourrait expliquer la différence des pentes. Des études sur des gammes plus larges de temps de flash seraient d'une grande aide pour éclaircir un peu plus cette tendance observée.

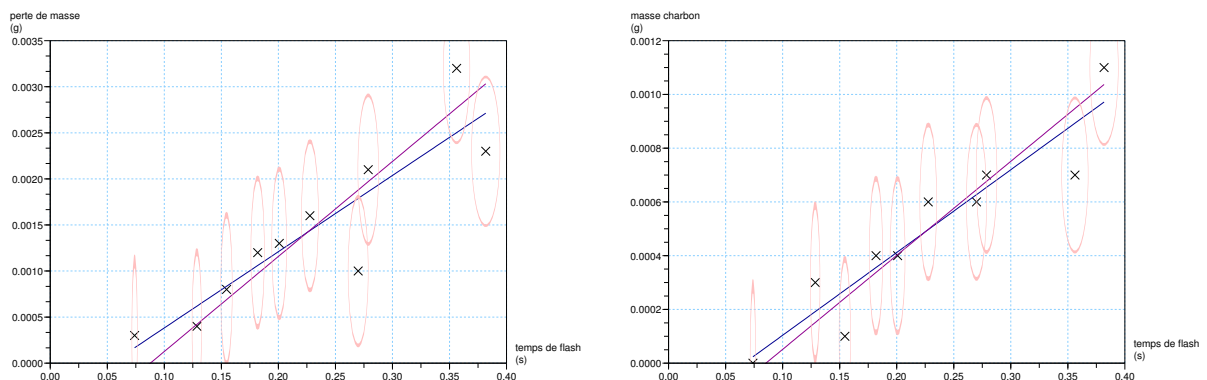


FIG. 4.18 – Xylane bouleau, comprimé à 5 kN.

En ce qui concerne la masse de charbon formée, les valeurs des pentes varient en fonction de la force appliquée lors du compactage. Plus la pression de compactage est élevée, plus la valeur de la pente est grande. La vitesse de formation de charbon est donc plus élevée pour une biomasse de haute densité. Les regressions qui décrivent la série de manipulations avec des pastilles comprimés à 10 kN ont des temps de début supérieure par rapport aux regressions des pastilles comprimées avec une force inférieure. La réaction commence donc plus tard, plus la densité est élevée. Ceci pourra conforter l'hypothèse émise d'énergie nécessaire pour le déclenchement d'une réaction, hypothèse qui est postulée en regardant les courbes de perte de masse.

La haute densité de la biomasse semble alors entraîner une plus grande production de charbon une fois la réaction déclenchée.

La composition du gaz obtenu par pyrolyse des pastilles comprimés avec une force de 2 kN est rapporté dans la figure 4.20. Sur les onze manipulations, un gaz riche en hydrogène est obtenu, la valeur de la fraction molaire varie entre 56 et 95%. Vu la dispersion des points, une valeur proche de 75% semble représentatif pour la gamme de temps de flash entre 2 à 2,5 s. Comme déjà observée pour le cas des celluloses, voir paragraphe 4.4, la variation de la composition du gaz en fonction du temps de flash est négligeable. Néanmoins, une augmentation d' H_2 et une baisse de CO avec un temps de flash grandissant peut être observée. Les fractions molaires de

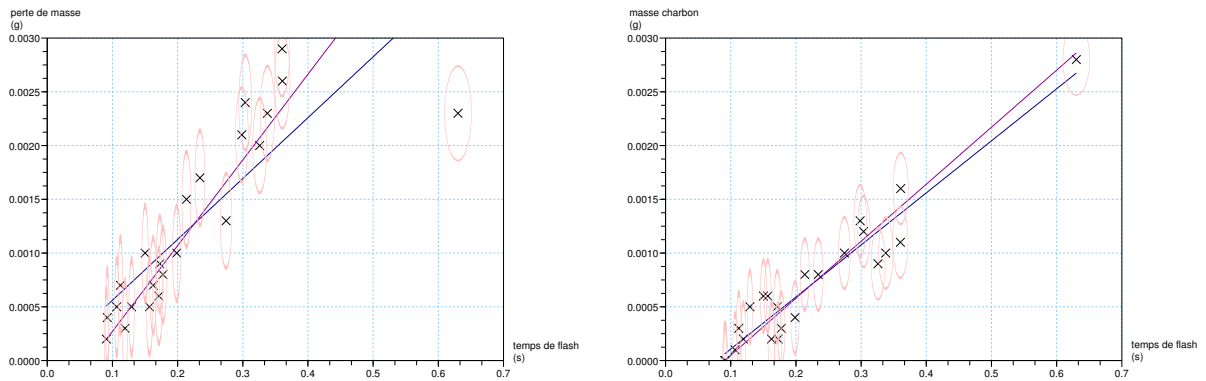


FIG. 4.19 – Xylane bouleau, comprimé à 10 kN.

TAB. 4.4 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le xylane bouleau, XB.

	b_{min} $g.s^{-1}$	b_{max} $g.s^{-1}$	$t_{0,min}$ s	$t_{0,max}$ s
XB comprimé à 2 kN				
ptm	0,008	0,010	0,44	0,77
m_{ch}	0,001	0,001	-0,95	0,60
m_{vap}	0,003	0,007	0,13	1,31
m_{gaz}	0,001	0,015	-2,53	1,92
XB comprimé à 5 kN				
ptm	0,008	0,010	0,05	0,09
m_{ch}	0,003	0,004	0,07	0,09
XB comprimé à 10 kN				
ptm	0,006	0,008	0,00	0,07
m_{ch}	0,005	0,005	0,08	0,09

CO varie entre 3 et 30%.

Conclusions sur les xylanes Deux types de xylanes sont étudiés, provenant de l’avoine et du bouleau. Malgré le fait que le xylane de bouleau est plus facile à utiliser que le xylane d’avoine, ce type de biomasse reste une biomasse difficile à manier, les domaines d’erreur en témoignent, ainsi que les bilans de matière qui atteignent pour le mieux 91% (BM_1 selon équation 4.1, manipulation

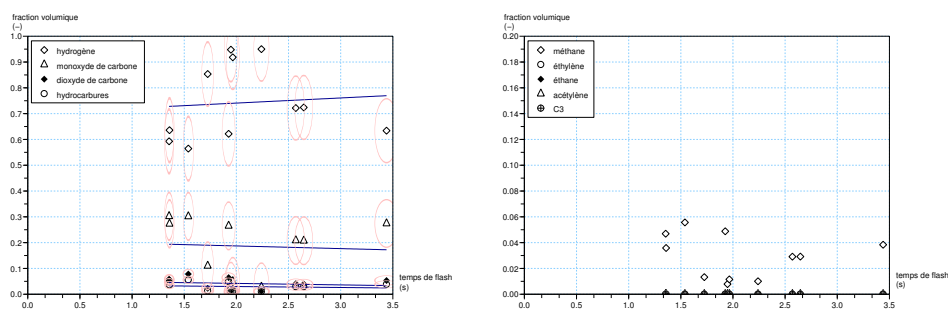


FIG. 4.20 – Composition de gaz pour le xylane de bouleau.

n°386, voir annexe C). Pour cette manipulation, des rendements suivants sont obtenus :

- $rdmt_{1,gaz} = 34\%$,
- $rdmt_{1,vap} = 42\%$,
- $rdmt_{1,ch} = 15\%$,
- $rdmt_{2,gaz} = 38\%$,
- $rdmt_{2,vap} = 46\%$,
- $rdmt_{2,ch} = 16\%$.

Le rendement en charbon est faible, le xylane de bouleau produit en majorité des vapeurs.

Une étude sur l'influence de la densité des pastilles est menée, montrant qu'il y a une influence de cette valeur sur le rendement des différents produits : plus la densité est élevée, plus de charbon se forme.

La provenance du xylane n'a pas de grande influence sur les résultats pyrolytiques, pour les deux types de xylane des valeurs proches étant obtenues pour des conditions opératoires comparables.

4.6 Pyrolyse de lignines

4.6.1 La lignine Kraft Borregaard

Les graphiques regroupés dans la figure 4.21 montrent le comportement pyrolytique de la lignine Kraft Borregaard. Les différents valeurs des regressions sont regroupés dans le tableau 4.5.

Ce type de lignine a déjà été investigé au four à image par Baumlin et coll. [BBBB⁺06]. Malheureusement, une comparaison des résultats de cette publication avec les résultats actuels n'est pas possible, la taille des pastilles n'étant pas la même. Néanmoins, des conclusions issues de cette publication permettent de donner une explication pour les temps de début de réaction négatifs. Il se peut, comme l'explique Baumlin et coll. [BBBB⁺06], qu'une coupure de la pente à partir d'un certain temps de flash se fasse, c'est à dire qu'un changement du régime a lieu qui s'exprime avec une autre vitesse de perte de masse. La modélisation (chapitre 5) permettra d'y voir plus clair.

Une autre explication porte sur le fait qu'un effet de séchage a lieu. En effet, les pastilles séchées à l'étuve pourraient absorber de l'eau de l'air ambiante pendant le temps entre leur pesée et leur insertion dans le porte échantillon. Le passage du gaz vecteur avant que le flash est effectué entraînerait déjà une perte de masse qui se refléterait dans des temps de début de pyrolyse négatif ([LD08]).

Le charbon obtenu de cette lignine a un aspect noir brillant et ressemble optiquement aux mâchefers. Il est dur et dense. Un changement de l'aspect de la surface lors de la production des pastilles de lignine Kraft Borregaard avec des pressions élevées est observé pour ce type de lignine, voir chapitre 3.3.3. Le lien entre cet aspect et l'aspect du charbon se trouve peut-être dans le fait que lors de la pyrolyse, la biomasse passe par une phase liquide, appelé ILCL. Il est possible que cette phase liquide se forme très tôt pour la lignine Kraft Borregaard, et que c'est pour cette raison qu'un état similaire est observé en appliquant une pression élevée.

La masse des vapeurs n'a pas pu être déterminée lors des manipulations avec cette lignine, le piège à vapeurs n'étant pas disponible. En ce qui concerne les gaz, des analyses ont été effectuées malgré le manque du piège à vapeurs³.

La composition du gaz obtenu est indiquée dans la figure 4.22. Les valeurs de CO et CO_2 ne suivent pas une tendance générale, pour cette raison aucune régression n'a été insérée. En ce qui concerne les hydrocarbures et H_2 , on observe une légère augmentation de la fraction volumique d' H_2 allant jusqu'à 77%, tandis que celle des hydrocarbures baisse légèrement à 5%.

³L'effet d'encrassement de colonnes (évoqué dans la partie 4.5 de ce chapitre) en analysant un mélange vapeurs et gaz s'est fait remarquer pendant les manipulations avec la lignine Kraft Borregaard. Les expériences ne sont pas exposées de manière chronologique dans ce chapitre 4.

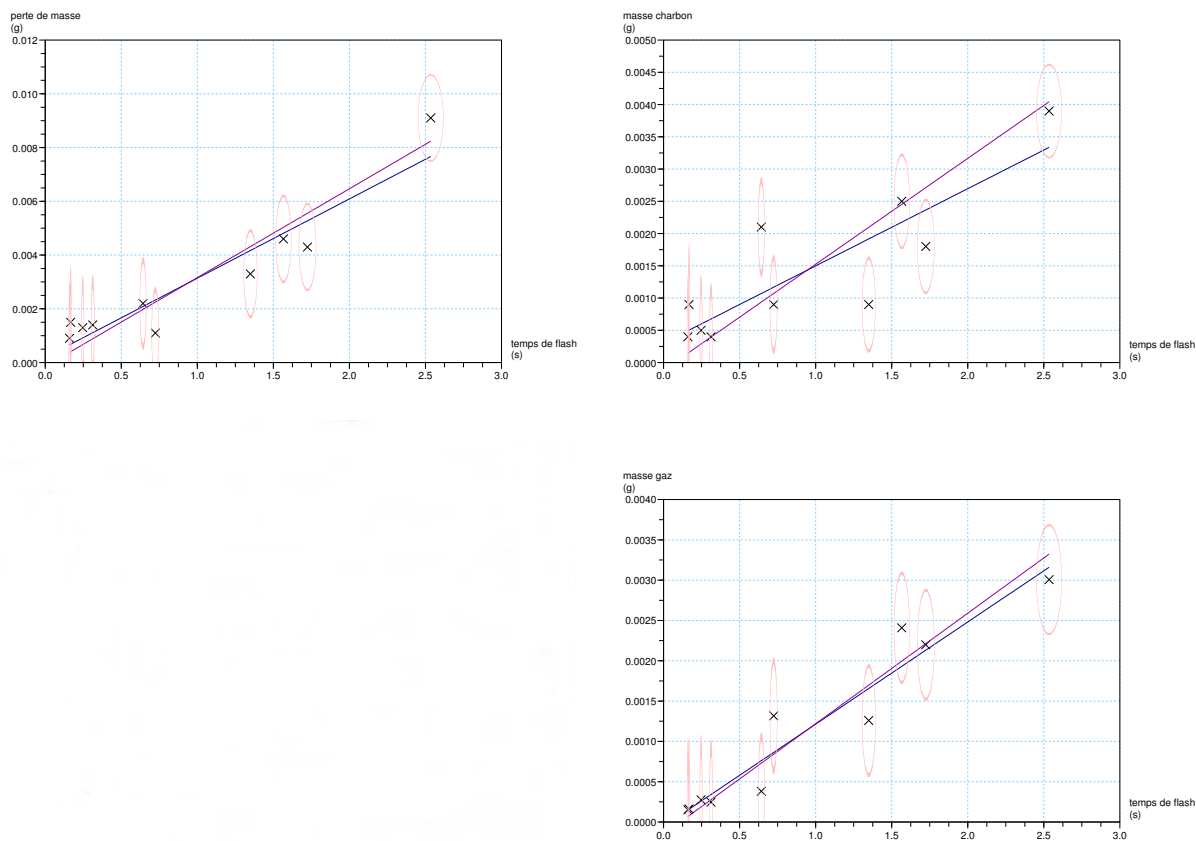


FIG. 4.21 – Lignine Kraft Borregaard .

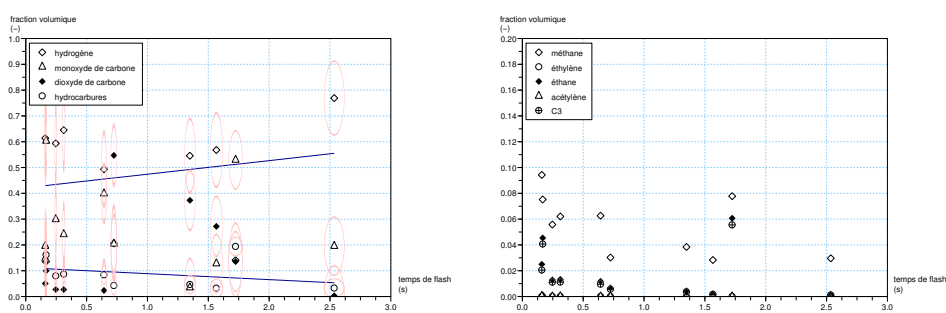


FIG. 4.22 – Composition de gaz pour la lignine Kraft Borregaard .

Les graphiques de la figure 4.23 permettent d'étudier l'influence du temps de séjour des pastilles dans l'étuve à 110°C. En effet, Bazer-Bacchi [BB02] montre avec un calcul qu'au bout de trois jours, la composition chimique de la biomasse change : des réactions de dégradation commencent. Pour voir l'influence de cette modification chimique sur les performances pyrolytiques, des pas-

tilles sont séchées pendant un mois à 110°C.

Plusieurs pastilles se cassent lors de cette période de séchage à l'étuve. Elles se séparent en deux parties lors du séchage : une couche très fine se décolle de la surface. Cette fine couche a une épaisseur d'1 à 2 mm, mais demeure stable. Ces fines couches ou plaquettes de lignine Kraft Beuregard sont pyrolysées également, les résultats sont montrés dans les graphiques de la figure 4.25.

Les pastilles restées intactes lors du séchage montrent un autre comportement pyrolytique (figure 4.23) que celles qui ont été séchées habituellement (figure 4.21). Les temps de début de réaction ont des valeurs positifs, voir tableau 4.5. Les valeurs des pentes sont inférieures aux valeurs pour la lignine séchée habituellement. Pour un même temps de flash, moins de biomasse réagit dans le cas de pastilles séchées longtemps.

Pour les plaquettes de lignine, les valeurs de pentes sont proches de celles des pastilles séchées longtemps, mais les régressions sont décalées vers des temps de flash plus petits. La réaction commence plus tôt pour des épaisseurs plus petites. Ceci peut s'expliquer par un chauffage plus rapide de la plaquette entière, contrairement au cas des pastilles plus épaisses, pour lesquelles on considère que la surface à l'opposé de la surface irradiée reste à température ambiante.

Les plaquettes pourraient également plus vite absorber l'humidité de l'air ambiante, leur rapport de surface sur volume étant supérieure à celui des pastilles. Ceci expliquerait les temps de début de réaction négatifs.

La composition du gaz obtenu à partir des pastilles séchées longtemps est représentée dans la figure 4.24. La fraction molaire d'hydrogène augmente de 50 à 90% volumique pour la gamme de temps de flash étudiée. Les fractions des autres gaz diminuent, la plus importante est celle du monoxyde de carbone, qui passe de 35 à moins de 5% volumique. La diminution des fractions des hydrocarbures (valeur minimale de 5%, valeur maximale de 14%) et de CO_2 reste faible (minimale de 0,4%, valeur maximale de 6%), ce qui permet de calculer une valeur moyenne, qui est de 9% volumique pour les hydrocarbures et de seulement 3% volumique pour le CO_2 . Comparé à la composition des gaz observée pour les fines plaquettes de lignine, voir figure 4.26, pour des mêmes gammes de temps de flash les mêmes phénomènes sont observés. Rien que dans la gamme de 0,5s à 1,5s, la fraction molaire d'hydrogène augmente de 50 à 70%, tandis que celle du CO baisse de 35 à 25%.

Le tableau 4.5 regroupe toutes les valeurs de pentes déterminées pour la lignine Kraft Beuregard.

Conclusion sur l'influence du temps de pré-séchage sur les performances pyrolytiques Un temps de séjour prolongé dans l'étuve modifie le comportement pyrolytique de la

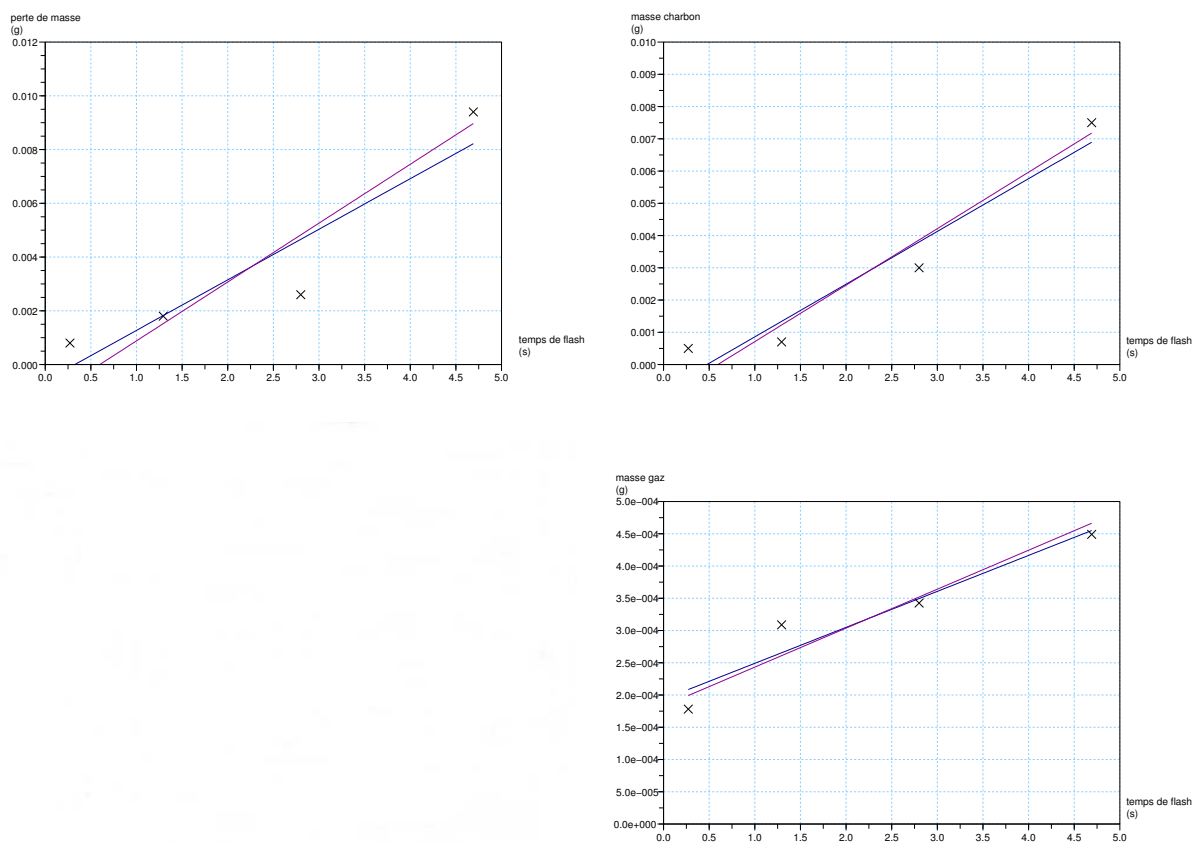


FIG. 4.23 – Lignine Kraft Borregaard , laissée plus de trois jours dans l'étuve.

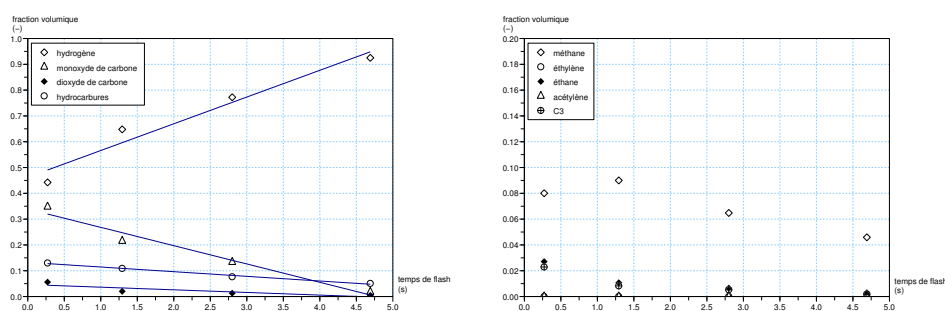


FIG. 4.24 – Composition de gaz pour la lignine Kraft Borregaard , laissée plus de trois jours dans l'étuve.

lignine Kraft Borregaard. Pour un temps de flash donné, la perte de masse des pastilles séchées longtemps à l'étuve est inférieure à la perte de masse des pastilles séchées habituellement.

Le temps de début des réactions est également modifié, pour un long séchage à l'étuve, le temps

de début de la réaction est supérieur au temps de début de réaction des pastilles séchées habituellement. Ceci est vrai pour les temps de début de perte de masse et de formation de charbon. La composition du gaz est également modifiée, un gaz plus riche en hydrogène est formé lors de la pyrolyse de pastilles ayant subi un long temps de séjour dans l'étuve.

Il est possible que lors du temps de séjour prolongé à l'étuve, des réactions facilement déclenchables se déroulent déjà. Ceci expliquerait le retard en ce qui concerne le début de la réaction et également la diminution de la perte de masse. Cela implique qu'une modification chimique a lieu lors d'un séchage prolongé.

Les bilans de matière de cette biomasse ne peuvent pas être déterminés, parce que la masse des vapeurs n'est pas connue.

Conclusion sur l'influence de l'épaisseur de la pastille L'étude sur les fines plaquettes de biomasse par rapport aux pastilles plus épaisses n'a pas montré des influences discernables au four à image. L'épaisseur des pastilles joue un rôle lors de la modélisation.

TAB. 4.5 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine Kraft Beuregaard.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
Lignine Kraft Borregaard				
ptm	0,003	0,003	- 0,06	0,05
m_{ch}	0,001	0,002	- 0,25	0,07
m_{gaz}	0,001	0,001	0,04	0,11
Lignine Kraft Borregaard, pastilles séchées longtemps				
ptm	0,002	0,002	0,32	0,60
m_{ch}	0,002	0,002	0,48	0,59
m_{gaz}	0,000	0,000	- 3,47	- 3,03
Lignine Kraft Borregaard, plaquettes séchées longtemps				
ptm	0,002	0,001	- 0,17	- 0,16
m_{ch}	0,000	0,001	- 2,64	- 0,15
m_{gaz}	0,000	0,000	- 0,24	- 0,18

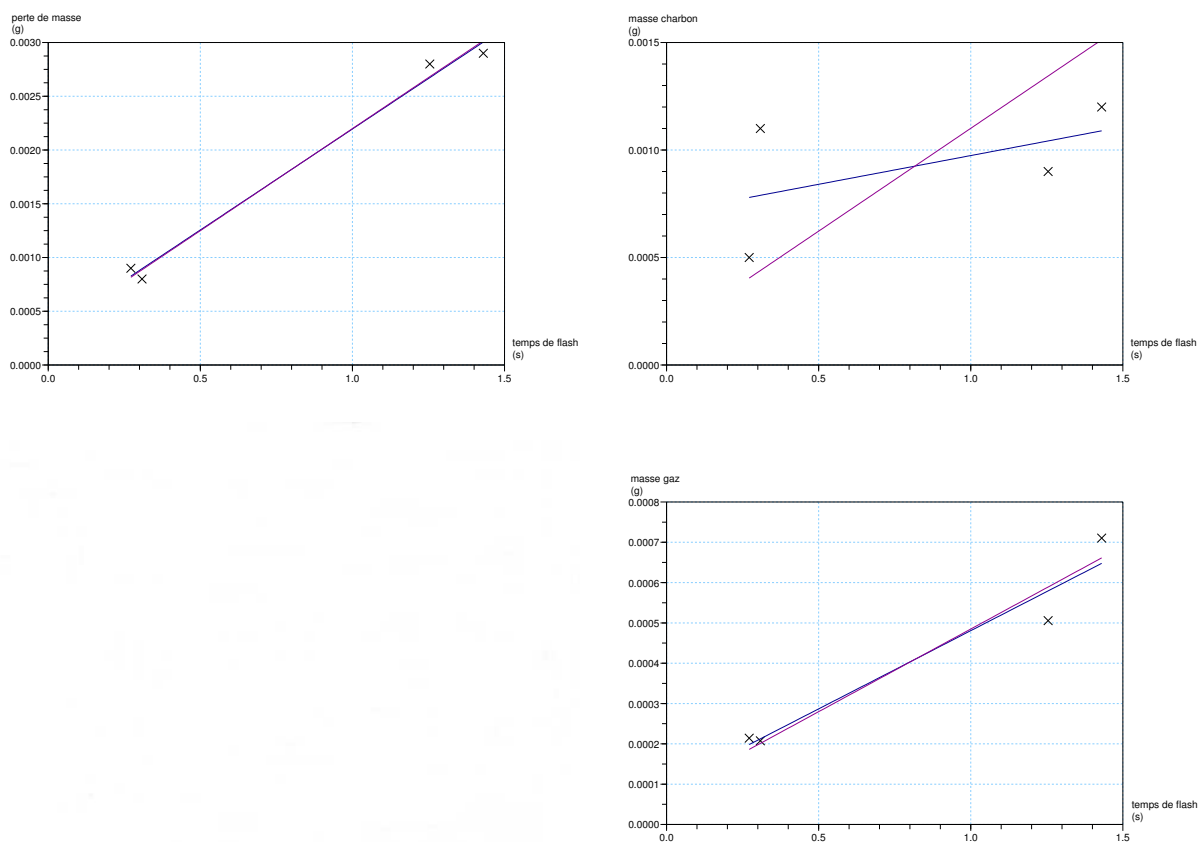


FIG. 4.25 – Lignine Kraft Borregaard , laissée plus que trois jours dans l'étuve, fines plaquettes à la place des pastilles.

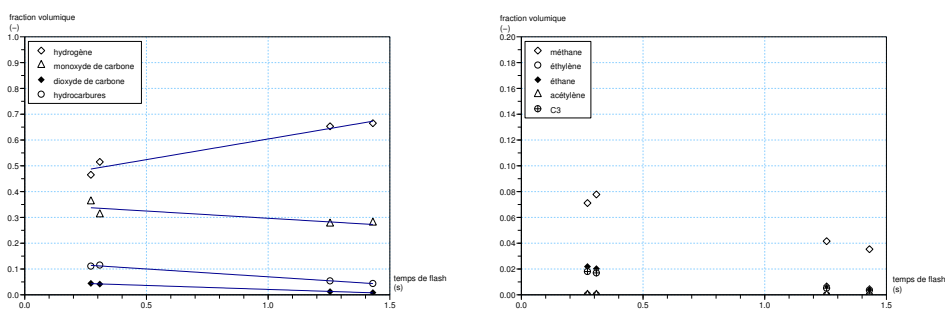


FIG. 4.26 – Composition de gaz pour la lignine Kraft Borregaard , laissée plus de trois jours dans l'étuve, fines plaquettes à la place des pastilles.

4.6.2 La lignine Kraft AT

Les résultats obtenus avec la lignine Kraft AT sont montrés dans les graphiques de la figure 4.27. Toutes les valeurs des différentes régressions sont regroupées dans le tableau 4.6.

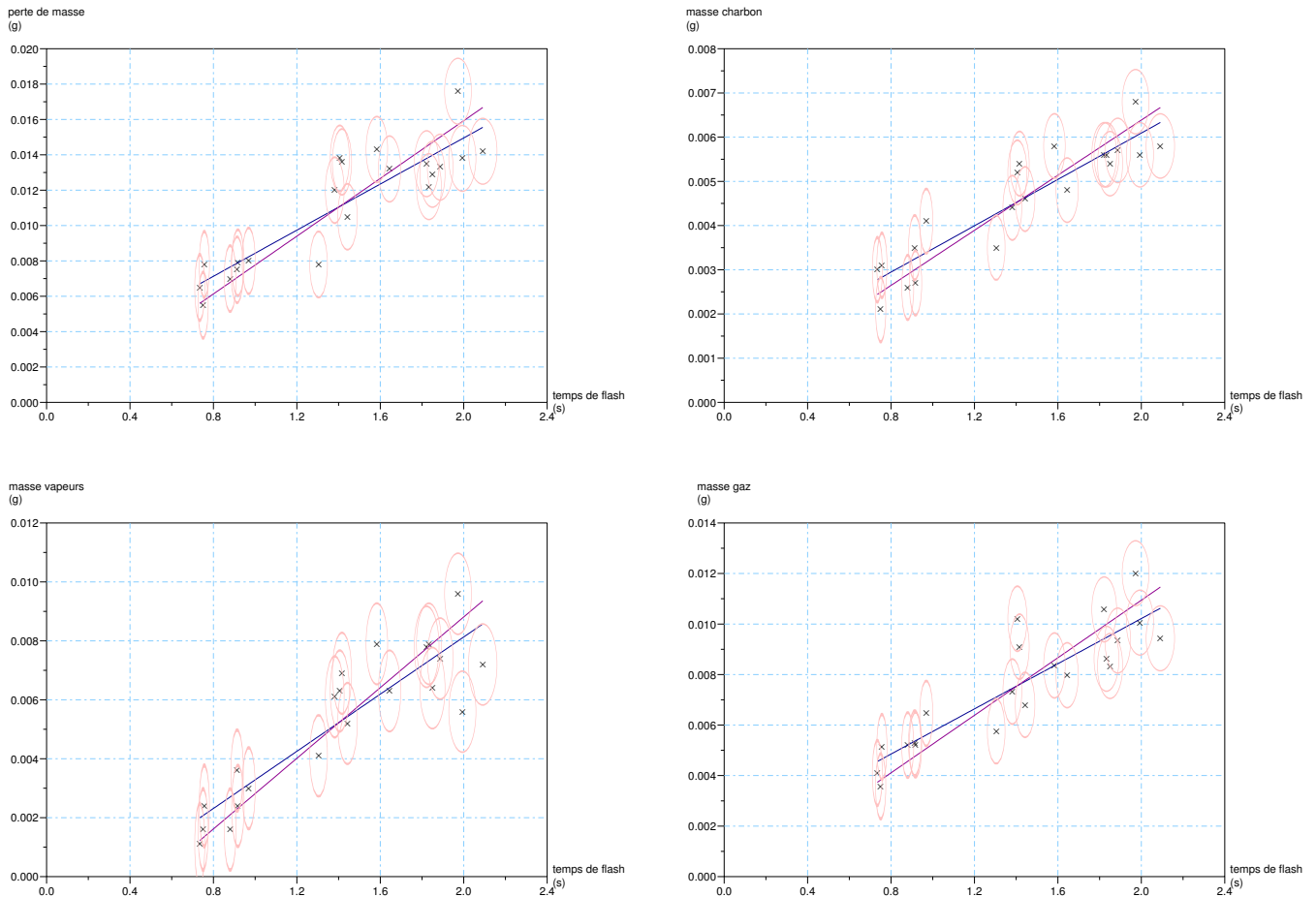


FIG. 4.27 – Lignine Kraft AT.

Les rendements en vapeurs, charbon et gaz sont calculés pour le plus petit et le plus grand temps de flash, afin de montrer leur évolution en fonction du temps d'irradiation. Ainsi sont obtenus pour le plus petit temps de flash de 0,74 s ($BM_1 = 80\%$, $BM_2 = 86\%$) :

- $rdmt_{1,gaz} = 43\%$,
- $rdmt_{1,vap} = 12\%$,
- $rdmt_{1,ch} = 32\%$,
- $rdmt_{2,gaz} = 50\%$,
- $rdmt_{2,vap} = 13\%$,
- $rdmt_{2,ch} = 37\%$.

Pour le plus grand temps de flash de 2,09 s ($BM_1 = 117\%$, $BM_2 = 112\%$), les valeurs suivantes

TAB. 4.6 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine Kraft AT, LKAT.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,007	0,008	- 0,29	0,05
m_{ch}	0,003	0,003	- 0,32	- 0,05
m_{vap}	0,005	0,006	0,32	0,53
m_{gaz}	0,005	0,006	- 0,29	0,08

sont calculées :

- $rdmt_{1,gaz} = 47\%$,
- $rdmt_{1,vap} = 36\%$,
- $rdmt_{1,ch} = 29\%$,
- $rdmt_{2,gaz} = 42\%$,
- $rdmt_{2,vap} = 32\%$,
- $rdmt_{2,ch} = 26\%$.

Le rendement en gaz ne varie pas beaucoup en fonction du temps de flash, tandis que le rendement de vapeurs augmente avec le temps de flash.

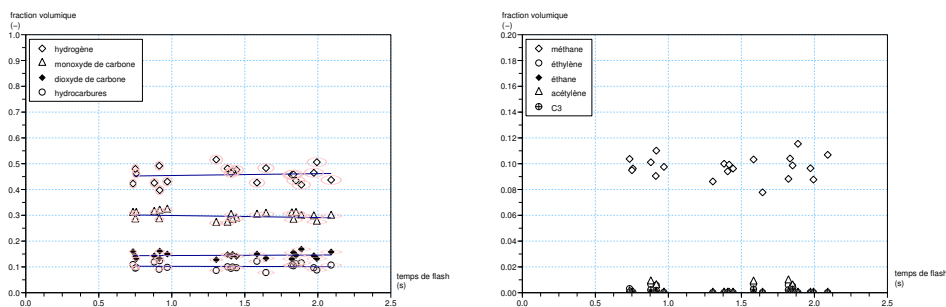


FIG. 4.28 – Composition de gaz pour la lignine Kraft AT.

La figure 4.28 montre la composition du gaz produit à partir de la lignine Kraft AT. Cette composition ne varie pas avec le temps de flash. Le gaz est composé pour presque la moitié d'hydrogène, la fraction volumique moyenne est de 46%. Le monoxyde de carbone est présent avec une fraction de 30%, le dioxyde de carbone avec une fraction de 14%. Les hydrocarbures représentent une fraction volumique de 10%.

4.6.3 La lignine Lignotech

Les graphiques de la figure 4.29 regroupent les résultats obtenus lors de la pyrolyse de la lignine Lignotech. Les valeurs caractérisant les différentes régressions sont regroupés dans le tableau 4.7. Comme pour la lignine Kraft Borregaard, des temps de début de réaction négatifs sont observés pour la perte de masse. Un phénomène de séchage a alors eu lieu avant le début des réactions chimiques. Les valeurs des pentes des régressions pour la perte de masse sont en dessous des valeurs observées pour la perte de masse de la lignine Kraft Borregaard. La lignine Lignotech semble alors être moins réactive.

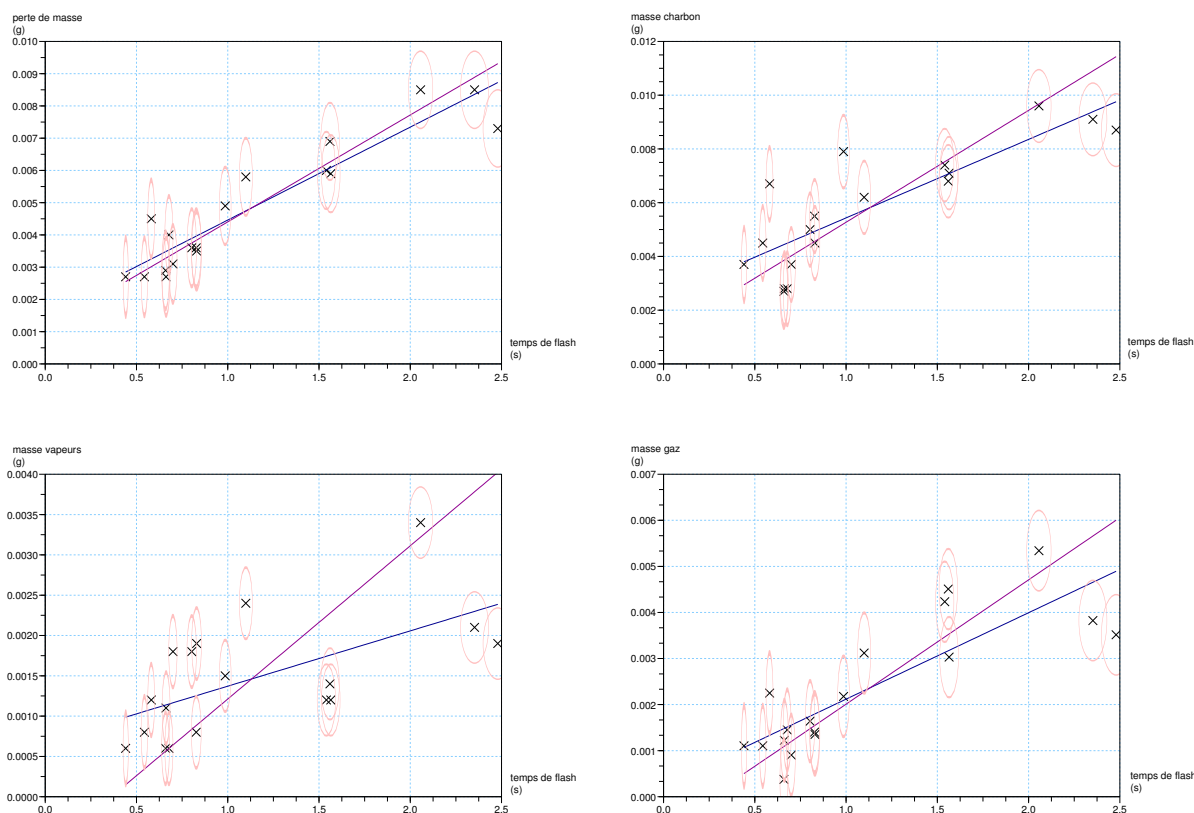


FIG. 4.29 – Lignine Lignotech.

La formation du charbon commence à des temps de flash négatifs. Le changement de la rupture de la pente évoqué dans Baumlin et coll. [BBBB⁺06] pourrait expliquer ce phénomène qui chimiquement n'est pas explicable. Les pentes observées pour la formation du charbon ont des valeurs plus grandes que celles observées pour la perte de masse, mais la dispersion des points explique cela. Néanmoins, presque la totalité de la perte de masse, donc de la masse ayant réagi, se transforme en charbon. Ainsi, les valeurs des pentes pour la formation des vapeurs et la formation des gaz sont très faibles.

Cette biomasse est difficile à manipuler au four à image, le charbon gratté à la surface ne se détache pas facilement et des fines particules de biomasse n'ayant pas réagi se détachent en grattant la couche de charbon. Ceci pourrait expliquer les valeurs élevées et dispersées concernant le charbon.

Pour cette biomasse, dû aux problèmes de récupération du charbon, des bilans de matière non-satisfaisants sont obtenus : que 8 sur les 18 manipulations atteignent des valeurs dans la gamme entre 80 à 120%, gamme acceptable de bilans de matière qui bouclent.

Les rendements en gaz, vapeurs et charbon sont donnés pour le plus petit et le plus grand temps de flash par les valeurs suivantes :

- plus petit temps de flash (manipulation n°543, tdf de 0,44 s, $BM_1 = 0,63$, $BM_2 = 0,84$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 17\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 9\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 58\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 20\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 11\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 68\%$;
- plus grand temps de flash (manipulation n°552, tdf de 2,48 s, $BM_1 = 0,74$, $BM_2 = 0,88$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 22\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 12\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 54\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 25\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 13\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 62\%$;

Le rendement en charbon est très élevée, ce qui s'explique par les problèmes mentionnés de récupération de charbon.

TAB. 4.7 – Les valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine Lignotech.

	b_{min} $g.s^{-1}$	b_{max} $g.s^{-1}$	$t_{0,min}$ s	$t_{0,max}$ s
ptm	0,0029	0,0033	- 0,548	- 0,328
m_{ch}	0,0029	0,0042	- 0,860	- 0,266
m_{vap}	0,0007	0,0019	- 0,998	0,363
m_{gaz}	0,0019	0,0027	- 0,129	0,255

La composition du gaz de lignine Lignotech est montré dans la figure 4.30. Il n'y a pas d'influence du temps d'irradiation sur la composition de gaz. La plus grande fraction volumique du gaz est l'hydrogène avec 68%. Les valeurs moyennes volumiques des autres gaz obtenus sont de 24% pour

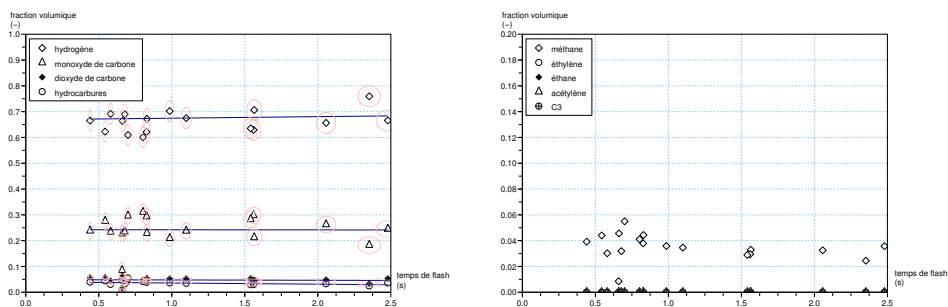


FIG. 4.30 – Composition de gaz pour la lignine Lignotech.

le CO , 5% pour le CO_2 et seulement 3% pour les hydrocarbures. La lignine Lignotech produit alors un gaz très riche en hydrogène.

4.6.4 La lignine OCL

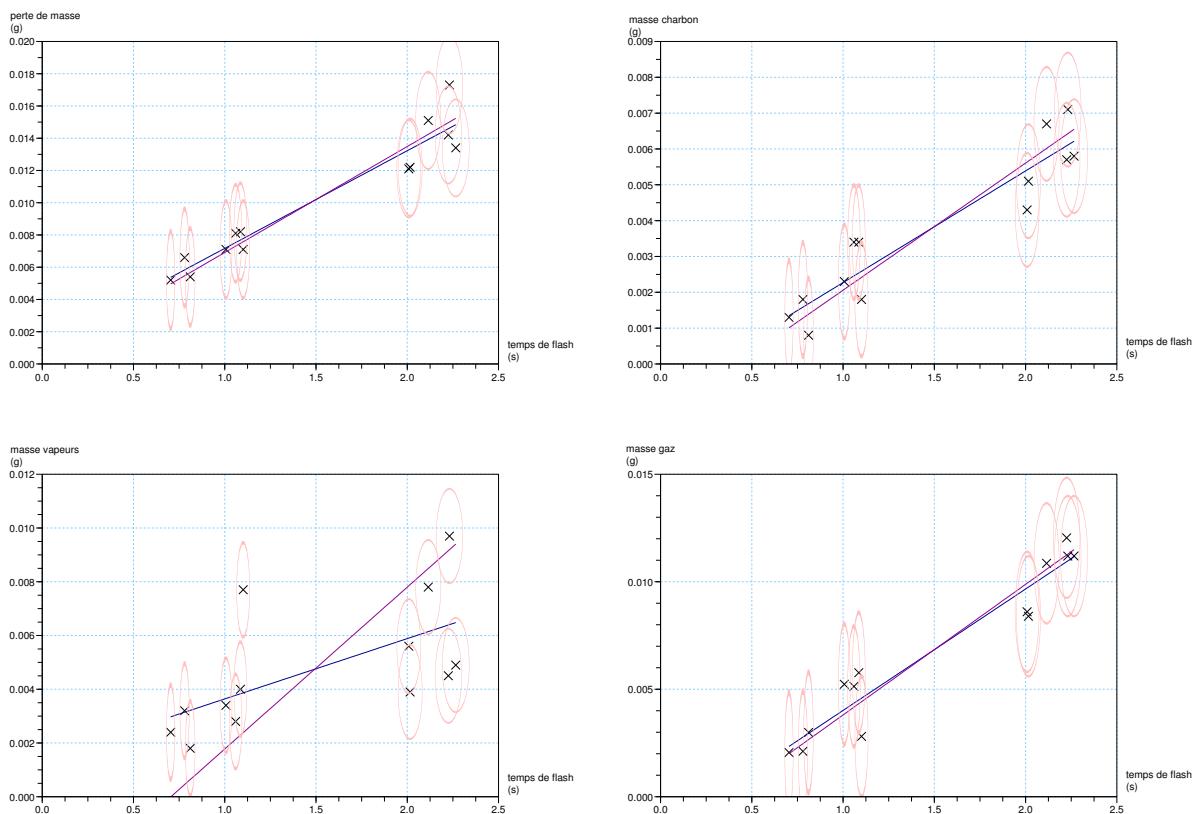


FIG. 4.31 – lignine OCL.

Les graphiques de la figure 4.31 montrent le comportement de la lignine OCL au four à image. Toutes les différentes valeurs de pentes et de temps de début de réaction sont regroupées dans le tableau 4.8.

Comme déjà observé pour les autres biomasses, une période de séchage a lieu avant que la réaction ne commence ce qui entraîne des temps de début de réaction négatifs. Les valeurs des pentes des régressions décrivant la perte de masse sont très proches.

Les temps de début de la formation du charbon sont positifs. La vitesse de la formation de charbon est à peu près égale à la moitié de la vitesse de perte de masse.

Les points expérimentaux obtenus pour la masse de vapeurs sont dispersés. La mesure de la masse des vapeurs est difficile pour cette lignine.

La masse de gaz observée en fonction du temps de flash est caractérisée par deux courbes de régression très proches.

TAB. 4.8 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine OCL.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,006	0,007	- 0,18	- 0,05
m_{ch}	0,003	0,004	0,27	0,42
m_{vap}	0,002	0,006	- 0,62	0,71
m_{gaz}	0,006	0,006	0,29	0,37

Le rendement en gaz est toujours légèrement supérieur au rendement en vapeurs. Les valeurs des deux rendements montent d'environ 25% à 60% avec le temps de flash, tandis que le rendement en charbon reste entre 15 à 30% (les deux méthodes de calculs sont respectés). Les bilans de matière de cette biomasse sont souvent supérieurs à 100% (Sur les 13 manipulations, seule 4 donnent des bilans de matière en dessous de 100%). Les valeurs de BM_2 sont en-dessous de 120% hormis un cas qui atteint 138%.

Des valeurs supérieures à 100% signifient une perte de masse très petite par rapport à la masse des produits obtenus, notamment gaz et vapeurs.

La composition de ce gaz est montrée dans la figure 4.32. La fraction d'hydrogène, le gaz le plus présent vu les fractions molaires dans ce mélange de gaz, reste presque constante avec le temps de flash et varie entre 32 et 45%. La fraction molaire de CO varie entre 29 et 35%. La lignine OCL produit donc un gaz pauvre en hydrogène comparé aux autres lignines étudiées, dont les fractions volumiques peuvent aller jusque 70% (lignine Lignotech).

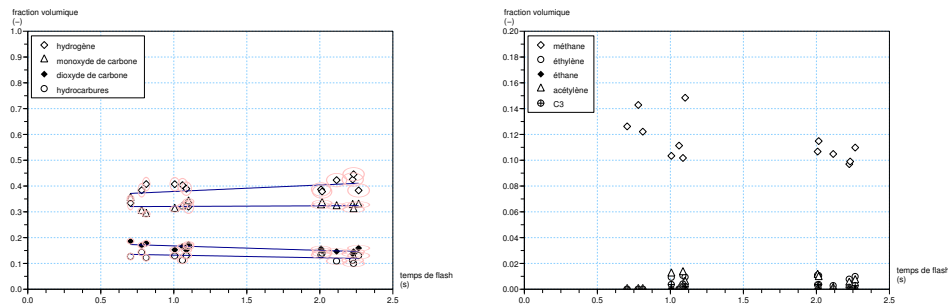


FIG. 4.32 – Composition de gaz pour la lignine OCL.

4.6.5 La lignine AVIDEL bouleau, LAB

Les graphiques de la figure 4.33 montrent le comportement pyrolytique de la lignine Avidel de bouleau. Les valeurs caractérisant les différentes pentes et temps de début des réactions sont regroupées dans le tableau 4.9.

Les rendements en gaz, vapeurs et charbon ne varient pas beaucoup en fonction du temps de flash. Le rendement en vapeurs est légèrement supérieur au rendement en gaz (pour les deux méthodes de calcul), il varie autour de 40% pour les gaz et autour de 45% pour les vapeurs. Le rendement en charbon est plus bas (environ 16%) et atteint des valeurs maximales de 23 (méthode 1) ou de 27% (méthode 2). Les bilans de matière pour cette biomasse bouclent bien, avec une légère tendance d’atteindre des valeurs supérieures à 100%. Ceci indique que soit la perte de masse est sous-estimée, soit la masse de gaz et vapeurs est sur-estimée.

TAB. 4.9 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine AVIDEL bouleau.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,010	0,012	-0,43	-0,09
m_{ch}	0,002	0,004	-0,68	0,54
m_{vap}	0,006	0,009	-0,53	0,25
m_{gaz}	0,006	0,009	-0,28	0,43

La composition du gaz produit varie en fonction du temps, comme le montre la figure 4.34. La fraction d’hydrogène augmente avec le temps de flash, de 20 à 30% volumique environ. Les fractions des autres gaz baissent, la plus grande diminution étant celle du CO , qui baisse d’environ 40 à 37% volumique. La lignine Avidel de bouleau est ainsi la seule lignine étudiée qui produit un gaz qui est plus riche en CO qu’en H_2 . Les valeurs moyennes calculées pour tous les temps de flash sont de 25% pour H_2 , de 39% pour CO , de 21,5% pour CO_2 et de 14,5% pour les

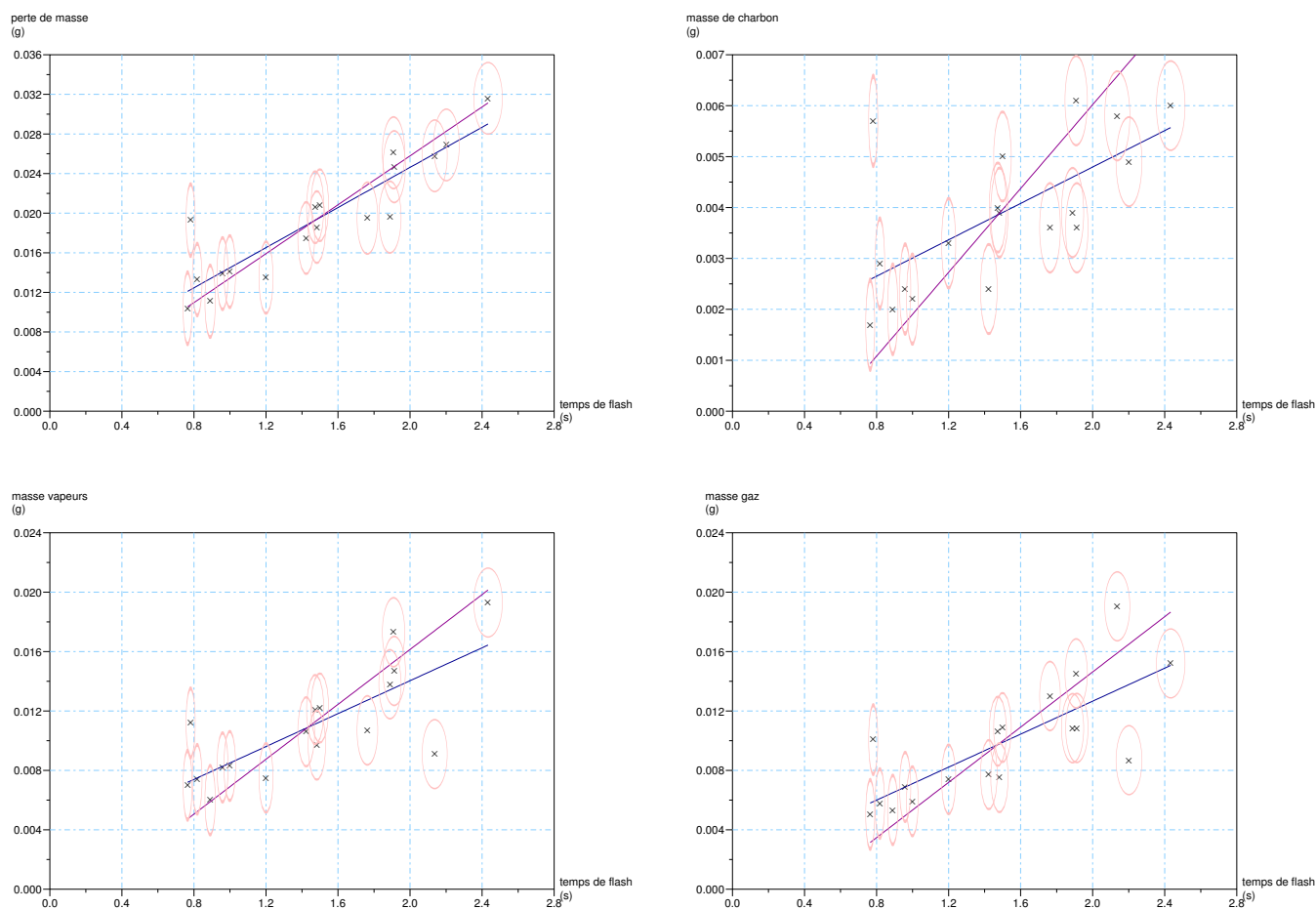


FIG. 4.33 – Lignine AVIDEL bouleau.

hydrocarbures.

4.6.6 La lignine AVIDEL peuplier

Un échantillon de lignine AVIDEL provenant du bois de peuplier est étudié également, mais seule la perte de masse est quantifiée. Le résultat est présenté dans la figure 4.35. Les temps de flash effectués ne vont pas au-delà de 0,8 s.

Le temps de début de la perte de masse observé est positif pour les deux régressions et les valeurs des deux pentes sont très proches. Les valeurs des pentes de la lignine AVIDEL bouleau sont d'environ trois fois moins grandes. Ces résultats confirment de nouveau que la provenance de la biomasse a un très grand impact sur son comportement pyrolytique. Les valeurs pour la lignine Avidel Peuplier sont regroupées dans le tableau 4.10.

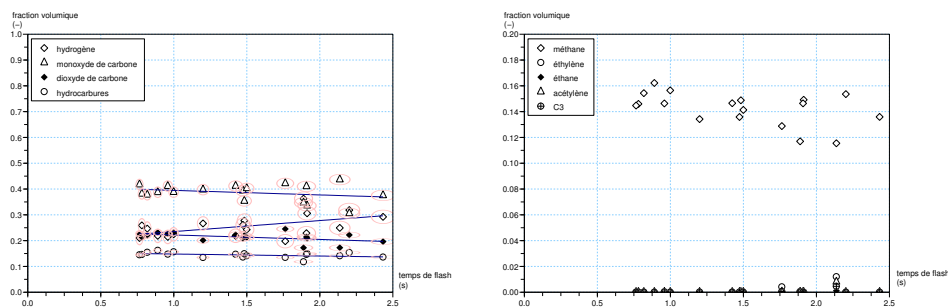


FIG. 4.34 – Composition de gaz pour la lignine AVIDEL bouleau.

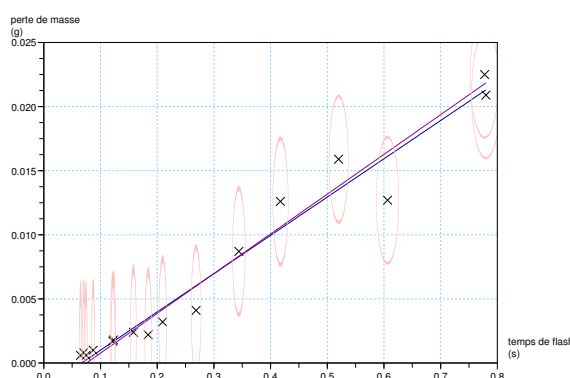


FIG. 4.35 – Lignine AVIDEL peuplier.

Conclusion sur les différentes lignines La famille de biomasses modèles la plus étudiée lors de cette thèse est celle des lignines. La figure 4.36 montre tous les points expérimentaux des différentes lignines dans un seul graphique pour la perte de masse, la masse de charbon, de gaz ou de vapeurs.

La lignine Avidel bouleau montre les plus grandes valeurs de perte de masse, la lignine Kraft Borregaard les plus petites. La lignine Kraft AT et la lignine OCL ont des pertes de masses comparables.

La lignine qui produit le plus de charbon semble être la lignine Lignotech — mais la méthode de récupération de charbon doit y jouer un rôle et ainsi augmenter la masse du charbon mesurée. Pour les autres lignines, aucune différence peut être clairement discernée, notamment en prenant en compte les erreurs de manipulation.

La lignine Lignotech ne produit que très peu de vapeurs par rapport aux autres lignines. La plus grande masse de vapeurs est obtenue par la lignine AVIDEL bouleau. Comme pour la perte de masse, les valeurs de lignine Kraft AT et lignine OCL sont très proches. Ceci est vrai aussi pour la masse de gaz obtenue. La plus petite masse de gaz observée est celle de la lignine Kraft Borregaard, la plus grande de la lignine AVIDEL bouleau.

TAB. 4.10 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine AVIDEL peuplier.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,030	0,031	0,07	0,08

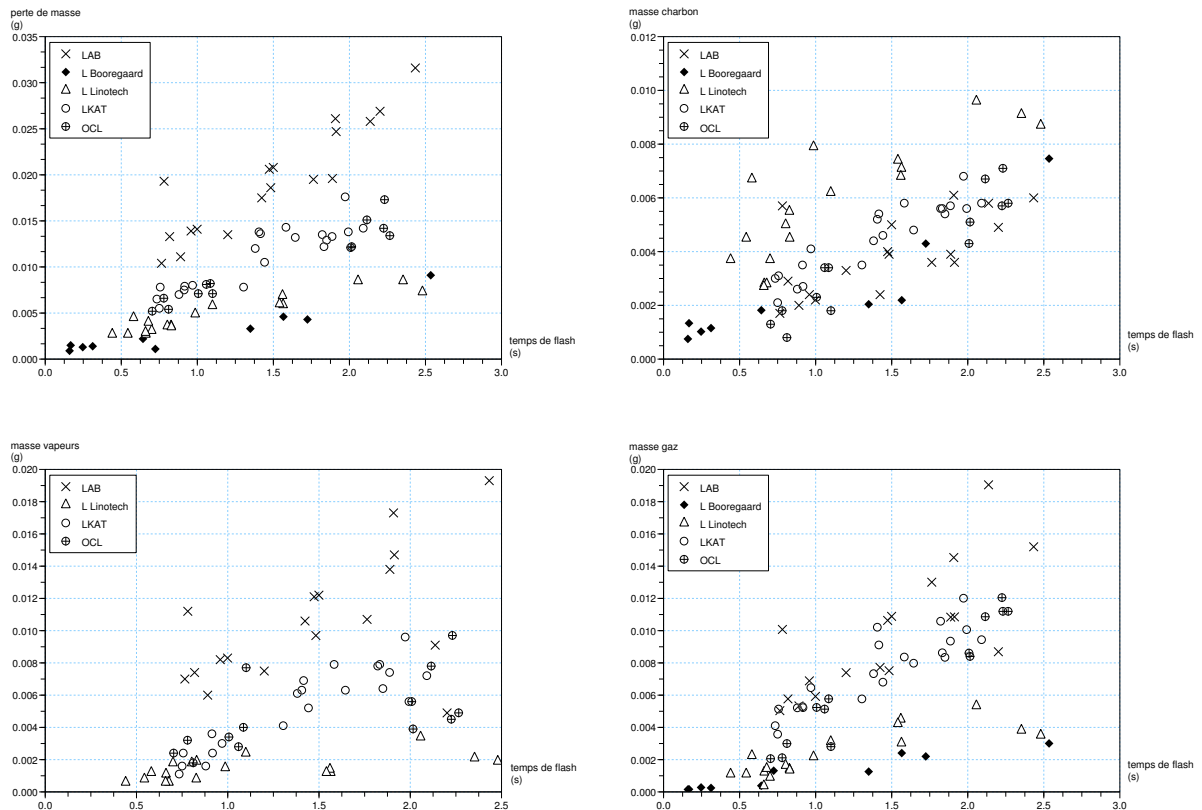


FIG. 4.36 – Comparaison des différents types de lignines testées.

En ce qui concerne la composition du gaz, de nouveau les deux lignines, lignine Kraft AT et lignine organocell, ont des valeurs très proches. La composition du gaz obtenue par ces deux biomasses est caractérisée par une fraction volumique presque identique en hydrogène et en monoxyde de carbone. Les autres lignines se distinguent de ces compositions de gaz. La lignine Lignotech produit un gaz riche en hydrogène, la lignine AVIDEL bouleau un gaz riche en monoxyde de carbone et très pauvre en hydrogène. Le gaz le plus riche en dioxyde de carbone et en hydrocarbures est celui obtenu par pyrolyse de la lignine AVIDEL bouleau.

Comme indiqué, les rendements massiques en charbon, vapeurs et gaz et la composition du gaz

obtenu de deux lignines, lignine Kraft AT et lignine organocell, sont comparables. Les procédés d'extraction de ces deux lignines se différencient beaucoup, mais comme le montre le tableau 4.11, même leur composition élémentaire est proche. La seule différence remarquable entre les valeurs de l'analyse CHON de ces deux lignines, est la fraction d'inorganiques, qui est plus élevée pour la lignine Kraft AT. Mais une même composition élémentaire initiale ne laisse pas forcément conclure à une même structure chimique initiale. Et vu que la composition en CHON des charbons des deux lignines n'est pas pareille, il doit y avoir différents schémas de réaction qui mènent à la formation du charbon.

La composition élémentaire en carbone, hydrogène et azote de la lignine AVIDEL bouleau est très proche des compositions élémentaires des lignines mentionnées. Mais cette lignine est plus riche en oxygène et pauvre en inorganiques. Il n'y a que la lignine Kraft Borregaard qui a une composition élémentaire qui se différencie des autres. Cette biomasse est très pauvre en oxygène, et un quart de sa masse consiste en inorganiques, voir Baumlin et coll. [BBBB⁺06]. Vu que les inorganiques ne participent pas à la réaction chimique lors de la pyrolyse, ils s'accumulent probablement au fur et à mesure dans le charbon. Par comparaison, la masse de charbon produite pour les lignines Kraft (la lignine Kraft Borregaard et la lignine Kraft AT) montre que la lignine Kraft AT produit à peu près 6 mg de charbon contre environ 3,5 mg de charbon pour la lignine Kraft Borregaard. Si on retire la masse d'inorganiques de la masse totale de charbon à un temps de flash de 2 s, il devient clair que la lignine Kraft AT produit presque quatre fois plus de charbon que la lignine Borregaard.

4.6.7 Analyse élémentaire des charbons obtenus

Les différents charbons obtenus lors des essais au four à image sont analysés par rapport à leur composition élémentaire en CHON. Pour avoir une masse suffisante pour les analyses, tous les charbons des différents essais sont collectés par composé modèle et la masse totale analysée. Pour certains, la quantité de charbon récupérée n'est pas suffisante pour permettre de l'analyser (notamment pour les celluloses). Le tableau 4.11 regroupe les résultats des analyses.

TAB. 4.11 – Analyse élémentaire des charbons des biomasses étudiées.

	C	H	O	N	Inorganiques
	fractions (% massique)				
xylane bouleau Fluka	51,4	2,3	25,3	< 0,3	20,7 ^{*b}
lignine AVIDEL bouleau	79,3	2,7	8,6	0,5	9,0*
lignine Kraft AT	80,5	1,7	8,2	0,4	9,2*
lignine OCL	75,2	2,8	17,9	0	3,9*
lignine Kraft Borregaard	67,2	2,4	17,0	< 0,3	13,2*
lignine Kraft Borregaard ^c	69,6	2,5	17,3	< 0,3	10,4*
lignine Lignotech	54,6	3,8	28,2	< 0,3	13,2*

	fractions (% volumiques ^d)				
xylane bouleau Fluka	52,4	27,9	19,4	< 0,3	
lignine AVIDEL bouleau	67,0	27,2	5,5	0,4	
lignine Kraft AT	75,1	18,9	5,7	0,3	
lignine OCL	61,7	27,3	11,0	0	
lignine Kraft Borregaard	61,8	26,3	11,7	< 0,2	
lignine Kraft Borregaard ^e	61,8	26,4	11,5	< 0,2	
lignine Lignotech	45,0	37,3	17,4	< 0,2	

^aLes analyses des différents charbons ont été effectuées dans le Laboratoire Centrale d'Analyses du CNRS à Solaize

^bLes valeurs marquées par * sont obtenues par différence

^c> 3 mois à l'étuve à 110°C

^dPuisque la composition des inorganiques n'est pas connue en détail, leur masse molaire est inconnue. Ils ne sont donc pas pris en compte pour établir la composition des biomasses en fractions molaires.

^e> 3 mois à l'étuve à 110°C

Xylane bouleau Le charbon de ce type de xylane se forme en couches successives. L'analyse élémentaire de ce charbon montre que la fraction massique en oxygène du charbon est la moitié de la fraction massique présente dans la biomasse vierge, inorganiques inclus (voir analyse biomasse

vierge, chapitre 3). Sur une base purement organique, 32% massique du charbon consistent d'oxygène, tandis que la valeur pour la biomasse vierge est de 53%.

Le charbon obtenu est encore riche en organiques, la fraction de carbone est proche de 50% massique, inorganiques inclus (sans : 65%). Ce charbon a alors encore un potentiel calorifique et pourrait servir de combustible, mais une grande quantité d'inorganiques s'est accumulée dans le charbon : la fraction des inorganiques est de 21% massique.

Lignines Une comparaison des valeurs de l'analyse élémentaire des charbons de la lignine Kraft Borregaard obtenus montre que leur composition chimique massique ne se distingue pas notamment l'une de l'autre, voir tableau 4.11. Les résidus obtenus sont donc chimiquement parlant pareils, le séjour prolongée dans l'étuve à 110°C n'a pas d'influence sur la composition du charbon.

Les résultats des analyses élémentaires du charbon obtenu à partir des autres lignines ne se différencient pas beaucoup les uns des autres. Tous montrent une fraction élevée en carbone autour de 80% massique (inorganiques inclus), sauf la lignine Lignotech. Le charbon de cette lignine est encore riche en oxygène, son taux s'élève à presque un tiers de la masse du charbon. Ceci est de nouveau une preuve que lors du grattage du charbon de cette lignine, une partie de la couche de lignine vierge est entraînée dans la masse de charbon. Cette biomasse vierge, riche en oxygène, fausse l'analyse élémentaire du charbon obtenu.

La lignine qui produit le plus de charbon en masse absolue, en ne prenant pas en compte la lignine Lignotech pour les raisons évoquées d'erreur sur la récupération du charbon, est la lignine Kraft AT. Pour un temps de flash de 3 s, la masse de charbon récupérée est 9 mg. Pour ce même temps de flash, un classement des lignines en fonction de la masse de charbon récupérée est le suivant : lignine AVIDEL bouleau (8 mg), lignine organocelle (7,5 mg) et la lignine Kraft Borregaard (6 mg).

4.6.8 Conclusion générale sur les différentes biomasses modèles

Il s'avère, à l'encontre de ce que disent Svenson et coll. [SP04], que ce sont les lignines et non le xylane qui produisent plus de charbon dans les mêmes conditions opératoires. Le xylane a un rendement en vapeurs plus élevé que les rendements en vapeurs des différentes lignines, mais bien inférieur aux rendements des deux celluloses étudiées.

Le plus difficile à manier sont les xylanes, ce qui se traduit par des bilans de matière systématiquement inférieurs à 100%, voir tableau C.1 de l'annexe C. Des valeurs des bilans de matière inférieures à 100% s'expliquent par un manque de récupération de vapeurs ou de gaz ou par la mesure d'une perte de masse trop élevée. Après la pyrolyse, soit le gaz vecteur, soit la récupération de la pastille pour la peser, cause souvent un détachement d'une couche de charbon, il est très possible

que l'erreur vienne de là.

La récupération du charbon des lignines s'avère beaucoup moins difficile que pour les xylanes. Vu les rendements massiques en gaz des différentes biomasses, c'est la lignine qui produit deux fois plus de gaz que le xylane, dont la valeur est même inférieure au rendement massique en gaz de la cellulose AVIDEL bouleau.

On peut donc dire que la cellulose se distingue des autres biomasses modèles par une forte formation de vapeurs et très peu de charbon. La caractéristique des lignines est un rendement élevé en charbon, tandis que le xylane a un comportement intermédiaire entre ces deux familles de composés purs.

4.7 Les mélanges synthétiques

Pour déterminer les lois prévisionnelles, des composés dits «synthétiques» sont produits. Vu le choix des composés purs, qui proviennent pour la plupart des cas du bois de bouleau, la composition du bois de bouleau en composés purs est retenue. Cette composition, une fois retirés les éléments minéraux (0,2%), est de 40% massique de cellulose, 39% massiques d'hémicelluloses et de 21% de lignines [SP04].

La composition massique de la paille de blé est de 30% cellulose, 29% hémicelluloses, 16% lignines et 13% d'inorganiques selon Raveendran et coll. [RGK95]. Une fois les inorganiques retirés de cette composition massique, on obtient la même composition que celle reportée dans la publication de Svenson et coll. [SP04] pour le bois de bouleau.

Pour les hémicelluloses le xylane est utilisé. Pour la cellulose, on utilise soit de la cellulose Sigma Aldrich, soit de la cellulose AVIDEL bouleau. Le choix de lignine dans le mélange porte sur la lignine Kraft AT, qui est très facilement à obtenir commercialement, et sur la lignine AVIDEL bouleau, qui est supposée être très proche de la lignine présente dans le bois de bouleau. Ainsi, quatre différents mélanges synthétiques sont choisis. Leurs préparations consistent à faire un mélange mécanique des différentes poudres dans les fractions requises. Les inorganiques dans les différents composés purs ne sont pas pris en compte, les masses des composés purs sont alors utilisés sur une base brute et non pas sur une base organique.

Le mélange mécanique se fait facilement, le fait que la granulométrie des différents composés est très proche permet d'obtenir un mélange stable. Le compactage des différents mélanges en pastilles se fait sans problème, une force de 2 kN exercée sur la surface est suffisante.

Afin de rendre la lecture plus facile, des abréviations pour les composés purs sont introduites selon tableau 4.12. Le nom d'un mélange se compose de la suite des abréviations des composés purs qui le constituent, dans l'ordre cellulose, xylane, lignine. Par exemple, un mélange qui consiste de cellulose Sigma Aldrich (CS), de xylane de bouleau (XB) et de lignine AVIDEL bouleau (LAB), sera appelé CS XB LAB.

4.7.1 Cellulose de Sigma Aldrich, Xylane bouleau de Fluka et Lignine Kraft, CS XB LKAT

Ce mélange comporte deux composés purs qui ne proviennent pas du bois de bouleau. Si des lois prévisionnelles sont applicables, le comportement pyrolytique de ce mélange, exposé dans les graphiques de la figure 4.37, devrait être un comportement très différent de celui du bois de bouleau.

Ce mélange ne produit pas beaucoup de charbon en terme de masse obtenue, pour un temps de

TAB. 4.12 – Les abréviations des différentes biomasses pures.

biomasse	nom abrégé
cellulose Sigma Aldrich	CS
cellulose AVIDEL bouleau	CAB
xylane de bouleau	XB
lignine Kraft AT	LKAT
lignine AVIDEL bouleau	LAB
bois de bouleau	BB
paille de blé	PB

flash d'une seconde la masse est d'environ 1 mg. Cette valeur est proche de la valeur du xylane de bouleau pour le même temps de flash. Les lignines en comparaison produisent plus de charbon (de 2 à 5 mg pour un temps de flash d'une seconde), tandis que les celluloses n'en produisent presque pas du tout. Ce mélange produit des gaz et vapeurs en mêmes quantités.

Les bilans de matière de cette biomasse synthétique sont en-dessous de 100% sur les 13 manipulations à part une. Ceci s'interprète par un manque de récupération de gaz et vapeurs ou une perte de masse trop grande. Pour des temps de flash entre 1,4 et 3,3 s (ce qui regroupe 9 manipulations), des bilans de matières BM_2 satisfaisants sont obtenus sans exception.

Les rendements en gaz, vapeurs et charbon sont donnés pour le plus petit et le plus grand temps de flash par les valeurs suivantes :

- plus petit temps de flash (manipulation n°396, tdf de 0,73 s, $BM_1 = 0,64$, $BM_2 = 0,68$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 58\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 0\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 10\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 85\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 0\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 15\%$;
- plus grand temps de flash (manipulation n°392, tdf de 3,56 s, $BM_1 = 0,70$, $BM_2 = 0,77$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 24\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 30\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 23\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 31\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 39\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 30\%$;

La composition du gaz obtenu est présentée dans la figure 4.38. Un gaz riche en hydrogène est produit, la valeur maximale d' H_2 atteint 73% volumétrique, contre 48% minimal. Les valeurs des fractions volumiques des autres gaz varient entre 18 et 41% pour CO , 5 à 9% pour CO_2 et 3

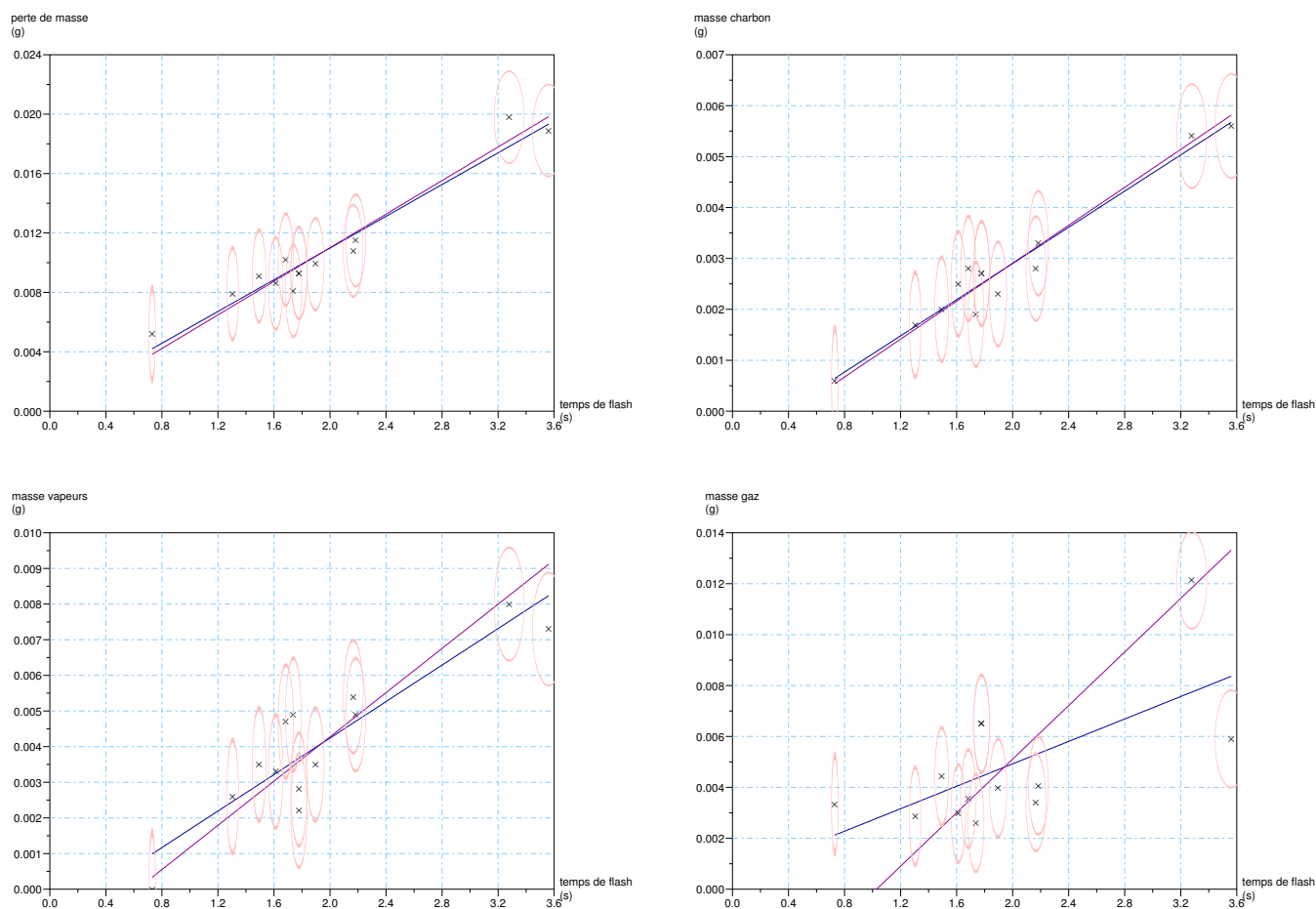


FIG. 4.37 – Cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine Kraft AT.

à 6% pour les hydrocarbures.

Le tableau 4.13 regroupe toutes les valeurs des pentes et début de réaction pour les différents produits de ce mélange CS XB LKAT.

TAB. 4.13 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CS XB LKAT.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g \cdot s^{-1}$	$g \cdot s^{-1}$	s	s
ptm	0,005	0,006	-0,06	0,05
m_{ch}	0,002	0,002	0,37	0,44
m_{vap}	0,003	0,003	0,34	0,62
m_{gaz}	0,002	0,005	-0,23	1,03

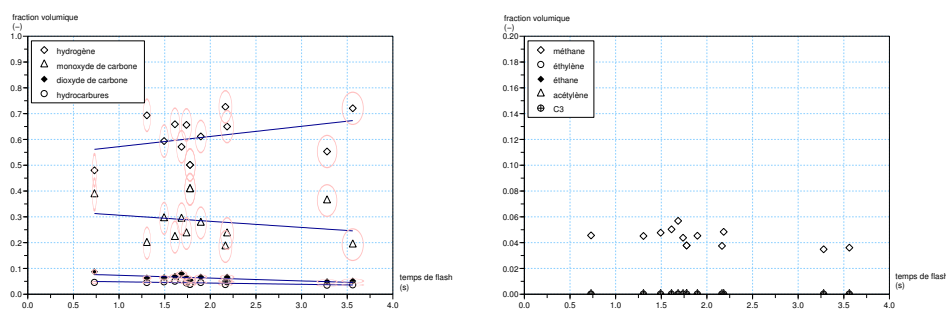


FIG. 4.38 – Composition de gaz pour cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine Kraft AT.

4.7.2 Cellulose de Sigma Aldrich, Xylane bouleau de Fluka et Lignine AVI-DEL de bouleau, CS XB LAB

Le comportement du mélange CS CB LAB lors de la pyrolyse au four à image est montré dans les graphiques de la figure 4.39. Ce mélange produit très peu de charbon. Pour un temps de flash de 3 s, la masse absolue de charbon produit est de 3,2 mg. En comparaison avec le mélange CS Xb LKAT, qui produit un peu plus de charbon, une masse de 4,5 mg était obtenue pour ce temps de flash. La lignine AVIDEL bouleau, LAB, produit pour le même temps de flash à elle seule une masse de 8 mg de charbon. Les rendements en gaz, vapeurs et charbon sont donnés pour le plus petit et le plus grand temps de flash par les valeurs suivantes :

- plus petit temps de flash (manipulation n°396, tdf de 0,73 s, $BM_1 = 0,64$, $BM_2 = 0,68$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 58\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 0\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 10\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 85\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 0\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 15\%$;
- plus grand temps de flash (manipulation n°392, tdf de 3,56 s, $BM_1 = 0,70$, $BM_2 = 0,77$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 24\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 30\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 23\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 31\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 39\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 30\%$;

La composition du gaz obtenu avec le mélange CS XB LAB, voir figure 4.40, n'est pas constante en fonction du temps de flash.

Effectivement, la quantité d'hydrogène contenu dans le gaz augmente. Pour l'intervalle de temps compris entre 0,75 s à 2,5 s, la quantité augmente de 30 à 40% volumétrique. Les fractions

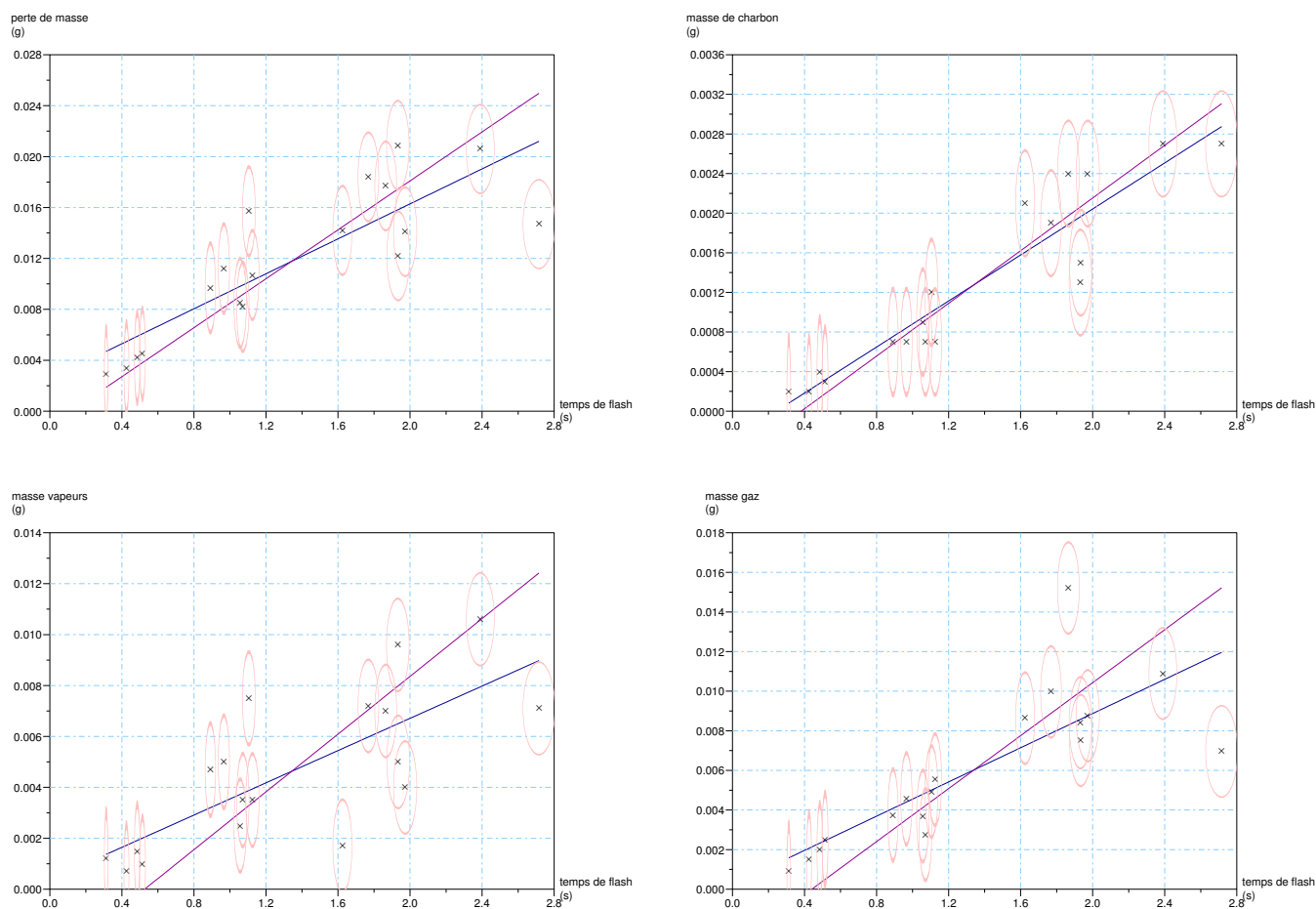


FIG. 4.39 – Cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.

volumiques des autres gaz baissent dans cet intervalle de temps, la plus importante baisse est observée pour CO : de 48 à 43% volumétrique. Les valeurs pour CO_2 varient autour de 12% et des hydrocarbures autour de 9%.

Le tableau 4.14 regroupe toutes les valeurs des pentes et début de réaction pour les différents produits de ce mélange CS XB LAB.

4.7.3 Cellulose AVIDEL de bouleau, Xylane bouleau de Fluka et Lignine Kraft, CAB XB LKAT

Le comportement de ce mélange, appelé CAB XB LKAT est montré dans les graphiques de la figure 4.41.

Comme déjà vu pour le mélange constitué de cellulose Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine Kraft AT, CS XB LKAT, très peu de charbon est produit dans la gamme de temps d'exposition étudiée, en termes de masse quelques dizaines de milligrammes de moins que pour le mélange

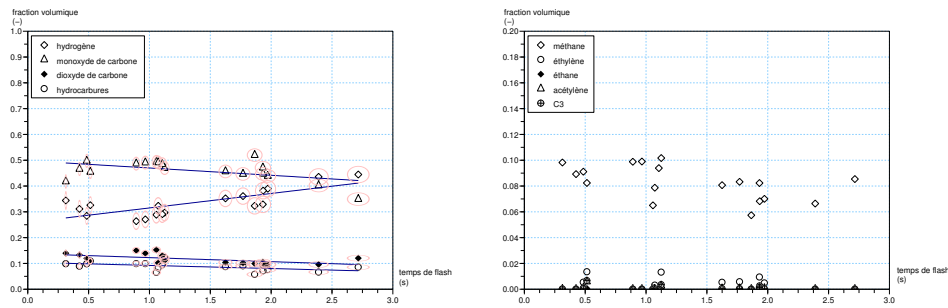


FIG. 4.40 – Composition de gaz pour cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.

TAB. 4.14 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CS XB LAB.

	b_{min} $g.s^{-1}$	b_{max} $g.s^{-1}$	$t_{0,min}$ s	$t_{0,max}$ s
ptm	0,007	0,010	-0,37	0,12
m_{ch}	0,001	0,001	0,24	0,38
m_{vap}	0,003	0,006	-0,12	0,53
m_{gaz}	0,004	0,007	-0,05	0,44

CS XB LKAT. La comparaison avec le mélange CS XB LKAT montre que le mélange CAB XB LKAT produit plus de vapeurs et de gaz : pour un temps de flash de 3 s, leurs valeurs absolues sont un peu plus du double de celles obtenues pour le mélange CS XB LKAT. La composition du gaz produit est montrée, voir figure 4.42.

En termes de rendements en gaz, vapeurs et charbon, les valeurs suivantes pour le plus petit et le plus grand temps de flash sont obtenues :

- plus petit temps de flash (manipulation n°502, tdf de 0,6 s, $BM_1 = 0,67$, $BM_2 = 0,70$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 50\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 13\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 7\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 72\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 18\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 10\%$;
- plus grand temps de flash (manipulation n°489, tdf de 2,6 s, $BM_1 = 1,07$, $BM_2 = 1,06$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 55\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 35\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 16\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 52\%$,

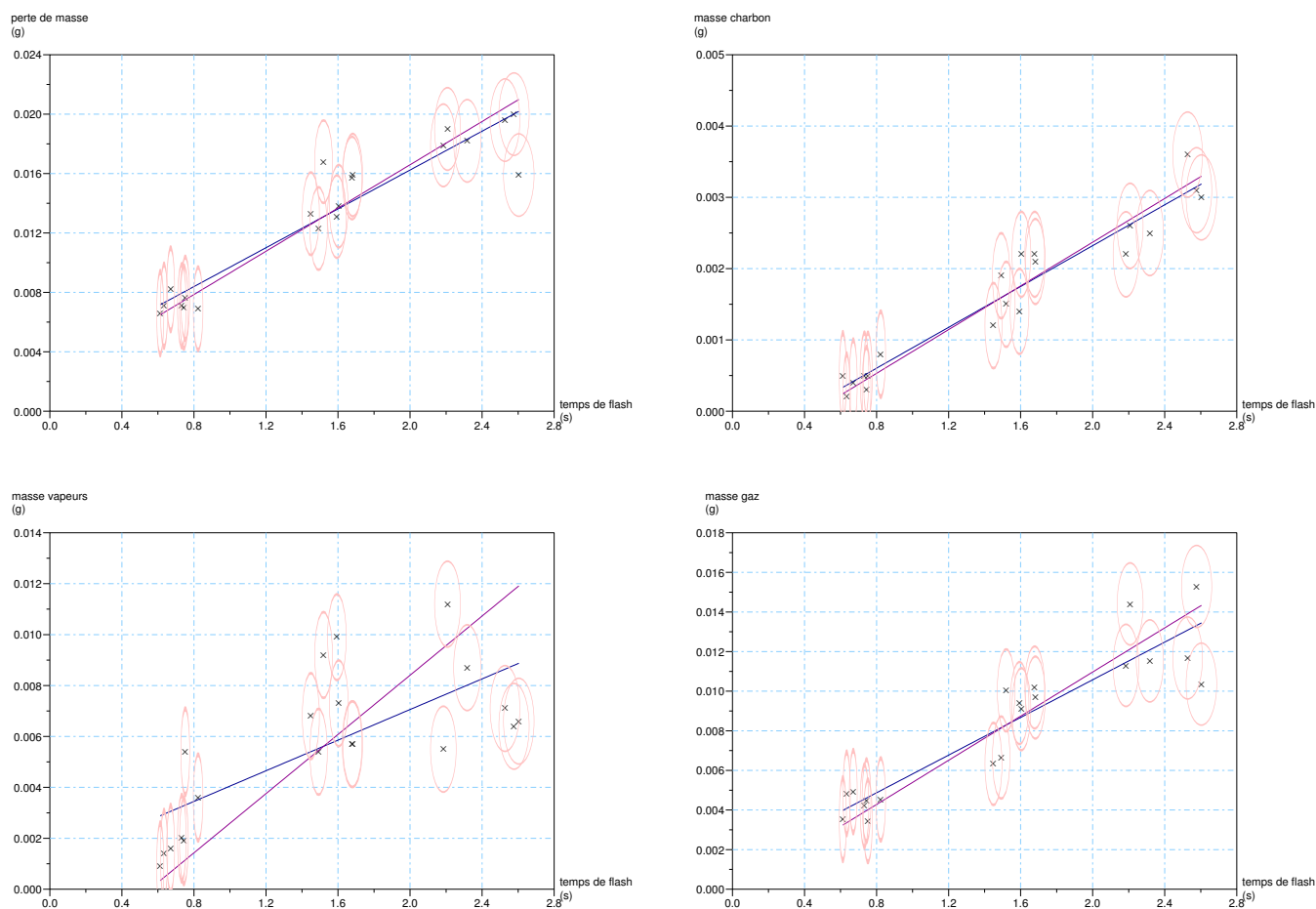


FIG. 4.41 – Cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine Kraft AT.

- $rdmt_{2,vap} = 33\%$,
- $rdmt_{2,ch} = 15\%$;

Avec le temps de flash, le rendement en vapeurs augmente tandis que le rendement en gaz baisse. Le rendement en charbon reste plus ou moins stable dans un domaine de 10 à 15%.

La manipulation pour le plus petit temps de flash a le bilan de matière le plus mauvais. Seul 3 sur les 20 manipulations ont des bilans de matière en dehors de l'intervalle 80 à 120%.

Le gaz comporte des fractions volumétriques d'hydrogène et de monoxyde de carbone identiques, les valeurs sont proche de 40%. Mais tandis que la fraction volumétrique d'hydrogène augmente (de 35 vers 49%), celle du CO baisse (de 44 à 34%). Les fractions volumétriques de CO_2 et des hydrocarbures baissent également légèrement, de 14 à 7% pour le CO_2 , de 9 à 5% pour les hydrocarbures.

Tous les paramètres qui décrivent les différentes régressions sont regroupés dans le tableau 4.15.

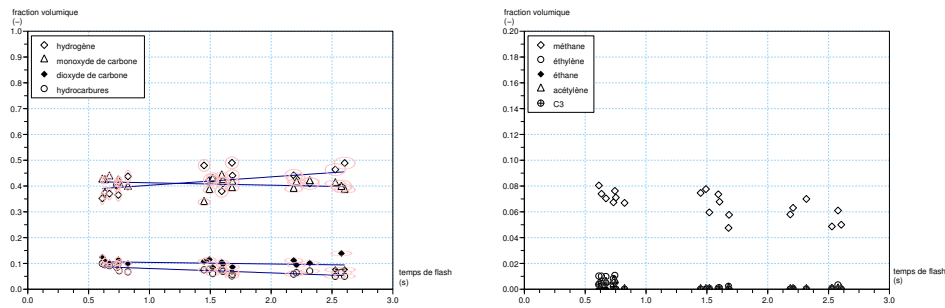


FIG. 4.42 – Composition de gaz pour cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine Kraft AT.

TAB. 4.15 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CAB XB LKAT.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,007	0,007	-0,48	-0,28
m_{ch}	0,001	0,002	0,38	0,45
m_{vap}	0,003	0,006	-0,35	0,55
m_{gaz}	0,005	0,006	-0,22	0,03

4.7.4 Cellulose AVIDEL de bouleau, Xylane bouleau de Fluka et Lignine AVIDEL de bouleau, CAB XB LAB

Le comportement du mélange CAB XB LAB devrait être, si les lois prévisionnelles existent, le plus proche du comportement pyrolytique du bouleau, vu que tous les constituants proviennent du bois de bouleau. La figure 4.43 résume les résultats obtenus en pyrolyse flash.

En ce qui concerne la production de charbon, le mélange ne se distingue pas beaucoup des autres mélanges étudiés : très peu de charbon est obtenu, la masse absolue pour un temps de flash de 3 s est voisine des masses obtenues avec les autres mélanges.

Les rendements en gaz, vapeurs et charbon du plus petit et du plus grand temps de flash sont :

- plus petit temps de flash (manipulation n°469, tdf de 0,5 s, $BM_1 = 1,09$, $BM_2 = 1,08$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 47\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 51\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 10\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 44\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 47\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 9\%$;
- plus grand temps de flash (manipulation n°480, tdf de 2,2 s, $BM_1 = BM_2 = 0,94$)

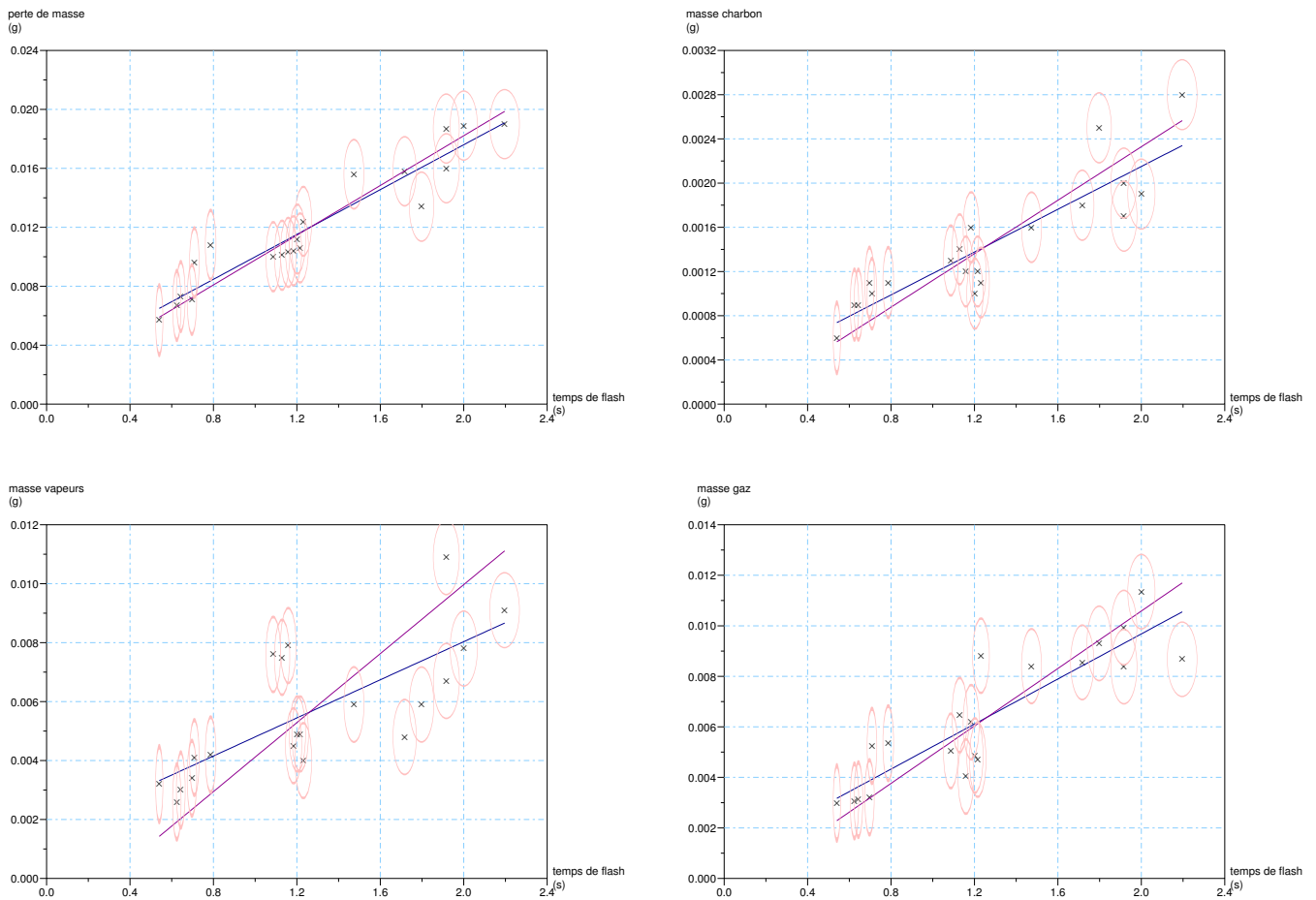


FIG. 4.43 – Cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.

- $rdmt_{1,gaz} = 40\%$,
- $rdmt_{1,vap} = 42\%$,
- $rdmt_{1,ch} = 13\%$,
- $rdmt_{2,gaz} = 42\%$,
- $rdmt_{2,vap} = 44\%$,
- $rdmt_{2,ch} = 14\%$;

Aucune tendance peut être observée en ce qui concerne le rendement en gaz et en vapeurs. Le rendement en charbon reste stable dans le domaine de 10 à 15%.

Le bilans de matière bouclent bien pour cette biomasse synthétique. Seul 2 sur les 20 manipulations ont des bilans de matière en dehors de l'intervall 80 à 120%.

La composition des gaz obtenus est présentée dans la figure 4.44.

Comme déjà observé pour d'autres mélanges, la composition du gaz varie légèrement en fonction du temps du flash : la fraction volumétrique d'hydrogène augmente avec le temps de flash de 30

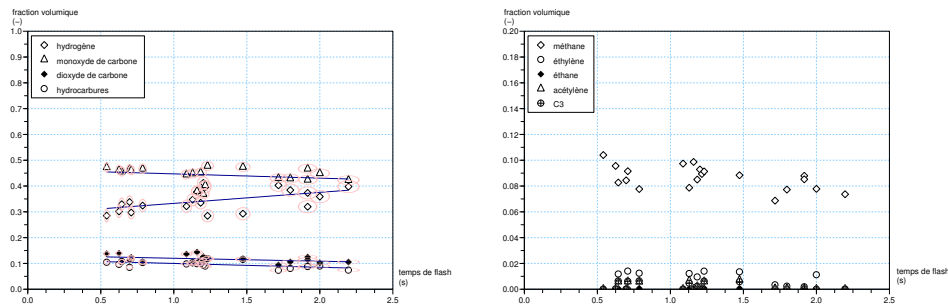


FIG. 4.44 – Composition de gaz pour cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.

à 40%. Les fractions volumétriques des autres gaz baissent. Pour le CO , les valeurs varient entre 37 et 48%, pour CO_2 entre 9 et 14% et pour les hydrocarbures entre 7 et 11%.

La composition de ce gaz ne varie pas beaucoup de la composition du gaz obtenu avec le mélange CS XB LAB. Les masses absolues de gaz produits par ces deux mélanges sont aussi très proches. L'influence de la cellulose sur le comportement du mélange est alors invisible en ce qui concerne la production et la composition du gaz. Au vu des résultats des deux celluloses seules, ce résultat est assez surprenant : la cellulose sigma Aldrich produit une faible quantité de gaz par rapport à la cellulose AVIDEL bouleau. Pour comparaison, la masse absolue de gaz produit pour un temps de flash de 3 s (extrapolation pour le cas de cellulose Sigma Aldrich) est de 1,5 mg pour la cellulose Sigma Aldrich versus 12 mg pour la cellulose AVIDEL bouleau.

Les valeurs des pentes et des temps de début de réaction sont données dans le tableau 4.16.

TAB. 4.16 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CAB XB LAB.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,008	0,008	-0,31	-0,16
m_{ch}	0,001	0,001	-0,22	0,07
m_{vap}	0,003	0,006	-0,49	0,30
m_{gaz}	0,005	0,006	-0,17	0,13

4.7.5 Conclusion sur les mélanges synthétiques

Les quatre différentes parties de ce chapitre 4.7 résument le comportement des quatre mélanges étudiés. Les valeurs caractérisant le comportement pyrolytique sont regroupées dans le tableau

4.20, page 116. Elles servent à calculer les lois prévisionnelles, qui sont discutées dans la partie 4.9.

Les mélanges synthétiques se comportent de manière très proche l'une de l'autre en ce qui concerne la pyrolyse au four à image. Les masses absolues obtenues pour un temps de flash de 1 s et de 3 s sont très proches pour le charbon, les vapeurs et les gaz (voir figures concernées).

Seul le mélange CS XB LKAT produit plus de charbon. Ce mélange produit également plus de vapeurs et moins de gaz comparé aux autres mélanges. CS XB LKAT est également le seul mélange dont la composition de gaz se distingue de la composition volumique du gaz des autres mélanges synthétiques : il est très riche en hydrogène. La valeur en % molaire est presque le double de celle des autres mélanges synthétiques et avoisine les 60%. La comparaison de fractions volumiques n'a pas d'intérêt si on ne connaît pas les masses absolues produites de gaz. Les valeurs de la masse de gaz produite à 2 s de temps de flash de CS XB LKAT est de 5 mg à peu près, inférieure à la moitié des gaz produits par les autres mélanges synthétiques sous les mêmes conditions (autour de 10 mg). Une comparaison des pertes de masses respectives pour le même temps de flash montre que le mélange CS XB LKAT est moins réactif que les autres mélanges synthétiques, sa perte de masse a une valeur proche de 11 mg à 2 s de temps de flash. Les valeurs des autres mélanges synthétiques sont proches de 17 mg.

La comparaison avec les résultats sur les biomasses réelles dans le chapitre 4.8, permettra de déterminer si son comportement pyrolytique est proche de celui des biomasses réelles.

4.8 Les biomasses réelles

4.8.1 Sciure de bois de bouleau

La pyrolyse des pastilles de bois de bouleau s'avère difficile. La difficulté réside dans la récupération du charbon. Puisque les fibres de bois sont rangé sans ordre dans la pastille, souvent des fibrilles noircie d'un coté, mais vierge de l'autre coté sont observées. Ce sont des fibrilles qui sont disposées dans le sens du rayonnement dans la pastille. Leur «tête» subit le rayonnement, leur «pied» est incrusté plus profondément dans la pastille et ne subit pas de réaction chimique. Comme le montre la figure 4.45, aucune tendance pour la masse de charbon ne peut être déterminée. Les points expérimentaux qui se trouvent sur l'axe des temps de flash représentent des pastilles qui se sont effritées en énormément de morceaux lors du grattage de récupération du charbon — une séparation en parties vierge et carbonisée est impossible. Ces points ne sont pas utilisées lors de l'exploitation. Ils sont présentés sur la graphique afin de montrer combien les pastilles s'effritent.

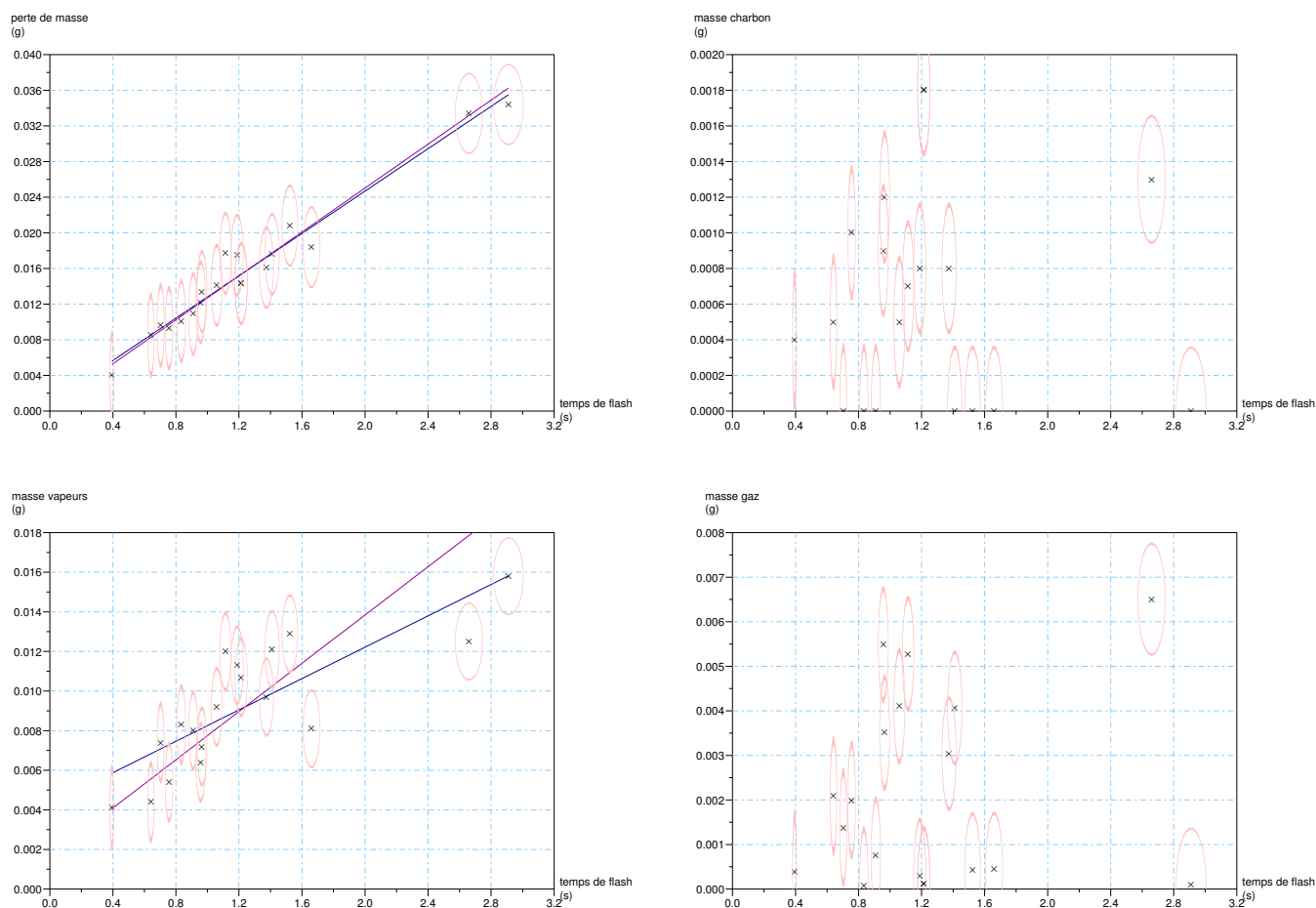


FIG. 4.45 – Sciure de bouleau.

Pour la masse de gaz il s'avère difficile également de trouver une tendance. En fait, il semble y avoir deux tendances, une partie de points reste proche de l'axe des temps de flash pour tous les flashs étudiés. La masse indiquée par ces points est proche de 0,5 mg. Une autre partie de points représente des masses qui augmentent avec le temps de flash. Mais ils restent trop dispersés pour pouvoir en tirer une conclusion.

Ainsi, des rendements ne peuvent pas être déterminés.

Les bilans de matière de cette biomasse réelle bouclent bien pour 10 sur 19 manipulations. Aucun lien entre un bilan de matière qui boucle mal et les deux tendances de gaz observés peut être observé. Les bilans de matière qui ne bouclent pas bien peuvent être expliqués par les problèmes de récupération de charbon.

A part la perte de masse, seuls les points qui représentent la masse des vapeurs en fonction du temps de flash suivent une tendance linéaire. Les valeurs caractéristiques de ces régressions sont notées dans le tableau 4.17.

Néanmoins, malgré la dispersion des points expérimentaux décrivant la masse de gaz, une analyse sur la composition est faite et le résultat exposé dans la figure 4.46. Il s'avère que, même si la masse de gaz n'est pas bien déterminée, la composition de gaz ne subit pas de variations inexplicables mais est cohérente. Beaucoup de monoxyde de carbone est produit, sa fraction molaire baisse en fonction du temps de flash de presque 60% à 0,5 s à 45% pour 2,5 s. La fraction volumique d'hydrogène augmente avec le temps de flash, d'une valeur de 17 à 25% pour la gamme de 0,5 à 2,5 s.

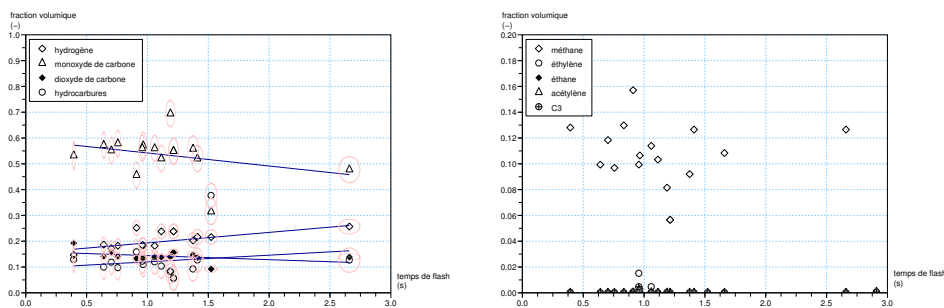


FIG. 4.46 – Composition de gaz pour la sciure de bouleau.

4.8.2 Sciure de paille de blé

Les graphiques de la figure 4.47 montrent les résultats obtenus lors de sa pyrolyse au four à image. Il s'avère que la paille de blé n'est pas très réactive sous les conditions choisies. Pour un temps de flash donné de 2 s, la perte de masse observée est de 8 mg seulement. Pour comparaison, les valeurs de perte de masse absolue des autres biomasses à 2 s sont :

TAB. 4.17 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le bois de bouleau.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,012	0,012	-0,08	-0,03
m_{ch}	Points trop dispersés pour déterminer des régressions			
m_{vap}	0,004	0,006	-1,11	-0,27
m_{gaz}	Points trop dispersés pour déterminer des régressions			

- cellulose Sigma Aldrich : 35 mg
- cellulose AVIDEL bouleau : 22 mg
- lignine Kraft AT : 15 mg
- lignine AVIDEL bouleau : 24 mg
- xylane de bouleau : 12 mg
- bois de bouleau : 24 mg

Pour le même temps de flash de 2 s, environ 2,4 mg de charbon sont produits, comparé à environ 5 mg de vapeurs, le double de la masse de charbon. La masse de gaz varie beaucoup, il est difficile de déterminer une tendance globale. En se référant aux droites de régression, dont les valeurs sont données dans le tableau 4.18, une valeur de 3 mg pour un temps de flash de 2 s semble raisonnable.

Les rendements en gaz, vapeurs et charbon du plus petit et du plus grand temps de flash sont :

- plus petit temps de flash (manipulation n°577, tdf de 0,9 s, $BM_1 = 1,06$, $BM_2 = 1,04$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 4\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 67\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 33\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 4\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 64\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 32\%$;
- plus grand temps de flash (manipulation n°582, tdf de 2,4 s, $BM_1 = 0,97$, $BM_2 = 0,98$)
 - $rdmt_{1,gaz} = 29\%$,
 - $rdmt_{1,vap} = 45\%$,
 - $rdmt_{1,ch} = 24\%$,
 - $rdmt_{2,gaz} = 30\%$,
 - $rdmt_{2,vap} = 46\%$,
 - $rdmt_{2,ch} = 25\%$;

Malgré une dispersion des valeurs de rendements pour les différents manipulations, une tendance d'augmentation du rendement en gaz avec le temps de flash peut être observée, tandis que le rendement des vapeurs semble baisser. Le rendement en charbon semble baisser légèrement.

Le bilans de matière bouclent bien pour cette biomasse synthétique. Sur les 11 manipulations, il

y a 3 dont le bilan de matière est en dehors de l'intervall 80 à 120%. Toutes les trois valeurs de bilans de matières sont supérieur à 120%.

La composition du gaz obtenu est présentée dans la figure 4.48. La fraction d'hydrogène varie très peu avec le temps de flash et est très proche de 50% volumique. Par contre, la fraction de CO augmente avec le temps de flash, d'environ 30% volumique pour un temps de flash de 0,5 s à 40% volumique pour 2 s alors que les fractions volumiques de CO_2 baissent de 19 à 6% et des hydrocarbures de 15 à 4%.

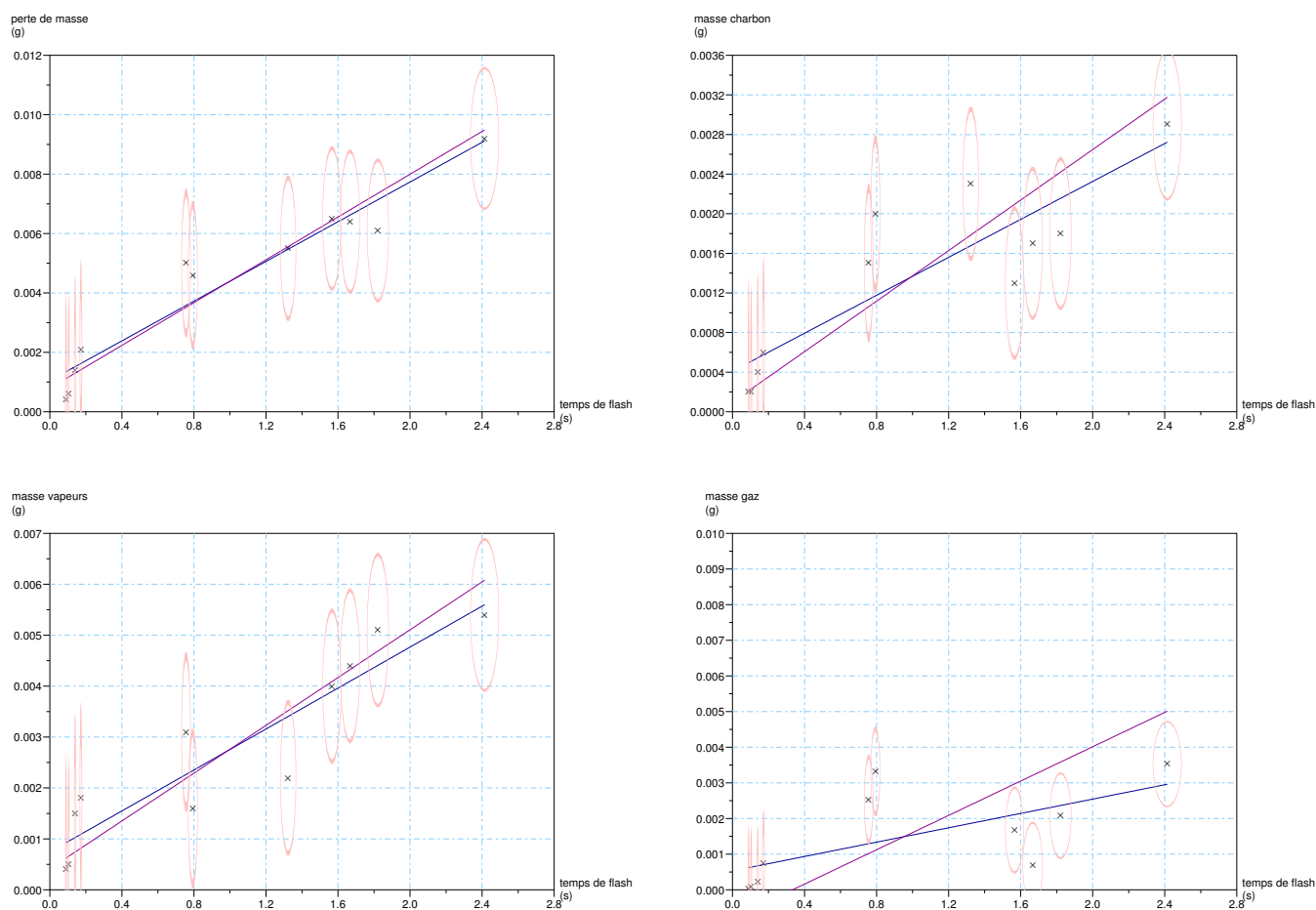


FIG. 4.47 – Sciure de paille de blé.

4.8.3 Conclusion sur les biomasses réelles

Malgré le fait qu'il est plus difficile de manipuler une biomasse réelle qu'un composé pur de biomasse, et ceci pour les deux biomasses étudiées, leur comportement pyrolytique se différencie l'un de l'autre. Puisqu'il est impossible de déterminer des rendements pour le cas du bois de

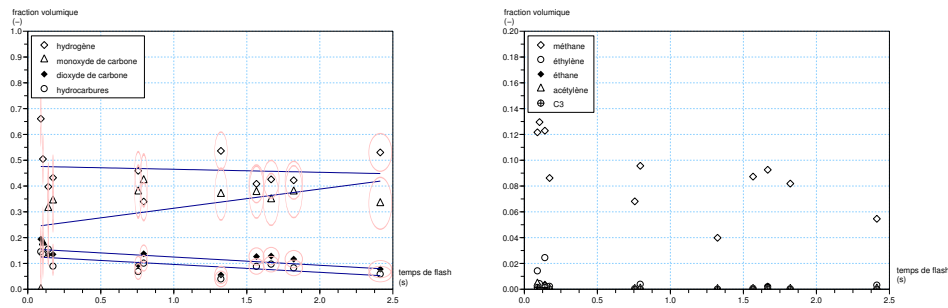


FIG. 4.48 – Composition de gaz pour la sciure de la paille de blé.

TAB. 4.18 – Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la paille de blé.

	b_{min}	b_{max}	$t_{0,min}$	$t_{0,max}$
	$g.s^{-1}$	$g.s^{-1}$	s	s
ptm	0,003	0,004	-0,31	-0,22
m_{ch}	0,001	0,001	-0,43	-0,08
m_{vap}	0,002	0,002	-0,37	-0,18
m_{gaz}	0,001	0,002	-0,53	0,33

bouleau à cause de la dispersion des valeurs expérimentales, les résultats obtenus sur la paille de blé seront comparés à celles des mélanges synthétiques. La paille de blé produit en relatif autant de charbon que le mélange synthétique CS XB LKAT, qui a un comportement qui se distingue des trois autres mélanges synthétiques étudiés. La paille de blé produit, toujours en termes de fractions massiques, plus de vapeurs que les quatre mélanges, mais moins de gaz. Ce gaz est composé pour moitié d'hydrogène, pour un tiers de monoxyde de carbone. Comparé à la composition de gaz du bois de bouleau, dont la fraction volumique de CO atteint la valeur de 50% et qui a une fraction volumique d'hydrogène faible, la composition du gaz de la paille de blé est plus proche de celui du mélange CS XB LKAT. La masse de gaz produite par pyrolyse flash de la paille de blé est faible : pour un temps de flash de 2 s, seul 3 mg de gaz sont observés. La valeur obtenue par la pyrolyse du bois de bouleau n'est malheureusement pas discernable.

Une comparaison des pertes de masses observées en pyrolyse flash pour ces deux biomasses réelles montre que la paille de blé réagit trois fois moins vite que le bois de bouleau : à 2 s, la valeur observée pour la paille est proche de 8 mg, versus 24 mg pour le bois de bouleau. L'influence des inorganiques pourrait jouer un grand rôle. Selon les études mentionnées dans le tableau A.2, la teneur en inorganiques de la paille de blé varie autour de 3 [Vut03] jusque 18% [RG97, SZB⁺06, SWB05]. La valeur retenue pour le bois de bouleau est plus faible, autour de 2% massique selon tableau 3.1. Il se peut alors qu'une grande teneur en inorganiques rende une biomasse moins réactive, la même chose est observée pour le cas de la lignine Kraft Borregaard

comparée aux autres lignines. Dans ce cas, vue la faible réactivité du mélange CS XB LKAT, sa teneur en inorganiques devrait être plus grande que celle des autres biomasses synthétiques. Un calcul montre, que la teneur pour CS XB LKAT est de 3,48% massique. La valeur de la biomasse synthétique qui est proche de cette valeur est celle de CAB XB LKAT, qui est de 3,92%, la cellulose AVIDEL bouleau ayant plus d'inorganiques que la cellulose Sigma. Le résultat de ce calcul permet alors de conclure à une influence catalytique des inorganiques dans une biomasse lors de la pyrolyse. La biomasse semble moins réactive, mais la composition des gaz est changée avec un gaz plus riche en hydrogène. Des études supplémentaires sur l'ajout volontaire et contrôlé d'inorganiques sur une biomasse lors de la pyrolyse aideront à mieux comprendre ce phénomène. La thèse de Maud Auber, qui fait partie de l'ACI Biomasters, porte sur ce sujet.

TAB. 4.19 – Composition CHON et inorganiques des charbons des biomasses synthétiques.

	C	H	O	N	Inorganiques
	fractions (% massique)				
charbons					
CS XB LKAT	54,6	2,3	25,6	< 0,3	17,2* ^a
CS XB LAB	66,9	2,1	17,5	< 0,3	13,2*
CAB XB LKAT	68,7	1,9	16,7	< 0,3	12,4*
CAB XB LAB	66,7	2,2	27,5	0	13,3*

^aLes valeurs marquées par * sont obtenues par différence.

4.9 Première détermination des lois prévisionnelles

Le principe des lois prévisionnelles est expliqué dans le chapitre 2.5. Pour resumer, une loi prévisionnelle permet de prédire le comportement d'une biomasse à partir de la connaissance du comportement des composés qui la constituent, c'est à dire la cellulose, l'hémicellulose et la lignine ainsi que des fractions massiques de ces constituants. Une telle loi se présente sous forme d'équation mathématique, voir équation 2.3.

4.9.1 Détermination des lois prévisionnelles sur des pentes supposées linéaires

Avec les résultats présentés dans les chapitres 4.4 à 4.8, une étude sur les lois prévisionnelles est menée. Pour le calcul des valeurs théoriques, l'équation 2.3 du chapitre 2.5 est utilisée. Les valeurs de c_{cell} , c_{lig} et c_{chem} sont respectivement 0,4, 0,21 et 0,39. Ces valeurs sont les mêmes pour le bois de bouleau et la paille de blé, une fois les minéraux retirés et en utilisant les compositions données dans les publications [SP04, RGK95]. Pour la variable \aleph , les pentes caractérisant les différents résultats (perte de masse, masse de charbon, de vapeur ou de gaz) sont utilisées. Un regroupement des valeurs des pentes s'est fait dans le tableau 4.20 pour les biomasses concernées par les lois prévisionnelles⁴.

Les valeurs ayant un index «calculé» sont les valeurs théoriques, c'est-à-dire les valeurs obtenues par l'équation 2.3 évoquée dans le chapitre 2.5.

Les lois prévisionnelles ne sont pas appliquées sur les temps de début de réaction, vu que pour certaines biomasses des temps de début négatifs sont déterminés.

Le tableau 4.12 rappelle les différents abréviations pour les biomasses.

4.9.2 Première Conclusion

Les valeurs des pentes déterminées en fonction des résultats expérimentaux des différents mélanges synthétiques sont comparées aux valeurs des pentes déterminées par calcul, voir tableau 4.20. Pour une meilleure lisibilité des écarts entre les valeurs des pentes, le tableau 4.21 donne ces valeurs.

Conclusion sur les pertes de masse La comparaison des pentes minimales et maximales pour les mélanges synthétiques montre que dans tous les cas, les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs observées lors des manipulations. Le facteur va de 1,2 jusqu'à 2,5. En terme d'écart, des écarts allant jusqu'à 146% sont observés.

⁴Le terme «biomasses concernées» évoque les biomasses cellulose de Sigma Aldrich CS, cellulose d'AVIDEL bouleau CAB, xylane de bouleau XB, lignine Kraft AT LKAT et lignine AVIDEL de bouleau LAB, leurs quatre mélanges synthétiques et les deux biomasses réelles, les sciures du bois de bouleau BB et de la paille PB

TAB. 4.20 – Les valeurs des pentes en ($g.s^{-1}$) expérimentales et calculées des courbes de régressions pour les différentes pertes de masse et masses de charbon, vapeurs et gaz.

biomasse	ptm		m_{ch}		m_{vap}		m_{gaz}	
	b_{min}	b_{max}	b_{min}	b_{max}	b_{min}	b_{max}	b_{min}	b_{max}
composés modèles, valeurs issues des manipulations								
CAB	0,010	0,011	0,000	0,001	0,005	0,008	0,004	0,005
CS	0,018	0,021	0,000	0,001	0,015	0,017	0,000	0,003
XB	0,008	0,010	0,001	0,001	0,003	0,007	0,001	0,015
LKAT	0,007	0,008	0,003	0,003	0,005	0,006	0,005	0,006
LAB	0,010	0,012	0,002	0,004	0,006	0,009	0,006	0,009
biomasses synthétiques, valeurs issues des manipulations								
CS XB LKAT, synthétique 1	0,005	0,006	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002	0,005
CS XB LAB, synthétique 2	0,007	0,010	0,001	0,001	0,003	0,006	0,004	0,007
CAB XB LKAT, synthétique 3	0,007	0,007	0,001	0,002	0,003	0,006	0,005	0,006
CAB XB LAB, synthétique 4	0,008	0,008	0,001	0,001	0,003	0,006	0,005	0,006
biomasses réelles, valeurs issues des manipulations								
BB	0,012	0,012	* ^a	*	0,004	0,006	*	*
PB	0,003	0,004	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002
biomasses synthétiques, valeurs issues des calculations								
CS XB LKAT, calcul 1	0,012	0,014	0,001	0,002	0,008	0,011	0,001	0,008
CS XB LAB, calcul 2	0,012	0,015	0,001	0,002	0,008	0,011	0,002	0,009
CAB XB LKAT, calcul 3	0,008	0,010	0,001	0,001	0,004	0,007	0,003	0,009
CAB XB LAB, calcul 4	0,009	0,011	0,001	0,002	0,004	0,008	0,003	0,010

^aLe symbole * signifie que les points expérimentaux sont trop dispersés pour déterminer une régression,

La valeur utilisée de la pente de CS, qui est très élevée comparée aux autres valeurs des composés purs, est la raison pour laquelle les valeurs calculées des pentes utilisant le composé CS sont tellement supérieures par rapport aux valeurs expérimentales. Le mélange synthétique dont le comportement expérimental est le plus proche des résultats obtenus par calcul est CAB XB LAB.

La comparaison des résultats obtenus sur les biomasses synthétiques par rapport aux biomasses réelles montre que la paille de blé réagit trop lentement pour pouvoir être comparée à une seule des biomasses synthétiques.

Les résultats concernant le bois de bouleau ne ressemblent pas aux résultats expérimentaux ob-

TAB. 4.21 – Les écarts (en %) entre les valeurs des pentes.

biomasse	ptm		m_{ch}		m_{vap}		m_{gaz}	
	b_{min}	b_{max}	b_{min}	b_{max}	b_{min}	b_{max}	b_{min}	b_{max}
écarts synthétiques versus calculés								
synthétique 1 et calculé 1	-121	-146	50	21	-204	-242	41	-57
synthétique 2 et calculé 2	-80	-55	42	-31	-153	-98	65	-34
synthétique 3 et calculé 3	-25	-36	36	7	-40	-24	44	-61
synthétique 4 et calculé 4	-17	-27	20	-33	-38	-32	36	-72
écarts synthétiques avec BB								
ecart synthétique 1 avec BB	-125	-116			-54	-100		
ecart synthétique 2 avec BB	-72	-28			-25	-9		
ecart synthétique 3 avec BB	-83	-68			-33	-7		
ecart synthétique 4 avec BB	-57	-46			-25	-5		
écarts synthétiques avec PB								
ecart synthétique 1 avec PB	38	37	44	32	23	26	55	55
ecart synthétique 2 avec PB	52	63	17	0	38	60	77	64
ecart synthétique 3 avec PB	49	51	29	13	33	60	79	57
ecart synthétique 4 avec PB	57	57	0	-8	38	61	78	58
écarts calculés avec BB								
ecart calculé 1 avec BB	-2	12			49	42		
ecart calculé 2 avec BB	4	17			51	45		
ecart calculé 3 avec BB	-47	-24			5	14		
ecart calculé 4 avec BB	-34	-15			9	21		
écarts calculés avec PB								
ecart calculé 1 avec PB	72	74	-11	13	75	78	23	71
ecart calculé 2 avec PB	73	76	-43	24	75	80	33	73
ecart calculé 3 avec PB	59	64	-11	7	52	68	63	73
ecart calculé 4 avec PB	63	66	-25	19	55	71	66	76

tenus avec des biomasses synthétiques : les pentes concernant le bois de bouleau sont supérieures aux pentes des mélanges. Le bois de bouleau réagit plus vite que les biomasses synthétiques.

Conclusion sur les masses de charbon Les valeurs calculées des pentes de masses de charbon formées ont dans presque tous les cas un facteur 0,5 à 0,9 par rapport aux valeurs des pentes des expériences au four à image.

Les deux types de cellulose ne produisent pas beaucoup de charbon. Les pentes décrivant la formation de charbon à partir de celluloses ont des valeurs très faibles. Ceci influence les valeurs calculées des pentes de formation de charbon des mélanges. Les lignines et le xylane forment du charbon plus vite et en plus grande quantité que les celluloses. C'est leur comportement qui prend le dessus lors de la pyrolyse des mélanges synthétiques en ce qui concerne la formation du charbon.

En ce qui concerne les biomasses réelles, aucune régression n'a pu être déterminée pour le bois de bouleau. Les pentes caractérisant la formation de charbon à partir de la paille de blé sont plus proche des valeurs de CAB XB LAB. La formation du charbon à partir de cette biomasse réelle semble néanmoins commencer légèrement plus tôt.

Conclusions sur la masse des vapeurs Les valeurs des pentes calculées de la formation des vapeurs sont très supérieures aux valeurs des pentes déterminées à partir des manipulations en ce qui concerne les mélanges utilisant la cellulose Sigma (2,0 à 3,4 fois). Le comportement du composé pur cellulose Sigma est caractérisé par une grande formation de vapeurs, presque toute la perte de masse se traduit en formation de vapeurs. En mélange avec la lignine et le xylane, cette forte tendance à former des vapeurs lors des essais au four à image ne se reproduit plus. L'écart entre valeurs calculées et valeurs expérimentales pour les mélanges utilisant la cellulose AVIDEL bouleau est le moins grand (facteur 1,2 à 1,4).

Le bois de bouleau a un comportement plus proche des mélanges (synthétiques et calculés) que la paille de blé.

Conclusions sur la masse de gaz Les écarts lors de la comparaison des valeurs calculées aux valeurs expérimentales des pentes sont d'un facteur variant entre 0,3 à 1,7. Il n'est donc pas possible d'appliquer les lois prévisionnelles à la formation des gaz.

En ce qui concerne les biomasses réelles, la paille de blé, peu réactive, se distingue des mélanges par des pentes des régressions inférieures de plus de la moitié (CS XB LKAT) jusqu'à un quart.

Conclusions générales En règle générale, les lois prévisionnelles s'appliquent mieux pour des mélanges utilisant la cellulose AVIDEL bouleau à la place de la cellulose Sigma. La forte tendance de la cellulose Sigma à former des vapeurs et peu des autres produits ne se transmet pas aux mélanges synthétiques utilisant ce type de cellulose. Leurs comportements restent donc éloignés. La cellulose AVIDEL bouleau est plus conforme aux comportements des lignines et du xylane. C'est le composé pur à choisir pour essayer de synthétiser une biomasse et de déterminer des lois

prévisionnelles.

Pour la comparaison des mélanges synthétiques aux biomasses réelles, le mélange CAB XB LAB convient en ce qui concerne le bois de bouleau. La paille de blé est trop peu réactive pour pouvoir être comparée aux mélanges synthétiques étudiés.

Néanmoins, cette manière d'appliquer les lois prévisionnelles sur les pentes des régressions reste assez peu convaincante. Les écarts observés entre calcul et expérimentations sont grands. Une conclusion sur l'applicabilité des lois prévisionnelles ne peut pas avoir lieu. D'autres moyens seront testés, en passant par la modélisation de la pyrolyse flash, afin de mieux comprendre si de telles lois existent pour le cas des biomasses ligneuses au four à image.

Chapitre 5

Modélisation

5.1 Le modèle à flux constant

Le modèle présenté ici se base sur le modèle écrit par O. Boutin [Bou99] pour la cellulose. Il a subi des modifications au cours de deux DEA [Bon05, Hes06] pour pouvoir être appliqué au cas de la pyrolyse de la cellulose avec formation de charbon et pour l'application à d'autres biomasses. Le schéma cinétique utilisé initialement est celui selon Broido-Shafizadeh pour la cellulose, voir figure 2.4. Pour pouvoir modéliser le comportement de l'ensemble de nos biomasses, le schéma cinétique utilisé est celui représenté dans la figure 5.1, en modifiant le schéma cinétique proposé (figure 2.10).

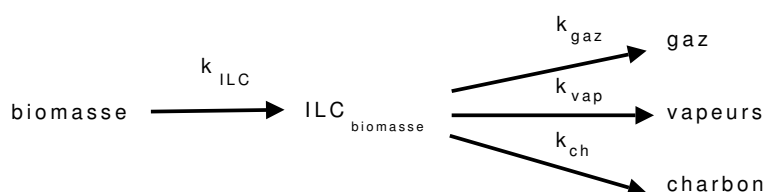


FIG. 5.1 – Schéma cinétique utilisé lors de la modélisation.

Ce schéma cinétique est plus adapté à décrire le comportement des différents composés, des mélanges et des biomasses réelles que le schéma selon Broido-Shafizadeh, qui a été développé pour la cellulose seule. Il a en particulier l'avantage de tenir compte du fait que les rendements en charbon, gaz et vapeurs ne sont pas fixés dès le début mais varieront en fonction de leur constante cinétique respective avec la température.

Pour résumer, les modifications que le modèle écrit par Boutin en 1999 [Bou99] a subi depuis sont les suivantes :

- ajout de la formation d'une couche supplémentaire de charbon,

– utilisation d’un autre schéma cinétique plus adapté aux biomasses étudiées.

Pour obtenir des résultats proches de la réalité, une adaptation des paramètres expérimentaux, tel que le flux incident, et des paramètres physico–chimiques est faite à l’aide de mesures (komef) ou d’une étude bibliographique.

Puisque cette étude bibliographique n’a pas permis de trouver des paramètres cinétiques adaptés à nos biomasses et conditions de pyrolyse, une optimisation des paramètres cinétiques par biomasse est réalisée.

Le modèle utilisé lors de cette thèse prend en compte la formation d’un liquide intermédiaire. Une étude est également menée en fin de chapitre sur le flux incident, afin de déterminer l’influence de l’utilisation d’un flux constant par rapport à un flux variable sur les résultats modélisés.

Le modèle décrit le problème de pyrolyse par un calcul basé sur l’existence de plusieurs couches superposées de composés. Ces couches représentent la biomasse vierge (index 1), une couche d’ILC (index 2) et la couche de charbon (index 3). Cette hypothèse de l’existence de plusieurs couches est basée sur l’observation expérimentale, voir 4.8 qui montre les couches obtenues lors des manipulations avec de la lignine.

Le modèle donne accès à l’évolution des masses de l’échantillon et de tous les produits. Par contre, il ne permet pas la prédiction de la composition des gaz, seulement donnée par l’expérience.

5.2 Hypothèses du modèle

Les hypothèses du modèle reposent pour la plupart sur les hypothèses émises par Boutin [Bou99]. Pour des raisons de lisibilité elles seront regroupées dans la liste suivante :

- Les constantes physico–chimiques comme la masse volumique ρ , la conductivité thermique λ et la capacité calorifique C_P des différentes couches et des différentes biomasses ne dépendent pas de la température. Les différentes couches sont supposées être homogènes.
- Avant l’arrivée du flux, la température de la surface de la pastille qui va être exposée au rayonnement est de $298K$.
- Au temps $t = 0$ le composé 1 est soumis à un flux de densité q qui est uniforme sur la surface exposée au rayonnement.
- Le composé 2, dès qu’il est formé et avant formation du composé 3, se retrouve à la surface exposée au rayonnement sans résistance à son transfert. Cette hypothèse se justifie par la nature poreuse du composé 1 ainsi que par la très faible épaisseur du composé 1 réactif aux alentours de la surface irradiée.
- La même hypothèse est faite concernant le composé 3 qui, dès sa formation, se retrouve à la surface de la deuxième couche et donc exposé au rayonnement.
- Les constantes cinétiques de réaction k_{ILC} , k_{ch} , k_{vap} et k_{gaz} suivent l’équation d’Arrhenius.
- Le transfert thermique interne se fait uniquement par conduction.

- Ce modèle est monodimensionnel. Les pertes thermiques radiales par conduction, convection ou rayonnement sont négligées.
- Les réactions secondaires de craquage et des réactions avec le charbon sont négligées.
- Les gaz et vapeurs s'échappent librement.
- Les pertes convectives au voisinage de la surface irradiée sont prises en compte.

5.3 Les équations du modèle

Le modèle se compose de trois différentes périodes qui se succèdent dans le temps. La première période est une période de chauffage de la pastille, le flux incident est absorbé à la surface irradiée de la pastille, mais l'augmentation de la température n'est pas encore suffisante pour déclencher une réaction. Lors de la deuxième période, la température à la surface de la pastille est assez élevée pour que la réaction de formation d'ILC se déclenche. Une couche d'ILC, la couche 2, se forme ainsi à la surface. Lors de la troisième période, les réactions de formation de gaz, vapeurs et charbon ont lieu à partir de la couche d'ILC. Une troisième couche, le composé 3, c'est à dire le charbon, se forme à la surface de la pastille alors que vapeurs et gaz s'échappent.

Avant l'initiation de la période de chauffage, donc pour $t = 0$, la température homogène de la pastille est de 298 K : $(T_1)_x = 298 K$. L'index x désigne l'endroit dans la couche 1 auquel se trouve l'élément d'épaisseur dx_1 , x varie entre 0 et L_1 . L'index 1 désigne le nom de la couche. La vitesse de déplacement d'une section, $(u_1)_{x,t=0}$ est zéro.

L'épaisseur de la pastille au départ est de $(L_1)_0$. L'épaisseur du composé non réagi (biomasse vierge) s'appelle L_1 , les épaisseurs respectives des composés 2 (ILC) et 3 (charbon) s'appellent L_2 et L_3 , voir figure 5.2.

Dans chaque couche, des bilans de chaleur et matière peuvent être écrits. Leur résolution donne lieu à la variation de la température et des masses des produits ainsi que de la biomasse initiale.

Couche 1, bilans de matière et chaleur Le bilan de matière :

$$\begin{aligned} \frac{\delta(u_1)_{(x,t)}}{\delta x} &= -k_{ILC} \text{ pour } x \in [0, L_1] \\ \text{avec} & \\ (u_1)_{x=0,t} &= 0 \quad \forall t \\ (k_{ILC})_{x,t} &= k_{0,ILC} \exp\left\{-\frac{E_{a,ILC}}{R(T)_{x,t}}\right\} \text{ pour } x \in [0, L_1], \end{aligned} \tag{5.1}$$

ce qui permet de calculer

$$\frac{dL_1}{dt} = (u_1)_{(L_1,t)}. \tag{5.2}$$

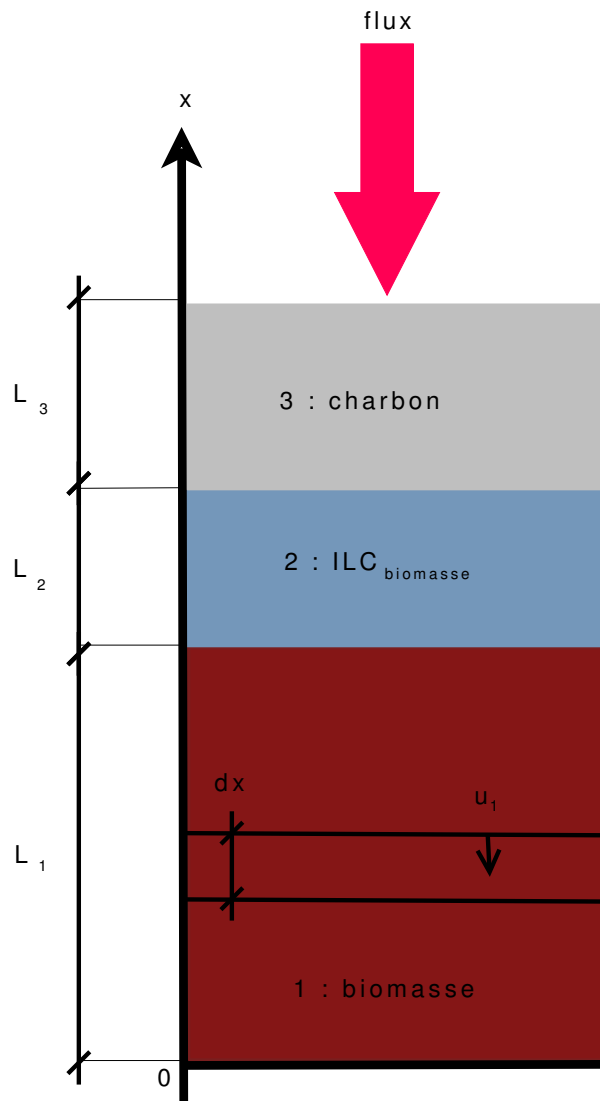


FIG. 5.2 – Schéma de la pyrolyse d'une pastille, formation des couches.

Le bilan de chaleur :

$$\frac{\lambda_1}{\rho_1 C_{P,1}} \left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \right)_{x,t} - (k_{ILC})_{x,t} \frac{\Delta H_{ILC}}{C_{P,1}} - (u_1)_{x,t} \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{x,t} - \left(\frac{\delta T}{\delta t} \right)_{x,t} = 0 \quad (5.3)$$

pour $x \in [0, L_1]$

Couche 2, bilans de matière et chaleur Le bilan de matière :

$$\begin{aligned} \frac{\delta(u_2)_{x,t}}{\delta x} &= -(k_{gaz})_{x,t} - (k_{vap})_{x,t} - (k_{ch})_{x,t} \text{ pour } x \in [L_1, L_1 + L_2] \\ \text{avec} \\ (u_2)_{x=L_1,t} &= 0 \quad \forall t \\ (k_{ILC})_{x,t} &= k_{0,ILC} \exp \left\{ -\frac{E_{a,ILC}}{R(T)_{x,t}} \right\}, \\ (k_{gaz})_{x,t} &= k_{0,gaz} \exp \left\{ -\frac{E_{a,gaz}}{R(T)_{x,t}} \right\}, \\ (k_{vap})_{x,t} &= k_{0,vap} \exp \left\{ -\frac{E_{a,vap}}{R(T)_{x,t}} \right\}, \\ (k_{ch})_{x,t} &= k_{0,ch} \exp \left\{ -\frac{E_{a,ch}}{R(T)_{x,t}} \right\}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Ces équations peuvent être injectées dans :

$$\frac{dL_2}{dt} = -(u_1)_{(L_1,t)} + (u_2)_{(L_1+L_2,t)}. \quad (5.5)$$

Le bilan de chaleur pour $x \in [L_1, L_1 + L_2]$ s'écrit selon :

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_2}{\rho_2 C_{P,2}} \left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \right)_{x,t} - [(k_{gaz})_{x,t} \Delta H_{gaz} + (k_{vap})_{x,t} \Delta H_{vap} + (k_{ch})_{x,t} \Delta H_{ch}] \frac{1}{C_{P,2}} \\ - (u_2)_{x,t} \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{x,t} - \left(\frac{\delta T}{\delta t} \right)_{x,t} = 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Couche 3, bilan de chaleur La couche 3 ne réagit pas, donc il n'y a pas de bilan de matière.

Le bilan de chaleur qui décrit le chauffage de cette couche s'écrit selon :

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_3}{\rho_3 C_{P,3}} \left(\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} \right)_{x,t} - \left(\frac{\delta T}{\delta t} \right)_{x,t} = 0 \\ \text{pour } x \in [L_1 + L_2, L_1 + L_2 + L_3]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

La couche 2 donne formation à la couche 3. L'épaisseur de la couche 3 peut être calculée selon :

$$\begin{aligned} \frac{dL_3}{dt} &= -(u_{2,ch})_{(L_1+L_2,t)} \\ \text{avec} \\ \frac{\delta(u_{2,ch})_{(x,t)}}{\delta x} &= -k_{ch}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Continuité du flux aux interfaces Aux surfaces des différentes couches, la continuité du flux est donnée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{x=0,t} &= 0, \\ \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{x=L_1^-,t} &= \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{L_1^+,t}, \\ \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{x=(L_1+L_2)^-,t} &= \frac{\lambda_3}{\lambda_2} \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{(L_1+L_2)^+,t}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Le flux incident φ ayant la densité de flux q est absorbé à la surface exposée au rayonnement. Les valeurs physico-chimiques varient en fonction de la nature de la surface exposée. L'équation

général s'écrit selon :

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x}\right)_{x=L_1+L_2+L_3, t} = \left[(1 - \alpha_i)q - \epsilon \sigma \left((T)_{x=L_1+L_2+L_3, t}^4 - T_{\text{ambiante}}^4 \right) - h \left((T)_{x=L_1+L_2+L_3, t} - T_{\text{ambiante}} \right) \right] \frac{1}{\lambda_i}. \quad (5.10)$$

La valeur choisie pour h est de $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (valeur déterminée expérimentalement dans nos conditions, en interne dans l'équipe).

5.3.1 Résolution numérique et optimisation

La résolution des équations numériques se fait à l'aide d'un programme écrit sous Fortran. Le code de calcul DDASSL est utilisé pour résoudre les équations différentielles.

Puisqu'aucune valeur de la littérature n'est connue qui soit adaptée à notre cas, une optimisation sur les valeurs des constantes cinétiques (énergies d'activation et facteurs préexponentiels) a été faite en collaboration avec M. Ferrer. Cette optimisation est effectuée par la méthode de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS), qui permet de résoudre un problème d'optimisation non-linéaire. A partir d'une valeur initiale, cette méthode minimise par itération une fonction définie par l'utilisateur, appelé critère. Dans notre cas, le critère est défini comme suit :

$$f = \left(\frac{ptm_{\text{expérimentale}} - ptm_{\text{calculée}}}{ptm_{\text{expérimentale}}} \right)^2 + \left(\frac{m_{\text{ch, expérimentale}} - m_{\text{ch, calculée}}}{m_{\text{ch, expérimentale}}} \right)^2 + \left(\frac{m_{\text{vap, expérimentale}} - m_{\text{vap, calculée}}}{m_{\text{vap, expérimentale}}} \right)^2 + \left(\frac{m_{\text{gaz, expérimentale}} - m_{\text{gaz, calculée}}}{m_{\text{gaz, expérimentale}}} \right)^2. \quad (5.11)$$

5.4 Choix de valeurs représentatives des constantes physiques et chimiques

La modélisation se fera sur trois composés modèles ; sont choisis la cellulose AVIDEL bouleau, le xylane de bouleau et la lignine AVIDEL bouleau. Ce choix s'est fait sur plusieurs considérations :

- Les trois composés modèles sont tous issus d'une extraction de bois de bouleau, en utilisant un type d'extraction très peu destructif. Ils sont donc considérés représenter le mieux les composés modèles à leur état naturel dans la biomasse d'origine.
- Lors de l'application des lois prévisionnelles sur les premiers résultats expérimentaux (voir chapitre 4), on constate que le comportement du mélange constitué des trois composés modèles CAB, XB et LAB se rapproche le plus du comportement prédit par la loi prévisionnelle appliquée.
- Ce choix résulte aussi des discussions collectives dans le cadre de Biomasters. Il permettra la comparaison des valeurs cinétiques aux valeurs obtenues en pyrolyse lente (ATG).

Le tableau 5.1 (page 127) regroupe les valeurs utilisées pour les données physico-chimiques des différentes biomasses.

La valeur de la masse volumique d'ILC pour lignine LAB et xylane XB est choisie identique à celle d'ILC de cellulose, en supposant que les masses volumiques sont faibles. Une autre exception est faite pour les valeurs de C_{pXB} et λ_{XB} , qui sont choisies égales aux valeurs respectives de CAB.

Pour les différentes enthalpies utilisées lors de la modélisation, on considère que l'enthalpie ΔH_{ILC} est la même pour toutes les biomasses, sa valeur est de 40 kJ.kg^{-1} [Léd94]. Pour les réactions de formation de produits, on considère que les différentes enthalpies ont la même valeur, donc $\Delta H_{gaz} = \Delta H_{vap} = \Delta H_{ch}$. Pour toutes les biomasses une valeur d'enthalpie de 418 kJ.kg^{-1} est choisie [CKK85].

Le tableau 5.2 (page 128) regroupe les différentes valeurs des énergies d'activation utilisées qui sont obtenues par optimisation pour le cas de formation de gaz, vapeurs et charbon. Pour la formation du composé intermédiaire, une optimisation ne peut pas se faire, vu que des données expérimentales ne sont pas disponibles sur la masse d'ILC produite. Ainsi, ces valeurs sont calculées à l'aide d'une corrélation générale établie par Lédé et Villermaux [LV93]. Elle est valable pour toutes réaction de décomposition de solide. Cette corrélation s'écrit :

$$\frac{1}{T_{réaction}} = \ln \left(\frac{k_0 \Delta H \tilde{L} \rho F}{h T_P} \right) \frac{R}{E_A} \quad (5.12)$$

avec $T_{réaction}$ la température de la réaction supposée constante du solide. Cette corrélation peut être utilisée dans le cas de la réaction biomasse donne composé intermédiaire liquide en supposant que $T_{réaction}$ est égale à la température de la fusion de la biomasse en question. Choisissons $\tilde{L} = 10^{-5} \text{ m}$ (régime chimique), F un coefficient correctif proche de 1, ici $F = 1,5$, ΔH l'enthalpie (40 kJ.kg^{-1} pour toutes les biomasses) et ρ la masse volumique de la biomasse en question. k_0 et E_A sont les constantes cinétiques à déterminer, pour notre nomenclature et conformément à l'équation 5.4 ils s'appellent donc $k_{0,ILC}$ et $E_{a,ILC}$.

On suppose que le rapport $\frac{E_A}{T_{réaction}}$ est constant. En effet, cette hypothèse se justifie, car la valeur de $\ln \left(\frac{k_0 \Delta H \tilde{L} \rho F}{h T_P} \right)$ ne varie que très peu pour les trois composés modèles étudiés.

La valeur de $h T_P$ est supposée être la valeur de la densité de flux maximale incident, donc de $2,5 \text{ MW.m}^{-2}$ (selon ce qui est dit dans le chapitre 4). Les températures de fusion retenues sont

- pour CAB : 740 K,
- pour XB : 570 K,
- pour LAB : 460 K.

Les valeurs proviennent pour la cellulose CAB et pour la lignine LAB des travaux de Boutin [Bou99], pour le xylane bouleau XB la valeur est issue d'une indication du fournisseur commercial.

TAB. 5.1 – Valeurs utilisées dans le modèle pour les données physico-chimiques.

CAB										
	ρ_{CAB} ($kg.m^{-3}$)		C_{pCAB} ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)		λ_{CAB} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)		α_{CAB} (-)		ϵ_{CAB} (-)	
composé pur	1400	a	2237	a	0,57	a	0,46	a	0,92	a
ILC	170	a	4007	a	0,52	a	0,46	a	0,92	a
charbon	150	b	2300	a	0,1	a	0	a	0,92	a

XB										
	ρ_{XB} ($kg.m^{-3}$)		C_{pXB} ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)		λ_{XB} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)		α_{XB} (-)		ϵ_{XB} (-)	
composé pur	1180	d	2237	c	0,57	c	0,1	e	0,92	c
ILC	170	c	4007	c	0,52	c	0,1	i	0,92	c
charbon	150	b	2300	c	0,1	c	0	h	0,92	c

LAB										
	ρ_{LAB} ($kg.m^{-3}$)		C_{pLAB} ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)		λ_{LAB} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)		α_{LAB} (-)		ϵ_{LAB} (-)	
composé pur	980	d	927	e	0,1	f	0,5	e	0,78	j
ILC	170	c	927	i	0,1	i	0,5	i	0,78	i
charbon	150	b	1900	g	0,1	i	0	h	0,78	i

^aValeurs issues de la thèse de Boutin [Bou99].

^bValeurs issues de mesure interne de la densité du charbon obtenue sous les mêmes conditions opératoires, mais utilisant du chêne (Le volume du charbon est déterminé, ainsi que sa masse. Le rapport du volume sur la masse donne la densité).

^cValeurs inconnues. Elles sont alors choisies identiques à celles de la cellulose. Pour le cas du xylane, ceci se justifie au vu de leurs structures proches. Pour le cas de l'ILC de la lignine, c'est une hypothèse, se basant sur le fait que les masses volumiques des différentes ILC sont faibles.

^dValeurs mesurées en interne (Le volume du charbon est déterminé, ainsi que sa masse. Le rapport du volume sur la masse donne la densité).

^eValeurs mesurées par le LEMTA.

^fValeur issue de : <http://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/E/Polystyrene.HTML>, consulté jusqu'en août 2008

^gValeur issue d'une publication de Caballero [CFM96].

^hValeur supposée pour le cas du charbon, en référence à la valeur utilisée pour le cas du charbon de la cellulose ([Bou99]).

ⁱValeurs inconnues. Elles sont alors choisies identiques à celles du composé pur.

^jValeurs issues d'une publication de Grønli [GM00].

TAB. 5.2 – Valeurs utilisées dans le modèle pour l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel respectif.

	CAB	XB	LAB
<i>k_{0_i} (s⁻¹)</i>			
ILC	2,80 10 ¹⁹	4,27 10 ¹⁹	5,23 10 ²⁰
gaz	1,60 10 ¹²	2,28 10 ¹¹	1,05 10 ¹²
vapeur	3,20 10 ¹⁵	4,90 10 ¹¹	9,59 10 ¹¹
charbon	2,00 10 ¹¹	4,23 10 ¹⁰	2,04 10 ¹⁰
<i>E_{a_i} (J.mol⁻¹)</i>			
ILC	242000	186400	150400
gaz	155000	134200	136400
vapeur	202000	131300	136100
charbon	155000	119800	121400

5.5 Résultats de la modélisation sur les composés purs

Les résultats obtenus par modélisation pour les composés purs CAB, XB et LAB sont montrés dans les figures 5.3 à 5.6. Pour faciliter la comparaison, les axes ont les mêmes valeurs de début et de fin, notamment 0 à 3 s pour le temps de flash et 0 à 0,035 g pour les masses.

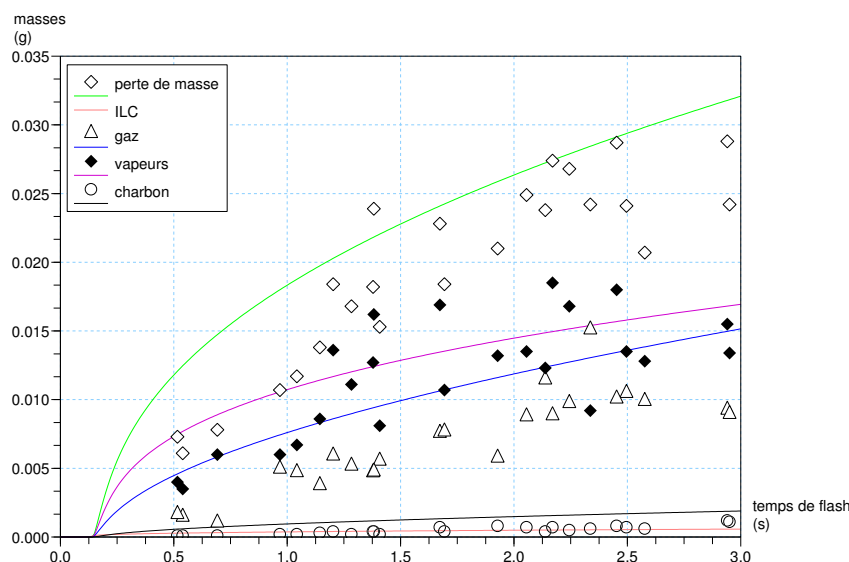


FIG. 5.3 – Résultats de la modélisation concernant les masses, CAB.

Les courbes obtenues par modélisation ne représentent pas parfaitement les résultats expérimentaux dans le cas des trois biomasses. Un très grand écart est observé pour le cas du xylane XB. Les écarts observés entre résultats expérimentaux et modélisation, notamment en ce qui concerne la masse des gaz et des vapeurs pour toutes les biomasses, peut parvenir du fait que des paramètres physico-chimiques choisies ne sont pas idéaux. Le fait des mauvais bilans de matière observés lors des manipulations avec le xylane XB peut également expliquer que les courbes obtenues par modélisation ne sont pas proches des points expérimentaux. Pour le cas de ce composé modèle, une plus grande précision de la mesure des masses expérimentales sera nécessaire afin de pouvoir comparer le comportement expérimentale aux résultats de la modélisation.

Afin d'améliorer l'accord entre modélisation et manipulation des deux autres composés modèles, il serait utile de mesurer les constantes physico-chimiques utilisées pour injecter dans le programme des valeurs plus proches de la réalité que celles utilisées actuellement, dont une partie est issue d'une étude bibliographique et dont les valeurs retenues ne se réfèrent pas forcément au même type de composé modèle (fournisseur en ce qui concerne XB, procédé d'extraction pour CAB et LAB).

En ce qui concerne le temps de début des réactions, les trois composés purs se différencient entre

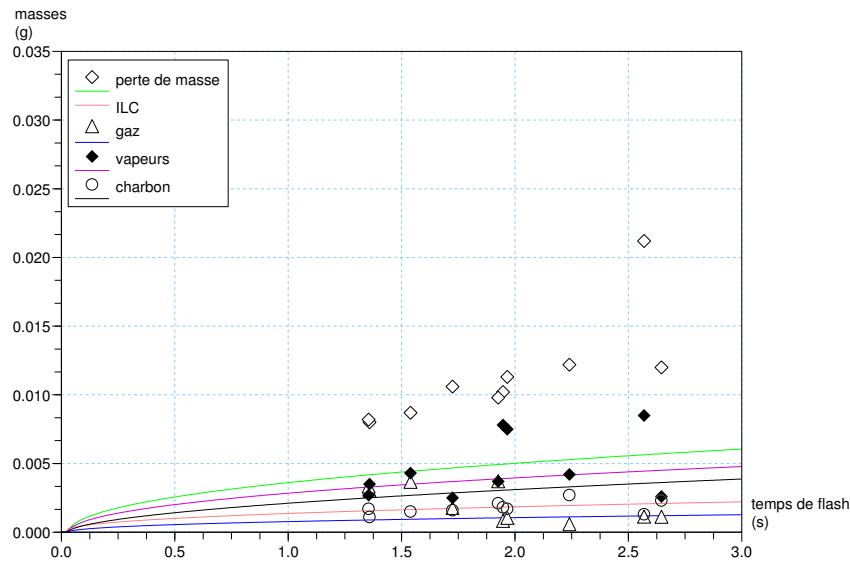


FIG. 5.4 – Résultats de la modélisation concernant les masses, XB.

eux. En effet, la production de produits à partir de la lignine LAB commence très rapidement après réception du flux incident, vers 0,01 s. La formation pour le cas du xylane XB commence à environ 0,02 s. Dans le cas de la cellulose CAB, la formation commence tard par rapport aux autres composés purs, à environ 0,1 s.

L'évolution des températures aux interfaces avec le temps est donnée graphiquement dans les figures 5.7 à 5.9. Les valeurs de temps de début de formation de produits peuvent être retrouvées dans ces graphiques : Il s'avère que la température à la surface irradiée obtenue à l'aide de la modélisation est très haute — elle avoisine les 2500 K pour les trois composés modèles. Une telle température n'est pas justifiable. Des pertes thermiques qui ne sont pas encore prises en compte dans le programme pourraient expliquer ce phénomène, en effet, lors de l'établissement du modèle, seule les pertes sur la face exposée au rayonnement sont prises en compte (voir équation 5.10), mais pas les pertes radiales. Une autre source de ces températures de surface trop hautes peuvent être l'utilisation de valeurs erronées pour les propriétés physiques du charbon.

La température calculée à l'aide du modèle au niveau de l'interface charbon – ILC n'est pas connue par d'autres calculs ou expériences et donc aucune conclusion peut être tirée de cette valeur. La température ILC – biomasse vierge devrait être égale à la température de fusion de la biomasse donnée plus haut. Le tableau 5.3 donne les valeurs du modèle pour les trois biomasses pour trois instants, 1,5 s, 3 s et l'instant auquel la température maximale est atteinte. La température de fusion retenue suite aux calculs selon l'équation 5.12 est indiquée pour compa-

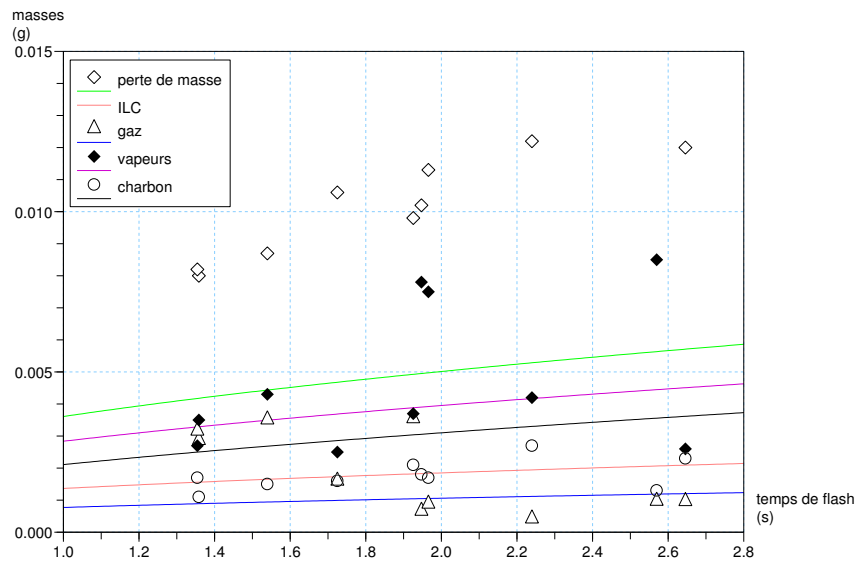


FIG. 5.5 – Agrandissement de la figure 5.4 sur les résultats de la modélisation concernant les masses, XB.

raison.

TAB. 5.3 – Valeurs issues de la modélisation pour la température à l’interface ILC – biomasse vierge pour trois instants.

	valeurs pour tdf = 1,5 s et 3 s		valeurs pour T maximale	T_{fusion}
CAB	(1,5 s / 682 K)	(3 s / 670 K)	(0,15 s / 745 K)	740 K
XB	(1,5 s / 504 K)	(3 s / 497 K)	(0,03 s / 568 K)	570 K
LAB	(1,5 s / 397 K)	(3 s / 391 K)	(0,01 s / 444 K)	460 K

Pour les trois composés modèles, la température à l’interface ILC – biomasse vierge est inférieure à la température de fusion, une fois qu’elle s’est stabilisée, c’est à dire au-delà d’une valeur d’environ 1 s. Pour les trois cas, la température issue du modèle est d’environ 70 K en dessous de la valeur de température de fusion. Le choix des paramètres physico-chimiques influence les températures calculées dans le programme. Ainsi, une amélioration des valeurs retenues pour les paramètres physico-chimiques pourrait mener à des températures interface ILC – biomasse vierge plus proche des températures de fusion.

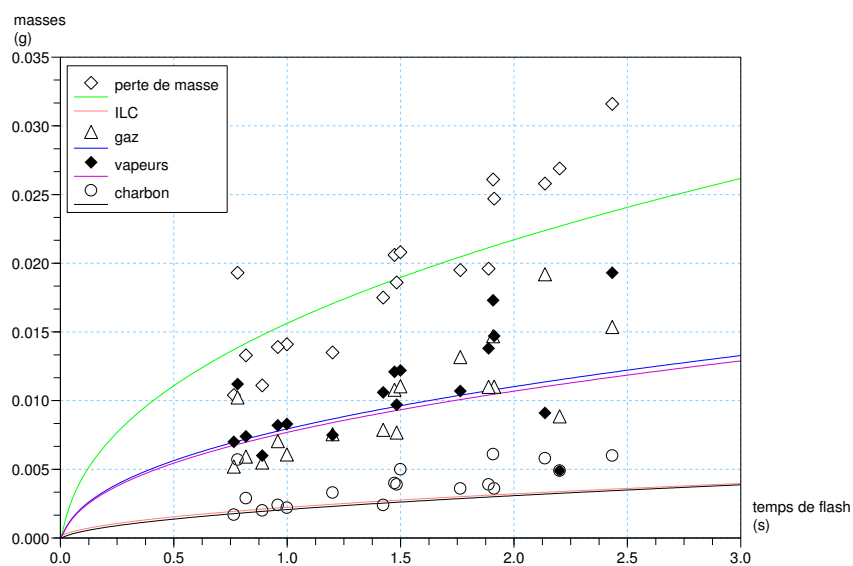


FIG. 5.6 – Résultats de la modélisation concernant les masses, LAB.

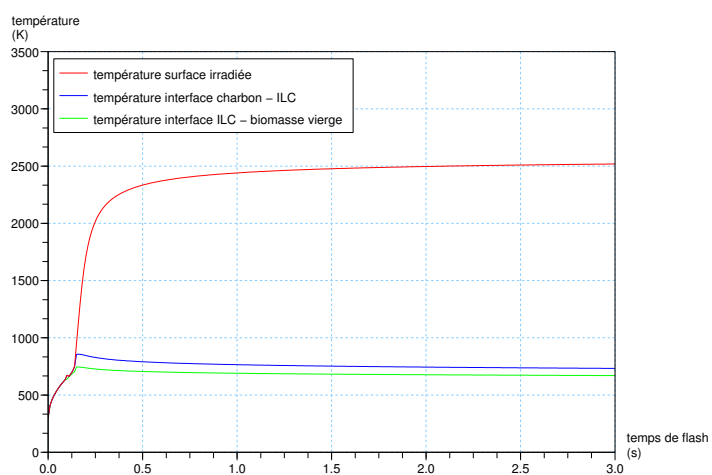


FIG. 5.7 – Résultats de la modélisation concernant les températures, CAB.

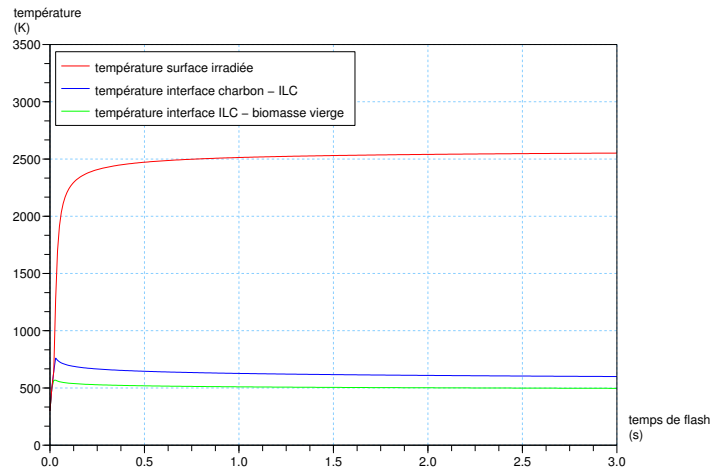


FIG. 5.8 – Résultats de la modélisation concernant les températures, XB.

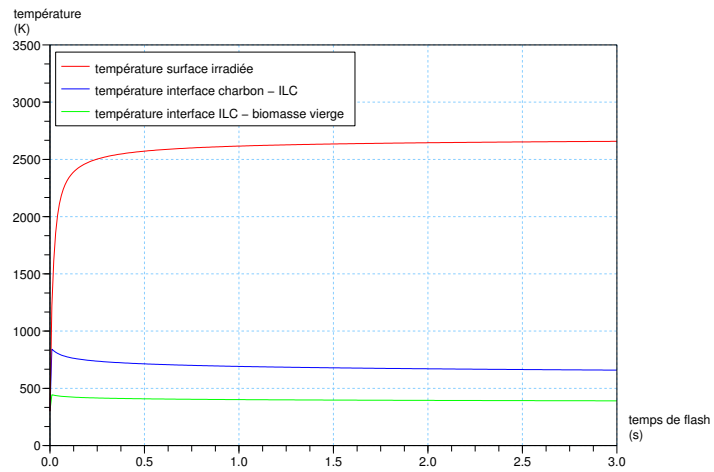


FIG. 5.9 – Résultats de la modélisation concernant les températures, LAB.

5.6 Application des lois prévisionnelles en modélisation, cas d'un mélange synthétique

Dans le cas de mélange synthétique, l'idée de loi prévisionnelle est appliquée en même temps à deux niveaux : au niveau des propriétés physico-chimiques et au niveau des constantes cinétiques. Pour le cas des propriétés physico-chimiques, non connues pour le mélange, la loi prévisionnelle est appliquée sur les différentes valeurs regroupées dans le tableau 5.1 regroupant les valeurs pour les constituants purs. Ainsi, on obtient par exemple une valeur de $0,47 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour $\lambda_{CABXB LAB}$. Toutes les différentes valeurs calculées sont regroupées dans le tableau 5.4.

TAB. 5.4 – Valeurs obtenues à l'aide d'une loi prévisionnelle et utilisées dans le modèle pour les données physico-chimiques du mélange CAB XB LAB.

CAB XB LAB	$\rho_{CABXB LAB}$ (kg.m^{-3})	$C_{PCABXB LAB}$ ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\lambda_{CABXB LAB}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\alpha_{CABXB LAB}$ (-)	$\epsilon_{CABXB LAB}$ (-)
composé pur	1226	1962	0,47	0,33	0,89
ILC	170	3360	0,43	0,33	0,89
charbon	150	2216	0,10	0	0,89

Dans un deuxième temps, la loi prévisionnelle est appliquée lors de la modélisation sur les constantes cinétiques, donc sans étape d'optimisation. En effet, l'applicabilité d'une loi prévisionnelle est testée en calculant les constantes cinétiques k_{ch} , k_{vap} et k_{gaz} du mélange CAB XB LAB à partir des constantes cinétiques optimisées des composés modèles. La détermination des constantes cinétiques se fait donc en appliquant la loi définie au chapitre 2, équation 2.3 selon :

$$\aleph_{CABXB LAB} = 0,4 \times \aleph_{CAB} + 0,39 \times \aleph_{XB} + 0,21 \times \aleph_{LAB} \quad \forall t \text{ et } \forall x \quad (5.13)$$

pour chaque produit, c'est à dire le charbon, les vapeurs et le gaz. Le tableau 5.5 resume les calculs effectués.

TAB. 5.5 – Calcul de loi prévisionnelle effectué dans le modèle pour la constante cinétique, cas du mélange CAB XB LAB.

	CAB		XB		LAB		CAB XB LAB	
ILC	0,4 *	$(k_{ILC, CAB})_{x,t}^a$	+ 0,39 *	$(k_{ILC, XB})_{x,t}$	+ 0,21 *	$(k_{ILC, LAB})_{x,t}$	=	$(k_{ILC, CABXB LAB})_{x,t}$
gaz	0,4 *	$(k_{gaz, CAB})_{x,t}$	+ 0,39 *	$(k_{gaz, XB})_{x,t}$	+ 0,21 *	$(k_{gaz, LAB})_{x,t}$	=	$(k_{gaz, CABXB LAB})_{x,t}$
vapeur	0,4 *	$(k_{vap, CAB})_{x,t}$	+ 0,39 *	$(k_{vap, XB})_{x,t}$	+ 0,21 *	$(k_{vap, LAB})_{x,t}$	=	$(k_{vap, CABXB LAB})_{x,t}$
charbon	0,4 *	$(k_{ch, CAB})_{x,t}$	+ 0,39 *	$(k_{ch, XB})_{x,t}$	+ 0,21 *	$(k_{ch, LAB})_{x,t}$	=	$(k_{ch, CABXB LAB})_{x,t}$

^aIl est rappelé que chaque constante cinétique dépend de la température T, qui dépend du temps t et du lieu x, comme expliqué à l'aide de l'exemple d'ILC, cas de CAB : $(k_{ILC, CAB})_{x,t} = k_{0, ILC, CAB} \exp \left\{ -\frac{E_{ILC, CAB}}{R(T)_{x,t}} \right\}$.

Les figures 5.10 à 5.12 montrent les résultats obtenus.

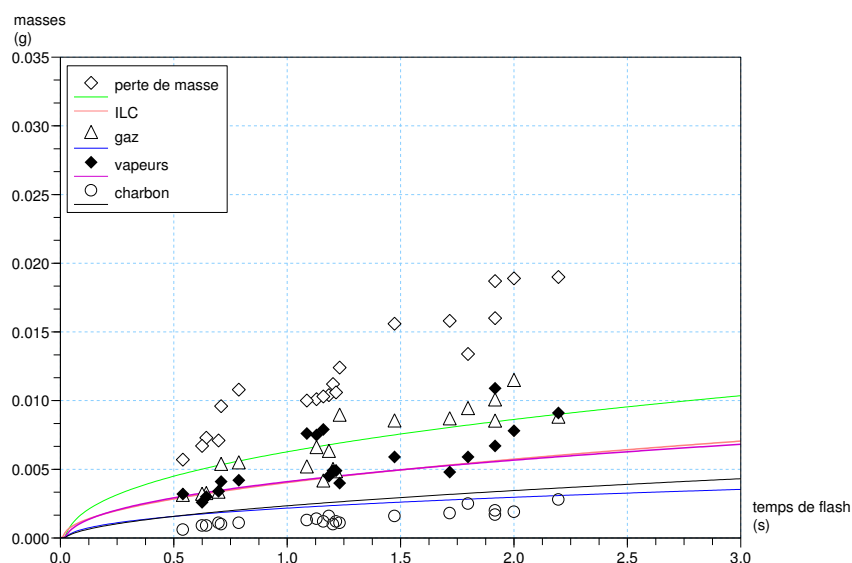


FIG. 5.10 – Résultats de la modélisation concernant les masses, cas du mélange CAB XB LAB.

Une valeur de temps de début de formation de produits proche de la valeur de la lignine LAB est observée. En mélange, il n'y a donc pas de retard du au comportement de la cellulose CAB à la formation de produits. Les caractéristiques de la lignine LAB l'emportent sur les autres composés purs.

Concernant les masses, la masse des vapeurs obtenues expérimentalement est bien décrite par la courbe obtenue à l'aide de la modélisation, tandis que la courbe censée décrire le comportement de la formation du gaz est en-dessous des valeurs expérimentales. Pour le charbon, la courbe se trouve au-dessus des valeurs expérimentales. L'accord entre modélisation et manipulation n'est donc pas très bon.

Concernant les températures obtenues par la modélisation, la température à l'interface ILC – biomasse vierge est proche de la température observée pour la lignine LAB (voir tableau 5.3). En effet, elles sont de 400 K pour 1,5 s et 393 K pour 3 s. La valeur maximale de cette température est observée à un temps de flash d'environ 0,01 s, elle est d'une valeur de 453 K, ce qui est proche de la valeur de 444 K observée pour la lignine LAB, ceci au même instant de 0,01 s. En ce qui concerne donc la température à l'interface ILC – biomasse vierge, le comportement de la lignine LAB l'emporte sur les autres composés présents dans le mélange CAB XB LAB.

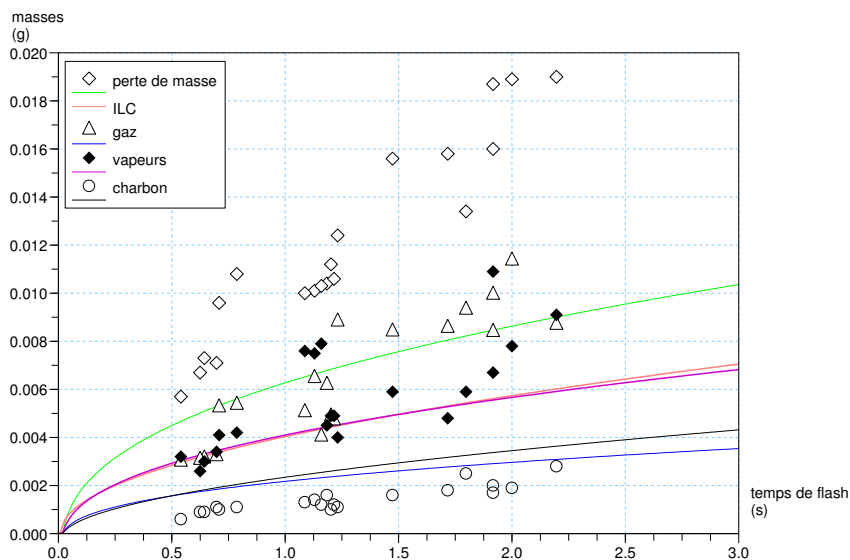


FIG. 5.11 – Agrandissement de la figure 5.10 sur les résultats de la modélisation concernant les masses, cas du mélange CAB XB LAB.

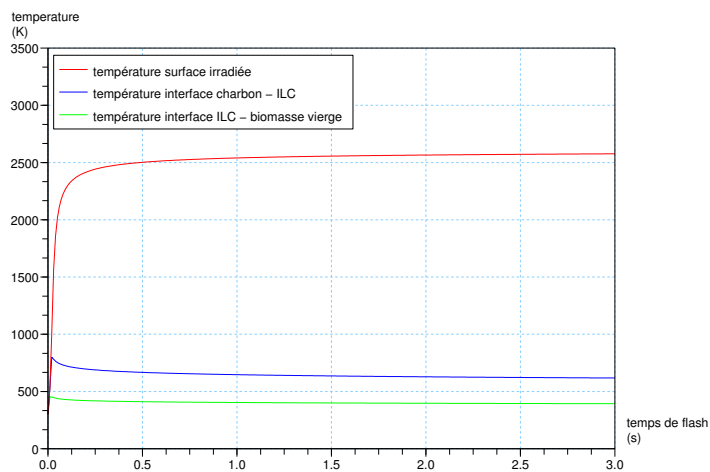


FIG. 5.12 – Résultats de la modélisation concernant les températures, cas du mélange CAB XB LAB.

5.7 Application des lois prévisionnelles en modélisation, cas des biomasses réelles

Ce chapitre 5.7 est divisé en deux parties. Dans la première partie, chapitre 5.7.1, l'applicabilité de loi prévisionnelle est testée au niveau des constantes cinétiques, selon la démarche déjà proposée pour le mélange synthétique, voir chapitre 5.6. Deux études sont menées en se distinguant dans l'utilisation de différents ensembles de valeurs de paramètres physico-chimiques : le premier ensemble de paramètres physico-chimiques utilisé est celui propre au bois, valeurs regroupées dans le tableau 5.6. Le deuxième ensemble est celui obtenu à l'aide d'une loi prévisionnelle sur les paramètres physico-chimiques des constituants purs (selon tableau 5.4). Pour les deux cas, la loi prévisionnelle est appliquée lors de la modélisation au niveau des constantes cinétiques, comme l'explique le tableau 5.5 pour le cas du mélange CAB XB LAB.

Dans la deuxième partie du chapitre 5.7, le chapitre 5.7.2, l'applicabilité de loi prévisionnelle est appliquée à un autre niveau. En effet, sans passer par le stade de modélisation, le principe de loi prévisionnelle est appliqué aux résultats obtenus en modélisation de chaque composé modèle.

5.7.1 Lois prévisionnelles sur les constantes cinétiques

Utilisation des paramètres physico-chimiques propres au bois, selon le tableau 5.6.

L'application des lois prévisionnelles sur les constantes cinétiques est étudiée. Le tableau 5.6 donne toutes les valeurs utilisées des constantes physico-chimiques lors de la modélisation du comportement du bois. Elles sont soit mesurées en interne, soit issues de la littérature, comme indiqué dans le tableau 5.6.

TAB. 5.6 – Valeurs utilisées dans le modèle pour les données physico-chimiques du bois bouleau.

	ρ_{BB} ($kg.m^{-3}$)		C_{pBB} ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)		λ_{BB} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)		α_{BB} (–)		ϵ_{BB} (–)	
composé pur	1270	<i>a</i>	1950	<i>b</i>	0,35	<i>c</i>	0,45	<i>d</i>	0,78	<i>e</i>
ILC	170		1950		0,35		0,45		0,78	
charbon	150	<i>a</i>	1390	<i>b</i>	0,1	<i>c</i>	0		0,95	<i>c</i>

^aLes densités sont mesurées en interne.

^bValeurs issues d'une publication d'Alves et coll. [AF89]

^cValeurs issues d'une publication de Grønli [GM00].

^dValeurs issues de Boutin [Bou99].

^eCette valeur est issue d'une publication de Costa [Cos86].

Dans le cas du bois, comme dans le cas du mélange synthétique, aucune optimisation n'est faite sur les constantes cinétiques. La même démarche que pour le mélange synthétique (voir équation 5.13 et tableau 5.5) est faite, mais en utilisant les paramètres physico-chimiques données dans le tableau 5.6. Les résultats de cette modélisation sont présentés dans les figures 5.13 à 5.15.

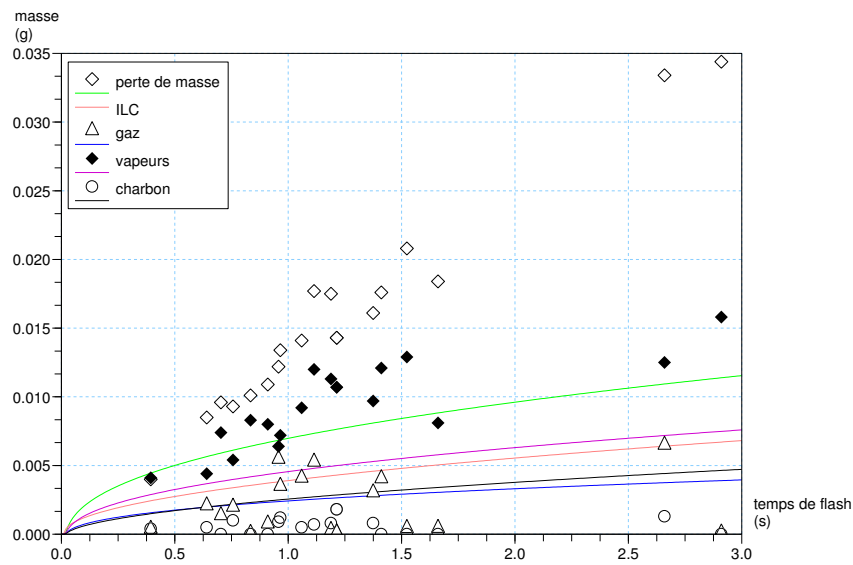


FIG. 5.13 – Résultats sur les masses obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l’aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.6.

En ce qui concerne la perte de masse, les valeurs expérimentales se trouvent au-dessus de la courbe obtenue par modélisation. La masse de gaz obtenue expérimentalement est proche des valeurs calculées. Par contre, les masses de vapeurs et du charbon ne sont pas bien représentées par les courbes modélisées. La masse de charbon expérimentalement déterminée est inférieure à la masse calculée à l’aide du programme. Ceci peut être dû aux problèmes de récupération du charbon dans le cas du bois de bouleau, problème qui est lié à la taille des particules de la sciure utilisée.

L’application de lois prévisionnelles aux cinétiques ne donne donc pas un bon accord par rapport aux différentes masses observées lors de la pyrolyse pour le cas de bois bouleau. Ceci peut être dû à l’utilisation de paramètres physico-chimiques qui ne reflètent pas bien la réalité, mais aussi à des interactions entre les différents composés seuls lors de leur co-pyrolyse qui ne sont pas prises en compte avec les lois prévisionnelles qui portent sur les cinétiques.

Pour les températures, figure 5.15, le problème d’une température de surface de charbon trop élevée est de nouveau rencontré. La température à l’interface ILC — biomasse vierge est calculée à une valeur d’environ 400°C . Comme pour le cas du mélange synthétique, elle est alors le plus proche du composé lignine LAB. Les temps de début de réaction, d’une valeur d’environ 0,01 s se rapprochent également des valeurs observées pour les temps de début de réaction de la lignine LAB. C’est donc le comportement thermo-chimique de ce composé qui emporte sur ceux des autres.

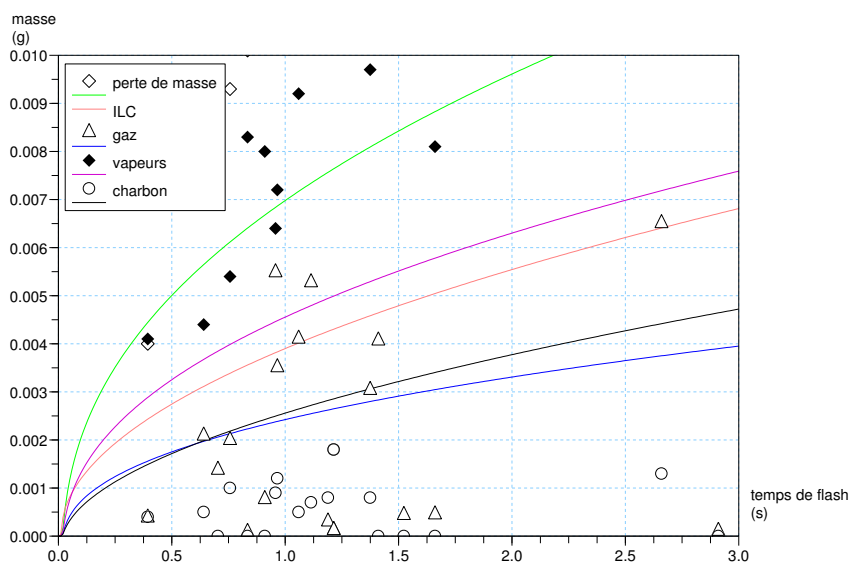


FIG. 5.14 – Agrandissement de la figure 5.13 sur les résultats de la modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l’aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.6.

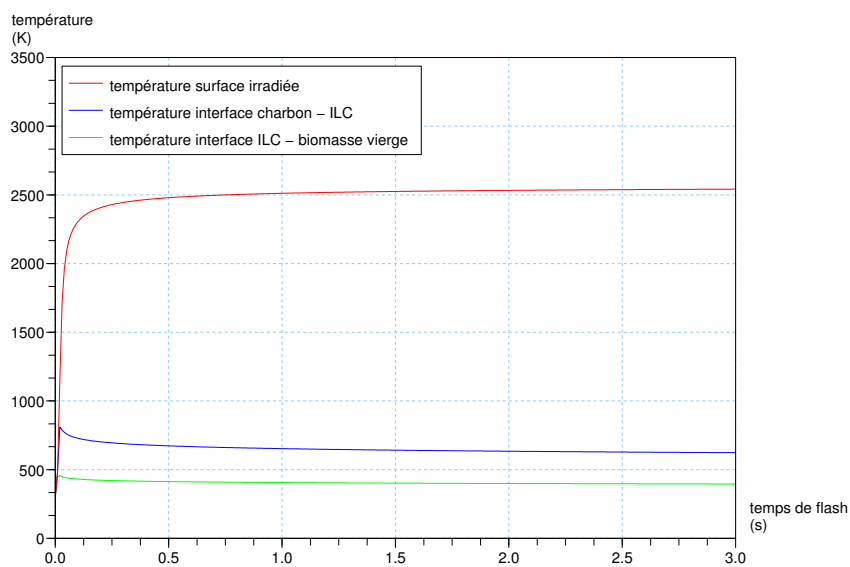


FIG. 5.15 – Résultats sur les températures obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l’aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.6.

Utilisation des paramètres physico-chimiques obtenus par loi prévisionnelle, selon le tableau 5.4. Lors de cette étude, l'application des lois prévisionnelles sur les constantes cinétiques est étudiée, mais en utilisant les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.4. Les résultats de cette étude sont montrés à l'aide des figures 5.16 à 5.18.

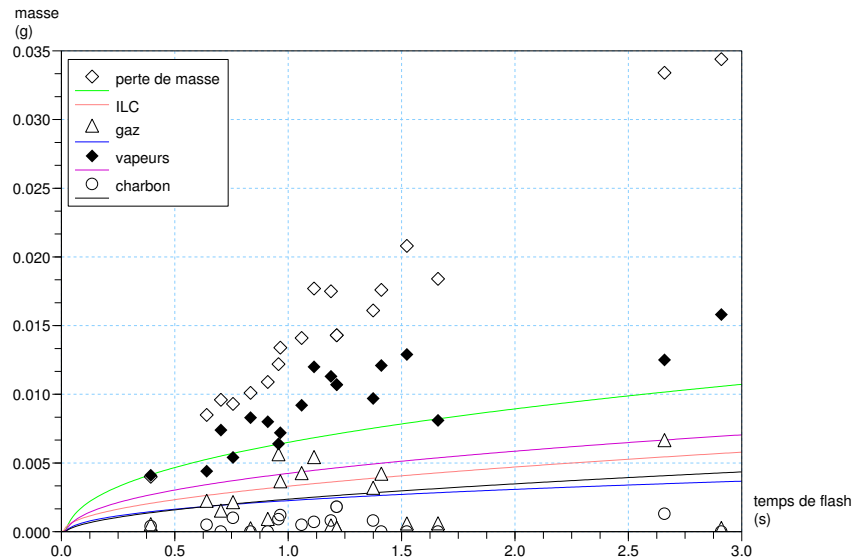


FIG. 5.16 – Résultats sur les masses obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l'aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.4.

Conclusion sur l'influence des paramètres physico-chimiques La comparaison des résultats montrés à l'aide des figures 5.13 à 5.18 montre qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre les différentes valeurs calculées, que ce soit pour les masses ou pour les températures. Ainsi, l'influence des différents ensembles de paramètres physico-chimiques est faible. Par la suite, les résultats obtenus avec les paramètres physico-chimiques propres au bois (selon tableau 5.6) seront utilisés pour les comparaisons et discussions.

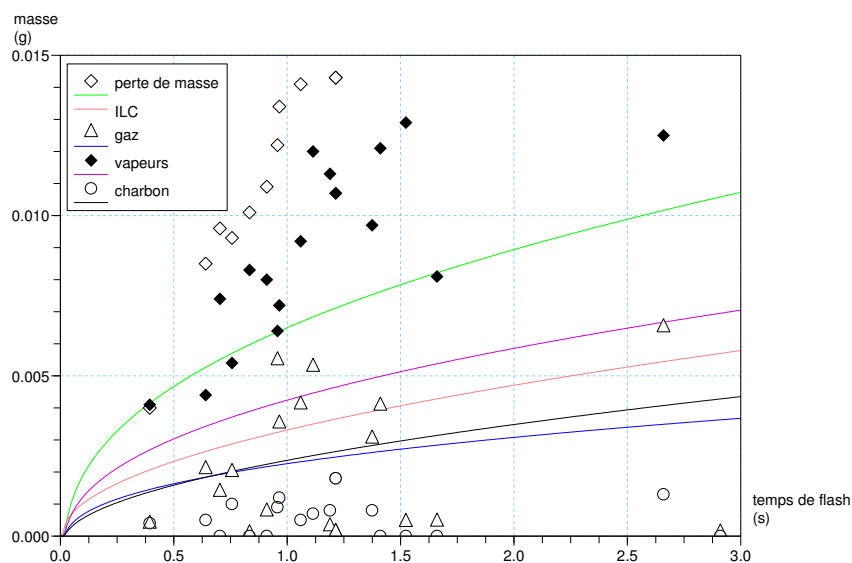


FIG. 5.17 – Agrandissement de la figure 5.16 sur les résultats de la modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l’aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.4.

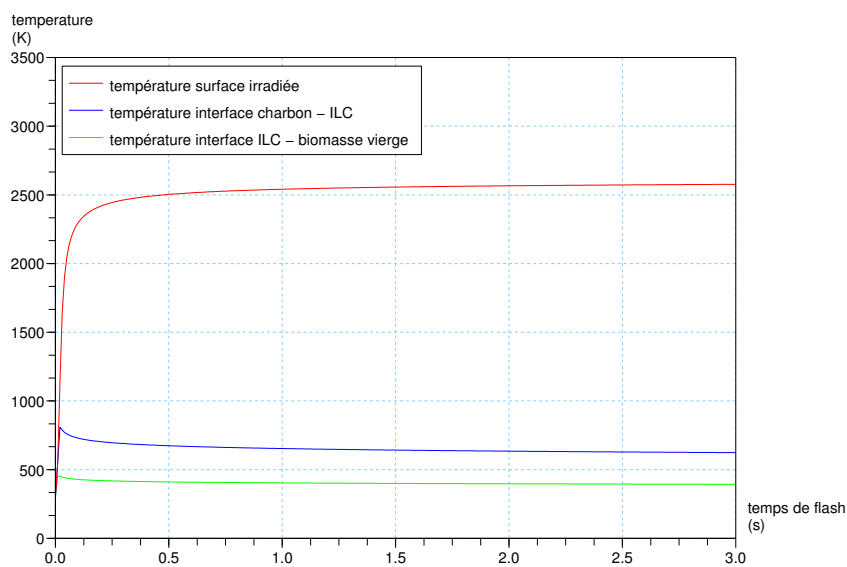


FIG. 5.18 – Résultats sur les températures obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l’aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.4.

5.7.2 Lois prévisionnelles sur les résultats obtenus des composés modèles seuls, application à une biomasse réelle

Cette fois-ci, l'applicabilité d'une loi prévisionnelle se fait sans passer par le stade de modélisation. Le principe de loi prévisionnelle est appliqué aux résultats obtenus en modélisation de chaque composé modèle. A partir des valeurs théoriques obtenus lors de la modélisation de chaque composé modèle, les valeurs respectives de la biomasse réelle sont calculées. En effet, pour connaître l'allure des courbes représentant la perte de masse, la masse de gaz, des vapeurs et du charbon pour le cas de BB, la somme pondérée (loi prévisionnelle) de chaque masse respective des composés modèles est calculée en fonction du temps.

Le résultat obtenu suite à ce calcul est présenté sous forme de graphique dans la figure 5.19 pour les différentes masses.

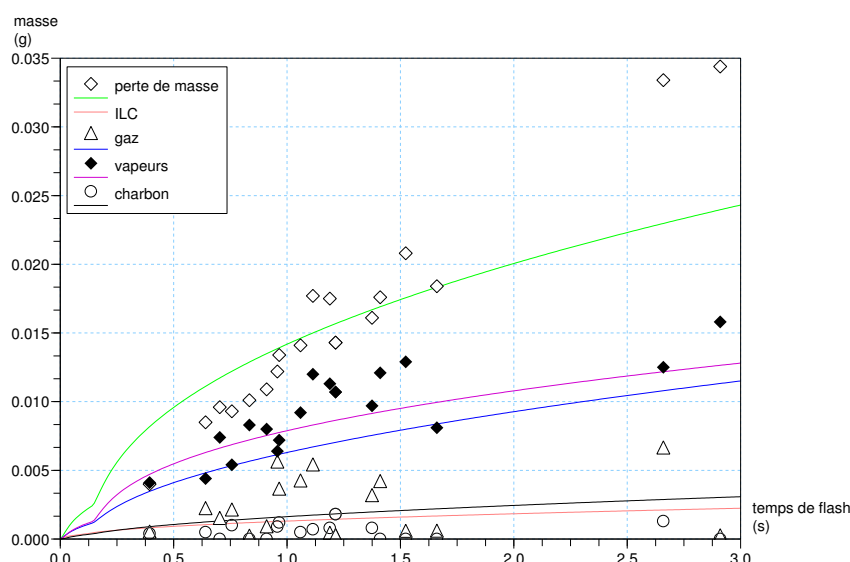


FIG. 5.19 – Résultats de la modélisation pour BB en appliquant les lois prévisionnelles aux valeurs des courbes obtenues par modélisation de chaque composé seul.

La perte de masse obtenue par loi prévisionnelle est très proche des valeurs expérimentales et décrit bien le comportement de la biomasse dans la gamme des temps étudiée. La masse des vapeurs calculée est également proche de la masse de vapeurs obtenue par manipulation. La masse de gaz calculée ainsi que la masse de charbon calculée sont au-dessus des valeurs obtenues expérimentalement. Pour la plupart des manipulations, les bilans de matières bouclent entre 80 et 120%, l'écart observé entre manipulation et modélisation ne provient donc pas de ce fait, comme c'est le cas pour le xylane XB.

Comparaison des deux types de loi d'addition appliqués La graphique 5.20 rassemble les courbes calculées à l'aide des deux types de loi d'addition présentés ci-dessus. L'indice *cin* représente ainsi les courbes qui sont obtenues par application d'une loi prévisionnelle sur les cinétiques, l'indice *courbe* indique les résultats obtenues en appliquant une loi prévisionnelle sur les courbes modélisées des trois composés modèles.

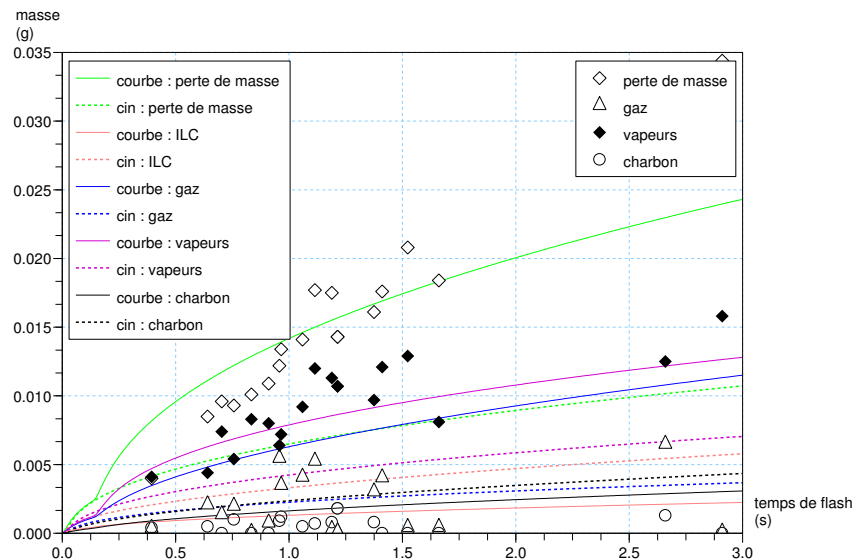


FIG. 5.20 – Comparaison des deux variantes d'utilisation des lois prévisionnelles.

On voit clairement que dans le cas d'application de loi prévisionnelle sur les courbes modélisées des composés seuls, la courbe obtenue est au-dessus des courbes obtenues avec une loi prévisionnelle appliquée sur les cinétiques, sauf pour le cas du charbon. Cet écart peut s'expliquer par les problèmes rencontrés lors des manipulations par rapport à la récupération du charbon, voir chapitre 4.

Une différence essentielle entre les deux méthodes réside dans le fait que différentes valeurs pour les paramètres physico-chimiques interviennent. Dans le cas de loi prévisionnelle sur les constantes cinétiques, les valeurs selon le tableau 5.6 valables pour le bois BB sont utilisées. Dans le cas d'application de la loi prévisionnelle sur les résultats obtenus des composés seuls, les paramètres physico-chimiques de chaque composé seul interviennent (tableau 5.1).

Conclusion sur l'application de lois prévisionnelles en modélisation Les deux méthodes d'application d'une loi prévisionnelle en modélisation testées donnent suite à des résultats prometteurs. Pour l'instant, aucune des deux méthodes ne peut être considérée comme plus précise que l'autre : chaque méthode décrit mieux un paramètre par rapport à l'autre. Par exemple, la

perte de masse est mieux décrite par l'application d'une loi prévisionnelle sur les cinétiques. Mais cette méthode est moins bonne pour prédire la masse de vapeurs, mieux décrite par le calcul de loi prévisionnelle sur les courbes modélisées des composés seuls.

Une amélioration des valeurs des paramètres physico-chimiques utilisés pourrait améliorer les deux méthodes. Une meilleure comparaison pourrait se faire en utilisant les mêmes valeurs physico-chimiques lors des deux méthodes. Ainsi, une loi prévisionnelle supplémentaire sur les paramètres physico-chimiques des composés purs sera envisageable.

Les incertitudes sur les valeurs expérimentales, qui se reflètent dans les bilans de matières qui bouclent mal, indiquent un autre point possible d'amélioration des résultats.

Une comparaison des valeurs obtenues à l'aide des lois prévisionnelles avec des valeurs obtenues par optimisation sur le bois de bouleau permettrait éventuellement d'exclure une des deux méthodes de loi prévisionnelle. Mais vu les problèmes de récupération du charbon de cette biomasse, l'optimisation sur les cinétiques du charbon se baserait sur des valeurs éronnées.

Application pour le cas de la paille Puisque la composition de la paille, une fois les minéraux retirés, est la même en termes de cellulose, xylane et lignine, que le bois bouleau, les lois d'addition appliquées pour le cas du bois bouleau peuvent être appliquées pour cette biomasse également. Faute de données, les mêmes valeurs des paramètres physico-chimiques que celles utilisées pour le bois de bouleau et regroupées dans le tableau 5.6 sont utilisées.

Le résultat obtenu est donné dans la figure 5.21 pour les deux méthodes d'application d'une loi prévisionnelle (sur cinétiques, sur courbes).

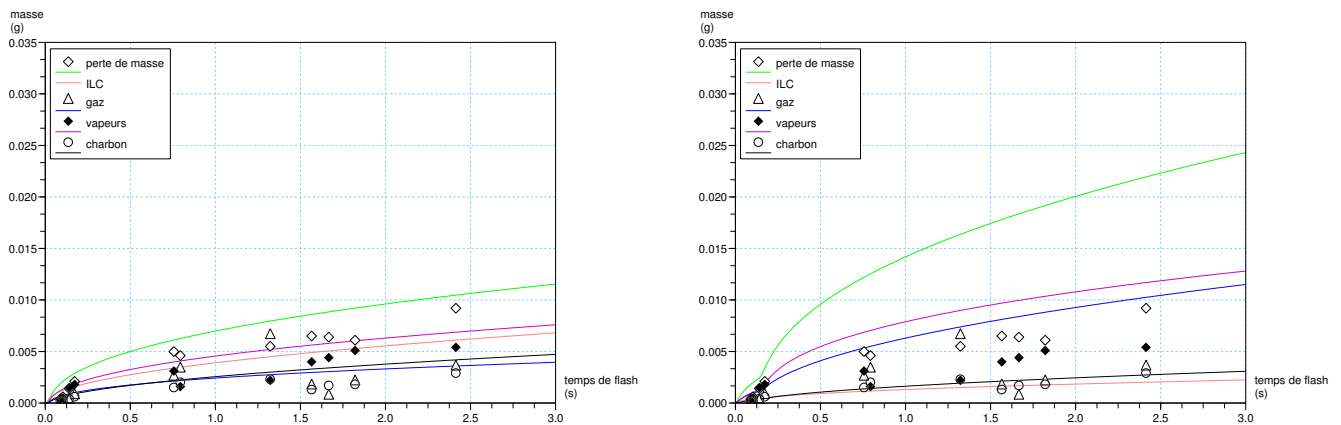


FIG. 5.21 – Application lois prévisionnelles pour le cas de la paille, à gauche : sur les cinétiques, à droite : sur les courbes obtenus des composés seuls.

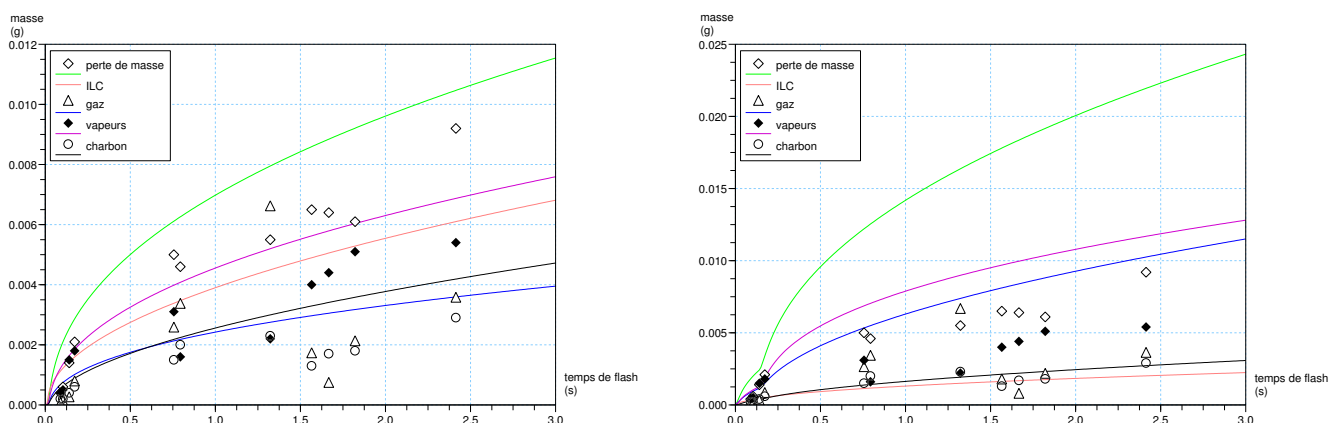


FIG. 5.22 – Agrandissement des figures 5.21.

Il s'avère que la paille est très peu réactive par rapport à ce qui est prédit avec les deux types de lois prévisionnelles. En effet, les deux types de loi prévisionnelles se basent sur le comportement des composés seuls plus réactifs que la paille, voir chapitre 4. Ainsi, en supposant une loi prévisionnelle sur les cinétiques ou sur les courbes modélisés des composés seuls, le calcul amène invariablement à des masses plus grandes que ce qui est observé pour la paille. L'effet inhibiteur des inorganiques peut être la raison pour la non-réactivité de cette biomasse. Des études sur d'autres types de biomasse ayant un autre taux d'inorganiques permettront de mieux conclure et comprendre ce phénomène.

5.8 Modèle à flux variable

5.8.1 Introduction du flux variable dans le modèle à couches

Lors de la modélisation comme décrite dans le chapitre 5.1, un flux φ est supposé constant et homogène. Les mesures du komef montrent par contre que le flux n'est pas homogène au-delà d'une surface d'un diamètre de 5 mm. Il y a donc une variation du flux dans l'espace. Un modèle qui prendrait en compte cette variation du flux pour des surfaces supérieures aurait des avantages :

Il permettrait de faire des manipulations avec des pastilles ayant une surface supérieure à celles d'un diamètre de 5 mm, ce qui faciliterait l'analyse des produits obtenues, puisque des masses des produits obtenues augmenteraient, ce qui baisse la sensibilité des mesures. Ainsi, les résultats des manipulations effectuées avec des pastilles d'un diamètre de 10 mm (voir chapitre 4.2) pourraient être comparés à celles de diamètre de 5 mm.

Une autre raison pour mener une étude sur un flux variable dans l'espace est la possibilité que la mesure du flux à l'aide du komef ne soit pas assez sensible en dessous d'une surface d'un diamètre de 5 mm.

L'utilisation du système de pendules pour effectuer un flash provoque également une variation du flux dans le temps : au début, seul un bord de la pastille est éclairé, alors qu'à ouverture totale, toute la surface de la pastille est irradiée, dans la suite, la surface irradiée diminue quand le pendule en mouvement se rapproche de la position horizontale. La figure 5.23 représente le mouvement du pendule.

La surface de superposition de l'ouverture circulaire du pied fixe et de celle du pendule mobile se calcule en fonction de la variable s qui est égale $L \alpha$, avec L la longueur entre le centre de l'ouverture circulaire du pendule et la fixation du pendule. L'accélération du pendule s'exprime selon :

$$-m g \sin \alpha = m \frac{d^2 s}{dt^2} \quad (5.14)$$

Pour α petit, la simplification $\sin \alpha \approx \alpha$ peut être prise en compte. L'injection de $s = L \alpha$ dans cette équation et l'intégration donne

$$s(t) = s_0 \cos(\omega t + \check{\delta}) \quad (5.15)$$

avec $\omega^2 = \frac{g}{L}$ le carré de la vitesse angulaire et $\check{\delta}$ une constante d'intégration qui sera supposé nulle et s_0 un facteur d'intégration, supposé égal à 1¹.

¹Il n'y a pas de données disponibles pour déterminer la valeur de s_0 et de $\check{\delta}$, pour cette raison elles sont supposées égales à 0 ou 1. Cette hypothèse provient donc d'un souci de simplification. Cette simplification implique qu'à $t=0$, $s_0=1$, or, la valeur de s_0 est reliée à l'angle α_0 avec $s_0 = \alpha_0 L$.

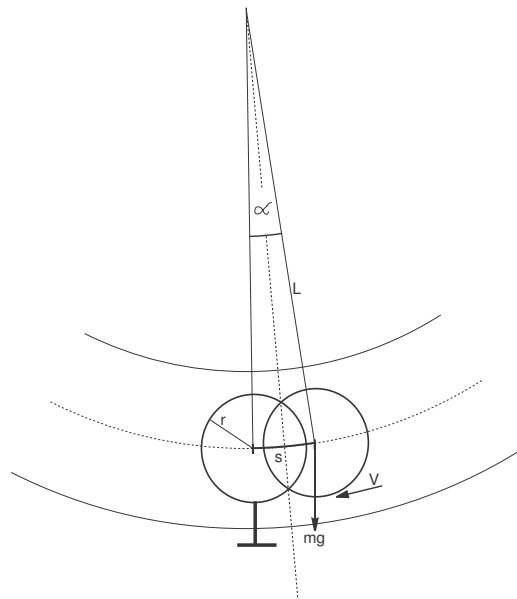


FIG. 5.23 – Les valeurs du système d’occultation.

La vitesse v du pendule est égale $\frac{ds}{dt}$.

Pour déterminer la superposition des deux ouvertures au cours du mouvement du pendule, une simplification est effectuée : la trajectoire du pendule est supposée être une droite au lieu d’un arc de cercle, c’est à dire $L \gg s$. La simplification est présentée dans la figure 5.24. La surface de superposition des deux ouvertures est présentée à l’aide d’une zone hachurée.

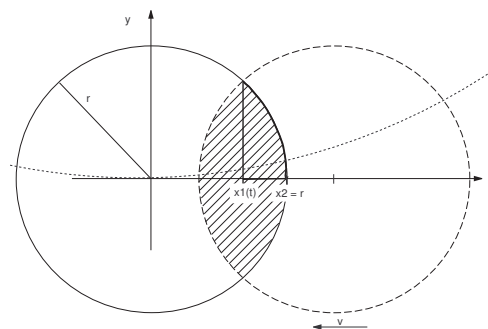


FIG. 5.24 – représentation de la simplification.

La surface de superposition des deux ouvertures, appelée $A(t)$, peut être calculée selon :

$$A(t) = 4 \int_{x_1(t)}^r \sqrt{r^2 - x^2} dx \tag{5.16}$$

avec r le rayon des deux ouvertures circulaires et x l’abscisse d’un système de coordonnées ayant son origine au centre de l’ouverture du pied fixe (voir figure 5.24). La variable $x_1(t)$ est l’abscisse

du point d'intersection des deux ouvertures circulaires.

L'intégration donne :

$$A(t) = \pi r^2 - 2(x_1(t)\sqrt{r^2 - x_1^2(t)} + r^2 \arcsin \frac{x_1(t)}{r}) \quad (5.17)$$

Le déplacement de $x_1(t)$ sur l'axe x est proportionnel à la vitesse $v(t)$.

Pour calculer le flux qui passe à travers l'ouverture $A(t)$ ou, comme c'est fait dans l'équation 5.18, la densité de flux qui peut être reçue par la pastille, on considère que sa variation dans l'espace peut être représenté par une gaussienne, voir figure 5.26, ce qui s'exprime selon l'équation 5.18 :

$$q(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(z - \bar{z})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (5.18)$$

avec z la hauteur d'un système de coordonnées en trois dimensions, voir figure 5.26.

Dans notre cas \bar{z} de l'équation 5.18 est nulle, puisque le flux n'est pas décalé de l'origine du système de coordonnées. La valeur de σ est adaptée aux mesures de flux faites avec le komef (chapitre 4), une valeur de 0,4 (arrondie de 0,42 qui peut être lue sur la graphique 5.25) est retenue (valeur sans unité, suite à une normalisation des distances et de la densité de flux en les divisant par leur valeur maximale respective). La densité de flux maximale est supposée être la valeur de densité de flux utilisée pour un flux constant, donc $2,5 \text{ MW.m}^{-2}$.

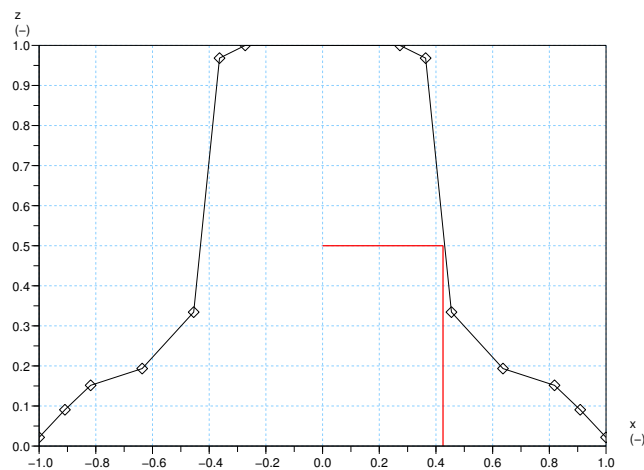


FIG. 5.25 – Détermination de la valeur de σ .

Dans la représentation du flux par la figure 5.26, des anneaux plus ou moins foncés sont choisis afin de représenter les différentes valeurs du flux. L'utilisation de l'équation 5.18 indique que lors des calculs une variation continue est utilisée.

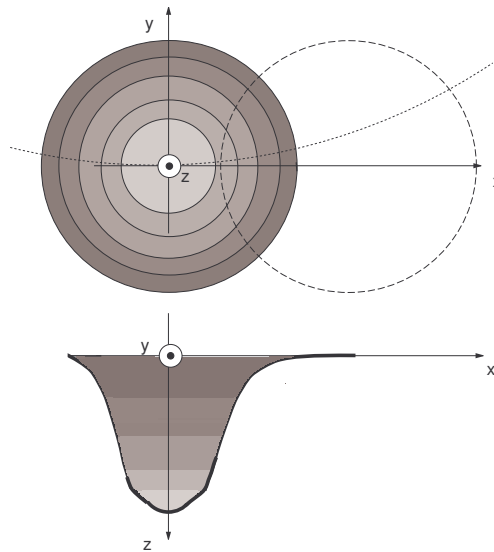


FIG. 5.26 – Représentation du flux dans l'espace.

La figure 5.26 représente donc un essai de visualisation de cette courbe gaussienne (cercles concentriques, plus l'anneau est présent clair, plus la densité du flux est élevée). Dans la partie supérieure de cette figure, la présentation de la distribution du flux à travers l'ouverture totale est montrée. En lignes pointillées, l'ouverture par recoupement avec le cercle du pendule est indiquée. La surface $A(t)$ de recoupement des deux cercles, est ainsi visualisée. Au début d'un flash, la pastille est alors irradiée par une densité de flux faible (anneau de couleur foncée). Seul l'alignement total des deux ouvertures permet à la pastille de recevoir le flux entier, et ce durant un temps de supposition exacte et courte, théoriquement zéro.

5.8.2 Détermination des équations de flux variable

L'implantation de ce modèle du flux variable dans le modèle à couches se heurte à un problème : le modèle à couches est un modèle unidimensionnel, tandis que la description du flux variable (plus précisément : de la densité de flux) est jusqu'ici écrite en deux dimensions. La densité de flux variable à injecter dans le modèle à couche étant unidirectionnelle, une intégration des différentes valeurs de densité de flux sur toute la surface $A(t)$ est effectuée pour chaque pas de temps afin d'avoir une valeur moyenne. Ainsi, on obtient une expression du flux en une dimension, qui n'est donc que fonction du temps. Cette expression remplace dans le modèle à couches l'expression de la densité de flux constant.

Puisque l'expression ainsi déterminée est corrélée à un angle α d'ouverture, et par cela à un temps de flash, il est nécessaire de déterminer pour plusieurs angles cette expression afin de pouvoir

déterminer une tendance. Ceci est fait pour les angles 20, 30, 40 et 50°. Ces angles peuvent être attribués (suite à l'expérience au four à image avec le pendule) à des temps de flash d'environ 2,5, 2,0, 1,5 et 1,0 s — pour des angles plus grands, le mouvement du pendule est plus rapide et le temps de flash plus court. Les différentes expressions obtenues pour le flux sont regroupées dans le tableau 5.7. Un exemple graphique est donné, voir figure 5.27, qui montre les points distincts issus de la modélisation et le polynôme correspondant. L'exemple d'un angle de 50° est montré.

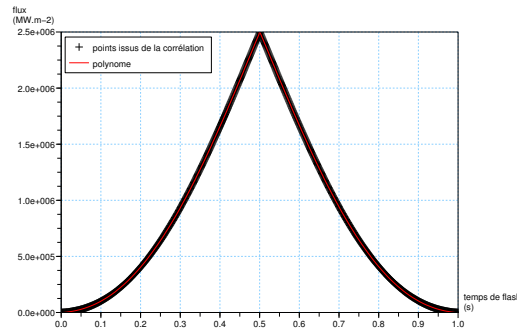


FIG. 5.27 – Variation du flux selon le temps pour un angle de 50°.

TAB. 5.7 – Expressions du flux variable pour différents angles d'ouverture du pendule.

angle °	tdf s	expression flux variable $W.m^{-2}$
20	2,5	$-2.3 \cdot 10^7 tdf^4 + 1.8 \cdot 10^7 tdf^3 + 6.3 \cdot 10^6 tdf^2 + 2.4 \cdot 10^5 tdf - 1.3 \cdot 10^3$ pour $0 < tdf < 0,5$ s
		$-2.3 \cdot 10^7 tdf^4 + 7.4 \cdot 10^7 tdf^3 - 7.8 \cdot 10^7 tdf^2 + 2.5 \cdot 10^7 tdf + 1.5 \cdot 10^6$ pour $0,5s < tdf < 1$ s
30	2,0	$6.3 \cdot 10^5 tdf^4 - 3.4 \cdot 10^6 tdf^3 + 5.8 \cdot 10^8 tdf^2 + 6.6 \cdot 10^5 tdf - 7.7 \cdot 10^3$ pour $0 < tdf < 0,75$ s
		$5.9 \cdot 10^5 tdf^4 - 1.9 \cdot 10^5 tdf^3 - 1.3 \cdot 10^6 tdf^2 - 3.4 \cdot 10^6 tdf + 5.7 \cdot 10^6$ pour $0,75 < tdf < 1,5$ s
40	1,5	$4.5 \cdot 10^5 tdf^4 - 1.9 \cdot 10^6 tdf^3 + 3.4 \cdot 10^6 tdf^2 + 6.0 \cdot 10^5 tdf - 9.3 \cdot 10^3$ pour $0 < tdf < 1$ s
		$4.6 \cdot 10^5 tdf^4 - 1.7 \cdot 10^6 tdf^3 + 2.7 \cdot 10^6 tdf^2 - 5.4 \cdot 10^6 tdf + 6.5 \cdot 10^6$ pour $1 < tdf < 2$ s
50	1,0	$2.3 \cdot 10^6 tdf^4 - 1.1 \cdot 10^6 tdf^3 + 2.3 \cdot 10^6 tdf^2 + 4.8 \cdot 10^5 tdf - 1.2 \cdot 10^4$ pour $0 < tdf < 1,25$ s
		$2.3 \cdot 10^5 tdf^4 - 1.2 \cdot 10^6 tdf^3 + 2.4 \cdot 10^6 tdf^2 - 5.0 \cdot 10^6 tdf + 6.8 \cdot 10^6$ pour $1,25 < tdf < 2,5$ s

Le programme est ainsi lancé pour un temps de flash donné en utilisant l'expression du flux

variable correspondant. La valeur de la perte de masse et des produits obtenus du temps de flash final est retenue. Ainsi, l'utilisation du flux variable ne permet pas d'obtenir une courbe continue, mais des points distincts pour l'angle initial et donc le temps de flash respectif.

5.9 Résultats de la modélisation à flux variable

Afin de voir l'influence d'une densité de flux variable sur les résultats de modélisation de pyrolyse, les résultats obtenus seront comparés aux résultats obtenus à flux constant. L'étude porte sur le cas de la cellulose CAB, aucun autre des paramètres n'est changé.

Les résultats des deux modélisations sont montrés dans les figures 5.28 et 5.29.

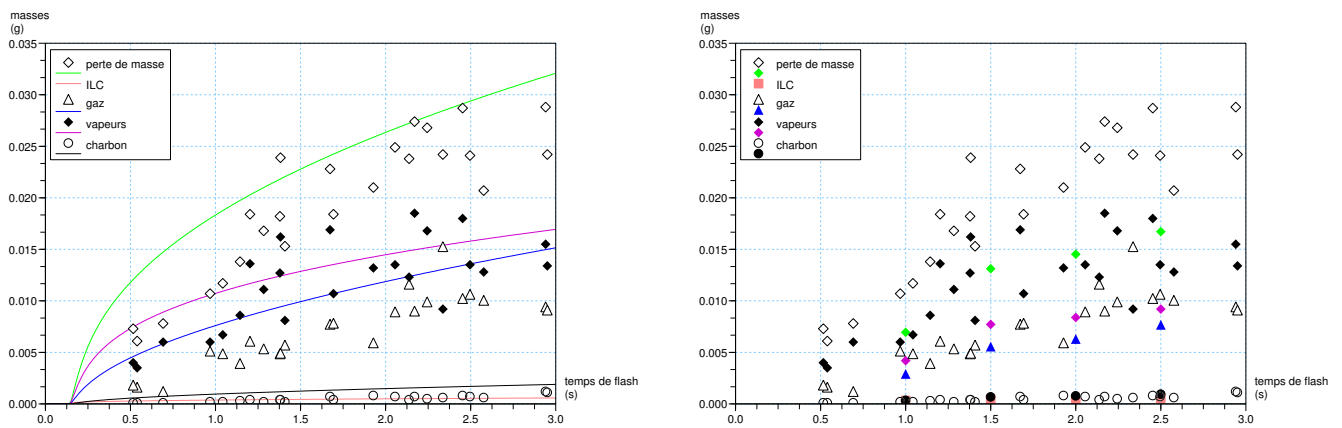


FIG. 5.28 – Comparaison des résultats de modélisation concernant les masses, appliquant un flux constant (fc, gauche ; reprise de la figure 5.3) ou un flux variable (fv, droite) pour le cas de CAB.

La formation de produits commence pour le cas du flux constant à des temps de flash d'environ 0,1 secondes, si on se réfère à ce qui est trouvé par modélisation. Pour le cas de l'irradiation de la surface de la pastille avec un flux non-homogène dans l'espace et le temps, le début de la formation de produits ne peut pas être déterminée à l'aide des quatre points obtenus par modélisation. En supposant que les points suivent une régression linéaire, les mêmes ordres de grandeur que pour un flux constant seront retrouvés, ce qui ne cadre pas avec les hypothèses du modèle à flux variable. Il est plus probable que les quatre points suivent une régression non-linéaire. Les temps de début de réaction seront donc supérieurs à ceux obtenus par modélisation à flux constant.

En ce qui concerne les masses calculées, la masse du gaz et du charbon sont très bien décrites par le modèle à flux variable. La masse de vapeurs est légèrement en-dessous des valeurs expérimentales,

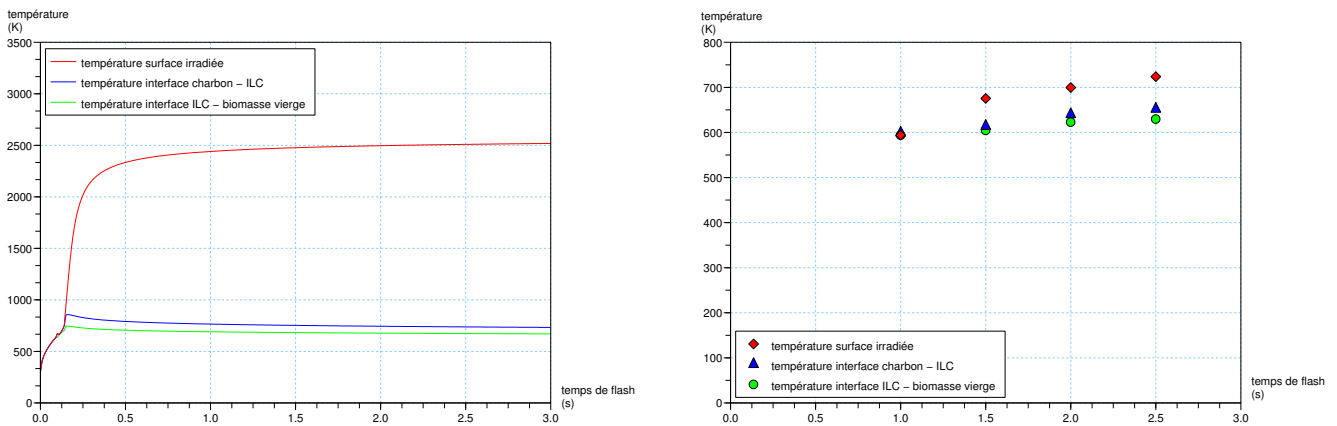


FIG. 5.29 – Comparaison des résultats de modélisation concernant les températures, appliquant un flux constant (f_c , gauche ; reprise de la figure 5.3) ou un flux variable (f_v , droite) pour le cas de CAB.

ce qui influe sur la perte de masse qui est la somme des masses vapeurs et gaz et donc en dessous des valeurs expérimentales également. Ceci est donc un effet inverse par rapport au modèle à flux constant, pour lequel la masse des vapeurs décrit bien le comportement observé expérimentalement, tandis qu'il y a un écart entre la masse de gaz obtenue par le modèle et par les manipulations.

En ce qui concerne les températures, pour le modèle à flux constant l'incohérence de la température de la surface exposée au rayonnement a été mentionnée. En effet, la valeur obtenue par modélisation à flux constant est de l'ordre de 2500 K, ce qui n'est pas réaliste.

Pour le modèle à flux variable, des températures à la surface autour de 600 à environ 750 K sont observées. Ces températures sont acceptables pour le cas étudié. Les températures aux deux autres interfaces sont proches des températures observés lors de la modélisation à flux constant et de celles généralement retenues, notamment pour la température de fusion de la cellulose, voir chapitre 5.4 et les références [Bou99, LV93].

Conclusion et perspectives pour le modèle à flux variable Ce modèle à flux variable se base sur l'hypothèse d'un flux sous forme d'une gaussienne, suite à ce qui est déterminé expérimentalement à l'aide du komef. Or, pour le komef, un flux constant sur une surface d'un diamètre de 5 mm est observé. Néanmoins, les résultats obtenus décrivent bien le comportement pyrolytique des pastilles de cette surface. Soit, la variation du flux gaussien est trop peu importante pour avoir une influence, soit les mesures à l'aide du komef sont trop peu sensibles au changement de la température du mélange eau/encre en dessous d'une surface d'un diamètre de 5 mm. Pour résoudre cette question, un outil de mesure plus sensible pourrait être utilisé. Des recherches au laboratoire sur l'outil de mesure du flux se poursuivent en dehors de cette thèse.

Le modèle du flux variable en lui-même sera à améliorer par rapport à la simplification concernant l'influence de l'angle α . En effet, il est estimé que pour des petits angles, la simplification $\sin\alpha \approx \alpha$ peut être utilisée. Or, des valeurs d'angle allant jusqu'à 50° sont injectées dans le programme.

Une étude de sensibilité devrait également être menée sur les hypothèses faites concernant les valeurs des constantes d'intégration, voir équation 5.15.

Ce modèle à flux variable est donc un premier essai sur l'influence d'une variation du flux jusqu'à là presumed constant. Il donne des résultats satisfaisants par rapport aux températures, notamment la température de la surface irradiée. Les masses des différents produits sont bien décrites également, si on prend en compte les différentes hypothèses sur lesquelles le modèle à flux variable se base.

5.10 Conclusion générale sur la modélisation

Dans ce chapitre 5, le phénomène de pyrolyse a été modélisé de deux manières distinctes. Tout d'abord le modèle à flux constant est appliqué à la cellulose, le xylane et la lignine, afin de déterminer les coefficients de la cinétique de la pyrolyse de chaque composé pur. Les paramètres de ce modèle sont optimisés afin que le modèle rende compte de manière précise du comportement de chaque composé. Pour chacun des composés purs, et plus précisément pour la cellulose et la lignine, le modèle permet de bien représenter le comportement expérimental. Ainsi, la décomposition du composé pur en charbon, vapeur et gaz est correctement décrite par le modèle à flux constant.

Pour la cellulose, un second modèle, dit à flux variable, prenant en compte l'inhomogénéité temporelle du flux atteignant la pastille, permet de représenter de manière plus cohérente la pyrolyse de ce composé pur, notamment en ce qui concerne les températures à la surface exposée au rayonnement.

Ensuite, les paramètres physico-chimiques et cinétiques obtenus lors de la modélisation pour un composé seul sont utilisés pour décrire la pyrolyse d'un mélange synthétique obtenu par mélange mécanique des trois composés purs. Il s'avère que le comportement pyrolytique de la lignine l'emporte sur le comportement des deux autres composés modèles, ceci en ce qui concerne les temps de début de réaction, mais aussi les températures.

Enfin, la même approche est utilisée pour rendre compte du phénomène de la pyrolyse d'une biomasse réelle qui est modélisée comme un composé synthétique constituée des trois composés modèles. Trois différentes approches sont étudiées. La première porte sur l'utilisation des paramètres physico-chimiques et constantes cinétiques déterminés précédemment. La deuxième

utilise les mêmes valeurs des constantes cinétiques, mais en injectant des paramètres physico-chimiques connue de la littérature pour la biomasse réelle. Les résultats des deux modélisations sont très proches, l'influence des paramètres physico-chimiques est donc faible. Les résultats obtenus ne donnent pas un très bon accord avec les valeurs expérimentales. La troisième approche se fait sans modélisation, en se basant simplement sur une addition pondérée des résultats obtenus pour les composés purs. L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est satisfaisant vu les incertitudes expérimentales.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

La pyrolyse flash au four à image de deux biomasses réelles et de leurs composés modèles est étudiée. Les résultats expérimentaux portent sur la perte de masse et la masse des différents produits obtenus, notamment le charbon, les vapeurs et les gaz. La composition du gaz obtenu est également déterminée en fonction du temps de flash. Une analyse statistique permet de déterminer les erreurs pour chaque manipulation et de déterminer des régressions linéaires pour l'ensemble des points d'une biomasse.

Ces résultats aident à déterminer des premières lois prévisionnelles sur les régressions linéaires. En effet, il est intéressant de savoir si une biomasse réelle se comporte sous les mêmes conditions pyrolytique comme la somme de ses composés. Ceci serait d'une grande aide dans les installations à plus grande échelle, telles que la gazéification ou la combustion, qui traitent des biomasses d'origines très diverses. Actuellement, pour trouver les meilleures conditions opératoires, les exploitants règlent leurs installations de manière empirique. Ceci leur fait perdre du temps et du bénéfice et nuit à l'environnement par des émissions gazeuses non optimisées et une consommation élevée de combustible.

L'approche des lois prévisionnelles par l'utilisation des régressions linéaires reste peu convaincante pour les biomasses réelles choisies, c'est à dire le bois de bouleau et la paille de blé. Certains composés modèles choisis, comme par exemple la cellulose AVIDEL, s'approprient mieux aux lois prévisionnelles que d'autres, comme par exemple la cellulose de Sigma Aldrich. Néanmoins, les écarts observés entre le comportement d'une biomasse réelle et un mélange synthétique restent grands. L'approche par simples régressions linéaires n'est alors pas retenue pour la détermination des lois prévisionnelles.

Une autre approche des lois prévisionnelles est alors testée, en passant par la modélisation de la pyrolyse. Le modèle utilisé permet de prédire la perte de masse et la masse des différents produits

obtenus en fonction du temps de flash. La composition des gaz n'est pas prédite par le modèle, elle est seulement accessible par l'expérience. Les lois prévisionnelles par modélisation portent donc sur les masses des différents produits et la perte de masse.

La modélisation sur les composés modèles et les biomasses réelles se heurte à la non-connaissance de certaines valeurs physico-chimiques, qui sont donc approximées en se basant sur des valeurs référencées dans la littérature. Les courbes modélisées décrivent bien l'ensemble des points expérimentaux en fonction du temps de flash. L'application des lois prévisionnelles sur ces courbes modélisées est convaincante pour le cas du bois de bouleau : L'allure des courbes calculées en utilisant l'approche des lois prévisionnelles est proche de la courbe modélisée de la biomasse réelle, prenant en compte les incertitudes expérimentales. Pour le cas de la biomasse riche en matière inorganique, la paille de blé, les lois prévisionnelles ne donnent pas d'accord en se basant sur les résultats obtenus par le modèle. L'influence des inorganiques reste alors à déterminer par d'autres moyens.

Une gamme plus large de résultats expérimentaux, notamment en variant la densité du flux incident imposé, aiderait à mieux comprendre ce comportement. Cette variation de la valeur de la densité de flux imposée devra également être effectuée (pyrolyse sous sévérités différentes) afin de généraliser la validité des lois prévisionnelles.

L'utilisation de pastilles d'une surface plus importante permettrait d'obtenir des quantités de produits plus grandes. Ceci faciliterait l'exploitation des masses obtenues, puisqu'on s'éloignerait des zones de limite de détection de certains appareillages nécessaires à l'analyse, ce qui permettrait de réduire les erreurs expérimentaux. Puisque le flux incident n'est homogène que sur une surface de pastilles telle qu'elle est utilisée actuellement, un modèle à flux variable est proposé pour remédier à cet inconvénient. Les premiers résultats obtenus à l'aide de ce modèle sont prometteurs. Néanmoins, il reste un travail d'adaptation à faire pour confirmer quelques hypothèses sur lesquelles se base le modèle à flux variable.

L'influence des matières inorganiques présents dans les biomasses lors de la pyrolyse n'est que très peu connue. Une thèse effectuée au four à image porte actuellement sur ce sujet (M. Auber). La compréhension de l'influence catalytique ou inhibitant des différents minéraux naturellement présents dans la biomasse ou ajoutés délibérément permettrait d'élargir des lois prévisionnelles à ces biomasses. Ainsi, la valorisation thermique des gisements de biomasses telle que le bois de rebut poserait moins de problèmes.

Liste des tableaux

2.1	Composition élémentaire du bois sec. [DG82]	7
2.2	Composition moyenne en % massique du bois sec [BCK ⁺ 94].	7
2.3	Exemple fictif, données pour lois prévisionnelles.	27
3.1	Analyse élémentaire des biomasses étudiées.	54
4.1	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la cellulose Sigma Aldrich, CS.	70
4.2	Les valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la cellulose AVIDEL de bouleau, CAB.	71
4.3	Exemple de valeurs expérimentales et bilans de matière de CS et CAB.	72
4.4	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le xylane bouleau, XB.	76
4.5	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine Kraft Beauregard.	82
4.6	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine Kraft AT, LKAT.	85
4.7	Les valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine Lignotech.	87
4.8	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine OCL.	89
4.9	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine AVIDEL bouleau.	90
4.10	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la lignine AVIDEL peuplier.	93
4.11	Analyse élémentaire des charbons des biomasses étudiées.	95
4.12	Les abréviations des différentes biomasses pures.	99
4.13	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CS XB LKAT.	100
4.14	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CS XB LAB.	103
4.15	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CAB XB LKAT.	105
4.16	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le mélange CAB XB LAB.	107

4.17	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour le bois de bouleau. . . .	111
4.18	Valeurs caractéristiques des courbes de régressions pour la paille de blé.	113
4.19	Composition CHON et inorganiques des charbons des biomasses synthétiques. . .	114
4.20	Les valeurs des pentes en ($g.s^{-1}$) expérimentales et calculées des courbes de régressions pour les différentes pertes de masse et masses de charbon, vapeurs et gaz.	116
4.21	Les écarts (en %) entre les valeurs des pentes.	117
5.1	Valeurs utilisées dans le modèle pour les données physico-chimiques.	127
5.2	Valeurs utilisées dans le modèle pour l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel respectif.	128
5.3	Valeurs issues de la modélisation pour la température à l'interface ILC – biomasse vierge pour trois instants.	131
5.4	Valeurs obtenues à l'aide d'une loi prévisionnelle et utilisées dans le modèle pour les données physico-chimiques du mélange CAB XB LAB.	134
5.5	Calcul de loi prévisionnelle effectué dans le modèle pour la constante cinétique, cas du mélange CAB XB LAB.	135
5.6	Valeurs utilisées dans le modèle pour les données physico-chimiques du bois bouleau.	138
5.7	Expressions du flux variable pour différents angles d'ouverture du pendule. . . .	151
A.1	Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.	188
A.1	Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.	189
A.1	Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.	190
A.1	Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.	191
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	191
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	192
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	193

A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	194
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	195
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	196
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	197
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	198
A.2	Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.	199
B.1	Valeurs d'étalonnage de chromatographie en phase gazeuse	219
B.2	Les plus grands écarts de la masse de différents gaz avec leur temps écoulé correspondant.	222
B.3	Valeurs de la mesure du temps de flash avec répétition	230
B.4	Valeurs statistiques du calcul d'erreur sur les temps de flash	231
B.5	Valeurs de perte de masse avec le temps de flash correspondant pour la lignine de bouleau CIMV	232
B.6	Valeurs statistiques du calcul d'erreur sur la perte de masse de lignine de bouleau CIMV	232
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	234
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	235
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	236
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	237
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	238
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	239
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	240
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	241
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	242
C.1	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.	243
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	244

C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	245
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	246
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	247
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	248
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	249
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	250
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	251
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	252
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	253
C.2	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.	254
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	255
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	256
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	257
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	258
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	259
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	260
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	261
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	262
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	263
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	264
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	265
C.3	Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.	266

Table des figures

2.1	Modèle polymérique de cellulose ([MMC97])	8
2.2	Structure du xylane de bouleau [HMG ⁺ 04]	10
2.3	Les unités monomères principales de la lignine	11
2.4	Schéma réactionnel selon Broido-Shafizadeh	19
2.5	Schéma réactionnel selon [BW71]	20
2.6	Schéma réactionnel selon [BSS79]	21
2.7	Modèle de décomposition de la cellulose selon [Bou99]	21
2.8	Schéma réactionnel pour des particules fines de biomasse [KML89]	24
2.9	Schéma réactionnel pour des grandes particules de biomasse [KML89]	24
2.10	Schéma réactionnel selon [TM81]	25
3.1	Le schéma de la manipulation.	43
3.2	Le dispositif d'occultation avec les cellules émettrices 1 et 2 et les capteurs 1' et 2', représentés par des rectangles noirs et servant à mesurer le temps d'ouverture, voir chapitre 3.2.1.	45
3.3	Le dispositif expérimental, les traits en pointillés représentant les rayons lumineux se concentrant à la surface de l'échantillon de biomasse.	46
3.4	La cartouche de récupération de vapeurs.	48
3.5	Dispositif pour la production des pastilles.	49
3.6	Le komef, outil pour la mesure du flux disponible au four à image.	57
3.7	Dessin technique avec les dimensions géométriques du komef (en 10 ⁻³ mm).	57
4.1	Flux mesuré en fonction du diamètre des fenêtres d'occultation du komef.	59
4.2	Densité de flux mesurée en fonction du diamètre des fenêtres d'occultation du komef.	60
4.3	Densité de flux mesurée en coronnes entre deux fenêtres d'occultation du komef.	61

4.4	Représentation schématique des endroits de prise des photos.	61
4.5	Lignine Kraft, charbon.	62
4.6	Lignine Kraft, zone entre charbon et bord.	62
4.7	Lignine Kraft, zone entre charbon et bord, agrandissement des images 4.6(a) et 4.6(b).	63
4.8	Photos en coupe de lignine Kraft, zone entre charbon et zone vierge.	64
4.9	Charbon de lignine Kraft vue du en dessous, après dissolution de la pastille dans de l'eau.	64
4.10	Pyrolyse d'une pastille de xylane.	65
4.11	Pyrolyse d'une pastille de xylane, suite de la figure 4.10.	65
4.12	Pyrolyse complète d'une pastille de xylane.	66
4.13	Cellulose Sigma aldrich, noircie avec 1% massique de charbon.	69
4.14	Cellulose AVIDEL bouleau.	71
4.15	Composition de gaz pour la cellulose AVIDEL bouleau.	72
4.16	Xylane avoine.	73
4.17	Xylane bouleau, comprimé à 2 kN.	74
4.18	Xylane bouleau, comprimé à 5 kN.	75
4.19	Xylane bouleau, comprimé à 10 kN.	76
4.20	Composition de gaz pour le xylane de bouleau.	77
4.21	Lignine Kraft Borregaard	79
4.22	Composition de gaz pour la lignine Kraft Borregaard	79
4.23	Lignine Kraft Borregaard , laissée plus de trois jours dans l'étuve.	81
4.24	Composition de gaz pour la lignine Kraft Borregaard , laissée plus de trois jours dans l'étuve.	81
4.25	Lignine Kraft Borregaard , laissée plus que trois jours dans l'étuve, fines plaquettes à la place des pastilles.	83
4.26	Composition de gaz pour la lignine Kraft Borregaard , laissée plus de trois jours dans l'étuve, fines plaquettes à la place des pastilles.	83
4.27	Lignine Kraft AT.	84
4.28	Composition de gaz pour la lignine Kraft AT.	85
4.29	Lignine Lignotech.	86
4.30	Composition de gaz pour la lignine Lignotech.	88

4.31	lignine OCL.	88
4.32	Composition de gaz pour la lignine OCL.	90
4.33	Lignine AVIDEL bouleau.	91
4.34	Composition de gaz pour la lignine AVIDEL bouleau.	92
4.35	Lignine AVIDEL peuplier.	92
4.36	Comparaison des différents types de lignines testées.	93
4.37	Cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine Kraft AT.	100
4.38	Composition de gaz pour cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine Kraft AT.	101
4.39	Cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.	102
4.40	Composition de gaz pour cellulose de Sigma Aldrich, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.	103
4.41	Cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine Kraft AT.	104
4.42	Composition de gaz pour cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine Kraft AT.	105
4.43	Cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.	106
4.44	Composition de gaz pour cellulose AVIDEL bouleau, xylane bouleau et lignine AVIDEL bouleau.	107
4.45	Sciure de bouleau.	109
4.46	Composition de gaz pour la sciure de bouleau.	110
4.47	Sciure de paille de blé.	112
4.48	Composition de gaz pour la sciure de la paille de blé.	113
5.1	Schéma cinétique utilisé lors de la modélisation.	120
5.2	Schéma de la pyrolyse d'une pastille, formation des couches.	123
5.3	Résultats de la modélisation concernant les masses, CAB.	129
5.4	Résultats de la modélisation concernant les masses, XB.	130
5.5	Agrandissement de la figure 5.4 sur les résultats de la modélisation concernant les masses, XB.	131
5.6	Résultats de la modélisation concernant les masses, LAB.	132
5.7	Résultats de la modélisation concernant les températures, CAB.	132
5.8	Résultats de la modélisation concernant les températures, XB.	133

5.9	Résultats de la modélisation concernant les températures, LAB.	133
5.10	Résultats de la modélisation concernant les masses, cas du mélange CAB XB LAB.	136
5.11	Agrandissement de la figure 5.10 sur les résultats de la modélisation concernant les masses, cas du mélange CAB XB LAB.	137
5.12	Résultats de la modélisation concernant les températures, cas du mélange CAB XB LAB.	137
5.13	Résultats sur les masses obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l'aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.6.	139
5.14	Agrandissement de la figure 5.13 sur les résultats de la modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l'aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.6.	140
5.15	Résultats sur les températures obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l'aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.6.	140
5.16	Résultats sur les masses obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l'aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.4.	141
5.17	Agrandissement de la figure 5.16 sur les résultats de la modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l'aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.4.	142
5.18	Résultats sur les températures obtenues par modélisation pour BB en utilisant des constantes cinétiques calculées à l'aide de lois prévisionnelles et les paramètres physico-chimiques selon tableau 5.4.	142
5.19	Résultats de la modélisation pour BB en appliquant les lois prévisionnelles aux valeurs des courbes obtenues par modélisation de chaque composé seul.	143
5.20	Comparaison des deux variantes d'utilisation des lois prévisionnelles.	144
5.21	Application lois prévisionnelles pour le cas de la paille, à gauche : sur les cinétiques, à droite : sur les courbes obtenus des composés seuls.	145
5.22	Agrandissement des figures 5.21.	146
5.23	Les valeurs du système d'occultation.	148
5.24	représentation de la simplification.	148
5.25	Détermination de la valeur de σ	149
5.26	Représentation du flux dans l'espace.	150

5.27	Variation du flux selon le temps pour un angle de 50°	151
5.28	Comparaison des resultats de modélisation concernant les masses, appliquant un flux constant (fc, gauche; reprise de la figure 5.3) ou un flux variable (fv, droite) pour le cas de CAB.	152
5.29	Comparaison des resultats de modélisation concernant les températures, appliquant un flux constant (fc, gauche; reprise de la figure 5.3) ou un flux variable (fv, droite) pour le cas de CAB.	153
B.1	Impact du changement de la méthode de mesure du temps de flash.	217
B.2	Comparaison de deux types de fermeture.	218
B.3	Variation de la masse des différents gaz dans le sac au cours du temps.	222
B.4	Signal émis par le thermocouple lors d'une mesure du flux à l'aide du komef. . .	223

Liste des symbols utilisés

Symbols greques

α	— , coefficient de réflexion
α	° , angle selon équation 5.14
β	— , rapport de branchement selon Green [GZM97]
β_i	— , conversion selon équation 2.1
$\frac{d\beta_i}{dt}$	— , vitesse de conversion du composé i
$\bar{\delta}$	— , moyenne de toutes les erreurs δ_i selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
$\check{\delta}$	— , constante d'intégration
ϵ_i	— , erreur d'une valeur y selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
φ	MW , flux incident
γ	— , rapport de branchement selon Green [GZM97]
γ	— , variable selon l'équation 2.6 ou 2.7
ι	— , pente d'une droite selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
κ	— , l'ordonnée à l'origine d'une droite selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$, conductivité thermique
μ	— , la moyenne de toutes les valeurs x selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
ν	— , variable selon l'équation 2.6 ou 2.7
ω	$1.s^{-1}$, vitesse angulaire
ρ	$kg.m^{-3}$, masse volumique
σ	— , variance, selon équation 5.18

$\sigma_{inf,95\%;i}$	— , borne inférieure de l'intervalle de confiance de σ selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
σ	— , intervalle de confiance selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
$\sigma_{sup,95\%;i}$	— , borne supérieure de l'intervalle de confiance de σ selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
σ_{δ}^2	— , variance de toutes les erreurs δ_i selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
ζ	— , variable selon l'équation 2.6 ou 2.7

Symbol hébreux

\aleph	— , variable
----------	--------------

Symbols utilisés pour les indices

1	— , lors de l'établissement des équations du modèle, cet indice désigne la biomasse vierge
2	— , lors de l'établissement des équations du modèle, cet indice désigne l'ILC
3	— , lors de l'établissement des équations du modèle, cet indice désigne le charbon
cell	— , cellulose
ch	— , charbon
gaz	— , gaz
hem	— , hémicellulose
i	— , variable parmi un nombre M
ILC	— , ILC
lig	— , lignine
réagie	— , la partie qui a participé à une réaction
sac	— , sac de gaz, GC
ser	— , séringue, GC
vap	— , vapeurs

x — , dans les équations du modèle : endroit dans la couche 1 auquel se trouve l'élément d'épaisseur dx_1 , x varie entre 0 et L_1

Symbols latins

A(t) m^2 , surface de superposition des deux ouvertures du pendule

a — , fraction massique de la cellulose dans une biomasse

\dot{A} $\frac{m^3}{s}$, débit volumique d'azote (conditions NTP)

a_i $g.pixel^{-1}$, pente de la régression linéaire pour le gaz i, étalonnage GC

area pixel , surface d'un pic sur l'écran de l'ordinateur suite à l'intégration avec logiciel STAR, analyse GC

b — , fraction massique de l'hémicellulose dans une biomasse

b_i g , l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire pour le gaz i, étalonnage GC

BM_1 — , bilan de matière selon équation 4.1

BM_2 — , bilan de matière selon équation 4.1

b_{max} $g.s^{-1}$, pente maximale d'une courbe de régression

b_{min} $g.s^{-1}$, pente minimale d'une courbe de régression

c — , fraction massique de la lignine dans une biomasse

C_1 — , nom donné à un composé

C_2 — , nom donné à un composé

C_3 — , nom donné à un composé

C_4 — , nom donné à un composé

c_i $kg.kg^{-1}$, fraction massique des produits gazeux issus de la décomposition du composé i

C_p $J.kg^{-1}.K^{-1}$, capacité calorifique

d — , variable selon l'équation 2.6 ou 2.7

δV	kg , différence massique de volatiles selon équation 2.7
dx	m , épaisseur d'un volume infiniment petit
e	— , variable selon l'équation 2.7
Δe	— , erreur d'une valeur selon le calcul proposé dans l'annexe B.5
E_i	$kJ.mol^{-1}$, énergie d'activation apparente du composé i
F	— , coefficient correctif selon équation 5.12
f	— , critère, définition par l'utilisateur lors de l'optimisation selon BFGS
F1	— , premier foyer du four à image
F2	— , deuxième foyer du four à image
g	$9,81 g.m^{-2}$, constante de gravitation
δH	$kJ.kg^{-1}$, enthalpie
h	$W.m^{-2}.K^{-1}$, coefficient externe de transfert de chaleur
δ_i	— , erreur d'une valeur x selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
k	unité dépend de n_i , constante cinétique d'une réaction
$k_{0,i}$	unité dépend de n_i , facteur préexponentiel du composé i
L	m , épaisseur, longueur
m	kg , masse
MFC	$L.min^{-1}$, valeur digitale à régler sur le débitmètre
M_i	$g.mol^{-1}$, masse molaire du gaz i
M	— , nombre entier
n_i	— , ordre de la réaction du composé i
p	Pa , pression
ptm	g , perte de masse
q	$MW.m^{-2}$, densité de flux incidente
r(i)	mm , rayon d'une pastille à l'endroit i avec $i = 0$ à 4, $r(0) = 0$ mm
r	m , rayon de l'ouverture du pendule
$rdmt_{1,i}$	— , rendement selon équation 4.2 avec $i = ch, vap$ ou gaz

$rdmt_{2,i}$	— , rendement selon équation 4.3 avec $i = \text{ch, vap ou gaz}$
R	$8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$, constante des gaz parfaits
s	m , distance des deux centres des ouvertures circulaires du pendule et du pied fixe
$\Delta S_{coronne}$	m^{-2} , surface d'une coronne, komef
$s_{ét}$	— , écart-type d'une série de j points selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6
T	K , température
tdf	s , temps de flash
t	s , temps
T_{fusion}	K , température de fusion
$t_{0,max}$	s , temps de début maximal d'une réaction selon la courbe de régression
$t_{0,min}$	s , temps de début minimal d'une réaction selon la courbe de régression
tV	s , temps d'ouverture de la vanne
u	$m.s^{-1}$, vitesse de déplacement d'une section dans une couche
\dot{V}	$m^3.s^{-1}$, débit, conditions actuelles (non NTP)
VGC	m^3 , volume de mélange de gaz injecté au chromatographe
v	$m.s^{-1}$, vitesse
\tilde{V}_i	% volumique , fraction volumique du gaz i dans le mélange gazeux avec azote, GC
\tilde{v}_i	% volumique , fraction volumique du gaz i dans le mélange gazeux, sans azote, GC
w_i	kg , masse du résidu solide en ATG
$w_{i,0}$	kg , masse initiale du résidu solide en ATG
$w_{i,\infty}$	kg , masse finale du résidu solide en ATG
(x,y) ou (x,y,z)	— , coordonnées x et y d'un point expérimental, x, y et z d'un point dans un espace en trois dimensions
(X,Y)	— , vraie valeur d'une abscisse x et de l'ordonnée y, c'est à dire sans erreur selon le calcul d'erreur proposé dans l'annexe B.6

Bibliographie

- [AAL⁺06] Judith Adam, Eleni Antonakou, Angelos Lappas, Michael Stöcker, Merete H. Nil-
sen, Aud Bouzga, Johan E. Hustad, et Gisle Oye. In situ catalytic upgrading of
biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous
materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 :93–101, 2006.
- [ACK⁺07] Maud Auber, Claire Courson, Alain Kiennemann, Anissa Khelfa, Giselle Finque-
neisel, Jean-Victor Weber, Stefanie Kohler, Monique Ferrer, et Jacques Lédé. Py-
rolytic behaviour of cellulose impregnated by different catalysts under different
heating conditions. In *Proceedings of the 15th European Biomass Conference and
Exhibition, Berlin*, pages 1259–1261, 2007.
- [ACPR01] Carlos Amen-Chen, Hooshang Pakdel, et Christian Roy. Production of monomeric
phenols by thermochemical conversion of biomass : a review. *Bioresource Techno-
logy*, 79 :277–299, 2001.
- [AF89] S.S. Alves et J.L. Figueirido. Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three conse-
cutive first-order reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17 :37–46,
1989.
- [AFC⁺08] Olivier Authier, Monique Ferrer, Jean-Pierre Courriou, Guillain Mauviel, A.E.
Khalfi, et Jacques Lédé. Experimental and theoretical study of wood fast pyrolysis.
In *Proceedings of the 16th European Biomass Conference and Exhibition, Valencia*,
pages 1077–1084, 2008.
- [AJV95] M.J. Antal Jr. et G. Várhegyi. Review, cellulose pyrolysis kinetics : the current
state of knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 :703–717,
1995.
- [AJVJ98] M.J. Antal Jr., Gabor Varhegyi, et E. Jakab. Cellulose pyrolysis kinetics : Revisi-
ted. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 :1267–1275, 1998.
- [AKO96] R. Alen, E. Kuoppala, et P. Oesch. Formation of the main degradation compound
groups from wood and its components during pyrolysis. *Journal of Analytical and
Applied Pyrolysis*, 36 :137–148, 1996.

- [APP06] Funda Ates, Ayse Pütün, et Ersan Pütün. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts. *Fuel*, 85 :1851–1859, 2006.
- [Bau06] Sébastien Baumlin. *Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse–gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto–agité par jets gazeux*. Thèse de Doctorat, LSGC, INPL Nancy, 2006.
- [BB02] F. Bazer-Bachi. Pyrolyse flash de la lignine. Master, ENSIC, 2002. LSGC–CNRS, Nancy.
- [BBBB⁺06] Sébastien Baumlin, François Broust, Frédéric Bazer-Bachi, Thomas Bourdeaux, Olivier Herbinet, Fatou Toutie Ndiaye, Monique Ferrer, et Jacques Lédé. Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 :2179–2192, 2006.
- [BBF⁺05] Sébastien Baumlin, François Broust, Monique Ferrer, Nicolas Meunier, Eric Marty, et Jacques Lédé. The continuous self stirred tank reactor : measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours. *Chemical Engineering Science*, 60 :41–55, 2005.
- [BBGB07] I.Ph. Bookis, S. Berzegianni, P. Grammelis, et A.V. Bridgwater. CFB air-blown flash pyrolysis. Part II : Operation and experimental results. *Fuel*, 86 :1387–1395, 2007.
- [BBI⁺00] Phillip F. Britt, A.C. Buchanan, III, Mark J. Cooney, et Dan R. Martineau. Flash vacuum pyrolysis of methoxy-substituted lignin model compounds. *Journal of Organic Chemistry*, 65 :1376–1389, 2000.
- [BBT06] Enrico Biagini, Frederica Barontini, et Leonardo Tognotti. Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 :4486–4493, 2006.
- [BC04] B.V. Babu et A.S. Chaurasia. Pyrolysis of biomass : improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. *Energy Conversion & Management*, 45 :1297–1327, 2004.
- [BCK⁺94] B. Benabdallah, J. Carré, S. Khennas, L. Vergnet, et P. Ossoukaii. *Guide Biomasse -Energie*. Academia ed. Collection Etudes et Filières, Quebec, 1994.
- [BCW01] R. Bassilakis, R.M. Carangelo, et M.A. Wojtowicz. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. *Fuel*, 80 :1765–1786, 2001.
- [BD03] J. H. Banoub et M. Delmas. Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry

and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectroscopy*, 38 :900–903, 2003.

- [BDJ⁺07] T.G. Bridgeman, L.I. Darvell, J.M. Jones, P.T. Williams, R. Fahmi, A.V. Bridgwater, T. Barraclough, I. Shield, N. Yates, S.C. Thain, et I.S. Donnison. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel*, 86 :60–72, 2007.
- [BDM⁺99] S. Bridgwater A.V. ans Czernik, J. Diebold, D. Meier, A. Oasmaa, C. Peacocke, et J.X Piskorz. *Fast Pyrolysis of Biomass : A Handbook*, pages 51–65. CPL Press, CPL Press, Tall Gables, The Sydings, Speen, Newbury, Berks RG14 1RZ, UK, 1999.
- [BFL02] Olivier Boutin, Monique Ferrer, et Jacques Lédé. Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation : experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*, 57 :15–25, 2002.
- [BGBB07] I.Ph. Bookis, P. Grammelis, S. Berzegianni, et A.V. Bridgwater. CFB air-blown flash pyrolysis. Part I : Engineering design and cold model performance. *Fuel*, 86 :1372–1386, 2007.
- [BHDD03] A. L. Brown, B. R. Hames, J. W. Daily, et D. C. Dayton. Chemical analysis of solids and pyrolytic vapors from wildland trees. *Energy & Fuels*, 17 :1022–1027, 2003.
- [BHG⁺07] Michel Bardet, Sabine Hedigerb, Guillaume Gerbauda, Serge Gambarellia, Jean F. Jacquota, Marie F. Foraya, et Andrée Gadelle. Investigation with ¹³C NMR, EPR and magnetic susceptibility measurements of char residues obtained by pyrolysis of biomass. *Fuel*, 86 :1966–1976, 2007.
- [BHV06] A.A. Boateng, K.B. Hicks, et K.P. Vogel. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum*) harvested at several stages of maturity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75 :55–64, 2006.
- [BJA06] A.A. Boateng, H.G. Jung, et P.R. Adler. Pyrolysis of energy crops including alfalfa stems, red canarygrass and eastern gamagrass. *Fuel*, 85 :2450–2457, 2006.
- [BML98] Olivier Boutin, Ferrer Monique, et Jacques Lédé. Radiant flash pyrolysis of cellulose– Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47 :13–31, 1998.
- [Bon05] Adeline Bonne. Mise en place d’un modèle de pyrolyse de biomasse. Master, ENSIC, 2005. LSGC–CNRS, Nancy.

- [Bou99] Olivier Boutin. *Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse*. Thèse de Doctorat, LSGC, INPL Nancy, 1999.
- [Bou01] Thomas Bourdeaux. La pyrolyse flash de la lignine dans un four à image. Master, ENSIC, 2001. LSGC–CNRS, Nancy.
- [Bro03] François Broust. *Le cyclone : un réacteur multifonctionnel, application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse*. Thèse de Doctorat, LSGC, INPL Nancy, 2003.
- [BSM⁺03] V. Baliga, R. Sharma, D. Miser, T. McGrath, et M. Hajaligol. Physical characterisation of pyrolyzed tobacco and tobacco components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66 :191–215, 2003.
- [BSS79] A.G.W. Bradburry, Y. Sakai, et F. Shafizadeh. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 23 :3271–3280, 1979.
- [BW71] A. Broido et M. Weinstein. In *Proceedings of the 3rd International Conference on Thermal Analysis*, page 285, Basel, 1971. Wiedemann (Ed.), Birkhauser Verlag.
- [CCFM97] J.A. Caballero, J.A. Conesa, R. Font, et A. Marcilla. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 :159–175, 1997.
- [CFM96] J.A. Caballero, R. Font, et A. Marcilla. Comparative study of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. *Thermochimica Acta*, 276 :57–77, 1996.
- [CGM05] E. Cetin, R. Gupta, et B. Moghtaderi. Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity. *Fuel*, 84 :1328–1334, 2005.
- [CKK85] W.R. Chan, M. Kelbon, et B.B. Krieger. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel*, 64 :1505–1513, 1985.
- [Cos86] N.E. Costa. 4. transmission de calor, alhamnbra madrid. *Ingeniera Quimica*, 1986.
- [Cou07] Carole Couhert. *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés — production de gaz de synthèse*. Thèse de Doctorat, Centre RAPSODEE, Ecole des Mines d’Albi–Carmaux, 2007.
- [DB97] Colomba Di Blasi. Linear pyrolysis of cellulosic and plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 :463–479, 1997.

- [DB98] Colomba Di Blasi. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47 :43–64, 1998.
- [DBBSH01] Colomba Di Blasi, Carmen Branca, Antonio Santoro, et Elier Gonzalez Hernandez. Pyrolytic behaviour and products of some wood varieties. *Combustion and Flame*, 124 :165–177, 2001.
- [DBL97] Colomba Di Blasi et Mario Lanzetta. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 :287–303, 1997.
- [Dem00] Ayhan Demirbas. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion & Management*, 41 :633–646, 2000.
- [DG82] R. Dumon et M. Gélus. *Valorisation Chimique du Bois*. Les objectifs scientifiques de demain (Edition Masson), Paris, 1982.
- [DSP02] K. O. Davidsson, B. J. Stojkova, et J. B. C. Pettersson. Alkali emissions from birchwood particles during rapid pyrolysis. *Energy & Fuels*, 16 :1033–1039, 2002.
- [DSW07] Presseinformation : Heute leben 6.589.115.982 Menschen auf der Erde. Technical report, Deutsche Stiftung Weltbevölkerung, Janvier 2007.
- [ER02] E. Elorza Ricart. *Génie des procédés thermochimiques solaires. Application à la dissociation thermique, suivi de trempe, de l'oxyde de zinc*. Thèse de Doctorat, LSGC, INPL Nancy, 2002.
- [FAYT02] Chihiro Fushimi, Kenichi Araki, Yohsuke Yamaguchi, et Atsushi Tsutsumi. Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 2. Thermogravimetric – mass spectrometric (TG – MS) analysis of gas evolution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62 :3929–3936, 2002.
- [FBD⁺07] R. Fahmi, A.V. Bridgwater, L.I. Darvell, J.M. Jones, N. Yates, S. Thain, et I.S. Donnison. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel*, 86 :1560–1569, 2007.
- [FDB⁺01] D. Ferdous, A. K. Dalai, S. K. Bej, R. W Thring, et N.N. Bakhshi. Production of H_2 and medium Btu gas via pyrolysis of lignins in a fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 70 :9–26, 2001.
- [FDBT02] D. Ferdous, A. K. Dalai, S. K. Bej, et R. W Thring. Pyrolysis of lignins : Experimental and kinetics studies. *Energy & Fuels*, 16 :1405–1412, 2002.
- [FHWK02] Travis Fisher, Mohammad Hajjaligol, Bruce Waymack, et Diane Kellog. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62 :331–349, 2002.

- [FSL⁺06] M.X. Fang, D.K. Shen, Y.X. Li, C.J. Yu, Z.Y. Luo, et K.F. Cen. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77 :22–27, 2006.
- [GBB⁺05] Gaëlle Guéhenneux, Patrick Baussand, Meryl Brothier, Christian Poletiko, et Guillaume Boissonnet. Energy production from biomass pyrolysis : a new coefficient of pyrolytic valorisation. *Fuel*, 84 :733–739, 2005.
- [GBF94] R.G. Graham, M.A. Bergougnou, et B.A. Freel. The kinetics of vapor-phase cellulose fast pyrolysis reactions. *Biomass and Bioenergy*, 7 :33–47, 1994.
- [GM00] Morten Gunnar Grønli et Morten C. Melaaen. Mathematical model for wood pyrolysis – comparison of experimental measurements with model predictions. *Energy & Fuels*, 14 :791–800, 2000.
- [GMVP04] Claudia J. Gomez, Joan J. Manya, Enrique Velo, et Luis Puigjaner. Further applications of a revisited summative model for kinetics of biomass pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 :901–906, 2004.
- [GN07] Asri Gani et Ichiro Naruse. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*, 32 :649–661, 2007.
- [GNS00] W.G. Glasser, R.A. Northey, et T.P. Schultz. *Lignin : Historical, Biological, and Materials Perspectives*. American Chemical Society (Symposium Series : 742), Washington, DC, 2000.
- [GPCR01] Manuel Garcia-Perèz, Abdelkader Chaala, et Christian Roy. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I : thermogravimetric analysis. *Fuel*, 80 :1245–1258, 2001.
- [GRA95] Paolo Ghetti, Leandro Ricca, et Luciana Angelini. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, 75 :565–573, 1995.
- [GRGG⁺05] Juan F. Gonzales, Antonio Ramiro, Carmen M. Gonzales-Garcia, José Ganan, José M. Encinar, Eduardo Sabio, et Jesus Rubiales. Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 :3003–3012, 2005.
- [GVDB02] Morten Gunnar Grønli, Gabor Várhegyi, et Colomba Di Blasi. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 :4201–4208, 2002.
- [GVP05] Claudia J. Gomez, Gabor Varhegyi, et Luis Puigjaner. Slow pyrolysis of woody residues and herbaceous biomass crop : a kinetic study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 :6650–6660, 2005.

- [GZM97] A.E.S. Green, M.A. Zanardi, et J.P. Mullin. Phenomenological models of cellulose pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 13 :15–24, 1997.
- [Hag51] E. Hagglund. *Chemistry of Wood*. Academic Press Inc., New York, 1951.
- [HAY07] H. Haykiri-Acma et S. Yaman. Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis. *Fuel*, 86 :373–380, 2007.
- [HAYK06] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, et S. Kucukbayrak. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed. *Renewable Energy*, 31 :803–810, 2006.
- [Her49] P. H. Hermans. *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*. Elsevier Publishing Co, New York, 1949.
- [Her03] O. Herbinet. Pyrolyse flash de la lignine kraft au four à image. Master, ENSIC, 2003. LSGC–CNRS, Nancy.
- [Hes06] Boris Hesse. Modèle de pyrolyse de biomasse. Master, ENSIC, 2006. LSGC–CNRS, Nancy.
- [HMG⁺04] Andrew M. Herring, J.Thomas McKinnon, Keith W. Gneshin, Ryan Pavelka, David E. Petrick, Bryan D. McCloskey, et Jonathan Filley. Detection of reactive intermediates from and characterization of biomass char by laser pyrolysis molecular beam mass spectroscopy. *Fuel*, 83 :1483–1494, 2004.
- [HN32] L. F. Hawley et A.G. Norman. The differentiation of hemicelluloses. *Industrial and Engineering Chemistry*, 24 :1190, 1932.
- [HSTA04] Karl-Martin Hansson, Jessica Samuelsson, Claes Tullin, et Lars-Erik Amand. Formation of HNCO, HCN, and NH_3 from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds. *Combustion and Flame*, 3 :265–277, 2004.
- [HVdB00] L. Helsen et E. Van den Bulck. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 53 :51–79, 2000.
- [IEA06] Key world energy statistics. Technical report, The International Energy Agency, 2006.
- [IFN96] Evolution de la surface forestière en France métropolitaine. Technical report, Inventaire Forestier National, 1996.
- [JCFMG04] Jaakko Jauhiainen, Juan A. Conesa, Rafael Font, et Ignacio Martín-Gullón. Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 :9–15, 2004.

- [JF05] Nader Jand et Pier Ugo Foscolo. Decomposition of wood particules in fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 :5079–5089, 2005.
- [JK85] Harold E. Jegers et Lichaël T. Klein. Primary and secondary lignin pyrolysis reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*, 24 :173–183, 1985.
- [JS99] R. K. Jalan et V. K. Srivastava. Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet - kinetic and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 40 :467–494, 1999.
- [KCTC05] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, et R. Capart. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder : Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*, 157 :48–57, 2005.
- [KEMP03] J. Kaloustian, T.F. El-Moselhy, et H. Portugal. Chemical and thermal analysis of the biopolymers in thyme (*Thymus vulgaris*). *Thermochimica Acta*, 401 :77–86, 2003.
- [KFW⁺07] Anissa Khelfa, Giselle Finqueneisel, Jean-Victor Weber, Claire Courson, Alain Kiennemann, Maud Auber, Stefanie Kohler, Monique Ferrer, et Jacques Lédé. Influence of different minerals on the primary mechanisms of cellulose thermal degradation. In *Proceedings of the 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin*, pages 1357–1358, 2007.
- [KML89] C.A. Koufopoulos, G. Maschio, et A. Lucchesi. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Canadian journal of Chemical Engineering*, 67 :75–84, 1989.
- [KPC04] Lakshmi Koppolu, Ramakrishna Prasad, et L. Davis Clements. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part III : pilot-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass and Bioenergy*, 26 :463–472, 2004.
- [KPML91] C.A. Koufopoulos, N. Papayannakos, G. Maschio, et A. Lucchesi. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *Canadian journal of Chemical Engineering*, 69 :907–915, 1991.
- [KS79] Sir Maurice Kendall et Alan Stuart. *The advanced theory of statistics, Vol 2*. Charles Griffin and Company limited, London and HighWycomb, 1979.
- [KSBZ96a] F. Kifani-Sahban, L. Belkbir, et A. Zoulalian. Détermination des paramètres cinétiques de la pyrolyse lente de l'eucalyptus marocain. *Thermichimica Acta*, 289 :33–40, 1996.

- [KSBZ96b] F. Kifani-Sahban, L. Belkbir, et A. Zoulalian. Etude de la pyrolyse lente de l'eucalyptus marocain par analyse thermique. *Thermochimica Acta*, 284 :341–349, 1996.
- [LAR02] E.S. Lipinsky, J.R. Arcate, et T.B. Reed. Torrefied wood, an enhanced wood fuel. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 42 :408–410, 2002.
- [Las04] Leopold Lasselsberger. Verbrennungstechnik. Présentation lors du séminaire LWK–NÖ à Biedermannsdorf le 20 Janvier 2004, 2004.
- [LBB02] Jacques Lédé, Fabrice Blanchard, et Olivier Boutin. Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets : products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. *Fuel*, 81 :1269–1279, 2002.
- [LBBG03] A. Linder, R. Bergman, A. Bodin, et P. Gatenholm. Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. *Langmuir*, 19(12) :5072–5077, 2003.
- [LBNF07] Jacques Lédé, François Broust, Fatou-Toutie Ndiaye, et Monique Ferrer. Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor. *Fuel*, 86 :1800–1810, 2007.
- [LCWT04] Pengmei Lv, Jie Chang, Chuangzhi Wang Tiejun Wu, et Noritatsu Tsubaki. A kinetic study on biomass fast catalytic pyrolysis. *Energy & Fuels*, 18 :1865–1869, 2004.
- [LD80] Jacques Lédé et Xavier Déglise. *Entropie*, 94 :24–37, 1980.
- [Léd94] Jacques Lédé. Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization. Application to the fast pyrolysis of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 7 :49–60, 1994.
- [Léd03] Jacques Lédé. Comparison of contact and radiant ablative pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 :601–618, 2003.
- [LD08] Jocelyn Le Dirach. *Contribution à l'industrialisation d'un procédé de gazéification*. Thèse de Doctorat, LSGC, INPL Nancy, 2008.
- [LK00] X. H. Liang et J. A. Kozinski. Numerical modeling of combustion and pyrolysis of cellulosic biomass in thermogravimetric systems. *Fuel*, 79 :1477–1486, 2000.
- [LKK05] S. Lioudakis, G. Katsgiannis, et G. Kakali. Ash properties fo some dominant greek forest species. *Thermochimica Acta*, 437 :158–167, 2005.
- [LKPK05] Kyung-Hae Lee, Bo-Seung Kang, Young-Kwon Park, et Joo-Sik Kim. Influence of reaction temperature, pretreatment, and a char removal system on the production of bio-oil from rice-straw by fast pyrolysis, using a fluidized bed. *Energy & Fuels*, 19 :2179–2184, 2005.

- [LLBDA01] H.Q. Lam, Y. Le Bigot, M. Delmas, et G. Avignon. A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/ acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw. *Industrial Crops and Products*, 14 :139–144, 2001.
- [LLVM87] Jacques Lédé, H.J. Li, J. Villiermaux, et H. Martin. Fusion-like behaviour of wood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10 :291–308, 1987.
- [LPLV85] Jacques Lédé, J. Panagopoulos, H.J. Li, et J. Villiermaux. Fast pyrolysis of wood : direct measurement and study of ablation rate. *Fuel*, 64 :1514–1520, 1985.
- [LV93] Jacques Lédé et J. Villiermaux. Comportement thermique et chimique de particules solides subissant une réaction de décomposition endothermique sous l’action d’un flux de chaleur externe. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, 1993.
- [LVAV86] Jacques Lédé, F. Verzaro, B. Antoine, et J. Villiermaux. Pyrolyse éclair du bois dans un réacteur cyclone. *Chemical Engineering and Processing*, 20 :309–317, 1986.
- [LWC04] Zhongyang Luo, Shurong Wang, et Kefa Cen. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 :4605–5610, 2004.
- [LWC05] Z. Luo, S. Wang, et K. Cen. A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactors. *Renewable Energy*, 30 :377–392, 2005.
- [LWL⁺04] Zhongyang Luo, Shurong Wang, Yanfen Liao, Jinsong Zhou, Yuelinb Gu, et Kefa Cen. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. *Biomass and Bioenergy*, 26 :455–462, 2004.
- [LYYL07] Dong Ho Lee, Haiping Yang, Rong Yan, et David Tee Liang. Prediction of gaseous products from biomass pyrolysis through combined kinetic and thermodynamic simulations. *Fuel*, 86 :410–417, 2007.
- [MHBKM03] M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, et U. Müller. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69 :231–249, 2003.
- [min02] Schéma de services collectifs d’énergie. Technical report, Ministère de l’économie, des finances et de l’industrie, Avril 2002.
- [MLL⁺86] H. Martin, J. Lédé, H.J. Li, J. Villiermaux, C. Moyne, et A. Degiovanni. Ablative melting of a solid cylinder perpendicularly pressed against a heated wall. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 29 :1407–1415, 1986.
- [MMC97] H. Montes, K. Mazeau, et J.Y. Cavaille. Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose. *Macromolecules*, 30(22) :6977–6984, 1997.

- [MMW04] Behad Moghtaderi, Chatphol Meesri, et Terry F. Wall. Pyrolytic characteristics of blended coal and woody biomass. *Fuel*, 83 :745–750, 2004.
- [MPS06] Dinesh Mohan, Charles U. Junior Pittman, et Philip H. Steele. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil : A critical review. *Energy & Fuels*, 20 :848–889, 2006.
- [MSG⁺06] V. Mangut, E. Sabio, J. Gañán, J.F. González, A. Ramiro, C.M. González, S. Román, et A. Al-Kassir. Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry. *Fuel Processing Technology*, 87 :109–115, 2006.
- [MSK⁺06] Koichi Matsuoka, Takaaki Shinbori, Koji Kuramoto, Tetsya Nanba, Atsuko Morita, Hiroyuki Hatano, et Yoshizo Suzuki. Mechanisms of woody biomass pyrolysis and gasification in a fluidized bed of porous alumina particles. *Energy & Fuels*, 20 :1315–1320, 2006.
- [MTFF05] Daniel Montané, Vanessa Torné-Fernández, et Vanessa Fierro. Activated carbons from lignin : kinetic modeling of the pyrolysis of kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chemical Engineering Journal*, 106 :1–12, 2005.
- [MVJM04] Erika Mészáros, Gábor Várhegyi, Emma Jakab, et Béla Marosvölgyi. Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. *Energy & Fuels*, 18 :497–507, 2004.
- [MVP03] Joan J. Manyà, Enrique Velo, et Luis Puigjaner. Kinetics of biomass pyrolysis : a reformulated three-parallel-reactions model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 :434–441, 2003.
- [NAJ96] R. Narayan et J. Antal Jr. Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 :1711–1721, 1996.
- [OaAF99] J.J.M. Órfão, F.J.A. Antunes, et J.L. Figueiredo. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. *Fuel*, 78 :349–358, 1999.
- [OaF01] J.J.M. Órfão et J.L. Figueiredo. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta*, 380 :67–78, 2001.
- [OM94] Z. Oztürk et J.F. Merklin. Fast pyrolysis of cellulose in a single pulse shock tube. *Journal of Applied Polymer Science*, 52 :747–753, 1994.
- [Ona07] Ozlem Onay. Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor. *Fuel*, 86 :1452–1460, 2007.

- [PK84] Francis P. Petrocelli et Michael T. Klein. Model reaction pathways in kraft lignin pyrolysis. *Macromolecules*, 17 :161–169, 1984.
- [PPJ06] Mark J. Prins, Krzysztof J. Ptasinski, et Frans J. J. G. Janssen. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis*, 77 :28–34, 2006.
- [PZ84] D.L. Pyle et C.A. Zaror. Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids. *Chemical Engineering Science*, 39 :147–158, 1984.
- [PZ04] M. Palm et G. Zacchi. Separation of hemicellulosic oligomers from stream-treated spruce wood using gel filtration. *Separation and Purification Technology*, 36 :191–201, 2004.
- [RG97] Karuppiyah Raveendran et Anuradda Ganesh. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel*, 77 :769–781, 1997.
- [RGK95] Karuppiyah Raveendran, Anuradda Ganesh, et Kartic C. Khilar. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, 74 :1812–1822, 1995.
- [RGK96] Karuppiyah Raveendran, Anuradda Ganesh, et Kartic C. Khilar. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75 :981–998, 1996.
- [RGS⁺05] G. V. Rocha, M. Granda, R. Santamaría, C. Blanco, E. I. Diestre, et R. Menéndez. Pyrolysis behaviour of pitches modified with different additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73 :276–283, 2005.
- [RhGW07] Christofer Rhén, Marcus Öhmann, Rolf Gref, et Iwan Wästerlund. Effect of raw material composition in woody biomass pellets on combustion characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 31 :66–72, 2007.
- [RS98] T. Rajeswara Rao et Atul Sharma. Pyrolysis rates of biomass materials. *Energy*, 23 :973–978, 1998.
- [Sen07] Osvolda Senneca. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology*, 88 :87–97, 2007.
- [SFT⁺01] R.C. Sun, J.M. Fang, J. Tomkinson, Z.C. Geng, et J.C. Liu. Fractional isolation, physico-chemical characterisation and homogeneous esterification of hemicelluloses from fast-growing poplar wood. *Carbohydrate Polymers*, 44 :29–39, 2001.
- [SGB⁺06] George Skodras, Panagiotis Grammelis, Panagiotis Basinas, Emmanuel Kakaras, et George Sakellariopoulos. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 :3791–3799, 2006.

- [SGH01] L. Sorum, M. G. Gronli, et J. E. Hustad. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid waste. *Fuel*, 80 :1217–1227, 2001.
- [SHB04] Hong-Shig Shim, Mohammad R. Hajaligol, et Vicki L. Baliga. Oxidation behavior of biomass chars : pectin and *Populus deltoides*. *Fuel*, 83 :1495–1503, 2004.
- [SMHB06] S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, et H. Bockhorn. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75 :11–18, 2006.
- [SMRA05] K. D. Sultanova, R. M. Mustafeyva, P. F. Rzayev, et F. C. Aliyev. Thermal decomposition of timber products by using solar energy. In *Proceedings IHEC 2005 (international hydrogen energy congress & exhibition Istanbul, Turkey 13-15 July 2005)*, 2005.
- [SMSS05] Masaki Sagehashia, Noritaka Miyasakaa, Hiromu Shishidob, et Akiyoshi Sakoda. Superheated steam pyrolysis of biomass elemental components and sugi (japanese cedar) for fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 97 :1272–1283, 2005.
- [SP04] J. Svenson et J.B.C. Pettersson. Fast pyrolysis of the main components of birch wood. *Combustion Science and Technology*, 176 :977–990, 2004.
- [SS04] Vacláv Slovák et Petr Susák. Pitch pyrolysis kinetics from single TG curve. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 :249–252, 2004.
- [SSJ96] V. K. Srivastava, Sushil, et R. K. Jalan. Prediction of concentration in the pyrolysis of biomass material – II. *Energy Conversion Management*, 37 :473–483, 1996.
- [SWB⁺04] Ramesh K. Sharma, Jan B. Wooten, Vicky L. Baliga, Xuehao Lin, W. Geoffrey Chan, et Mohammad R. Hajaligol. Characterisation of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83 :1469–1482, 2004.
- [SWB05] Xiu Shunangning, Yi Weiming, et Li Baoming. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor. *Biomass and Bioenergy*, 29 :135–141, 2005.
- [SXL⁺04] Li Shiguang, Shaoping Xu, Shuquin Liu, Chen Yang, et Qinghua Lu. Fast pyrolysis of biomass in a free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85 :1201–1211, 2004.
- [SZB⁺06] Xiu Shuangning, Li Zhihe, Li Baoming, Yi Weiming, et Bai Xueyuan. Devolatilization characteristics of biomass at flash heating rate. *Fuel*, 85 :664–670, 2006.
- [TIA⁺07] Kostas S. Triantafyllidis, Eleni F. Iliopoulou, Eleni V. Antonakou, Angelos A. Lappas, Hui Wang, et J. Pinnavaia Thomas. Hydrothermally stable mesoporous

- aluminosilicates (MSU-S) essembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 99 :132–139, 2007.
- [TLC07] W.-T. Tsai, M. K. Lee, et n Y. M. Chang. Fast pyrolysis of rice husk : product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 98 :22–28, 2007.
- [TM81] Franz Thurner et Uzi Mann. Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design % Development*, 20 :482–488, 1981.
- [TW98] Hsisheng Teng et Yun-Chou Wei. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 :3806–3811, 1998.
- [USC06] International data base. Technical report, U.S. Census Bureau, Août 2006.
- [VAJ89] Gabor Varhegyi et Michael J. Antal Jr. Kinetics in the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse. *Energy & Fuels*, 3 :329–335, 1989.
- [VAJJS97] G. Várhegyi, M.J. Antal Jr., E. Jakab, et P. Szabo. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 :73–87, 1997.
- [VGDB04] Gabor Várhegyi, Morten Gunnar Grønli, et Colomba Di Blasi. Effects of sample origin, extraction and hot–water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 :2356–2367, 2004.
- [VKKG03] D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kastanaki, et P. Grammelis. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*, 82 :1049–1960, 2003.
- [Vut03] H. B. Vuthaluru. Thermal behaviour of coal/biomass blends during co–pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 85 :141–155, 2003.
- [WB96] Paul T. Williams et Serpil Besler. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 7 :233–250, 1996.
- [WLLC08] Gang Wang, Wen Li, Baoqing Li, et Haokan Chen. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel*, 87 :552–558, 2008.
- [WXZ⁺06] Ligang Wei, Shaoping Xu, Li Zhang, Honggang Zhang, Changhou Liu, Hui Zhu, et Shuquin Liu. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Processing Technology*, 87 :863–871, 2006.
- [YM01] Takuya Yoshida et Yukihiko Matsumura. Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 :5469–5474, 2001.

- [YYC⁺04] Haiping Yang, Rong Yan, Terence Chin, David Tee Liang, Hanping Chen, et Chuguang Zheng. Thermogravimetric analysis–fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis. *Energy & Fuel*, 18 :1814–1821, 2004.
- [YYC⁺06a] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, David Tee Liang, et Chuguang Zheng. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases. *Fuel Processing Technology*, 87 :935–942, 2006.
- [YYC⁺06b] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Chuguang Zheng, Dong Ho Lee, et David Tee Liang. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components : hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels*, 20 :388–393, 2006.
- [YYC⁺06c] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Chuguang Zheng, Dong Ho Lee, et David Tee Liang. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. *Combustion and Flame*, 146 :605–611, 2006.
- [YYC⁺07] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, et Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86 :1781–1788, 2007.
- [ZB00] A. Zerriouh et L. Belkbir. Etude dilatométrique de la pyrolyse du xylane en régime non isotherme. *Thermochimica Acta*, 351 :171–175, 2000.
- [ZWHC06] Limin Zhou, Yiping Wang, Qunwu Huang, et Junqing Cai. Thermogravimetric characteristics and kinetics of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 87 :963–969, 2006.
- [ZYLR05] Suping Zhang, Yongjie Yan, Tingchen Li, et Zhengwei Ren. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology*, 96 :545–550, 2005.

Annexe A

Informations supplémentaires issues de l'étude bibliographique

A.1 Composition des biomasses

Les tableaux A.1 et A.2 donnent pour plusieurs types de biomasses leur composition en cellulose, hémicelluloses et lignines, ainsi qu'en CHON : Carbone, Hydrogène, Oxygène, Azote. Pour certaines analyses, la somme des composés ne s'additionne pas à 100%. Ceci est souvent dû à une analyse non complète : en se basant sur la masse initiale à analyser, seule quelques unes des composés sont extraits, le reste déterminé par différence. Souvent, la différence n'est pas indiquée, car somme de plusieurs composés, tels que par exemple les cendres et les extractibles.

TAB. A.1: Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.

les différents pins	cell	lig	hem	ext	inorganiques	ref
<i>Pinus Sylvestris</i>	40,8	29,5	25,9	3,4	0,4	[AKO96]
<i>Pinus Sylvestris</i>	49,8	20,8	26,7	2,7	0,3	[MHBKM03]
<i>Pinus Ponderosa</i> , bois	42,3	28,8	27,2	4,7	0,3	[BHDD03]
<i>Pinus Ponderosa</i> , écorce	22,7	30,0	25,8	20,8	1,7	[BHDD03]
<i>Pinus Lambertiana</i> , bois	41,8	29,8	27,4	4,7	0,1	[BHDD03]
<i>Pinus Lambertiana</i> , écorce	23,8	34,3	18,0	18,8	1,3	[BHDD03]
<i>Pinus Pinea</i>	-	24	-	7	-	[DBBSH01]
<i>Pinus</i> , sciure de pin	43,76	26,41	25,21	4,28	-	[WXZ+06]
autres types de bois						
sapin blanc, bois	42,1	31,6	28	1,6	0,2	[BHDD03]
cèdre, bois	38,7	37,1	22,8	3,7	0,1	[BHDD03]
chêne, bois	45,5	23,6	24,6	4,1	0,5	[BHDD03]
noix	47,8	22,1	25,9	4,1	0,7	[MHBKM03]
hêtre (<i>Fagus Sylvatica</i>)	-	20	-	2	-	[DBBSH01]
châtaigne (<i>Castanea Sativa</i>)	-	18	-	16	-	[DBBSH01]
sapin Douglas (<i>Pseudotsuga menziesii</i>)	-	29	-	6	-	[DBBSH01]
séquoia (<i>Sequoia Sempervirens</i>)	-	33	-	11	-	[DBBSH01]
<i>Chamaecyparis obtusa</i> (cyprès), sciure	62	25	-	-	-	[GN07]
eucalyptus	43	22	35	-	-	[KSBZ96b]
bouleau (<i>Betula pubescens</i>)	40,0	15,7	25,7	-	-	[MPS06]
subabul (<i>Leucaena leucocephala</i>) (bois)	39,8	24,7	24,0	9,7	0,9	[RG97]
sugi (cèdre japonais)	49,7	32,3	10,3	-	-	[SMSS05]
sapin rouge (<i>Picea abies</i>)	43	29	27	-	-	[SGH01]
sciure	45,20	24,30	20,00	9,00	1,50	[ZYLRO5]

TAB. A.1: Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.

	cell	lig	hem	ext	inorganiques	ref
écorces						
sapin blanc, écorce	23,6	25,1	21,2	19,3	2,4	[BHDD03]
cèdre, écorce	12,3	27,3	28,2	20,0	1,5	[BHDD03]
chêne, écorce	44,5	24,0	28,5	12,7	1,8	[BHDD03]
mélèze (<i>Larix europaea</i>), écorce	59	35	-	-	-	[GN07]
coques						
coques de noix	34,6	52,0	4,6	-	-	[SMRA05]
coques de noisettes	24,97	45,53	9,50	-	-	[SMRA05]
coque de cacahuètes	35,7	30,2	18,7	10,3	5,9	[RG97]
coque de noix de coco	36,3	28,7	25,1	8,3	0,7	[RG97]
coques de noix de cajou	36,2	35,2	16,4	8,4	2,2	[RG97]
coques de noisettes	22,9	51,5	-	6,2	4,3	[HAY07]
coques d'amandes	37,4	27,5	31,2	3,9	0,55	[GRGG+05]
coques d'amandes	31,1	27,7	38,0	3,2	-	[CCFM97]
noyaux						
noyau d'olive	31,8	30,0	32,7	5,5	-	[CCFM97]
noyau d'abricot	22,36	51,43	20,83	5,20	0,17	[SXL+04, WXXZ+06]
pistache (<i>Pistacia khinjuk</i>), grains	26,9	11,8	27,7	33,6	3,7	[Ona07]
fibres, pulpes						
fibres de l'huile de palme	66	21	-	-	-	[GN07]
fibres de coco	47,7	17,8	25,9	6,8	0,9	[RG97]
pulpe de noix de coco	28,6	31,2	15,3	15,8	7,1	[RG97]
roseaux et herbes						
roseau : Reed Canary, plante	20,9	10,9	17,5	-	-	[BJA06]
roseau : Reed Canary, grains	26,5	14,8	21,8	-	-	[BJA06]

TAB. A.1: Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.

	cell	lig	hem	ext	inorganiques	ref
roseau : Eastern gama, plante	33,5	16,4	28,4	-	-	[BJA06]
roseau : Reed Canary, < 90 μ m	27,63	7,09	26,28	-	-	[BDJ ⁺ 07]
roseau : Reed Canary, > 90 μ m	42,85	9,36	28,26	-	-	[BDJ ⁺ 07]
roseau : Switchgrass, < 90 μ m	25,83	6,76	27,22	-	-	[BDJ ⁺ 07]
roseau : Switchgrass, > 90 μ m	39,00	10,19	31,96	-	-	[BDJ ⁺ 07]
dactyle (Dactylis glomerata) (herbe)	32,0	4,7	40,0	-	-	[MPS06]
Alfalfa, bourgeon	27,5	15,8	20,5	-	-	[BJA06]
Alfalfa, fleur	30,6	17,5	21,7	-	-	[BJA06]
pailles						
éteule de sésame	28,50	32,60	32,50	6,40	6,63	[APP06]
cosses de riz	63	28	-	-	-	[GN07]
éteule de blé	65	14	-	-	-	[GN07]
paille de riz	62	28	-	-	-	[GN07]
paille de riz	54,64	12,83	32,53	-	11,16	[LKPK05]
paille de riz	37,0	13,6	22,7	13,1	19,8	[RG97]
paille de riz	34,0	14,2	27,2	-	-	[MPS06]
paille de légumes	28,13	34,03	34,08	1,96	1,62	[SXL ⁺ 04, WXX ⁺ 06]
pellicules de millet	33,3	14,0	26,9	10,8	18,1	[RG97]
pellicules de riz	31,3	14,3	24,3	8,4	23,5	[RG97]
paille de blé	30,5	16,4	28,9	13,4	11,2	[RG97]
épi de maïs	40,3	16,6	28,7	15,4	2,8	[RG97]
tiges de maïs	42,7	17,5	23,6	9,8	6,8	[RG97]
tiges de tabac	21,25	30,16	32,85	5,77	9,97	[WXX ⁺ 06]
autres						
Euphorbia Rigida	21,10	50,40	19,00	9,50	6,50	[APP06]

TAB. A.1: Composition massique de différents types de biomasse en cellulose, hémicelluloses et lignines.

	cell	lig	hem	ext	inorganiques	ref
charmille	48,9	23,3	20,1	7,7	0,7	[MHBKM03]
bagasse	73	18	-	-	-	[GN07]
bagasse	41,3	18,3	22,6	13,7	2,9	[RG97]
thym (<i>Thymus vulgaris</i>)	35,4	33,9	-	20,0	6,33	[KEMP03]
déchets de coton (machine «cotton gin»)	77,8	0,00	16,0	1,1	5,4	[RG97]
papier à journaux	-	28	26	-	-	[SGH01]
papier à magazines	-	26	19	jusqu'à 30% de glaise	-	[SGH01]
carton	-	18	19	-	-	[SGH01]

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($M.J.kg^{-1}$)	ref
biomasse							
constituants modèles							
cellulose (préparée de paille de riz)	42,45	7,06	49,64	0,05	0,48	15,75	[LCWT04]
cellulose	39,99	5,8	54,2	0,01	0,51	10,13	[GN07]
cellulose Avicel	43,99	6,20	49,79	0,001	0,008	-	[FHWK02]
cellulose Merck	44,4	6,2	49,4	-	-	-	[FAYT02]
cellulose Alvicel	42,45	6,38	51,57	-	-	-	[HMG+04]
xylane (pas précisé quel type)	45,02	6,02	50,41	0,01	3,31	-	[BCW01]
xylane bouleau Fluka	40,96	6,36	47,30	0,5	4,53	-	[FHWK02]
xylane de bouleau	37,70	5,52	50,23	-	-	-	[HMG+04]
lignine Alcell	66,41	5,98	-	0,21	0,15	-	[FDB+01]
lignine Kraft (Westvaco)	59,92	5,9	-	1,62	2,3	-	[FDB+01]

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($M.J.kg^{-1}$)	ref
lignine Kanto Chemical CO. Ltd.	64,5	5,6	27,0	-	-	-	[FAYT02]
lignine organosolve	66,53	5,77	27,75	-	-	-	[HMG ⁺ 04]
lignine	49,53	4,39	46,07	0,01	1,71	11,74	[GN07]
lignine Kraft, Borregaard Lignotech France	48,3	4,2	23,7	-	23,8	-	[BBBB ⁺ 06]
lignine organocell	63,7	5,8	27,6	-	2,9	-	[BBBB ⁺ 06]
lignine (préparée de peuplier)	45,7	4,54	31,17	0,19	12,62	19,14	[LCWT04]
lignine Kraft, Lignotech Ibérica S.A. Spain	59,46	5,07	33,27	0,05	9,50	-	[MTFF05]
lignine (Kanto Chemicals)	47,0	5,2	-	0,2	17,0	-	[YM01]
citrus pectin	38,74	5,61	52,53	-	-	-	[HMG ⁺ 04]
pectin Acros	42,16	5,85	51,70	0,25	0,5	-	[FHWK02]
pectine	38,43	6,67	54,91	0,5	1,05	-	[SHB04]
les différents pins							
Pinus Sylvestris	51,1	6,0	42,8	0,1	-	-	[AKO96]
pin	53	6,0	-	0,2	1,7	18,1	[BBT06]
Pinus Radiata	49,3	6,42	42,5	0,04	0,4	-	[CGM05]
Pinus pinea	46,0	8,3	45,7	-	0,7	19,74	[GRA95]
pin (Pinus), non lavé	46,56	6,48	46,96	0,1	1,0	-	[GMVP04]
pin (Pinus), lavé ¹	43,37	6,68	49,95	0,1	0,60	-	[GMVP04]
Radiata pine, sciure	50,4	5,49	44,08	0,02	0,4	-	[MMW04]
sciure de pin	50,26	6,72	42,66	0,16	0,34	-	[WXZ ⁺ 06]
pin	48,2	5,9	45,7	0,1	0,8	-	[WB96]
sciure de pin de chine	52,7	6,3	40,7	0,2	1,7	-	[ZWHC06]
sciure de pin	48,28	7,31	43,88	0,03	0,5	19,50	[LCWT04]

¹lavage pendant 2 heures dans de l'eau distillée à 80°C

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($MJ.kg^{-1}$)	ref
les différents hêtres							
hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	45,68	6,52	47,80	0,1	0,24	-	[GMVP04]
hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>), lavé ¹	47,43	6,55	46,02	0,1	0,2	-	[GMVP04]
hêtre	49,67	5,30	44,36	0,22	0,45	-	[Las04]
hêtre (<i>Fagus sylvatica</i>)	49,41	6,73	42,96	0,16	0,53	18,22	[TIA+07]
d'autres types de bois							
chêne japonais (<i>Quercus</i>), sciure	49,4	5,5	43,8	0,2	1,1	-	[MSK+06]
sciure de chêne	47,0	5,6	41,8	-	-	-	[TM81]
sapin	46,48	6,38	45,10	0	-	-	[BHG+07]
sapin	50,84	5,20	43,42	0,17	0,31	-	[Las04]
sapin rouge	50,74	5,40	43,47	0,10	0,29	-	[Las04]
sapin rouge (<i>Picea abies</i>)	47,4	6,3	46,2	0,07	0,2	19,3	[SGH01]
sauze (<i>Salix</i>)	47,78	5,90	45,92	0,30	-	-	[FBD+07]
sauze (<i>Salix</i>)	44,7	5,7	48,21	0,2	1,14	16,97	[SGB+06]
<i>Chamaecyparis obtusa</i> (cyprès), sciure	55,94	7,07	36,74	0,24	1,3	18,04	[GN07]
<i>Cunninghamia lanceolata</i> (cyprès)	46,5	6,04	43,1	0,17	0,74	19,2	[LWL+04]
eucalyptus	51	6	43	-	-	-	[KSBZ96b]
<i>Pterocarpus indicus</i> (arbre des philippines)	49,1	5,98	42,3	0,22	0,44	20,5	[LWL+04]
<i>Fraxinus mandshurica</i> (frêne)	48,3	5,95	40,1	0,18	3,58	20,2	[LWL+04]
subabul (<i>Leucaena leucocephala</i>) (bois)	48,2	5,9	45,1	0,0	0,9	19,78	[RG97]
bois, sans précision du type							
déchets forestiers	45,7	5,8	48,1	0,4	4,3	-	[MVP03]
déchets forestiers, lavés ²	45,7	5,6	48,5	0,2	2,5	-	[MVP03]

²lavage pendant 2 heures dans de l'eau distillée à 80°C

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($MJ.kg^{-1}$)	ref
résidu forestier	51	7,9	40,8	0,3	1,2	28,82	[SGB ⁺ 06]
déchets industriels de bois	47	6,4	42	4,6	1,1	25,29	[SGB ⁺ 06]
déchets de bois	45,99	5,67	35,44	3,82	8,76	23,91	[SGB ⁺ 06]
sciure	51	7,9	40,8	0,3	0,44	28,82	[SGB ⁺ 06]
bois (pas précisé quel type)	49,4	6,1	-	1,0	2,3	19	[BBT06]
copeaux de bois	47,3	6,1	46,0	0,2	0,4	-	[Sen07]
bois de démolition	44,5	5,6	46,52	1,1	1,92	17,87	[SGB ⁺ 06]
résidu forestier	53,16	6,25	40,00	0,30	0,20	19,5	[VKKG03]
déchets de bois	47,4	5,2	37,9	0,01	0,1	-	[Vut03]
sciure de bois de construction	52,28	9,06	38,35	0,11	0,76	-	[WLLC08]
écorces							
mélèze (<i>Larix europaea</i>), écorce	47,07	5,5	47,20	0,23	2,6	12,26	[GN07]
écorce (pas précisé)	55,0	6,2	38,4	0,4	3,0	-	[HSTA04]
roseaux et herbes							
roseau : Reed Canary, < 90 μm	43,56	6,1	37,65	0,47	6,0	17,2	[BDJ ⁺ 07]
roseau : Reed Canary, > 90 μm	44,9	6,14	39,07	0,04	3,62	17,7	[BDJ ⁺ 07]
roseau : Switchgrass, < 90 μm	42,33	5,98	37,58	0,23	6,88	16,7	[BDJ ⁺ 07]
roseau : Switchgrass, > 90 μm	44,32	5,99	38,24	0,03	3,12	17,50	[BDJ ⁺ 07]
<i>Lolium Multiflorum</i> -2x, tiges	45,56	5,73	47,72	1,00	-	-	[FBD ⁺ 07]
<i>Lolium Multiflorum</i> -2xi, tiges	45,11	6,12	47,91	0,86	-	-	[FBD ⁺ 07]
<i>Festuca Letourneuxiana</i> -10x, tiges	45,33	5,93	47,82	0,93	-	-	[FBD ⁺ 07]
<i>Festuca Pratensis</i> -2x, tiges	44,30	6,08	48,79	0,84	-	-	[FBD ⁺ 07]
<i>Festuca Mairei</i> -4x, feuilles	44,95	6,07	47,39	1,59	-	-	[FBD ⁺ 07]
<i>Festuca Donax</i> -4x, feuilles	44,98	6,05	47,36	1,61	-	-	[FBD ⁺ 07]

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($MJ.kg^{-1}$)	ref
Festuca Boissieri-2x, feuilles	44,95	6,07	47,39	1,59	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Glaucescens-4x, feuilles	44,08	6,03	47,84	2,06	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Apennina-4x, feuilles	44,63	6,17	48,11	1,10	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Atlantagena-8x, feuilles	44,08	6,08	47,37	2,48	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Drymeja-2x, feuilles	43,94	6,02	47,72	2,33	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Pratensisxglaucescens-4x, feuilles	45,38	6,06	47,17	1,40	-	-	[FBD ⁺ 07]
Lolium Multiflorum-6x, feuilles	44,15	6,08	47,90	1,89	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Arundinacea-6x, feuilles	44,55	6,05	48,01	1,40	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Pratensis-2x, feuilles	44,31	5,96	47,83	1,91	-	-	[FBD ⁺ 07]
LoliumPerenne-2x, feuilles	44,17	6,01	47,93	1,89	-	-	[FBD ⁺ 07]
Lolium Multiflorum-4x, feuilles	44,13	5,94	48,11	1,83	-	-	[FBD ⁺ 07]
Festuca Gigantea-6x, feuilles	43,86	5,93	48,45	1,77	-	-	[FBD ⁺ 07]
Lolium Multiflorum-2x, feuilles	44,30	6,00	47,48	2,24	-	-	[FBD ⁺ 07]
roseau : Switchgrass	44,77	5,80	49,03	0,30	-	-	[FBD ⁺ 07]
paille							
éteule de sésame	52,43	6,09	40,86	0,62	-	19,14	[APP06]
paille de blé	43,42	5,98	43,51	0,53	-	-	[BHG ⁺ 07]
paille de blé	48,02	6,13	44,96	0,68	9,00	-	[BCW01]
paille de blé	47,5	5,4	35,8	0,1	11,2	17,99	[RG97]
paille de blé	43,20	5,00	39,40	0,61	8,90	16,71	[SZB ⁺ 06, SWB05]
paille de blé	42,7	5,2	38,9	0,03	3,3	-	[Vut03]
éteule de blé	40,10	5,20	52,55	2,10	2,1	9,19	[GN07]
paille de riz	48,25	6,59	43,91	1,23	20,4	11,96	[GN07]
paille de riz	39,20	4,84	53,69	1,60	11,16	-	[LKP05]

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($MJ.kg^{-1}$)	ref
paille de riz	40,3	5,55	37,3	1,02	12,2	16,4	[LWL+04]
paille de riz	36,9	5,0	37,9	0,4	19,8	16,78	[RG97]
cosses de riz	51,29	6,81	41,30	0,29	20,2	13,43	[GN07]
pellicules de riz	38,9	5,1	32,0	0,6	23,5	15,29	[RG97]
pellicules de riz	38,30	3,35	36,46	0,84	19,14	-	[SZB+06]
pellicules de riz	45	5,8	48	0,93	13	-	[TW98]
pellicules de riz	45,28	5,51	-	0,67	11,70	16,8	[TLC07]
paille de légumes	43,30	5,62	50,35	0,61	1,62	-	[SXL+04, WXX+06]
Triticum aestivum (paille)	38,2	8,1	51,9	1,5	6,2	18,04	[GRA95]
pellicules de millet	42,7	6,0	33,0	0,1	18,1	17,48	[RG97]
éteule de cotton	46,10	6,85	43,35	1,09	6,41	-	[SZB+06]
éteule de cotton	43,65	5,56	43,31	0,61	5,58	17,19	[SWB05]
paille	36,4	4,8	37,03	0,9	17,74	14,88	[SGB+06]
tabac							
tabac d'orient	50,35	6,28	45,53	2,78	16,56	-	[BCW01]
tabac bright	51,09	6,36	43,38	3,09	10,39	-	[BCW01]
tabac burley	45,03	6,06	42,94	5,22	15,64	-	[BCW01]
tiges de tabac	39,56	4,85	52,30	3,18	9,97	-	[WXX+06]
papier							
boue de papier	24,3	3,4	-	0,5	47,0	5,1	[BBT06]
papier et pulpe de papier	40,10	2,11	26,72	0,60	20,37	15,8	[LK00]
papier à journaux	52,1	5,9	41,86	0,11	1,0	19,3	[SGH01]

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($MJ.kg^{-1}$)	ref
papier à magazines	45,6	4,8	49,41	0,14	28,0 ³ ou 42,7 ⁴	10,4	[SGH01]
carton	48,6	6,2	44,96	0,11	8,4	16,9	[SGH01]
plantes style cultures énergétiques							
Hibiscus cannabinus	38,3	5,8	54,1	1,7	6,1	16,68	[GRA95]
Miscanthus sintensis	42,2	6,3	51,2	0,2	2,3	18,51	[GRA95]
épi de maïs	47,6	5,0	44,6	0,0	2,8	15,65	[RG97]
tiges de maïs	41,9	5,3	46,0	0,0	6,8	16,54	[RG97]
déchets de coton	42,7	6,0	49,5	0,1	5,4	17,45	[RG97]
cotton (<i>Populus deltoides</i>)	47,48	6,67	44,83	0,51	1,00	-	[SHB04]
résidu de coton	47,03	5,96	38,42	1,79	6,61	16,9	[VKKG03]
bagasse							
bagasse	48,9	5,79	44,71	0,6	2,69	14,39	[GN07]
bagasse	43,6	5,5	50,6	0,3	5,0	-	[MVP03]
bagasse, lavé ⁴	44,5	5,7	49,6	0,2	1,2	-	[MVP03]
bagasse	43,8	5,8	47,1	0,4	2,9	16,29	[RG97]
bagasse	49,6	6,0	43,9	0,5	1,6	-	[GPCR01]
déchets de production d'huile d'olive							
déchets d'olives (torteau)	51,2	6,7	-	0,8	1,2	20,1	[BBT06]
torteau olives	47,06	5,68	-	1,14	7,78	-	[JCFMG04]
torteau d'olives	51,8	5,5	36,3	1,2	5,1	-	[Sen07]
coques et grains							
pistache (<i>Pistacia khinjuk</i>), grains	60,81	10,15	25,95	3,09	3,7	30,54	[Ona07]

³à 950°C⁴à 575°C

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($MJ.kg^{-1}$)	ref
coquilles de noisettes	51,0	5,4	-	1,3	1,3	-	[BBT06]
coquilles d'amandes	50,5	6,58	42,65	0,21	0,55	18,2	[GRGG+05]
coquilles de noisettes	46,3	5,8	47,5	0,4	4,3	18,2	[HAY07]
coquilles de fruits de palme	53,78	7,20	36,30	0,0	2,21	22,14	[LYYL07, YYC+06a, YYC+04]
coque de noix de coco	50,2	5,7	43,4	0,0	0,7	20,50	[RG97]
coque de cacahuètes	48,3	5,7	39,4	0,8	5,9	18,65	[RG97]
coque de noix de coco	20,68	16,26	54,49	1,14	1,21	-	[SZB+06]
coque d'amandes	49,6	6,4	43,4	0,6	3,36	26,21	[SGB+06]
coques de noix	52,0	7,3	40,7	-	-	18,8	[SMRA05]
coques de noisettes	51,5	5,2	43,2	0,2	-	18,4	[SMRA05]
noyaux							
noyau d'abricot	44,39	5,74	49,45	0,37	0,17	-	[SXL+04, WXZ+06]
noyau d'olive	51,6	8,5	38,82	1,08	2,6	29,86	[SGB+06]
noyaux d'olives A	51,19	6,06	39,32	0,76	2,58	18,9	[VKKG03]
noyaux d'olives B	52,44	6,17	37,85	1,32	2,13	19,9	[VKKG03]
autres							
Euphorbia Rigida	49,10	5,70	44,00	1,20	-	1689	[APP06]
fibres de l'huile de palme	46,73	6,12	46,59	0,56	3,4	13,17	[GN07]
fibres de palme	50,27	7,07	36,28	0,42	5,33	20,64	[LYYL07, YYC+06a, YYC+04]
fibres de coco	47,6	5,7	45,6	0,2	0,9	14,67	[RG97]
touffes vides de fruits de palme	48,79	7,33	40,18	0,0	3,02	18,96	[LYYL07, YYC+06a, YYC+04]
pulpe de noix de coco	44,0	4,7	43,4	0,7	7,1	18,07	[RG97]
Sorghum bicolor (a)	40,4	6,1	52,6	0,8	5,9	17,92	[GRA95]
Sorghum bicolor (b)	38,7	7,7	51,9	1,5	9,4	17,04	[GRA95]

TAB. A.2: Composition massique de différents types de biomasse en CHON et cendres, valeurs calorifiques.

biomasse	C	H	O	N	cendres	valeur calorifique ($MJ.kg^{-1}$)	ref
Cynara cardunculus	32,9	5,2	59,3	2,4	20,1	14,02	[GRA95]
Arundo donax	43,7	6,4	48,6	1,2	3,3	19,06	[GRA95]
Populus nigra	43,4	8,2	48,4	-	1,2	18,82	[GRA95]
chardon	40,45	6,07	52,40	1,08	8,10	-	[GMVP04]
chardon, lavé ⁴	45,04	6,70	47,29	0,97	4,77	-	[GMVP04]
karité (Vitellaria paradoxa) ⁵	52,4	5,4	39,0	2,9	5,3	-	[HSTA04]
lactosérum (petit lait)	53,1	7,1	23,2	15,3	3,8	-	[HSTA04]
graines de colza	41,1	6,0	47,8	5,1	5,8	19,4	[HAYK06]
grains de tomates	52,79	7,09	-	4,67	8,51	24,33	[MSG+06]
peau de tomates	52,03	7,35	-	1,41	3,64	22,06	[MSG+06]
peau et grains de tomates	49,52	6,74	-	2,41	4,58	22,24	[MSG+06]
petits pois jaunes	46,3	6,6	42,6	4,3	2,4	-	[HSTA04]
soja	54,5	7,6	30,7	6,8	4,6	-	[HSTA04]
pellicules de grains de pin	48,5	6,1	44,3	0,2	0,9	15,2	[Sen07]
farine animale	55,67	8,03	29,1	7,15	10,38	30,64	[SGB+06]
farine animale, déminéralisée ⁶	52,87	7,8	31,2	7,34	0,29	29,42	[SGB+06]

⁵ résidu de la production de beurre de karité (fibres, coquilles)⁶ lavage avec trois différents acides : 5M HCl, 22M HF, 12M HCl, 18g de biomasse dans 120mL de chaque acide pendant 1h et à 25°C, ensuite lavage avec de l'eau distillée

A.2 Informations complémentaires sur les différents travaux publiés sur la pyrolyse de la biomasse et de ses composés

Les différents travaux qui seront mentionnés par la suite ont déjà été traité dans le texte principal, voir chapitre 2. Dans cet annexe A.2, des informations supplémentaires et plus détaillées seront données.

A.2.1 Aperçu des publications sur la cellulose

Green et coll. [GZM97] travaillent sur le phénomène de thermal lag, observé pour la première fois par Antal ([NAJ96]). Pour la cellulose ils déterminent des constantes cinétiques pour différents systèmes opératoires, dont entre autres en ATG, mais aussi un système qui permet la pyrolyse flash, appelé shock tube. Ils donnent la composition des gaz obtenus pour les différents systèmes étudiés qui se distinguent par leurs différentes vitesses de chauffe. Leur travaux se concentrent donc sur le calcul des effets de transfert de chaleur. Ils concluent que des travaux supplémentaires sont à mener pour parvenir complètement à ce but.

Dans la publication [VAJJS97], Antal et un groupe de chercheurs testent différents schémas cinétiques pour décrire la dégradation de la cellulose en ATG. Cette publication est discutée en détail dans 2.4. Les travaux de Di Blasi, [DB97] portent également sur la détermination des cinétiques de la cellulose en ATG. La décomposition de la cellulose en vapeurs, gaz et charbon est décrite dans un modèle qui prend en compte le transfert de chaleur et de matière.

Fisher et coll. [FHWK02] travaillent en ATG sur la détermination des constantes cinétiques également, en distinguant deux intervalles lors de la pyrolyse, au dessus et en dessous de 400°C. Pour eux, à des températures inférieures de 400°C, la cellulose subit une dégradation, au dessus, ce qu'ils appellent l'aromatisation commence. Cette aromatisation est caractérisée par des réactions secondaires qui jusque là n'ont jamais été prises en compte. Les auteurs déterminent des constantes cinétiques de ces réactions secondaires qui sont majoritairement dues au charbon formé lors des réactions primaires qui se décompose lors des réactions secondaires. Cet effet est donc minimal pour la cellulose, qui ne forme que très peu de charbon. Il est plus important pour d'autres composés qui sont étudiés également lors de cette étude.

Fushimi et coll. [FAYT02] portent leur attention lors de la dégradation thermique de la cellulose sur la composition des gaz. Ils travaillent en TG-MS. Ils observent que la vitesse de chauffe, qu'ils font varier entre 1, 10 et 100 $K.s^{-1}$ n'a pas d'influence sur le rendement en carbone C et hydrogène H, ceci et pour la pyrolyse, et pour la gazéification. Les rendements sont définis selon :

$$\begin{aligned} rdmt_H &= \frac{\text{masse H dans } H_2 \text{ et } CH_4}{\text{masse H dans biomasse ayant réagi}} \\ rdmt_C &= \frac{\text{masse C dans } CH_4, CO \text{ et } CO_2}{\text{masse C dans biomasse ayant réagi}} \end{aligned} \quad (A.1)$$

L'ajout de la vapeur d'eau lors de la dégradation thermique n'a pas d'influence en dessous des températures de 430°C. Suite à leurs résultats les auteurs donnent un mécanisme de réaction

pour la cellulose. Dans ce mécanisme, la dépolymérisation de la cellulose donne lieu à la formation de charbon (à partir de 330K), de gaz tel que CO , H_2 et CO_2 , et de vapeurs. À partir de températures de 500°C , les vapeurs donnent lieu à des gaz secondaires du au craquage. Ils évoquent que vers cette température le charbon formé peut, lors d'une gazéification, donner des gaz si l'agent oxydant est de la vapeur d'eau.

Dans un réacteur de pyrolyse rapide, un réacteur en quartz chauffé par radiation électrique, Luo et coll. [LWC04] étudient les mécanismes de la dégradation de la cellulose. Tous les produits formés sont analysés, les gaz permanents et les vapeurs condensées par chromatographie gazeuse avec différentes colonnes adaptées. L'influence de la température et de la vitesse du gaz vecteur sur les rendements est étudiée. Un schéma cinétique selon Broido-Shafizadeh (voir 2.4), légèrement modifié est utilisé. Les données expérimentales sont bien décrites par le modèle.

L'étude de Herring et coll. [HMG⁺04] porte sur la capacité de différents constituants modèles de la biomasse de former des PAH. La capacité de former du charbon est également évoquée. La pyrolyse se fait en chauffant un échantillon de biomasse à l'aide d'un laser à longueur d'onde adaptée. La vitesse de chauffe est supérieure à $1000\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. Les différents rendements en charbon sont donnés en fonction des conditions opératoires. Le temps de pyrolyse n'a pas d'influence au contraire de la température. Pour une température de 200°C , la cellulose est transformée jusque $95,2\%$ massique en charbon, tandis que pour une température de 375°C , le rendement n'est que de $30,3\%$. Ils déterminent également que dans le charbon formé à partir de la cellulose plus de liaisons d'hydrogène sont formées que dans les charbons des autres composés modèles. La cellulose forme le plus de composés PAH lors de sa décomposition. Les PAH proviennent de la décomposition du premier charbon formé. Une relation entre la quantité de liaisons hydrogènes et la capacité de former des PAH est évoquée.

A.2.2 Aperçu des publications sur le xylane

Antal et Varhegyi [VAJ89] mènent une étude en ATG sur différents composés modèles tel que la cellulose et le xylane, afin de déterminer le schéma cinétique adapté à chaque type de biomasse. Cinq différents types de réactions sont testés et les courbes obtenues comparées aux résultats expérimentaux. La dégradation de la cellulose est bien décrite par un schéma réactionnel d'une simple réaction d'ordre 1, tandis que pour la décomposition du xylane, la simulation atteint les meilleurs résultats pour l'intervalle des vitesses de chauffe testées (10 à $80^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) en utilisant deux réactions successives. Des énergies d'activation et des constantes cinétiques sont données.

Di Blasi et Lanzetta [DBL97] portent un échantillon de xylane dans un réacteur de quartz à des températures de 200 à 340°C . La vitesse de chauffe varie entre 40 et $70^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ et est atteinte à l'aide de radiation de lampes infrarouges. Dans un premier temps, l'échantillon est chauffé jusqu'à la température souhaitée, dans un second temps cette température est maintenue jusqu'à consommation totale de l'échantillon. Deux phases sont décrites par les auteurs, d'abord, la phase rapide, caractérisée par une compétition entre la formation d'un composé solide intermédiaire

et celle des volatils. A cette phase rapide suit une phase lente, qui est déclenchée à partir des températures de 250°C . Dans cette phase, le charbon, les gaz et les vapeurs se forment à partir des produits intermédiaires. Pour les deux phases, les auteurs déterminent à l'aide d'une modélisation des constantes cinétiques et les énergies d'activation. Ils les comparent aux quelques rares valeurs connues dans la littérature pour le xylane ([VAJ89], ou aussi [KML89] qui sera abordé dans la partie 2.5).

Zerouh et Belkbir [ZB00] étudient la décomposition thermique du xylane sous azote par analyse dilatométrique. Ils trouvent que la variation de la longueur d'un échantillon se fait en fonction de la température. Le solide, au moment de perdre du poids, se dilate ou se contracte selon le domaine de température considéré. Plus la température est élevée, plus la résistance mécanique de l'échantillon baisse, une polymérisation, ainsi qu'une dégradation et des agitations moléculaires ont lieu. Ces phénomènes entraînent un changement de la structure qui provoque les variations dimensionnelles de l'échantillon. Les auteurs déterminent différents intervalles de température, qui sont tous rapportés à une variation dimensionnelle qui est liée à un phénomène du à la pyrolyse. Les différentes variations dimensionnelles sont alors mises en évidence avec les pertes en poids associées. Fisher et coll. déduisent dans leur publication [FHWK02] que le comportement de dégradation thermique d'un composé dépend beaucoup de son degré de cristallisation et de polymérisation. Ils travaillent sur la pyrolyse de cellulose (voir 2.3.1, pectine et de xylane du bouleau en ATG). Dans leurs travaux ils déterminent le changement qui se fait dans la structure des composés modèles pendant la pyrolyse par analyses MEB. La cellulose ne change pas de structure pour des vitesses de chauffage appliquées en ATG (jusqu'à $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), le xylane montre une phase fondue. L'augmentation de la vitesse de chauffage en passant à un autre outil non précisé vers $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ montre que les deux composés passent par une phase fondue pendant la pyrolyse.

Svenson et coll. [SP04] étudient la pyrolyse des trois composés modèles de la biomasse, cellulose, xylane de bouleau et lignine de bouleau, ainsi que du bois de bouleau. Les études se font dans un réacteur appelé «single particle reactor», qui consiste d'un tube vertical (refroidi dans un premier temps pour ne pas déclencher la pyrolyse) dans lequel une particule est introduite en haut. La particule tombe sur une petite table en céramique qui est connectée à une balance mesurant en continu. Le système est chauffé par induction. Des thermocouples mesurent la température du gaz vecteur argon dans le système. Les gaz produits ne sont pas analysés, la perte de masse et la masse de charbon sont déterminées. Il n'y a pas de notion de vitesse de chauffage dans la publication. Un résultat surprenant de cette étude par rapport à d'autres est le fait que le xylane produit jusqu'à 70% massique de charbon, plus que la lignine dans les mêmes circonstances.

Alén et coll. [AKO96] donne un schéma de produits provenant d'hémicelluloses, il distingue sept classes de produits. Les produits provenant de xylane sont séparables en quatre groupes majeurs : les volatils, c'est à dire monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, acide formique et acide acétique, les lactones, furanes et autres. Pour des températures de 400 à 1000°C , la production des *volatils* est favorisée lors de la pyrolyse. Les chercheurs indiquent que le xylane est le composé modèle ayant la plus faible stabilité thermique, sa décomposition commençant à

des températures basses d'environ 250°C . Ils expliquent ce phénomène par le fait que le xylane est amorphe. Ces indications sont en concordance avec la publication de Demirbas [Dem00]. Demirbas précise que la perte de masse commence par dévolatilisation des groupes méthoxy pour des températures en dessous de 200°C . Le xylane commence à fondre.

A.2.3 Aperçu des publications sur la lignine

Britt et coll. [BBI⁺00] étudient le comportement de composés modèles de la lignine, tel que le phénytyle phényle ether, PPE⁷ et ces dérivées méthoxylées. Ces composés modèles ont les mêmes structures majoritaires qui dominent dans la lignine ($\beta - O - 4 - liaison$). La pyrolyse se fait à 500°C et se déroule sous vide ce qui implique que la vitesse moléculaire et la géométrie du réacteur jouent sur le temps de séjour des molécules. Des calculs donnent un temps de séjour de 10 ms pour une concentration de 10^{-8} à $10^{-9}\text{ mol.L}^{-1}$. Sous de telles conditions, seules des réactions du type uni- et bimoléculaire (combinaison de deux radicaux) peuvent se dérouler. Les études aident à déterminer différents schémas de réaction qui peuvent se dérouler lors d'une pyrolyse de lignine, les auteurs proposent 8 schémas. Les auteurs concluent que les chemins des réactions s'avèrent plus complexe qu'attendu au départ et qu'il faut donc approfondir cette étude. Jegers et coll. [JK85] travaillent dans un réacteur hermétiquement fermé et rempli de gaz inerte (azote). Le réacteur est un tube d'acier rempli de biomasse. Le réacteur est chauffé (300 à 500°C , temps de chauffe $2,5\text{ min}$). Le temps de pyrolyse varie entre 5 et 120 min . Le réacteur est ensuite refroidi instantanément dans de l'eau glacée, séché et pesé, ce qui permet d'effectuer un bilan de matière. Puis le réacteur est ouvert dans une atmosphère d'hélium et à l'aide d'une seringue des gaz sont prélevés et analysés en chromatographie gazeuse. Une analyse des vapeurs condensés termine la manipulation. Les lignines étudiées sont la lignine Kraft, la milled wood lignine et la lignine Kraft mélangée à de tétraline⁸. Deux différentes tailles de réacteur sont utilisés pour étudier l'influence de la géométrie du réacteur sur les rendements et les cinétiques. L'évolution de différents produits en fonction du temps de pyrolyse est donnée, à partir de 30 min les rendements des différents gaz permanents n'évoluent plus. Pour les vapeurs condensables 19 espèces sont qualifiées. Des différences faibles dans le comportement des deux différents lignines sont observées, notamment en ce qui concerne le rendement en méthanol.

Petrocelli et Klein [PK84] travaillent avec le même type de réacteur. Ils étudient la pyrolyse de la lignine Kraft en approchant le problème par l'utilisation de quatre composés modèles différents de cette lignine, notamment le 1,2 diphényléthane, le cis- et trans stilbène, le diphénylméthane et le triphényléthylène. Les études leur permettent de déterminer des schémas de réaction de la dégradation de la lignine. Ils déterminent la réactivité de différents types de liaison.

Demirbas [Dem00] travaille sur les mécanismes de la dégradation de la lignine. Il s'intéresse surtout à la scission des liaisons aromatiques et méthyliques de la lignine due à la pyrolyse. Dans cette publication il propose des mécanismes qui expliquent d'où proviennent les différents

⁷ $C_6H_5CH_2CH_2OC_6H_5$

⁸1,2,3,4-Tétrahydronaphtalène, $C_{10}H_{12}$

produits d'une pyrolyse de lignine. Il aborde le cas pour la cellulose et l'hémicellulose également. Amen-Chen et coll. s'intéressent dans leur review [ACPR01] à la production des phénols à partir de la lignine. Ils étudient l'influence de la structure initiale sur le comportement pyrolytique : plus une chaîne alcylique est longue, plus elle est réactive. La formation de méthane par contre dépend beaucoup de la température. Les auteurs proposent des mécanismes de la dégradation thermique sous atmosphère inerte de guaiacol, mais aussi de lignine. L'influence de catalyseurs est évoquée. Les catalyseurs augmentent la masse de charbon formée. Ils observent également une augmentation des pertes de masses.

Montane et coll. [MTFF05] étudient la décomposition thermique de la lignine Kraft dans un ATG afin d'obtenir du charbon activé. Pour cela, ils préparent de la lignine Kraft imprégnée à différents degrés avec de l'acide phosphorique. Ils obtiennent grâce à un schéma cinétique et des résultats en ATG des constantes cinétiques. Malheureusement, la lignine Kraft pur n'est pas étudiée.

Dans les études de Herring et coll. (mentionnées dans section A.2.1), [HMG⁺04], le rendement en charbon pour la lignine OCL est donné suite à une pyrolyse rapide par adsorption d'un rayonnement laser. Il est de 93,2% massique pour une température de 200°C, comparé à 69,8% à 375°C.

Ferdous et coll. [FDB⁺01, FDBT02] utilisent un réacteur à lit fixe pour étudier la pyrolyse de la lignine. Deux types de lignine sont employés, la lignine alcell et Kraft. La température du réacteur varie entre 350 et 800°C, la vitesse de chauffe varie entre 5 à 15°C.min⁻¹. Le but des recherches est de trouver un gaz riche en hydrogène. Les auteurs donnent la composition des gaz produits. Pour une augmentation du débit de gaz vecteur d'hélium de 13,4 à 33g.min⁻¹.g_{lignine}⁻¹, la fraction volumique d'hydrogène augmente de 43 à 66% pour la lignine Kraft et de 31 à 46% pour la lignine Alcell à une température de 800°C. A cette température et avec le petit débit du gaz vecteur, une augmentation de la vitesse de chauffe de 5 à 15°C.min⁻¹ provoque des conversions de lignine plus élevées, de 56 à 65% massique pour la lignine Alcell, de 24 à 31% volumique en ce qui concerne la fraction d'hydrogène dans le gaz produite à partir de cette lignine. Une baisse de la température de 800°C à 350°C entraîne des conversions plus faibles, elle baisse à 28% pour la lignine alcell et de 57 à 25% pour la lignine Kraft. La deuxième publication, [FDBT02] discute la modélisation. Les réactions sont supposés d'ordre 1 et irréversibles, la résolution donne droit à des constantes cinétiques et des énergies d'activation.

Sharma et coll. [SWB⁺04] consacrent leurs études au charbon formé lors de la pyrolyse de lignine et leurs réactivités concernant la formation des PAH. Le charbon de l'étude est préparé par pyrolyse à des températures de 150 à 500°C, ensuite le charbon est analysé par FTIR, RMN, rayons X, BET et SEM. Les auteurs remarquent que pour des températures qui augmentent, les rapports H/C et O/C baissent. Les charbons obtenus sont ensuite pyrolysés à une température de 700°C dans un réacteur tubulaire afin de voir la quantité de PAH libérés. Il s'avère que des charbons préparés à des températures élevées émettent des quantités plus élevées de PAH que des charbons préparés à températures modestes.

Les travaux menés au four à image sur la pyrolyse de la lignine et publié dans [BBF⁺05] sont

abordés dans la partie expérimentale de cette thèse (chapitre 4).

A.2.4 Aperçu des publications sur les biomasses réelles

Rendements optimaux des produits charbon, vapeurs et gaz Tsai et ses collègues [TLC07] travaillent dans un réacteur à lit fixe à l'échelle laboratoire : dans un cylindre horizontal, la biomasse, constituée de paille de riz, est disposée dans un récipient. La masse totale de la biomasse varie entre 11 et 21 g. Le système est balayé en continu par un gaz vecteur, de l'azote, entre 500 et 1500 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. La température au sein du réacteur est atteinte par induction et peut varier entre 400 et 800°C, la biomasse a un temps de séjour de 1 à 8 minutes. Elle est caractérisée par une taille de particules de différents gammes : de 0,42 à 0,5 mm, de 0,25 à 0,42 mm, de 0,177 à 0,25 mm et de 0,125 à 0,177 mm. La vitesse de chauffe est de 100 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. Les chercheurs déterminent que des températures hautes favorisent la formation des vapeurs et défavorisent celle du charbon. Ils trouvent que la vitesse du gaz vecteur, la vitesse de chauffe et le temps de séjour n'ont pas d'influence détectable sur les rendements. La taille des particules par contre influe sur les résultats, plus la taille est grande, plus faible est la quantité de charbon et de vapeurs sont produits. Il n'y a pas d'informations sur la production des gaz. Ainsi les auteurs font des essais supplémentaires dans un GC-MS, ce qui leur donne des informations sur la composition du gaz, notamment en hydrocarbures, et la composition des vapeurs produits lors de la pyrolyse lente.

Shuangning et coll. [SZB⁺06, SWB05] travaillent dans un lit entraîné. Quatre différentes biomasses, la paille de blé, la coque de la noix de coco, la paille de riz et Trognons de coton sont étudiées à des températures variantes. Les auteurs étudient l'influence de la température (entre 480 et 630°C), du débit de gaz vecteur argon (5,17 à 6,21 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), du temps de séjour (0,115 à 0,240 s) et de la vitesse de chauffe (1,3 à 2,1 $10^4 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$) sur les différents rendements en charbon et volatiles. Malheureusement le système ne permet pas aux auteurs de distinguer les vapeurs de pyrolyse des gaz de pyrolyse. Ils concluent qu'une augmentation de la température et du temps de séjour entraînent une augmentation la fraction massique des volatiles. Ceci s'explique facilement par des effets de craquage. Néanmoins, les auteurs essaient de modéliser le processus de décomposition thermique de la biomasse. Ils trouvent des valeurs très basses pour les énergies d'activation et les constantes cinétiques, ce qu'ils expliquent par la grande valeur de la vitesse de chauffe. Le «thermal lag», décrit pour une première fois par Antal [NAJ96], permet d'expliquer cette grande différence des valeurs déterminées par rapport à des valeurs connues grâce aux analyses en ATG. Voir aussi 2.3.1.

Ainsi, Jand et coll. [JF05] étudient dans un lit fluidisé l'influence de la taille de particules de bois de hêtre, qui varie entre 5 et 20 mm, de la température, qui varie entre 560 et 740°C et le rapport de vitesse de fluidisation, qui est le rapport entre la vitesse du gaz vecteur sur la vitesse minimale pour obtenir la fluidisation. Ce rapport varie entre 2 et 4,8. Le caloporteur de leur système est du sable d'une taille moyenne de 380 μm . Ils étudient également l'influence du type de gaz vecteur, variant entre l'azote, la vapeur et de l'air. La masse de bois qui se trouve à

l'intérieur du réacteur est toujours de 2,5 g, le temps de séjour varie en fonction des conditions choisies entre 0,10 à 0,15s. Ils trouvent que pour des températures élevées, la masse de charbon produite est inférieure que pour des températures basses. La masse de charbon augmente par contre avec une augmentation de la taille de particules. Pour une température constante, le temps de dévolatilisation est proportionnelle à la taille des particules. Les chercheurs donnent des graphiques qui montrent la distribution des différents produits en fonction des conditions. Ils étudient la composition du gaz. Un modèle d'ordre 1 concernant la consommation du bois conclut la publication. Le modèle décrit bien les résultats expérimentaux.

Raveendran et ses collègues publient en deux parties leurs travaux réalisés dans un réacteur à lit fixe [RGK95, RGK96]. La première publication traite des résultats obtenus dans leur réacteur avec douze différentes biomasses réelles. Ils pyrolysent dans des conditions appelés isothermes à 500°C entre 10 à 25 g de biomasse. Le charbon obtenu est analysé, ainsi que le rendement en vapeurs et gaz. En fonction de la quantité des minéraux dans la biomasse initiale, qui est régulé grâce à un lavage, les auteurs formulent des lois de prévision sur la quantité des vapeurs formés en s'appuyant sur les résultats expérimentaux. Ils remarquent que la fraction de lignine dans la biomasse initiale joue un rôle crucial, ainsi ils révèlent dans leur deuxième publication [RGK96] des résultats obtenus dans leur lit fluidisé en confirmant l'influence de la composition initial de la biomasse.

L'approche de Gonzales [GRGG⁺05] consiste à donner un aperçu complet des produits obtenus lors de la pyrolyse de coquilles d'amandes dans un lit fluidisé. Ils donnent les rendement en gaz, charbon et vapeurs en fonction de la température qui varie entre 300 et 800°C, déterminent le pouvoir calorifique de chacun des produits et donnent une analyse complète de chacun des trois produits (analyse BET pour le charbon, analyse des paramètres physico-chimique des vapeurs, analyse de la composition des gaz).

Onay et coll. [Ona07] étudient dans un lit fixe la pyrolyse de coquilles de pistaches afin d'augmenter le rendement en huiles de pyrolyse. Pour y parvenir, ils testent différents conditions au sein du réacteur (variation de la vitesse du gaz vecteur azote entre 50 à 400cm³.min⁻¹, variation de la vitesse de chauffe entre 5 et 800°C.min⁻¹, variation de la température finale entre 400 et 700°C). Ils arrivent à atteindre un rendement en huiles de pyrolyse de 57,6%. Une étude sur deux types de catalyseurs leur permet d'améliorer le rendement jusqu'à 70%.

Les études d'Ates [APP06] sur les biomasses euphorbia rigida et paille de sésame portent sur l'ajout d'un catalyseur afin d'améliorer le rendement en huiles de pyrolyse. Une étude complète de la composition des huiles obtenues conclut cette publication.

Adam [AAL⁺06] travaille également sur l'influence de catalyseurs sur les rendements de pyrolyse de spruce wood. Il travaille à une température constante de 500°C. Sept différents types de catalyseurs sont testés, tous permettent d'augmenter le rendement des gaz et des vapeurs.

Lédé et coll. [LVAV86, LBNF07] fait des essais dans un réacteur innovant, le cyclone. Le but classique d'un cyclone est la séparation de particules d'un gaz. Les chercheurs chauffent les parois d'un cyclone et envoient un gaz chargé de particules de biomasse dans le cyclone. Ceci déclenche la réaction de décomposition thermique des particules de biomasse qui sont projetées contre les pa-

rois et ainsi pyrolysées par le contact. Les gaz et vapeurs formés sont entraînés par le gaz vecteur, de l'azote, le charbon restant glisse vers le bas du cyclone dans un récipient, il est ainsi séparé. C'est un système qui travaille en continu. Dans les travaux plus récents, [LBNF07], les chercheurs travaillent avec des granulés d'un mélange de hêtre et de chêne. Les parois sont chauffées à une température variant entre 900 et 983K, ce qui avantage la production des huiles de pyrolyse. L'huile produite peut être séparée en différentes fractions, lourdes, légères et aérosols. Les auteurs analysent et caractérisent ces différentes fractions à l'aide des propriétés physico-chimiques et comparent ces données à ceux d'autres chercheurs. Auparavant à ces études, il a été démontré que la température de pyrolyse influence le rendement en huiles, gaz et charbon [Bro03]. En effet, une température haute permet de produire plus de gaz, tandis qu'une température basse favorise la production des huiles.

Lee et coll. [LKPK05] étudient dans un lit fluidisé l'influence de la température sur le rendement en huiles de pyrolyse. La température varie entre 400 et 600°C, la biomasse est la paille de riz qui est introduite dans le réacteur à un débit de 1 kg.h⁻¹. La taille de particules de biomasse est d'environ 5 mm, le sable utilisé comme caloporteur a une taille de particules proche de 0,4 mm. Le temps du séjour des gaz produits est de 2 à 3 s. Le charbon formé lors du procédé de pyrolyse est séparé grâce à un cyclone et un filtre à chaud, ceci permet de réduire la fraction de particules solides dans les huiles de pyrolyse. Les auteurs déterminent des températures entre 410 et 510°C en étant favorable pour la production des huiles de pyrolyse (rendement allant jusque 50% massique). Ils remarquent que pour des températures élevées, la formation des gaz augmente. Les auteurs étudient également le lavage de la biomasse, afin d'enlever des minéraux qui sont nombreux dans la paille de riz. Le lavage permet d'augmenter le rendement en huiles de pyrolyse à 60% massique.

Luo et coll. [LWL⁺04] étudient également le comportement de la paille de riz dans un lit fluidisé afin d'obtenir des huiles de pyrolyse. Ils comparent les rendements obtenus avec la paille de riz à trois autres types de biomasse, du bois (*Fraxinus mandshurica*, c'est à dire le frêne, *Cunninghamia lanceolata* (une sorte de sapin de la même famille que les cyprès), *Pterocarpus indicus*, une espèce de fabacées). En variant la température de pyrolyse, ils déterminent une température optimale à laquelle ils obtiennent le meilleur rendement en huile de pyrolyse. Cette température est de 500°C. Pour des températures plus élevées, la fraction d'huiles produits diminue et celle des gaz produits augmente. Le rendement pour la paille de riz est sous les conditions favorables de 34% massique, comparé à 40%, 54% et 56% pour les types de bois, dans l'ordre qu'ils sont mentionné plus haut. Dans l'huile obtenue avec la paille de riz la fraction en eau est la plus élevée, de 54%. Les résultats de ce système pilote, qui est alimenté avec un débit de biomasse de 3 kg.h⁻¹ permettent de dimensionner un pilote à plus grand échelle pour un débit de biomasse de 20 kg.h⁻¹. Des résultats sur ce pilote ne sont pas encore disponibles. Dans une deuxième publication [LWC05], les mêmes chercheurs modélisent le procédé de pyrolyse en lit fluidisé en se basant sur des équations de transfert de chaleur et de matière. Le modèle leur sert à étudier l'influence de la taille de particules, du débit de biomasse, de la température de pyrolyse et de la vitesse de montée en température. Ils trouvent que la température de pyrolyse est le facteur

ayant le plus grand impact sur les résultats obtenus.

Zhang et coll. [ZYLR05] essaient également d'optimiser le rendement en huiles de pyrolyse dans leur réacteur à lit fluidisé. La biomasse étudiée est de la sciure, le type n'étant pas spécifié. Le débit de la biomasse en entrée est de 5 kg.h^{-1} . Les chercheurs constatent que le rendement en huile de pyrolyse est maximal pour des températures proches de 470°C et des temps de séjour courts, c'est à dire des débits de gaz vecteur élevés. Les rendements obtenus en huile de pyrolyse varient autour de 70% massique. Une deuxième partie de l'étude porte sur l'amélioration des huiles de pyrolyse obtenues. Cette amélioration consiste en une séparation des phases aqueuses et huileuses suivie d'une amélioration de la partie huileuse par réaction catalytique dans un autoclave. Les produits obtenus sont analysés en détail.

Bridgwater et coll. [BGBB07, BBGB07] travaillent dans un lit fluidisé circulant. La première publication, [BGBB07], décrit le système utilisé sous ces aspects plutôt théoriques, ce que les auteurs appellent les performances froides. En ce qui concerne les essais réels de pyrolyse, la deuxième publication, [BBGB07], met en lumière les performances à chaud du système. Les auteurs travaillent sur l'amélioration du rendement en huiles de pyrolyse. Pour y arriver, ils varient le débit de la biomasse entrant (8 à 11 kg.h^{-1}), la vitesse du gaz fluidisant (12 à 16 kgair.h^{-1}), la quantité d'air par rapport au gaz inerte ($0,214$ à $0,318$), la température (490 à 610°C) et le temps de séjour des vapeurs formés (370 à 460 ms). Le caloporteur du système est du sable. Les auteurs montrent plusieurs bilans de matières. Le meilleur rendement en liquides est de 61,5% massique.

Di Blasi et coll. [DBBSH01] travaillent sur du bois dur, du hêtre et du marronnier, et du bois mou, du sapin Douglas et du pin redwood. Un échantillon de biomasse sous forme d'un long bâton cylindrique d'un diamètre de $6,5 \text{ cm}$ est irradié sur ces cotés latéraux à l'aide de quatre lampes infrarouges à l'intérieur d'un réacteur en quartz qui est balayé par le gaz vecteur, de l'azote. La masse des gaz, du charbon et les liquides produits peut être mesurée ainsi que la composition du gaz. Les flux de chaleur sont de 28 à 80 kW.m^{-2} , la vitesse de chauffe se trouve entre $0,1$ à $0,7 \text{ K.s}^{-1}$, ce qui amène le système à l'intérieur du bâton à des températures entre 600 à 950 K . Du à l'épaisseur de l'échantillon, la pyrolyse est contrôlée par le transfert de chaleur. La conclusion des travaux vise à expliquer les différences entre des bois mous et des bois durs : selon les chercheurs, les produits obtenus par les deux bois durs diffèrent entre eux tandis que les deux types de bois mous produisent des produits semblables. La conclusion des chercheurs est donc que ce n'est donc pas le fait d'avoir un bois mou ou dur qui importe, c'est à dire la variété du bois, mais qu'il est nécessaire de connaître la composition chimique d'une biomasse.

Les travaux de [SMRA05] portent sur des biomasses telles que les coquillages de noix et de noisettes. Les échantillons sont pyrolysés au foyer d'un miroir à l'aide du rayonnement solaire. Les chercheurs donnent peu d'informations sur les conditions opératoires atteintes, néanmoins ils donnent des informations sur le rendement en charbon obtenu en fonction de la température de pyrolyse. Ils ne donnent pas d'indice sur la manière dont ils déterminent cette température de pyrolyse. La publication est conclue par des calculs de l'ordre chimique : les chercheurs déterminent la quantité d'énergie solaire stocké dans les gaz produits, la valeur obtenue est de 33%. Des pu-

blications plus détaillées sur ces recherches n'ont malheureusement pas été trouvées.

Influence de catalyseurs ou des inorganiques Une thèse préparée par M. Auber est actuellement en cours dans le même laboratoire et sur la même installation, mais portant sur les effets catalytiques d'un choix de minéraux sur la pyrolyse. Une communication orale issue des travaux de cette thèse est disponible [ACK⁺07]. La suite de ce paragraphe montre donc que quelques travaux exemplaires, sans de rentrer trop dans les détails.

Beaucoup de travaux sont réalisés pour déterminer l'influence de catalyseurs sur le comportement thermique de la biomasse. Les études réalisées portent soit sur de minéraux présents dans la biomasse, soit sur des catalyseurs rajoutés délibérément sur la biomasse pour voir leur influence. Dans les travaux qui évoquent l'influence des minéraux sur la biomasse, la plupart des chercheurs essaient de retirer les minéraux de la biomasse en la lavant. Différentes méthodes de lavage existent [GMVP04, GVP05, VGDB04, TW98, YYC⁺06c], à l'eau froide, à l'eau chaude, avec des acides [SGB⁺06]. Il faut quand même mentionner qu'un lavage à l'acide dégrade la biomasse initiale d'une telle manière, que l'influence des minéraux, certes retirés, n'est pas le seul phénomène observé par rapport à la biomasse avant lavage. D'autres chercheurs étudient l'impact du rapport entre taille de particules et leur fraction en minéraux sur le comportement pyrolytique [BDJ⁺07]. Plus les grains de biomasse sont petits, plus la fraction des minéraux est élevée, ceci pour une même biomasse, triée en fonction de tailles de ses grains. Dans la plupart des cas, la fraction inorganique, qui ne réagit pas, diminue la réactivité de la biomasse [GMVP04, GVP05], ils agissent donc en tant qu'inhibiteur [YYC⁺06c]. D'autres catalyseurs testés montrent une baisse de la température initiale de début de dégradation, comme le K_2CO_3 , qui joue également sur la composition des gaz. La plupart des auteurs observent un changement de la structure du à l'influence des catalyseurs ([YYC⁺06c, KCTC05, FBD⁺07]. Les changements structurelles peuvent avoir lieu en ce qui concerne le charbon produit comparé à un charbon produit d'une biomasse sans action de catalyseur [FBD⁺07], mais également sur la structure initiale de la biomasse [YYC⁺06c].

Koppolu [KPC04] étudie l'influence de différents inorganiques tel que Ni, Zn et Cu, ajoutés par imprégnation sous forme d'acétate, sur la pyrolyse de résidus de paille de blé (la partie qui reste sur les champs après la récolte) dans un réacteur à lit entraîné. La température de pyrolyse est de $600^\circ C$, le temps de séjour des gaz de 1,4s, le débit du gaz vecteur azote varie entre 274 et $307 L.min^{-1}$. Des bilans de matières bouclent entre 79 et 92%. Le but des études est de retrouver les inorganiques après la pyrolyse dans les différents produits récupérés. L'idée globale est de récupérer des métaux précieux qui ne sont pas valorisés dans des cas similaires, mais qui peuvent présenter jusque 30% massique d'une biomasse. Les auteurs indiquent des bilans sur les différents métaux, se basant sur des analyses complètes des différents produits obtenus tel que le charbon, les vapeurs et les gaz. Pour les différentes biomasses étudiées, le rendement moyen en charbon

est de 20% massique. Le rendement en vapeurs est très faible et est égal à environ un pourcent massique. C'est de cette masse que, selon les auteurs, viendrait l'erreur sur les bilans de matières. Le rendement en gaz est de 66% en moyenne. L'imprégnation avec l'acétate de nickel donne un rendement en gaz plus élevé que les autres imprégnations ou une biomasse non-imprégnée. La fraction volumique moyenne d'hydrogène dans le gaz est de 16%, du monoxyde de carbone de 43%.

Dans un réacteur à lit fixe à une température donnée de 500°C et un temps de séjour de 100 ms , Brown et coll. [BHDD03] font des essais de pyrolyse sur sept différents types de biomasse. Chaque type de biomasse choisi est divisé par les auteurs en cinq différentes parties qui sont étudiées indépendamment l'une de l'autre : le bois des grûmes, les feuilles ou aiguilles, l'écorce, les branches et des plaquettes de bois. Le gaz vecteur choisi est de l'hélium d'un débit de $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Les auteurs essaient de déterminer un lien entre la composition des bois mous et des bois durs sur leur comportement pyrolytique. Ils concluent de leurs essais que la différence chimique des bois joue sur le comportement pyrolytique, mais qu'il faut surtout prendre en compte la quantité des minéraux présents dans le bois qui modifie le comportement. Leurs résultats servent de base pour un modèle de propagation de feu dans des forêts.

Un autre type d'installation à l'échelle laboratoire est le réacteur du type réacteur à chute libre. Le principe de ces réacteurs est d'envoyer des particules de biomasse dans un tube balayé par un gaz vecteur, l'intérieur de ce tube chauffé à la température référence de pyrolyse. Le réacteur est alimenté successivement par des grains de biomasse par le haut, en bas du réacteur les gaz, le charbon et les vapeurs sont récupérés. Li et ses collègues [SXL⁺04] travaillent avec un tel système sur de la paille de légumes et des noyaux d'abricot. La température de référence varie entre 500 et 800°C , le gaz vecteur est de l'azote et la taille des particules varie entre différentes gammes, de $0,45$ à $0,9\text{ mm}$, $0,2$ à $0,3\text{ mm}$, $0,3$ à $0,45\text{ mm}$, $0,45$ à $0,9\text{ mm}$ et $0,9$ à 2 mm . Des tests supplémentaires sont effectués dans une ATG avec une gamme de particules entre $0,076$ à $0,15\text{ mm}$. Il s'avère que la taille des particules a une influence sur les rendements en gaz, charbon et vapeurs : plus la taille de particules est petite, plus de gaz est produite. Les auteurs se concentrent surtout sur la production d'hydrogène, en fonction de la taille de particules choisie qui joue sur la composition du gaz. La plus avantageuse composition, c'est à dire la plus grande fraction d'hydrogène, est trouvée pour les particules petites. Les auteurs expliquent ce phénomène par la température plus haute de la pyrolyse de ces particules qui est due à un transfert de chaleur plus rapide jusqu'au sein de la particule. Ils comparent également les deux types de biomasse étudiés entre eux et concluent que des biomasses pauvres en lignines produisent pour une même taille de particules des gaz plus riches en hydrogène. Un autre travail a été effectué dans ce même réacteur et sous les mêmes conditions [WXZ⁺06]. D'autres types de biomasse sont étudiés par les chercheurs, comme par exemple le tabac. Les résultats trouvés confirment les travaux publiés dans [SXL⁺04] en ce qui concerne la production d'un gaz riche en hydrogène. Des essais supplémentaires sont effectués sur l'influence des inorganiques sur les biomasses, les auteurs parlent notamment de Fe_2O_3 , K_2O et de CaO . En effet, la paille de légumes contient beaucoup de minéraux. Les auteurs attribuent à ces minéraux un rôle positif de type catalytique

lors du craquage du charbon et des vapeurs au sein du réacteur (Le temps de séjour des particules solides et du gaz est inférieur à 2 secondes).

Modélisation La détermination des énergies d'activation en ATG est souvent étudiée. Dans les différents cas, l'influence de différents paramètres comme la vitesse de chauffe [HAYK06, LK00, SSJ96, YYC⁺04], la maturité d'une herbe [BHV06], la porosité de la biomasse initiale [LK00] sont étudiés. Ainsi, Meszaros et coll. étudient la pyrolyse du peuplier en variant la quantité d'oxygène dans le gaz vecteur [MVJM04]. Les auteurs trouvent que les énergies d'activation mesurées en pyrolyse correspondent aux énergies d'activation trouvées en combustion. Des résultats contradictoires sont publiés dans [FSL⁺06] : Les auteurs trouvent une dépendance de l'énergie d'activation de la fraction d'oxygène dans le gaz vecteur.

Groenli et coll. [GM00, GVDB02] travaillent dans un réacteur en pyrex dans lequel une particule est chauffée par radiation jusqu'à réaction. La particule est un cylindre qui a les dimensions 20mm en diamètre et 30mm en longueur. Ils étudient le comportement de différents types de bois, sapin rouge, pin et bouleau. La source de radiation est une lampe de xénon qui fournit des densités de flux allant de 80 à 130 $kW.m^{-2}$. L'influence de la densité de flux sur les rendements en charbon, vapeur et gaz est étudiée et remarquée. Une modélisation conclut les travaux d'une manière satisfaisante.

Baumlin et coll. [BBF⁺05] étudient le craquage des vapeurs formées précédemment lors d'une pyrolyse de biomasse dans un four. A l'aide de jets gazeux (gaz inerte) injectés dans le réacteur ils parviennent à parfaitement agiter le volume dans le réacteur. Cet outil leur permet d'étudier les cinétiques du craquage des vapeurs formés lors d'une pyrolyse de biomasse.

Thurner et coll. travaillent dans un réacteur du type batch [TM81] à des températures entre 300 et 400°C sur la pyrolyse de la sciure de chêne. Ils analysent tous les produits obtenus en terme de masse et de composition. Ainsi, une analyse CHON leur donne des informations sur le charbon formé, tandis que des analyses en chromatographie gazeuse leur révèlent la composition des gaz produits. Une analyse des vapeurs conclut les résultats. Ils trouvent que la teneur en carbone est plus grande pour des températures de pyrolyse élevées. Un modèle simple leur permet de déterminer les énergies d'activation et les constantes chimiques respectives.

Travaux qui portent sur le gaz produit Guehenneux et coll. travaillent dans un système qu'ils appellent four à rotation [GBB⁺05]. Les biomasses étudiées sont la paille et des brins ou tiges. La température du four est de 550 à 650°C, le débit de biomasse est de $1kg.h^{-1}$. La rotation du four varie entre 1 à 9 $tours.min^{-1}$, il est alimenté en continu par la biomasse, des analyses de gaz et vapeurs produits se font en ligne. Le but de cette étude est de déterminer les meilleurs paramètres pour obtenir un gaz pauvre en goudrons et ayant un rapport d'hydrogène sur monoxyde de carbone de 2. Les chercheurs ne trouvent pas de meilleure combinaison des

paramètres pour parvenir au but de leurs deux exigences. Le meilleur rapport entre hydrogène et monoxyde de carbone obtenu est de 1,004, mais d'autres paramètres permettent d'obtenir un gaz plus pauvre en goudrons.

Yang et coll. [YYC⁺07] travaillent dans un lit fluidisé sur les différents composés modèles d'une biomasse, la cellulose, l'hémicellulose, la lignine. 2g de biomasse sont pyrolysés, les gaz produits analysés à l'aide d'une analyse infrarouge. Le but de cette étude est de comprendre la provenance des différents types de gaz en fonction de la température de la pyrolyse et du composé modèle. La cellulose donne pour des températures basses et élevées que très peu de gaz, le seul gaz produit étant le méthane. La lignine forme beaucoup de CO et de CO_2 pour des températures élevées, tandis que ses deux gaz sont formés à partir de l'hémicellulose pour des températures basses.

Dans une autre étude, le même groupe de chercheurs cherche à déterminer les meilleures conditions pour obtenir un gaz riche en hydrogène [YYC⁺06a]. La biomasse étudiée est constituée des déchets de production de l'huile de palme, l'étude se fait dans une gamme de température entre 500 et 900°C. Plus la température au sein du réacteur est élevée, plus le rendement en gaz augmente et moins de charbon et de vapeurs sont formés. Les chercheurs réussissent à augmenter la fraction volumique de l'hydrogène de 4 à 33% rien qu'en modifiant la température de pyrolyse. Ils étudient également l'influence de différents types de catalyseurs, imprégnés directement sur la biomasse.

Matsuoka et coll. [MSK⁺06] étudient la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone en lit fluidisé étagé à des températures qui varient entre 500 et 700°C. La production de ces deux gaz à partir de la biomasse permet de produire des carburants de seconde génération grâce au procédé Fischer-Tropsch. Dans un premier temps, la biomasse est pyrolysée, dans un second temps, elle est gazéifiée. Ces deux processus sont localement séparés l'un de l'autre, dont le nom du procédé de lit fluidisé étagé. Le gaz vecteur est de l'argon à $2 L.min^{-1}$ pour la pyrolyse et de la vapeur d'eau à $0,1 L.min^{-1}$ pour la gazéification. La biomasse, la sciure du bois de chêne, est alimentée avec un débit de $0,08 g.min^{-1}$. Les auteurs étudient l'influence d'un catalyseur du type γ -aluminium-catalyseur, sur le rendement en hydrogène et monoxyde de carbone, ainsi que sur l'élimination de vapeurs. Dans un premier temps, lors de la pyrolyse, ce catalyseur poreux adsorbe les vapeurs formés dans ces pores, dans un deuxième temps, lors de la gazéification, les vapeurs sont craquées au sein du catalyseur. Ceci permet de diminuer le rendement en vapeurs et d'augmenter le rendement en hydrogène et monoxyde de carbone.

Lv et coll. [LCWT04] étudient l'influence de deux différents types de catalyseurs sur le comportement pyrolytique de la sciure de pin, de cellulose et de lignine. Leur but est d'obtenir un gaz riche en hydrogène. Les deux types de catalyseur sont le dolomite calciné et un catalyseur sur la base de nickel. La fraction volumétrique de l'hydrogène dans le gaz produit passe d'à peu près 16 à 19% pour les différentes biomasses à une fraction plus élevée de 28 à 32% pour le catalyseur dolomite et de 31 à 46% pour la catalyseur à base de nickel. Les auteurs modélisent le procédé, les résultats obtenus par modèle décrivent très bien les résultats expérimentaux.

Travaux qui portent sur les émissions Hansson et coll. [HSTA04] étudient la formation de $HNCO$, HCN et NH_3 en lit fluidisé avec des températures qui varient entre 700 et 1000°C. La biomasse étudiée est principalement de l'écorce, mais aussi d'autres biomasses riches en azote comme par exemple des haricots de soja ou la farine de la noix shea ou encore le petit lait. Ils déterminent que le rapport entre la formation de HCN et de NH_3 dépend fortement de la température et du composé étudié. Plus la température est élevée, plus grand est le rapport entre HCN sur NH_3 .

Pettersson [DSP02] et coll. font des études dans un four préchauffé sur les émissions d'alcalis émis par pyrolyse du bois de bouleau. Le four est chauffé à une température constant variant entre 350 et 850°C, dans lequel une quantité de biomasse variant entre 2 à 130mg est introduite. Ils déterminent que proportionnellement à leur masse, des petites particules émettent plus d'alcali que des grandes particules. Cette tendance est renforcée pour une augmentation de la température. L'étude sert de base pour mieux comprendre les émissions émis lors de la pyrolyse, gazéification et combustion en grandes installations industrielles.

Etudes qui portent sur le charbon produit Les études des chercheurs autour de Cetin, [CGM05], portent sur la structure du charbon formé. Leur intérêt est de mieux comprendre comment les différentes conditions opératoires dans un réacteur industriel de gazéification influencent la structure du charbon qui en revanche joue sur le craquage des vapeurs formés (temps de séjour). Ils forment donc du charbon sous différentes conditions opératoires à partir de bois de pin. Ils déterminent deux facteurs qui jouent sur quatre différents niveaux sur les caractéristiques du charbon.

1. Pour des pressions élevées, des charbons très poreuses sont formés. Ceci s'explique par le fait que les vapeurs et gaz formés lors de la pyrolyse restent enfermés dans le charbon plus longtemps que pour des pressions basses. Les parois du charbon sont fines.
2. Ils constatent également que pour des pressions élevées la surface totale du charbon baisse.
3. Pour une vitesse de chauffe élevée, la surface du charbon est très lisse. Les auteurs expliquent ce phénomène par des processus de fusion, moins de micropores se forment.
4. Ils déterminent que la vitesse de chauffe a également une influence sur la réactivité du charbon formé : plus la vitesse de chauffe est élevée, plus le charbon formé est réactif.

Une autre étude est menée sur la réactivité des biomasses et leurs charbons par Senneca [Sen07]. Les différentes biomasses dont provient le charbon sont des pellicules de grains de pin, cosses d'olives et des plaquettes bois de pin. Le charbon est préparé dans un lit fluidisé à 850°C sous atmosphère d'azote et pendant un temps de séjour de 5 minutes. La taille des particules initiales varie entre 3,35 et 5mm. Le charbon obtenu est moulu à une taille de particules inférieure à 300µm. Quelques échantillons ainsi préparés sont ensuite partiellement oxydés sous atmosphère d'air ou de dioxyde de carbone dans une étuve à 440°C ou 800°C. La porosité des différents

charbons est étudiée, ainsi que leur surface BET. Les différents charbons obtenus sont ensuite soit pyrolysés, soit gazéifiés, soit brûlés en ATG. La conclusion des travaux porte sur la réactivité des différents charbons obtenus. Le charbon de l'olive hus est le plus réactif, le moins réactif est celui du pine seed shells. Le charbon obtenu à partir du bois est le plus dense, les pores présents sont en majorité des macropores, c'est à dire ayant un diamètre supérieur à $1\mu m$. La réactivité observée selon les différents charbons et biomasses peut être expliquée selon la composition chimique et la microstructure. L'auteur remarque une influence perturbatrice des différents inorganiques sur les prévisions de réactivité selon la composition chimique et la structure. Il y a des effets supplémentaires à prendre en compte.

Une étude comparable a été menée par Shim et coll. [SHB04]. Les chercheurs préparent du charbon à partir de deux biomasses, telle que la pectine et du coton. La préparation se fait à une vitesse de chauffe lente de $1K.s^{-1}$ entre 400 et $800^{\circ}C$. La biomasse est maintenue à température maximale pendant 10 à 60min sous atmosphère d'hélium. La réactivité des charbons ainsi obtenus est mesuré en ATG isotherme à des températures variant entre 400 et $700^{\circ}C$ et une fraction volumique d'oxygène de 2 à 21%. Les changements de la structure des charbons sont étudiés à l'aide de l'analyse SEM. Les auteurs trouvent que la réactivité des charbons diminue pour des pré-traitements à températures élevées. Une discussion sur la relation entre structure du charbon et sa réactivité conclut la publication.

L'approche de Raveendran [RG97] sur les différents charbons est motivée par l'objectif de trouver un absorbant pour le traitement des eaux usées. Dans un lit fixe, cinq différentes biomasses sont transformées en charbon. Les conditions opératoires sont un temps de séjour d'une heure et une température de $500^{\circ}C$. La réaction se fait sous atmosphère d'azote. Les biomasses initiales sont déminéralisées ou imprégnées en inorganiques, pour mieux comprendre l'effet des inorganiques sur la formation du charbon. Les différents charbons sont caractérisés selon différentes méthodes, comme BET, SEM, leur capacité d'adsorption iodine, leur composition chimique élémentaire (CHON, Al, Ca, Fe, Mg, Na, K, P, Si, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, S, Zn). Les études portent sur des biomasses réelles, mais également sur des composés purs telle que la cellulose, la lignine et le xylane. En se basant sur les résultats obtenus par des biomasses réelles et leurs composés purs, les auteurs proposent un schéma de formation de pores pour une biomasse réelle à partir de ses composés purs. Ainsi, le charbon primaire formé par la lignine influe sur le charbon primaire formé par la cellulose. L'interaction entre ces deux charbons, la formation des vapeurs et gaz mène à un charbon final. Néanmoins, ils précisent que les capacités d'adsorption des charbons d'une biomasse réelle donnée ne sont pas prédictibles en fonction des capacités d'adsorption des charbons des composés purs formés sous les mêmes conditions. La déminéralisation permet d'obtenir des charbons à capacités élevées d'adsorption. La composition chimique du charbon, c'est à dire les rapports H/C et O/C sont liés linéairement à la capacité d'adsorption d'un charbon. La dernière étude porte sur la valorisation des cendres obtenues à partir de la biomasse. Liodakis et coll. [LKK05] préparent des cendres de différents types de biomasse à l'aide d'une combustion. La température de la combustion varie entre 600 et $1000^{\circ}C$ pour obtenir différents types de cendres. Les cendres ainsi obtenues sont analysées thermiquement en ATG sous condi-

tions de pyrolyse, ainsi que chimiquement, c'est à dire leur composition élémentaire (aussi complet que mentionné pour Raveendran, [RG97]), leur alcalinité et leur cristallinité. Les chercheurs déterminent une grande influence de la température de préparation des charbons sur la composition élémentaire, notamment en ce qui concerne la fraction en inorganiques comme Ca, Mg ou K, qui augmentent avec des températures de préparation élevées. L'étude reste dans ses conclusions moins complète que celle de Raveendran, [RG97].

Annexe B

Précisions sur les dispositifs expérimentaux

B.1 Le débitmètre

Le débitmètre utilisé lors des manipulations pour régler le débit du gaz-vecteur est un débitmètre conçu pour le méthane (Brooks Instruments, série 5850). Le gaz vecteur utilisé lors des manipulations est de l'azote. L'étalonnage du débitmètre à l'azote se fait avec une colonne à bulles à deux-près tous les six mois. Les valeurs déterminées ne changent pas avec le temps et l'équation d'étalonnage retenue pour conditions NTP est :

$$\dot{V}_{N_2} = 0,00002 * MFC - 0,00000009 \quad (\text{B.1})$$

avec \dot{V}_{N_2} le débit de l'azote en $m^3.s^{-1}$ et MFC la valeur digital a régler sur le débitmètre en $L.min^{-1}$. L'équation d'étalonnage est valable pour MFC entre 1 à 5 $L.min^{-1}$.

B.2 Acquisition du temps de flash

Cet annexe B.2 complète ce qui est dit dans le chapitre 3.2.1. La figure B.1 montre la courbe d'étalonnage des deux méthodes de mesure de temps de flash. Il s'avère que les valeurs mesurées sont linéairement corrélées, la valeur du temps de flash mesurée à l'aide de la cellule photoélectrique est d'un facteur d'environ 0,6 plus petite que la valeur obtenue à l'aide du système de cellules émettrices et des capteurs.

B.2.1 Possibilités d'arriver à des temps de flash très courts

Les lasers Une possibilité pour arriver à des temps de flash très courts serait d'utiliser un laser au lieu du système actuel qui consiste de la lampe de xenon et du pendule. Pour Déclencher une

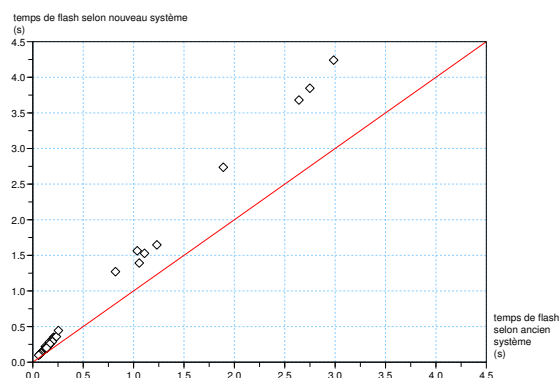


FIG. B.1 – Impact du changement de la méthode de mesure du temps de flash.

réaction thermochimique, une grande puissance et une focalisation élevée sur la surface de la pastille est nécessaire. On cherche alors une source qui permet une grande densité de puissance sur une surface donnée. Entre les lasers qui sont aptes à ces conditions voulues (émission des rayons palpités¹ pour arriver au courts tdf), ils existent plusieurs types qui se différencient par la longueur d'onde à laquelle ils émettent. Il faudra donc choisir un laser qui émet dans le domaine d'absorption des différentes biomasses à étudier. Selon les fournisseurs contactés, ce domaine d'application est nouveau, aucune valeur concernant les biomasses ligneuses et autres n'était connue.

Autres possibilités pour réduire le temps du flash Avec la manipulation actuelle, le rayonnement vu de la pastille commence sur un bord de celle-ci, passe au centre et se termine au bord opposé. L'image de la lune croissante et décroissante s'impose, voir figure B.2.

Un rayonnement qui commence dans le centre de la pastille, qui augmente jusqu'aux bords et diminue ensuite vers le centre serait la solution idéale vu le flux φ imposé à la pastille. Ceci est visualisé dans la partie inférieure de la figure B.2. Les parties noires représentent l'absence, les parties blanches la présence de radiation sur la surface de la pastille.

Pour arriver à un tel cours du rayonnement, l'idée d'une fermeture centrale, connue des appareils photos, s'impose pour le système d'occultation. Avec les outils étant à la disposition à l'atelier attaché au laboratoire, une telle possibilité de fermeture n'est pas possible à mettre en place tout en gardant la rapidité des flashes (leur courte durée). Le problème de la résistance de cette iris envers des températures hautes devrait être pris en compte également.

¹palpitation : alternance de fréquence élevée de marche et d'arrêt de l'émission du rayon

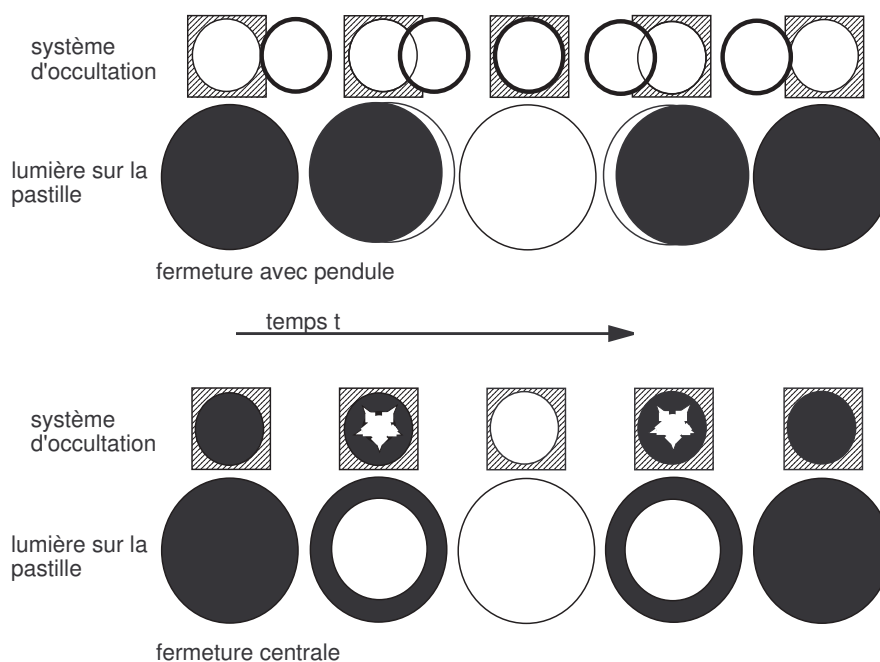


FIG. B.2 – Comparaison de deux types de fermeture.

B.3 Le GC

Cette annexe B.3 décrit les instruments et méthodes d'analyses des gaz par chromatographie. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe de marque Varian CP 3800.

B.3.1 Les méthodes

Détecteur catharomètre TCD Le catharomètre permet de détecter les gaz tels que H_2 , CO et CO_2 . Le détecteur est associé à une colonne remplie qui sert de séparation du mélange gazeux. Elle est de type carbosphère $2 \times 2 \cdot 10^{-3}$ m. Le gaz vecteur est de l'argon d'un débit de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La température de l'injecteur est fixée à 220°C . Le filament est réglé à une température de 280°C . L'analyse se fait en isotherme pendant 6 min, une température de 80°C pour la détection de H_2 et CO et de 150°C pour celle du CO_2 est choisie.

Détecteur à ionisation de flamme FID Les hydrocarbures du mélange gazeux sont détectés par ionisation de flamme. La colonne associée à ce détecteur est une colonne capillaire du type CP - Poraplot U, phase stationnaire de silice, $20 \times 0,53 \cdot 10^{-3}$ m. Elle est parcouru par de l'argon à un débit de $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La température de l'injecteur est de 220°C . Le programme de température imposé à la colonne consiste d'une isotherme à 30°C pendant 3 minutes, suivi par une augmentation de la température de $40^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 190°C , suivi d'une isotherme pendant 10 minutes.

Le bloc détecteur est à une température de 250°C. Les débits d' H_2 et d'air qui alimentent la flamme sont de 30 et 300 $mL.min^{-1}$ respectivement. Le débit d'argon de compensation, appelé make-up, ajouté en sortie de colonne est de 27 $mL.min^{-1}$.

Dans les deux cas, le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un logiciel d'intégration Star qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque gaz séparé.

Les deux colonnes sont régulièrement régénérées afin d'éliminer les traces éventuelles de composés lourds. Pour cela, le four est chauffé à 190°C pendant 30 minutes.

B.3.2 Les étalonnages

Les équations d'étalonnage pour les différents gaz identifiés sont regroupés dans le tableau B.1.

TAB. B.1 – Valeurs d'étalonnage de chromatographie en phase gazeuse

gaz		temps de rétention (min)	domaine de variation de l'aire des pics	équation d'étalonnage
TCD, 80°C				
hydrogène	H_2	0,55	14 500 – 380 000	$12,198 \cdot 10^{-12} * area_{H_2}$
monoxide de carbone	CO	1,58	1500 – 180 000	$52,323 \cdot 10^{-12} * area_{CO}$
TCD, 150°C				
dioxyde de carbone	CO_2	2,39	19 000 – 200 000	$125,31 \cdot 10^{-12} * area_{CO_2}$
FID				
méthane	CH_4	1,81	78 000 – 1 900 000	$21,4 \cdot 10^{-14} * area_{CH_4}$
éthane	C_2H_6	3,89	150 000 – 3 800 000	$35,7 \cdot 10^{-14} * area_{C_2H_6}$
éthylène	C_2H_4	3,55	150 000 – 3 800 000	$25,0 \cdot 10^{-14} * area_{C_2H_4}$
acétylène	C_2H_2	4,57	150 000 – 3 800 000	$18,3 \cdot 10^{-14} * area_{C_2H_2}$
propane	C_3H_8	5,95	250 000 – 2 300 000	$21,2 \cdot 10^{-14} * area_{C_3H_8}$

B.3.3 Calculs effectués pour chaque manipulation afin de déterminer la masse et composition du gaz

Les différentes données nécessaires pour effectuer le calcul seront énumérés par la suite :

- temps de flash tdf (s)
- temps d'ouverture de la vanne tV
- débit réglé dans la commande qui règle le débitmètre MFC ($\frac{L}{min}$)
- débit volumique d'azote (conditions normales) \dot{A} ($\frac{m^3}{s}$)
- débit volumique d'azote (conditions actuelles pendant la manipulation) \dot{V}_{N_2} ($\frac{m^3}{s}$)
- volume de mélange de gaz injecté au chromato VGC ($10^{-6}L$)
- pression p (Pa)
- température T (K)
- constante des gaz parfaits $R = 8,314 \frac{J}{molK}$
- masse molaire d'azote $M_{N_2} = 46,01 \frac{g}{mol}$
- masse molaire méthane (1) $M_{meth} = 16,04 \frac{g}{mol}$
- masse molaire éthylène (2) $M_{eth} = 28,05 \frac{g}{mol}$
- masse molaire éthane (3) $M_{etha} = 30,06 \frac{g}{mol}$
- masse molaire acétylène (4) $M_{ac} = 26,03 \frac{g}{mol}$
- masse molaire C3 (5) $M_{C3} = 43 \frac{g}{mol}$
- masse molaire hydrogène (6) $M_{H_2} = 2,01 \frac{g}{mol}$
- masse molaire monoxyde de carbon (7) $M_{CO} = 28 \frac{g}{mol}$
- masse molaire dioxyde de carbon (8) $M_{CO_2} = 43,99 \frac{g}{mol}$

L'analyse par chromatographie donne les différentes valeurs des surfaces (areas) des pics de chaque gaz. Avec les régressions linéaires obtenues par étalonnage (tableau B.1), les masses des gaz injectées au chromatographe se calculent selon :

$$m_i = a_i \text{ area}_i + b_i \quad (\text{B.2})$$

avec

- a_i : pente de la régression linéaire ($\frac{g}{pixel}$)
- b_i : l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire (g)
- area_i : la valeur de la surface du pic obtenue par analyse chromatographique (pixel)
- m_i : la masse du gaz i (g)
- i : index pour le gaz choisi de 1 à 8

Cela permet de calculer la fraction volumique \tilde{V}_i des différentes gaz dans la seringue, azote inclus, dans le mélange des gaz.

$$\tilde{V}_i = \frac{m_i R T}{M_i p VGC} \quad (\text{B.3})$$

Le calcul des fractions volumique sans azote \tilde{v}_i est effectué selon :

$$\tilde{v}_i = \frac{\tilde{V}_i}{\sum_{i=1}^8 \tilde{V}_i} \quad (\text{B.4})$$

Avec l'aide de masse des gaz dans la seringue ($m_{\text{gaz},ser} = \sum_{i=1}^8 m_i$) et la masse d'azote dans le sac $m_{N_2,sac}$ et dans la seringue $m_{N_2,ser}$ qui sont calculées selon :

$$m_{N_2,sac} = tV \dot{V}_{N_2} \frac{M_{N_2} p}{RT} \quad (g) \quad (\text{B.5})$$

$$m_{N_2,ser} = \frac{VGC M_{N_2} p}{RT} \quad (g) \quad (\text{B.6})$$

on peut calculer la masse des gaz dans le sac et en déduire alors la masse des gaz produits :

$$m_{\text{gaz}} = \frac{m_{\text{gaz},ser} m_{N_2,sac}}{m_{N_2,ser}} \quad (g) \quad (\text{B.7})$$

ce qui donne après simplification (en supposant que la température et la pression ne varient pas entre une manipulation et l'injection des gaz au chromatographe) :

$$m_{\text{gaz}} = m_{\text{gaz},ser} \frac{tV \dot{V}_{N_2} 10^9}{VGC} \quad (g) \quad (\text{B.8})$$

B.3.4 Fuites du sac d'échantillonnage

On étudie si les gaz, surtout l'hydrogène, s'échappent par diffusion du sac de récupération des gaz. Les quatre figures regroupées dans la figure B.3 sont issues de cette analyse, faite avec un mélange caractéristique de gaz produits lors d'une pyrolyse au four à image.

Les gaz proviennent d'une manipulation de pyrolyse flash au four à image fait avec une pastille d'un mélange de 0,4 m/m Cellulose Bouleau CIMV, 0,39 m/m Xylane Bouleau de Fluka et 0,21 m/m Lignine Bouleau CIMV, pyrolysée pendant 1,2 secondes. Le bilan de matière pour cette manipulation est de 1,15.

La variation de la masse des différents gaz prélevés du sac en fonction du temps écoulé est présentée. Les masses des différents gaz correspondent à la masse dans une seringue de $500\mu L$, utilisée pour l'injection, ceci n'est donc pas la masse des gaz totale produites lors de la manipulation. Le temps de zéro minutes correspond à la fin de la manipulation, le moment auquel les analyses de gaz se font habituellement.

En prenant les valeurs des masses de départ des différents gaz respectifs pour référence, la diminution des masses dans le sac d'échantillonnage peut être calculée en fonction du temps écoulé. L'écart entre la masse initiale et la masse à la fin augmente en fonction du temps écoulé, les plus grands écarts pour chaque gaz sont donnés dans le tableau B.2 en fonction du temps écoulé.

Les informations du tableau B.2 montrent que l'analyse d'hydrogène est alors à faire le plus vite possible après une manipulation, sa masse initiale étant réduit de 35,75% après 565 minutes.²

²dans $500\mu L$: $1,680E^{-7}g$ à 0 minutes, $1,080E^{-7}g$ à 565 minutes

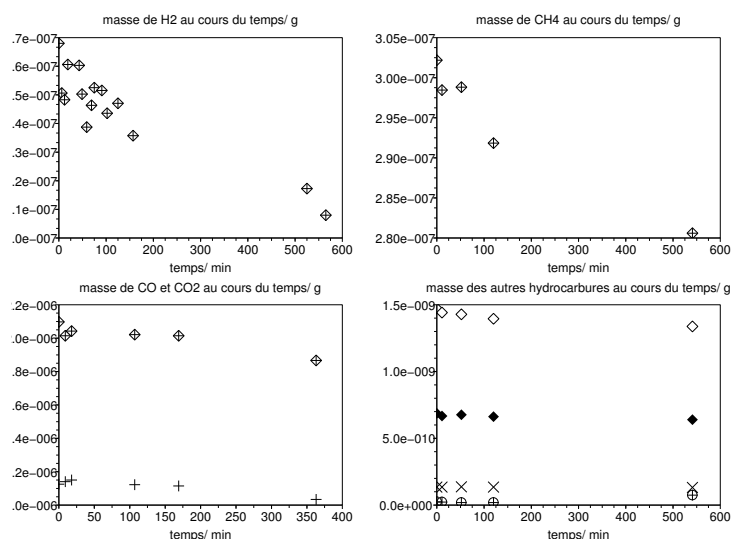


FIG. B.3 – Variation de la masse des différents gaz dans le sac au cours du temps.

TAB. B.2 – Les plus grands écarts de la masse de différents gaz avec leur temps écoulé correspondant.

gaz	temps écoulé/ min	écart/ %
H_2	565	36
CO	363	11
CO_2	363	8
CH_4	541	07
C_2H_6	541	7
C_2H_4	541	9
C_2H_2	541	24
C_3H_8	541	2

Cette étude montre également que les grandes différences de la masse totale des gaz produits lors de nos manipulations (four à image) ne s'expliquent pas par une analyse non performante du chromatographe. Malgré la variation de la masse des gaz dans le sac d'échantillonnage avec le temps, les différentes analyses restent cohérentes entre elles.

B.4 Exploitation des données expérimentales obtenues à l'aide du komef

Les données enregistrées lors d'un essai de mesure de flux sont le signal émis par le thermocouple en fonction du temps, voir figure B.4. Un changement de la valeur de la pente peut être observé, ce qui s'explique par des pertes thermiques qui surviennent après un certain temps écoulé pendant l'irradiation du komef. Pour l'exploitation de cette courbe, il faut alors se placer dans sa première partie, avant que les pertes thermiques ne se produisent [ER02].

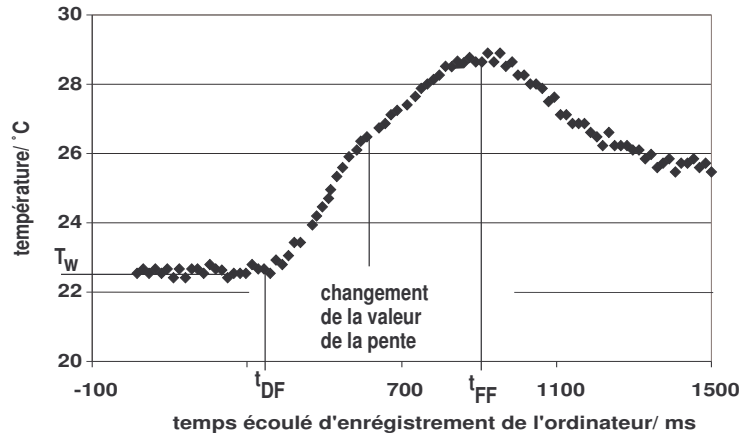


FIG. B.4 – Signal émis par le thermocouple lors d'une mesure du flux à l'aide du komef.

Le flux φ dépend du temps t , une variation linéaire du flux peut être estimée en définissant t_{DF} , le temps de début du flash, indiqué sur la courbe (figure B.4) et t_{DFM} , le temps du début de flash maximal (non indiqué sur la figure). Le temps du début de flash maximal correspond à l'instant t de la mesure pour lequel l'ouverture du pendule est alignée avec l'ouverture du pied fixe. C'est donc l'instant auquel les rayons lumineux passent par la totalité de l'ouverture du pendule. La variation linéaire s'écrit donc :

$$\varphi(t) = \varphi_{maximal} \frac{t - t_{DF}}{t_{DFM} - t_{DF}} \text{ pour } t \in [t_{DF}, t_{DFM}]. \quad (\text{B.9})$$

Lors de l'alignement des ouvertures, durant un laps de temps défini entre le temps du début de flash maximal t_{DFM} et le temps de fin de flash maximal, t_{FFM} (non indiqué sur la courbe), la totalité du flux traverse :

$$\varphi = \varphi_{maximal} \text{ pour } t \in [t_{DFM}, t_{FFM}]. \quad (\text{B.10})$$

Les équations B.9 et B.10 peuvent être confrontées à l'équation décrivant l'échauffement d'un mélange, équation qui est valable pour chaque instant de t :

$$\varphi(t)dt = C_{p,eau/encre} m_{eau/encre} dT + hS(T - T_w)dt \text{ pour } \forall t. \quad (\text{B.11})$$

En se plaçant dans la première partie de la courbe, pour laquelle les pertes thermiques sont négligeables (selon les travaux d'Elorza Ricart [ER02]), le deuxième terme de l'équation B.11 peut être négligé :

$$\begin{aligned} \varphi(t)dt &= C_{p,eau/encre} m_{eau/encre} dT \text{ pour } t \in [t_{DF}, t_{DF+\Delta t}] \\ &\text{avec } t_{DF+\Delta t} < t_{DFM}. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

L'équation B.9 peut être injectée dans l'équation B.12, ce qui mène à :

$$\begin{aligned} \varphi_{maximal} \frac{t-t_{DF}}{t_{DFM}-t_{DF}} dt &= C_{p,eau/encre} m_{eau/encre} dT \text{ pour } t \in [t_{DF}, t_{DF+\Delta t}] \\ &\text{avec } t_{DF+\Delta t} < t_{DFM}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Son intégration entre t_{DF} et $t_{DF+\Delta t}$ et donc T_w et $T_{t_{DF+\Delta t}}$ mène à l'équation B.14 qui sert à estimer le flux $\varphi_{maximal}$:

$$\varphi_{maximal} = C_{p,eau/encre} m_{eau/encre} (T_{t_{DF+\Delta t}} - T_w) \frac{t_{DFM} - t_{DF}}{(t_{DF} - t_{DF+\Delta t})^2} \quad (\text{B.14})$$

A partir de ce flux $\varphi_{maximal}$ la densité de flux q en fonction de la surface irradiée du komef peut être calculée en divisant la valeur obtenue du flux par la valeur de la surface irradiée, $q = \varphi_{maximal} \cdot S^{-1}$.

Pour finalement connaître la distribution de la densité de flux autour du foyer, la densité de flux peut être calculée en différentes coronnes : ces coronnes se réfèrent aux surfaces des fenêtres d'occultation du komef. Vu que pour chaque surface une densité de flux est calculée, il est possible de calculer la valeur de densité de flux disponible dans chaque coronne. La coronne étant caractérisée par une surface $\Delta S_{coronne} = S_{i+1} - S_i$ avec S_{i+1} la surface de la fenêtre supérieure et S_i la surface de la fenêtre inférieure ; avec les flux respectives, φ_{i+1} et φ_i , la densité de flux d'une coronne caractérisée par les diamètres d_{i+1} et d_i se calcule selon :

$$q_{d_{i+1} d_i} = \frac{\varphi_{i+1} - \varphi_i}{S_{i+1} - S_i} \quad (\text{B.15})$$

- t : temps (s)
- t_{DF} : temps de début du flash (s)
- t_{DFM} : temps du début de flash maximale (s)
- t_{FFM} : temps de la fin de flash maximale (s)
- Δt : un instant de temps après le début du flash (s).

Instant choisi dans ces travaux de 8 pas de temps (points d'enregistrement du logiciel) après le début du flash t_{DF}

- φ : flux (MW)
- $\varphi_{maximal}$: flux maximal (MW)
- $C_{p,eau/encre}$: capacité calorifique massique de l'eau colorée ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
- $C_{p,eau/encre} = 3800 J.kg^{-1}.K^{-1}$ selon [ER02]³

³Cette valeur issue des travaux d'Elorza Ricart devrait être confirmée par des mesures à l'aide d'un calorimètre.

- $m_{\text{eau/encre}}$: masse de l'eau colorée (kg)
 $m_{\text{eau/encre}} = 3,4410^{-3}kg$
- T : température (K)
- h : coefficient externe de transfert de chaleur ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
- S : surface intérieure de la fenêtre propre au komef (m^2)
- T_w : température initiale de l'eau colorée (K)
- q : densité de flux ($MW.m^{-2}$)
- $\Delta S_{\text{coronne}}$: surface d'une coronne (m^2)
- S_i avec $i=1$ à n : surface de l'ouverture de la fenêtre i d'occultation du komef
- d_i : diamètre d'ouverture de la fenêtre i d'occultation du komef (mm)
 $d_i \in \{3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13\}mm$
- $q_{d_{n+1}d_n}$ densité de flux disponible dans une coronne ($MW.m^{-2}$)

Revue critique des hypothèses sur lesquelles se base l'exploitation des mesures komef Lors de l'exploitation des valeurs enregistrées par mesure, la valeur de t_{DF} est déterminée graphiquement en se plaçant à l'endroit auquel la valeur de la température commence à augmenter. La valeur de $t_{DF+\Delta t}$ est toujours prise de la manière identique : 8 pas de temps (points d'enregistrement du logiciel) après le début du flash t_{DF} . Il est donc possible, en fonction de la vitesse du mouvement du pendule, que le temps $t_{DF+\Delta t}$ ne soit pas inférieur à t_{DFM} : en effet, le temps t_{DFM} est proche de t_{DF} pour un mouvement rapide du pendule.

L'hypothèse émise par Elorza Ricart [ER02] de négliger les pertes thermiques (voir passage de l'équation B.12 à l'équation B.12) est à confirmer. En effet, dans l'intervalle $t \in [t_{DF}, t_{DF+\Delta t}]$ choisi, le flux est également proche de zéro, ainsi le terme des pertes thermiques, même faible, pourra avoir un impact sur le résultat final.

La valeur indiquée par Elorza Ricart [ER02] pour la capacité calorifique du mélange eau/ encres est à vérifier, la valeur de l'eau pure étant d'environ $4180J.kg^{-1}.K^{-1}$.

B.5 Première approche de calcul d'erreur pour les manipulations

Une première approche de calcul d'erreur consiste à appliquer la méthode des écarts-types pour un ensemble de points. En effet, une série de points expérimentaux est regroupé si leurs temps de flash respectifs sont proches. La valeur moyenne arithmétique de chaque ensemble de point est calculé pour la masse et pour le temps de flash. Un ensemble doit comporter au moins cinq points expérimentaux. Pour obtenir l'erreur caractéristique de chaque point moyenné, l'écartype d'un ensemble de points est calculé. La barre d'erreur est alors égale à la repartition de la barre d'écartype autour de la moyenne.

Le calcul d'erreur Δe d'une fonction f avec $f=f(x,y,z,\dots)$ s'effectue selon

$$\Delta e = \pm \left(\left| \frac{\delta f}{\delta x} \Delta e_x \right| + \left| \frac{\delta f}{\delta y} \Delta e_y \right| + \left| \frac{\delta f}{\delta z} \Delta e_z \right| + \dots \right) \quad (\text{B.16})$$

Cette formule est utilisée pour le calcul d'erreur des rendements par exemple, ce qui nous donne exemplairement pour le rendement en charbon, $rdmt_{1,ch}$, défini selon l'équation 4.2

$$\begin{aligned} \Delta e_{rdmt_{1,ch}} &= \pm \left(\left| \frac{\delta \left(\frac{m_{ch}}{m_{ch}+ptm} \right)}{\delta ptm} \Delta e_{ptm} \right| + \left| \frac{\delta \left(\frac{m_{ch}}{m_{ch}+ptm} \right)}{\delta m_{ch}} \Delta e_{m_{ch}} \right| \right) \\ &= \pm \frac{1}{(m_{ch} + ptm)^2} (|m_{ch} \Delta e_{ptm}| + |ptm \Delta e_{m_{ch}}|). \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

Pour le rendement en vapeurs, $rdmt_{1,vap}$ et en gaz, $rdmt_{1,gaz}$, définis selon l'équation 4.2, ainsi que pour les autres valeurs issues des manipulations, l'erreur se calcule de la même manière.

B.6 Calcul des intervalles d'erreur pour les résultats expérimentaux obtenus au four à image en prenant en compte l'erreur sur les x et y

B.6.1 La théorie

Presque toutes les régressions linéaires supposent que les couples (x_i, y_i) sont tels que les x_i sont parfaitement connus, donc sans erreur. Mais il existe des cas réels où les x_i doivent être considérés comme des variables aléatoires. Ceci est le cas pour le four à image. Les temps de flash, qui correspondent aux valeurs x_i (nommés ainsi dans la suite du document), ne peuvent pas être supposés sans erreur. Les masses déterminées comme la perte de masse, la masse de charbon, des vapeurs, des gaz etc. sont affectées d'une erreur également. Par la suite, ces différentes masses sont nommées y_i pour améliorer la lisibilité du document. Nous pouvons donc noter :

$$\begin{aligned} x_i &= X_i + \delta_i \\ y_i &= Y_i + \epsilon_i \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

où X et Y représentent les "vraies" valeurs, alors que x et y sont les valeurs observées. Dans un premier temps, on supposera que les erreurs δ_i suivent une distribution uniforme, que leur moyenne $\bar{\delta}$ est nulle et qu'elles ont une même variance σ_δ^2 . On fait le même type d'hypothèse pour les erreurs ϵ_i . De plus, on suppose que les erreurs δ et ϵ ne sont pas corrélées. Ces hypothèses se résument selon :

$$\begin{aligned} E(\delta_i) &= E(\epsilon_i) = 0 \\ \sigma_{\delta_i}^2 &= \sigma_\delta^2 \quad \text{et} : \quad \sigma_{\epsilon_i}^2 = \sigma_\epsilon^2 \\ \text{cov}(\delta_i, \delta_j) &= \text{cov}(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0 \quad \forall \quad i \leq j \\ \text{cov}(\delta_i, \epsilon_j) &= 0 \quad \forall \quad i \leq j \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

La relation (droite, avec ι la pente et κ l'ordonnée à l'origine) :

$$Y = \kappa + \iota X \quad (\text{B.20})$$

s'écrit par rapport aux variables aléatoires :

$$y = \kappa + \iota x + (\epsilon - \iota\delta) \quad (\text{B.21})$$

Ce type de problème est différent de celui d'une simple régression car x et $(\epsilon - \iota\delta)$ sont corrélés entre eux :

$$\text{cov}(x, \epsilon - \iota\delta) = \text{cov}(X + \delta, \epsilon - \iota\delta) = E((X + \delta)(\epsilon - \iota\delta)) = -\iota E(\delta^2) = -\iota \sigma_\delta^2 \quad (\text{B.22})$$

De ce fait, la relation (B.21) est qualifiée de relation structurelle. Cette relation structurelle est la conséquence d'une relation fonctionnelle entre X et Y . Les moindres carrés échouent à traiter ce problème [KS79]. Au lieu des moindres carrés, il est possible d'utiliser la méthode du maximum de vraisemblance. On suppose que les paires (x_i, y_i) ont une distribution normale. Il en découle :

$$\begin{aligned} E(x) &= E(X) = \mu \\ E(y) &= E(Y) = \kappa + \iota\mu \\ \text{var}(x) &= \text{var}(X) + \sigma_\delta^2 = \sigma_X^2 + \sigma_\delta^2 \\ \text{var}(y) &= \text{var}(Y) + \sigma_\epsilon^2 = \iota^2 \sigma_X^2 + \sigma_\epsilon^2 \\ \text{cov}(x, y) &= \text{cov}(X, Y) = \kappa \sigma_x^2 \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Les estimateurs au sens du maximum de vraisemblance des paramètres μ , κ , ι , σ_X^2 , σ_δ^2 , σ_ϵ^2 , sont les solutions (si elles existent car on doit avoir $\hat{\sigma}_X^2 \geq 0$, $\hat{\sigma}_\delta^2 \geq 0$, $\hat{\sigma}_\epsilon^2 \geq 0$) des équations :

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \mu \\ \bar{y} &= \kappa + \iota\mu \\ s_x^2 &= \sigma_X^2 + \sigma_\delta^2 \\ s_y^2 &= \iota^2 \sigma_X^2 + \sigma_\epsilon^2 \\ s_{xy} &= \iota \sigma_X^2 \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Il en résulte que :

$$\iota(s_x^2 - \sigma_\delta^2) = s_{xy} \quad \text{et} : \quad \iota s_{xy} = s_y^2 - \sigma_\epsilon^2 \quad (\text{B.25})$$

d'où l'on tire :

$$\iota s_{xy}(s_x^2 - \sigma_\delta^2) = s_{xy}^2 = (s_y^2 - \sigma_\epsilon^2)(s_x^2 - \sigma_\delta^2) \quad (\text{B.26})$$

qui entraîne les inégalités :

$$\begin{aligned} |\iota| |s_{xy}| &\leq s_y^2 \\ \frac{|s_{xy}|}{|\iota|} &\leq s_x^2 \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

d'où :

$$\frac{|s_{xy}|}{s_x^2} \leq |\iota| \leq \frac{s_y^2}{|s_{xy}|} \quad (\text{B.28})$$

La ligne droite structurelle se situe donc entre les deux droites de régression estimées.

Plusieurs cas se présentent :

– Si σ_δ^2 connu (d'après (B.26) qui résulte de (B.25)) :

$$\hat{\iota} = \frac{s_{xy}}{s_x^2 - \sigma_\delta^2} \quad (\text{B.29})$$

moyennant le respect des conditions évoquées à propos de (B.24). Si ces conditions ne sont pas respectées, alors :

$$\hat{\iota} = \frac{s_y^2}{s_{xy}} \quad (\text{B.30})$$

– Si σ_ϵ^2 connu (d'après (B.26)) :

$$\hat{\iota} = \frac{s_y^2 - \sigma_\epsilon^2}{s_{xy}} \quad (\text{B.31})$$

pourvu que les conditions concernant (B.24) soient respectées. Sinon, l'estimateur est donné par :

$$\hat{\iota} = \frac{s_{xy}}{s_x^2} \quad (\text{B.32})$$

Kendall [KS79] évoque d'autres cas possibles. Les intervalles de confiance autour d'un point (x_i, y_i) donné se présentent sous forme d'ellipse.

B.6.2 Application aux résultats du four à image

Détermination de l'erreur des x_i Afin de déterminer l'erreur dont la mesure du temps de flash est affecté, des mesures avec répétition d'un seul temps de flash ont été réalisées. Le nombre de mesures est appelé N . Pour ces mesures, nous déterminons la moyenne d'échantillon des x_i , appelée \bar{x} et ensuite l'écart-type d'échantillon $s_{ét}$ qui est défini selon :

$$s_{ét} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (\text{B.33})$$

En supposant que la distribution des variables aléatoires x_i suit une loi normale de moyenne μ et de variance σ^2 inconnue, nous pouvons déterminer l'intervalle de confiance de l'écart-type comme :

$$s_{ét} \sqrt{\frac{N - 1}{\chi_{\frac{\alpha}{2}; N-1}^2}} \leq \sigma \leq s_{ét} \sqrt{\frac{N - 1}{\chi_{1-\frac{\alpha}{2}; N-1}^2}} \quad (\text{B.34})$$

La valeur de α égale à 5% correspond à un niveau de signification habituel, et donne les valeurs $\chi_{\frac{\alpha}{2}; N-1}^2 = 31,55$ et $\chi_{1-\frac{\alpha}{2}; N-1}^2 = 70,22$ pour $N = 50$, nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance. En injectant ces valeurs dans l'équation (B.34), nous obtenons les bornes de l'intervalle de confiance à 95% de σ .

Le calcul des valeurs théoriques du temps de flash se fait à l'aide de la loi de Student. Pour déterminer l'intervalle de confiance de la moyenne μ , nous calculons la variable de Student $t_{\frac{\alpha}{2}; N-1}$. Pour $\alpha = 5\%$ et $N = 50$, on obtient : $t_{\frac{\alpha}{2}; N-1} = 2,009$. Nous savons maintenant que les valeurs théoriques x_i se trouvent dans l'intervalle :

$$\bar{x} - t_{\frac{\alpha}{2}; N-1} \frac{s_{ét}}{\sqrt{N}} \leq x_i \leq \bar{x} + t_{\frac{\alpha}{2}; N-1} \frac{s_{ét}}{\sqrt{N}} \quad (\text{B.35})$$

avec une probabilité de 95%.

Cette analyse est faite pour j types de temps de flash différents, avec ici $j = 4$. Le tableau B.3 regroupe toutes les valeurs mesurées avec répétition du temps de flash.

Nous pouvons donc conclure que pour un type j donné, x_{ij} appartient à un intervalle de confiance $[x_{j,min}, x_{j,max}]$. En calculant pour toutes les mesures x_{ij} l'écart $\delta x_{ij} = x_{j,max} - x_{ij}$ et $x_{ij} - x_{j,min}$, nous pouvons finalement déterminer la valeur de la variance des δx_{ij} , appelé s_δ^2 . Pour un nombre N élevé, nous pouvons supposer que s_δ^2 tend vers σ_δ^2 , la valeur recherchée. Le tableau B.4 regroupe tous les valeurs calculées lors de cette étape du calcul d'erreur en se basant sur les valeurs regroupées dans le tableau B.3 qui regroupe les quatre séries de temps de flash utilisés.

Traitement des données du four à image en prenant en compte l'erreur sur les x_i
Le traitement décrit dans la suite fait appel à la méthode du maximum de vraisemblance.

Soit n le nombre d'expériences fait pour une série j , donc i varie de 1 à n . D'une part, nous connaissons l'intervalle de confiance pour les valeurs théoriques x_j (voir section B.6.2), donc les bornes de l'intervalle de confiance d'un temps de flash x_j donné, $x_{j,min}$ et $x_{j,max}$. D'autre part, nous pouvons calculer la valeur de la variance des n x_{ij} , soit s_δ^2 . Nous connaissons maintenant l'erreur sur une valeur quelconque de x_{ij} .

Pour déterminer l'erreur sur les y_j correspondants, nous considérons que les valeurs suivent la loi de Student. Pour le nombre n d'expériences donné et le niveau de signification α égal à 5%, nous trouvons la valeur correspondante de la variable de Student $t_{\frac{\alpha}{2};n-1}$. Ayant calculé la moyenne d'échantillon \bar{y}_j de tous les y_i selon $\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$, leur écart-type d'échantillon s_y et la variable de Student, nous pouvons calculer l'intervalle de confiance de la moyenne théorique μ :

$$\bar{y} - t_{\frac{\alpha}{2};n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{y} + t_{\frac{\alpha}{2};n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{B.36})$$

Connaissant la variance des x_j , s_x^2 et des y_j , s_y^2 , nous pouvons calculer la variance s_{xy} selon :

$$s_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n \left((x_{ij} - \bar{x}_j)(y_{ij} - \bar{y}_j) \right)}{n - 1}. \quad (\text{B.37})$$

En injectant les valeurs dans l'inéquation (B.28), nous pouvons déterminer les valeurs minimales et maximales \hat{l}_{min} et \hat{l}_{max} des pentes des deux droites de régression estimées.

$$\hat{l}_{min} = s_{xy}/s_x^2 \quad ; \quad \hat{l}_{max} = s_y^2/s_{xy} \quad (\text{B.38})$$

Les valeurs minimales et maximales estimées de l'ordonnée à l'origine, $\hat{\kappa}_{min}$ et $\hat{\kappa}_{max}$ se calculent selon :

$$\begin{aligned} \hat{\kappa}_{min} &= \bar{y} - \hat{l}_{min}\bar{x} \\ \hat{\kappa}_{max} &= \bar{y} - \hat{l}_{max}\bar{x} \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

temps de flash (s)			
j=1	j=2	j=3	j=4
0.1593	0.3883	1.1501	1.7468
0.1578	0.3706	1.2382	1.5361
0.1571	0.4044	1.3461	1.5053
0.1571	0.3985	1.2675	1.8297
0.1585	0.3831	1.2998	1.4840
0.1571	0.4037	0.9218	1.5207
0.1593	0.3963	1.2022	1.4862
0.1571	0.3941	1.3372	1.4378
0.16	0.4022	1.1978	2.0565
0.1578	0.4007	1.1112	2.1028
0.1593	0.4044	1.2771	2.0015
0.1578	0.3985	1.3806	1.9361
0.1563	0.3985	1.0730	1.8738
0.1578	0.3861	1.1141	1.6506
0.1571	0.3963	1.1339	2.1974
0.1578	0.3949	1.2822	1.5273
0.1578	0.3956	1.2374	1.9736
0.1585	0.3905	1.3138	1.76440
0.1571	0.3949	1.0950	1.727
0.1585	0.3853	1.2873	2.1468
0.1585	0.4029	1.1141	1.7879
0.1593	0.3927	1.1134	1.945
0.1585	0.3758	1.1927	1.7204
0.1556	0.3853	1.2646	1.7857
0.1593	0.3787	1.1640	1.5802
0.1593	0.3949	1.156	1.4848
0.1585	0.3956	1.2558	1.5141
0.1593	0.3883	1.4547	1.7394
0.1607	0.3905	1.0664	1.727
0.1585	0.4029	1.1251	1.5244
0.1578	0.3971	1.0936	1.6888
0.1556	0.3949	1.1934	1.876
0.1585	0.3919	0.9512	1.6785
0.1563	0.4	0.9475	2.2092
0.1556	0.3853	0.9644	1.7174
0.1556	0.3956	1.0723	2.2084
0.1556	0.3699	0.9651	2.0139
0.1615	0.4	1.2183	1.8848
0.1593	0.3985	1.1339	1.9288
0.1607	0.3934	1.2081	1.9105
0.1571	0.3949	1.0730	1.975
0.1556	0.3934	1.007	2.08
0.1563	0.389	1.4532	1.9288
0.1571	0.3927	1.3387	1.8062
0.1563	0.3897	1.178	1.8503
0.1556	0.3978	1.0334	2.0653
0.1556	0.3956	1.2624	1.8811
0.1563	0.4022	1.2675	1.7761
0.1571	0.3949	1.3042	2.1776
0.1541	0.3905	1.2477	1.5369

TAB. B.3 – Valeurs de la mesure du temps de flash avec répétition

symbole	nom	valeur
N	nombre de mesures	50
\bar{x}_1	valeur moyenne de la première série	0.1577
\bar{x}_2	valeur moyenne de la deuxième série	0.3932
\bar{x}_3	valeur moyenne de la troisième série	1.1817
\bar{x}_4	valeur moyenne de la quatrième série	1.81
$s_{ét,1}$	écart-type de la première série	0.0016
$s_{ét,2}$	écart-type de la deuxième série	0.0079
$s_{ét,3}$	écart-type de la troisième série	0.128
$s_{ét,4}$	écart-type de la quatrième série	0.2218
$\sigma_{inf,95\%;1}$	borne inférieure de l'intervalle de confiance de σ , première série	0.0013
$\sigma_{inf,95\%;2}$	borne inférieure de l'intervalle de confiance de σ , deuxième série	0.0066
$\sigma_{inf,95\%;3}$	borne inférieure de l'intervalle de confiance de σ , troisième série	0.1069
$\sigma_{inf,95\%;4}$	borne inférieure de l'intervalle de confiance de σ , quatrième série	0.1853
$\sigma_{sup,95\%;1}$	borne supérieure de l'intervalle de confiance de σ , première série	0.002
$\sigma_{sup,95\%;2}$	borne supérieure de l'intervalle de confiance de σ , deuxième série	0.0099
$\sigma_{sup,95\%;3}$	borne supérieure de l'intervalle de confiance de σ , troisième série	0.1595
$\sigma_{sup,95\%;4}$	borne supérieure de l'intervalle de confiance de σ , quatrième série	0.2765
$\bar{x}_1 - t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_1}{\sqrt{N}}$	temps théorique inférieur de la première série	0.1572
$\bar{x}_2 - t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_2}{\sqrt{N}}$	temps théorique inférieur de la deuxième série	0.391
$\bar{x}_3 - t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_3}{\sqrt{N}}$	temps théorique inférieur de la troisième série	1.1454
$\bar{x}_4 - t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_4}{\sqrt{N}}$	temps théorique inférieur de la quatrième série	1.7471
$\bar{x}_1 + t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_1}{\sqrt{N}}$	temps théorique supérieur de la première série	0.1581
$\bar{x}_2 + t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_2}{\sqrt{N}}$	temps théorique supérieur de la deuxième série	0.3955
$\bar{x}_3 + t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_3}{\sqrt{N}}$	temps théorique supérieur de la troisième série	1.2181
$\bar{x}_4 + t_{\frac{\alpha}{2};N-1} \frac{s_4}{\sqrt{N}}$	temps théorique supérieur de la quatrième série	1.8732
s_δ^2	valeur de la variance des δx_j , $j = 1, 2, 3, 4$ (s)	0.0006

TAB. B.4 – Valeurs statistiques du calcul d'erreur sur les temps de flash

La ligne droite structurelle se situe entre ces deux droites.

Pour chaque point, nous connaissons l'erreur sur x et sur y , une ellipse (ou un rectangle) d'erreur peut ainsi être tracé dans l'affichage des points expérimentaux sur le graphique. La régression est représentée par deux droites correspondant aux inégalités (B.28).

Application Dans cet exemple, les calculs précédents sont appliqués au résultat de la perte de masse de la lignine AVIDEL bouleau au four à image, dont le tableau B.5 donne les valeurs brutes, la perte de masse étant rapportée à la surface de la pastille. Le tableau B.6 regroupe les différentes valeurs calculées lors de l'analyse de l'erreur sur la perte de masse de cette biomasse.

temps de flash (s)	perte de masse (g.m ⁻²)
1.8723	743.949
1.4327	601.2739
1.4613	687.8981
0.6591	224.2038
2.0308	907.0064
1.7725	866.2420
0.5894	249.6815
0.7097	336.3057
0.4059	168.1529
0.607	239.4904
0.2892	178.3439
0.3706	157.9618
1.2477	499.3631
0.2628	96.8153
0.262	147.7707
0.2606	137.5796
0.2628	137.5796
0.8433	234.3949
1.0429	310.828
1.095	453.5032
1.3967	596.1783
0.2635	76.4331
0.2591	96.8153

TAB. B.5 – Valeurs de perte de masse avec le temps de flash correspondant pour la lignine de bouleau CIMV

symbole	nom	valeur
n	nombre de mesures	23
s_{δ}^2	variance pour les temps de flash lors de la série d'expériences/ s	0.0004
$t_{\frac{\alpha}{2}; n-1}$	nombre de Student, $\alpha = 0.05$, $n = 23$	2.074
\bar{y}	moyenne des pertes de masse (g.m ⁻²)	354.2509
s_y	écart-type des pertes de masse (g.m ⁻²)	260.1807
s_{xy}	variance selon équation (B.37) (g.m ⁻²)	149.0225
\hat{l}_{min}	borne inférieure de la pente (g.m ⁻² .s ⁻¹)	433.7974
\hat{k}_{min}	ordonnée à l'origine d'après la borne inférieure de pente (g.m ⁻²)	- 11.5855
\hat{l}_{max}	borne supérieure de la pente (g.m ⁻² .s ⁻¹)	454.2535
\hat{k}_{max}	ordonnée à l'origine d'après la borne supérieure de pente (g.m ⁻²)	- 28.8368

TAB. B.6 – Valeurs statistiques du calcul d'erreur sur la perte de masse de lignine de bouleau CIMV

Annexe C

Données brutes des manipulations

Dans ce chapitre C sont regroupées les valeurs brutes des différentes manipulations. Le tableau C.1 regroupe toutes les masses mesurées au cours des différents manipulations, ainsi que le temps de flash et un numéro attribué à la manipulation. Les deux différentes manières de calculer un bilan de manière sont également présentées (équation 4.1).

Les tableaux C.2 et C.3 donnent la composition du gaz obtenue en détail, en fraction volumique et massique respectivement. Pour se reperer, le numéro attribué à la manipulation figure également dans ces tableaux, ainsi que les temps de flash.

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf s	p bar	T K	ptm g	m_{gaz} g	m_{vap} g	m_{ch} g	n° -	BM_1 -	BM_2 -
CAB									
1,928	1,018	298,15	0,0210	0,0058	0,0132	0,0008	420	0,90	0,91
1,283	1,018	301,15	0,0168	0,0052	0,0111	0,0002	423	0,97	0,97
1,408	1,018	299,15	0,0153	0,0055	0,0081	0,0002	424	0,89	0,89
0,968	1,018	299,15	0,0107	0,0050	0,0060	0,0002	425	1,02	1,02
0,539	1,018	299,15	0,0061	0,0015	0,0035	0,0001	426	0,81	0,82
0,516	1,018	299,15	0,0073	0,0017	0,0040	0,0001	427	0,78	0,78
0,692	1,018	299,15	0,0078	0,0010	0,0060	0,0001	428	0,90	0,90
4,398	1,018	299,15	0,0498	0,0157	0,0318	0,0018	429	0,95	0,95
1,144	1,018	296,15	0,0138	0,0038	0,0086	0,0003	430	0,90	0,90
1,043	1,018	296,15	0,0117	0,0047	0,0067	0,0002	431	0,98	0,98
1,203	1,018	297,15	0,0184	0,0059	0,0136	0,0004	432	1,06	1,06
1,673	1,018	297,15	0,0228	0,0076	0,0169	0,0007	433	1,07	1,07
1,378	1,018	298,15	0,0182	0,0047	0,0127	0,0004	434	0,96	0,96
1,382	1,018	298,15	0,0239	0,0048	0,0162	0,0004	435	0,88	0,88
2,244	1,018	299,15	0,0268	0,0097	0,0168	0,0005	436	0,99	0,99
2,577	1,018	303,15	0,0207	0,0099	0,0128	0,0006	437	1,10	1,09
2,056	1,015	299,15	0,0249	0,0088	0,0135	0,0007	440	0,89	0,90
2,138	1,015	299,15	0,0238	0,0115	0,0123	0,0004	441	1,00	1,00
2,170	1,015	299,15	0,0274	0,0089	0,0185	0,0007	442	1,00	1,00
2,496	1,015	299,15	0,0241	0,0105	0,0135	0,0007	443	0,99	1,00
2,453	1,015	299,15	0,0287	0,0101	0,0180	0,0008	444	0,98	0,98
2,337	1,015	299,15	0,0242	0,0151	0,0092	0,0006	439	1,00	1,00
1,694	1,015	299,15	0,0184	0,0077	0,0107	0,0004	438	1,00	1,00
2,941	1,018	301,15	0,0288	0,0093	0,0155	0,0012	421	0,86	0,87
2,951	1,018	301,15	0,0242	0,0089	0,0134	0,0011	422	0,92	0,93
CSA									

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf s	p bar	T K	ptm g	m_{gaz} g	m_{vap} g	m_{ch} g	n° -	BM_1 -	BM_2 -
1,877			0,0345	0,0001	0,0272	0,0003	2	0,79	0,79
1,027			0,0228	0,0001	0,0167	0,0003	6	0,74	0,74
0,904			0,0106	0,0004	0,0081	0,0005	7	0,80	0,81
1,134			0,0179	0,0011	0,0133	0,0008	8	0,81	0,81
1,794			0,0271	0,0006	0,0259	0,0007	9	0,98	0,98
1,801			0,0278	0,0012	0,0211	0,0008	10	0,80	0,81
1,277			0,0192	0,0005	0,0161	0,0006	11	0,87	0,87
1,181			0,0143	0,0005	0,0136	0,0006	12	0,98	0,98
1,428			0,0187	0,0007	0,0166	0,0007	13	0,93	0,93
0,745			0,0117	0,0007	0,0087	0,0002	14	0,80	0,81
0,948			0,0092	0,0000	0,0098	0,0003	16	1,07	1,07
0,658			0,0052	0,0001	0,0045	0,0001	17	0,88	0,89
0,729			0,0119	0,0004	0,0086	0,0002	18	0,76	0,76
1,145			0,0187	0,0006	0,0151	0,0002	29	0,84	0,84
Xylane Avoine									
0,557			0,0050			0,0029	175		
0,323			0,0030			0,0019	187		
0,119			0,0011			0,0004	188		
0,092			0,0012			0,0000	189		
0,074			0,0009			0,0000	190		
0,172			0,0021			0,0011	191		
0,136			0,0014			0,0009	192		
0,102			0,0011			0,0000	193		
0,136			0,0010			0,0006	194		
0,189			0,0006			0,0013	195		
0,380			0,0033			0,0024	196		
0,063			0,0003			0,0000	197		
0,109			0,0004			0,0000	198		
0,466			0,0042			0,0023	199		
0,155			0,0017			0,0010	200		
0,170			0,0035			0,0014	201		
0,321			0,0026			0,0018	202		
Xylane Bouleau, 2kN									
1,725	1,014	293,15	0,0106	0,0016	0,0025	0,0016	379	0,39	0,47
1,359	1,014	293,15	0,0080	0,0029	0,0035	0,0011	380	0,80	0,82

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf	p	T	ptm	m_{gaz}	m_{vap}	m_{ch}	n°	BM_1	BM_2
s	bar	K	g	g	g	g	-	-	-
2,646	1,014	293,15	0,0120	0,0010	0,0026	0,0023	381	0,30	0,41
1,947	1,014	293,15	0,0102	0,0007	0,0078	0,0018	382	0,83	0,86
1,966	1,014	293,15	0,0113	0,0009	0,0075	0,0017	383	0,74	0,78
2,570	1,024	296,15	0,0212	0,0010	0,0085	0,0013	384	0,45	0,48
2,240	1,024	296,15	0,0122	0,0004	0,0042	0,0027	385	0,38	0,49
1,540	1,024	296,15	0,0087	0,0035	0,0043	0,0015	386	0,90	0,91
3,440	1,024	296,15	0,0245	0,0059	0,0100	0,0029	387	0,65	0,69
1,355	1,024	296,15	0,0082	0,0032	0,0027	0,0017	388	0,72	0,76
1,926	1,024	296,15	0,0098	0,0036	0,0037	0,0021	389	0,74	0,79
Xylane Bouleau, 5kN									
0,356			0,0032			0,0007	226		
0,382			0,0023			0,0011	227		
0,270			0,0010			0,0006	228		
0,279			0,0021			0,0007	229		
0,182			0,0012			0,0004	230		
0,228			0,0016			0,0006	231		
0,129			0,0004			0,0003	232		
0,155			0,0008			0,0001	233		
0,201			0,0013			0,0004	234		
0,074			0,0003			0,0000	235		
Xylane Bouleau, 10kN									
0,630			0,0023			0,0028	203		
0,304			0,0024			0,0012	204		
0,092			0,0004			0,0000	205		
0,299			0,0021			0,0013	206		
0,274			0,0013			0,0010	207		
0,157			0,0005			0,0006	208		
0,091			0,0002			0,0000	209		
0,171			0,0006			0,0005	210		
0,338			0,0023			0,0010	211		
0,326			0,0020			0,0009	212		
0,360			0,0029			0,0011	213		
0,234			0,0017			0,0008	214		
0,177			0,0008			0,0003	215		
0,199			0,0010			0,0004	216		

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf s	p bar	T K	ptm g	m_{gaz} g	m_{vap} g	m_{ch} g	n° -	BM_1 -	BM_2 -
0,162			0,0007			0,0002	217		
0,361			0,0026			0,0016	218		
0,214			0,0015			0,0008	219		
0,173			0,0009			0,0002	220		
0,119			0,0003			0,0002	221		
0,129			0,0005			0,0005	222		
0,112			0,0007			0,0003	223		
0,107			0,0005			0,0001	224		
0,150			0,0010			0,0006	225		
LAB									
1,913	1,018	303,15	0,0247	0,0109	0,0147	0,0036	555	1,03	1,03
2,433	1,018	303,15	0,0316	0,0152	0,0193	0,0060	557	1,09	1,08
1,888	1,019	302,15	0,0196	0,0108	0,0138	0,0039	558	1,26	1,21
2,137	1,019	302,15	0,0258	0,0191	0,0091	0,0058	559	1,09	1,07
1,763	1,019	302,15	0,0195	0,0130	0,0107	0,0036	560	1,22	1,18
1,200	1,019	304,15	0,0135	0,0074	0,0075	0,0033	561	1,10	1,08
0,781	1,019	304,15	0,0193	0,0101	0,0112	0,0057	562	1,10	1,08
0,818	1,019	304,15	0,0133	0,0058	0,0074	0,0029	563	0,99	0,99
0,890	1,019	304,15	0,0111	0,0053	0,0060	0,0020	564	1,02	1,02
1,483	1,019	304,15	0,0186	0,0075	0,0097	0,0039	565	0,93	0,94
1,473	1,019	304,15	0,0206	0,0106	0,0121	0,0040	566	1,10	1,09
1,499	1,019	306,15	0,0208	0,0109	0,0122	0,0050	567	1,11	1,09
0,999	1,019	306,15	0,0141	0,0059	0,0083	0,0022	568	1,01	1,01
0,959	1,019	306,15	0,0139	0,0069	0,0082	0,0024	569	1,09	1,07
1,908	1,019	306,15	0,0261	0,0145	0,0173	0,0061	570	1,22	1,18
1,423	1,019	306,15	0,0175	0,0077	0,0106	0,0024	571	1,05	1,04
0,765	1,019	306,15	0,0104	0,0050	0,0070	0,0017	572	1,16	1,14
2,201	1,018	303,15	0,0269	0,0087	0,0049	0,0049	556	0,51	0,58
LA Peuplier									
0,070			0,0008				1		
0,122			0,0017				2		
0,184			0,0022				3		
0,065			0,0006				4		
0,074			0,0006				5		
0,087			0,0010				6		

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf	p	T	ptm	m_{gaz}	m_{vap}	m_{ch}	n°	BM_1	BM_2
s	bar	K	g	g	g	g	-	-	-
0,123			0,0018				7		
0,158			0,0024				8		
0,210			0,0032				9		
0,269			0,0041				10		
0,417			0,0126				11		
0,344			0,0087				12		
0,606			0,0127				13		
0,520			0,0159				14		
0,780			0,0209				15		
0,778			0,0225				16		
<hr/>									
OCL									
<hr/>									
1,060	1,024	298,15	0,0081	0,0051	0,0028	0,0034	524	0,98	0,99
1,007	1,024	298,15	0,0071	0,0052	0,0034	0,0023	525	1,22	1,16
1,086	1,024	300,15	0,0082	0,0058	0,0040	0,0034	526	1,19	1,14
2,009	1,024	300,15	0,0121	0,0086	0,0056	0,0043	527	1,17	1,13
2,016	1,024	300,15	0,0122	0,0084	0,0039	0,0051	528	1,01	1,01
2,225	1,024	300,15	0,0142	0,0120	0,0045	0,0057	529	1,17	1,12
2,266	1,024	300,15	0,0134	0,0112	0,0049	0,0058	530	1,20	1,14
2,115	1,024	303,15	0,0151	0,0109	0,0078	0,0067	531	1,24	1,16
2,231	1,024	303,15	0,0173	0,0112	0,0097	0,0071	532	1,21	1,15
0,811	1,022	300,15	0,0054	0,0030	0,0018	0,0008	533	0,89	0,90
1,101	1,022	300,15	0,0071	0,0028	0,0077	0,0018	534	1,48	1,38
0,704	1,022	300,15	0,0052	0,0021	0,0024	0,0013	535	0,86	0,89
0,780	1,022	300,15	0,0066	0,0021	0,0032	0,0018	536	0,80	0,85
<hr/>									
Lignine Lignotech									
<hr/>									
0,700	1,022	302,15	0,0031	0,0009	0,0018	0,0037	537	0,87	0,94
0,827	1,022	302,15	0,0036	0,0014	0,0008	0,0055	538	0,61	0,85
0,803	1,022	303,15	0,0036	0,0016	0,0018	0,0050	539	0,96	0,98
0,543	1,022	303,15	0,0027	0,0011	0,0008	0,0045	540	0,71	0,89
0,662	1,022	301,15	0,0027	0,0012	0,0011	0,0028	542	0,86	0,93
0,441	1,022	303,15	0,0027	0,0011	0,0006	0,0037	543	0,63	0,84
0,678	1,022	307,15	0,0040	0,0015	0,0006	0,0028	544	0,51	0,71
0,829	1,022	307,15	0,0035	0,0014	0,0019	0,0045	546	0,93	0,97
0,581	1,022	307,15	0,0045	0,0022	0,0012	0,0067	547	0,77	0,91
1,099	1,022	307,15	0,0058	0,0031	0,0024	0,0062	548	0,95	0,98

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf s	p bar	T K	ptm g	m_{gaz} g	m_{vap} g	m_{ch} g	n° -	BM_1 -	BM_2 -
1,564	1,018	299,15	0,0059	0,0030	0,0012	0,0071	549	0,72	0,87
1,560	1,018	299,15	0,0069	0,0045	0,0014	0,0068	550	0,86	0,93
1,540	1,018	300,15	0,0060	0,0042	0,0012	0,0074	551	0,91	0,96
2,480	1,018	301,15	0,0073	0,0035	0,0019	0,0087	552	0,74	0,88
2,057	1,018	303,15	0,0085	0,0053	0,0034	0,0096	553	1,03	1,01
2,352	1,018	303,15	0,0085	0,0038	0,0021	0,0091	554	0,70	0,85
0,659	1,022	301,15	0,0029	0,0004	0,0006	0,0027	541	0,34	0,66
0,986	1,022	307,15	0,0049	0,0022	0,0015	0,0079	545	0,75	0,90
Lignine Kraft Borregaard									
1,724	1	295,15	0,0043	0,0022		0,0018	285	0,51	0,66
1,566	1	295,15	0,0046	0,0024		0,0025	286	0,52	0,69
1,349	1	295,15	0,0033	0,0013		0,0009	287	0,38	0,51
0,724	1	296,15	0,0011	0,0013		0,0009	288	1,20	1,11
0,643	1	296,15	0,0022	0,0004		0,0021	291	0,17	0,58
0,167	1	296,15	0,0015	0,0002		0,0009	292	0,11	0,44
0,247	1	293,15	0,0013	0,0003		0,0005	297	0,21	0,43
2,535	1	293,15	0,0091	0,0030		0,0039	298	0,33	0,53
0,160	1	294,15	0,0009	0,0002		0,0004	299	0,17	0,42
0,312	1	294,15	0,0014	0,0002		0,0004	300	0,18	0,36
Lignine Kraft Borregaard, séchée longtemps à l'étuve									
1,293	1	295,15	0,0018	0,0003		0,0007	289	0,17	0,40
2,800	1	296,15	0,0026	0,0003		0,0030	290	0,13	0,60
0,272	1	293,15	0,0008	0,0002		0,0005	293	0,22	0,52
4,691	1	293,15	0,0094	0,0004		0,0075	294	0,05	0,47
Lignine Kraft Borregaard, séchée longtemps à l'étuve, fines plaquettes									
0,308	1	293,15	0,0008	0,0002		0,0011	295	0,26	0,69
0,272	1	293,15	0,0009	0,0002		0,0005	296	0,24	0,51
1,430	1	291,15	0,0029	0,0007		0,0012	301	0,24	0,47
1,254	1	291,15	0,0028	0,0005		0,0009	302	0,18	0,38
LKAT									
0,735	1,02	304,15	0,0065	0,0041	0,0011	0,0030	503	0,80	0,86
0,757	1,02	304,15	0,0078	0,0051	0,0024	0,0031	504	0,97	0,98
0,750	1,02	304,15	0,0055	0,0036	0,0016	0,0021	505	0,94	0,96
0,969	1,022	300,15	0,0080	0,0065	0,0030	0,0041	506	1,18	1,12
0,880	1,022	300,15	0,0070	0,0052	0,0016	0,0026	507	0,97	0,98

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf	p	T	ptm	m_{gaz}	m_{vap}	m_{ch}	n°	BM_1	BM_2
s	bar	K	g	g	g	g	-	-	-
0,917	1,022	300,15	0,0079	0,0052	0,0024	0,0027	508	0,96	0,97
0,914	1,022	303,15	0,0075	0,0053	0,0036	0,0035	509	1,18	1,13
1,645	1,022	303,15	0,0132	0,0080	0,0063	0,0048	510	1,08	1,06
1,443	1,022	303,15	0,0105	0,0068	0,0052	0,0046	511	1,14	1,10
1,381	1,022	303,15	0,0120	0,0073	0,0061	0,0044	512	1,12	1,09
1,304	1,022	303,15	0,0078	0,0058	0,0041	0,0035	513	1,26	1,18
1,416	1,022	303,15	0,0136	0,0091	0,0069	0,0054	514	1,18	1,13
1,406	1,022	301,15	0,0138	0,0102	0,0063	0,0052	515	1,20	1,14
1,584	1,022	304,15	0,0143	0,0084	0,0079	0,0058	516	1,14	1,10
1,822	1,022	304,15	0,0135	0,0106	0,0078	0,0056	517	1,36	1,26
1,850	1,022	304,15	0,0129	0,0083	0,0064	0,0054	518	1,14	1,10
1,887	1,022	304,15	0,0133	0,0093	0,0074	0,0057	519	1,26	1,18
1,973	1,022	304,15	0,0176	0,0120	0,0096	0,0068	520	1,23	1,16
2,091	1,022	304,15	0,0142	0,0094	0,0072	0,0058	522	1,17	1,12
1,833	1,022	304,15	0,0122	0,0086	0,0079	0,0056	523	1,35	1,24
1,994	1,022	304,15	0,0138	0,0101	0,0056	0,0056	521	1,13	1,10
paille									
1,323	1,012	291,15	0,0055	0,0066	0,0022	0,0023	573	1,59	1,42
1,821	1,012	291,15	0,0061	0,0021	0,0051	0,0018	574	1,18	1,14
1,667	1,012	288,15	0,0064	0,0007	0,0044	0,0017	575	0,80	0,84
0,104	1,012	292,15	0,0006	0,0001	0,0005	0,0002	576	0,97	0,98
0,089	1,012	291,15	0,0004	0,0000	0,0004	0,0002	577	1,06	1,04
0,173	1,012	292,15	0,0021	0,0007	0,0018	0,0006	578	1,21	1,16
0,140	1,012	292,15	0,0014	0,0002	0,0015	0,0004	579	1,23	1,18
1,566	1,012	292,15	0,0065	0,0017	0,0040	0,0013	580	0,87	0,89
0,756	1,012	293,15	0,0050	0,0025	0,0031	0,0015	581	1,13	1,10
2,414	1,012	293,15	0,0092	0,0035	0,0054	0,0029	582	0,97	0,98
0,794	1,012	293,15	0,0046	0,0033	0,0016	0,0020	583	1,07	1,05
bouleau									
1,410	1,027	293,15	0,0176	0,0041	0,0121	0,0000	403	0,92	0,92
0,703	1,027	293,15	0,0096	0,0014	0,0074	0,0000	405	0,91	0,91
0,910	1,027	293,15	0,0109	0,0008	0,0080	0,0000	406	0,80	0,80
1,661	1,026	296,15	0,0184	0,0005	0,0081	0,0000	407	0,46	0,46
1,523	1,026	296,15	0,0208	0,0004	0,0129	0,0000	408	0,64	0,64
2,910	1,026	296,15	0,0344	0,0001	0,0158	0,0000	409	0,46	0,46

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf s	p bar	T K	ptm g	m_{gaz} g	m_{vap} g	m_{ch} g	n° -	BM_1 -	BM_2 -
1,214	1,026	296,15	0,0143	0,0001	0,0107	0,0018	411	0,76	0,78
1,189	1,026	296,15	0,0175	0,0003	0,0113	0,0008	412	0,66	0,68
2,659	1,027	293,15	0,0334	0,0065	0,0125	0,0013	402	0,57	0,59
1,374	1,027	293,15	0,0161	0,0030	0,0097	0,0008	404	0,79	0,80
0,834	1,026	296,15	0,0101	0,0001	0,0083	0,0000	410	0,83	0,83
1,214	1,026	296,15	0,0143	0,0001	0,0107	0,0018	411	0,76	0,78
1,059	1,023	299,15	0,0141	0,0041	0,0092	0,0005	413	0,94	0,95
0,965	1,023	299,15	0,0134	0,0035	0,0072	0,0012	414	0,80	0,82
0,394	1,023	303,15	0,0040	0,0004	0,0041	0,0004	415	1,12	1,11
0,757	1,023	303,15	0,0093	0,0020	0,0054	0,0010	416	0,80	0,82
1,114	1,023	303,15	0,0177	0,0053	0,0120	0,0007	417	0,98	0,98
0,641	1,018	298,15	0,0085	0,0021	0,0044	0,0005	418	0,76	0,78
0,957	1,018	298,15	0,0122	0,0055	0,0064	0,0009	419	0,97	0,98
CBXBLB									
1,129	1,015	301,15	0,0101	0,0065	0,0075	0,0014	464	1,38	1,34
1,184	1,015	301,15	0,0104	0,0062	0,0045	0,0016	465	1,03	1,02
0,540	1,015	302,15	0,0057	0,0030	0,0032	0,0006	469	1,09	1,08
0,697	1,014	299,15	0,0071	0,0032	0,0034	0,0011	470	0,93	0,94
0,709	1,014	299,15	0,0096	0,0052	0,0041	0,0010	471	0,97	0,98
0,643	1,014	299,15	0,0073	0,0031	0,0030	0,0009	473	0,84	0,86
1,202	1,016	301,15	0,0112	0,0049	0,0049	0,0010	477	0,87	0,88
1,087	1,015	301,15	0,0100	0,0050	0,0076	0,0013	463	1,26	1,23
1,215	1,015	301,15	0,0106	0,0047	0,0049	0,0012	466	0,91	0,92
1,159	1,015	301,15	0,0103	0,0040	0,0079	0,0012	467	1,16	1,14
0,625	1,015	301,15	0,0067	0,0031	0,0026	0,0009	468	0,85	0,86
2,000	1,014	302,15	0,0189	0,0114	0,0078	0,0019	474	1,01	1,01
1,473	1,014	302,15	0,0156	0,0084	0,0059	0,0016	475	0,92	0,92
1,231	1,014	302,15	0,0124	0,0088	0,0040	0,0011	476	1,03	1,03
1,717	1,016	304,15	0,0158	0,0086	0,0048	0,0018	478	0,85	0,86
2,196	1,016	304,15	0,0190	0,0087	0,0091	0,0028	480	0,94	0,94
1,916	1,016	304,15	0,0187	0,0099	0,0109	0,0020	481	1,11	1,10
1,798	1,016	306,15	0,0134	0,0093	0,0059	0,0025	482	1,13	1,11
0,787	1,014	299,15	0,0108	0,0054	0,0042	0,0011	472	0,88	0,89
1,917	1,016	304,15	0,0160	0,0084	0,0067	0,0017	479	0,94	0,95
CBXBLKAT									

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf s	p bar	T K	ptm g	m_{gaz} g	m_{vap} g	m_{ch} g	n° -	BM_1 -	BM_2 -
1,678	1,018	301,15	0,0157	0,0102	0,0057	0,0022	484	1,01	1,01
2,317	1,018	301,15	0,0182	0,0115	0,0087	0,0025	488	1,11	1,10
2,604	1,018	301,15	0,0159	0,0104	0,0066	0,0030	489	1,07	1,06
1,492	1,019	298,15	0,0123	0,0067	0,0054	0,0019	490	0,98	0,98
1,604	1,019	300,15	0,0138	0,0091	0,0073	0,0022	493	1,19	1,16
1,449	1,019	300,15	0,0133	0,0063	0,0068	0,0012	495	0,99	0,99
0,823	1,019	300,15	0,0069	0,0045	0,0036	0,0008	496	1,18	1,16
0,752	1,019	300,15	0,0076	0,0035	0,0054	0,0005	497	1,16	1,15
0,634	1,02	298,15	0,0071	0,0048	0,0014	0,0002	498	0,88	0,88
0,744	1,02	299,15	0,0070	0,0045	0,0019	0,0003	499	0,91	0,91
0,671	1,02	301,15	0,0082	0,0049	0,0016	0,0004	500	0,80	0,81
0,732	1,02	301,15	0,0071	0,0042	0,0020	0,0005	501	0,87	0,88
0,613	1,02	304,15	0,0066	0,0035	0,0009	0,0005	502	0,67	0,70
1,520	1,019	300,15	0,0168	0,0100	0,0092	0,0015	492	1,15	1,13
1,682	1,018	301,15	0,0159	0,0097	0,0057	0,0021	483	0,97	0,97
2,577	1,018	301,15	0,0200	0,0153	0,0064	0,0031	485	1,08	1,07
2,527	1,018	301,15	0,0196	0,0117	0,0071	0,0036	486	0,96	0,96
2,185	1,018	301,15	0,0179	0,0113	0,0055	0,0022	487	0,94	0,95
2,208	1,019	298,15	0,0190	0,0144	0,0112	0,0026	491	1,35	1,31
1,594	1,019	300,15	0,0131	0,0094	0,0099	0,0014	494	1,47	1,43
CSAXBLB									
3,253	1,012	293,15	0,0137	0,0114	0,0000	0,0028	354	0,83	0,86
1,695	1,0121	293,15	0,0079	0,0042	0,0000	0,0013	355	0,53	0,59
3,894	1,0121	293,15	0,0300	0,0156	0,0000	0,0012	356	0,52	0,54
1,978	1,0121	293,15	0,0166	0,0089	0,0000	0,0007	357	0,53	0,55
0,184	1,0121	294,15	0,0005	0,0000	0,0000	0,0002	358	0,04	0,32
0,179	1,0121	294,15	0,0010	0,0000	0,0000	0,0003	359	0,00	0,23
1,199	1,012	296,55	0,0066	0,0039	0,0000	0,0014	360	0,59	0,66
1,073	1,0121	297,15	0,0053	0,0033	0,0000	0,0004	361	0,63	0,65
0,937	1,0121	297,15	0,0074	0,0042	0,0000	0,0008	362	0,57	0,62
0,636	1,0121	297,15	0,0040	0,0018	0,0000	0,0015	363	0,45	0,60
0,804	1,01	297,15	0,0041	0,0033	0,0000	0,0010	364	0,81	0,84
0,592	1,01	297,15	0,0045	0,0024	0,0000	0,0007	365	0,52	0,59
0,677	1,01	296,15	0,0053	0,0021	0,0000	0,0002	366	0,40	0,42
0,209	1,01	296,15	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	367	0,00	0,00

TAB. C.1: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4.

tdf	p	T	ptm	m_{gaz}	m_{vap}	m_{ch}	n°	BM_1	BM_2
s	bar	K	g	g	g	g	-	-	-
0,139	1,01	297,15	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	368	0,03	0,03
0,222	1,01	297,15	0,0011	0,0001	0,0000	0,0002	369	0,06	0,21
0,230	1,01	297,15	0,0010	0,0001	0,0000	0,0002	370	0,07	0,23
0,338	1,01	297,15	0,0015	0,0003	0,0000	0,0004	371	0,18	0,35
0,105	1,01	297,15	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	372	0,00	0,00
CSAXBLKAT									
1,778	1,026	296,15	0,0093	0,0065	0,0022	0,0027	390	0,93	0,95
1,613	1,026	296,15	0,0086	0,0030	0,0033	0,0025	391	0,73	0,79
3,561	1,026	296,15	0,0189	0,0059	0,0073	0,0056	392	0,70	0,77
1,493	1,026	296,15	0,0091	0,0044	0,0035	0,0020	394	0,87	0,89
1,305	1,026	296,15	0,0079	0,0029	0,0026	0,0017	395	0,69	0,75
1,896	1,026	296,15	0,0099	0,0040	0,0035	0,0023	393	0,76	0,80
1,778	1,026	296,15	0,0093	0,0065	0,0028	0,0027	3901	1,00	1,00
0,731	1,023	295,15	0,0052	0,0033	0,0000	0,0006	396	0,64	0,68
3,279	1,023	295,15	0,0198	0,0121	0,0080	0,0054	397	1,02	1,01
2,166	1,023	295,15	0,0108	0,0034	0,0054	0,0028	398	0,82	0,85
2,184	1,023	295,15	0,0115	0,0041	0,0049	0,0033	399	0,78	0,83
1,739	1,023	295,15	0,0081	0,0026	0,0049	0,0019	400	0,93	0,94
1,685	1,023	295,15	0,0102	0,0036	0,0047	0,0028	401	0,81	0,85

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
1,928	420	0,083451	0	0,000011	0	0	0,398669	0,398747	0,119121
1,283	423	0,092286	0	0,00004	0	0	0,306794	0,479035	0,121845
1,408	424	0,069769	0	0,000099	0	0,000004	0,291882	0,531948	0,106297
0,968	425	0,082249	0,001152	0,000158	0,000032	0,00002	0,278427	0,53402	0,103943
0,539	426	0,0818	0	0,000225	0,000071	0,000073	0,246652	0,542819	0,12836
0,516	427	0,08726	0	0,000175	0,000006	0	0,236251	0,564147	0,112161
0,692	428	0,077886	0	0,000242	0,000021	0,000042	0,210181	0,582971	0,128659
4,398	429	0,080124	0,001072	0,000171	0,000007	0,000013	0,249857	0,560109	0,108642
1,144	430	0,082073	0	0,000083	0	0	0,265488	0,537095	0,115261
1,043	431	0,082453	0,001588	0,000196	0,000077	0,000067	0,257655	0,54257	0,115394
1,203	432	0,074345	0	0,000119	0,000005	0,000008	0,26125	0,554172	0,110101
1,673	433	0,087782	0	0,000101	0	0,000005	0,254645	0,541871	0,115597
1,378	434	0,089845	0	0,000071	0	0,000006	0,277613	0,499578	0,132875
1,382	435	0,082382	0	0,000096	0	0	0,232197	0,567589	0,117736
2,244	436	0,081487	0	0,000083	0,000006	0,000014	0,293394	0,512299	0,112718
2,577	437	0,064031	0,000503	0,000108	0,000025	0,000018	0,341094	0,502783	0,091438
2,056	440	0,072715	0,000331	0,000096	0,000046	0,000057	0,371364	0,454017	0,101346
2,138	441	0,073323	0,001869	0,000138	0,000341	0,000208	0,322187	0,504114	0,097819
2,170	442	0,074932	0	0,000069	0	0,000006	0,292743	0,528924	0,103327
2,496	443	0,076262	0	0,000044	0	0,000005	0,359595	0,461118	0,102977
2,453	444	0,078366	0	0,000065	0	0,000004	0,30772	0,503781	0,110066
2,337	439	0,075734	0,017489	0,000459	0	0	0,251417	0,553858	0,101043
1,694	438	0,065929	0	0,000063	0	0,000002	0,291639	0,546289	0,096077

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,941	421	0,086513	0	0,000024	0	0,000004	0,401626	0,406057	0,105776
2,951	422	0,07202	0	0,000041	0	0	0,351593	0,474632	0,101713
CSA									
1,877	2	0,0173	0	0	0	0	0,7	0,282	0
1,027	6	0,0244	0	0,000235	0	0	0,591	0,384	0
0,904	7	0,0221	0,00419	0,00268	0	0,00673	0,129	0,835	0
1,134	8	0,0253	0,00696	0,00323	0,000845	0,00782	0,148	0,784	0,0238
1,794	9	0,031	0	0,00364	0	0,00714	0,0262	0,932	0
1,801	10	0,0245	0,00662	0,00288	0	0,00627	0,0892	0,818	0,0526
1,277	11	0,016	0,00202	0,00188	0	0,00509	0,101	0,856	0,0188
1,181	12	0,0193	0,0015	0,00222	0	0,0034	0,178	0,749	0,0469
1,428	13	0,0214	0,00181	0,00224	0	0,00184	0,241	0,731	0
0,745	14	0,0574	0,0051	0,00462	0,000523	0,0207	0,188	0,724	0
0,948	16	0,0741	0,000139	0,00126	0	0	0,638	0,286	0
0,658	17	0,0628	0,00351	0,00649	0	0,0162	0,125	0,786	0
0,729	18	0,0429	0,00348	0,00344	0,0000612	0,011	0,121	0,819	0
1,145	29	0,0429	0,00348	0,00344	0,0000612	0,011	0,121	0,819	0
Xylane Avoine									
Xylane Bouleau, 2kN									
1,725	379	0,013284	0	0,000001	0	0,000001	0,853423	0,110196	0,023095
1,359	380	0,035835	0	0,000006	0	0,000002	0,635967	0,273011	0,055178
2,646	381	0,029183	0	0,000003	0	0	0,723884	0,207354	0,039576
1,947	382	0,007869	0	0	0	0	0,947906	0,03097	0,013254

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,966	383	0,011535	0	0,000001	0	0	0,918179	0,049996	0,02029
2,570	384	0,029123	0	0,000003	0	0	0,721712	0,208389	0,040774
2,240	385	0,010068	0	0	0	0	0,949986	0,028583	0,011363
1,540	386	0,055676	0	0,000006	0,000003	0,000003	0,564484	0,301636	0,078193
3,440	387	0,038358	0	0,000005	0	0	0,634034	0,274325	0,053278
1,355	388	0,046888	0	0,000003	0	0	0,592676	0,302239	0,058193
1,926	389	0,048783	0	0,000004	0	0	0,621715	0,264999	0,064499
Xylane Bouleau, 5kN									
Xylane Bouleau, 10kN									
LAB									
1,913	555	0,149165	0	0,00012	0	0	0,305948	0,335416	0,209351
2,433	557	0,135897	0	0,000223	0	0,000007	0,292031	0,375478	0,196363
1,888	558	0,11696	0,000486	0,000236	0,000148	0,00012	0,362918	0,346723	0,172409
2,137	559	0,115459	0,012001	0,001184	0,008055	0,004595	0,24935	0,436781	0,172575
1,763	560	0,128801	0,00418	0,001032	0,000404	0,000546	0,197697	0,421981	0,245359
1,200	561	0,134215	0	0,000298	0,00001	0,000113	0,266662	0,397599	0,201102
0,781	562	0,145967	0	0,000123	0	0	0,259067	0,381476	0,213366
0,818	563	0,154366	0	0,000259	0,000007	0,000037	0,246457	0,377818	0,221055
0,890	564	0,162199	0	0,000135	0	0	0,218441	0,38754	0,231685
1,483	565	0,148797	0	0,000112	0	0	0,277736	0,353864	0,219491
1,473	566	0,135837	0	0,000235	0,000015	0,000041	0,261394	0,393449	0,20903
1,499	567	0,141302	0	0,000149	0	0	0,242836	0,402819	0,212894

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,999	568	0,156451	0	0,000238	0	0	0,224588	0,387992	0,23073
0,959	569	0,146328	0,000271	0,000525	0,000075	0,000207	0,214316	0,411391	0,226888
1,908	570	0,146388	0	0,000231	0	0,000006	0,228792	0,410329	0,214254
1,423	571	0,146555	0	0,000409	0,000018	0,000074	0,218663	0,411806	0,222475
0,765	572	0,144738	0	0,000274	0	0	0,210445	0,417441	0,227102
2,201	556	0,153555	0	0,000077	0	0	0,318691	0,305724	0,221952
LA Peuplier									
OCL									
1,060	524	0,111328	0	0,000269	0,000051	0,000043	0,403346	0,319688	0,165275
1,007	525	0,103407	0,009234	0,000805	0,012084	0,00367	0,407348	0,310627	0,152824
1,086	526	0,101788	0,010676	0,000829	0,0131	0,004001	0,389495	0,328076	0,152036
2,009	527	0,106747	0,010814	0,000706	0,011082	0,003377	0,386712	0,324081	0,156481
2,016	528	0,114817	0,010521	0,000889	0,009308	0,003662	0,378562	0,333752	0,14849
2,225	529	0,096957	0,007767	0,000528	0,004986	0,00142	0,425106	0,325829	0,137407
2,266	530	0,109818	0,009833	0,00075	0,006888	0,002817	0,383137	0,327268	0,159489
2,115	531	0,104842	0,002769	0,000506	0,000863	0,000264	0,422925	0,321204	0,146626
2,231	532	0,09901	0,000264	0,00026	0,000017	0,000012	0,44547	0,309489	0,145478
0,811	533	0,122121	0	0,000078	0	0	0,407588	0,291559	0,178654
1,101	534	0,148431	0,009459	0,000977	0,005582	0,002189	0,319763	0,339745	0,173853
0,704	535	0,1262	0	0,000361	0,000012	0,00002	0,334081	0,353011	0,186315
0,780	536	0,142846	0	0,00034	0,000023	0,000015	0,383539	0,302769	0,170468
Lignine Lignotech									
0,700	537	0,054956	0	0,000104	0	0	0,609433	0,29622	0,039288

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,827	538	0,037876	0	0,000081	0,000053	0,000015	0,621366	0,293798	0,046811
0,803	539	0,041071	0	0,000078	0	0	0,60053	0,310619	0,047702
0,543	540	0,044036	0	0,000085	0	0	0,622579	0,275908	0,057393
0,662	542	0,045588	0	0,000037	0	0	0,663827	0,227025	0,063522
0,441	543	0,039165	0	0,000017	0	0	0,665553	0,238287	0,056977
0,678	544	0,031908	0	0,000017	0	0	0,689741	0,235059	0,043275
0,829	546	0,044365	0	0,000034	0	0	0,671869	0,229306	0,054425
0,581	547	0,030216	0	0,00001	0	0	0,691467	0,233862	0,044446
1,099	548	0,034593	0	0,000033	0	0,00001	0,674943	0,238054	0,052367
1,564	549	0,032865	0	0,000008	0	0	0,706146	0,212594	0,048387
1,560	550	0,029481	0	0,00008	0,000022	0,000033	0,629265	0,297957	0,043161
1,540	551	0,028939	0	0,000036	0	0	0,634811	0,282632	0,053583
2,480	552	0,035726	0	0,000029	0	0,000006	0,665878	0,245278	0,053084
2,057	553	0,032547	0	0,000031	0	0	0,65623	0,26274	0,048451
2,352	554	0,024479	0	0,000004	0	0	0,75951	0,182648	0,033359
0,659	541	0,008519	0	0,000002	0	0	0,890647	0,085082	0,01575
0,986	545	0,035864	0	0,000008	0	0	0,702194	0,209396	0,052538
Lignine Kraft Borregaard									
1,724	285	0,07775187	0	0,060705481	0	0,055543424	0,140998529	0,529456229	0,135521149
1,566	286	0,028314008	0	0,002122008	0	0,001691833	0,567835821	0,127978606	0,272057724
1,349	287	0,038417414	0	0,004416305	0	0,003648851	0,545746023	0,034863819	0,372907587
0,724	288	0,030225893	0	0,006672532	0	0,005643127	0,206030059	0,204354156	0,547074234
0,643	291	0,062647556	0	0,011787119	0	0,009587003	0,493390231	0,399141554	0,023446537
0,167	292	0,075191905	0	0,045437166	0	0,040722668	0,135909595	0,603144918	0,099593748

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,247	297	0,055756649	0	0,012888209	0	0,011125632	0,593505387	0,299514623	0,0272095
2,535	298	0,029630503	0	0,001813262	0	0,001106267	0,769210049	0,195534366	0,002705552
0,160	299	0,094298094	0	0,024952166	0,000331399	0,020517204	0,61368652	0,196036537	0,05017808
0,312	300	0,062075284	0	0,013292173	0,000114363	0,011214358	0,644898651	0,241208437	0,027196734
Lignine Kraft Borregaard, séchée longtemps à l'étuve									
1,293	289	0,089994	0	0,010691	0	0,008259	0,647669	0,215043	0,020054
2,800	290	0,064777	0	0,006518	0	0,005219	0,772301	0,133242	0,012764
0,272	293	0,080064	0	0,02703	0	0,022918	0,44243	0,347704	0,056049
4,691	294	0,045928	0	0,002942	0	0,001848	0,925266	0,017658	0,00452
Lignine Kraft Borregaard, séchée longtemps à l'étuve, fines plaquettes									
0,308	295	0,082473	0	0,040263	0	0,048243	0,068419	0,57617	0,120703
0,272	296	0,06871	0	0,039589	0	0,046799	0,056288	0,609961	0,11709
1,430	301	0,053563	0	0,013712	0,000301	0,014384	0,126247	0,738278	0,03503
1,254	302	0,060837	0	0,019152	0,000291	0,020253	0,119708	0,703716	0,049225
LKAT									
0,735	503	0,103732	0,003113	0,000424	0,0011	0,000436	0,422696	0,308993	0,159505
0,757	504	0,096273	0,000534	0,000259	0,000104	0,000026	0,462398	0,308405	0,132001
0,750	505	0,09497	0	0,000122	0,000018	0,000007	0,479728	0,283551	0,141604
0,969	506	0,097547	0,000317	0,000169	0,000045	0,000014	0,430609	0,321249	0,15005
0,880	507	0,101127	0,00647	0,00047	0,00868	0,002179	0,425578	0,3128	0,142696
0,917	508	0,110135	0,005806	0,00056	0,005719	0,001738	0,397382	0,317469	0,16119
0,914	509	0,090497	0	0,000081	0,000003	0,000049	0,491891	0,284614	0,132865
1,645	510	0,077794	0	0,000106	0,000002	0,000005	0,483147	0,305615	0,133331
1,443	511	0,096235	0	0,000151	0,000026	0,000019	0,475811	0,287218	0,140538

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,381	512	0,099937	0	0,000153	0,000051	0,000031	0,481439	0,270693	0,147697
1,304	513	0,086235	0	0,000048	0	0	0,515976	0,269849	0,127892
1,416	514	0,099268	0	0,000092	0	0	0,469701	0,28207	0,148869
1,406	515	0,094076	0	0,000121	0,000001	0,000003	0,463576	0,300787	0,141436
1,584	516	0,103254	0,006676	0,000658	0,008541	0,002691	0,426421	0,301799	0,149961
1,822	517	0,088209	0,005888	0,00048	0,009448	0,002117	0,456158	0,307139	0,130562
1,850	518	0,098607	0,005074	0,000417	0,005549	0,002639	0,434618	0,308569	0,144526
1,887	519	0,115389	0	0,000154	0,000008	0,000032	0,418378	0,297365	0,168674
1,973	520	0,096447	0,000002	0,000194	0,000015	0,000017	0,464538	0,29547	0,143299
2,091	522	0,10688	0	0,00006	0	0	0,437029	0,297745	0,158286
1,833	523	0,104006	0	0,000166	0,000018	0,000017	0,45835	0,281642	0,155802
1,994	521	0,087646	0	0,000068	0,000004	0	0,505822	0,274512	0,131948
paille									
1,323	573	0,039896	0,000016	0,000074	0	0,000002	0,536077	0,36872	0,055216
1,821	574	0,081889	0,000328	0,000255	0,000131	0,000021	0,422448	0,37816	0,116768
1,667	575	0,092598	0,001899	0,002528	0,000213	0,000049	0,425854	0,348117	0,128742
0,104	576	0,129591	0,004265	0,001316	0,000914	0,000406	0,504575	0,180399	0,178534
0,089	577	0,121626	0,014218	0,003926	0,004281	0,001383	0,660543	0	0,194023
0,173	578	0,086205	0,002173	0,000651	0,000235	0,000045	0,432153	0,343422	0,135117
0,140	579	0,122907	0,024446	0,003959	0,002325	0,001396	0,397148	0,313996	0,133824
1,566	580	0,087302	0,000649	0,000392	0,000048	0,000033	0,408569	0,376191	0,126814
0,756	581	0,068099	0,000366	0,00019	0,000037	0,00001	0,459184	0,378256	0,093858
2,414	582	0,054622	0,003147	0,000638	0,000447	0,000066	0,530256	0,332992	0,077832
0,794	583	0,095675	0,003856	0,000897	0,000434	0,000079	0,339703	0,421865	0,137492

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
bouleau									
1,410	403	0,126562	0	0,000205	0	0,000006	0,21674	0,520108	0,13638
0,703	405	0,118345	0	0,000191	0	0	0,172557	0,551623	0,157284
0,910	406	0,1571	0	0,000477	0,000248	0,000699	0,251778	0,456436	0,133238
1,661	407	0,108393	0	0,000033	0	0	0,578609	0,219977	0,092988
1,523	408	0,37658	0	0,00045	0	0	0,21613	0,31479	0,092051
2,910	409	0,262321	0	0,000573	0,000826	0,000718	0,371129	0,149347	0,215085
1,214	411	0,056574	0	0,000053	0	0	0,237983	0,54914	0,15625
1,189	412	0,081504	0	0,000264	0,000097	0,000244	0,083968	0,694658	0,139264
2,659	402	0,126571	0	0,000114	0,000002	0,000007	0,256955	0,477807	0,138545
1,374	404	0,091997	0	0,000117	0	0	0,202959	0,55786	0,147067
0,834	410	0,129785	0	0,000216	0	0	0,590145	0,279854	0
1,214	411	0,056574	0	0,000053	0	0	0,237983	0,54914	0,15625
1,059	413	0,113928	0,004678	0,000478	0,000393	0,000406	0,182435	0,559777	0,137889
0,965	414	0,106483	0,002605	0,000474	0,000047	0,000103	0,183649	0,571007	0,135631
0,394	415	0,128095	0	0,000407	0,00004	0,00019	0,146794	0,532148	0,192326
0,757	416	0,096825	0	0,000229	0	0,000014	0,182476	0,579043	0,141397
1,114	417	0,103279	0	0,000113	0	0,000004	0,2381	0,520335	0,138169
0,641	418	0,099303	0	0,000247	0	0,000011	0,186867	0,572187	0,141385
0,957	419	0,099375	0,015122	0,000754	0,002301	0,004623	0,184897	0,56015	0,132631
CBXBLB									
1,129	464	0,07867	0,012164	0,000521	0,006612	0,004575	0,347106	0,44876	0,100904
1,184	465	0,08503	0,009501	0,000576	0,002118	0,002254	0,334898	0,451927	0,113666
0,540	469	0,104043	0	0,000276	0,000015	0,000026	0,285236	0,472656	0,137748

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,697	470	0,084378	0	0,000195	0	0,00001	0,33815	0,46512	0,112147
0,709	471	0,091527	0,014045	0,000769	0,005947	0,006173	0,29703	0,461273	0,123236
0,643	473	0,08268	0,011792	0,000641	0,005939	0,006399	0,329428	0,455924	0,107197
1,202	477	0,092828	0	0,000113	0,000005	0,000015	0,411933	0,369077	0,126029
1,087	463	0,097337	0,000012	0,000209	0,000022	0,000073	0,321811	0,44442	0,136115
1,215	466	0,089397	0	0,000119	0,000004	0,000009	0,395523	0,403181	0,111768
1,159	467	0,098651	0	0,000099	0,000006	0,00002	0,377079	0,380483	0,143661
0,625	468	0,095569	0,000207	0,000191	0,000208	0,000122	0,301729	0,46253	0,139443
2,000	474	0,077785	0,01122	0,000561	0	0	0,358975	0,449399	0,102059
1,473	475	0,088341	0,01343	0,000731	0,007141	0,005784	0,292823	0,473827	0,117922
1,231	476	0,091342	0,01397	0,000881	0,005961	0,006269	0,284664	0,477875	0,119038
1,717	478	0,06865	0,003376	0,000268	0,000582	0,000242	0,402821	0,430093	0,093968
2,196	480	0,073664	0,000038	0,000152	0,000003	0,00001	0,397767	0,422918	0,105448
1,916	481	0,087899	0,000328	0,000168	0,000032	0,000033	0,319892	0,467117	0,124532
1,798	482	0,07723	0,002331	0,000204	0,000589	0,000198	0,384326	0,429259	0,105864
0,787	472	0,077697	0,012365	0,00076	0,005774	0,006413	0,324185	0,466634	0,106173
1,917	479	0,08521	0,001902	0,000234	0,000304	0,000229	0,373172	0,424142	0,114806
CBXBLKAT									
1,678	484	0,047539	0,002293	0,000144	0,000987	0,000205	0,490025	0,391121	0,067686
2,317	488	0,069974	0,000196	0,000121	0,000004	0,000009	0,410109	0,418189	0,101397
2,604	489	0,050028	0	0,00005	0,000012	0,000008	0,488961	0,384976	0,075965
1,492	490	0,07762	0	0,000037	0	0	0,423303	0,383913	0,115127
1,604	493	0,067791	0,001002	0,000157	0,000056	0,000035	0,410865	0,422471	0,097623
1,449	495	0,074652	0	0,00006	0,000002	0,000008	0,47981	0,337273	0,108195

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,823	496	0,066934	0	0,00009	0,00001	0,000009	0,437569	0,396671	0,098716
0,752	497	0,071098	0	0,000137	0,000002	0,000008	0,413854	0,410126	0,104775
0,634	498	0,073966	0,010145	0,000426	0,005691	0,004488	0,37323	0,421994	0,11006
0,744	499	0,076233	0,010661	0,000476	0,006576	0,005384	0,365293	0,421088	0,11429
0,671	500	0,070426	0,009795	0,000479	0,005602	0,004802	0,370462	0,436445	0,101989
0,732	501	0,067386	0,008239	0,000429	0,00632	0,002095	0,400694	0,41428	0,100558
0,613	502	0,080438	0,010173	0,000496	0,004411	0,003911	0,352198	0,424415	0,123958
1,520	492	0,059567	0,000603	0,000156	0,000025	0,000025	0,428023	0,426875	0,084726
1,682	483	0,057691	0	0,000083	0,000003	0,000005	0,440548	0,415547	0,086123
2,577	485	0,061018	0,003344	0,000179	0,000574	0,000209	0,399606	0,395977	0,139093
2,527	486	0,048708	0,000688	0,000111	0,000189	0,000044	0,464048	0,410303	0,07591
2,185	487	0,058002	0	0,000065	0,000003	0,000004	0,44165	0,388377	0,111898
2,208	491	0,063073	0,000599	0,000129	0,000023	0,000021	0,428031	0,414242	0,093882
1,594	494	0,073559	0,000862	0,00025	0,000011	0,000028	0,379852	0,440513	0,104924
CSAXBLLB									
3,253	354	0,05733	0,008402	0,000293	0,006345	0,00307	0,347519	0,489243	0,087369
1,695	355	0,061027	0,009959	0,00048	0,004154	0,004601	0,324236	0,499888	0,095175
3,894	356	0,070297	0,013306	0,000608	0,003551	0,005533	0,241507	0,535297	0,129446
1,978	357	0,061032	0,012652	0,000575	0,003549	0,005294	0,269364	0,543093	0,103992
0,184	358	0,188693	0	0,001453	0,006176	0,013826	0	0	0,788062
0,179	359	0,922543	0	0,012417	0,011627	0,053412	0	0	0
1,199	360	0,068052	0,011931	0,000547	0,005844	0,005825	0,319534	0,586756	0
1,073	361	0,063358	0,010241	0,000421	0,006784	0,004384	0,303732	0,499785	0,110336
0,937	362	0,094511	0,018004	0,000728	0,006221	0,007982	0,266447	0,493779	0,111128

TAB. C.2: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions volumiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,636	363	0,085053	0,013807	0,000813	0,00391	0,00801	0,210159	0,550883	0,126676
0,804	364	0,083555	0,013494	0,000542	0,006394	0,004929	0,2539	0,517314	0,119306
0,592	365	0,081698	0,014183	0,000802	0,003849	0,006818	0,165023	0,568035	0,159177
0,677	366	0,080408	0,002872	0,000353	0,000592	0,00083	0,347469	0,450375	0,117066
0,209	367	0,959986	0	0,003429	0,011571	0,025013	0	0	0
0,139	368	0,991856	0	0,000369	0,002344	0,00436	0	0	0
0,222	369	0,004214	0	0,000019	0	0,000066	0,995701	0	0
0,230	370	0,146747	0	0,001239	0,000573	0,002775	0,263151	0,353292	0,232222
0,338	371	0,089689	0	0,000714	0,000486	0,001438	0,362168	0,401085	0,144421
0,105	372	0,983488	0	0,003456	0	0,013056	0	0	0
CSAXBKAT									
1,778	390	0,037814	0	0,000018	0	0	0,501163	0,406737	0,054267
1,613	391	0,050307	0	0,000002	0	0	0,658731	0,221518	0,069442
3,561	392	0,036099	0	0,000001	0	0	0,720715	0,192063	0,051123
1,493	394	0,047703	0	0,000005	0	0	0,593608	0,294125	0,064559
1,305	395	0,045171	0	0,000001	0	0	0,693512	0,19799	0,063326
1,896	393	0,045358	0	0,000005	0	0	0,611502	0,276555	0,066581
1,778	3901	0,037814	0	0,000018	0	0	0,501163	0,406737	0,054267
0,731	396	0,045606	0	0	0	0	0,480303	0,386942	0,087149
3,279	397	0,034833	0	0,000012	0	0	0,553256	0,363269	0,04863
2,166	398	0,037459	0	0,000002	0	0	0,726463	0,184776	0,051301
2,184	399	0,048376	0	0,000002	0	0	0,649978	0,235221	0,066422
1,739	400	0,043752	0	0,000005	0	0,000003	0,656422	0,235452	0,064366
1,685	401	0,056876	0	0,000005	0	0	0,571533	0,29211	0,079476

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CAB									
1,928	420	0,072178	0	0,000018	0	0	0,043209	0,602036	0,282559
1,283	423	0,070924	0	0,000058	0	0	0,029546	0,642659	0,256812
1,408	424	0,05259	0	0,00014	0	0,000008	0,02757	0,699948	0,219742
0,968	425	0,061526	0,001507	0,000222	0,000039	0,00004	0,026099	0,697327	0,21324
0,539	426	0,05789	0	0,000299	0,000082	0,000138	0,021874	0,670588	0,24913
0,516	427	0,061904	0	0,000233	0,000007	0	0,021002	0,698635	0,21822
0,692	428	0,052792	0	0,000307	0,000023	0,000075	0,017852	0,689783	0,239167
4,398	429	0,057669	0,001349	0,00023	0,000008	0,000025	0,022535	0,703723	0,214449
1,144	430	0,059943	0	0,000113	0	0	0,024298	0,684772	0,230873
1,043	431	0,059671	0,00201	0,000266	0,000091	0,000131	0,023366	0,685436	0,22903
1,203	432	0,054003	0	0,000162	0,000006	0,000016	0,02378	0,702697	0,219336
1,673	433	0,06348	0	0,000137	0	0,000009	0,023076	0,684039	0,22926
1,378	434	0,065999	0	0,000098	0	0,000012	0,025555	0,640616	0,267691
1,382	435	0,057797	0	0,000126	0	0	0,020414	0,695127	0,226535
2,244	436	0,061645	0	0,000118	0,000007	0,000028	0,027813	0,676531	0,233858
2,577	437	0,051788	0,000712	0,000163	0,000033	0,000039	0,034571	0,709869	0,202825
2,056	440	0,061063	0,000486	0,000152	0,000063	0,000129	0,039079	0,665544	0,233404
2,138	441	0,057889	0,00258	0,000205	0,000437	0,000441	0,031876	0,694769	0,211803
2,170	442	0,056834	0	0,000098	0	0,000011	0,027824	0,700302	0,214932
2,496	443	0,063091	0	0,000068	0	0,00001	0,037279	0,665916	0,233637
2,453	444	0,060359	0	0,000093	0	0,000008	0,0297	0,677344	0,232496
2,337	439	0,054775	0,02212	0,000622	0	0	0,022787	0,699272	0,200424

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,694	438	0,049957	0	0,00009	0	0,000004	0,027692	0,722597	0,19966
2,941	421	0,076168	0	0,00004	0	0,00001	0,04431	0,624067	0,255404
2,951	422	0,058857	0	0,000063	0	0	0,036006	0,677106	0,227967
CSA									
1,877	2	0,0289	0	0	0	0	0,147	0,824	0
1,027	6	0,0317	0	0,000571	0	0	0,0964	0,871	0
0,904	7	0,0145	0,0048	0,00328	0	0,0118	0,0106	0,955	0
1,134	8	0,0167	0,00802	0,00399	0,000904	0,0138	0,0123	0,901	0,043
1,794	9	0,0184	0	0,00404	0	0,0113	0,00195	0,964	0
1,801	10	0,0149	0,00705	0,00329	0	0,0102	0,00682	0,87	0,0878
1,277	11	0,01	0,00222	0,00221	0	0,00855	0,00792	0,937	0,0323
1,181	12	0,0129	0,00175	0,00279	0	0,0061	0,0149	0,875	0,0862
1,428	13	0,0159	0,00236	0,00314	0	0,00368	0,0226	0,952	0
0,745	14	0,0404	0,00628	0,00611	0,000598	0,0391	0,0167	0,891	0
0,948	16	0,113	0,000371	0,00359	0	0	0,122	0,761	0
0,658	17	0,0415	0,00406	0,00805	0	0,0287	0,0104	0,907	0
0,729	18	0,028	0,00397	0,00422	0,000065	0,0192	0,00989	0,935	0
1,145	29	0,028	0,00397	0,00422	0,000065	0,0192	0,00989	0,935	0
Xylane Avoine									
Xylane Bouleau, 2kN									
1,725	379	0,035336	0	0,000003	0	0,00001	0,284475	0,511692	0,168485
1,359	380	0,048201	0	0,000015	0	0,000006	0,107195	0,641035	0,203548
2,646	381	0,049429	0	0,000008	0	0	0,153643	0,613082	0,183837

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,947	382	0,036251	0	0,000003	0	0	0,547224	0,249062	0,16746
1,966	383	0,042798	0	0,000003	0	0	0,42691	0,32382	0,206469
2,570	384	0,048932	0	0,000008	0	0	0,151957	0,611216	0,187887
2,240	385	0,047902	0	0,000004	0	0	0,566414	0,237401	0,148279
1,540	386	0,064185	0	0,000012	0,000005	0,000008	0,081548	0,607021	0,247221
3,440	387	0,051639	0	0,000012	0	0	0,106962	0,644678	0,196709
1,355	388	0,058004	0	0,000007	0	0	0,091877	0,652679	0,197433
1,926	389	0,06367	0	0,00001	0	0	0,101684	0,603763	0,230873
Xylane Bouleau, 5kN									
Xylane Bouleau, 10kN									
LAB									
1,913	555	0,110706	0	0,000168	0	0	0,028454	0,434553	0,426119
2,433	557	0,09942	0	0,000306	0	0,000014	0,026772	0,479512	0,393976
1,888	558	0,094142	0,000684	0,000357	0,000193	0,000259	0,036605	0,487172	0,380589
2,137	559	0,080681	0,014665	0,00155	0,009135	0,008608	0,021835	0,532797	0,330729
1,763	560	0,081806	0,004643	0,001228	0,000416	0,000929	0,015735	0,467858	0,427385
1,200	561	0,094912	0	0,000396	0,000012	0,000215	0,02363	0,490817	0,390018
0,781	562	0,102094	0	0,000162	0	0	0,022706	0,465761	0,409277
0,818	563	0,10634	0	0,000334	0,000008	0,000069	0,021275	0,45434	0,417633
0,890	564	0,108008	0	0,000169	0	0	0,018228	0,450483	0,423113
1,483	565	0,106019	0	0,00015	0	0	0,024798	0,44013	0,428902
1,473	566	0,09504	0	0,000307	0,000017	0,000076	0,0222918	0,480545	0,401096

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,499	567	0,096845	0	0,000192	0	0	0,020856	0,481939	0,400168
0,999	568	0,104642	0	0,000299	0	0	0,018824	0,453004	0,423232
0,959	569	0,096541	0,000313	0,000649	0,00008	0,000367	0,017719	0,473799	0,410532
1,908	570	0,098952	0	0,000292	0	0,00001	0,01938	0,484176	0,397189
1,423	571	0,097446	0	0,000509	0,000019	0,000133	0,018219	0,477981	0,405692
0,765	572	0,095025	0	0,000337	0	0	0,017314	0,478415	0,408909
2,201	556	0,114934	0	0,000108	0	0	0,029891	0,399455	0,455611
LA Peuplier									
OCL									
1,060	524	0,094836	0	0,00043	0,00007	0,000097	0,043056	0,475387	0,386123
1,007	525	0,088919	0,013886	0,001297	0,016863	0,008461	0,043894	0,466275	0,360404
1,086	526	0,085359	0,015656	0,001302	0,017828	0,008994	0,040931	0,480266	0,349664
2,009	527	0,089152	0,015795	0,001104	0,01502	0,00756	0,040472	0,472481	0,358416
2,016	528	0,095914	0,015369	0,001392	0,012618	0,0082	0,039628	0,486689	0,340189
2,225	529	0,08639	0,012103	0,000881	0,00721	0,003392	0,047465	0,506789	0,335771
2,266	530	0,091222	0,014284	0,001168	0,009285	0,006272	0,039882	0,474552	0,363335
2,115	531	0,092898	0,00429	0,000841	0,001241	0,000627	0,04696	0,496828	0,356314
2,231	532	0,090414	0,000421	0,000445	0,000025	0,000029	0,050976	0,493351	0,364338
0,811	533	0,104176	0	0,000124	0	0	0,04357	0,434166	0,417964
1,101	534	0,114914	0,012806	0,001418	0,007013	0,004544	0,031022	0,459152	0,369131
0,704	535	0,097376	0	0,000523	0,000015	0,00004	0,032302	0,475479	0,394265
0,780	536	0,120275	0	0,000536	0,000031	0,000033	0,040468	0,445014	0,393642
Lignine Lignotech									

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
0,700	537	0,072659	0	0,000256	0	0	0,10097	0,68366	0,142455
0,827	538	0,050017	0	0,000201	0,000113	0,000054	0,102823	0,677261	0,16953
0,803	539	0,05202	0	0,000185	0	0	0,095315	0,686781	0,165699
0,543	540	0,057847	0	0,000208	0	0	0,102485	0,632691	0,206768
0,662	542	0,065185	0	0,0001	0	0	0,118945	0,566667	0,249102
0,441	543	0,056367	0	0,000045	0	0	0,120033	0,598661	0,224893
0,678	544	0,049287	0	0,000049	0	0	0,133511	0,633824	0,183328
0,829	546	0,065419	0	0,000094	0	0	0,124147	0,590243	0,220096
0,581	547	0,0467	0	0,000028	0	0	0,133922	0,630956	0,188394
1,099	548	0,050989	0	0,00009	0	0,000041	0,124667	0,612524	0,211689
1,564	549	0,052568	0	0,000025	0	0	0,14154	0,593603	0,212263
1,560	550	0,039461	0	0,000201	0,000048	0,000118	0,105547	0,696186	0,158439
1,540	551	0,038643	0	0,000089	0	0	0,106224	0,658815	0,196228
2,480	552	0,051554	0	0,000078	0	0,000022	0,120409	0,617854	0,210083
2,057	553	0,046076	0	0,000083	0	0	0,116417	0,649308	0,188116
2,352	554	0,046188	0	0,000013	0	0	0,179581	0,601596	0,172621
0,659	541	0,027317	0	0,000013	0	0	0,357893	0,476263	0,138514
0,986	545	0,056614	0	0,000024	0	0	0,138903	0,577012	0,227448
Lignine Kraft Borregaard									
1,724	285	0,047021978	0	0,068781612	0	0,09002364	0,010682333	0,558783486	0,224706951
1,566	286	0,026277254	0	0,003690712	0	0,004209206	0,066037876	0,207333587	0,692451365
1,349	287	0,031791188	0	0,006848923	0	0,008094665	0,056592764	0,050362498	0,846309961
0,724	288	0,015574208	0	0,006443207	0	0,007794903	0,013302985	0,183807814	0,773076883
0,643	291	0,06712304	0	0,023667901	0	0,027536861	0,066244484	0,746531429	0,068896284

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,167	292	0,04662909	0	0,052805809	0	0,067699611	0,01056155	0,652921835	0,169382106
0,247	297	0,071338853	0	0,030903428	0	0,038160869	0,095158112	0,668961551	0,095477187
2,535	298	0,061584307	0	0,007062789	0	0,006163895	0,200340006	0,709427148	0,015421854
0,160	299	0,125175812	0	0,06207409	0,000713901	0,07301293	0,102083553	0,454263864	0,182675849
0,312	300	0,089484631	0	0,035909579	0,000267538	0,043337937	0,116496505	0,606982118	0,10752169
Lignine Kraft Borregaard, séchée longtemps à l'étuve									
1,293	289	0,133685	0	0,029762	0	0,032889	0,120563	0,557633	0,081699
2,800	290	0,136728	0	0,025781	0	0,029532	0,204276	0,490946	0,073889
0,272	293	0,073260	0	0,046351	0	0,056217	0,050730	0,555384	0,140653
4,691	294	0,206795	0	0,024829	0	0,022308	0,522059	0,138791	0,055813
Lignine Kraft Borregaard, séchée longtemps à l'étuve, fines plaquettes									
0,308	295	0,077809	0	0,020269	0	0,016978	0,515107	0,311395	0,041523
0,272	296	0,071135	0	0,02187	0	0,018073	0,465036	0,36175	0,044201
1,430	301	0,03536	0	0,00483	0,000122	0,003542	0,665082	0,279198	0,008432
1,254	302	0,041592	0	0,006987	0,000123	0,005165	0,653095	0,275607	0,012271
LKAT									
0,735	503	0,090776	0,004764	0,000696	0,001562	0,001023	0,046353	0,472019	0,382808
0,757	504	0,091146	0,000884	0,000459	0,00016	0,000067	0,054858	0,509691	0,342735
0,750	505	0,091433	0	0,00022	0,000029	0,000017	0,057876	0,47654	0,373886
0,969	506	0,086725	0,000493	0,000282	0,000065	0,000032	0,047974	0,498569	0,36586
0,880	507	0,089974	0,010066	0,000783	0,012532	0,005197	0,047448	0,485813	0,348186
0,917	508	0,09323	0,008595	0,000888	0,007856	0,003945	0,042153	0,469121	0,374211
0,914	509	0,089279	0	0,000151	0,000004	0,00013	0,06081	0,490145	0,359482
1,645	510	0,074968	0	0,000191	0,000004	0,000012	0,058344	0,514107	0,352375

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,443	511	0,092264	0	0,000272	0,00004	0,00005	0,057164	0,480687	0,369522
1,381	512	0,096249	0	0,000276	0,000079	0,00008	0,058104	0,455096	0,390116
1,304	513	0,088647	0	0,000093	0	0	0,066467	0,484236	0,360557
1,416	514	0,09374	0	0,000164	0	0	0,055582	0,464974	0,385541
1,406	515	0,088305	0	0,000213	0,000001	0,000007	0,054528	0,492853	0,364094
1,584	516	0,091475	0,010342	0,001092	0,012279	0,006392	0,04734	0,466729	0,364352
1,822	517	0,082301	0,009606	0,000839	0,014305	0,005294	0,053333	0,500239	0,334083
1,850	518	0,088531	0,007967	0,000702	0,008085	0,006352	0,048897	0,483605	0,355862
1,887	519	0,100348	0	0,000251	0,000011	0,000074	0,045594	0,451428	0,402294
1,973	520	0,090653	0,000033	0,000342	0,000023	0,000042	0,054715	0,4848	0,369393
2,091	522	0,095804	0	0,000102	0	0	0,049089	0,465891	0,389114
1,833	523	0,096234	0	0,000288	0,000027	0,000043	0,053145	0,454905	0,395359
1,994	521	0,088332	0	0,000128	0,000007	0	0,063881	0,482949	0,364703
paille									
1,323	573	0,044215	0,00003	0,000153	0	0,000006	0,074448	0,713326	0,167822
1,821	574	0,073344	0,000513	0,000428	0,00019	0,00005	0,047413	0,591242	0,28682
1,667	575	0,083028	0,002977	0,004248	0,00031	0,000118	0,047849	0,544882	0,316588
0,104	576	0,128325	0,007386	0,002442	0,001469	0,001078	0,062612	0,311837	0,484852
0,089	577	0,156053	0,031903	0,009441	0,008914	0,004756	0,106204	0	0,682729
0,173	578	0,077249	0,003405	0,001093	0,000342	0,000108	0,048528	0,537211	0,332064
0,140	579	0,107296	0,03732	0,006477	0,003293	0,003266	0,043446	0,478503	0,320398
1,566	580	0,076245	0,000992	0,000642	0,000069	0,000078	0,044714	0,57352	0,303742
0,756	581	0,065202	0,000613	0,000341	0,000057	0,000025	0,055094	0,63221	0,246458
2,414	582	0,059153	0,005959	0,001295	0,000785	0,000192	0,071959	0,629497	0,231161

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,794	583	0,075867	0,005347	0,001332	0,000559	0,000168	0,033756	0,583962	0,299009
bouleau									
1,410	403	0,088131	0	0,000267	0	0,00001	0,018913	0,632227	0,260451
0,703	405	0,077117	0	0,000233	0	0	0,01409	0,627476	0,281083
0,910	406	0,116019	0	0,00066	0,000297	0,001383	0,0233	0,588421	0,269856
1,661	407	0,132189	0	0,000075	0	0	0,088425	0,468304	0,311008
1,523	408	0,312135	0	0,0007	0	0	0,022449	0,455469	0,209248
2,910	409	0,22541	0	0,000922	0,001152	0,001655	0,039963	0,224022	0,506875
1,214	411	0,038392	0	0,000067	0	0	0,020237	0,650509	0,290795
1,189	412	0,048288	0	0,000293	0,000093	0,000387	0,006234	0,718425	0,22628
2,659	402	0,092183	0	0,000156	0,000003	0,000013	0,023451	0,607465	0,276729
1,374	404	0,061544	0	0,000147	0	0	0,017014	0,65147	0,269824
0,834	410	0,187371	0	0,000583	0	0	0,106765	0,705281	0
1,214	411	0,038392	0	0,000067	0	0	0,020237	0,650509	0,290795
1,059	413	0,075802	0,005443	0,000595	0,000425	0,000723	0,015211	0,650154	0,25161
0,965	414	0,070798	0,003029	0,000591	0,000051	0,000184	0,015301	0,662731	0,247315
0,394	415	0,079849	0	0,000475	0,000041	0,000318	0,011467	0,579057	0,328794
0,757	416	0,063751	0	0,000282	0	0,000025	0,015056	0,665526	0,255323
1,114	417	0,072702	0	0,00015	0	0,000007	0,021003	0,639395	0,266743
0,641	418	0,065772	0	0,000306	0	0,000002	0,01551	0,661568	0,256823
0,957	419	0,065872	0,017529	0,000936	0,002475	0,008215	0,015358	0,648155	0,241111
CBXBLB									
1,129	464	0,063962	0,017294	0,000794	0,008724	0,009972	0,035364	0,636911	0,224993
1,184	465	0,067758	0,01324	0,00086	0,002739	0,004816	0,033442	0,628651	0,248408

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,540	469	0,077455	0	0,000386	0,000018	0,000053	0,026609	0,614241	0,281239
0,697	470	0,067685	0	0,000293	0	0,000021	0,033991	0,651295	0,246716
0,709	471	0,069122	0,018549	0,001088	0,007289	0,012498	0,02811	0,608103	0,255242
0,643	473	0,065492	0,016335	0,000951	0,007635	0,013588	0,032699	0,630427	0,232873
1,202	477	0,081814	0	0,000186	0,000007	0,000037	0,045496	0,567833	0,304629
1,087	463	0,075607	0,000017	0,000304	0,000028	0,000153	0,031324	0,602605	0,289962
1,215	466	0,077767	0	0,000193	0,000006	0,000021	0,043116	0,612248	0,26665
1,159	467	0,081914	0	0,000153	0,000008	0,000045	0,039235	0,551497	0,327147
0,625	468	0,07215	0,000273	0,000271	0,000255	0,000248	0,028545	0,609549	0,288709
2,000	474	0,064401	0,016245	0,000871	0	0	0,037243	0,649502	0,231737
1,473	475	0,066546	0,017691	0,001032	0,00873	0,011679	0,027641	0,623064	0,243615
1,231	476	0,068153	0,018228	0,001231	0,007218	0,01254	0,026616	0,622426	0,243587
1,717	478	0,060451	0,005199	0,000443	0,000831	0,000571	0,04445	0,661122	0,226932
2,196	480	0,063981	0,000057	0,000248	0,000005	0,000023	0,043293	0,641215	0,251179
1,916	481	0,068353	0,000446	0,000245	0,00004	0,000068	0,031172	0,634092	0,265584
1,798	482	0,065952	0,00348	0,000326	0,000816	0,000454	0,041128	0,639907	0,247937
0,787	472	0,061002	0,016977	0,001118	0,007356	0,013498	0,031895	0,639541	0,228614
1,917	479	0,071479	0,00279	0,000368	0,000415	0,000514	0,039227	0,621086	0,264121

CBXBLKAT

1,678	484	0,048324	0,004077	0,000274	0,001628	0,000558	0,062419	0,694024	0,188695
2,317	488	0,061921	0,000304	0,000201	0,000006	0,000021	0,045477	0,645991	0,24608
2,604	489	0,050442	0	0,000094	0,000019	0,000023	0,061779	0,677585	0,210057
1,492	490	0,069511	0	0,000062	0	0	0,047504	0,600166	0,282757
1,604	493	0,060166	0,001555	0,000261	0,000081	0,000084	0,045696	0,654537	0,237621

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,449	495	0,073159	0	0,000111	0,000003	0,000022	0,058924	0,576986	0,290795
0,823	496	0,061682	0	0,000155	0,000016	0,000022	0,05053	0,638108	0,249488
0,752	497	0,063113	0	0,000228	0,000003	0,000019	0,046036	0,635525	0,255075
0,634	498	0,061688	0,014797	0,000665	0,007703	0,010034	0,039007	0,614369	0,251737
0,744	499	0,062735	0,015342	0,000734	0,008782	0,011878	0,03767	0,604914	0,257943
0,671	500	0,058765	0,014293	0,000749	0,007586	0,010743	0,038737	0,635731	0,233397
0,732	501	0,058717	0,012554	0,0007	0,008936	0,004894	0,043752	0,630144	0,240303
0,613	502	0,064777	0,014326	0,000748	0,005764	0,008444	0,035542	0,596629	0,273769
1,520	492	0,054539	0,000965	0,000268	0,000037	0,000061	0,049109	0,68227	0,212751
1,682	483	0,053683	0	0,000144	0,000005	0,000013	0,051371	0,674999	0,219785
2,577	485	0,051212	0,004908	0,000282	0,000781	0,000471	0,042028	0,580153	0,320164
2,527	486	0,047146	0,001164	0,000201	0,000298	0,000113	0,056287	0,693281	0,20151
2,185	487	0,052809	0	0,000111	0,000005	0,00001	0,050389	0,617268	0,279408
2,208	491	0,057408	0,000953	0,000221	0,000034	0,000052	0,04882	0,658166	0,234347
1,594	494	0,06234	0,001278	0,000398	0,000015	0,000063	0,04034	0,651697	0,243869
CSAXBLLB									
3,253	354	0,046616	0,011947	0,000446	0,008372	0,006692	0,03541	0,69444	0,194833
1,695	355	0,047887	0,013666	0,000705	0,00529	0,009679	0,031882	0,684735	0,204817
3,894	356	0,048933	0,016197	0,000793	0,004011	0,010324	0,021066	0,650439	0,247114
1,978	357	0,044459	0,016117	0,000785	0,004195	0,010338	0,024588	0,690601	0,207754
0,184	358	0,078421	0	0,001131	0,004166	0,015404	0	0	0,898234
0,179	359	0,832718	0	0,021005	0,017032	0,129246	0	0	0
1,199	360	0,057442	0,017611	0,000866	0,008006	0,01318	0,033798	0,864568	0
1,073	361	0,04795	0,013554	0,000597	0,008332	0,008895	0,028805	0,660278	0,22901

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,937	362	0,069328	0,023096	0,001	0,007406	0,015697	0,024492	0,632288	0,223564
0,636	363	0,057609	0,016354	0,001032	0,004297	0,014544	0,017838	0,651352	0,235314
0,804	364	0,059861	0,016906	0,000728	0,007434	0,009467	0,022794	0,646959	0,234412
0,592	365	0,051615	0,01567	0,00095	0,003946	0,011547	0,013065	0,626469	0,275805
0,677	366	0,064835	0,00405	0,000533	0,000775	0,001795	0,035109	0,633928	0,258877
0,209	367	0,912321	0	0,006108	0,017846	0,063725	0	0	0
0,139	368	0,980245	0	0,000683	0,00376	0,011552	0	0	0
0,222	369	0,032615	0	0,00028	0	0,001375	0,965731	0	0
0,230	370	0,101625	0	0,001608	0,000644	0,005152	0,022836	0,427089	0,441045
0,338	371	0,072489	0	0,001081	0,000638	0,003115	0,03668	0,565878	0,320119
0,105	372	0,959533	0	0,006318	0	0,034149	0	0	0
CSAXBLKAT									
1,778	390	0,039411	0	0,000035	0	0	0,065453	0,73999	0,155111
1,613	391	0,070856	0	0,000006	0	0	0,116264	0,544638	0,268236
3,561	392	0,059976	0	0,000003	0	0	0,15005	0,557029	0,232941
1,493	394	0,058705	0	0,000012	0	0	0,091542	0,631851	0,21789
1,305	395	0,069348	0	0,000004	0	0	0,133419	0,530603	0,266625
1,896	393	0,057608	0	0,000011	0	0	0,097323	0,613143	0,231914
1,778	3901	0,039411	0	0,000035	0	0	0,065453	0,73999	0,155111
0,731	396	0,044701	0	0	0	0	0,058992	0,662046	0,234261
3,279	397	0,03996	0	0,000026	0	0	0,079535	0,727479	0,153
2,166	398	0,063303	0	0,000005	0	0	0,153842	0,545089	0,237761
2,184	399	0,066947	0	0,000006	0	0	0,112717	0,568237	0,252093
1,739	400	0,061315	0	0,000012	0	0,000011	0,115277	0,576	0,247386

TAB. C.3: Valeurs brutes des résultats présentés dans le chapitre 4, fractions massiques.

tdf	n°	meth	eth	ethyl	aceth	c3	H2	CO	CO2
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,685	401	0,066413	0	0,000011	0	0	0,08363	0,595429	0,254517

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Hans-Günther LINTZ, Professeur, Université de Karlsruhe, Allemagne

Monsieur Jean-Michel MOST, Directeur de Recherche, ENSMA, Futuroscope

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame Stefanie KOHLER

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants. Application à l'établissement de lois prévisionnelles"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 12 mars 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX