



HAL
open science

Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse

Olivier Boutin

► **To cite this version:**

Olivier Boutin. Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT : 1999INPL144N . tel-01749900

HAL Id: tel-01749900

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749900>

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>

1360194617

99INPL 144 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE

[5] 1999 BOUTIN, O.

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Génie des Procédés

par

Olivier BOUTIN

Ingénieur Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

**ANALYSE DES PROCESSUS PRIMAIRES DE
DEGRADATION THERMOCHIMIQUE DE LA
BIOMASSE**

présentée et soutenue publiquement le 20 Décembre 1999

Directeur de thèse : M. Jacques LEDE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

JURY

M. J. L. Houzelot Président
M. J. Lucas Rapporteur
M. H. Mellottée Rapporteur
Mme S. Bouvot Mauduit
Mme M. Ferrer
M. P. Girard
M. J. Lédé
M. G. Olalde

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique dans le Groupe Génie de la Réaction Chimique. Je remercie M. J. Lédé, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Les nombreux échanges que nous avons eus au cours de ces trois années ont été très enrichissants et m'ont permis de développer mon intérêt pour la recherche. Sa disponibilité, son expérience et ses apports scientifiques ont été précieux.

Ce travail a été financé par l'Ademe sous la forme d'une bourse de thèse et par Agrice par une aide financière pour réaliser les recherches. Je remercie M. P. Ballaire et M^{me} S. Bouvot-Mauduit pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail au cours de ces trois années.

M. J.L. Houzelot, Professeur à l'ENSIC et responsable du groupe GRC m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse ; qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je suis également très reconnaissant envers M. J. Lucas, professeur au CNAM, et envers M. H. Mellottée, Directeur de Recherche au CNRS, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie M. G. Olalde, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour effectuer une partie de ce travail. Je le remercie également d'avoir accepté de juger ce travail. Je remercie M^{me} M. Ferrer pour l'aide qu'elle m'a apportée pour une partie de ce travail et pour avoir consacré de son temps à la lecture de ce mémoire. Je voudrais également remercier M. P. Girard d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie l'ensemble des personnels du laboratoire qui ont contribué, d'une façon ou d'une autre, à la réalisation de ce travail : les membres de l'atelier, disponibles pour la réalisation du montage expérimental et pour les « petites » réparations quotidiennes, P. Jamis et F. Blanchard, pour leur aide précieuse pour les analyses, et les membres du secrétariat, pour leur bonne humeur et leur attention. Je remercie également M. C. Grandjean pour son aide dans le développement de certains outils expérimentaux.

Je remercie enfin les personnes à l'extérieur du laboratoire qui ont contribué à ce travail : M. P. Seimpere (IMP Odeillo), M. D. Meier (Institut de la Chimie du Bois, Hambourg), M. Bouroukba (LTS-ENSIC) et les membres du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée de l'Ecole des Mines de Nancy.

Table des matières

Chapitre I Introduction générale	9
Chapitre II Etude bibliographique	13
II.1. Généralités sur la biomasse	15
II.1.1. Le bois	15
II.1.2. La cellulose.....	15
II.1.3. L'hémicellulose.....	16
II.1.4. La lignine.....	16
II.2. Les différents procédés thermochimiques de dégradation de la biomasse	18
II.2.1. La pyrolyse.....	18
II.2.1.1. Pyrolyse lente	18
II.2.1.2. Pyrolyse éclair.....	18
II.2.2. La combustion.....	19
II.2.3. La gazéification	19
II.2.4. La liquéfaction directe sous pression	20
II.3. Les différents schémas cinétiques de la réaction de dégradation de la cellulose.....	21
II.3.1. Premiers schémas historiques.....	21
II.3.2. Schémas cinétiques faisant intervenir le composé intermédiaire.....	23
II.3.3. Schémas cinétiques ne faisant pas intervenir le composé intermédiaire	25
II.3.4. Conclusion : schéma général	27
II.4. Constantes cinétiques et enthalpies de réaction (cas de la cellulose).....	29
II.4.1. Problèmes posés par la thermogravimétrie et par la mesure de la température...	29
II.4.2. Constantes cinétiques des principaux processus.....	30
II.4.3. Enthalpies de réaction	31
II.5. Conditions d'obtention des produits de la réaction.....	33
II.5.1. Le composé intermédiaire	33
II.5.2. Autres composés obtenus en pyrolyse	36
II.6. De la cellulose à la biomasse : les autres constituants.....	37
II.6.1. Données obtenues dans la littérature	37
II.6.2. Influence de la teneur en cendre et en eau sur les données cinétiques.....	39
II.6.3. Le passage des données des constituants purs au bois.....	40
II.7. Conclusion.....	42

Chapitre III Méthodes et matériels expérimentaux	43
III.1. Les matériaux et leurs formes d'utilisation	46
III.1.1. Les différents matériaux utilisés	46
III.1.2. Formes d'utilisation des matériaux.....	47
III.2. Dispositifs expérimentaux de pyrolyse au four à image.....	48
III.2.2. Variation du flux incident au foyer F_2 et du temps de flash : méthodes et caractérisations.....	50
III.2.3. Réacteurs et dispositifs placés au foyer F_2	52
III.2.4. Méthodes de récupération des produits de la réaction au four à image	54
III.2.4.1. Description d'une expérience de pyrolyse	54
III.2.4.2. Récupération du composé intermédiaire et de la cellulose qui n'a pas réagi .	54
III.2.4.3. Récupération des vapeurs sur le filtre et sur les parois	55
III.2.4.4. Récupération des produits condensables non piégés dans le filtre	55
III.2.4.5. Récupération des gaz	55
III.2.4.6. Récupération du charbon	56
III.3. Dispositifs expérimentaux au four solaire.....	57
III.3.1. Description générale du four solaire	57
III.3.2. Variation du flux incident et du temps de flash : méthodes et caractérisations	57
III.3.3. Système de placement des échantillons et méthode de récupération des produits de la réaction	59
III.3.4. Caméra rapide.....	60
III.4. Principales méthodes d'analyse des produits de la réaction	61
III.4.1. Chromatographie liquide haute performance.....	61
III.4.1.1. Allure générale des chromatogrammes obtenus.....	61
III.4.1.2. Détermination de la nature des espèces séparées.....	62
III.4.1.3. Etalonnage.....	63
III.4.1.4. Couplage de la HPLC avec une spectrométrie de masse en phase liquide.....	63
III.4.2. Chromatographie en phase gazeuse.....	65
III.4.2.1. Gaz détectés et étalonnage en FID.....	65
III.4.2.2. Gaz détectés et étalonnage du cataromètre	67
III.5. Conclusion.....	68

Chapitre IV Résultats expérimentaux	69
IV.1. Etude microscopique de certains composés	71
IV.1.1. Matériaux sous forme de poudre.....	71
IV.1.2. Cellulose compactée sous forme de pastille.....	73
IV.1.3. Détermination de l'épaisseur de la couche de composé intermédiaire.....	74
IV.2. Bilans de matière sur la cellulose n°1	75
IV.2.1. Présentation des masses mises en jeu et des caractéristiques des expériences	75
IV.2.2. Evolution des masses (cas sans formation de charbon)	76
IV.2.3. Etude complète des bilans de matière (cas sans charbon)	80
IV.2.3.1. Evolution quantitative des différentes masses étudiées.....	80
IV.2.3.2. Bilans de matière complets	83
IV.2.4. Evolution des différentes masses et bilans de matière (cas avec formation de charbon).....	84
IV.2.4.1. Evolution des différentes masses.....	84
IV.2.4.2. Bilans de matière.....	86
IV.3. Bilans avec d'autres types de cellulose.....	88
IV.4. Analyses en chromatographie liquide (HPLC)	90
IV.4.1. Evolution de la composition du composé intermédiaire.....	90
IV.4.2. Evolution de la composition des vapeurs.....	91
IV.4.3. Comparaison des résultats obtenus selon le type de cellulose.....	93
IV.4.4. Influence des prétraitements	94
IV.5. Analyses des gaz.....	96
IV.5.1. Evolution des masses de gaz en fonction du temps de flash.....	96
IV.5.2. Evolution des compositions volumiques et massiques	97
IV.5.2.1 Evolution en fonction du temps de flash	97
IV.5.2.2. Evolution en fonction du flux absorbé	99
IV.6. Analyses élémentaires	100
IV.6.1. Analyses élémentaires sur les celluloses.....	100
IV.6.2. Analyses élémentaires sur les produits de la réaction.....	101
IV.6.3. Détermination d'un bilan global en C, H et O	102
IV.6.3.1. Cas sans formation de charbon	102
IV.6.3.2. Cas avec formation de charbon	103
IV.7. Conclusion.....	104

Chapitre V Aspects théoriques Modélisation et transposition à des cas réels	105
V.1. Modélisation	107
<i>V.1.1. Présentation du problème et hypothèses</i>	<i>107</i>
V.1.1.1. Hypothèses (figure V.1).....	107
V.1.1.2. Bilan de matière.....	108
V.1.1.3. Bilan de chaleur	109
<i>V.1.2. Résolution du problème dans le cas sans formation de charbon.....</i>	<i>111</i>
<i>V.1.3. Valeurs des différents paramètres utilisés dans la modélisation</i>	<i>113</i>
<i>V.1.4. Comparaison entre les résultats de la modélisation d'une pastille et les résultats expérimentaux</i>	<i>114</i>
V.1.4.1. Evolution des masses à différents flux	115
V.1.4.2. Evolution des températures et des vitesses de rétrécissement.....	118
V.1.4.3. Etude de sensibilité.....	121
V.1.4.4. Hypothèses pour la formation du gaz par craquage thermique dans la phase vapeur	123
<i>V.1.5. Résolution du problème en régime chimique</i>	<i>123</i>
V.1.5.1. Hypothèses et équations utilisées.....	123
V.1.5.2. Exemples de résolution.....	125
V.1.5.3. Comparaisons entre les résultats de la modélisation pour une particule et pour une pastille.....	127
V.2. Transposition des résultats expérimentaux dans le cas de certains procédés réels de pyrolyse, sur la base des processus de transfert de chaleur échangée.....	128
<i>V.2.1. Cas d'une particule chauffée par rayonnement</i>	<i>128</i>
<i>V.2.2. Cas d'un matériau pressé sur une surface chaude en mouvement relatif (ablation).....</i>	<i>128</i>
<i>V.2.3. Cas d'une particule chauffée dans un réacteur cyclone.....</i>	<i>129</i>
<i>V.2.5. Comparaison des résultats obtenus.....</i>	<i>130</i>
V.3. Conclusion	132

Chapitre VI Conclusion générale, discussion et perspectives	133
--	------------

Nomenclature	139
Bibliographie.....	143
Annexe du chapitre II.....	153
Annexe AII.1 Conditions qualitatives pour obtenir certains produits en pyrolyse rapide	154
<i>AII.1.1. Production de charbon.....</i>	<i>154</i>
<i>AII.1.2. Production de vapeurs condensables.....</i>	<i>155</i>
<i>AII.1.3. Production de gaz</i>	<i>157</i>
<i>AII.1.4. Production d'aérosols.....</i>	<i>157</i>
Annexes du chapitre III	159
Annexe AIII.1 Spectres de rayonnement.....	160
Annexe AIII.2 Détermination du flux incident au four à image.....	161
Annexe AIII.3 Détermination des temps de flash au four à image.....	164
Annexe AIII.4 Réacteurs utilisés au four à image	165
<i>AIII.4.1. Premier réacteur.....</i>	<i>165</i>
<i>AIII.4.2. Deuxième réacteur (schéma côté).....</i>	<i>166</i>
Annexe AIII.5 Détermination du flux incident au four solaire.....	167
Annexe AIII.6 Détermination des temps de flash au four solaire	171
Annexe AIII.7 Analyses par couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse.....	174
<i>AIII.7.1 Analyses préliminaires.....</i>	<i>174</i>
<i>AIII.7.2 Analyse des produits de pyrolyse.....</i>	<i>174</i>
Annexe AIII.8 Analyses en chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	177
<i>AIII.8.1. Principe de séparation de la HPLC.....</i>	<i>177</i>
<i>AIII.8.2. Matériel utilisé</i>	<i>177</i>
<i>AIII.8.3. Etalonnages</i>	<i>180</i>
Annexe AIII.9 Analyses en chromatographie gazeuse	181
<i>AIII.9.1. Principe général de la chromatographie gazeuse.....</i>	<i>181</i>
<i>AIII.9.2. Détecteur à ionisation de flamme FID (flame ionization detector)</i>	<i>181</i>
<i>AIII.9.3. Etalonnages du FID.....</i>	<i>182</i>
<i>AIII.9.4. Détecteur cataromètre</i>	<i>182</i>
<i>AIII.9.5. Etalonnages du cataromètre.....</i>	<i>183</i>
Annexe AIII.10 Formules chimiques et mécanismes de décomposition.....	184

Annexes du chapitre IV	187
Annexe AIV.1 Photographies aux microscopes optique et électronique à balayage.....	188
Annexe AIV.2 Courbes d'évolution des masses (cas sans formation de charbon).....	190
Annexe AIV.3 Bilans de matière complets (cas sans formation de charbon)	197
Annexe AIV.4 Bilans de matière complets (cas avec formation de charbon)	201
Annexe AIV.5 Bilans pour les autres types de celluloses.....	203
Annexe AIV.6 Analyses HPLC sur les diverses celluloses, sans et avec prétraitements.....	204
Annexes du chapitre V	209
Annexe AV.1 Détermination des propriétés des matériaux	210
<i>AV.1.1. Recherche bibliographique</i>	210
<i>AV.1.2. Masse volumique</i>	211
<i>AV.1.3. Capacité calorifique massique</i>	211
<i>AV.1.4. Conductivité thermique</i>	213
<i>AV.1.5. Mesure de la réflectivité</i>	215
<i>AV.1.6. Mesures de l'absorption</i>	216
Annexe AV.2 Résultats de la modélisation	221
Annexe AV.3 Exploitation des résultats donnés par le modèle	223
Annexe AV.4 Equations du modèle prenant en compte la formation de charbon	224
Annexe AV.5 Bilan de chaleur avec des propriétés dépendants de la température	227

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity. The document also highlights the need for regular reconciliation of accounts to identify any discrepancies early on.

Next, the document addresses the issue of budgeting and financial planning. It suggests that businesses should create a detailed budget at the beginning of each year, outlining expected revenues and expenses. This helps in monitoring performance against the budget and making adjustments as needed. The document also discusses the importance of setting financial goals and tracking progress towards them.

The third section focuses on the management of cash flow. It explains that maintaining a healthy cash flow is crucial for the survival and growth of a business. The document provides several strategies to improve cash flow, such as offering discounts for early payment, extending payment terms to suppliers, and managing inventory levels effectively.

Finally, the document discusses the importance of seeking professional advice from accountants and financial advisors. It notes that these professionals can provide valuable insights and help businesses navigate complex financial issues. The document also mentions the importance of staying up-to-date with changes in tax laws and regulations.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses and income. The document further explains that proper record-keeping is essential for identifying trends, managing cash flow, and complying with tax regulations.

In addition, the document highlights the role of the accounting system in providing timely and reliable information to management. By analyzing the data, managers can make informed decisions about the company's operations and future growth. The document also touches upon the importance of internal controls to prevent errors and fraud, ensuring that the financial data is accurate and trustworthy.

Finally, the document concludes by stating that a well-maintained accounting system is a key component of a successful business. It provides a clear picture of the company's financial health and helps in making strategic decisions that lead to long-term success.

<p>Chapitre I Introduction générale</p>

La consommation énergétique mondiale pose actuellement deux problèmes majeurs : des rejets importants à l'atmosphère de produits potentiellement nocifs et une augmentation régulière de cette consommation, qui nécessitent une diversification des sources d'énergie.

L'évolution prévue des émissions des principaux gaz industriels entre 1990 et 2020 est donnée sur le tableau I.1. L'évolution la plus spectaculaire est pour le carbone, rejeté principalement sous forme de CO₂.

Les rejets de ce gaz provoquent un effet de serre qui donne lieu à différents scénarios d'évolution du climat mondial, en particulier une augmentation sensible de la température moyenne terrestre pouvant engendrer de profonds changements climatiques. Ces rejets posent donc un réel problème d'environnement, même si leurs effets prédits ne sont pas encore déterminés de façon précise.

	Soufre (Mt)	Azote (Mt)	Carbone (Gt)
1990	64,6	24,0	5,9
2020	66,1	27,0	8,4
Ecart (%)	2	13	42

Tableau I.1
Emissions de soufre, d'azote et de carbone (d'après Commission du CME, 1993)

En ce qui concerne l'évolution de la consommation énergétique primaire, le tableau I.2 fournit des valeurs entre 1960 et 2020. Les besoins primaires en énergie augmentent mais le taux de croissance annuel diminue. Dans le détail, les besoins des pays industrialisés se stabilisent tandis que ceux des pays en voie de développement augmentent. Ces deux évolutions (auxquelles il faut rajouter la diminution des réserves en combustibles fossiles) impliquent une nécessité de diversification des énergies primaires.

	1960	1970	1980	1990	2020
Besoins en énergie primaire (Mtep)	3303	5265	7045	8007	13359
Taux de croissance annuel (%)	-	4,76	2,96	2,26	1,40

Tableau I.2
Consommation d'énergie primaire dans le monde (d'après Commission du CME, 1993)

Sur la figure I.1 est présentée l'évolution des structures des approvisionnements en énergie primaire entre 1990 et 2020. Il est intéressant de remarquer que les combustibles fossiles (gaz naturel, pétrole et charbon) gardent une part prépondérante. L'utilisation des autres types d'énergie (nucléaire et renouvelable) augmente également mais reste à peu près constante en pourcentage. Sur le tableau I.3 sont présentées les évolutions prévues de ces pourcentages sur une durée plus importante. Il faut attendre 2100 pour avoir approximativement un équilibre entre les trois catégories d'énergie (fossile, nucléaire et renouvelable).

Parmi ces trois catégories d'énergie, nous allons nous intéresser aux énergies renouvelables. Celles développées actuellement sont toutes, de manière plus ou moins directe, des énergies dérivées de l'énergie solaire (Dessus et Pharabod, 1996). Ainsi, l'énergie hydraulique et l'énergie éolienne sont possibles grâce au soleil qui crée des flux d'eau et de masses d'air dans l'atmosphère terrestre.

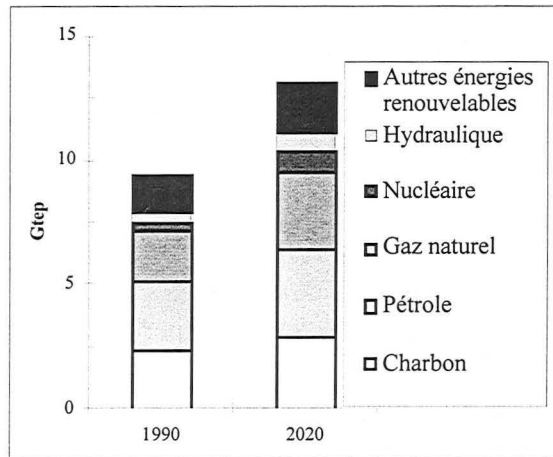


Figure I.1

Structure des approvisionnements en énergie primaire (Commission du CME, 1993)

L'énergie solaire permet également la production directe d'électricité grâce aux panneaux photovoltaïques. Elle peut également servir à réaliser des réactions chimiques à hautes températures, les produits obtenus pouvant être une forme de stockage de l'énergie solaire (Lédé et coll., 1997). La forme qui nous intéresse ici est la biomasse, reliée à l'énergie solaire par la photosynthèse. La biomasse existe sous diverses formes naturelles (bois et composés ligneux, algues) ou résulte d'activités agricoles (cultures énergétiques et sous-produits des cultures alimentaires) ou d'élevages (lisiers, fumiers).

Une partie des déchets ménagers est également de la biomasse. Celle-ci peut être valorisée par combustion. Le bois de feu, utilisé pour la cuisson ou pour le chauffage, reste la forme prédominante des énergies renouvelables. Avec plus de 10 % du bilan énergétique mondial, il arrive en effet en tête, devant l'hydraulique (5 %). En France, la couverture par la biomasse en énergie primaire est estimée à 20 %.

Pour une utilisation énergétique, la biomasse peut être utilisée dans différentes filières : combustion, pyrolyse, gazéification (voies sèches). Ces procédés produisent directement de la chaleur et/ou de l'électricité (co-génération). Une voie de production par fermentation existe également (voie humide) qui conduit à la formation de méthane ou d'alcools (ce sont les biocarburants comme l'éthanol et le diester). A cet aspect énergétique de valorisation de la biomasse s'ajoute un développement pour obtenir des produits de chimie fine (biolubrifiants, tensioactifs, solvants). Ces derniers cas sont principalement des recherches effectuées pour une valorisation non alimentaire des produits de l'agriculture.

	1990	2050	2100
Combustible fossile	92	66	40
Energie nucléaire	6	17	32
Energie renouvelable	2	16	30

Tableau I.3
Evolution des différents types d'énergie
(Commission du CME, 1993)

Dans ce contexte d'intérêt pour les énergies renouvelables et la biomasse en particulier, l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et AGRICE (AGRIculture pour la Chimie et l'Energie) ont décidé de soutenir, en particulier, des recherches sur les voies thermochimiques de valorisation de la biomasse.

Dans tous les procédés thermochimiques cités, la réaction débute par une coupure des polymères constituant la biomasse (cellulose, lignine, hémicellulose). Ces processus primaires sont très rapides et vont influencer la suite des réactions. Le but de cette recherche est d'étudier ces premières réactions de décomposition de la matière ligno-cellulosique. Une meilleure connaissance de ces processus doit en effet permettre d'orienter les réactions aval pour la production de certains produits (gaz, liquides ou solides) à des fins énergétiques ou chimiques.

A la suite de cette introduction générale, le deuxième chapitre fait le point bibliographique sur les processus primaires de décomposition de la biomasse, et en particulier de la cellulose. Le troisième chapitre est une description des outils expérimentaux utilisés pour effectuer les réactions de pyrolyse (matériels expérimentaux pour les expériences de pyrolyse, méthodes d'analyse des produits de la réaction). Le chapitre suivant présente les résultats expérimentaux (bilans de matière, évolution des compositions des produits de la réaction). Le chapitre V est une description d'une modélisation de certaines expériences. Le dernier chapitre présente les conclusions générales et une discussion.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and transfers between accounts.

The second part of the document provides a detailed explanation of the accounting cycle. It outlines the ten steps involved in the process, from identifying the accounting entity to preparing financial statements. Each step is described in detail, with examples provided to illustrate the concepts.

The third part of the document discusses the various types of accounts used in accounting. It explains the difference between assets, liabilities, and equity accounts, and how they are classified. It also discusses the importance of understanding the normal balances for each type of account.

The fourth part of the document discusses the process of adjusting entries. It explains why adjustments are necessary and how they are recorded. It provides examples of common adjusting entries, such as depreciation, amortization, and accruals.

The fifth part of the document discusses the preparation of financial statements. It explains how the adjusted trial balance is used to prepare the income statement, balance sheet, and statement of owner's equity. It also discusses the importance of comparing the financial statements to the company's performance.

The sixth part of the document discusses the closing process. It explains how the temporary accounts (revenues, expenses, and dividends) are closed to the permanent accounts (retained earnings). It provides a step-by-step guide to the closing process.

The seventh part of the document discusses the importance of internal controls. It explains how internal controls help to prevent errors and fraud, and how they can be designed to protect the company's assets.

The eighth part of the document discusses the role of the accountant. It explains the various responsibilities of an accountant, including recording transactions, preparing financial statements, and providing advice to management.

The ninth part of the document discusses the importance of ethics in accounting. It explains how accountants should act in the best interests of the public and how they should avoid conflicts of interest.

The tenth part of the document discusses the future of accounting. It discusses the impact of technology on the profession and the need for accountants to stay current in their knowledge and skills.

Chapitre II
Etude bibliographique

La première partie de ce chapitre est une présentation générale sur la biomasse et en particulier sur les constituants du bois (partie II.1). Les différents procédés thermo-chimiques de dégradation de la biomasse sont également expliqués : combustion, pyrolyse, gazéification et liquéfaction directe (partie II.2).

Comme cela a été dit dans l'introduction générale (chapitre I), cette étude s'intéresse principalement aux travaux plus fondamentaux concernant les premiers processus de dégradation de la matière ligno-cellulosique soumise à un flux de chaleur. Dans ce cadre-là, un constat s'impose : pour une étude fondamentale, les auteurs utilisent généralement un constituant pur de la biomasse, la cellulose, pour deux raisons principales. Tout d'abord, la composition de la biomasse varie selon son origine. Pour pouvoir faire des comparaisons sérieuses entre différents types d'expériences, il est donc nécessaire de travailler sur un matériau identique. La cellulose étant le constituant généralement le plus abondant (en masse) dans la biomasse ainsi que celui le mieux connu (chimiquement), c'est elle qui est choisie comme matériau d'étude. D'autre part, la cellulose est souvent considérée comme le constituant qui gouverne la cinétique globale de la réaction de dégradation de la biomasse. Ce dernier point sera cependant discuté dans ce chapitre. Le matériau principal de l'étude étant choisi, il faut étudier s'il est possible de dégager une cohérence dans les travaux publiés jusqu'à présent afin de donner une base à notre recherche.

La troisième partie de ce chapitre présente une chronologie des différents schémas cinétiques de dégradation de la cellulose proposés dans la littérature, en essayant à chaque fois de préciser l'origine (expérimentale ou théorique) du schéma proposé et son utilisation éventuelle par d'autres auteurs. Certains schémas sont en principe applicables à l'ensemble de la biomasse, mais nous verrons qu'ils sont toujours inspirés de ceux pour la cellulose. La partie suivante décrit les constantes cinétiques et les enthalpies de réaction existantes ainsi que leurs méthodes de détermination. La cinquième partie porte sur la problématique posée par l'un des constituants de certains schémas cinétiques que nous appellerons « composé intermédiaire » et sur les conditions générales nécessaires à l'obtention de certains produits (solides, liquides et gazeux). Les données existantes sur les autres constituants principaux de la biomasse sont ensuite abordées (lignine et hémicellulose), ainsi que le problème de la transposition des cinétiques obtenues pour la cellulose (et les autres constituants) à la biomasse (partie II.6).

II.1. Généralités sur la biomasse

Le terme biomasse recouvre trois grandes catégories (Déglise et coll., 1980) :

▣▣▣ la biomasse forestière : naturelle ou plantations de forêts à objectifs énergétiques ou non ; déchets d'exploitation directe (écorces...) ou indirecte (industrie du bois : sciures...) ; fractions peu exploitées (taillis...).

▣▣▣ la biomasse agricole : cultures alimentaires ou industrielles (coton) ; résidus de récolte (pailles) ...

▣▣▣ la biomasse aquatique : algues.

Certains déchets urbains peuvent également rentrer dans l'appellation biomasse. Nous nous intéresserons ici surtout au bois et à ses principaux constituants.

II.1.1. Le bois

Le bois comprend différents constituants dont les principaux sont les suivants : cellulose, lignine et hémicellulose. La proportion de ces constituants dépend de son origine. Cependant, il est possible de donner une composition pondérale moyenne du bois complètement sec (Dumon, 1982) :

▣▣▣ Carbone	49,5 %	▣▣▣ Hydrogène	6 %
▣▣▣ Oxygène	43 %	▣▣▣ Azote	0,5 %
▣▣▣ Cendres	1 %		

Une formule brute approximative est déduite de cette composition : $\text{CH}_{1,45}\text{O}_{0,65}$. Elle est en accord avec celle proposée par Déglise et coll. (1980). Les cendres, dont la composition et la teneur dépendent de l'espèce considérée, sont essentiellement constituées de magnésie, de chaux, de silice, de potasse et d'anhydride phosphorique (Dumon, 1982). D'autres constituants mineurs se trouvent dans la biomasse, comme les tanins.

II.1.2. La cellulose

La cellulose est le constituant majeur du bois, entre 40 et 52 % (Diebold, 1996 ; Dumon, 1982). C'est un polymère de d(+) glucose dont la formule générale est donnée sur la

figure II.1. La cellulose est constituée d'unités de formule brute ($C_6H_{10}O_5$) reliées entre elles par des liaisons éthers. Ces liaisons, ainsi que des liaisons hydrogènes et des forces d'interaction de Van Der Waals, contribuent à la rigidité et à la solidité de la molécule. Dans le bois, les chaînes peuvent atteindre une masse molaire de 100 kg et dans le coton 500 kg soit un degré de polymérisation de 3 000 (Graboski et coll., 1981). Les molécules sont condensées en micelles, associées en microfibrilles. Les fibres de cellulose sont maintenues dans une matrice de lignine et d'hémicellulose, comme les fibres de verre dans une résine de polyesters (Diebold, 1996). Le monomère est parfois considéré comme correspondant à deux unités de la figure II.1.

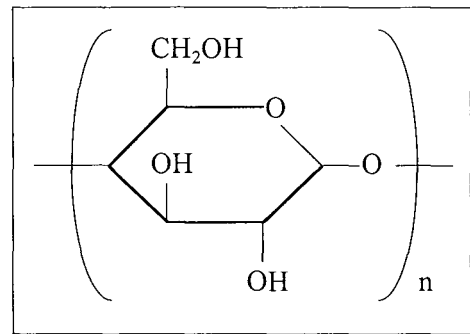


Figure II.1
Motif d'une unité monomère de cellulose

II.1.3. L'hémicellulose

L'hémicellulose est également une molécule complexe à courtes chaînes à base de monomères en C_6 : hexoses (mannanes, galactanes...) ou en C_5 : pentoses (xylanes, arabanes...) voisines de la cellulose et se déposant dans les espaces libres laissés par la cellulose. Le bois contient 10 à 30 % d'hémicellulose (Diebold, 1996). A la différence de la cellulose, qui a la même formule dans toutes les espèces, l'hémicellulose a une composition différente selon les espèces. Une autre différence est le degré de polymérisation, plus faible (50 à 200 unités monomères), et la structure ramifiée (structure linéaire pour la cellulose).

Pour les expériences, le xylane, qui est le composant principal de l'hémicellulose, est souvent utilisé (Koufopoulos et coll., 1989). Il s'agit du poly(β -D-xylopyranose) de formule brute $(C_5H_{10}O_5)_n$, c'est-à-dire un polymère identique à la cellulose moins la ramification carbonée hors du cycle.

II.1.4. La lignine

La lignine est un mélange de polymères de phénylpropanes complexes qui se développent dans les trois directions de l'espace. Elle contribue à la résistance mécanique et à la compacité du bois en colmatant les espaces entre microfibrilles. Les monomères de base sont complexes, à la fois phénoliques et alcooliques. En fait, sa composition exacte n'est pas connue. Des exemples de structures peuvent être trouvés dans la littérature (Train et coll.,

II.2. Les différents procédés thermo-chimiques de dégradation de la biomasse

II.2.1. La pyrolyse

Le mot pyrolyse a deux sens :

► Processus primaires de décomposition thermique de la biomasse. Pyrolyse est pris dans son sens étymologique de « pyro » (chaleur) et « lyse » (coupure). C'est ce sens-là, fondamental, qui correspond à l'objet de notre recherche. Nous verrons que cette étape intervient dans tous les procédés décrits par la suite.

► Procédé de valorisation thermique de la biomasse. La pyrolyse se fait par chauffage en l'absence d'oxygène ou d'air et produit un mélange de charbon, de liquide et de gaz. Selon les conditions de température, on peut dénombrer deux types de pyrolyse, même si la limite est un peu arbitraire :

- pyrolyse lente à basse température (jusqu'à une température de réacteur approximative de 673 K, la vitesse de chauffage des particules étant lente)
- pyrolyse éclair (ou « flash » dans le sens rapide du mot anglais) à haute température de réacteur et à vitesse de chauffage des particules rapide (de quelques dizaines à quelques milliers de $K s^{-1}$).

II.2.1.1. Pyrolyse lente

Le processus de pyrolyse lente et à basse température est globalement endothermique. Cependant, une partie des réactions est exothermique. C'est une opération connue depuis longtemps et conduisant à :

- un produit solide : charbon de bois
- un produit liquide très visqueux : goudrons
- un produit liquide issu des gaz condensables : jus pyroligneux
- des gaz permanents (H_2 , CO , CO_2)

La pyrolyse lente sert principalement à la fabrication du charbon.

II.2.1.2. Pyrolyse éclair

D'un développement plus récent (une vingtaine d'années), la pyrolyse éclair pour laquelle la température du réacteur est élevée donne des produits différents de la pyrolyse à basse température. Le chauffage à haute température est très rapide, suivi éventuellement d'une trempe des vapeurs pour éviter les recombinaisons et les recraquages. Ce chauffage rapide produit peu de charbon de bois mais essentiellement des composés liquides et/ou gazeux, selon le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur. Pour certaines conditions, les molécules formées au cours de la pyrolyse éclair sont craquées en gaz insaturés (éthylène, propylène, acétylène...) et saturés (méthane, éthane ...).

Expérimentalement, ce chauffage éclair peut se faire soit avec des particules fines chauffées dans un lit fluidisé (Liden et coll., 1988) soit par « pyrolyse ablative ». L'ablation consiste à imposer un contact entre la biomasse et une surface chaude avec un déplacement relatif. La surface sert alors à transmettre la chaleur et a également un rôle d'abrasion. Ce dernier phénomène permet d'enlever rapidement les produits primaires de la réaction. On trouve dans ce dernier cas des moyens expérimentaux comme le disque tournant de Lédé et coll. (1985, 1986a). Il existe aussi des réacteurs qui utilisent la pyrolyse ablative : le vortex de Diebold (1980), le cyclone de Lédé et coll. (1986b), les pales tournantes de Peacocke (1994) et le réacteur de Reed (1988).

II.2.2. La combustion

La combustion est le processus qui libère le plus rapidement le contenu énergétique du bois (Benabdallah et coll., 1994). La cassure brutale et l'oxydation quasi instantanée s'accompagnent d'un fort dégagement gazeux. Trois phases essentielles résument l'ensemble des phénomènes :

- » le séchage
- » la gazéification et la combustion des gaz produits
- » la combustion des braises

Selon la granulométrie et l'humidité initiale du bois, selon le procédé de combustion employé, ces phases peuvent être plus ou moins simultanées.

II.2.3. La gazéification

La gazéification produit des gaz non condensables (H_2 , CO), en ajoutant une quantité (en défaut stoechiométrique) d'oxygène, d'air et/ou de vapeur d'eau. Une partie des produits obtenus dans la phase de pyrolyse (gaz, goudrons, huiles et charbon de bois) subit des

réactions secondaires produisant par combustion la chaleur nécessaire à l'ensemble des réactions, ce qui diminue le rendement énergétique du procédé par rapport à l'alimentation en biomasse. La plupart des gazogènes sont des lits fixes ou des lits fluidisés. Pour les lits fixes, les circulations de gaz et de solides peuvent se faire à co ou à contre-courant (Beenackers et coll., 1997). Dans tous les cas, les différences proviennent du gaz rajouté (principalement air et vapeur et parfois oxygène) et de la pression de travail qui peut être atmosphérique ou plus élevée (jusqu'à 10 bars). Le dernier développement est une cogazéification avec du charbon (Andries et coll., 1997).

Les utilisations des gaz obtenus dans un gazogène sont multiples : production de chaleur, d'électricité, d'hydrogène, préparation de gaz de synthèse, procédés de cogénération. Un problème majeur est celui de la pureté des gaz obtenus (présence d'aérosols en particulier) qui pose des problèmes pour le bon fonctionnement d'un moteur par exemple.

II.2.4. La liquéfaction directe sous pression

L'objectif de la liquéfaction est de transformer la biomasse par une réduction des diverses fonctions oxygénées par l'emploi d'un gaz réducteur. La liquéfaction s'effectue selon diverses modifications chimiques et structurales (solvolyse, dépolymérisation, décomposition thermique, hydrogénolyse en présence d'oxygène).

Il existe deux types de procédés. Les réactions en milieux aqueux utilisent des catalyseurs alcalins ou métalliques et du CO ou de l'hydrogène comme gaz réducteur (Boocock, 1988). La solvolyse se fait également dans un solvant polaire (souvent un mélange de phénol et d'acide sulfurique). Ce solvant évite une production importante de charbon et stabilise les huiles produites (Bouvier et coll., 1988). Dans tous les cas, les réactions sont faites en milieu réducteur, aux environs de 600 K et à des pressions importantes.

II.3. Les différents schémas réactionnels de la réaction de dégradation de la cellulose

II.3.1. Premiers schémas historiques

La structure chimique de la cellulose est connue depuis le début du siècle (Clément et Rivière, 1920), ainsi que la méthode de dégradation complète pour obtenir les unités monomères de glucose. Par exemple, son hydrolyse complète en cellobiose puis en glucose peut être obtenue par ébullition avec un acide dilué, ou par voie enzymatique (Arnaud, 1967). Par contre, les premiers travaux fournissant des données cinétiques précises sur la pyrolyse de la biomasse, et de la cellulose en particulier, remontent principalement à une trentaine d'années.

Historiquement, le premier schéma a été proposé en 1965 par Kilzer et Broido. Il est présenté sur la figure II.3.

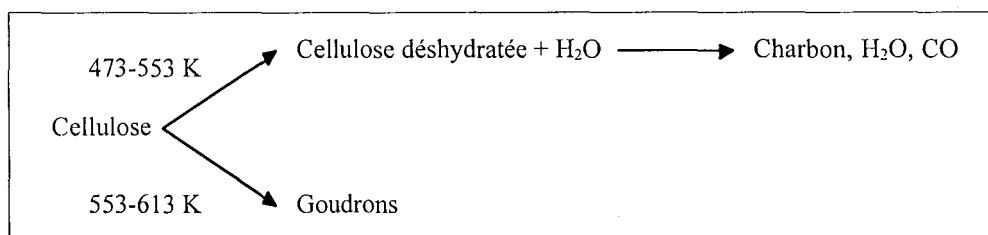


Figure II.3
Schéma de Kilzer et Broido (1965)

Des expériences de chauffage lent de cellulose en réacteur fermé ont montré qu'il existe deux voies de décomposition dépendant de la température. A basse température imposée, la déshydratation de la cellulose est suivie de la formation de charbon et de gaz. A haute température extérieure, des goudrons sont obtenus dont le constituant principal est le lévoglucosane. Ces informations manquent de résultats quantitatifs, mais nous verrons que certaines idées présentées dans la publication de Kilzer et Broido (1965) seront reprises par la suite. Trois ans plus tard, dans la même idée de dépendance de la nature des produits obtenus par rapport à la température extérieure imposée, Shafizadeh (1968) présente un schéma à trois voies (voir la figure II.4).

La première voie, à basse température imposée (environ 500 K), consiste en la déshydratation de la cellulose et conduit, comme pour le schéma précédent, à la formation de charbon et de gaz. La seconde voie, pour des températures intermédiaires (environ 700 K), est une dépolymérisation qui conduit à la formation de goudrons. Enfin, pour les hautes températures (supérieures à 700 K), des gaz et des composés volatils sont récupérés. Ici aussi les résultats sont plutôt qualitatifs et des erreurs, qui seront commentées par la suite, sont commises.

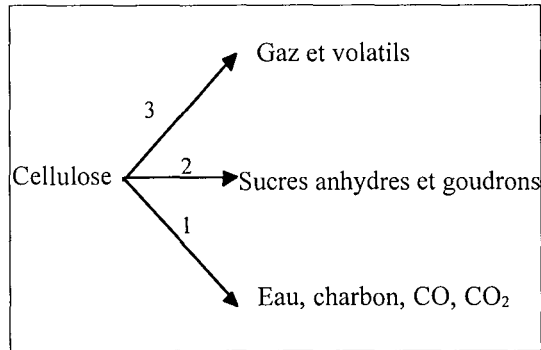


Figure II.4
Schéma de Shafizadeh (1968)

Enfin, en 1979, apparaît un schéma relativement simple mais qui est encore aujourd'hui une référence (voir la figure II.5). Il est publié par Bradbury et coll. (1979). Il reprend des idées des deux schémas présentés ci-dessus et introduit un composé intermédiaire provenant directement de la cellulose (connu en anglais sous le nom de « active cellulose »). Ce schéma est couramment appelé dans la littérature le schéma de Broido-Shafizadeh.

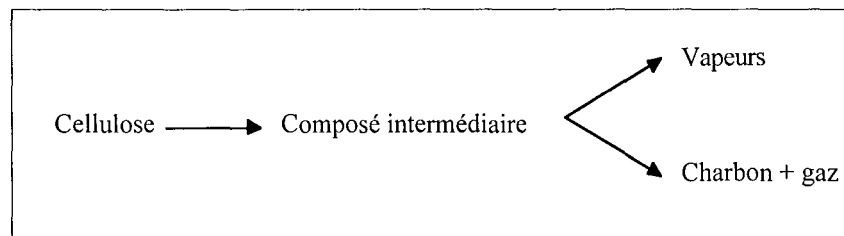


Figure II.5
Schéma de Broido-Shafizadeh (1979)

Pour obtenir ce schéma, les auteurs font des expériences à basse pression (1,5 Torr soit 200 Pa) sur des échantillons de poudre de cellulose de 250 mg. La température est mesurée au centre de l'échantillon, 2 mm au dessus du fond du récipient qui contient la poudre. Une série d'expériences est effectuée pour une température du four constante allant de 532 à 614 K (qui n'est pas la température réelle de l'échantillon car il est de taille importante). Pour déterminer la perte de masse à un certain temps, ils refroidissent rapidement l'échantillon puis l'isolent et le pèsent. Les auteurs remarquent que, pour des hautes températures extérieures rapidement

atteintes, il n'y a pas de période d'accélération initiale dans la courbe de perte de masse. Ils en déduisent alors un schéma simple de type Cellulose → Vapeurs. Par contre, pour des températures plus basses, ils observent une période initiale attribuée à l'activation de la cellulose. Pendant cette période il y a une réaction sans perte de masse. Ils obtiennent alors un schéma du type : Cellulose → Composé intermédiaire → Vapeurs. D'autre part, ils sont les premiers à noter l'importance des conditions expérimentales sur les résultats cinétiques. Une taille des échantillons plus grande et une hausse de la pression de travail augmentent la fraction de charbon obtenu. Ils expliquent cela par une élévation du temps de séjour des vapeurs dans la matrice de cellulose. Cette idée sera en particulier reprise par Varhegyi et coll. (1994a).

A ce stade de l'étude bibliographique, nous pouvons remarquer que de nombreux aspects des processus primaires de dégradation de la cellulose ont déjà été élucidés, au moins d'un point de vue qualitatif. Les schémas qui sont présentés par la suite, même s'ils réparent parfois quelques erreurs et complètent certains points, reprennent principalement des idées contenues dans ces trois premiers schémas. Ils sont séparés en deux catégories : ceux qui prennent en compte l'existence d'un composé intermédiaire et ceux qui n'en tiennent pas compte.

II.3.2. Schémas réactionnels faisant intervenir le composé intermédiaire

Diebold (1980) propose un schéma complet de dégradation de la biomasse basé sur des concepts issus des schémas pour la cellulose (voir la figure II.6). Ce schéma débute par la formation directe de goudrons lourds (composé intermédiaire, voie 1 de la figure II.6). A partir de ce composé se succèdent de nombreuses réactions parallèles et successives. Ce sont d'abord des réactions de dépolymérisation qui donnent des goudrons plus légers et volatils (voies 2, 3 et 6). Il propose ensuite un réseau de réactions secondaires qui aboutissent à la formation soit de gaz (10), soit de charbon (4), soit de composés volatils légers (7). Ce schéma est donc plus complet que les schémas présentés précédemment et il introduit la notion importante de réactions secondaires qui n'apparaissait pas auparavant. En particulier, la formation de composés volatils légers à haute température directement à partir de la cellulose (figure II.4) n'existe pas dans ce schéma. L'hypothèse des réactions secondaires de décompositions successives des vapeurs est plus probable. Enfin, il donne des informations, qualitatives mais précises, sur les conditions de température, de pression et sur les vitesses des réactions de chaque voie. Ce schéma est en fait une synthèse de différentes publications (la base étant toujours le schéma de Broido-Shafizadeh) et de nouveaux apports de l'auteur.

Ce même type de schéma complet est proposé en 1996 par Milne et Evans. Ils reprennent les réactions secondaires en rajoutant cependant la possibilité de formation de gaz permanents (H₂, CO, CO₂) et de charbon directement à partir de la cellulose. Ils rajoutent également que les hautes pressions augmentent la formation du composé intermédiaire.

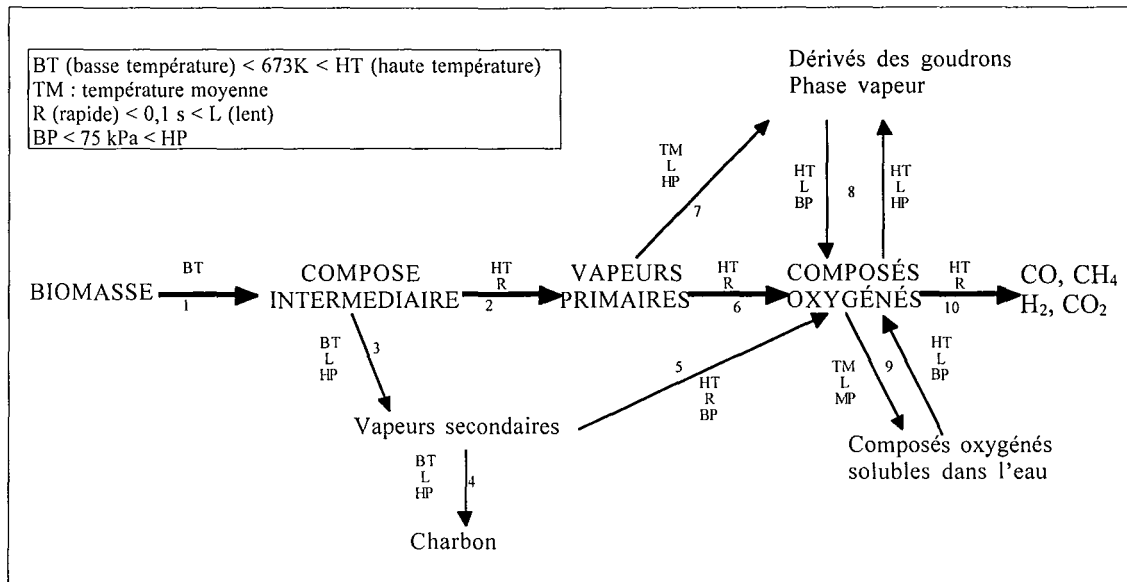


Figure II.6
Schéma de Diebold (1980)

Les schémas présentés et utilisés par la suite n'apportent en général pas beaucoup de nouveautés. En 1988, Diebold présente un schéma plus simple que celui proposé en 1980 (voir la figure II.7). Il ne tient pas compte de toutes les réactions secondaires et privilégie deux voies à partir du composé intermédiaire : une qui conduit à la formation de gaz et de charbon et l'autre à des composés volatils légers. Ce schéma, partant de données sur la cellulose, est présenté comme étant valable pour la biomasse dans son ensemble.

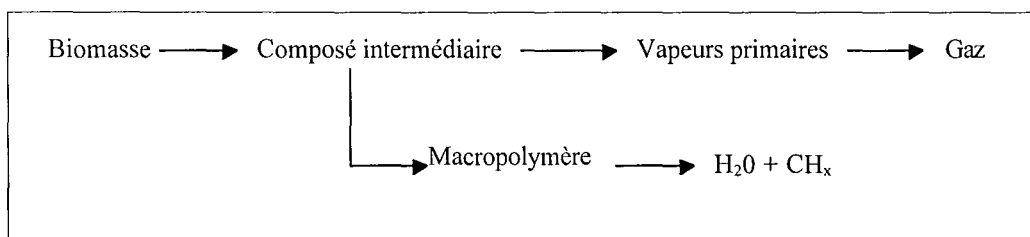


Figure II.7
Schéma de Diebold (1988)

Le même type de schéma est également proposé par l'université de Waterloo (Piskorz et coll., 1988) (voir la figure II.8). Le point intéressant est l'ajout, dans la voie aboutissant aux vapeurs, de deux types de décomposition : une défragmentation (pour des températures de réaction supérieures à 780 K) qui conduit à la formation principale d'hydroxyacétaldéhyde et de glyoxal et une dépolymérisation (pour des températures de réactions inférieures à 780 K) qui conduit à la formation principale de lévoglucosane.

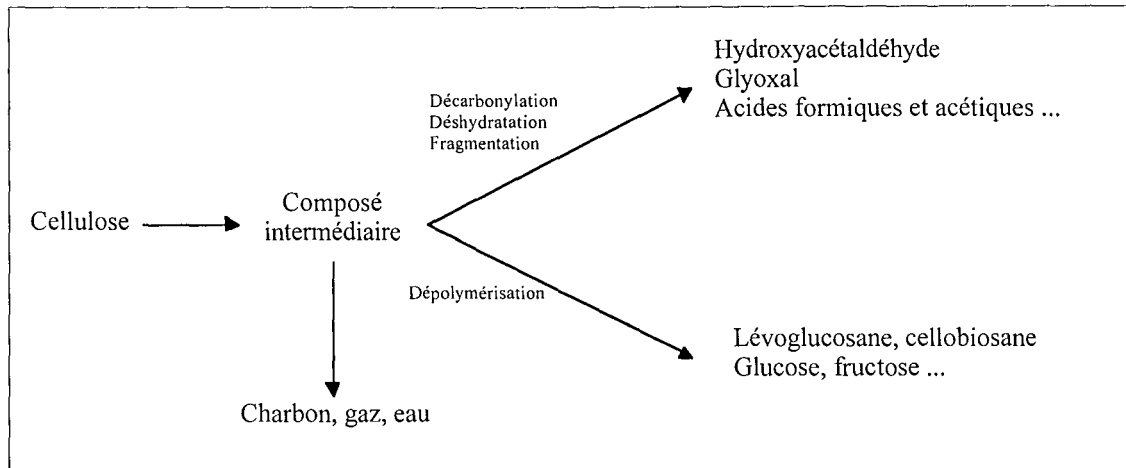


Figure II.8
Schéma de l'Université de Waterloo (1988)

En 1994, Diebold rajoute à son schéma de 1988 la possibilité de formation de charbon directement à partir de la cellulose. D'autre part, il compare son modèle à des résultats expérimentaux. Cette comparaison est cependant assez simple car elle consiste uniquement en des bilans de matière, la température de la particule ne résultant pas d'un bilan de chaleur mais d'une rampe linéaire imposée.

Ces différents modèles utilisant le passage par un composé intermédiaire sont utilisés par de nombreux auteurs qui font uniquement de la modélisation dont ils comparent les résultats avec les expériences d'autres auteurs. Des publications récentes peuvent être citées, en particulier Di Blasi (1996a, 1996b, 1997), Miller et Bellan (1996, 1997). Par la suite, aucune nouveauté n'est apparue dans ce type de schéma.

II.3.3. Schémas réactionnels ne faisant pas intervenir le composé intermédiaire

D'autres auteurs proposent des schémas qui ne font pas apparaître le passage par le composé intermédiaire. Parmi ceux-ci, on trouve d'abord Milosavljevic et Suuberg qui, en 1995, proposent un schéma qui comporte de nombreuses analogies avec celui de Shafizadeh (1968) (voir la figure II.9) avec trois voies de décomposition : une basse température qui conduit, après déshydratation, à la formation de charbon, et deux voies à plus hautes températures qui donnent des vapeurs et des gaz. Ces deux dernières voies conduisent aux mêmes produits mais avec des constantes cinétiques différentes selon la vitesse de chauffage et la température finale de l'échantillon.

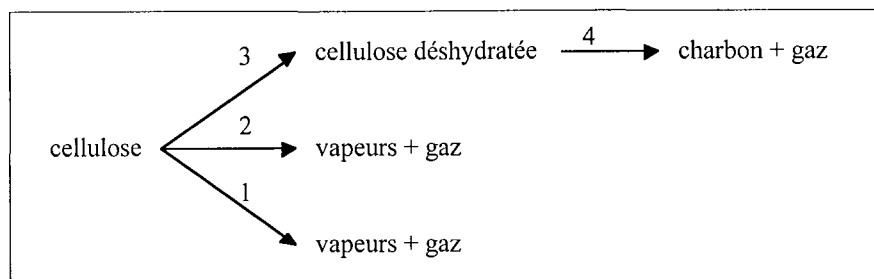


Figure II.9
Schéma de Suuberg (1995)

Pour établir ce schéma, Milosavljevic et Suuberg (1995) ont effectué un important programme expérimental. Des expériences de thermogravimétrie sont faites sous atmosphère inerte d'azote, en prenant des vitesses de chauffage inférieures à $1,7 \text{ K s}^{-1}$. Une attention particulière a été portée à la détermination de la température de l'échantillon. Pour cela, une première expérience de thermogravimétrie est faite avec une prise de température dans le four. Dans la seconde expérience, un thermocouple a été placé dans l'échantillon de cellulose, ce qui ne permet pas dans ce cas de mesurer correctement la perte de poids. Ils en déduisent alors, pour les autres expériences, une température corrigée « vraie » de l'échantillon à partir de la température du four. Toutes les réactions sont d'ordre 1. Pour des vitesses de chauffage faibles ($0,017 \text{ K s}^{-1}$), la première réaction a lieu avec une énergie d'activation de 220 kJ mol^{-1} (voie 1). Pour des vitesses plus élevées (1 K s^{-1}), on observe deux cas. La voie 2 correspond au cas où la température finale est inférieure à 600 K avec la même énergie d'activation que précédemment. La voie 3 correspond à une température finale supérieure à 600 K , avec une énergie d'activation plus faible de 165 kJ mol^{-1} . Les auteurs rajoutent que la limite de température n'est pas encore bien définie.

Le deuxième auteur qui défend un schéma cinétique sans composé intermédiaire est Antal (Antal et coll., 1995). Le schéma simple (sans réactions secondaires) qu'il propose est présenté sur la figure II.10.

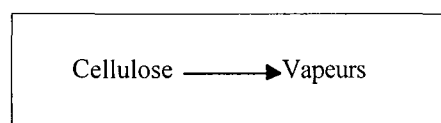


Figure II.10
Schéma de Antal (1995)

Les premières expériences qui ont conduit à ce schéma sont des expériences de thermogravimétrie dans un four à image (Tabatabai-Raissi et coll., 1989). Les auteurs ont eu des problèmes pour obtenir la température vraie de l'échantillon. Ils trouvent cependant que la décomposition de la cellulose dans ces conditions commence vers 600 K (température de l'échantillon) et peut être représentée par une seule réaction correspondant à la décomposition en vapeurs. Par la suite, Antal et coll. (1995) présentent des expériences de thermogravimétrie sur des échantillons de cellulose microcristalline suffisamment petits pour éviter les problèmes liés au transfert de matière et de chaleur. Ils montrent que, dans les conditions où la cellulose est chauffée à une vitesse supérieure ou égale à $0,033 \text{ K}^{-1}$, la perte de masse de l'échantillon peut être représentée par une seule étape du premier ordre, donnant des vapeurs condensables. Il s'agit d'une étape de dépolymérisation qui est alors limitante pour la réaction. En conclusion, la réaction donnant le composé intermédiaire pourrait être superflue pour les conditions de chauffage présentées ci-dessus et des températures de particule de 523 à 643 K .

(Varhegyi et coll., 1994).

Ils définissent un modèle plus général (figure II.11), inspiré d'un modèle proposé par Broido (1976), mais sans l'étape initiale donnant le composé intermédiaire et avec une étape supplémentaire à haute température (étape donnant C). Concernant la voie conduisant au charbon, les précisions suivantes sont nécessaires :

- A, B, C sont des résidus solides et les pointillés représentent des produits volatils.
- ce modèle s'applique pour des températures de 523 à 643 K.
- l'intermédiaire B est stable thermiquement à 643 K et se décompose lentement en C à une température à peu près constante.

Pour Antal, la principale source de production de charbon vient donc d'interactions secondaires entre le solide en décomposition et les vapeurs chaudes issues de la pyrolyse (Antal et coll., 1998).

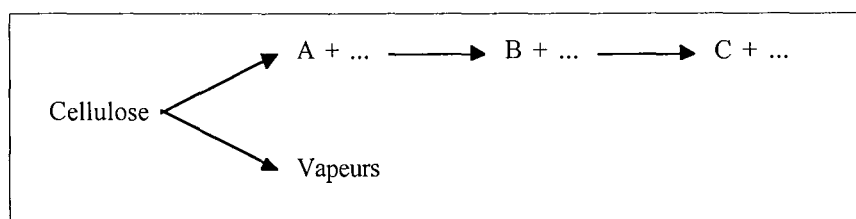


Figure II.11
Schéma cinétique de Antal (1989)

Ce schéma (figure II.11) est par exemple utilisé par Ahuja (1996) pour expliquer ses résultats expérimentaux. Il est également utilisé (ou celui de la figure II.10) par les auteurs faisant de la modélisation, comme Di Blasi (1996a, 1997) et Miller et Bellan (1996).

II.3.4. Conclusion : schéma général

Différents schémas de dégradation de la cellulose ont été trouvés dans la littérature. Pour rassembler ces résultats, il est possible d'écrire un schéma synthétique qui prend en compte les idées de chaque auteur (voir la figure II.12). Pour éviter une trop grande complexité, seules les réactions qui apparaissent le plus souvent sont décrites.

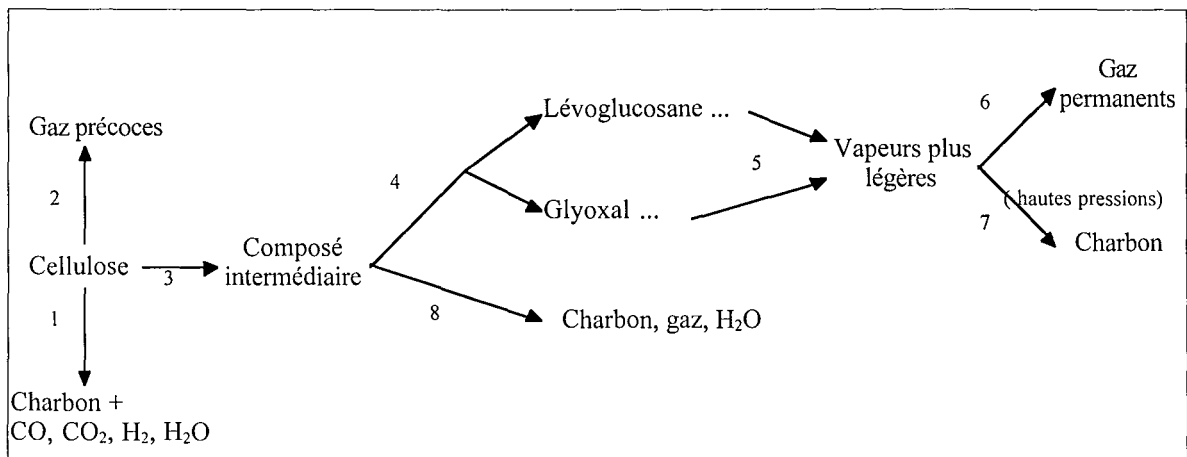


Figure II.12
Schéma global de dégradation de la cellulose

Ce schéma fait apparaître les grandes voies de dégradation suivantes :

- ▣ formation directe de charbon et de gaz précoces permanents à partir de cellulose vierge (voies 1 et 2). La formation de gaz précoce est une hypothèse formulée par Graham et coll. (1994) qui n'a jamais été vérifiée expérimentalement.

- ▣ formation du composé intermédiaire (voie 3)

- ▣ à partir du composé intermédiaire, trois voies principales :

- à pression normale et température élevée, formation de vapeurs primaires (lévoglucosane, glyoxal ...) puis par diverses réactions en phase gazeuse formation de vapeurs plus légères et enfin de gaz permanents (voies 4, 5 et 6).

- à haute pression, les vapeurs restent plus longtemps dans la matrice de cellulose en réaction et il y a une formation de charbon (voie 7).

- à basse température, formation de charbon et de gaz permanents (voie 8).

La base de ce schéma est donc celui de Broido - Shafizadeh (1979) auquel sont rajoutées la possibilité de réactions directement à partir de la cellulose et les dégradations progressives des vapeurs. Les voies rajoutées sont des indications sur les types de réaction, les constantes cinétiques étant souvent inconnues.

II.4. Constantes cinétiques et enthalpies de réaction (cas de la cellulose)

II.4.1. Problèmes posés par la thermogravimétrie et par la mesure de la température

Les constantes cinétiques représentant la décomposition d'un solide en composés volatils sont la plupart du temps déterminées à partir d'expériences de thermogravimétrie. C'est également le cas pour la cellulose. Le principe peut être présenté simplement : un échantillon de cellulose de masse connue est placé dans un creuset. Ce creuset est porté par une balance de précision. Il est placé dans un four parcouru par un gaz, la température de l'ensemble pouvant être mesurée avec précision. Les auteurs obtiennent alors une courbe de perte de masse du creuset en fonction de la variation de la température du four avec le temps. A partir de ces données, ils tracent une droite d'Arrhenius et obtiennent le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation de la loi de décomposition de la cellulose.

Le problème principal, soulevé par Lédé (1996b) et Narayan et Antal (1996) dans le cas de la thermogravimétrie relative à la biomasse, vient de la mesure de la température réelle de l'échantillon, qui peut ne pas être la même que celle de son environnement (à cause de limitations dues au transfert de chaleur et/ou de matière). Les calculs de constantes cinétiques basés sur la température extérieure peuvent alors être faux. Un exemple typique est donné dans une publication de Milosavljevic et Suuberg (1995). Les auteurs trouvent que l'énergie d'activation de la réaction dépend de la vitesse et de la température finale du four. Ce résultat provient d'une importante recherche sur les données de la littérature et d'expériences de thermogravimétrie effectuées par les auteurs. Il est probable que cette différence est due à des cinétiques entachées d'erreurs liées aux transferts.

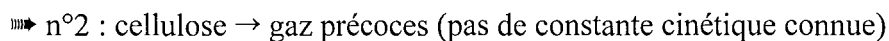
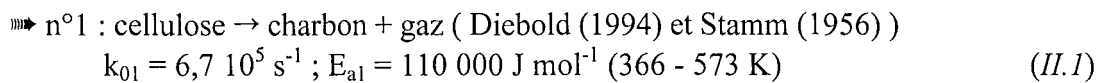
Pour éviter cette différence de température, deux solutions sont couramment apportées : utiliser des échantillons d'une masse très faible (ce qui permet également d'éviter la réaction secondaire des vapeurs sur la matrice de cellulose en décomposition donnant du charbon) et utiliser de faibles vitesses de chauffage. Il semblerait que cette technique soit maintenant fiable et qu'elle permette d'obtenir des données intéressantes. Cependant, les conditions de pyrolyse rapide ne peuvent pas être obtenues dans des expériences de thermogravimétrie. La vitesse de chauffage maximale obtenue en thermogravimétrie est en effet de 1 ou 2 K s⁻¹ contre plusieurs milliers en pyrolyse rapide.

Un autre problème posé par la thermogravimétrie concerne les limitations de transfert de matière. Les produits formés ne sont pas éliminés rapidement et peuvent donc réagir

secondairement, par exemple avec la cellulose en réaction.

II.4.2. Constantes cinétiques des principaux processus

Dans cette partie sont présentées les constantes cinétiques des différents processus de décomposition de la cellulose qu'il est possible de trouver dans la littérature (les numéros sont ceux indiqués sur la figure II.12).



➤ n°3 : cellulose → composé intermédiaire. Ce processus n'est pas mesurable directement par thermogravimétrie puisque qu'il s'effectue sans perte de masse. La constante cinétique généralement utilisée est celle proposée par Bradbury et coll. (1979). La méthode de son obtention indirecte est expliquée dans la partie suivante (II.5).

$$k_{03} = 2,83 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$$
 ; $E_{a3} = 242\,000 \text{ J mol}^{-1}$ (532 - 614 K) (II.2)

Aucune détermination directe n'a été publiée par la suite. Les auteurs utilisent cette constante dans leur modélisation (Diebold, 1994 ; Lédé, 1996b ; DiBlasi, 1996a). Un seul auteur (Koufopoulos et coll., 1989) a refait des expériences de thermogravimétrie et a trouvé une autre constante (en utilisant la même méthode de calcul que Bradbury et coll. (1979)).

$$k_{03} = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ g s}^{-1}$$
 ; $E_{a3} = 167\,000 \text{ J mol}^{-1}$ (473 -973 K) (II.3)

Il est intéressant de noter que ces deux valeurs de k_{03} sont proches pour des températures entre 700 et 900 K .

➤ n°4 : composé intermédiaire → vapeurs. La constante obtenue par Bradbury et coll. (1979) avec leurs expériences effectuées à faible pression (200 Pa) est :

$$k_{04} = 3,17 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$
 ; $E_{a4} = 198\,000 \text{ J mol}^{-1}$ (532 - 614 K) (II.4)

Deux énergies d'activation sont proposées par Milosavljevic et Suuberg (1995), avec les réserves présentées dans le paragraphe précédent.

$$E_{a4} = 220\,000 \text{ J mol}^{-1}$$
 (vitesse de chauffage $> 1 \text{ K s}^{-1}$ et température finale $> 600 \text{ K}$)

$$E_{a4} = 165\,000 \text{ J mol}^{-1}$$
 (vitesse de chauffage $> 1 \text{ K s}^{-1}$ et température finale $< 600 \text{ K}$)

Enfin, Antal et coll. (1995, 1998) ont effectué des expériences de thermogravimétrie en prenant de nombreuses précautions pour la mesure de la température de l'échantillon :

$$k_{04} = 1 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$$
 ; $E_{a4} = 238\,000 \text{ J mol}^{-1}$ (523 - 723 K) (II.5)

Cette valeur est proche de celle proposée par Bradbury (1979) pour la réaction 3. Il est possible que les deux auteurs mesurent le même processus cinétique limitant.

► n°6 : vapeurs → gaz. Un nombre important d'auteurs ont publié des résultats sur ce processus :

$$k_{06} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} ; E_{a6} = 133\,400 \text{ J mol}^{-1} \text{ (573 - 1273 K) (Hajaligol et coll., 1982)}$$

$$k_{06} = 3,57 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} ; E_{a6} = 204\,000 \text{ J mol}^{-1} \text{ (773 - 1023 K) (Antal, 1983)}$$

$$k_{06} = 1,55 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} ; E_{a6} = 87\,600 \text{ J mol}^{-1} \text{ (921 - 1095 K) (Diebold, 1985) (II.6)}$$

$$k_{06} = 3,1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} ; E_{a6} = 107\,500 \text{ J mol}^{-1} \text{ (Scott et coll., 1988)}$$

$$k_{06} = 4,28 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} ; E_{a6} = 107\,500 \text{ J mol}^{-1} \text{ (773 - 923 K) (Liden et coll., 1988)}$$

$$k_{06} = 1,09 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} ; E_{a6} = 100\,800 \text{ J mol}^{-1} \text{ (923 - 1173 K) (Graham et coll., 1994)}$$

► n°8 : composé intermédiaire → charbon + gaz. Ce processus n'a pas été étudié de façon importante. La première constante proposée est celle de Bradbury et coll. (1979) :

$$k_{08} = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} ; E_{a8} = 153\,000 \text{ J mol}^{-1} \text{ (532 - 614 K) (II.7)}$$

D'autre part, la fraction massique de charbon (charbon/(charbon+gaz)) est estimée à 0,35, valeur comparable à celle trouvée par d'autres auteurs (Broido et Nelson, 1975). Koufopoulos et coll. (1989) proposent les valeurs suivantes pour des expériences de thermogravimétrie:

$$k_{08} = 3,1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} ; E_{a8} = 196\,000 \text{ J mol}^{-1} \text{ (473 - 973 K) (II.8)}$$

II.4.3 Enthalpies de réaction

Seules les réactions les plus fréquemment proposées ont une valeur de leur enthalpie indiquée dans la littérature (tableau II.1). Ces valeurs n'ont cependant pas été déterminées expérimentalement mais proviennent généralement d'une modélisation de résultats expérimentaux.

► cellulose → composé intermédiaire (n°3) : les enthalpies utilisées sont 0 ou 40 000 J kg⁻¹. Dans ces deux cas, l'enthalpie n'influencera pas beaucoup l'évolution de la température.

► composé intermédiaire → vapeurs (n°4) : les enthalpies ont des valeurs plus importantes que pour la réaction 3, de 210 000 J kg⁻¹ pour les auteurs négligeant la réaction 3 à 418 000 J kg⁻¹ pour les auteurs utilisant la réaction 3.

► vapeurs → gaz permanents (n°6) : cette réaction est exothermique et la valeur de l'enthalpie, assez faible, est utilisée par de nombreux auteurs (Antal, 1983 ; Liden et coll., 1988).

Références	Réaction	ΔH_i (J kg ⁻¹)
Mok et Antal (1983)	4	210 000
Chan et coll. (1985)	4	418 000
Chan et coll. (1985)	8	418 000
Curtis et Miller (1988)	6	-42 000
Koufopoulos et coll. (1989)	4	255 000
Koufopoulos et coll. (1989)	8	-20 000
Lédé (1994)	3	40 000
Di Blasi et Russo (1994)	3	0

Tableau II.1
Enthalpies de certaines réactions
(numérotations de la figure II.12)

☛ composé intermédiaire → charbon (n°8) : certains auteurs reprennent la même valeur que pour la réaction 4 (endothermique) et d'autres utilisent une enthalpie plus faible mais exothermique (par exemple Di Blasi, 1997).

L'étude bibliographique sur les enthalpies fait apparaître de nombreuses incertitudes. Une mesure expérimentale directe n'a jamais été faite. Cela pose en particulier un problème pour la réaction donnant les vapeurs à laquelle une enthalpie élevée est attribuée. Il faut cependant noter que dans les modélisations de pyrolyse de cellulose les plus récentes (Di Blasi, 1997 ; Miller et Bellan, 1997 ; Boutin et coll., 1998), une enthalpie de réaction élevée est nécessaire pour bien rendre compte des résultats expérimentaux.

II.5. Conditions d'obtention des produits de la réaction

Cette partie est une discussion sur les conditions d'obtention des différents produits qui apparaissent dans les schémas de la partie II.3. Le premier paragraphe concerne le composé intermédiaire qui intervient comme composé formé primordialement dans le cas de la cellulose. Le deuxième paragraphe est une discussion plus générale sur les produits de la réaction.

II.5.1. Le composé intermédiaire

Une controverse existe sur l'existence ou non du composé intermédiaire. Il est apparu pour la première fois dans un schéma cinétique de Bradbury et coll. (1979). Les arguments des auteurs pour expliquer l'existence de ce composé sont une interprétation de courbes expérimentales, sans preuve directe (partie II.3). Du fait de son état solide ou liquide, sa vitesse d'apparition ne peut a priori être atteinte par des mesures de perte de masse. Les auteurs ont considéré que la vitesse d'apparition était proportionnelle à l'inverse du temps nécessaire pour atteindre une vitesse maximum de perte de poids.

Dans une récente communication présentée à la conférence « Developments in Thermochemical Biomass Conversion », Lédé et coll. (1996a) donnent une série d'arguments plus tangibles en faveur de l'existence de cet intermédiaire. Ils assimilent la réaction de décomposition à une « fusion » car la température de la réaction donnant le composé intermédiaire est à peu près constante (même si, dans le cas de la cellulose, il y a un changement dans la composition chimique en plus du changement d'état). De nombreuses expériences de pyrolyse ablative ont été effectuées (Lédé et coll., 1985, 1986a, 1987, 1988 ; Villiermaux et coll., 1986) sur des baguettes de bois et sur des matériaux dont le point de fusion est connu (glace, paraffine ...). Pour ces derniers, la précision sur la température de fusion est très correcte et pour le bois, cette température serait de 740 K, proche de la valeur de 710 K trouvée ensuite par Peacocke (1994). Durant ces expériences, les auteurs ont observé une traînée liquide sur le disque tournant, preuve de l'existence du composé intermédiaire. A l'occasion de cette conférence, les auteurs ont également montré des photos d'un échantillon de cellulose ayant subi un flash thermique, où la transformation intermédiaire en liquide est nettement visible. Nordin et coll. (1974) ont publié des photographies de fibres de cellulose ayant subi un choc thermique par rayon laser qui font apparaître des nodules sphériques indiquant le passage par une phase fondue. Boutin et coll. (1998) ont également présenté des photographies au microscope optique de particules de cellulose passées par une phase fondue.

D'autre part, Pouwels et coll. (1989) ont effectué des expériences de pyrolyse dans une

pyrosonde couplée à un spectromètre de masse en phase gazeuse. La première étape de la dégradation de la cellulose est une dépolymérisation qui donne d'abord des oligosaccharides anhydres qui pourraient correspondre au composé intermédiaire.

A partir des expériences de thermogravimétrie, Antal et coll. (1995) estiment que la première étape donnant le composé intermédiaire est soit très rapide, soit n'existe pas du tout (Varhegyi et coll., 1994). Ils pensent que cette étape est superflue pour des températures de 523 à 643 K.

Pour déterminer s'il est possible de « voir » le composé intermédiaire dans les expériences de thermogravimétrie, un raisonnement a été proposé par Lédé et coll. (1996a). La figure II.13 présente l'évolution du rapport de vitesses de réaction en fonction de la température pour comparer les constantes cinétiques de la réaction composé intermédiaire → vapeurs (réaction 4 de la figure II.12) et de la réaction cellulose → composé intermédiaire (réaction 3). Les cinétiques utilisées pour ce calcul sont celles de Bradbury et coll. (1979). La figure II.13 montre qu'à la température de 740 K et aux températures plus hautes, la vitesse de la réaction donnant le composé intermédiaire est environ 50 fois supérieure. A ces hautes températures, la formation du composé intermédiaire pourrait être observée en thermogravimétrie. Cependant, la concentration du composé intermédiaire serait faible car il se volatilise très rapidement. Au contraire, à basses températures, sa concentration est plus importante car c'est l'étape de volatilisation qui devient limitante. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Diebold (1994). Ils contredisent partiellement ceux de Bradbury et coll. (1979), qui supposaient que le composé intermédiaire n'existait qu'aux plus basses températures.

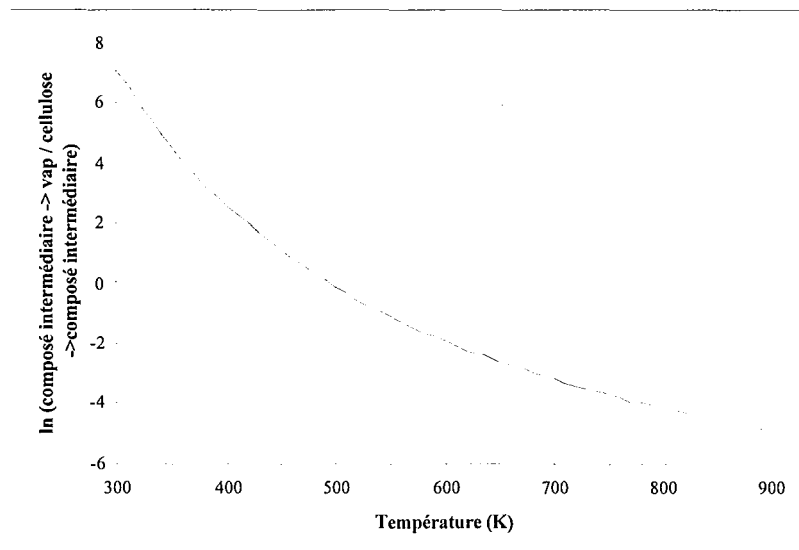


Figure II.13

Evolution du rapport des constantes cinétiques des réactions composé intermédiaire → vapeurs et cellulose → composé intermédiaire

Diebold (1994) étudie l'influence de différents paramètres sur un modèle mathématique de dégradation de la cellulose :

▄▄▄ la quantité maximale de composé intermédiaire produit augmente avec la vitesse de

chauffage du réacteur : 60 % pour $0,17 \text{ K s}^{-1}$, 89 % pour $16,7 \text{ K s}^{-1}$, 98 % pour $1\,667 \text{ K s}^{-1}$.

► la température de réaction atteinte pour ce maximum augmente avec la vitesse de chauffage : 688 K pour $16,7 \text{ K s}^{-1}$, 723 K pour 167 K s^{-1} , 773 K pour 1667 K s^{-1} .

D'autre part, Diebold (1994) a fait des calculs pour des vitesses de chauffage de réacteur élevées ($1\,700 \text{ K s}^{-1}$) qui correspondent aux conditions de pyrolyse ablative. Il obtient 97 % en composé intermédiaire après $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ pour une température de 873 K. La durée de vie de l'intermédiaire est ici de $10 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ environ. Les calculs effectués par Lédé et coll. (1996b) correspondent à des vitesses de chauffage plus faibles, mais leurs résultats sont cohérents avec ceux de Diebold (94 % du composé intermédiaire après $18 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ pour une température de 720 K). Ces résultats sont également compatibles avec ceux fournis par Boutin et coll. (1998) pour des particules réagissant en régime chimique. Le principal problème posé par le composé intermédiaire est sa très courte durée de vie qui nécessite une trempe immédiate.

Une approche indirecte en faveur de l'existence du composé intermédiaire est de faire une analogie entre les polymères et les composés du bois (cellulose, lignine et hémicellulose). Un polymère est constitué :

► de zones amorphes, qui passent d'une matière molle à une matière dure et cassante à la température de transition vitreuse T_v .

► de zones cristallines, qui fondent à la température de fusion T_f .

Une grande partie des polymères, ainsi que les constituants du bois, sont un mélange de ces deux zones et il existe une relation entre les deux températures (Diebold, 1996) :

$$T_v = 0,7 T_f \quad (II.9)$$

La cellulose a cependant principalement une forme cristalline, tandis que les deux autres constituants du bois (lignine et hémicellulose) ont principalement une forme amorphe (Shafizadeh, 1980).

D'autre part, Goring (1963) a déterminé (car c'est plus aisé expérimentalement) le point de transition vitreuse des constituants du bois. Pour cela, il a utilisé une méthode expérimentale de détermination du ramollissement thermique d'une poudre fine.

Les résultats qu'il a trouvés pour T_v , ainsi que l'application de la formule (II.9) pour T_f , sont donnés dans le tableau II.2 ci-dessous. L'addition d'eau (jusqu'à 40 % en masse) diminue la température de transition vitreuse, comportement analogue à celui des polymères. Les températures de fusion obtenues pour la cellulose correspondent à celles citées auparavant (740 K).

Composé	Sec		Humide	
	T_v (K)	T_f (K)	T_v (K)	T_f (K)
Lignine	463	661	374	534
Hémicellulose	446	637	357	510
Cellulose	515	736	510	729

Tableau II.2
Températures de transition vitreuse et de fusion

Le tableau II.2 montre d'autre part que l'influence de l'eau est plus importante sur la lignine que sur la cellulose car la lignine est un polymère avec plus de zones amorphes, zones sur lesquelles l'eau agit.

II.5.2. Autres composés obtenus en pyrolyse

La composition typique des différents produits obtenus dans le cas de la pyrolyse rapide (sur la base de la matière sèche) (Diebold et Bridgewater, 1997; Lucas, 1997) est la suivante :

- ▣ 40-65 % de vapeurs condensables
- ▣ 10-20 % de charbon
- ▣ 5-25 % de gaz
- ▣ 10-20 % d'eau

Ces valeurs moyennes varient selon le type de réacteur. Par exemple, pour le réacteur cyclone de Lédé et coll. (1989), il est possible d'obtenir seulement de 3 à 5 % de charbon et une grande majorité de gaz ou de vapeurs condensables. Dans les procédés traditionnels de pyrolyse, le composé intermédiaire ne peut être récupéré directement car il nécessite des conditions très spécifiques pour pouvoir être isolé.

Une étude plus détaillée est fournie en annexe II.1.

Pour augmenter la production de charbon, les conditions suivantes semblent nécessaires :

- ▣ augmenter la taille des particules (Di Blasi, 1996a ; Gronli, 1996)
- ▣ diminuer la température finale du réacteur (Di Blasi, 1996a)
- ▣ diminuer la vitesse de chauffage du réacteur (Diebold, 1994)
- ▣ augmenter la pression de travail (Shafizadeh, 1979 ; Antal, 1995).

Ces conditions sont compatibles avec l'explication donnée par Antal et coll. (1995, 1996) pour la formation du charbon. Il proviendrait de réactions secondaires entre les vapeurs chaudes issues de la pyrolyse et le solide en décomposition.

En ce qui concerne l'obtention de vapeurs condensables (appelées souvent « huiles de pyrolyse »), les conditions suivantes semblent nécessaires :

- ▣ diminuer la taille des particules
- ▣ augmenter la vitesse de chauffage jusqu'à des températures de 700-800 K (Liden et coll. 1988).
- ▣ faible temps de séjour dans le réacteur (à l'aide d'une trempe par exemple, Lédé, 1986b).

Ces conditions sont dans l'ensemble inverses de celles nécessaires pour le charbon. Il faut noter que les huiles contiennent une proportion d'eau importante, qui peut représenter 20 % de la production globale de la pyrolyse.

Il est souvent admis que les gaz proviennent de réactions secondaires des vapeurs (Liden et coll., 1988 ; Diebold, 1994 ; Lédé, 1995). Pour obtenir du gaz, il faudrait donc augmenter le temps de séjour des vapeurs à une température supérieure à 800 K.

D'autre part, la pyrolyse de la biomasse s'accompagne de la formation d'aérosols, constitués de gouttelettes liquides submicroniques visibles sous la forme d'une fumée (Diebold, 1996). Leur mécanisme de production est encore mal connu. Les gouttelettes peuvent poser des problèmes dans un procédé (collecte des huiles et surtout empoisonnement des catalyseurs).

II.6. De la cellulose à la biomasse : les autres constituants

Comme cela a été dit en introduction, la plupart des résultats de la littérature traitent de la cellulose. Les schémas cinétiques fournis dans la partie II.3, même ceux qui partent du terme « biomasse », sont en général basés sur des études effectuées sur la cellulose. Les constantes cinétiques fournies dans la partie II.4 concernent uniquement la cellulose. La cellulose est en effet un matériau modèle pour une étude fondamentale, car c'est un polymère linéaire simple. Des travaux ont été cependant effectués sur les autres constituants de la biomasse (hémicellulose et lignine), mais ils sont moins nombreux. Cette partie présente également différentes possibilités de prétraitement de la cellulose.

II.6.1. Données obtenues dans la littérature

Les premières données de la littérature concernant les autres constituants du bois datent de la fin des années 80 (Ward et Braslaw, 1985 ; Koufopoulos et coll., 1989 ; Font et coll., 1991 ; Font et coll., 1991 ; Varhegyi et coll., 1994b ; Williams et Besler, 1994 ; Cozzani et coll., 1997 ; Miller et Bellan, 1997). Le schéma cinétique appliqué à chaque constituant est celui de Broido-Shafizadeh qui correspond donc à certaines parties du schéma général présenté sur la figure II.12 (n° 3 : matériel vierge → composé intermédiaire ; n° 4 : composé intermédiaire → vapeurs ; n° 8 : composé intermédiaire → charbon + gaz). Les données sont récapitulées dans le tableau II.3. En ce qui concerne le rapport massique charbon/(charbon+gaz) qui valait 0,35 pour la cellulose (Bradbury et coll., 1979), Miller et Bellan (1997) proposent 0,60 pour l'hémicellulose et 0,75 pour la lignine.

Les résultats présentés dans le tableau II.3 diffèrent sensiblement selon les auteurs. Cependant, les courbes obtenues par différents auteurs en thermogravimétrie donnent des résultats intéressants sur les températures de réaction. Maschio et coll. (1994) fournissent les informations rassemblées dans le tableau II.4. La figure II.14 est un exemple de courbes que les auteurs obtiennent en général dans des expériences de thermogravimétrie.

Matériau	Réaction	k_{0i} (s^{-1})	E_{ai} ($J mol^{-1}$)	Source
hémicellulose	3	$3,3 \cdot 10^6$	72 400	1
	3	$1,3 \cdot 10^{18}$	186 700	2
	4	$1,1 \cdot 10^{14} g^{-0,5} s^{-1}$	174 100	1
	4	$8,75 \cdot 10^{15}$	202 400	2
	8	$2,5 \cdot 10^{13} g^{-0,5} s^{-1}$	172 000	1
	8	$2,6 \cdot 10^{11}$	145 700	3
lignine	3	$3,3 \cdot 10^{12}$	147 700	1
	3	$9,6 \cdot 10^8$	107 600	3
	4	$8,6 \cdot 10^{18} g^{-0,5} s^{-1}$	137 100	1
	8	$4,4 \cdot 10^7 g^{-0,5} s^{-1}$	122 100	1

Sources 1 : Koufopoulos et coll. (1989)
 2 : Ward et Braslaw (1985)
 3 : Di Blasi et Russo (1994)

Tableau II.3
 Données cinétiques sur l'hémicellulose et la lignine

Matériau	Temp. début de réaction (K)	Temp. max. de décomposition (K)
cellulose	475	640
hémicellulose	400	564
lignine	450	620

Tableau II.4
 Températures de réaction en thermogravimétrie

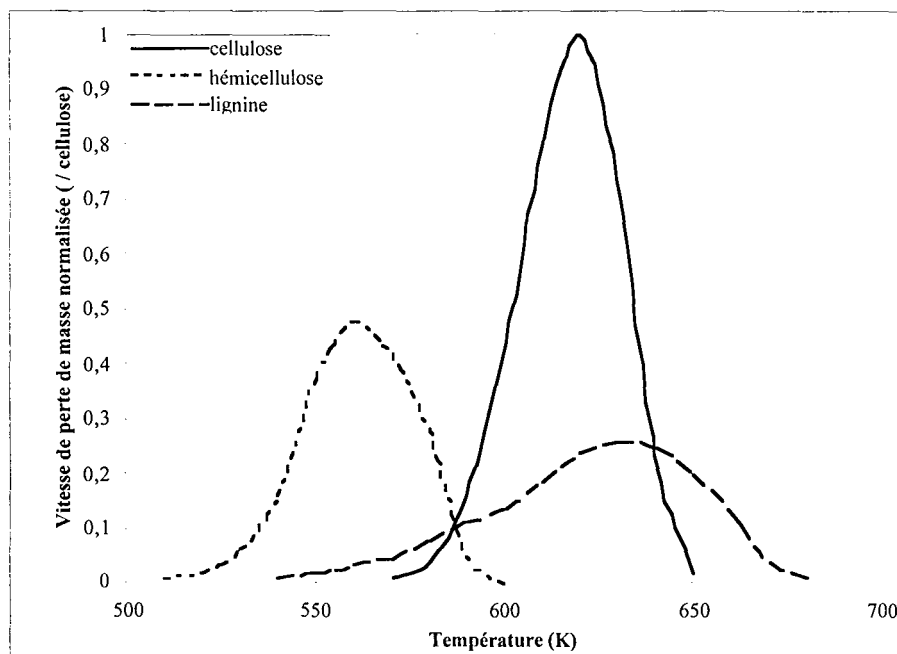


Figure II.14
 Evolution des vitesses de perte de masse en fonction de la température

L'hémicellulose est donc le premier constituant à être décomposé quand la température augmente. Le début de la décomposition de la lignine intervient ensuite puis celui de la cellulose. La lignine se décompose sur la plus large plage de température (de 550 à 670 K environ). Elle ne sera probablement pas un facteur limitant dans la décomposition du bois. Par contre, l'hémicellulose et la cellulose se décomposent sur une plage relativement étroite de température (environ 60 K dans les deux cas), la cellulose se décomposant en deuxième.

D'autre part, les résultats de la littérature sur l'hémicellulose sont obtenus à partir d'un polymère censé la représenter, le xylane. Pour certains auteurs (Koufopoulos et coll., 1989 ; Miller et Bellan, 1997 ; Varhegyi et coll., 1989), le xylane est une bonne représentation de l'hémicellulose. Par contre, Cozzani et coll. (1997) ont effectué une étude sur des xylanes provenant de biomasses différentes. Il apparaît dans leurs résultats que même si, chimiquement, la décomposition des xylanes est représentative de celle de l'hémicellulose du bois (au niveau des types de produits obtenus en particulier), l'extrapolation des données cinétiques obtenues sur le xylane à l'hémicellulose de la biomasse peut conduire à des erreurs significatives.

Certains auteurs effectuent une superposition en affectant un poids aux données cinétiques obtenues pour chaque constituant pur. Pour certains auteurs (Koufopoulos, 1989 ; Miller et Bellan, 1997), cette approche est correcte et leur modélisation donne des résultats cohérents par rapport à l'expérience. Par contre, Cozzani et coll. (1997), du fait du problème posé par l'hémicellulose, émettent des doutes sur la validité de cette superposition.

II.6.2. Influence de la teneur en cendre et en eau sur les données cinétiques

La biomasse, selon son origine, peut avoir des teneurs en cendre de 0,5 % à 2 % en poids et une teneur en eau allant jusqu'à 150 % en masse. Les données qui existent dans la littérature concernant l'influence des teneurs en cendre et en eau sur la cinétique de décomposition de la cellulose sont qualitatives et très nombreuses. Il s'agit en général d'informations sur la proportion de chaque produit obtenu (gaz, charbon et vapeurs condensables) et sur la composition de ceux-ci (principalement pour les liquides). Quelques exemples sont donnés ci-dessous :

► la présence d'eau diminue la fraction de vapeurs récupérées.

► Shafizadeh et coll. (1979) ont montré que l'ajout de seulement 0,015 % de cendre dans de la cellulose pure pouvait réduire le pourcentage de liquides de 69 à 59 % en masse.

▮▮▮ Shafizadeh (1981) a montré que l'ajout de 5% de $ZnCl_2$ dans de la cellulose pure avait les effets suivants : le pourcentage de liquide passe de 66 à 31 % et celui de charbon de 5 à 31 % en masse.

▮▮▮ l'ajout de 0,05 % de NaCl dans une cellulose débarassée de ses cendres divise par 6 le pourcentage de lévoglucosane présent dans les liquides et multiplie par 40 le pourcentage de glycoaldehyde (Essig et coll., 1989).

▮▮▮ un exemple de résultats quantitatifs : Varhegyi et coll. (1989) ont effectué des expériences de thermogravimétrie sur de la cellulose pure à laquelle ils ont rajouté certains sels. L'effet le plus notable est l'ajout de $ZnCl_2$ qui fait passer l'énergie d'activation de la seule étape de décomposition considérée par Antal (1995) de 238 à 145 $kJ\ mol^{-1}$.

Ces quelques exemples montrent que la présence d'eau et de cendre influence de façon non négligeable les produits obtenus après pyrolyse de la cellulose. Il est donc indéniable que la présence d'eau et/ou de cendre va également modifier la cinétique de décomposition de la cellulose.

II.6.3. Le passage des données des constituants purs au bois

Différentes conclusions peuvent être tirées quant à l'extrapolation des données des constituants purs à la biomasse. Aucune préférence n'est donnée à l'une d'entre elles par manque de convergence des données de la littérature.

▮▮▮ Des trois constituants de la biomasse, la cellulose se décompose à la plus haute température et sur une plage de températures relativement étroite. Ce constituant limitant pourrait gouverner la cinétique globale de décomposition de la biomasse.

▮▮▮ La principale différence entre les trois constituants de la biomasse est le comportement de l'hémicellulose, la lignine et la cellulose ayant un comportement comparable quel que soit le type de biomasse. La cinétique de décomposition de l'hémicellulose permettrait d'interpréter les différences de comportement selon l'origine de la biomasse.

▮▮▮ Une superposition des trois cinétiques, selon le pourcentage de chaque constituant de la biomasse, permet d'obtenir une cinétique globale de décomposition de celle-ci. Cela repose sur l'hypothèse que la décomposition d'un constituant n'a pas d'influence sur celle d'un autre.

▮▮▮ Pour terminer, le cas le plus pessimiste : il existe une interaction non négligeable entre les décompositions des trois constituant purs. En outre, le pourcentage d'eau et de cendre présent initialement dans la biomasse influence sensiblement la cinétique de

décomposition de celle-ci. Dans ce cas-là, utiliser la cinétique de décomposition de la cellulose pour l'ensemble de la biomasse est une première approximation et il faudrait faire une étude spécifique pour chaque type de biomasse.

II.7. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de faire le point sur le composé intermédiaire et de décrire les données actuellement disponibles à ce sujet (partie II.5). Un des objectifs du travail présenté par la suite sera d'apporter des arguments décisifs sur l'existence de ce composé. Ce chapitre a montré que, pour isoler le composé intermédiaire, il fallait avoir une vitesse de chauffage très rapide et un chauffage pendant un court instant. Cela a guidé le choix du dispositif expérimental utilisé : des flashes d'énergie lumineuse concentrée qui permettent de satisfaire les deux critères précédents. Ce système sera décrit dans le chapitre suivant (chapitre III).

D'autre part, les schémas réactionnels de la cellulose apparaissent comme étant bien développés, complets et cela depuis presque vingt ans. Par contre, en ce qui concerne les constantes cinétiques, la recherche est moins avancée et il reste des lacunes à combler. La partie décrivant les conditions nécessaires à l'obtention de certains produits (partie II.5) débouche sur un constat : il est très difficile de dégager une tendance générale entre les différentes conclusions des auteurs. Chacun fait des expériences dans des cas particuliers qui sont ensuite difficilement extrapolables et comparables à d'autres cas. En effet, les processus cinétiques primaires étant très rapides, ils sont souvent masqués par des processus de transferts (chaleur et matière) et hydrodynamiques. Le système expérimental utilisé doit ainsi permettre de s'affranchir de ces problèmes spécifiques à beaucoup de résultats.

Enfin, cette recherche a fait apparaître que la cellulose est l'élément le plus utilisé dans les expériences. Il faut de plus noter qu'il n'existe pas de cinétique qui soit applicable à l'ensemble de la biomasse. Les données rassemblées dans ce chapitre sont donc nombreuses mais ne permettent pas de dégager des éléments clairs sur la pyrolyse rapide de la biomasse elle-même.



The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations.

In the second section, the author provides a detailed breakdown of the company's revenue streams. This includes sales from various product lines and services. The data shows a steady increase in revenue over the past year, which is attributed to strategic marketing efforts and product diversification.

The third section focuses on the company's operational costs. It identifies the major areas where expenses are incurred, such as salaries, rent, and utilities. The author notes that while these costs are significant, they are essential for the company's day-to-day operations and long-term growth.

Finally, the document concludes with a summary of the overall financial performance. It highlights the company's ability to manage its resources effectively and maintain a healthy profit margin. The author expresses confidence in the company's future prospects and the potential for further expansion.

<p style="text-align: center;">Chapitre III Méthodes et matériels expérimentaux</p>

Ce chapitre est une description générale des différents outils expérimentaux dont le choix a été guidé par l'étude bibliographique (chapitre II). Des flashes de rayonnement concentré sont effectués sur des pastilles de cellulose. Le rayonnement concentré permet de disposer de flux importants, connus et propres durant des temps déterminés, tout en limitant les problèmes de transfert de chaleur. La figure III.1 présente de façon générale le principe du système utilisé pour effectuer ces expériences.

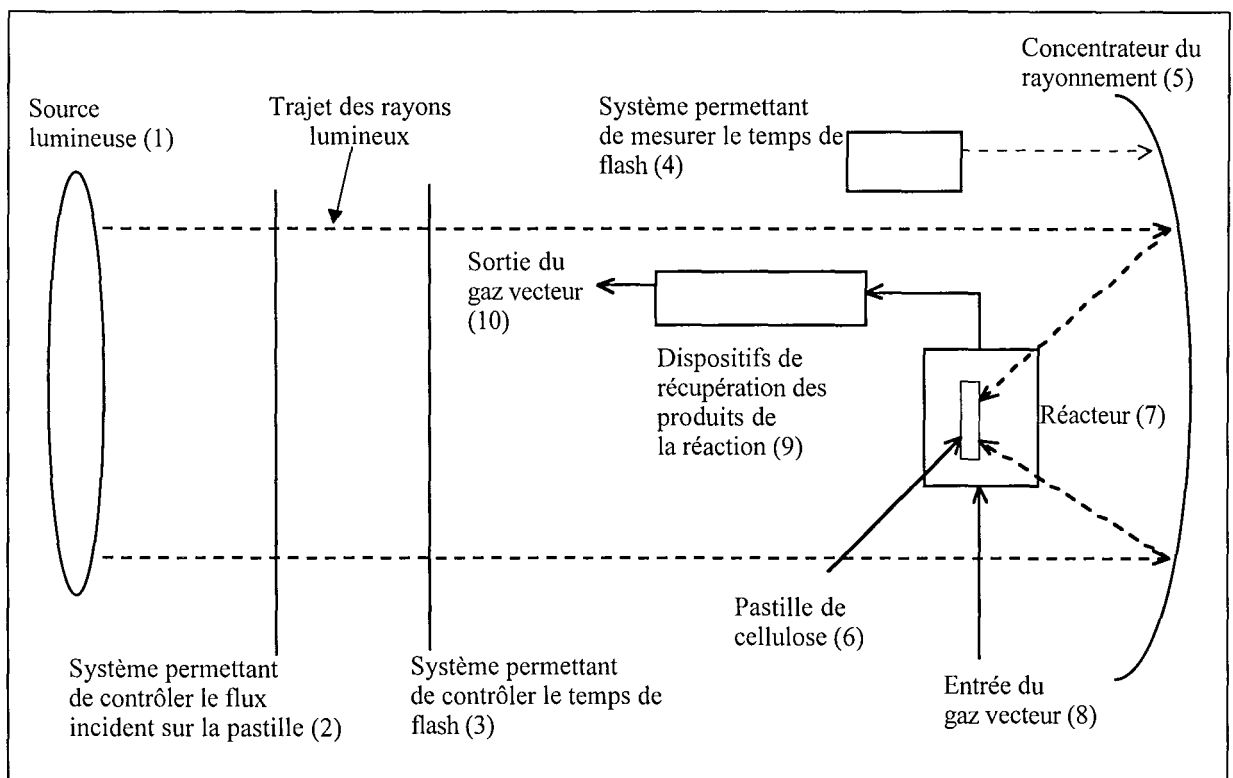


Figure III.1
Schéma de principe du système utilisé pour les expériences de pyrolyse

Une source lumineuse (1) (naturelle ou artificielle) fournit le rayonnement. Sur le trajet des rayons sont placés deux systèmes : l'un permet de contrôler la valeur du flux incident (2) et l'autre le temps d'irradiation (3) dont la durée est mesurée (4). Les rayons lumineux, concentrés à l'aide d'un miroir (5), convergent au foyer où se trouve la pastille (6) à pyrolyser. Celle-ci est placée à l'intérieur d'un réacteur (7) parcouru par une circulation de gaz inerte (8). A la sortie du réacteur se trouvent des systèmes (9) pour récupérer les produits de la réaction avant évacuation du gaz vecteur (10). L'ensemble de ce dispositif est placé au four à image (source artificielle) et une partie seulement au four solaire (source naturelle). L'utilisation de

deux types de four permettra de valider certains résultats expérimentaux avec deux moyens différents.

Les matériaux et leurs formes d'utilisation dans les expériences sont d'abord présentés (partie III.1.). Les différentes techniques expérimentales sont ensuite étudiées. Il s'agit des descriptions du four à image (partie III.2.) et du four solaire (partie III.3.). Les flux disponibles dans différents cas sont mesurés. Les méthodes de détermination du temps de flash et les procédures de récupération des produits sont décrites. Elles sont suivies par une présentation des principales méthodes utilisées pour analyser les différents produits de la réaction de pyrolyse d'une pastille de cellulose (partie III.4.).

III.1. Les matériaux et leurs formes d'utilisation

III.1.1. Les différents matériaux utilisés

Dans le tableau III.1 sont présentées les caractéristiques générales des trois constituants purs de la biomasse utilisés pour les expériences.

	Fabricant	Dénomination	Numéro CAS	Taille des particules (μm) (données fabricant)	Type	Remarques *
Cellulose n°1	Whatman	CC 31	9004-34-6	25-75	microgranulaire	1
Cellulose n°2	Sigma	C 6413	9004-34-6	25-75	microgranulaire	-
Cellulose n°3	Sigma	C 6288	9004-34-6	50-350	fibreuse court	-
Cellulose n°4	Sigma	C 6663	9004-34-6	125-400	fibreuse long	-
Xylane	Sigma	X 0627	9014-63-5	-	extrait avoine	2
Lignine	-	-	-	-	-	3

Tableau III.1
Caractéristiques des différents matériaux utilisés

Quelques remarques et précisions sont à apporter sur ce tableau :

- * 1 : cellulose servant de base à notre étude (données fabricant)
taux d'humidité initial = 2,59 % en masse
fer = 0,84 ppm (masse sèche)
cuivre = 0,083 ppm (masse sèche)
cendres = 0,007 % (masse sèche)
- * 2 : nom scientifique : poly[β -D-xylopyranose(1 \rightarrow 4)] ; formule brute $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
contient des résidus d'arabinose (10 %) et de glucose (15 %)
- * 3 : la lignine nous a été fournie par M. Meier (Institut pour la chimie du bois et la technologie chimique du bois, Hambourg, Allemagne). Elle provient de l'extraction d'un bois.

III.1.2. Formes d'utilisation des matériaux

L'utilisation la plus simple des matériaux présentés ci-dessus est sous forme de poudre. Dans ce cas, ils sont mélangés avec de l'eau afin de former une « pâte » homogène qui est déposée sur une plaque de verre de façon la plus uniforme possible. La plaque est ensuite placée à l'étuve afin d'éliminer l'eau (3 heures à 383 K). Pour déterminer la masse volumique apparente de la cellulose ainsi déposée sur une plaque, la cellulose est placée en suspension dans l'eau dans une éprouvette. Après évaporation de l'eau, la masse et le volume relevés donnent une masse volumique de $1\,100\text{ kg m}^{-3}$.

Cette première utilisation ne permet cependant pas d'obtenir des échantillons identiques en taille et masse. Or, pendant les expériences, il est apparu nécessaire d'avoir des échantillons reproductibles.

Pour cette raison, un dispositif pour fabriquer des pastilles de matériaux compactés est présenté de façon simplifiée sur la figure III.2. Les parties 1 et 2 sont amovibles pour placer la poudre à compacter et récupérer la pastille. La pression est appliquée à l'aide d'une presse (de $0,5$ à $4\,10^3\text{ kg}$ de pression). Les pastilles obtenues ont un diamètre de 10 mm et une épaisseur dépendant de la masse du matériau introduit. Il est possible de couper ces pastilles avec un anneau métallique tranchant afin qu'elles aient un diamètre de 5 mm.

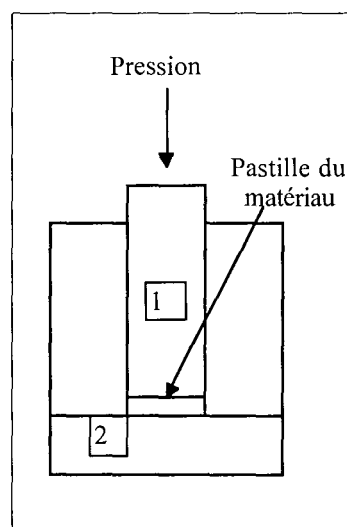


Figure III.2
Dispositif de compactage

Les pastilles sont séchées pendant une durée de 3 heures à 383 K. D'autre part, la réflectivité (c'est-à-dire le rayonnement réfléchi par la surface) des pastilles de cellulose joue un rôle important (voir annexe AV.1). Pour diminuer celle-ci, la cellulose est parfois mélangée avec 5 % (masse de cellulose non séchée) de poudre de charbon actif. Les pastilles ainsi fabriquées sont appelées pastilles de cellulose noircie.

III.2. Dispositifs expérimentaux de pyrolyse au four à image

Le premier dispositif utilisé pour mener les expériences est le four à image du LSGC (Nancy) auquel est associé un système permettant d'une part d'obtenir des irradiations de courte durée et d'autre part de faire varier le flux incident sur la pastille. Des systèmes de positionnement des échantillons sont également présentés.

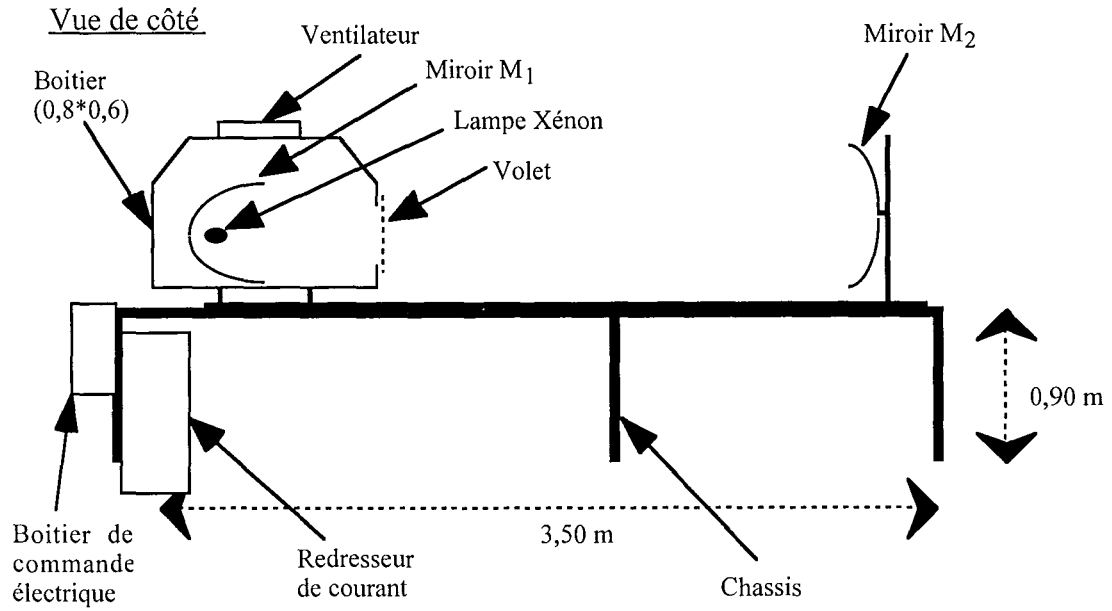
III.2.1. Description générale du four à image

La source lumineuse utilisée au four à image est une lampe de forte puissance (5 kW électrique) qui est sous une pression de 9 atm de xénon. Elle a une durée de vie de 700 à 800 heures d'utilisation garantie. Les caractéristiques spectrales de cette lampe et du rayonnement solaire sont fournies en annexe [AIII.1](#) : le spectre de cette lampe couvre à peu près la même plage que celui du soleil. La proportion d'infrarouge est cependant plus importante dans le spectre de la lampe.

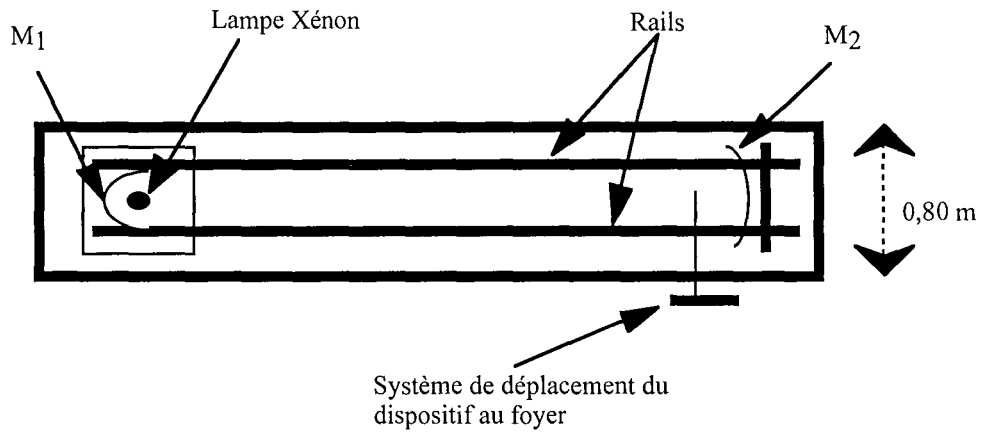
Cette lampe est placée dans un boîtier métallique (Zénith X6500H Cinemeccanica utilisé généralement dans les salles de cinéma). Elle est alimentée en courant continu par l'intermédiaire d'un redresseur de courant IREM (Rectifier power supply N3-X95/150, triphasique 380 V, 50 Hz). Les conditions de fonctionnement optimal se situent vers 140 A et 35 V. Un ventilateur est utilisé pour refroidir la lampe (fonctionnant sous 230 V, débit d'air de $0,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

L'ensemble du dispositif expérimental du four à image est présenté sur la figure III.3 avec une vue de côté et une vue de dessus. La lampe est située au premier foyer F_1 d'un miroir elliptique M_1 (38 cm de hauteur et 22 cm de profondeur) qui se trouve également dans le boîtier. Ce miroir est un miroir froid ou miroir dichroïque car il n'absorbe pas toutes les longueurs d'onde (comme les infrarouges par exemple). La position de la lampe par rapport au miroir est réglée par l'intermédiaire de trois vis situées à l'arrière du boîtier. Sur ce boîtier se trouve un levier de commande de l'ouverture et de la fermeture d'un volet qui laisse passer ou non la lumière vers l'extérieur.

Les rayons lumineux sont concentrés une première fois au deuxième foyer F du miroir elliptique M_1 . Ce foyer F est également le deuxième foyer d'un deuxième miroir M_2 appelé contre-miroir (47 cm de hauteur et 3 cm de profondeur). Les rayons lumineux sont donc concentrés une deuxième fois au premier foyer F_2 de M_2 . La position de ce miroir dans l'espace est réglable par l'intermédiaire de trois vis. Les expériences sont faites au foyer F_2 .



Vue de dessus



Trajet des rayons lumineux

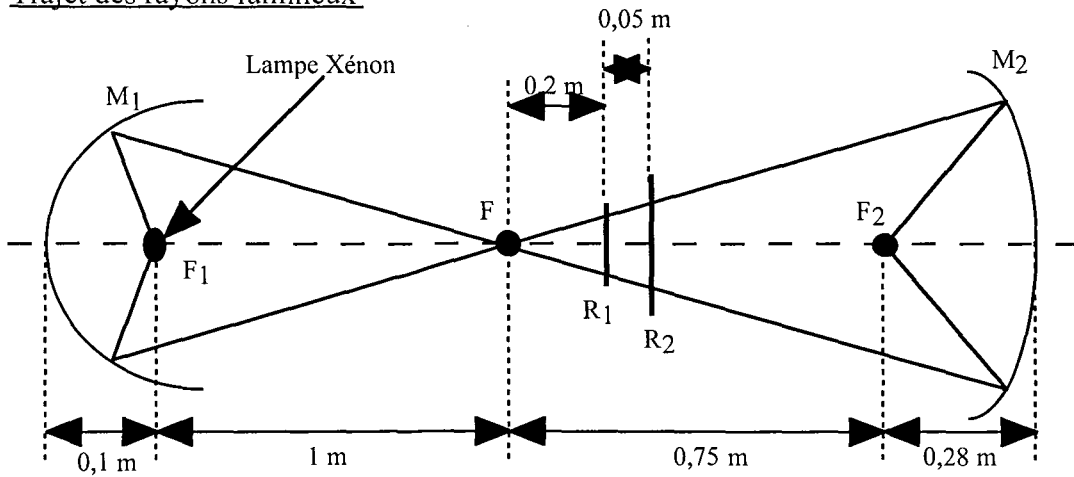


Figure III.3
Schéma général du four à image

L'alignement du système est assuré par deux rails parallèles sur lesquels est fixé le boîtier (et donc le miroir M_1) et sur lesquels coulisse le contre miroir M_2 . L'ensemble est fixé sur un châssis qui place le matériel à hauteur de travail. Un dispositif de plaques coulissantes en lexan est disposé autour du système pour une première protection de l'expérimentateur contre le rayonnement de la lampe. Lors des expériences, des lunettes de protection du rayonnement (Athermal 7A1 DIN GS 0196) sont systématiquement utilisées.

Un boîtier de commande électrique situé à gauche du châssis alimente le ventilateur et le redresseur de courant. Des sécurités ont été mises en place sur ce boîtier (par exemple, il n'est pas possible d'alimenter le redresseur si le ventilateur n'est pas lui-même alimenté).

III.2.2. Variation du flux incident au foyer F_2 et du temps de flash : méthodes et caractérisations

Un premier système de variation du flux incident disponible au foyer F_2 est constitué d'une plaque épaisse métallique placée au foyer commun F, perpendiculairement à l'axe du système. Cette plaque est percée d'un trou du diamètre du foyer F (0,08 m). En déplaçant ce système sur les deux rails parallèles entre les foyers F et F_2 , une partie du rayonnement est occulté ce qui fait varier le flux incident au foyer F_2 (voir la figure III.3). Deux positions servent de référence : une position R_1 (située à 0,20 m du foyer F) et une position R_2 (située à 0,25 m du foyer F).

Ce système n'occulte qu'une partie relativement faible du rayonnement. Pour une atténuation plus importante, une grille métallique est placée à l'endroit où les rayons sortent du boîtier (position R_3). Cette grille est constituée de fils métalliques espacés régulièrement de 1 mm et recouverts d'une peinture noire résistant aux hautes températures. L'atténuation la plus importante est obtenue en plaçant une deuxième grille au foyer commun F (position R_4).

La méthode et les résultats de mesure du flux incident au foyer F_2 sont décrits dans l'annexe AIII.2. Un dispositif original est utilisé pour ces mesures de flux : le COMEF (COnductimètre pour la MEsure de Flux). Celui-ci est décrit en détail par Elorza-Ricart et coll. (2000). De façon résumée, une solution aqueuse absorbant le rayonnement incident est placée au foyer F_2 . Une mesure de l'augmentation de la température de cette solution en fonction de la durée d'irradiation fournit une puissance. Cette valeur divisée par la surface exposée donne une densité de flux incident F_i . Les résultats montrent que pour une surface circulaire de 5 mm de diamètre (cas des pastilles de cellulose), le rapport entre la valeur maximale et minimale de la densité de flux F_i est de 6 % (annexe AIII.2). La densité de flux moyenne est calculée sur cette surface.

D'autre part, une partie du flux est réfléchi par la surface de la pastille. La valeur de cette réflectivité est déterminée dans l'annexe AV.1. Les résultats obtenus sont les suivants : 86 % du flux est réfléchi par une pastille de cellulose pure et 46 % par une pastille noircie. La

densité de flux absorbée F_a est le flux effectivement absorbé par la pastille lors de la période de chauffage (ce flux pouvant ensuite varier avec l'apparition d'autres composés à la surface de la pastille). Le flux réellement utilisé est le flux absorbé moins la partie qui est rerayonnée. Les valeurs de ces différentes densités de flux en fonction de la position du dispositif d'occultation sont données dans le tableau III.2.

Position du dispositif d'occultation	Densité de flux F_i	Densité de flux F_a (86% réfléchi)	Densité de flux F_a (46% réfléchi)
R_0	$7,4 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^6$
R_1	$6,3 \cdot 10^6$	$8,8 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^6$
R_2	$5,0 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^6$
R_3	$3,1 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^6$
R_4	$1,5 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^5$

Tableau III.2
Valeurs des densités de flux F_i et F_a en fonction de la position du dispositif d'occultation ($W m^{-2}$)

En ce qui concerne la méthode d'obtention des temps de flash, une description complète est fournie dans l'annexe AIII.3. Le flash est effectué à l'aide d'un système de balancier placé sur le dispositif d'occultation. Il est mesuré à 0,01 s près par l'intermédiaire d'une cellule photoélectrique placée en vis-à-vis du miroir M_2 (figure III.4). Cet ensemble autorise des flashes reproductibles à partir de 0,05 s.

III.2.3. Réacteurs et dispositifs placés au foyer F_2

Un premier dispositif permettant d'irradier les échantillons sous atmosphère inerte a d'abord été mis au point. Les expériences sont faites dans un ballon en pyrex qui laisse passer le rayonnement. Ce dispositif est présenté en annexe AIII.4. Etant donné qu'il n'a pas servi pour effectuer des mesures expérimentales complètes, il ne sera pas décrit en détail dans ce paragraphe.

Le deuxième réacteur utilisé (figure III.5) permet quelques améliorations :

- une deuxième entrée d'argon, en plus de celle qui arrive au niveau de la pastille, pour effectuer une trempe des produits de la réaction.
- le réacteur a un volume plus faible que le précédent pour éviter les zones mortes et ainsi diminuer le temps de séjour du gaz.
- le filtre est placé juste au dessus de la zone de réaction afin de limiter les condensations parasites des vapeurs sur les parois du réacteur et des tubes.

Le schéma coté du réacteur proprement dit est donné dans l'annexe AIII.4. Les débits d'argon pénétrant dans le réacteur sont contrôlés par un débitmètre massique (point 1 de la figure III.5). Un débit alimente le réacteur à sa base (2) afin de créer un courant gazeux ascendant dans celui-ci et un autre (3) arrive en dessous de la pastille afin d'entraîner les produits. Le débit total d'argon est $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (TPN), dont $3/5$ dans le tube (2) et $2/5$ dans le tube (3). L'échantillon à irradier (4) se trouve à l'intérieur d'un cylindre en quartz (5) qui laisse passer le rayonnement concentré (6). L'échantillon est maintenu par un anneau métallique. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par des joints circulaires en téflon (7), le serrage se faisant à l'aide de trois vis (8) qui maintiennent la partie basse, la partie haute du réacteur et le filtre de part et d'autre du cylindre en quartz. Le filtre circulaire (9) est placé en haut du réacteur, entre deux joints circulaires (filtre Scheich et Schuell, laine de quartz, diamètre 47 mm). A la suite du réacteur est connecté un tube en verre (10) rempli de bâtonnets de zéolithe (11) qui absorbent les composés non piégés par le filtre. A chaque extrémité du tube se trouve un robinet (12). Ce tube est lui-même connecté à une électrovanne (13) (Burkert, 24 V continu). L'ouverture de celle-ci est commandée par un ordinateur (14) (PC 486) selon le signal reçu de la cellule photoélectrique (15). Au moment voulu, l'électrovanne bascule afin de récupérer les gaz dans le sac d'échantillonnage (16) (Alltech, valve d'entrée manuelle, septum pour prélèvements, contenance 1,2 l).

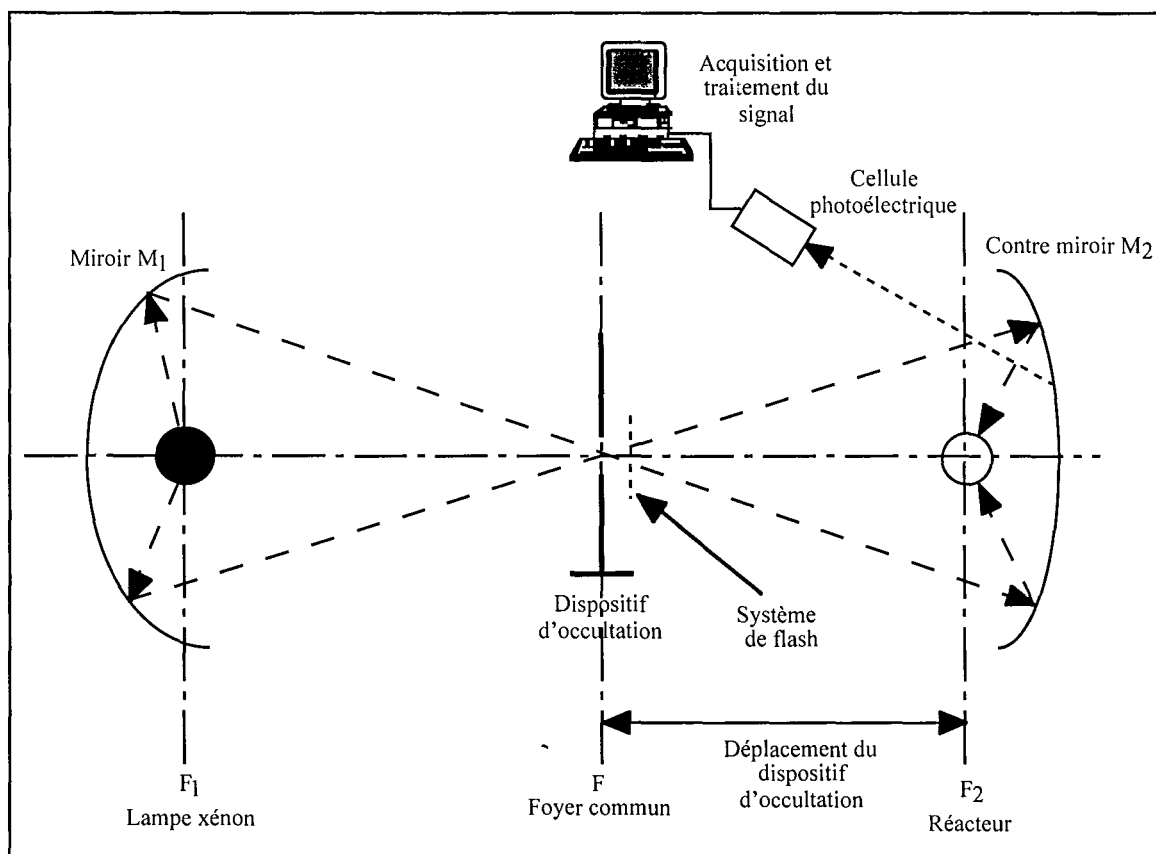


Figure III.4

Schéma général du dispositif permettant de faire varier le flux incident et le temps d'irradiation

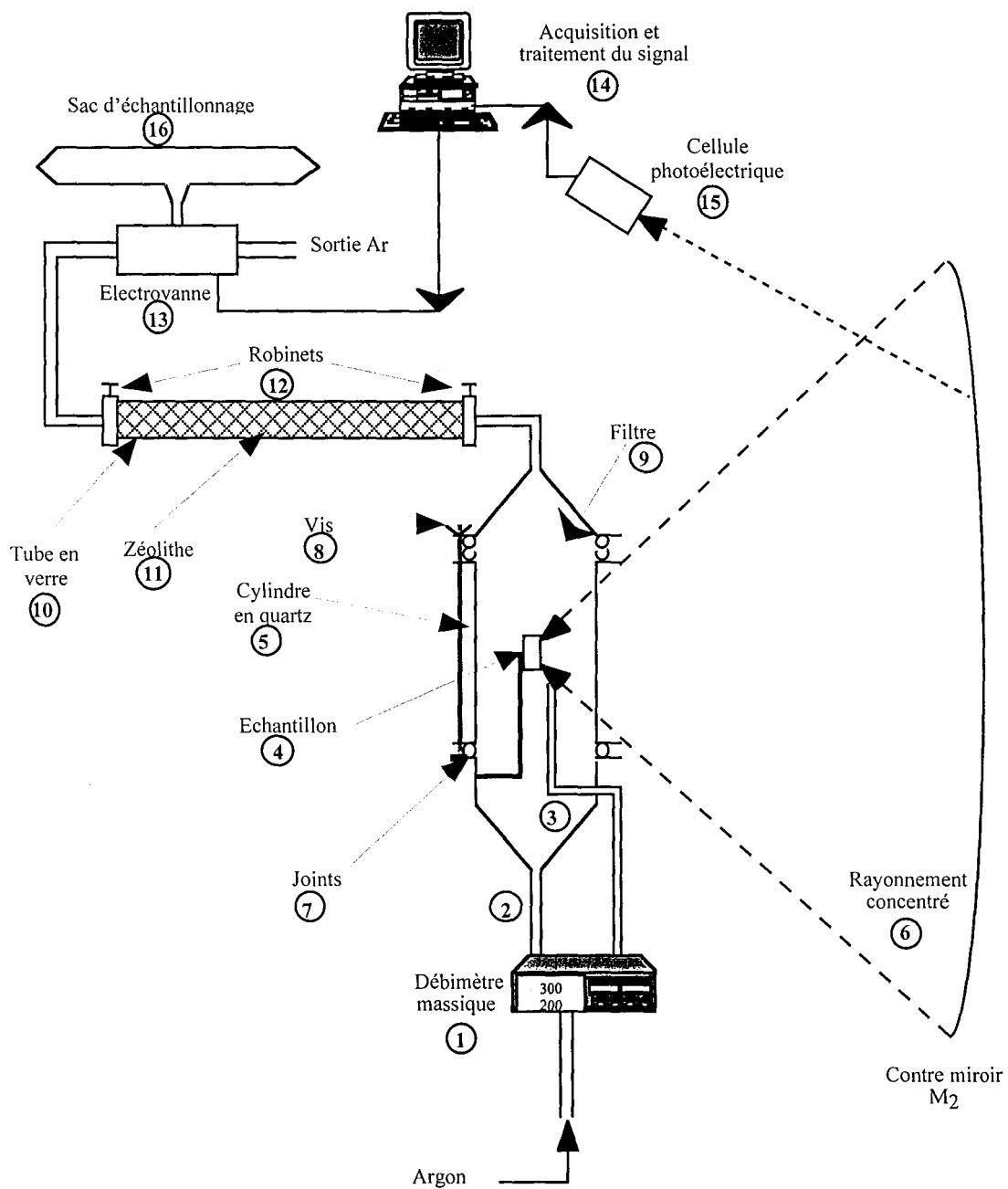


Figure III.5
Schéma du deuxième réacteur et des différents dispositifs de récupération des produits de la réaction

III.2.4. Méthodes de récupération des produits de la réaction au four à image

III.2.4.1. Description d'une expérience de pyrolyse

Les pastilles de cellulose compactée de 5 mm de diamètre sont au préalable séchées (partie III.1). Pour une étude à temps de flash et à flux donné, plusieurs expériences de pyrolyse peuvent être faites sur différentes pastilles afin d'accumuler de la matière.

Avant l'expérience de flash proprement dite, plusieurs pesées sont effectuées : la pastille, le filtre se situant après le réacteur, le tube en verre contenant la zéolithe. La pastille est ensuite placée dans le réacteur. Après s'être assuré du passage du gaz vecteur dans l'ensemble des dispositifs (présentés sur la figure III.5), le flash est effectué à l'aide du balancier. Le réacteur est ensuite ouvert, la pastille récupérée et pesée à nouveau ainsi que le tube en verre contenant la zéolithe et le filtre. Les différentes pesées sont effectuées avec une balance de précision qui donne la masse à 0,1 mg près. Au moment où la pastille réagit, une « fumée » est visible dans le réacteur. Il s'agit donc d'aérosols et de vapeurs condensées. Nous appellerons «vapeurs» l'ensemble constitué par les vapeurs condensables en phase gazeuse, les vapeurs déjà condensées et les aérosols. Ces différents produits sont récupérés sur le filtre et dans la zéolithe.

Les gaz non condensables se retrouvent dans le sac d'échantillonnage. D'autre part, une observation visuelle de la pastille après réaction montre une partie de cellulose qui n'a pas réagi avec en surface une couche d'un composé brun. Ce composé est alors solide et c'est celui qui est appelé composé intermédiaire. Dans le cas où le flux incident est plus faible, il est recouvert d'un composé noir appelé charbon.

III.2.4.2. Récupération du composé intermédiaire et de la cellulose qui n'a pas réagi

La pastille de cellulose n'ayant pas réagi est recouverte du composé intermédiaire. Des essais de dissolution ont montré qu'il est 100 % soluble dans l'eau alors que la cellulose y est insoluble. L'ensemble pastille de cellulose n'ayant pas réagi et composé intermédiaire est placé dans l'eau. La solution est ensuite agitée (agitateur magnétique) pendant deux heures afin de détruire la pastille et de dissoudre le composé intermédiaire. La solution est filtrée avec un système Millipore. Sur le filtre est déposée la cellulose qui n'a pas réagi et dans la solution aqueuse se trouve le composé intermédiaire. Pour déterminer la quantité de composé intermédiaire ainsi récupérée, l'eau est évaporée sous pression atmosphérique à 40 °C. Pour s'assurer qu'aucun constituant n'a été perdu, une chromatographie HPLC a été effectuée avant et après évaporation de l'eau (les analyses HPLC sont présentées dans la partie III.4). Aucune différence n'a été notée entre les deux chromatogrammes.

III.2.4.3. Récupération des vapeurs sur le filtre et sur les parois

La majorité des vapeurs est récupérée sur le filtre. Par pesée de celui-ci avant et après une expérience, il est possible de connaître la quantité de vapeurs piégées. En fait, c'est l'ensemble filtre et réacteur cylindrique qui est pesé afin de comptabiliser les éventuelles vapeurs déposées sur les parois. Pour effectuer une analyse en HPLC, le filtre est placé dans l'eau. La solution est agitée pendant deux heures puis filtrée. Les vapeurs étant 100 % solubles dans l'eau, elles se trouvent en solution aqueuse. Pour récupérer les vapeurs condensées sur les parois, le cylindre en quartz est rincé avec de l'eau.

III.2.4.4. Récupération des produits condensables non piégés dans le filtre

La récupération des produits non piégés dans le filtre est délicate. Un deuxième filtre a été placé à la suite du premier, mais aucune augmentation de masse n'a été mesurée. Pour récupérer ces composés, des bâtonnets (cylindriques, 1,6 mm de diamètre et 4 mm de longueur) de zéolithe CECA sont placés dans un tube en verre (longueur 20 cm, diamètre intérieur 9 mm). Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la charpente tridimensionnelle est constituée de tétraèdres (SiO_4) et (AlO_4) liés par leurs sommets. Elles ont une structure cristalline dont la taille des pores est parfaitement définie et de dispersion nulle. La zéolithe utilisée permet de piéger efficacement les produits non retenus par le filtre.

Le tube est d'abord parcouru par un courant d'argon, puis les deux robinets sont fermés. L'ensemble est donc sous atmosphère inerte, la zéolithe ne prend plus de masse. L'ensemble est pesé pour avoir sa masse avant réaction. Au moment d'une expérience, le tube en verre est d'abord déconnecté du réacteur. De l'argon circule dans le réacteur afin de l'inertier. La sortie du réacteur est ensuite connectée à la cartouche à zéolithe au moment de réaliser l'expérience.

Malgré le séchage préalable des pastilles, la cellulose est suffisamment hydrophile pour reprendre de l'eau avant la réaction de pyrolyse. La spécification donnée par le fournisseur de la cellulose est un taux d'humidité initiale de 2,59 %. Pour déterminer quel est le taux d'humidité des pastilles de cellulose au moment de l'expérience, quelques pastilles sont placées dans une balance de thermogravimétrie avec un programme de température de 383 K pendant plusieurs heures. Par la suite le système de chauffage est retiré et le creuset contenant les pastilles laissé à l'air libre. La cellulose reprend alors de la masse en quelques minutes qui conduit à un taux d'humidité de 1,6 %.

III.2.4.5. Récupération des gaz

La récupération des gaz est la plus délicate, car peu de gaz sont produits lors de la réaction. D'autre part, ils sont dilués dans le gaz inerte (argon) qui balaye le réacteur. Le but est donc de piéger les gaz issus de la réaction dans le sac d'échantillonnage en évitant une dilution supplémentaire. Pour cela, trois temps sont déterminés :

► le temps 1 de début de réaction de la cellulose. Le temps de début d'irradiation est connu grâce au signal provenant de la cellule photoélectrique. En première approximation (due au fait que la réaction ne commence pas au début du flash à cause d'une période de chauffage), ce temps est assimilé à temps 1.

► le temps 2 de passage du gaz entre le réacteur en quartz et l'entrée de l'électrovanne. Ce temps est calculé en faisant le rapport entre le volume entre ces deux points et le débit de gaz inerte. Il dépend donc des conditions expérimentales et est calculé pour chaque expérience.

► le temps 3 de fin de production des gaz. Le temps de fin d'irradiation est connu grâce au signal provenant de la cellule photoélectrique. En première approximation, ce temps est assimilé à temps 3.

L'ouverture et la fermeture de l'électrovanne sont commandées par le même logiciel qui réalise l'acquisition du signal provenant de la cellule photoélectrique. Ce logiciel commande l'ouverture de l'électrovanne vers le sac d'échantillonnage à (temps 1 + temps 2) et la fermeture à (temps 3 + temps 2). Une marge est prise sur ces temps afin d'être sûr de piéger tous les gaz produits.

III.2.4.6. Récupération du charbon

La récupération du charbon formé lors de certaines expériences s'est révélée délicate. En effet, après une irradiation au four à image, une pastille de cellulose recouverte de charbon est mise dans différents solvants (tétrahydrofurane, diméthylsulfoxyde, solution de cuivre ammoniacale). Aucun de ces solvants ne dissout (ou dissout insuffisamment) la cellulose. La photographie présentée sur la figure III.6 montre qu'il y a un dépôt de grains de charbon à la surface du composé intermédiaire. La surface de la pastille est grattée pour récupérer le charbon. Pendant cette opération, du composé intermédiaire est également récupéré, mais pas de cellulose. La poudre obtenue est placée dans l'eau afin de faire passer le composé intermédiaire en solution. Après filtration, le charbon est récupéré sur le filtre.

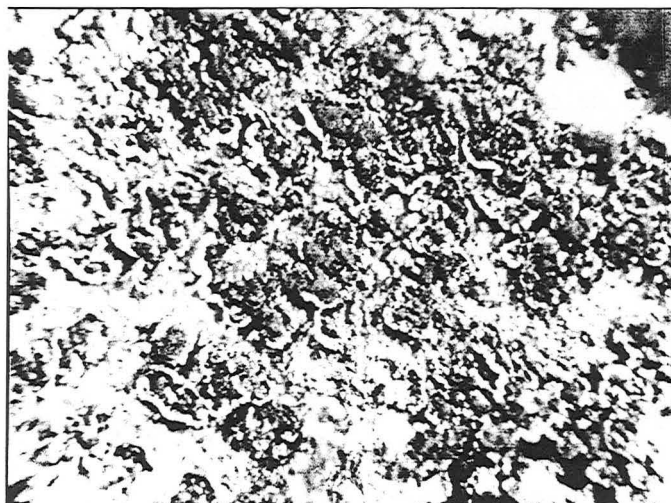


Figure III.6

Photographie au microscope optique (grossissement 20) de la surface d'une pastille après réaction ayant donné du charbon

III.3. Dispositifs expérimentaux au four solaire

III.3.1. Description générale du four solaire

Les expériences sont effectuées sur un four solaire de 2 kW à axe vertical d'Odeillo. Le rayonnement du soleil est réfléchi par un héliostat qui renvoie des rayons parallèles sur un miroir parabolique. Le rayonnement est alors concentré au foyer de ce miroir (figure III.7). L'héliostat (4,5 m x 6 m) est composé de neuf rangées de douze miroirs plans de 0,498 m de côté (point (1) de la figure III.7).

Pour que les rayons réfléchis soient toujours perpendiculaires au miroir parabolique (2), l'héliostat est déplacé en fonction de la course du soleil par deux moteurs à courant continu couplés à deux vérins mécaniques. Une lunette de guidage (3), dont l'axe est vertical, assure le contrôle de la position de l'héliostat en fonction de la position du soleil. Dans le plan focal de la lunette se trouvent quatre éléments photosensibles (deux correspondent à l'azimut, deux au site) montés en pont de Wheastone. Ils produisent une tension correspondant à la différence d'éclairement entre deux éléments d'une même paire. Ce courant une fois amplifié alimente le moteur correspondant et permet le déplacement de l'orienteur jusqu'à égalité d'éclairement de la paire de photodétecteurs considérée. Ce système garantit donc que le faisceau réfléchi par l'héliostat vers le miroir est maintenu dans l'axe de la lunette, lui-même parallèle à l'axe du miroir.

Pour atteindre la salle d'expérience, le faisceau traverse une trappe aménagée dans le plancher (4). Le miroir parabolique d'un diamètre de deux mètres est fixé au plafond de la salle. Le faisceau réfléchi par le miroir est concentré sur une tâche circulaire (5) de 10^{-2} m de diamètre environ (voir le paragraphe suivant). La distance focale du miroir est de 0,85 m. Un obturateur rapide (6) sert à faire les flashes. Les échantillons à pyrolyser sont placés sur un chariot mobile (7) fixé sur une potence mobile (8) utilisée pour les déplacements verticaux. Dans ces expériences, les échantillons (9) sont placés à l'air libre.

III.3.2. Variation du flux incident et du temps de flash : méthodes et caractérisations

Le flux incident au foyer du miroir parabolique peut être modifié en plaçant des obstacles de façon régulière sur le trajet des rayons parallèles provenant de l'héliostat (différents cas T_j). Deux types de mesures du flux incident ont été effectuées : une fluxmétrie qui fournit rapidement une cartographie précise de toute la tâche focale, mais en valeurs relatives, et une calorimétrie qui permet d'étalonner les résultats obtenus en fluxmétrie. La fluxmétrie est effectuée par un système original : une sphère intégrante. Les méthodes et les résultats complets de ces mesures sont fournis en annexe AIII.5. Au four solaire, les pastilles de cellulose pure ont un diamètre de 10 mm. Le rapport entre la densité de flux maximale et minimale sur cette surface est alors de 50 % (annexe AIII.5). Le tableau III.3 donne cependant les valeurs moyennes des différentes densités de flux F_i (flux incident) et F_a (flux absorbé) obtenues au foyer du miroir parabolique.

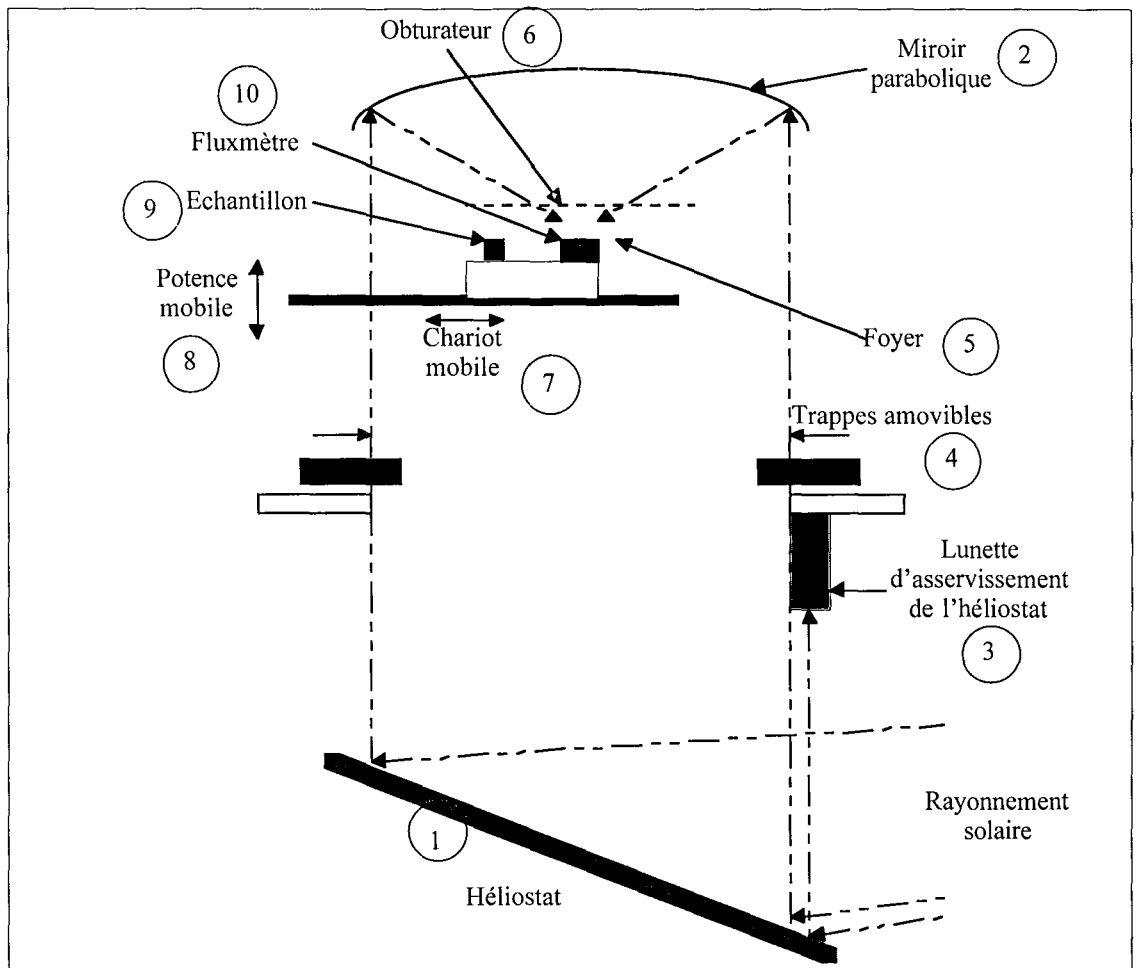


Figure III.7
Schéma général de l'installation solaire

Position du dispositif d'occultation	Densité de flux F_i	Densité de flux F_a (86% réfléchi)
T ₀	1,7 10 ⁷	2,4 10 ⁶
T ₁	1,5 10 ⁷	2,1 10 ⁶
T ₂	1,3 10 ⁷	1,8 10 ⁶
T ₃	1,1 10 ⁷	1,5 10 ⁶
T ₄	8,8 10 ⁶	1,2 10 ⁶
T ₅	7,0 10 ⁶	9,8 10 ⁵
T ₆	5,4 10 ⁶	7,6 10 ⁵

Tableau III.3
Valeurs des densités de flux F_i et F_a en fonction de la position du dispositif d'occultation ($W m^{-2}$)

Au dessus du foyer est disposé un obturateur rapide pour faire des flashes de lumière (point (6) figure III.7). Une description complète de ce dispositif est fournie dans l'annexe AIII.6. Il est constitué par deux paires de volets réfractaires (inférieurs et supérieurs) dont le déplacement rapide est assuré par un dispositif électropneumatique commandé par ordinateur. Un flash de 0,1 s est la limite inférieure de fiabilité de l'obturateur. Les flashes sont connus à 0,01 s près. Pour des temps supérieurs à 0,1 s, les dispositifs de flash utilisés au four à image et au four solaire ont des performances équivalentes (reproductibilité, forme du flash, fiabilité). Par contre, l'obturateur ne permet pas d'obtenir des temps inférieurs à 0,1 s, ce qui est possible avec le système de balancier.

III.3.3. Système de placement des échantillons et méthode de récupération des produits de la réaction

Les échantillons sont placés sur un porte échantillon, lui-même solidaire d'un chariot mobile (point (7) figure III.7) dont le déplacement rapide est assuré par un dispositif électropneumatique. Sur ce chariot est également placée la sphère intégrante (point (10) figure III.7) qui sert à mesurer le flux.

Une expérience type se déroule de la façon suivante :

- » fluxmètre au foyer (cas présenté sur la figure III.7, point (10))
- » fermeture des volets supérieurs
- » déplacement du porte-échantillon au foyer
- » ouverture des volets supérieurs
- » fermeture des volets inférieurs \updownarrow Flash
- » déplacement du fluxmètre au foyer
- » ouverture des volets inférieurs

Pour des raisons de résistance à une irradiation lumineuse prolongée, l'exposition des volets au rayonnement doit être minimisée, ce qui explique la procédure expérimentale ci-dessus. Hors expérience, c'est donc le fluxmètre qui est au foyer et qui reçoit le rayonnement.

Les pastilles de cellulose sont préalablement séchées pendant quelques heures à 383 K. Lors d'une expérience de pyrolyse, une pastille de 10 mm de diamètre est pesée avant et après l'expérience. La différence donne la perte de masse de la pastille. A la surface de la pastille se trouve alors un composé brun qui correspond au composé intermédiaire. Contrairement aux expériences au four à image, c'est le seul produit récupéré, les expériences étant faites à l'air libre.

III.3.4. Caméra rapide

Le diagnostic par imagerie rapide est un moyen permettant d'obtenir des informations de base sur le comportement de phénomènes rapides. C'est la raison pour laquelle la cinématographie à haute vitesse a été choisie pour faire des essais de prise d'image des premiers instants de réaction à la surface d'une pastille de cellulose. L'objectif est d'observer visuellement les premiers instants de la décomposition des particules de cellulose, le passage de celles-ci par une phase liquide ainsi que des phénomènes locaux (éjection d'aérosols par exemple).

Le système de pyrolyse présenté dans le paragraphe précédent (four solaire) est complété par une caméra HYCAM (Redlake Corp.) qui permet de prendre jusqu'à 32 000 images par seconde, déclenchée par un synchronisateur d'événement asservi à l'ordinateur. L'objectif utilisé est un zoom Angénieux (15/150 mm, f:1/2,8) accouplé à un doubleur de focale. Les images obtenues sont analysées à l'aide d'un projecteur Lafayette (Instrument Company) qui permet le défilement du film image par image.

Des essais préliminaires ont fait apparaître les problèmes suivants : échantillon de petite taille (10 mm de diamètre) ; lumière réfléchi par la pastille importante qui entraîne un choix du film et de la vitesse de défilement délicat. Pour ces raisons, l'étude en est actuellement au stade des recherches des conditions optimales pour avoir des images correctes de la surface de la pastille.

III.4. Principales méthodes d'analyse des produits de la réaction

Deux méthodes sont utilisées pour analyser les produits de la réaction :

- chromatographie liquide pour les vapeurs piégées et le composé intermédiaire.
- chromatographie gazeuse pour les gaz récupérés dans le sac d'échantillonnage.

III.4.1. Chromatographie liquide haute performance

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est choisie pour séparer les différentes espèces chimiques se trouvant dans le composé intermédiaire et les vapeurs piégées sur le filtre et dans la cartouche de zéolithe. Cette méthode, qui se déroule en phase liquide, est la seule qui analyse les composés les plus lourds. Des essais ont en effet été effectués à l'Institut de Chimie du bois (Hambourg, Allemagne) en couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse mais ils n'ont pas permis d'analyser tous les constituants présents dans nos produits. Seul un composé, le plus léger, a pu être déterminé. Ces analyses sont présentées dans l'annexe AIII.7.

Le principe de la HPLC et le matériel utilisé sont présentés dans l'annexe AIII.8. La colonne chromatographique utilisée permet d'analyser des sucres. Le détecteur mesure les différences d'indice de réfraction entre une solution de référence et la solution étudiée.

III.4.1.1. Allure générale des chromatogrammes obtenus

Chaque échantillon à analyser est dissout dans de l'eau déminéralisée puis filtré et injecté. Tous les chromatogrammes obtenus pour la cellulose ont la même allure générale (au moins d'un point de vue qualitatif), que ce soit pour le composé intermédiaire, les vapeurs piégées sur le filtre ou dans la zéolithe. Cette allure est fournie sur la figure III.8.

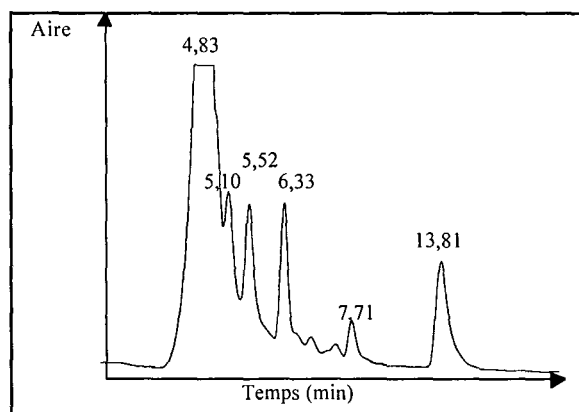


Figure III.8
Allure générale des chromatogrammes obtenus

III.4.1.2. Détermination de la nature des espèces séparées

Les pics majeurs trouvés dans les chromatogrammes ont les temps de rétention suivants : 4,83; 5,10 ; 5,52 ; 6,33 ; 7,71 et 13,88 min (voir la figure III.8).

La détermination des espèces chimiques correspondantes s'est révélée difficile car certains produits supposés n'existent pas dans le commerce. Les solutions étalons utilisées pour une première recherche de produit ainsi que les temps de rétention correspondants sont donnés dans le tableau III.4. Les formules chimiques de ces différentes espèces sont fournies dans l'annexe AIII.10. Il s'agit de composés de degré de polymérisation au maximum de 5.

Nom de la solution étalon	Temps de rétention (min)
Cellopentaose	4,88
Cellotetraose	5,18
Cellotriose	5,7
Cellobiose	6,72
Maltose	7,05
Lévoglucosane	13,88

Tableau III.4
Temps de rétention des solutions étalons

Le temps de passage entre l'injecteur et le détecteur est d'environ 4,5 min. Les premiers produits ne sont donc pratiquement pas retenus. Un produit est identifié, il s'agit du lévoglucosane de temps de rétention 13,88 min (ce produit a également été déterminé par les analyses en chromatographie phase gaz - spectrométrie de masse présentées dans l'annexe AIII.7). Une coinjection de produits issus de la réaction et d'une solution étalon de lévoglucosane n'a pas fait apparaître de pics distincts autour de 13,88 min. Il existe ensuite un parallèle entre les produits de temps de rétention de 4,83 à 6,33 min et les solutions étalons du cellopentaose au cellobiose. Ces produits seraient donc des molécules de degré de polymérisation de 5 à 2.

Pour déterminer la nature de ces oligosacharides, une synthèse est faite sur les travaux publiés sur l'analyse des produits de décomposition de la cellulose. Afin d'être proche du cas étudié, seuls sont pris en compte les résultats utilisant des composés obtenus dans des conditions de pyrolyse rapide (procédés utilisant le principe de l'ablation) ou des échantillons pyrolysés en ligne de la chaîne d'analyse. Les auteurs trouvent en général les mêmes types de pics (au moins le trimère, le dimère et le lévoglucosane) et sont confrontés au même problème de détermination (Arisz et coll., 1990; Boon et coll., 1994; Pouwels et coll., 1989). Il apparaît que ces produits sont probablement des oligosaccharides anhydres (voir annexe AIII.10), pour deux raisons. Tout d'abord, Radlein et coll. (1987) ont synthétisé (selon une procédure compliquée) certains de ces oligosaccharides anhydres et ont montré qu'ils correspondaient à leurs produits. D'autre part, des études menées sur les mécanismes de réaction de décomposition de la cellulose (Essig et coll., 1989) montrent qu'il s'agit d'une dépolymérisation, la coupure des chaînes produisant un composé anhydre. Ce mécanisme de dépolymérisation se fait par une coupure de la chaîne de cellulose, qui donne deux chaînes (voir annexe AIII.10) : une chaîne identique à la cellulose initiale mais plus courte et une autre se terminant par un composé avec un pont dans le cycle. Si une autre coupure intervient en bout de chaîne, il y a alors formation de lévoglucosane qui se volatilise. En complément, les températures d'ébullition estimées par Lédé et coll. (1996a) sont données :

- ▣▣▣▣▣ lévoglucosane : 612 K
- ▣▣▣▣▣ cellobiosane : 854 K
- ▣▣▣▣▣ cellotriosane : 1 065 K

Les conditions expérimentales utilisées dans cette étude étant proches de celles des auteurs cités dans ce paragraphe, il est probable que les produits obtenus soient également des oligosaccharides anhydres.

III.4.1.3. Etalonnage

Un étalonnage a été effectué avec les étalons présentés dans le tableau III.4. Les résultats sont présentés dans l'annexe AIII.8. Chaque étalonnage donne une relation linéaire entre la concentration en g l^{-1} du composé et l'aire donnée par l'intégrateur. Cette relation est la même pour tous les étalons. Nous considérerons donc dans les exploitations des chromatogrammes que tous les produits ont la même sensibilité massique. Cela revient également à assimiler la sensibilité des oligomères anhydres (qui se ne trouvent pas dans le commerce) à celle des oligomères hydratés (échantillons de références dans le tableau III.4). Pour essayer de faire une première validation de cette hypothèse, un étalonnage est fait avec du glucose (monomère hydraté du lévoglucosane). La sensibilité des deux molécules est apparue comme étant la même.

III.4.1.4. Couplage de la HPLC avec une spectrométrie de masse en phase liquide

La sortie de la colonne chromatographique est connectée avec un spectromètre de masse en phase liquide. La solution à étudier est mélangée avec une solution d'acétate d'ammonium. Les ions ammoniums (ou d'autres ions présents en solution comme les ions sodium venant du verre) vont servir à ioniser les molécules dont on veut déterminer la masse molaire. Le solvant contenant le soluté à analyser est évaporé à la sortie d'un capillaire dans un gaz inerte à la pression atmosphérique. Sous l'effet d'un champ électrique de quelques milliers de volts, il se forme un brouillard de particules chargées. Le solvant est évaporé au cours des collisions avec le gaz inerte et il reste en fin de parcours des ions de soluté chargés. Une partie de ces ions est extraite à travers un capillaire en verre et introduite par l'intermédiaire d'un système de lentilles électrostatiques dans l'analyseur du spectromètre de masse. Celui-ci détermine alors la masse molaire de la molécule ionisée étudiée. Les molécules étudiées ayant une affinité pour les ions sodium, il faut retrancher 23 g à la masse donnée par le spectromètre pour avoir la masse des molécules. Ce couplage permet donc de connaître la masse molaire des produits séparés par la colonne.

Un exemple de chromatogramme obtenu en injection directe d'une solution de composé intermédiaire (c'est-à-dire sans séparation préalable dans une colonne) est fourni sur la figure III.9 (les pics à 76,8 g et 105,3 g ainsi que tous les premiers pics sont présents dans le blanc et

proviennent donc du solvant). Il fait apparaître les masses de certains composés. Sur la figure III.10 est présenté un agrandissement d'un chromatogramme obtenu en couplage HPLC-SM. Le composé de degré de polymérisation 7 n'apparaît pas sur ce chromatogramme car il n'est pas assez concentré. La surface des pics donne une première indication des proportions des composés contenus dans le pic à 4,83 min (ici degré de polymérisation de 3 à 6). Pour des temps plus élevés, le couplage donne aussi un composé de masse ionisée 246 g mol⁻¹ qui correspond au pic inconnu sortant à 7,71 min. Sur le tableau III.5 sont donnés les résultats obtenus et les molécules probables correspondantes.

Temps de rétention (min)	Masse molécule ionisée	Masse molécule	Composé probable	Degré de polymérisation
13,88	185	162	Lévoglucosane	1
7,71	256	233	?	?
6,33	347	324	Cellobiosane	2
5,52	509	486	Cellotriosane	3
5,10	671	648	Cellotetraosane	4
4,83	833	810	Cellopentaosane	5
4,83	995	972	Cellosexaosane	6
4,83	1157	1134	Cellosetaosane	7

Tableau III.5
Récapitulation des résultats obtenus avec le spectromètre de masse
(Formules dans l'annexe AIII.10)

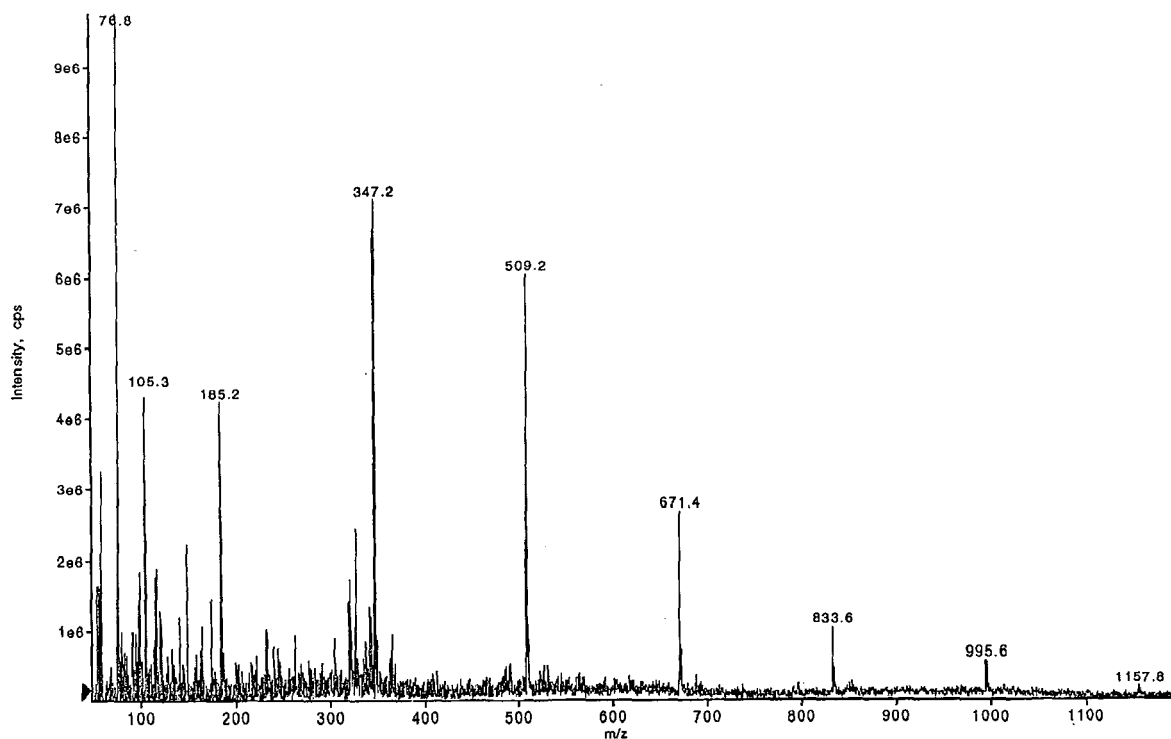


Figure III.9
Exemple de spectre obtenu avec le spectromètre de masse en injectant directement une solution de composé intermédiaire

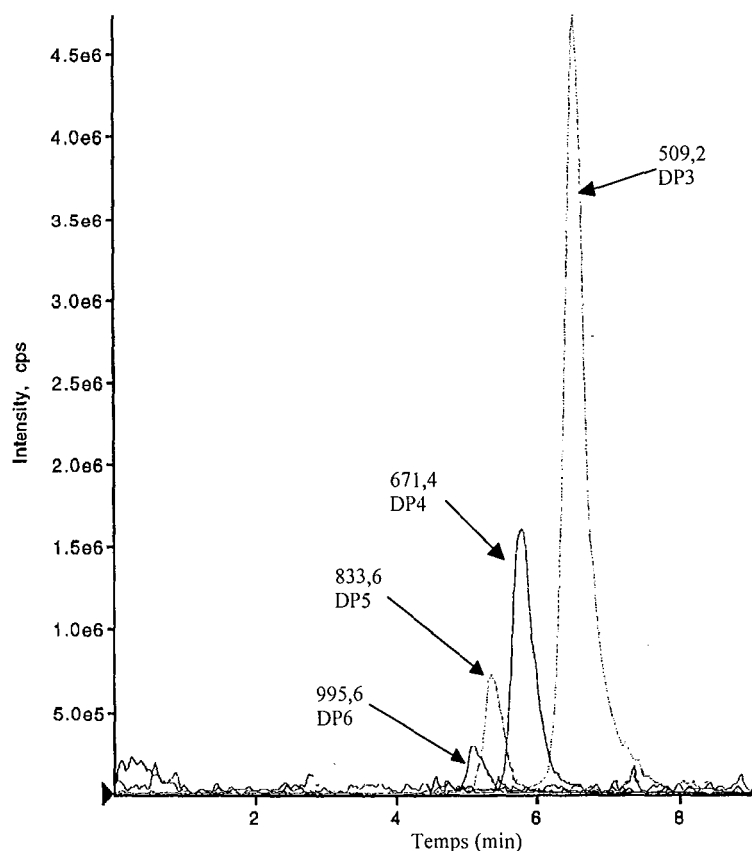


Figure III.10
Aggrandissement d'un spectre obtenu par couplage HPLC - spectromètre de masse

III.4.2. Chromatographie en phase gazeuse

Ces méthodes d'analyse permettent de déterminer la nature chimique et de quantifier les gaz issus de la réaction qui sont récupérés dans le sac d'échantillonnage. Le principe général de la chromatographie gazeuse est fourni dans l'annexe AIII.9.

Deux types de détecteur sont utilisés : un FID (Flame Ionisation Detector) pour analyser les hydrocarbures et un catharomètre. Le matériel expérimental et le principe de fonctionnement de ces deux détecteurs sont également décrits dans l'annexe AIII.9. Le FID est un détecteur plus sensible que le catharomètre. Pour chaque analyse, un prélèvement est effectué à travers le septum du sac d'échantillonnage à l'aide d'une seringue.

III.4.2.1. Gaz détectés et étalonnage en FID

Un exemple de chromatogramme typique obtenu est présenté sur la figure III.11.

Il est possible de déterminer la présence de quinze pics majeurs. A partir de co-injections effectuées entre le gaz issu du sac d'échantillonnage et des gaz purs, les produits suivants ont été identifiés :

- méthane (1,536 min)
- éthane (2,366 min)
- éthylène (2,173 min)
- propylène (6,410 min)
- iso-butane (7,816 min)
- n-butane (8,703 min)
- n-pentane (10,816 min)

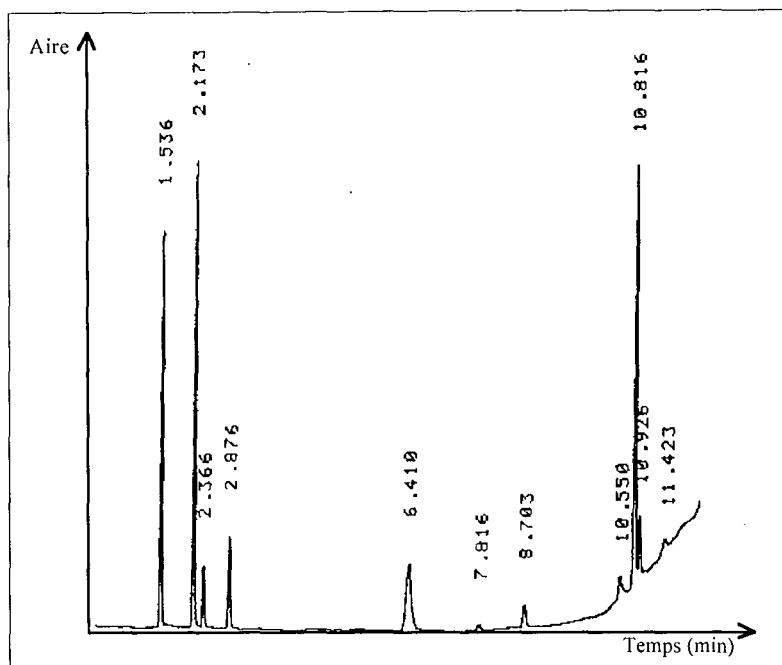


Figure III.11
Exemple de chromatogramme typique obtenu en FID

Il a été montré (Tranchant, 1982) que, pour les hydrocarbures en général, la réponse du détecteur (c'est-à-dire l'aire intégrée par l'intégrateur) en fonction de la masse de soluté injecté est une même droite pour les hydrocarbures saturés, non saturés et aromatiques. Cette droite est déterminée à l'aide de quelques solutions étalons d'hydrocarbures saturés (voir annexe AIII.9). Les résultats obtenus pour les différents étalons donnent la formule suivante :

$$\text{Masse de gaz (kg)} = 1,037 \cdot 10^{-14} \times \text{aire intégrée} \quad (III.1)$$

Cette formule sera utilisée dans les bilans de matière (chapitre IV). Elle sera appliquée pour tous les hydrocarbures, y compris pour ceux dont la nature n'a pas été déterminée. Pour éviter les erreurs dues à une dérive possible du chromatographe (principalement colonne et détecteur), un étalonnage est effectué chaque jour d'expérience. Le facteur multiplicatif de la formule (III.1) peut ainsi être parfois légèrement modifié (mais il reste du même ordre de grandeur).

III.4.2.2. Gaz détectés et étalonnage du cataromètre

Le gaz vecteur est l'argon, comme le gaz inerte utilisé dans les expériences réalisées au four à image. Les capacités calorifiques (C_p en $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) des différents gaz qu'il est probable de trouver sont les suivants (Tranchant, 1982) :

►► Ar : 20,8	►► CO : 29,2
►► CO ₂ : 36,8	►► H ₂ : 28,9
►► N ₂ : 29,2	►► O ₂ : 29,3

Malgré les précautions prises pour la récupération des gaz, il est possible qu'une certaine quantité d'air ait pénétré dans le sac d'échantillonnage. C'est la raison pour laquelle sont données les capacités de l'azote et de l'oxygène. Tous les gaz étudiés ont un C_p supérieur à celui de l'argon, suffisamment pour avoir une sensibilité moyenne au niveau du détecteur. Les hydrocarbures détectés par le FID ne sont pas détectables par le catharomètre car ils ne sont pas assez concentrés.

Un exemple de chromatogramme typique obtenu est fourni sur la figure III.12. Deux gaz sont contenus dans les produits : l'hydrogène (temps de rétention de 0,9 min) et le monoxyde de carbone (temps de rétention de 2,42 min). Le pic à 1,98 min correspond à l'air. Il n'y a pas de pic de CO₂, probablement car il n'est pas assez concentré pour la sensibilité du cataromètre. Les étalonnages, dont les courbes sont données en annexe AIII.9, ont été réalisés pour ces trois types de gaz. Comme pour le détecteur FID, un nouvel étalonnage est effectué chaque jour d'expérience pour éviter une dérive des résultats.

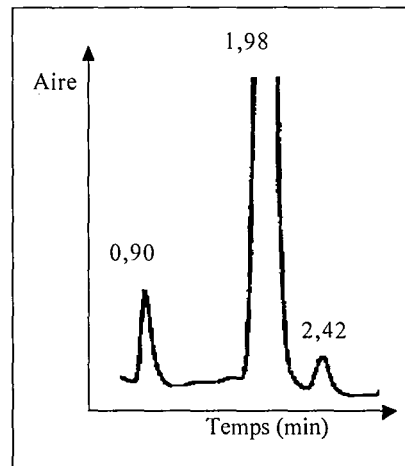


Figure III.12
Chromatogramme typique obtenu avec le cataromètre

Les relations obtenues pour chaque gaz sont données ci-dessous :

$$\text{Masse H}_2 \text{ (mg)} = 2 \cdot 10^{-9} \times \text{aire intégrée} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Masse CO (mg)} = 2 \cdot 10^{-7} \times \text{aire intégrée} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Volume air } (\mu\text{l}) = 3 \cdot 10^{-4} \times \text{aire intégrée} \quad (\text{III.4})$$

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre ont d'abord été présentés les dispositifs expérimentaux utilisés pour effectuer les expériences de pyrolyse. Le four solaire permet d'avoir des densités de flux légèrement supérieures à celles obtenues au four à image. Pour ce qui est des systèmes de variation du flux incident et du temps de flash, ils sont également comparables pour les deux fours, tout au moins pour les résultats obtenus.

La notion de la densité de flux absorbée F_a a été définie. Il s'agit du flux qui est réellement absorbé par la pastille vierge pendant la période de chauffage c'est-à-dire le flux incident F_i duquel la valeur du flux réfléchi par la pastille est retranchée.

Pour les expériences réalisées au four à image, les procédures de récupération des différents produits de la réactions ont été décrites. Dans le cas du four solaire tous les produits n'ont pu être récupérés car les expériences se font à l'air libre. Les résultats expérimentaux concernant les différentes masses mises en jeu lors de la pyrolyse de pastilles de cellulose sont présentés dans le chapitre IV.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie en phase gazeuse. La nature chimique des produits obtenus est :

▣ pour le composé intermédiaire et les vapeurs : des produits déshydratés allant du monomère (lévoglucoane) jusqu'à des polymères de degré de polymérisation 7. Ils contiennent également un composé inconnu dont la masse molaire a cependant été mesurée (233 g mol^{-1}) et quelques autres autres composés de proportions négligeables.

▣ pour le gaz : des hydrocarbures saturés et insaturés, de l'hydrogène et du CO. Le CO_2 n'a pas été détecté, probablement parce qu'il n'est pas assez concentré.

Ces analyses serviront pour les bilans de matière. Dans le chapitre suivant sont également présentées les évolutions de ces différentes compositions en fonction de la densité de flux absorbée F_a et du temps d'irradiation.



The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial data. This includes not only sales and purchases but also expenses and income. The document further explains that regular reconciliation of accounts is essential to identify any discrepancies early on and prevent them from escalating into larger issues.

In addition, the document highlights the need for transparency and accountability in financial reporting. It suggests that all stakeholders should have access to the relevant information and that the reporting process should be clear and concise. This helps in building trust and ensuring that everyone is on the same page regarding the company's financial health.

The second part of the document focuses on budgeting and financial planning. It provides a detailed guide on how to create a realistic budget that takes into account all potential risks and opportunities. The document also discusses various financial ratios and metrics that can be used to evaluate the company's performance and make informed decisions about future investments and operations.

Finally, the document concludes with a series of practical tips and best practices for managing the company's finances effectively. These include maintaining a strong relationship with financial institutions, staying up-to-date on tax regulations, and regularly reviewing the financial strategy to ensure it remains aligned with the company's long-term goals.

Chapitre IV
Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre sont donnés les résultats expérimentaux suivant :

- ▣ observations microscopiques de certains produits (partie IV.1).
- ▣ évolutions des masses mesurées lors de la pyrolyse de pastilles de cellulose et des bilans de matière (avec et sans formation de charbon) (parties IV.2 et 3).
- ▣ résultats des analyses des différents produits de la réaction (solide, liquide et gazeux) (parties IV.4 à 6).

Ces expériences de pyrolyse ont été effectuées au four à image et au four solaire, les méthodes d'expérimentation étant expliquées dans le chapitre III.

La présentation des expériences de pyrolyse se décompose en :

- ▣ des courbes d'évolution des différentes masses mesurées (en fonction du temps de flash pour un flux fixé). Ces courbes sont complétées par un tableau récapitulant les valeurs caractéristiques des évolutions massiques (vitesses d'augmentation de certaines masses, temps de début de réaction...).

- ▣ des bilans de matière complets permettant d'une part de vérifier que la cellulose qui a réagi a été récupérée en totalité et d'autre part de connaître les rendements de chaque produit obtenu.

Des bilans sur la cellulose microgranulaire n°1 sont d'abord décrits. Les cas avec formation ou non de charbon sont séparés. Une étude du comportement de différentes celluloses est ensuite présentée.

La composition du composé intermédiaire et des vapeurs (analyses HPLC) en fonction de la densité de flux absorbée F_a et du temps de flash est étudiée. Les influences du type de cellulose et de certains prétraitements sont données. Dans la partie suivante sont présentées les analyses chromatographiques des gaz récupérés dans le sac d'échantillonnage. La dernière partie donne les compositions élémentaires des matériaux vierges, des produits de la réaction et des bilans en C, H, O.

IV.1. Etude microscopique de certains composés

Dans cette partie sont présentées des photographies faites avec un microscope optique (Olympus BH2) (LSGC-CNRS-ENSIC, Nancy) et avec un microscope électronique à balayage (IMP-CNRS, Odeillo) (JEOL T 330).

IV.1.1. Matériaux sous forme de poudre

Les premières photographies sont réalisées à l'aide d'un microscope optique sur des particules de cellulose n°1. Sur les figures présentées, un côté de carreau correspond à 80 μm pour un grossissement de 20 et 40 μm pour un grossissement de 40.

► la figure IV.1 représente la forme des particules de cellulose n°1 vierge. Dans l'annexe AIV.1 sont présentées des photographies des autres types de cellulose (figures AIV.1 à AIV.3).

► la figure IV.2 représente des particules de cellulose ayant été en contact avec une surface métallique chaude, simulant une pyrolyse ablative. Ces particules sont passées par une phase liquide et se sont alors agglomérées. Le fait qu'il y ait eu un contact direct avec la surface chaude pourrait cependant expliquer l'agglomération.

► la figure IV.3 montre des particules de cellulose ayant subi un flux radiatif au four à image de courte durée (environ 0,1 s). Les particules qui ont commencé à réagir ont gardé leur forme initiale et ont formé des liaisons avec les particules voisines.

► la figure IV.4 représente des particules de cellulose ayant subi un flux radiatif au four à image ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$) de durée plus grande que sur la photographie précédente (environ 0,15 s). La forme originale des particules de cellulose ne se distingue plus et elles semblent avoir entièrement fondu et forment un réseau de cellules qui s'étalent. Des photographies de ce type ont été publiées par Boutin et coll. (1998).

Cette évolution indique donc que la cellulose passe par une phase liquide. Il est important de préciser que les photographies sont qualitativement les mêmes que la réaction soit faite à l'air (comme celles présentées ici), sous argon ou sous vide.



Figure IV.1
Photographie de particules de cellulose
microgranulaire (n°1) (grossissement
40)

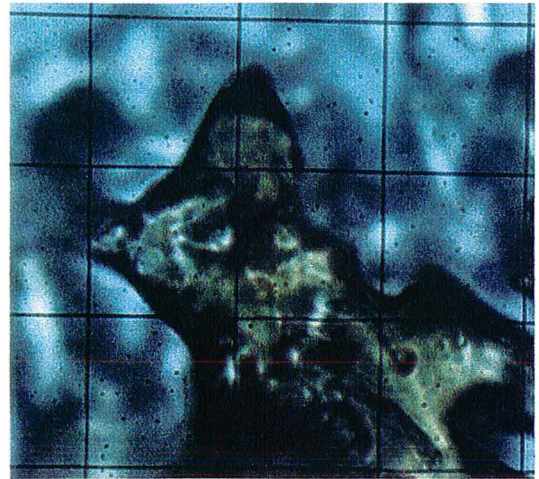


Figure IV.2
Photographie de particules de cellulose
ayant reçu un flux de chaleur par
contact (grossissement 40)

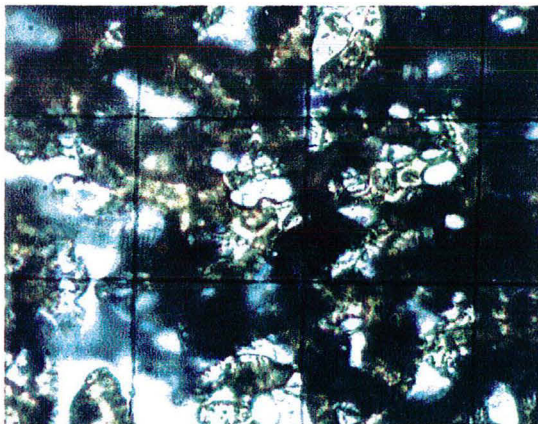


Figure IV.3
Photographie de particules de cellulose
ayant reçu un flux radiatif de 0,1 s
(grossissement 20)

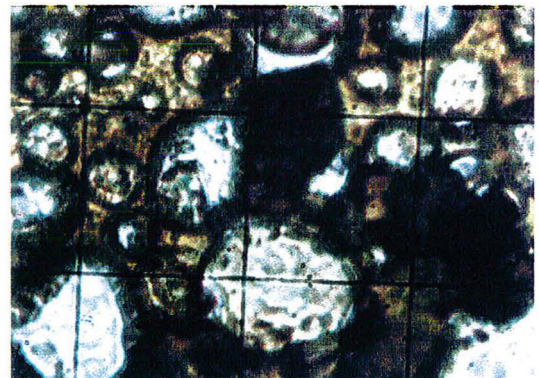


Figure IV.4
Photographie de particules de cellulose
ayant reçu un flux radiatif de 0,15 s
(grossissement 40)

Dans le cas de la lignine, il est connu et admis qu'elle passe par une phase fondue (Nimz, 1973). C'est d'ailleurs à celle-ci que l'on attribue généralement le passage du bois par une phase fondue. Une photographie au microscope optique a été réalisée sur de la poudre de lignine vierge (annexe [AIV.1](#), figure AIV.4). Cette lignine, déposée sur une plaque de verre (comme la cellulose) est soumise à un flux radiatif au four à image. La photographie correspondante donnée en annexe [AIV.1](#) (photo AIV.5) montre effectivement que la lignine est passée par une phase fondue. En effet, les particules de lignine vierge sont dispersées alors que, après irradiation, elles forment une surface uniforme.

Un mélange de poudre de cellulose, de xylane et de lignine est soumis à une courte irradiation (0,05 s) au four à image. La photo présentée en annexe AIV.1 (figure AIV.6) montre que la lignine a entièrement fondu et s'est étalée sur la plaque. C'est le même cas pour le xylane. Par contre, il est possible d'observer des particules de cellulose n'ayant pas réagi. Cela indique que la lignine réagit à plus basse température que la cellulose et qu'il est possible d'obtenir de la lignine fondue sans que les particules de cellulose ne soient affectées.

Ces différentes photographies montrent donc que les trois constituants du bois passent par une phase fondue. Ces informations étaient déjà largement reconnues pour la lignine et l'hémicellulose. Le présent travail montre qu'il en est de même pour la cellulose.

IV.1.2. Cellulose compactée sous forme de pastille

Ce paragraphe présente des photographies de microscopie électronique à balayage prises sur des pastilles de cellulose compactée. La cellulose n'étant pas conductrice, une fine couche d'or a été déposée sous vide sur les objets à photographier afin de permettre le bon fonctionnement du microscope.

» Figure IV.5 : surface d'une pastille de cellulose compactée avant toute réaction. Des particules de différentes formes et de différentes tailles sont visibles, permettant de reconnaître la forme des particules initiales.

» Figure IV.6 : surface d'une pastille de cellulose après une irradiation au four solaire (environ 0,4 s). La forme initiale d'une particule de cellulose creuse est encore visible, les contours étant estompés par le passage par une phase liquide.

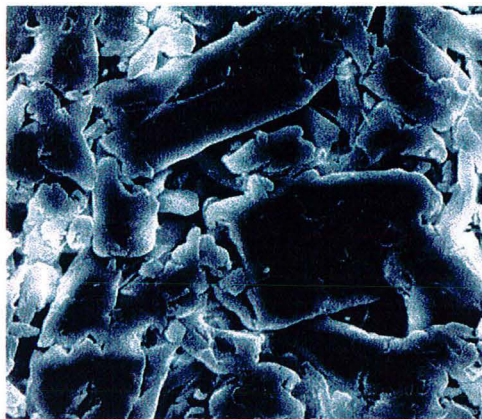


Figure IV.5
Photographie de la surface d'une pastille de cellulose compactée avant réaction (grossissement 800)



Figure IV.6
Photographie de la surface d'une pastille de cellulose compactée ayant reçu un flux radiatif (grossissement 1000)

Ces différentes photographies amènent donc une preuve irréfutable du passage de la cellulose par un composé intermédiaire liquide aux températures de réaction mais solide à température

ambiante. Ces résultats s'ajoutent aux diverses informations présentées dans le chapitre bibliographique sur l'existence du composé intermédiaire.

IV.1.3. Détermination de l'épaisseur de la couche de composé intermédiaire

Une étude a été faite sur l'épaisseur de la couche de composé intermédiaire en fonction des conditions expérimentales. Pour cela, des pastilles pyrolysées au four solaire ont été enrobées dans une résine (époxy + durcisseur, séchage à l'air 24 h), puis coupées selon la tranche et polies. Des photographies prises au microscope optique permettent ensuite de déterminer l'épaisseur de la couche de composé intermédiaire (un exemple est donné sur la figure IV.7) à l'aide des différences de couleur. Sur cette photographie, un carreau représente 80 μm . Les résultats sont donnés dans le tableau IV.1. Une mesure a été faite au centre de la pastille et deux sur les côtés. Ces résultats montrent que, pour un flux donné, l'épaisseur de la couche ne dépend pas du temps d'irradiation. Par contre, quand le flux augmente, l'épaisseur semble augmenter légèrement.

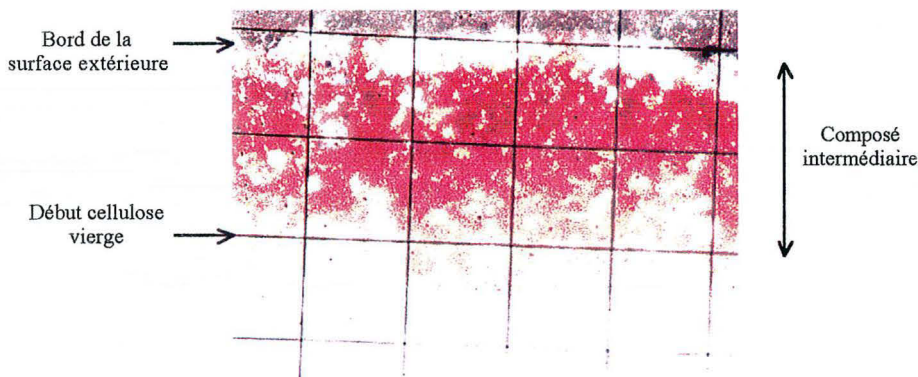


Figure IV.7

Photographies au microscope optique servant à déterminer l'épaisseur de la couche de composé intermédiaire (grossissement 20)

F_a (W m^{-2})	Temps (s)	Côté 1	Centre	Côté 2
$1,8 \cdot 10^6$	0,35	151	160	140
$1,8 \cdot 10^6$	0,45	150	160	150
$1,8 \cdot 10^6$	0,6	140	140	140
$1,8 \cdot 10^6$	0,8	150	160	140
$1,8 \cdot 10^6$	1,4	150	165	150
$1,2 \cdot 10^6$	0,4	200	215	190

Tableau IV.1

Épaisseur de la couche de composé intermédiaire (μm)

IV.2. Bilans de matière sur la cellulose n°1

IV.2.1. Présentation des masses mises en jeu et des caractéristiques des expériences

La figure IV.8 est un schéma des masses des produits obtenus lors de la pyrolyse d'une pastille de cellulose. La méthode de détermination de chaque masse est brièvement rappelée (méthodes expliquées dans le chapitre III) :

- ▣ m_0 (masse initiale) : la pastille est retirée de l'étuve puis pesée avant réaction.
- ▣ m_1 (perte de masse) : pesée de la pastille après réaction puis différence avec m_0 .
- ▣ m_2 (filtre) : pesée du filtre avant et après réaction.
- ▣ m_3 (composé intermédiaire) : mise en solution aqueuse de la pastille après réaction, filtration, évaporation de l'eau puis pesée.
- ▣ m_4 (masse de cellulose n'ayant pas réagi) : peut être calculée à partir de $m_0 - (m_1 + m_3 + m_7)$.
- ▣ m_5 (gaz) : analyse chromatographique du gaz du sac d'échantillonnage puis détermination de la masse de gaz à partir des étalonnages.
- ▣ m_6 (absorbant) : pesée de la cartouche de zéolithe avant et après réaction.
- ▣ m_7 (charbon) : grattage de la surface de la pastille après réaction, mise en solution aqueuse puis pesée de la partie insoluble.

Pour certaines expériences au four à image tous les produits de la réaction sont récupérés : des bilans de matière complets sont alors donnés. Dans le cas du four solaire, les échantillons étant à l'air libre, seules la perte de masse de la pastille m_1 et la quantité de composé intermédiaire formé m_3 sont connues. Les caractéristiques des expériences sont résumées dans le tableau IV.2. La première colonne de ce tableau indique la densité de flux absorbée F_a , qui représente la partie du flux réellement absorbée à la surface de la pastille pendant la période de chauffage (avant réaction) (voir le tableau III.2).

Pour les mêmes conditions expérimentales (mêmes flux et temps d'irradiation), un certain nombre de pastilles est pyrolysé afin d'augmenter la quantité de produits récupérés. Sur les courbes et les tableaux présentés par la suite, les masses sont donc ramenées à une pastille pour pouvoir comparer les différents résultats (les résultats des expériences réalisées au four solaire avec des pastilles de 10 mm sont également ramenés à une pastille de 5 mm de diamètre, sur la base des rapports de surface des sections droites).

Dispositif expérimental	F_a ($W m^{-2}$)	Nombre d'expériences	Intervalle de temps de flash (s)	Pastille noircie	Nombre de bilans complets
Four à image	$4,0 \cdot 10^6$	63	0,094-1,270	oui	12
Four à image	$3,4 \cdot 10^6$	21	0,139-0,370	oui	2
Four à image	$2,7 \cdot 10^6$	17	0,170-0,496	oui	7
Four à image	$4,3 \cdot 10^5$	13	2,160-6,250	non	4
Four à image	$2,1 \cdot 10^5$	1	8,910	non	1
Four solaire	$1,8 \cdot 10^6$	10	0,055-0,994	non	0
Four solaire	$1,2 \cdot 10^6$	10	0,055-0,994	non	0

Tableau IV.2
Caractéristiques générales des expériences effectuées au four à image et au four solaire

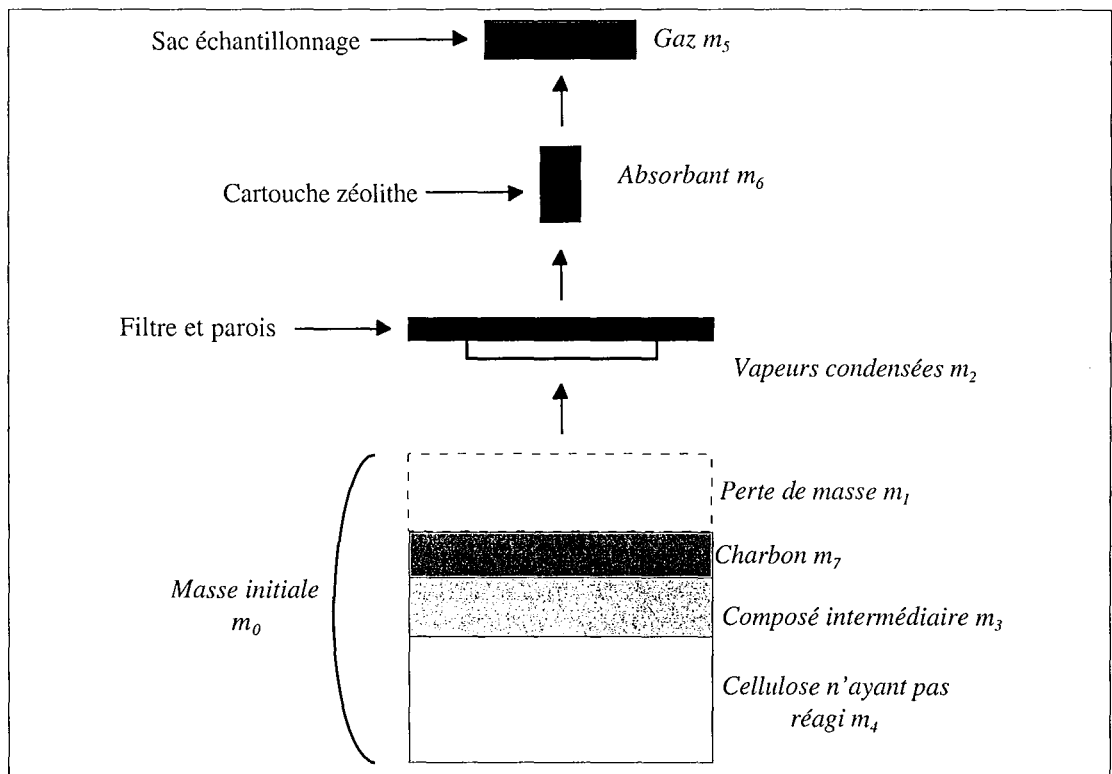


Figure IV.8
Différentes masses mises en jeu lors de la pyrolyse d'une pastille de cellulose

IV.2.2. Evolution des masses (cas sans formation de charbon)

Dans ce paragraphe sont présentées les évolutions des différentes masses pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 W m^{-2}$. Les courbes pour les autres flux ainsi que les tableaux récapitulant toutes les données brutes des expériences sont donnés dans l'annexe AIV.2. Le composé rajouté initialement pour noircir les pastilles pourrait poser un problème. Des bilans de matière

effectués sur des pastilles après réaction montrent que ce composé reste sur la pastille : la perte de masse est donc due uniquement à la cellulose qui a réagi.

Sur la figure IV.9 sont données les évolutions de la perte de masse de la pastille (m_1), de la masse de vapeurs récupérées (m_2), du gain de masse de l'absorbant (m_6) et de la masse de gaz (m_5) avec le temps de flash. Sur la figure IV.10 sont représentés la masse de composé intermédiaire récupéré (m_3) et le début de la perte de masse (m_1) pour comparer les évolutions. La figure IV.11 est un agrandissement jusqu'à 0,25 s des courbes précédentes.

Il est possible de distinguer trois comportements pour m_1 et m_2 :

- pour des temps de flash inférieurs à 0,09 s environ, les différentes masses sont nulles, il n'y a pas de réaction (période de chauffage pur de la pastille).
- entre 0,09 et 0,13 s la perte de masse m_1 et la masse de vapeurs condensées sur le filtre m_2 augmentent légèrement. Pendant cette période, ces deux masses sont égales.
- pour des temps de flash supérieurs, ces deux masses augmentent régulièrement, avec des pentes différentes mais plus grandes qu'au départ (ce changement de régime est particulièrement visible sur la figure IV.11).

La masse de composé intermédiaire m_3 augmente entre 0,09 et 0,14 s puis se stabilise autour de 0,5 mg (figures IV.10 et IV.11). Deux régimes de réaction sont ainsi identifiés. Le premier correspond à l'établissement de la couche de composé intermédiaire et à une faible augmentation de m_1 et m_2 . Pour le deuxième, la couche de composé intermédiaire est d'épaisseur constante et les masses m_1 et m_2 augmentent régulièrement. Le temps correspondant au début de m_3 constant est approximativement le même que le temps de changement de régime dans la courbe des pertes de masse m_1 . Ce régime permanent est la conséquence d'une égalité entre les flux de production de composé intermédiaire et de perte de masse de la pastille.

Les expériences effectuées pour des temps de flash inférieurs à 0,174 s n'ont pas donné de résultats pour le gaz et l'absorbant car les quantités obtenues ne sont pas suffisantes pour être mesurées. Au delà, la masse de gaz (m_5) et le gain de masse de l'absorbant m_6 augmentent linéairement (figure IV.9 et IV.11), ce qui correspond bien au deuxième régime identifié précédemment.

Les courbes pour les densités de flux $F_a = 3,4 \cdot 10^6$ et $2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (les deux autres cas étudiés au four à image) conduisent aux mêmes conclusions (figures AIV.7 à AIV.13 de l'annexe AIV.2). En outre, les flux étant plus faibles pour ces deux cas, les phénomènes mis en jeu se développent sur une plage de temps plus longue. Les deux régimes identifiés sur les courbes de perte de masse et de masse de composé intermédiaire apparaissent très nettement pour $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$.

Pour les expériences réalisées au four solaire (figures AIV.14 à AV.17 de l'annexe AIV.2), une augmentation de la perte de masse avec le temps de flash et une stabilisation de la masse de composé intermédiaire apparaissent également.

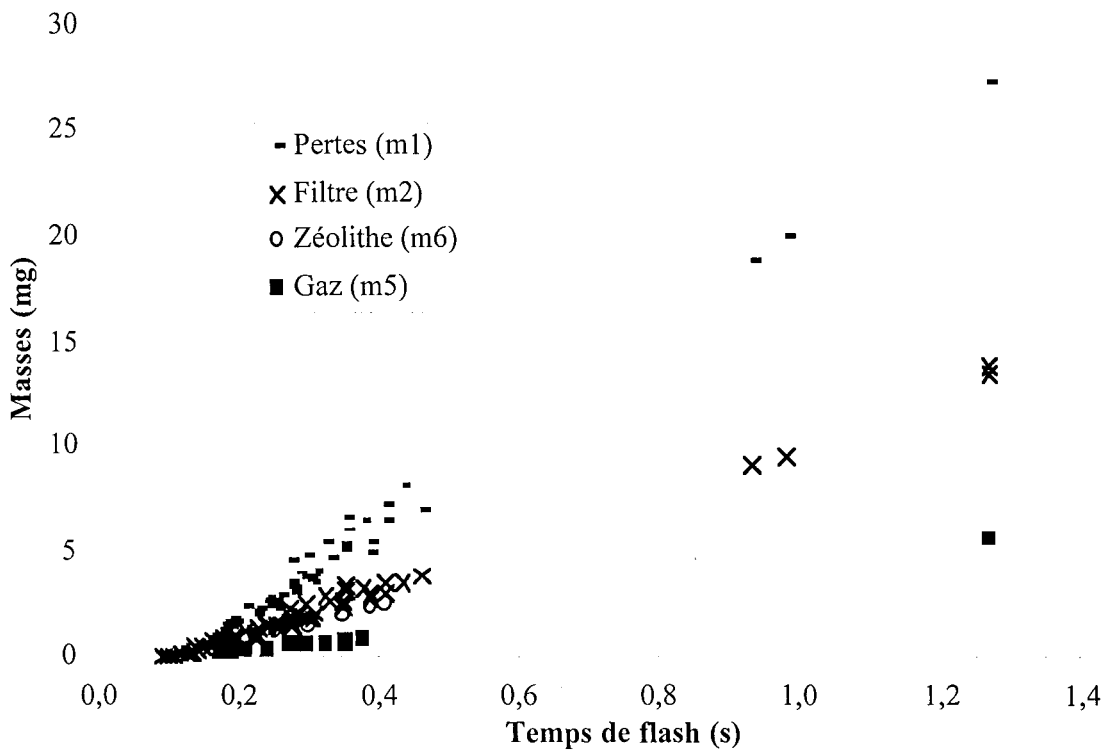


Figure IV.9
Evolution de m_1 , m_2 , m_5 et m_6 avec le temps de flash - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

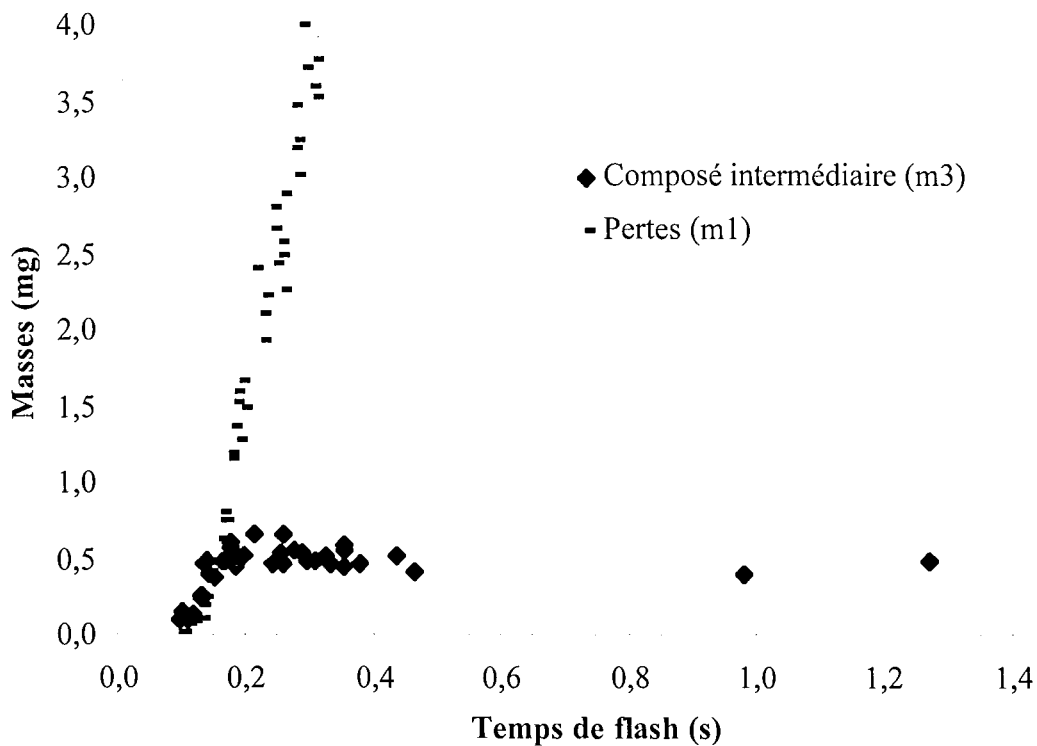


Figure IV.10
Evolution de m_1 et m_3 avec le temps de flash - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

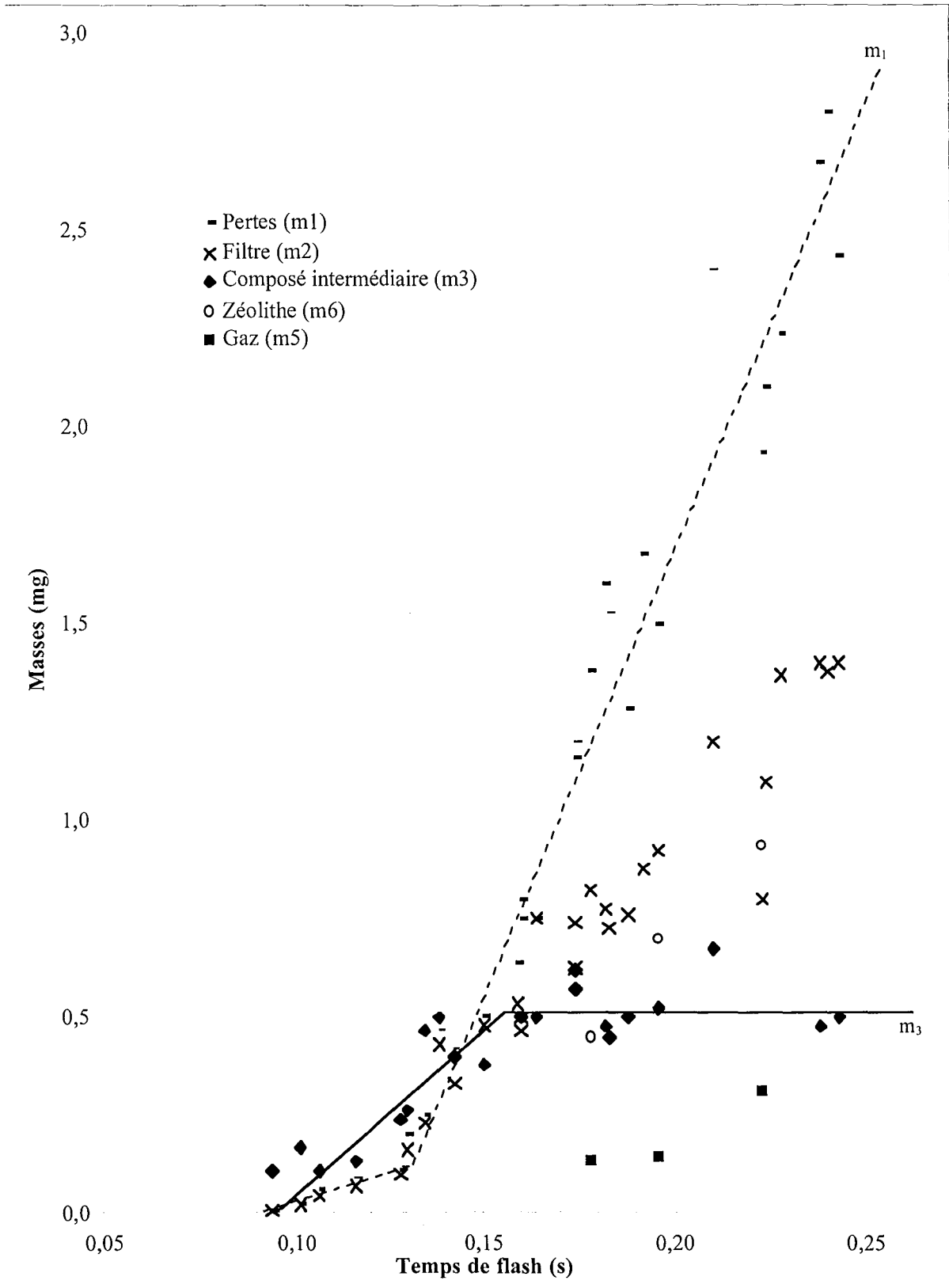


Figure IV.11

Evolution de m_1 , m_2 , m_3 , m_5 et m_6 avec le temps de flash - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (agrandissement des deux figures précédentes pour des temps jusqu'à 0,25 s)

IV.2.3. Etude complète des bilans de matière (cas sans charbon)

IV.2.3.1. Evolution quantitative des différentes masses étudiées

A partir des résultats bruts fournis dans les annexes AIV.2 et AIV.3, certaines valeurs relatives aux variations de masses sont calculées. Deux régimes de réaction ont été identifiés dans le paragraphe précédent :

▹ un régime transitoire (formation de la couche de composé intermédiaire et faible augmentation des autres masses) qui sera identifié par un exposant « t ».

▹ un régime permanent (masse de composé intermédiaire constante, augmentation linéaire des autres masses) qui sera identifié par un exposant « p ».

Les significations des différentes grandeurs (vitesses v_i , temps t_i , masses m_i) sont décrites ci-dessous ainsi que sur la figure IV.12. Les valeurs de v_i (kg s^{-1}) sont obtenues par régression linéaire et celles de t_i^t et t_i^p par extrapolation des droites correspondantes à ordonnée nulle. Les points utilisés pour ces calculs sont précisés dans le tableau IV.3.

- t_3^t : temps de début d'apparition du composé (s)
- t_3^{tv} : temps de début d'apparition visuelle du composé intermédiaire mesuré en irradiant des pastilles avec des temps de flash croissants jusqu'à obtention du premier point de composé intermédiaire (s)
- t_3^p : temps de début de stabilisation de la masse de composé intermédiaire obtenu en prenant la valeur de la pente v_3^t pour une ordonnée m_3^p (s)
- t_1^t : temps de début d'augmentation linéaire transitoire de la perte de masse m_1 (s)
- t_1^p : temps de début d'augmentation linéaire permanente de la perte de masse m_1 (s)
- t_5^p : temps de début d'apparition du gaz (s)
- t_6^p : temps de début d'augmentation du gain de masse de l'absorbant (s)

- v_3^t : vitesse d'augmentation de la masse de composé intermédiaire m_3 correspondant aux petits temps de flash (kg s^{-1})
- v_1^t et v_1^p : vitesses d'augmentation de la perte de masse m_1 .
- v_2^p : vitesse d'augmentation de la masse des vapeurs m_2 .
- v_5^p : vitesse d'augmentation de la masse de gaz m_5
- v_6^p : vitesse d'augmentation du gain de masse de l'absorbant m_6

- m_3^p : moyenne de la masse constante de composé intermédiaire.

Le tableau IV.3 donne les valeurs expérimentales v_i , t_i et m_i calculées pour différentes densités de flux F_a . Entre parenthèses apparaissent les coefficients de corrélation (calcul de pente) et l'écart type Et (moyenne). Pour $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$, seules deux expériences complètes ont été effectuées (c'est-à-dire incluant la mesure du gaz et de l'absorbant).

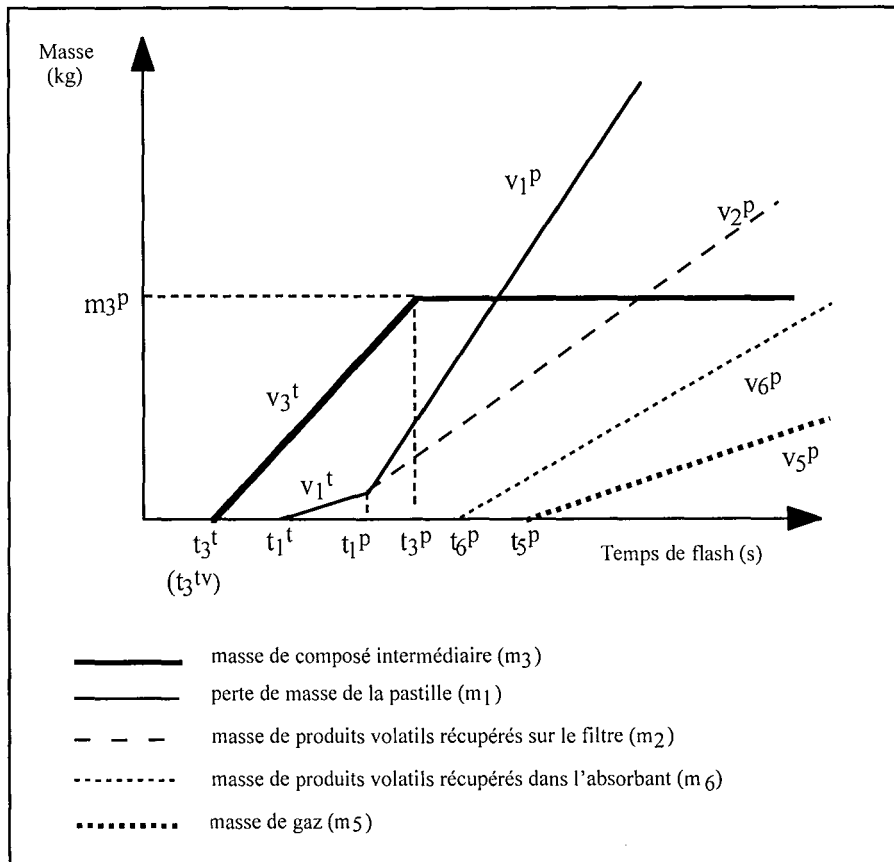


Figure IV.12

Données caractérisant certains paramètres expérimentaux

	Four à image			Four solaire	
E_a ($W m^{-2}$)	$4,0 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$
t_3^t (s)	0,082	0,101	0,129	0,095	1,234
t_3^{tv} (s)	0,093	0,110	0,165	-	-
t_3^p (s)	0,161	0,201	0,347	0,720	0,850
m_3^p (mg)	0,52 (0,05)	0,43 (0,02)	0,45 (0,02)	0,54 (0,01)	0,53 (0,01)
n° exp. pour m_3^p	14_63	5_21	5_17	-	-
v_3^t ($mg s^{-1}$)	6,49 (0,857)	4,43 (0,902)	2,06 (0,998)	0,78 (0,94)	0,61 (0,95)
n° exp. pour v_3^t	1_13	1_4	1_4	-	-
t_1^t (s)	0,089	0,088	0,141	-	-
t_1^p (s)	0,122	0,125	0,256	0,270	0,323
v_1^t ($mg s^{-1}$)	3,07 (0,998)	5,16 (0,951)	5,05 (0,852)	-	-
n° exp. pour v_1^t	1_5	1_2	1_3	-	-
v_1^p ($mg s^{-1}$)	23,46 (0,997)	27,03 (0,931)	30,92 (0,776)	25,7 (0,925)	17,6 (0,98)
n° exp. pour v_1^p	6_63	3_21	4_17	-	-
v_2^p ($mg s^{-1}$)	11,51 (0,992)	13,10 (0,973)	16,30 (0,921)	-	-
n° exp. pour v_2^p	6_63	3_21	4_17	-	-
t_5^p (s)	0,180	0,170	0,223	-	-
v_5^p ($mg s^{-1}$)	3,36 (0,938)	3,28 (1)	2,33 (0,937)	-	-
t_6^p (s)	0,094	0,088	0,233	-	-
v_6^p ($mg s^{-1}$)	5,33 (0,948)	8,83 (1)	10,54 (0,913)	-	-

Tableau IV.3

Données quantitatives correspondant aux grandeurs définies sur la figure IV.12

a - Expériences au four à image

Pour le composé intermédiaire (m_3), les résultats montrent que :

▮ les temps (t_3^t et t_3^{tv}) d'apparition du composé intermédiaire augmentent lorsque le flux diminue (la vitesse de chauffage est plus lente). D'autre part, t_3^{tv} est systématiquement plus grand que t_3^t , ce qui peut vouloir dire que l'extrapolation de la pente (t_3^t) est plus sensible que la simple estimation à l'oeil (t_3^{tv}).

▮ à cause d'une vitesse de chauffage plus lente quand le flux diminue, la vitesse d'établissement de la couche de composé intermédiaire (v_3^t) diminue significativement (environ 2 mg s^{-1} , soit plus de 30 % de variation entre deux flux).

▮ la conséquence directe des deux points précédents est que le temps de début de stabilisation de la couche de composé intermédiaire (t_3^p) augmente quand le flux diminue.

▮ la masse de composé intermédiaire dans la partie stabilisée (m_3^p) semble constante avec le flux.

Pour la perte de masse de la pastille (m_1), les temps de début d'apparition (t_1^t et t_1^p) augmentent quand le flux diminue (vitesse de chauffage plus lente). Les valeurs de t_1^p étant comprises entre t_3^t et t_3^p , le début de variation linéaire de la perte de masse précède le début de la masse de composé intermédiaire constante (m_3^p). L'évolution des pentes v_1^t , qui augmentent quand le flux diminue, n'est pas forcément significative car v_1^t est calculée sur peu de points sur les deux derniers flux. La vitesse de perte de masse en régime permanent (v_1^p) augmente quand le flux diminue (environ 15 %). Cette évolution est la même pour les produits piégés sur le filtre (v_2^p) et par l'absorbant (v_6^p).

Les temps de début de formation de gaz (t_5^p) et de variation de masse de l'absorbant (t_6^p), n'évoluent pas nettement avec le flux car il est difficile d'observer le régime transitoire. Le temps de début d'apparition du gaz t_5^p est cependant toujours supérieur à t_3^t . Cela pourrait signifier que le gaz vient de la décomposition du composé intermédiaire et pas directement de la cellulose. La vitesse v_5^p diminue quand le flux diminue, peut-être à cause d'un craquage secondaire des vapeurs moins important quand le flux est plus faible (température plus faible). Cette hypothèse peut également expliquer l'augmentation de v_2^p quand le flux diminue.

b - Expériences réalisées au four solaire

La masse de composé intermédiaire m_3^p récupéré en régime permanent est également constante et proche des valeurs obtenues au four à image. Les valeurs de t_3^p , v_3^t et t_1^p sont également cohérentes avec celles du four à image ce qui n'est pas le cas de v_1^p . Les valeurs pour les deux fours sont donc compatibles pour le régime transitoire et pour la masse de composé intermédiaire m_3^p mais pas pour la vitesse de perte de masse v_1^p . Cette différence peut avoir deux origines : le four solaire est à axe vertical tandis que le four à image est à axe horizontal, ce qui implique que les produits volatils restent moins longtemps dans le rayonnement ; les expériences au four à image sont faites sous atmosphère inerte (les pastilles étant soumises à un jet turbulent d'argon), tandis qu'elles sont à l'air libre au four solaire. Ces deux différences ne vont pas influencer les premiers instants (formation de la couche de composé intermédiaire) mais peuvent modifier le comportement des produits volatils.

IV.2.3.2. Bilans de matière complets

Les résultats qui suivent sont rapportés à une base de cellulose sèche. La quantité d'eau initialement présente dans la cellulose qui a réagi est déterminée par les expériences de thermogravimétrie présentées dans le chapitre III. Cette quantité (1,6 % de la masse de cellulose qui a réagi) est alors retranchée de la perte de masse de la cellulose et de la somme du gain des masses de l'absorbant et du filtre.

Les bilans de matière complets (annexe AIV.3), réalisés pour différents flux et différents temps d'irradiation, font intervenir les produits suivants :

- ▄ produits volatils : produits condensables récupérés sur le filtre et dans l'absorbant.
- ▄ gaz : produits volatils non condensables (gaz permanents) récupérés dans le sac d'échantillonnage.
- ▄ composé intermédiaire.

Chaque produit est ensuite ramené à la cellulose initiale sèche qui a réagi pour calculer un rendement.

Un premier bilan (ligne 11 des tableaux de l'annexe AIV.3) correspondant à la masse récupérée dans les différents dispositifs ($m_2+m_5+m_6$) rapportée à la perte de masse de la pastille m_1 boucle de 93,7 à 104,3 % pour une valeur moyenne de 99,7 %. La récupération des produits volatils et des gaz dégagés lors de la réaction est donc bien faite. Le bilan global (ligne 21 des tableaux de l'annexe AIV.3) montre que de 94,1 à 103,6 % de la masse de cellulose qui a réagi est récupérée, pour une valeur moyenne de 99,7 %.

Les rendements (pour $F_a = 4,0$ et $2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$, figures IV.13 et IV.14) des produits volatils et du gaz augmentent avec le temps de flash à l'inverse de celui du composé intermédiaire. En effet, en régime permanent, la masse de composé intermédiaire est constante alors que celle des autres produits augmente. Ces évolutions sont les mêmes pour tous les flux. La somme des rendements des produits volatils et du composé intermédiaire est en général proche de 90 %.

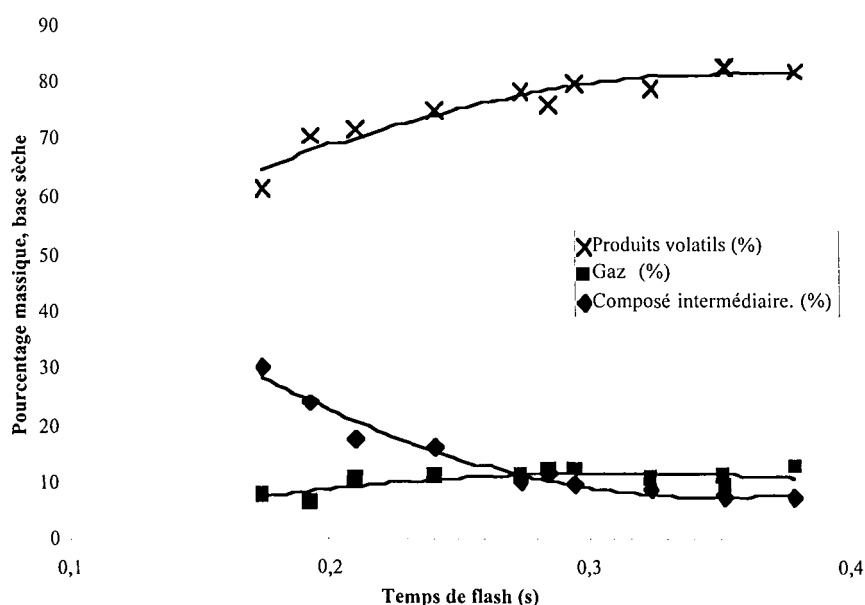


Figure IV.13
Evolution des pourcentages massiques, base sèche, $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

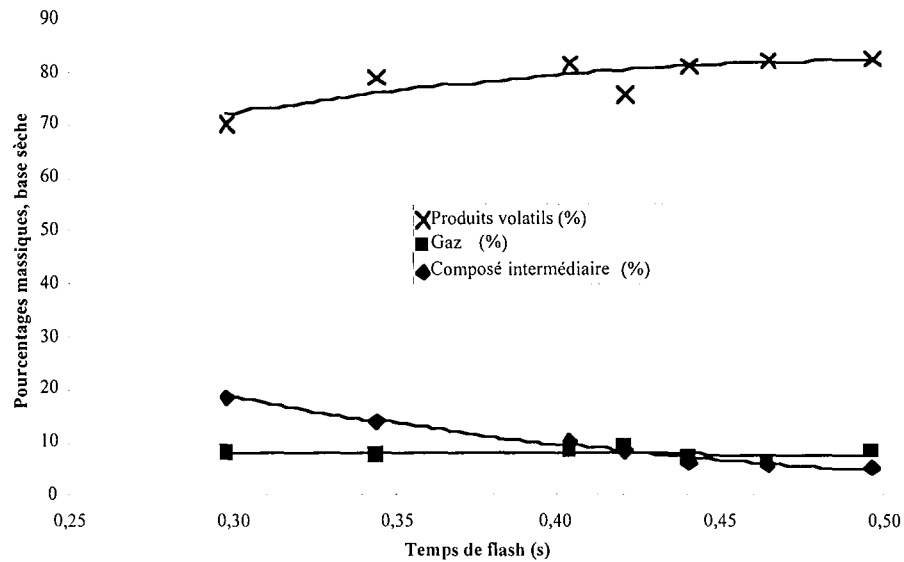


Figure IV.14
Evolution des pourcentages massiques, base sèche, $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

IV.2.4. Evolution des différentes masses et bilans de matière (cas avec formation de charbon)

Les densités de flux $F_a = 4,3$ et $2,1 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ (four à image) correspondent à un flux incident plus faible que dans les cas précédents et à des pastilles non noircies (donc de réflectivité plus importante). Par exemple, entre $4,0 \cdot 10^6$ et $2,1 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$, la densité de flux est environ 20 fois plus faible. La vitesse de chauffage est plus faible. Il se forme alors une couche de composé intermédiaire surmontée d'une couche de charbon (voir photographies chapitre III). En pratique, le charbon apparaît pour des densités de flux initialement absorbées F_a inférieures à $9 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$. Cette limite a été trouvée en jouant sur les flux incidents et le type de pastille (blanche ou noircie, ce qui change la réflectivité et le flux absorbé initialement). Les bilans sont présentés dans l'annexe IV.4.

IV.2.4.1. Evolution des différentes masses

Sur la figure IV.15 sont données les évolutions des pertes de masse de la pastille (m_1), des masses de produits piégés sur le filtre (m_2), de la masse de gaz (m_5), du gain de masse de l'absorbant (m_6), des masses de composé intermédiaire (m_3) et de charbon (m_7) pour $F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$. Ces courbes montrent une augmentation des masses m_1 , m_2 , m_5 , m_6 et m_7 . Dans le même temps, la masse m_3 est constante. Le régime permanent est donc également observé ici. Par contre, le régime transitoire n'a pas été identifié à cause de la difficulté d'effectuer des expériences aux premiers instants de la réaction.

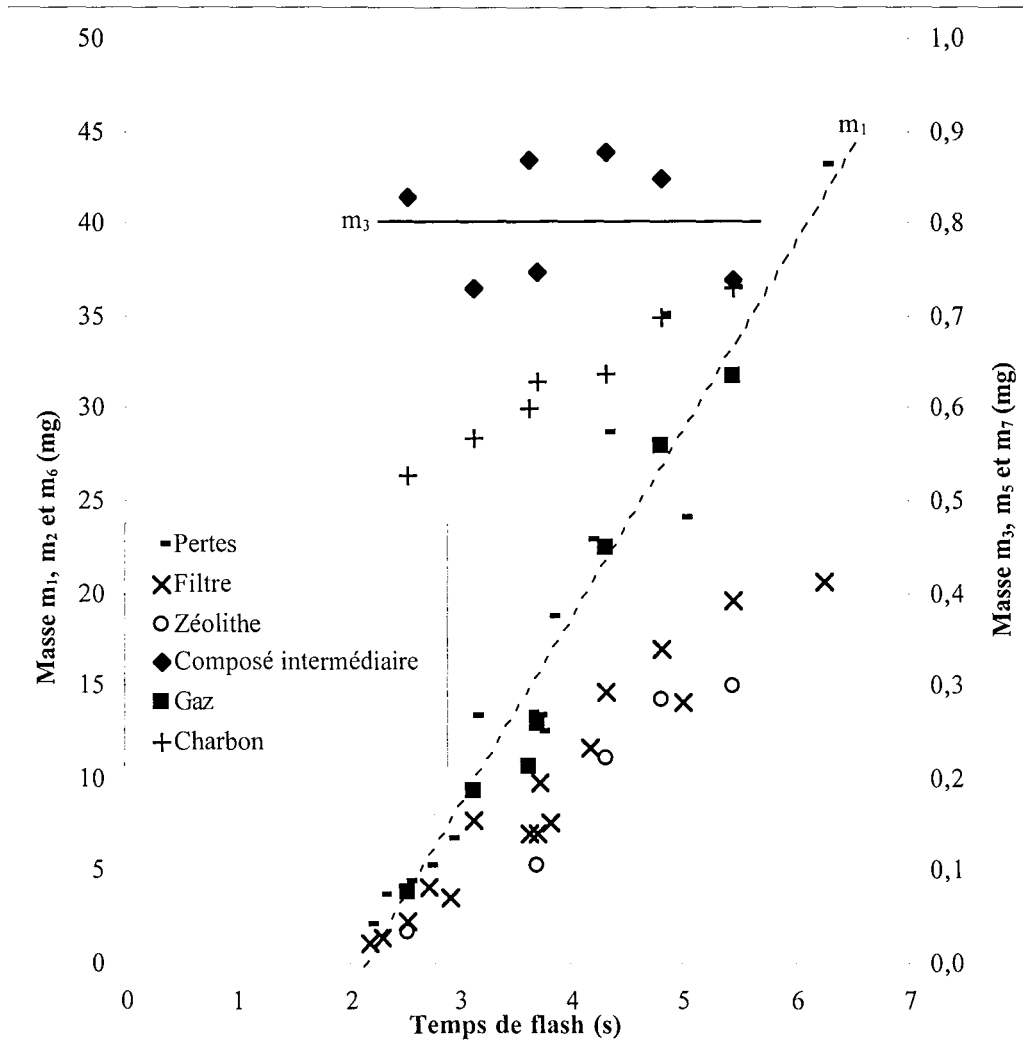


Figure IV.15
Evolution de différentes masses - $F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$

Les valeurs caractéristiques des évolutions des différentes masses, équivalentes du tableau IV.3, sont présentées dans le tableau IV.4. Pour le régime transitoire, le temps d'apparition du composé intermédiaire (t_3^{iv}) ainsi que celui du charbon (t_7^{iv}) sont les seuls paramètres mesurés, par manque de résultats expérimentaux. En régime permanent, la valeur v_7^p (kg s^{-1}) correspond à la vitesse de formation de la couche de charbon. Les temps d'apparition calculés de la perte de masse, des produits piégés dans le filtre et par l'absorbant et des gaz sont proches de 2,3 s. Visuellement, le premier point de composé intermédiaire apparaît vers 1,8 s et celui de charbon vers 2,1 s.

	$4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$
t_3^{iv} (s)	1,796
m_3^p (mg)	0,81 (0,07)
t_1^p (s)	2,220
v_1^p (mg s^{-1})	12,12 (0,948)
t_2^p (s)	2,185
v_2^p (mg s^{-1})	6,15 (0,934)
t_5^p (s)	2,290
v_5^p (mg s^{-1})	0,207 (0,965)
t_6^p (s)	2,240
v_6^p (mg s^{-1})	4,95 (0,932)
t_7^{iv} (s)	2,100
v_7^p (mg s^{-1})	0,069 (0,956)

Tableau IV.4
Données correspondant aux grandeurs définies sur la figure IV.12

Un chauffage pur de la pastille jusqu'à 1,8 s serait donc suivi par un régime transitoire court avec formation de la couche de composé intermédiaire puis de charbon. A partir de 2,3-2,4 s le régime permanent est caractérisé par une augmentation régulière des différentes masses, sauf de celle de composé intermédiaire qui est constante. La masse m_3^p de celui-ci est supérieure à celle trouvée pour les cas sans charbon (0,8 au lieu de 0,5 mg). Le temps de début d'apparition du charbon (2,1 s) étant supérieur à celui du composé intermédiaire (1,8 s), le charbon ne serait pas produit directement à partir de la cellulose mais à partir du composé intermédiaire. Cette hypothèse est confirmée par la photographie présentée dans le chapitre III qui montre que les particules de charbon sont en surface de la couche de composé intermédiaire.

Par rapport aux grandeurs présentées dans le tableau IV.3 (cas sans charbon), les évolutions de temps de début de réaction sont cohérentes (augmentation quand le flux diminue). Par contre, les vitesses v_i ne suivent pas l'évolution obtenue pour les cas sans charbon. Il est probable que la formation d'une couche de charbon en surface modifie les flux de chaleur transférés.

IV.2.4.2. Bilans de matière

Pour les bilans de matière présentés dans l'annexe AIV.4, la quantité d'eau initialement présente dans la cellulose qui a réagi (1,6 % en masse) est retranchée de la perte de masse de la cellulose et de la somme du gain des masses de l'absorbant et du filtre (m_2+m_6). La masse de cellulose qui a réagi comprend la perte de masse, le composé intermédiaire et le charbon.

Les bilans effectués sur les produits volatils et les gaz récupérés ($m_2+m_6+m_5$) par rapport à la perte de masse (m_1) bouclent de façon satisfaisante de 91,1 à 99,6 %, pour une moyenne de 96,9 % (sur l'ensemble des résultats de l'annexe AIV.4).

Le bilan global boucle également de façon satisfaisante entre 91,3 % et 99,7 % pour une moyenne de 97,1 %. Il est intéressant de noter que la fraction de gaz est plus faible que dans les cas précédents sans charbon. Les rendements des produits volatils et des gaz augmentent avec le temps de flash (figure IV.16). Par contre, celui du composé intermédiaire diminue car sa masse est constante en régime permanent alors que celle des autres produits augmente. Le rendement de charbon diminue également car son augmentation de masse est nettement plus faible que pour les produits volatils. Il est ensuite difficile de poursuivre la discussion car la présence de charbon modifie de façon importante le flux absorbé par la pastille.

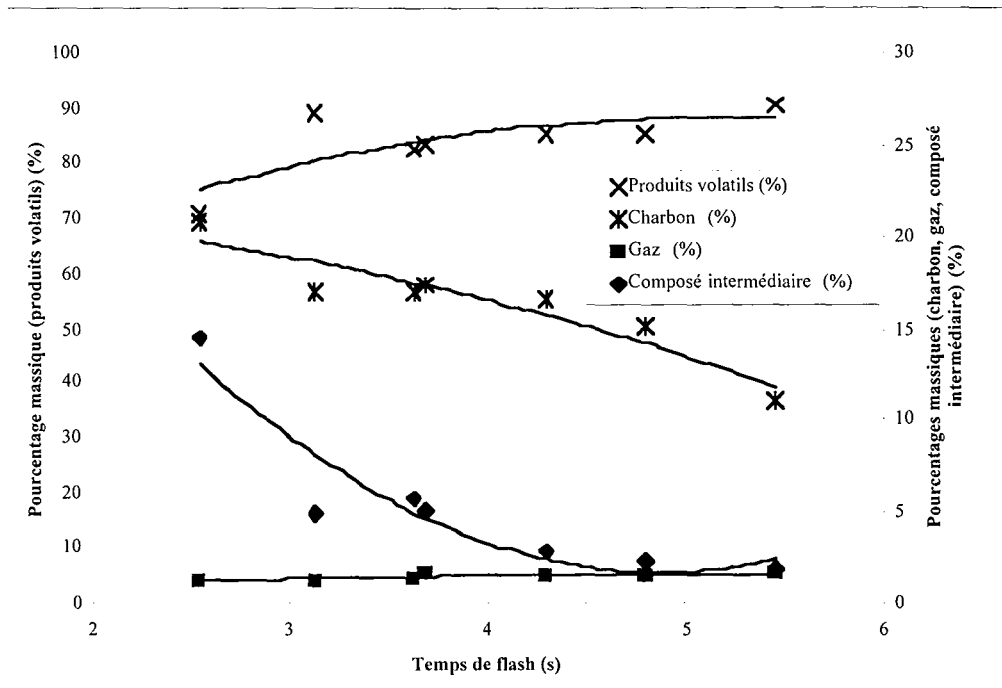


Figure IV.16
Evolution des pourcentages massiques, base sèche, $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

IV.3. Bilans avec d'autres types de cellulose

Des expériences sont faites avec les trois autres types de cellulose décrits dans le chapitre III (une autre cellulose microgranulaire, une fibreuse moyenne et une fibreuse longue) pour comparer avec la cellulose microgranulaire n°1. La procédure de fabrication des pastilles des différentes expériences, les expériences de pyrolyse et la méthode de détermination des différentes masses sont les mêmes que pour la cellulose n°1. Les pastilles sont noircies afin de pouvoir comparer les densités de flux initialement absorbées F_a . Seules sont déterminées les évolutions de perte de masse (m_1) et de composé intermédiaire (m_3). Les tableaux récapitulants les résultats sont fournis dans l'annexe AIV.5.

Pour les trois premières celluloses (les deux celluloses microgranulaires et la cellulose fibreuse moyenne), l'épaisseur de la couche de composé intermédiaire en régime permanent ne varie pas de façon significative (figure IV.17). Par contre, dans le cas de la cellulose fibreuse longue, l'épaisseur de la couche est plus que deux fois supérieure (tableau IV.5). La cinétique de formation du composé intermédiaire pourrait donc être plus rapide pour la cellulose fibreuse longue que pour les autres celluloses (et/ou la cinétique de décomposition du composé intermédiaire en produits volatils plus lente).

La vitesse de perte de masse n'évolue pas significativement pour les trois premières celluloses (figure IV.18). Par contre, pour la cellulose fibreuse longue, une valeur nettement plus faible est obtenue par rapport aux autres cas (environ 30 %) (tableau IV.5). Ce résultat est cohérent avec celui pour le composé intermédiaire. La réaction de décomposition du composé intermédiaire en produits volatils est plus lente dans le cas de la cellulose fibreuse longue. Il n'est cependant pas possible de trancher entre une variation de la cinétique ou une influence physique due à la forme des particules.

Antal et coll. (1998) trouvent également des différences de comportement lors de mesures thermogravimétriques entre une cellulose microgranulaire et une cellulose fibreuse. Ils trouvent, pour une vitesse de chauffage rapide en thermogravimétrie (1 K s^{-1}), une énergie d'activation plus faible pour la réaction de décomposition globale de la cellulose fibreuse longue en vapeurs. Ce comportement est attribué à une différence dans la chimie de décomposition de la cellulose fibreuse ou à un problème de limitation de transfert de matière.

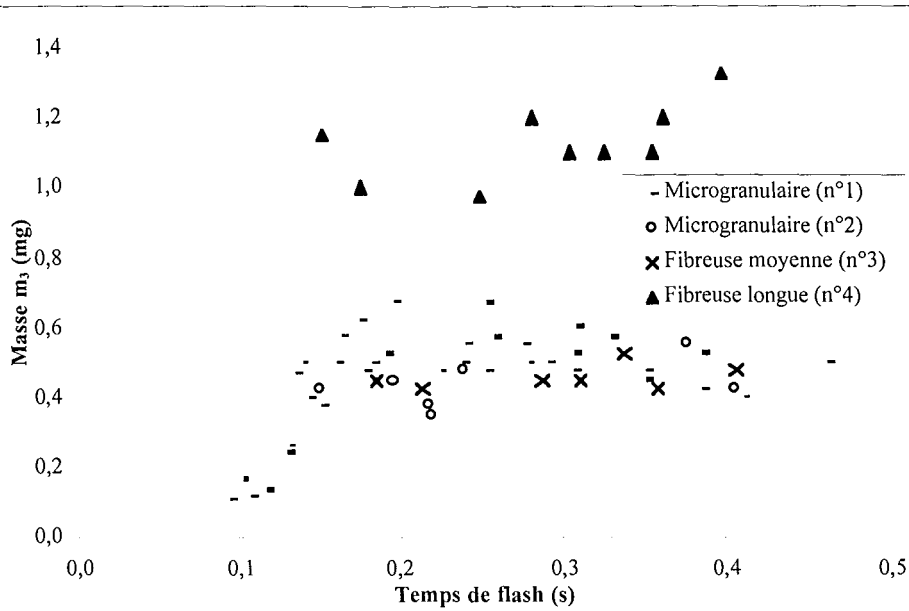


Figure IV.17

Comparaison des différentes masses de composé intermédiaire - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

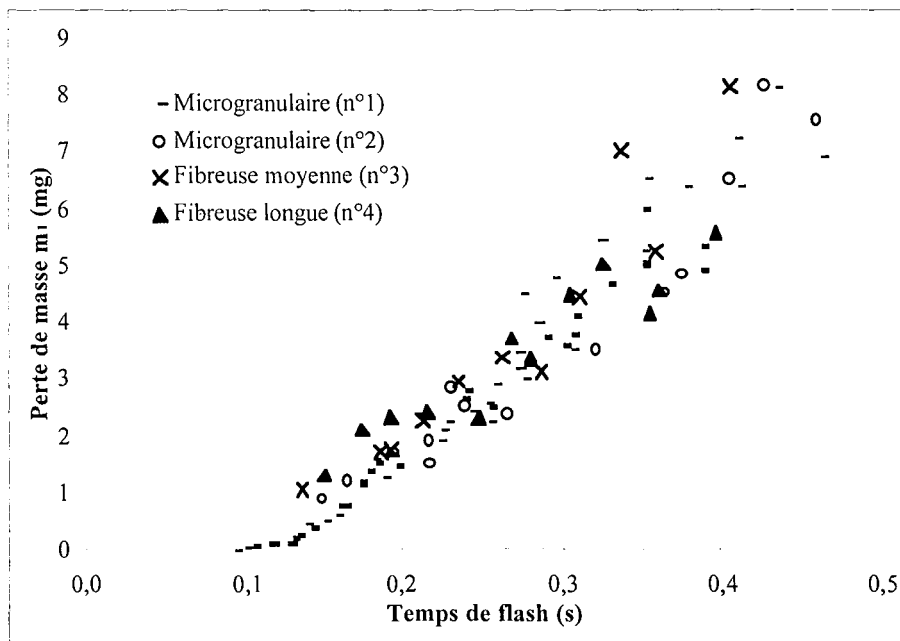


Figure IV.18

Comparaison des différentes pertes de masse - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

	Microgranulaire Cellulose n°1	Microgranulaire Cellulose n°2	Fibreuse moyenne Cellulose n°3	Fibreuse longue Cellulose n°4
m_3^p (mg)	0,52 (0,05)	0,43 (0,06)	0,45 (0,03)	1,13 (0,11)
v_1^p (mg s ⁻¹)	23,46 (0,997)	22,52 (0,963)	26,01 (0,944)	16,11 (0,947)

Tableau IV.5

Comparaison de certaines valeurs selon le type de cellulose (entre parenthèses est donné l'écart type ou le coefficient de corrélation) - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

IV.4. Analyses en chromatographie liquide (HPLC)

Des analyses en chromatographie liquide sur le composé intermédiaire et les vapeurs piégées donnent l'évolution de leur composition en fonction du temps d'irradiation et du flux incident. A partir des chromatogrammes, l'aire de chaque pic est rapportée à la somme des aires de tous les pics pour donner le pourcentage du composé ce qui suppose que tous les composés ont la même sensibilité massique (voir chapitre III). Les résultats sont rassemblés sous la forme suivante :

- C1 : oligosaccharides anhydres de degrés de polymérisation supérieurs à 3
- C2 : cellobiosane
- C3 : composé indéterminé temps de rétention de 7,71 min et de masse molaire 233 g mol⁻¹
- C4 : lévoglucosane

IV.4.1. Evolution de la composition du composé intermédiaire

La figure IV.19 ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$) ainsi que les résultats pour les autres flux donnés en annexe AIV.6 montrent que la composition du composé intermédiaire est indépendante du temps d'irradiation. Le tableau IV.6 donnant les moyennes des compositions pour chaque flux montre qu'elles sont également indépendantes du flux. Les pourcentages moyens sont alors ;

- oligosaccharides anhydres de degré de polymérisation de 3 à 7 (C1) : 77,1 %
- cellobiosane (C2) : 10,6 %
- composé indéterminé (C3) : 6,2 %
- lévoglucosane (C4) : 4,4 %
- autres : 1,6 %

	F_a (W m ⁻²)	Nb exp.	Intervalles Temps de flash (s)	C1	Et	C2	Et	C3	Et	C4	Et	Autres
Four à image	$4,0 \cdot 10^6$	8	0,16-0,386	78,5	1,4	10,7	1,0	5,8	0,4	4,1	0,7	0,9
Four à image	$3,4 \cdot 10^6$	9	0,102-0,370	76,6	3,3	11,5	1,2	6,2	1,3	4,0	0,3	1,7
Four à image	$2,7 \cdot 10^6$	9	0,170-0,508	73,8	2,4	11,6	0,8	6,6	1,7	5,6	1,4	2,4
Four solaire	$1,8 \cdot 10^6$	6	0,4-1	80,5	3,1	8,5	1,5	5,4	1,2	3,6	0,8	2,0
Four solaire	$1,2 \cdot 10^6$	8	0,3-1	76,2	2,6	10,9	1,9	6,9	1,3	4,8	0,9	1,2
Moyenne				77,1	2,6	10,6	1,3	6,2	1,2	4,4	0,8	1,6

Tableau IV.6
Analyses HPLC du composé intermédiaire (données en pourcentage massique)

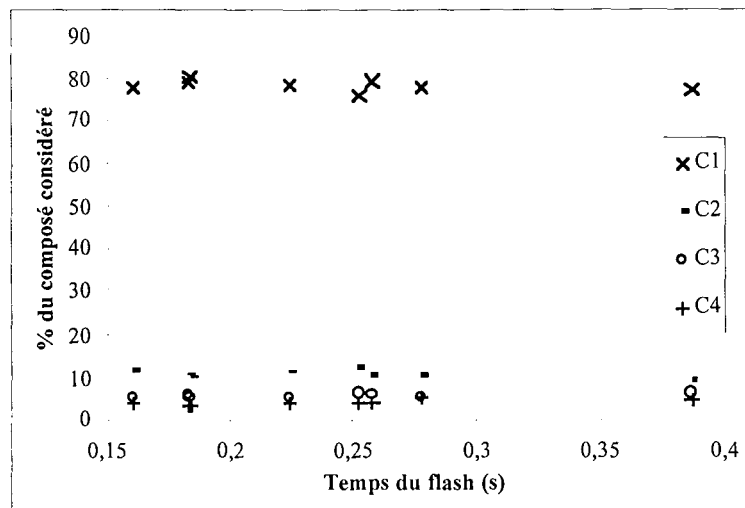


Figure IV.19

Evolution de la composition du composé intermédiaire au four à image pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

IV.4.2. Evolution de la composition des vapeurs

Les vapeurs sont récupérées et analysées uniquement pour les expériences réalisées au four à image. Dans le cas des vapeurs piégées dans l'absorbant, quelques analyses faites après accumulation des produits indiquent les mêmes résultats qualitatifs au niveau des pics, avec une proportion plus faible de composés lourds (C1). Des chromatogrammes effectués sur les produits du filtre et sur les produits de la zéolithe sont proposés en annexe [AIV.6](#).

Les vapeurs comprennent des composés lourds (degré de polymérisation > 3 : C1 et C2) qui ne sont pas vaporisables aux températures de réaction (figure IV.20 et annexe [AIV.6](#)) d'après les températures données dans le chapitre II. Ils pourraient venir d'une repolymérisation du lévoglucosane en phase vapeur mais celle-ci donnerait du cellobiosane et du maltosane (selon la configuration de la repolymérisation). Un pic de maltosane apparaîtrait dans le chromatogramme, ce qui n'est pas le cas. Ils pourraient également provenir d'éjection de matière sous forme d'aérosols au niveau de la surface du composé intermédiaire due au choc thermique initial du rayonnement concentré sur la cellulose vierge et/ou à un entraînement mécanique par les produits vaporisés. Le pourcentage des composés lourds est plus élevé aux faibles temps d'irradiation, qui correspondent, au début, aux temps de formation de la couche de composé intermédiaire. Pendant cette période, le phénomène prédominant serait une dépolymérisation de la cellulose sans formation de composés légers. L'éjection d'aérosols serait plus importante que la formation de vapeurs, d'où une prédominance des grands degrés de polymérisation. Par contre, aux grands temps, la formation de vapeurs serait plus importante. Cela entraînerait une baisse, en proportion, des degrés de polymérisation supérieurs à 3. Les résultats des analyses des vapeurs montrent donc qu'il y a une évolution de la composition avec le temps de flash. Deux catégories de compositions sont choisies arbitrairement : une pour des temps d'irradiation faibles et une pour des temps d'irradiation

plus élevés. Les tableaux IV.7 et IV.8 récapitulent ces résultats.

Les variations avec la densité de flux semblent assez faibles. Le tableau IV.7 pourrait indiquer une augmentation de la part des composés C1 et une diminution de C2, C3 et C4 quand le flux diminue. Il est cependant difficile de conclure car les écarts types Et augmentent également. D'autre part, ces variations n'apparaissent plus aux plus grands temps d'irradiations (tableau IV.8). Dans la dernière colonne des tableaux IV.6 à IV.8 figure la proportion des autres composés. Cette proportion est plus importante dans le cas des vapeurs que dans celui du composé intermédiaire (tableau IV.6). Ces composés, qui n'ont pas été identifiés à cause de leur faible proportion, correspondent probablement à des produits de dégradation plus avancée.

D'autre part, le temps de transition entre les deux régimes augmente quand le flux diminue, ce qui s'explique simplement par le fait que le temps de début de réaction augmente quand le flux diminue.

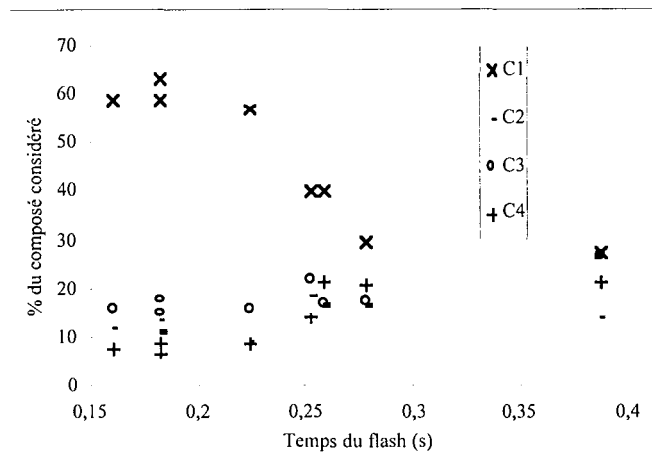


Figure IV.20

Evolution de la composition des vapeurs au four à image - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

F_a (W m^{-2})	Nb exp.	Intervalles Temps de flash (s)	C1	Et	C2	Et	C3	Et	C4	Et	Autres
$4,0 \cdot 10^6$	3	0,160-0,250	59,4	1,2	11,4	1,9	16,2	0,2	8,2	0,1	4,8
$3,4 \cdot 10^6$	3	0,182-0,275	65,3	4,6	11,1	4,4	12,5	1,8	7,5	1,3	3,6
$2,7 \cdot 10^6$	3	0,170-0,350	71,1	8,2	4,7	1,7	7,8	2,8	7,0	0,5	9,4

Tableau IV.7

Analyses HPLC des vapeurs, petits temps d'irradiation (pourcentages massiques)

F_a (W m^{-2})	Nb exp.	Intervalles Temps de flash (s)	C1	Et	C2	Et	C3	Et	C4	Et	Autres
									type		
$4,0 \cdot 10^6$	4	0,250-0,386	34,4	6,6	16,4	1,8	20,9	4,5	19,5	3,6	8,8
$3,4 \cdot 10^6$	4	0,275-0,371	37,7	5,9	15,5	3,2	23,0	3,0	19,9	7,0	3,9
$2,7 \cdot 10^6$	4	0,350-0,508	35,0	6,21	16,4	1,5	21,9	4,6	22,0	4,8	4,7

Tableau IV.8

Analyses HPLC des vapeurs, grands temps d'irradiation (pourcentages massiques)

IV.4.3. Comparaison des résultats obtenus selon le type de cellulose

Dans ce paragraphe sont présentées les analyses HPLC des trois autres types de cellulose pyrolysées au four à image ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$) en comparaison avec les résultats précédents (cellulose n°1). Les tableaux de l'annexe AIV.6 montrent que, pour chaque type de cellulose, la composition du composé intermédiaire ne dépend pas du temps de flash. Le tableau IV.9 en donne les compositions moyennes. Quels que que soient les paramètres variables (temps d'irradiation, valeur du flux incident, type de cellulose utilisé), la composition du composé intermédiaire ne varie pas de façon sensible et significative.

Le tableau IV.10 présente les compositions moyennes des vapeurs. Dans le cas des celluloses microgranulaires et de la cellulose fibreuse longue, deux régimes sont identifiés avec des compositions différentes. Pour la cellulose fibreuse moyenne (n°3), cette distinction n'est pas possible, seules deux analyses ayant été faites. Comme pour le composé intermédiaire, ce tableau ne permet pas de mettre en lumière des évolutions significatives de la composition des vapeurs ni du temps de changement de régime en fonction du type de cellulose pyrolysée.

	C1	Et	C2	Et	C3	Et	C4	Et
Cellulose n°1	77,1	2,6	10,6	1,0	6,2	1,2	4,4	0,8
Cellulose n°2	87,5	3,8	6,7	2,0	4,5	0,9	0,8	0,5
Cellulose n°3	79,5	-	12,0	-	2,2	-	0,0	-
Cellulose n°4	77,6	5,2	6,5	4,0	4,5	1,3	1,5	1,2

Tableau IV.9
Analyses HPLC du composé intermédiaire pour différentes celluloses
 $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (données en pourcentage massique)

Type de cellulose	Microgranulaire n°1		Microgranulaire n°2	
Intervalle de temps de flash (s)	0,160-0,250	0,250-0,386	0,148-0,363	0,375-0,459
C1	59,4	34,4	73,8	37,6
Et	1,2	6,6	7,3	5
C2	11,4	16,4	9,1	18,5
Et	1,9	1,8	3,5	2,1
C3	16,2	20,9	9,2	25,3
Et	0,2	4,5	2,4	1,7
C4	8,2	19,5	5,4	12,8
Et	0,1	3,6	2,1	2
Autres	4,8	8,8	2,5	5,8
Type de cellulose	Fibreuse moy. n°3		Fibreuse longue n°4	
Intervalle de temps de flash (s)	0,310-0,336		0,151-0,267	0,279-0,395
C1	50,3		69,5	56,8
Et	5,9		7,5	13
C2	17,5		9,5	16,3
Et	1,1		3,8	3,1
C3	19,1		10,2	17
Et	5,2		3,6	5,6
C4	6,8		7,2	8
Et	0		3,3	3,7
Autres	6,3		3,6	1,9

Tableau IV.10
Analyses HPLC des vapeurs pour différentes cellulose - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$
(données en pourcentage massique)

IV.4.4. Influence des prétraitements

L'étude bibliographique a montré que certains prétraitements modifie principalement soit la nature des composés obtenus après pyrolyse, soit les proportions entre ces différents composés. Trois types de prétraitement sont effectués. Ils correspondent à ceux actuellement fréquemment utilisés par différents auteurs.

Des analyses sont faites sur des pastilles de cellulose n°1 (microgranulaire) prétraitées par différents sels et pyrolysées au four à image ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$). Un premier mélange est réalisé avec 5 % en masse de charbon (pastilles noircies). 5 % en masse (base cellulose non séchée) de sel sont ensuite rajoutés aux pastilles noircies. Les caractéristiques des produits utilisés sont les suivantes :

- NaCl : chlorure de sodium solide pur à 99,5 % minimum (spécification fabricant), point de fusion : 1074 K, point d'ébullition : 1686 K
- H_3PO_4 : acide phosphorique en solution aqueuse concentré à 85,1 %
- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$: acétate de cuivre solide, point de fusion : 388 K

L'ensemble cellulose, charbon et prétraitement est ensuite compacté sous forme de pastille et séché comme pour les pastilles sans prétraitements. L'acétate de cuivre sera fondu au moment de la réaction (si on considère une valeur moyenne de température de réaction de 740 K) ce qui n'est pas le cas de NaCl.

Les tableaux complets de ces analyses sont présentés dans l'annexe AIV.6. Le tableau IV.11 donne les moyennes arithmétiques des compositions du composé intermédiaire (qui ne semble pas dépendre du temps de flash) selon le type de prétraitement. Le tableau IV.12 récapitule les résultats pour les vapeurs avec les valeurs des deux régimes quand ceux-ci sont identifiables.

Prétraitement	C1	C2	C5	C3	C4
Sans	77,1	10,6	-	6,2	4,4
NaCl	95,9	1,0	-	0,8	1,2
H_3PO_4	93,1	1,1	0,5	-	2,5
Acétate cuivre	94,5	2,0	-	2,2	1,3

Tableau IV.11
Analyses HPLC du composé intermédiaire pour différents prétraitements
 $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (pourcentages massiques)

Type de prétraitement	Sans		NaCl		H ₃ PO ₄	Acétate de cuivre
Intervalle de temps de flash (s)	0,160-0,250	0,250-0,386	0,191-0,210	0,246-0,392	0,305-0,385	0,195-0,393
C1	59,4	34,4	72,3	45,5	47,6	51,8
Et	1,2	6,6	12,2	5	3,4	7,9
C2	11,4	16,4	9,4	16,8	1	13,5
Et	1,9	1,8	4,1	1,9	0,3	5
C3	16,2	20,9	9,8	24,9	-	21,4
Et	0,2	4,5	2,8	4,2	-	4,3
C4	8,2	19,5	7,4	11,6	3,5	10,5
Et	0,1	3,6	5,9	1	4,4	2,8
C5	-	-	-	-	13,1	-
Et	-	-	-	-	1,1	-
Autres	4,8	8,8	1,1	1,2	3,3	2,8

Tableau IV.12
Analyses HPLC des vapeurs pour différents prétraitements
 $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (pourcentages massiques)

De façon générale, la présence d'un sel augmente la proportion des composés les plus lourds dans le composé intermédiaire. Cette influence est nettement moins visible pour les vapeurs. Le composé intermédiaire et la cellulose n'ayant pas réagi sont dissous dans l'eau. L'échantillon injecté en HPLC va donc contenir une concentration importante de produit du prétraitement (provenant principalement de la cellulose qui n'a pas réagi). Ce n'est pas le cas pour les vapeurs. Il est donc possible que la proportion importante apparente de lourds dans le composé intermédiaire soit due aux produits rajoutés qui seraient peu retenus par la colonne.

Pour les expériences avec prétraitement NaCl, le composé intermédiaire comprend une quantité importante de C1, probablement pour la raison expliquée ci-dessus. Pour la composition des vapeurs, le changement de régime entre les petits et les grands temps de flash existe également. L'ajout de NaCl n'influence pas de façon notable cette composition. Essig et coll. (1989) prévoient qu'il contribue à la formation de glycoaldéhyde (C₄H₈O₄, masse molaire de 120 g mol⁻¹, voir annexe AIII.10). Le temps de rétention de ce produit en HPLC a été obtenu (11,33 min), mais il n'apparaît pas dans les chromatogrammes. Il aurait probablement été préférable de dissoudre le sel dans l'eau puis d'y ajouter la cellulose et de faire sécher l'ensemble afin d'avoir une répartition plus homogène de NaCl dans la cellulose.

La composé intermédiaire obtenu pour les prétraitements avec H₃PO₄ comprend une proportion importante de composés lourds probablement pour les mêmes raisons que pour NaCl. Un nouveau composé (noté C5 dans le tableau IV.12) apparaît dans le composé intermédiaire avec un temps de rétention de 9,5 min alors que le composé C3 disparaît. D'après les données de la littérature, il devrait s'agir de lévoglucosénone (voir annexe AIII.10). Ce produit n'existant pas dans le commerce, il faudrait effectuer une spectrométrie de masse afin de connaître sa nature. La proportion de lévoglucosane augmente fortement dans les vapeurs et le nouveau composé C5 existant dans le composé intermédiaire se retrouve également dans les vapeurs. Il est donc difficile de savoir si H₃PO₄ influence la réaction donnant le composé intermédiaire et / ou les vapeurs.

L'ajout d'acétate de cuivre ne semble pas influencer la composition du composé intermédiaire et des vapeurs de façon notable contrairement aux travaux de Richard (1994) qui ont montré que sa présence devrait augmenter le pourcentage de lévoglucosane. Il aurait été préférable, là aussi, de mettre l'acétate de cuivre en solution aqueuse pour avoir une pastille plus homogène.

IV.5. Analyses des gaz

Dans cette partie est présentée l'évolution de la composition des gaz selon la densité de flux absorbée F_a (avec et sans formation de charbon) et le temps d'irradiation. Les méthodes utilisées pour les analyses ainsi que la détermination de la nature des pics ont été présentées dans le chapitre III. Les résultats complets des analyses sont fournis dans l'annexe AIV.3 pour les cas sans formation de charbon et dans l'annexe AIV.4 pour les cas avec formation de charbon.

Des essais de reproductibilité ont été effectués. Les quantités à analyser étant faibles, des écarts de 5 à 8 % ont été obtenus sur l'analyse d'un même échantillon. Chaque résultat donné dans cette partie et dans les annexes AIV.3 et AIV.4 provient d'une moyenne sur deux injections.

IV.5.1. Evolution des masses de gaz en fonction du temps de flash

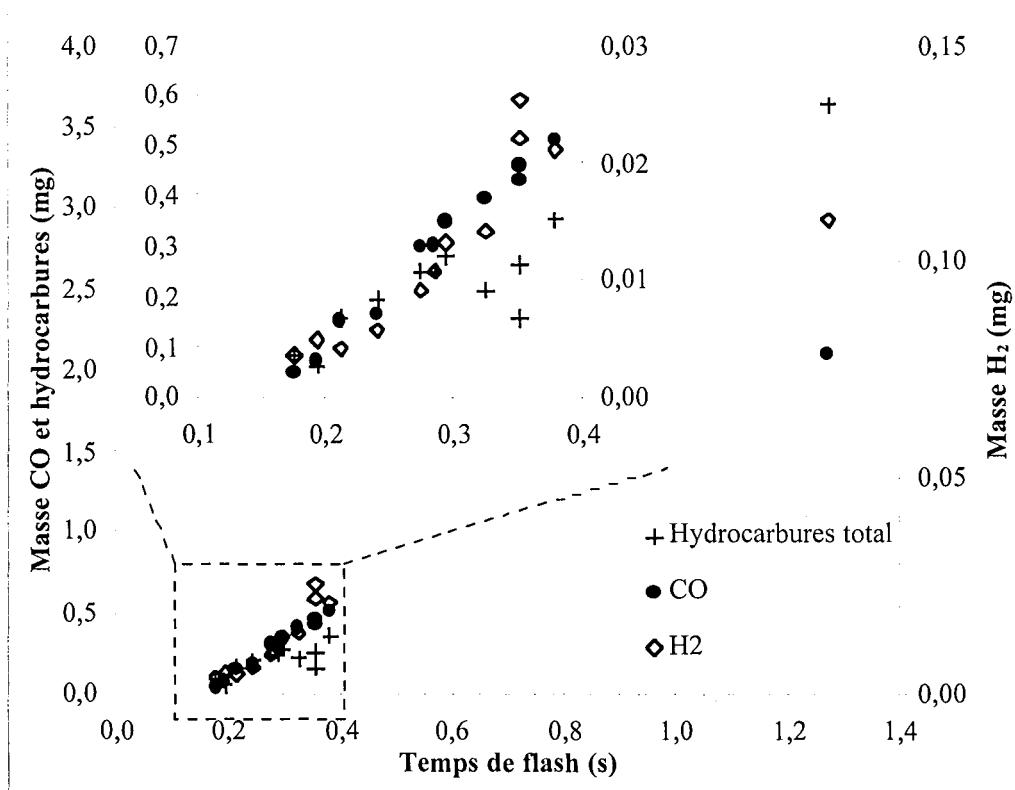


Figure IV.21
Evolution des masses de différents gaz avec le temps de flash - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Les masses de tous les hydrocarbures, de CO et H₂ augmentent avec le temps de flash (figure IV.21) pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$, ce qui entraîne une augmentation globale de la masse de gaz récupérée (voir la partie IV.2). Ces augmentations sont également vérifiées pour les autres flux sans formation de charbon (annexe AIV.3) et pour le flux avec formation de charbon (annexe AIV.4).

IV.5.2. Evolution des compositions volumiques et massiques

IV.5.2.1 Evolution en fonction du temps de flash

Compte tenu des précisions des mesures et des résultats obtenus, les pourcentages volumiques de chaque gaz sont sensiblement constants en fonction du temps de flash pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (figures IV.22 à IV.24). Il en est de même pour $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (sans formation de charbon, annexe AIV.3) et pour $F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ (avec formation de charbon, annexe AIV.4).

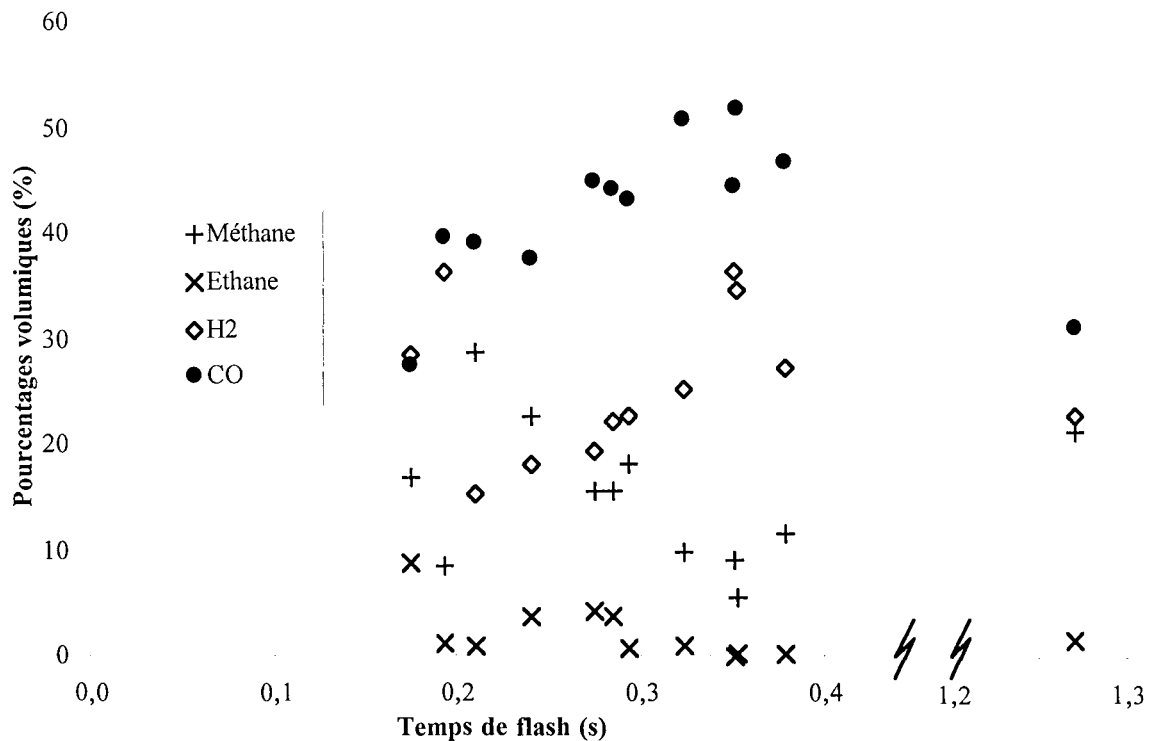


Figure IV.22
Evolution des pourcentages volumiques avec le temps de flash - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

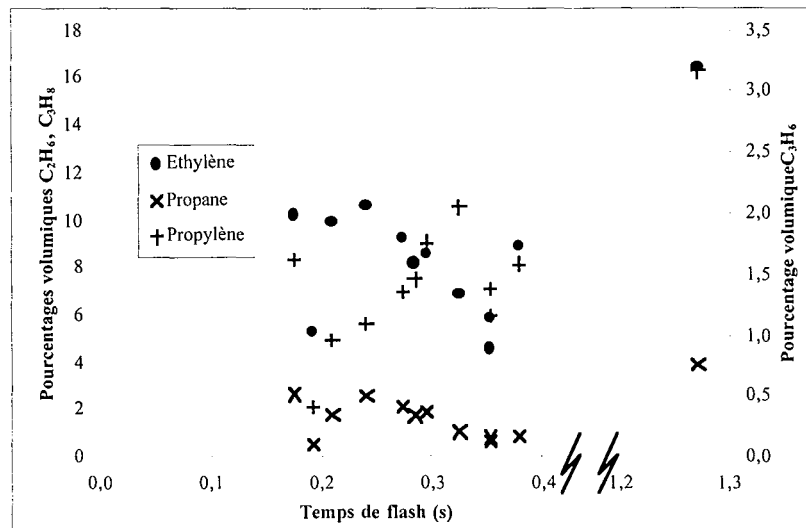


Figure IV.23

Evolution des pourcentages volumiques avec le temps de flash - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

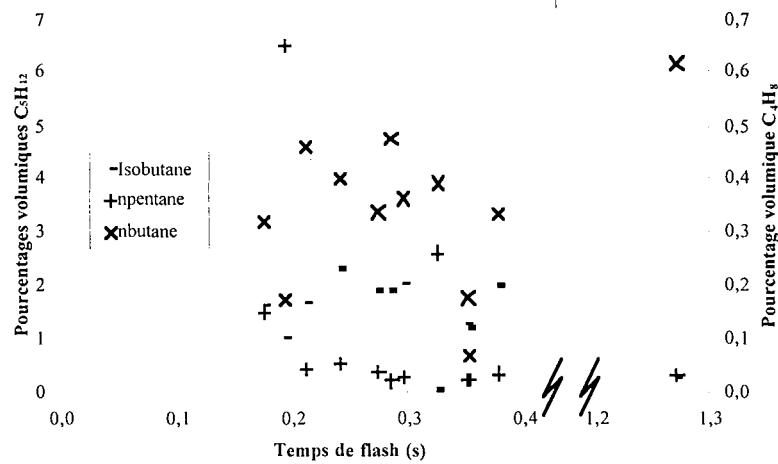


Figure IV.24

Evolution des pourcentages volumiques avec le temps de flash - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

	Pas de formation de charbon			Formation de charbon	
	$4,0 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$
Flux absorbé F_a (W m^{-2})	$4,0 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$
CO (% volumique)	41,8	48,4	50,5	63,5	51,8
H ₂ (% volumique)	25,8	17,0	22,5	21,3	31,2
H ₂ + CO (% volumique)	67,6	65,4	73,0	84,8	83,0
Méthane (% volumique)	15,3	16,1	13,2	9,6	10,3
Propylène (% volumique)	1,5	0,5	1,4	1,7	1,3
Ethane (% volumique)	2,2	1,1	2,0	1,7	3,0
Ethylène (% volumique)	8,7	8,2	6,5	0,8	1,2
n pentane (% volumique)	1,1	7,4	1,1	0,3	0,0
Propane (% volumique)	1,7	0,4	1,1	0,1	0,4
Isobutane (% volumique)	1,4	0,7	0,9	0,5	0,3
n butane (% volumique)	0,3	0,3	0,8	0,4	0,1
H ₂ + CO (%massique)	55,0	54,0	62,0	82,0	79,0
Hydrocarbures (% massique)	45,0	46,0	38,0	18,0	21,0

Tableau IV.13

Evolution des pourcentages volumiques des gaz en fonction du flux absorbé et massiques

IV.5.2.2. Evolution en fonction du flux absorbé

Les pourcentages volumiques de chaque gaz étant constants avec le temps de flash, une moyenne arithmétique est faite pour chaque gaz et pour chaque flux (tableau IV.13).

Compte tenu des précisions des analyses, il semble que les pourcentages volumiques et massiques des différents gaz n'évoluent pas de façon significative pour les cas sans formation de charbon (tableau IV.13). En pourcentage volumique, une majorité de CO est obtenue (environ 45 %), puis du H₂ (20 %) et les différents hydrocarbures. Pour ces derniers, le méthane et l'éthylène sont en majorité. Cet ordre est gardé en pourcentage massique, même si alors l'ensemble des hydrocarbures représente une part plus importante (45 %).

Pour les cas avec formation de charbon (tableau IV.13), les pourcentages volumiques de CO et H₂ (environ 84 %) sont plus importants que pour les cas précédents. Le méthane est largement majoritaire (10 %) dans les hydrocarbures. Il y a donc une différence sensible de composition entre les cas avec et sans formation de charbon. Il est cependant difficile de dire si ces évolutions sont dues aux variations de F_a et / ou à la présence ou non de charbon, les deux phénomènes étant étroitement liés.

Dans le tableau IV.14 sont présentées différentes compositions de gaz obtenues en pyrolyse rapide et tirées de la littérature. Pour cette étude, une moyenne des valeurs obtenues est faite pour les cas avec et sans formation de charbon. Tous les auteurs trouvent du dioxyde de carbone dans les gaz de pyrolyse dans des proportions non négligeables mais cependant minoritaires (de 8 à 25 %). Il est donc possible que du CO₂ soit présent dans les gaz des expériences du four à image, mais en quantité insuffisante pour être détecté. La composition des gaz obtenus au four à image se rapproche de celles d'autres expériences de pyrolyse rapide, en particulier celles de Antal (1983), de Lédé et coll. (1986b) et de Diebold et coll. (1988). En général, le composé qui fait la différence est l'hydrogène, dont le pourcentage est élevé dans les gaz que nous obtenons (plus de 20 %). D'autre part, les compositions les plus proches avec les procédés classiques sont celles obtenues avec les flux où il y a formation de charbon. Ce constat semble normal car du charbon est toujours formé dans les procédés habituels.

Références	Dispositif expérimental	Température imposée (K)	H ₂	CO	CO ₂	CO+CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄
Antal (1983)	Four solaire	973	18	52	8	60,0	14	6
Lédé et coll. (1985)	Disque tournant	873	6,1	75,0	4,4	79,4	13,5	0,7
Lédé et coll. (1986b)	Cyclone	893	30,7	46,1	14,0	60,1	7,3	1,9
Diebold et coll. (1988)	Réacteur vortex	900	17,8	52,2	7,5	59,7	12,0	5,9
Graham et coll. (1994)	Réacteur vortex	700	1,7	73,6	6,8	80,4	5,4	0,8
Peacocke (1994)	Ablation	824	4,5	57,2	25,2	82,4	9,3	-
Boutin et coll. (1997)	Cylindre tournant	973	4,5	62,5	16,0	78,5	14,7	1,3
Cette étude (sans charbon)	Four à image	-	21,8	46,9	-	46,9	14,9	7,8
Cette étude (avec charbon)	Four à image	-	26,3	57,7	-	57,7	10,0	1,0

Tableau IV.14
Comparaisons de compositions de gaz obtenues en pyrolyse rapide
(pourcentages volumiques)

IV.6. Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS sur les différentes celluloses et les produits de la réaction. La teneur en soufre et en azote est mesurée, mais elle est toujours inférieure à la limite de détection de 0,3 %. Les principes de détermination des différentes fractions C, H et O sont les suivants :

▄▄▄ carbone et hydrogène : combustion totale de l'échantillon à 1323 K sous courant d'oxygène. Le carbone et l'hydrogène sont respectivement transformés en CO_2 et en eau qui sont quantifiés soit par coulométrie soit par des détecteurs spécifiques infrarouges.

▄▄▄ détermination de l'oxygène : pyrolyse totale de l'échantillon à 1353 K sous courant d'azote. L'oxygène des composés de pyrolyse est transformé en CO par passage sur du charbon actif à 1393 K. Le CO est quantifié par un détecteur spécifique infrarouge.

IV.6.1. Analyses élémentaires sur les celluloses

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.15 avec les formules brutes molaires en C, O et H calculées directement à partir des pourcentages massiques. La formule brute est ramenée à une molécule de monomère et de l'eau dont le pourcentage est une moyenne des coefficients de H et O. Le taux d'humidité obtenu (3,5 à 4,2 %) est supérieur à celui spécifié par le vendeur (2,6 %). Cette différence est probablement due au caractère hydrophile de la poudre de cellulose.

	Essais	Cellulose n°1 Microgranulaire	Cellulose n°2 Microgranulaire	Cellulose n°3 Fibreuse moyenne	Cellulose n°4 Fibreuse longue
%C (massique)	1	42,70	42,59	42,40	42,65
	2	42,71	42,71	-	-
%H (massique)	1	6,30	6,34	6,15	6,21
	2	6,09	6,33	-	-
%O (massique)	1	50,02	50,35	50,35	51,20
	2	50,13	50,31	-	-
Formule brute C		6,00	6,00	6,00	6,00
Formule brute H		10,62	10,72	10,44	10,48
Formule brute O		5,27	5,32	5,34	5,40
Formule brute		$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)+0,33\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)+0,32\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)+0,33\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)+0,38\text{H}_2\text{O}$
Taux d'humidité (%)		3,7	3,5	3,7	4,2

Tableau IV.15
Analyses élémentaires des celluloses (% massiques et formules brutes molaires)

IV.6.2. Analyses élémentaires sur les produits de la réaction

Des analyses élémentaires sont faites sur le composé intermédiaire et les vapeurs piégées sur le filtre. Les produits sont dissous dans l'eau puis celle-ci est évaporée selon la même procédure que celle décrite pour les bilans de matière. Les formules brutes présentées dans le tableau IV.16 sont calculées à partir de la moyenne des deux mesures.

	Essais	Composé intermédiaire	Vapeurs	Charbon
%C (massique)	1	33,16	38,62	52,65
	2	33,68	38,95	52,33
%H (massique)	1	6,08	5,69	5,60
	2	6,09	5,77	5,42
%O (massique)	1	52,36	47,59	38,98
	2	52,25	46,96	38,98
Formule brute C		6,00	6,00	6,00
Formule brute H		13,11	10,64	7,56
Formule brute O		7,04	5,48	3,34

Tableau IV.16
Analyses élémentaires des produits de la réaction (% massique et formules brutes molaires)

Pour le composé intermédiaire, les vapeurs et le charbon, les formules brutes sont ramenées à six carbones pour faire une comparaison avec la formule de la cellulose sèche initiale ($C_6H_{10}O_5$). Les analyses en spectrométrie de masse (chapitre III) ont montré que le composé intermédiaire et les vapeurs contenaient principalement des molécules dont la formule brute est équivalente à $C_6H_{10}O_5$ (oligoanhydrossaccharides). Les résultats du tableau IV.16 montrent que ces produits contiennent un excédent en H et O, qui peut correspondre à de l'eau.

Un appauvrissement régulier en H et O (à C constant) apparaît entre le composé intermédiaire, les vapeurs et le charbon. L'utilisation du mot charbon (appelé comme tel du fait de sa couleur noire) est cependant abusive car il s'agit d'un produit carboné contenant encore d'importantes fractions en H et O. Il serait probablement possible d'accentuer l'appauvrissement en H et O en poursuivant la réaction avec des temps d'irradiation plus grands.

IV.6.3. Détermination d'un bilan global en C, H et O

IV.6.3.1. Cas sans formation de charbon

Les analyses élémentaires du composé intermédiaire et des vapeurs présentées dans le paragraphe précédent ont été faites en accumulant de la matière pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ et des temps de flash supérieurs à 0,25 s (donc dans le deuxième régime où la composition des vapeurs est constante). La composition des vapeurs piégées par la zéolithe est supposée identique à celle des vapeurs piégées par le filtre. D'autre part, les calculs sont faits sur une base de cellulose sèche, c'est à dire que le 1,6 % d'eau initialement présent dans les pastilles (déterminés expérimentalement par thermogravimétrie, voir le chapitre III) est retranché de la cellulose. Cette quantité d'eau est également retirée des produits volatils et les masses utilisées dans les bilans ci-dessous sont donc prises sur une base de cellulose sèche.

Un bilan global en C, H et O est déterminé pour une expérience (53n dans le tableau AIV.6) dont le bilan de matière boucle à 99,9 %. Une formule brute est calculée pour le gaz à partir des compositions volumiques fournies dans l'annexe AIV.3.

Ainsi, par exemple pour un composé de formule brute $C_aH_bO_c$, le nombre de mole de C s'écrit:

$$(m \times a) / (12a + b + 16c) \quad m \text{ étant la masse du composé considéré.}$$

Pour l'expérience 53n, la masse m de cellulose sèche qui a réagi est de 6,96 mg. Le nombre de moles de carbone est donc : $(6,96 \cdot 10^{-3} \times 6) / (6 \times 12 + 10 + 5 \times 16) = 2,578 \cdot 10^{-4}$ mole. Le calcul effectué pour chaque atome C, H et O et pour chaque produit (cellulose, composé intermédiaire, produits volatils, gaz) est présenté dans le tableau IV.17.

	Formule brute			Composition molaire (10^{-3} mole)		
	C	H	O	C	H	O
1 Cellulose initiale	6,00	10,00	5,00	0,258	0,429	0,215
2 Produits volatils	6,00	10,64	5,48	0,204	0,361	0,186
3 Composé intermédiaire	6,00	13,11	7,04	0,016	0,034	0,018
4 Gaz	6,00	10,55	3,97	0,026	0,047	0,018
5 Somme produits (2+3+4)	6,00	10,80	5,40	0,246	0,442	0,222
6 Bilan (5/1) (%)	-	-	-	95,2	103,0	103,3

Tableau IV.17
Bilans en C, H et O pour l'expérience 53n

Les bilans bouclent de 95,2 à 103,3 % ce qui est un accord très satisfaisant. La formule brute correspondante pour les produits s'écrit : $C_6H_{10,8}O_{5,4}$ qui est approximativement équivalente à $C_6H_{10}O_5$ et un peu d'eau. Cette formule brute est également calculée pour toutes les expériences à $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (annexe AIV.3). La formule moyenne obtenue est $C_6H_{11,2}O_{5,2}$, proche de celle pour l'expérience décrite ici.

IV.6.3.2. Cas avec formation de charbon

Pour les expériences avec formation de charbon, aucune analyse n'a été effectuée sur le composé intermédiaire et les vapeurs. Un bilan est cependant déterminé (expérience 6n, $F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$, temps de flash de 3,12 s, bilan de matière bouclant à 99,7 %) en prenant pour la formule brute du composé intermédiaire et des vapeurs les formules déterminées dans le paragraphe précédent. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.18.

		Formule brute			Composition molaire (10^{-3} mole)		
		C	H	O	C	H	O
1	Cellulose initiale	6,00	10,00	5,00	0,536	0,893	0,446
2	Produits volatils	6,00	10,64	5,48	0,455	0,808	0,416
3	Composé intermédiaire	6,00	13,11	7,04	0,022	0,048	0,026
4	Charbon	6,00	7,60	3,34	0,026	0,033	0,014
5	Gaz	6,00	7,58	4,33	0,008	0,009	0,006
6	Somme produits (2+3+4+5)	6,00	10,60	5,40	0,511	0,898	0,462
7	<i>Bilan (5/1) (%)</i>	-	-	-	95,2	100,6	103,6

Tableau IV.18
Bilans en C, H et O pour l'expérience 6n

Les bilans bouclent donc également de façon très satisfaisante, de 95,2 à 103,6 %. La formule brute correspondant aux produits s'écrit : $\text{C}_6\text{H}_{10,6}\text{O}_{5,4}$ proche de la formule d'une unité monomère de cellulose. Ce résultat est le même pour toutes les expériences réalisées avec ce flux (annexe [AIV.4](#)).

IV.7. Conclusion

Les évolutions des différentes masses récupérées montrent l'existence de deux régimes de réaction. Un régime transitoire, pendant lequel se forme la couche de composé intermédiaire alors que la perte de masse augmente lentement, est suivi par un régime permanent pour lequel la masse de composé intermédiaire est constante et les autres masses augmentent linéairement avec le temps.

Les bilans de matière (avec et sans formation de charbon) calculés sur l'ensemble des produits récupérés bouclent de façon très satisfaisante (moyenne sur tous les bilans de 98,4 %). Les conditions de pyrolyse utilisées pendant les expériences permettent de récupérer un taux important de liquides organiques (jusqu'à 90 % pour les petits temps). Pour les flux les plus élevés, il ne se forme pas de charbon. Une limite de flux est déterminée pour la formation de charbon ($9 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$). Du gaz est produit dans toutes les expériences.

La comparaison entre les quatre types de celluloses fait apparaître peu de différences sauf pour la cellulose fibreuse longue. La masse de composé intermédiaire formée en régime permanent est alors plus importante et la vitesse de perte de masse plus faible.

Les analyses HPLC du composé intermédiaire montrent que sa composition est sensiblement la même quelles que soient les conditions de flux et de temps de flash :

- oligosaccharides anhydres de degré de polymérisation de 2 à 7 (87,7 %)
- composé non encore identifié de temps de rétention de 7,71 min et de masse molaire 233 g mol^{-1} (6,2 %)
- lévoglucosane (4,4 %)

Pour les vapeurs récupérées, il y a par contre une diminution de la part des composés lourds (oligosaccharides anhydres de degré de polymérisation supérieur à 3) quand le temps de flash augmente (de 65 à 35 % environ). Les analyses pour des celluloses différentes ne font pas apparaître de différences notables dans les compositions. Par contre certains prétraitements modifient les résultats, avec l'apparition d'un nouveau composé (prétraitement H_3PO_4).

Les analyses de gaz font apparaître que la proportion volumique des différents gaz ne varie pas en fonction du temps de flash. D'autre part, quand la densité de flux absorbée diminue, il y a formation de charbon alors que parallèlement la fraction de (H_2+CO) augmente (de 65 à 85 %) et la fraction massique des hydrocarbures diminue (de 45 à 18 %), phénomène particulièrement net pour C_2H_4 .

Les analyses élémentaires ont permis de faire un bilan global en C, H et O pour les cas sans et avec charbon. Les bilans bouclent de façon très satisfaisante à plus de 95 %. La formule brute des produits est la même que celle d'une unité monomère de cellulose, avec parfois un peu d'eau.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations.

In the second section, the author provides a detailed breakdown of the company's revenue streams. This includes sales from various product lines and services. The analysis shows that while some areas are performing well, others need more attention to improve profitability.

The third section focuses on the company's financial health. It includes a summary of the balance sheet, income statement, and cash flow statement. The author notes that the company has maintained a strong position, with healthy cash flow and manageable debt levels.

Finally, the document concludes with recommendations for future growth. The author suggests investing in research and development to create new products and services. Additionally, expanding into new markets and improving operational efficiency are seen as key strategies for long-term success.

1870

1871

1872

1873

1874

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

Chapitre V
Aspects théoriques
Modélisation et transposition à des
cas réels

Dans la première partie est présentée une modélisation des transferts de chaleur associés aux processus chimiques dans une pastille de cellulose. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux décrits dans le chapitre précédent. Une étude est effectuée sur la sensibilité de certains paramètres. Une modélisation est également faite pour de petites particules afin de comparer les résultats théoriques de deux régimes de réaction différents.

Dans la deuxième partie sont estimées les valeurs des densités de flux de chaleur intervenant dans certains cas réels de réacteur de pyrolyse de biomasse. Ces valeurs calculées sont ensuite comparées à celles correspondant aux expériences de pyrolyse au four à image afin de valider certains résultats de ce travail.

V.1. Modélisation

V.1.1. Présentation du problème et hypothèses

Le modèle présenté ici est inspiré de ceux préalablement publiés dans la littérature (Villiermaux et coll., 1986 ; Villiermaux, 1993 ; Lédé et coll., 1994). Considérons le problème général d'une pastille d'un composé A dont une des faces est exposée à une densité de flux incidente uniforme et constante F_i . A se décompose en B selon une cinétique connue d'ordre 1 (réaction I). B peut être un liquide ou un composé volatil.



Les notations sont représentées sur la figure V.1. Si le composé B est volatil, la longueur L_B de la figure ci-dessous est fictive. La surface de la pastille est notée S_p .

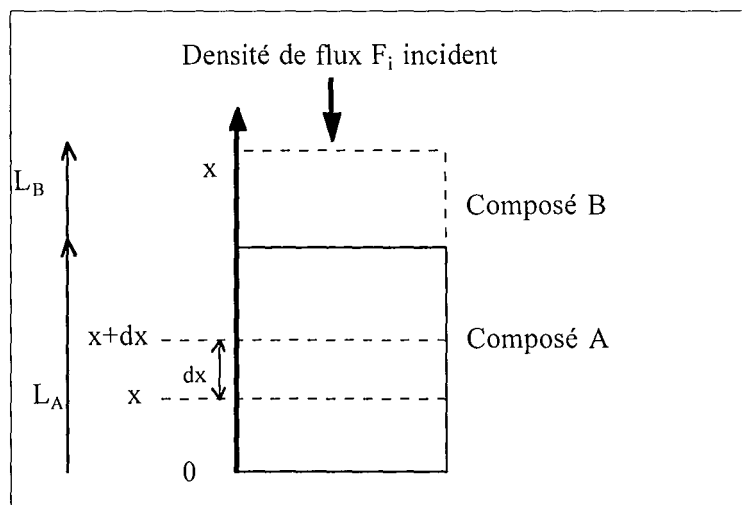


Figure V.1
Schéma de la pastille exposée au rayonnement concentré

V.1.1.1. Hypothèses (figure V.1)

Les hypothèses sur les composés A et B sont les suivantes :

» les masses volumiques ρ , les conductivités thermiques λ et les capacités calorifiques massiques C_p sont constantes par rapport à la température. L'évolution des ces différentes

propriétés avec la température est fournie dans l'annexe AV.1. Elle montre que ces propriétés évoluent assez peu avec la température. D'autre part, les composés sont supposés homogènes.

➤ le composé A est au départ à température ambiante T_0 ($= 298$ K) et la pastille a une épaisseur initiale L_{A0} (qui correspond à une masse initiale $m_{A0} = \rho_A \times L_{A0} \times S_p$). Cette épaisseur est suffisamment grande pour que la température de l'extrémité non chauffée soit toujours égale à T_0 . L_A ($m_A = \rho_A \times L_A \times S_p$) et L_B ($m_B = \rho_B \times L_B \times S_p$) sont les épaisseurs respectives du composé A n'ayant pas réagi et du composé B formé (si B est un composé volatil, L_B est une épaisseur fictive).

➤ le composé A gardant une masse volumique constante, la vitesse de rétrécissement u_A due à sa consommation est telle que, vue de l'abscisse $x = 0$, la surface de A exposée à F_i se rapproche au cours de la réaction.

➤ à $t = 0$, la pastille de A est soumise à une densité de flux radiatif F_i ($W\ m^{-2}$) uniforme sur toute la surface. La densité de flux non réfléchi F_a est entièrement absorbée à la surface et ne pénètre pas en profondeur comme dans un milieu semi transparent.

➤ le composé B formé pendant la réaction se retrouve à la surface de A sans résistance à son transfert. S'il est liquide, il forme une couche uniforme à la surface de A. Si c'est un produit volatil, il s'échappe librement.

Les hypothèses pour la réaction I sont les suivantes :

➤ constante de la réaction : $k_i = k_{i0} \exp(-E_{a_i} / (R_g T))$ (V.2)

➤ enthalpie de la réaction :

$$\Delta H_i = \Delta H_{i0} + \int_{T_0}^T (C_{pB}(T) - C_{pA}(T)) dT \quad (V.3)$$

où ΔH_{i0} est l'enthalpie de la réaction I à T_0 (Villermaux, 1993).

➤ le modèle est monodimensionnel, c'est-à-dire que les pertes par conduction thermique radiale sont négligées.

V.1.1.2. Bilan de matière

Le bilan de matière sur un élément dx s'écrit :

$$\text{flux entrant} + \text{création} = \text{flux sortant} + \text{accumulation}$$

$$\rho_A u_A S_p - k_i \rho_A dV = \rho_A u_A S_p + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_A u_A S_p) dx + 0 \quad (V.4)$$

Soit après simplification :

$$\frac{\partial u_A}{\partial x} = -k_l \quad (V.5)$$

conditions aux limites : $u_A(x=0) = 0$
 $u_A(x=L_A) = dL_A / dt$ (V.6)

condition initiale : à $t=0$ $L_A = L_{A0}$

V.1.1.3. Bilan de chaleur

Le bilan de chaleur sur un élément de volume dV s'écrit :

flux entrant = flux sortant + flux enthalpie B + accumulation

$$\left[-\lambda_A \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_A u_A h_A \right] S_p = \left[-\lambda_A \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_A u_A h_A \right] S_p + \frac{\partial}{\partial x} \left(\left[-\lambda_A \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_A u_A h_A \right] S_p \right) dx + \rho_A dV k_l h_B + \rho_A dV \frac{\partial h_A}{\partial t} \quad (V.7)$$

soit

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_A \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_A h_A \frac{\partial u_A}{\partial x} + \rho_A u_A \frac{\partial h_A}{\partial x} + \rho_A k_l h_B + \rho_A \frac{\partial h_A}{\partial t} = 0 \quad (V.8)$$

En combinant avec

► l'équation (V.5)

► $h_B - h_A = \Delta H_l$

► $h_A = C_{pA} (T - T_0) + h_{A0}$

$$-\lambda_A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_A k_l \Delta H_l + \rho_A C_{pA} u_A \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_A C_{pA} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (V.9)$$

condition initiale : à $t=0$ $T=T_0$ (V.10)

condition aux limites : $x=0$ $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ (V.11)

La deuxième condition aux limites (en $x = L_A$) dépend du cas considéré :

► cas 1 : le composé B n'est pas encore produit ou bien il est volatil. La densité de flux F_i est donc directement disponible à la surface de A. Une fraction α du rayonnement est réfléchi par la surface. On suppose que la surface de la pastille ne subit pas de perte thermique par échange convectif avec le gaz externe. La condition aux limites s'écrit :

$$\lambda_A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L_A} = [(1 - \alpha_A) F_i - \varepsilon \sigma T^4] \quad (V.12)$$

► cas 2 : le composé B est liquide ou solide. Il y a donc à l'interface entre les composés A et B un flux de chaleur transmis par conduction. A cette interface un maillage est décrit sur la figure V.2.

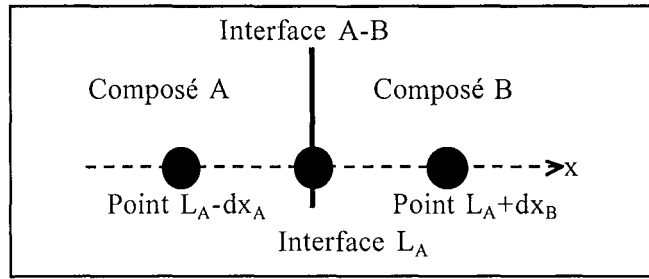


Figure V.2

Schéma de l'interface entre les composés A et B (cas général où les différentielles dx ne sont pas forcément les mêmes dans les deux milieux)

Un bilan de chaleur est écrit à l'interface L_A du côté du composé A à partir de l'équation (V.9):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{L_A(A)} = \frac{\lambda_A}{\rho_A C_{pA} dx_A} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A(A)} - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A-dx_A} \right] - \frac{k_l \Delta H_l}{C_{pA}} - u_A \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A(A)} \quad (V.13)$$

Soit après réarrangement :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{L_A(A)} = \left[\frac{\lambda_A}{\rho_A C_{pA} dx_A} - u_A \right] \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A(A)} - \frac{\lambda_A}{\rho_A C_{pA} dx_A} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A-dx_A} - \frac{k_l \Delta H_l}{C_{pA}} \quad (V.14)$$

La même équation est écrite à l'interface L_A pour le composé B.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{L_A(B)} = - \left[\frac{\lambda_B}{\rho_B C_{pB} dx_B} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A(B)} + \frac{\lambda_B}{\rho_B dx_B C_{pB}} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A+dx_B} \quad (V.15)$$

D'autre part, à l'interface L_A , l'égalité entre le flux arrivant du composé B et le flux entrant dans le composé A se traduit par :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A(A)} = \frac{\lambda_B}{\lambda_A} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_A(B)} \quad (V.16)$$

La combinaison des équations (V.14) à (V.16) donne l'évolution de la température en fonction du temps à l'interface L_A .

V.1.2. Résolution du problème dans le cas sans formation de charbon

Le schéma cinétique considéré est celui de Broido-Shafizadeh (Bradbury et coll., 1979) simplifié sans la voie donnant du charbon (figure V.3). Les équations présentées ci-dessous pourraient être étendues au cas avec formation de charbon, en rajoutant une couche supplémentaire au dessus du composé intermédiaire (annexe AV.4).

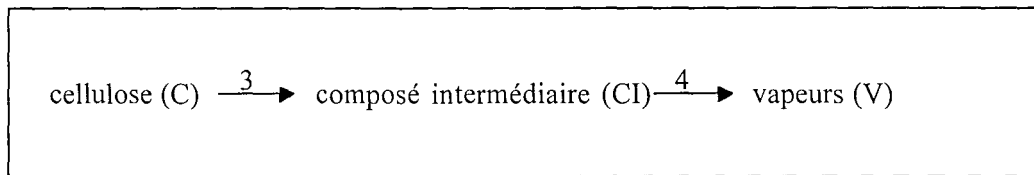


Figure V.3

Schéma cinétique de Broido-Shafizadeh dans l'hypothèse simplificatrice où il ne se forme pas de charbon

Le bilan de matière dans la cellulose s'écrit :

$$\frac{\partial u_C}{\partial x} = -k_3 \quad 0 < x < L_C \quad u_C(x=0) = 0 \quad (V.17)$$

La vitesse globale de rétrécissement du composé intermédiaire u_{CI} est due à la réaction donnant des vapeurs :

$$\frac{\partial u_{CI}}{\partial x} = -k_4 \quad L_C < x < L_C + L_{CI} \quad u_{CI}(x=L_C) = 0 \quad (V.18)$$

Les variations de masse des différents constituants s'écrivent alors :

$$dm_C / dt = u_C(x=L_C) \times \rho_C \times S_p \quad (V.19)$$

$$dm_{CI} / dt = (-u_C(x=L_C) \times \rho_C + u_{CI}(x=L_{CI}) \times \rho_{CI}) \times S_p \quad (V.20)$$

$$dm_V / dt = -u_{CI}(x=L_{CI}) \times \rho_{CI} \times S_p \quad (V.21)$$

A partir des masses, les différentes longueurs sont déduites :

$$\text{à } t = 0 \quad L_C = L_{C0} \text{ et } L_{CI} = L_{ch} = 0$$

$$\text{ensuite} \quad L_C = m_C / \rho_C / S_p \quad (V.22)$$

$$L_{CI} = m_{CI} / \rho_{CI} / S_p \quad (V.23)$$

Les équations utilisées pour le bilan de chaleur sont représentées sur la figure V.4 avec les correspondances des notations.

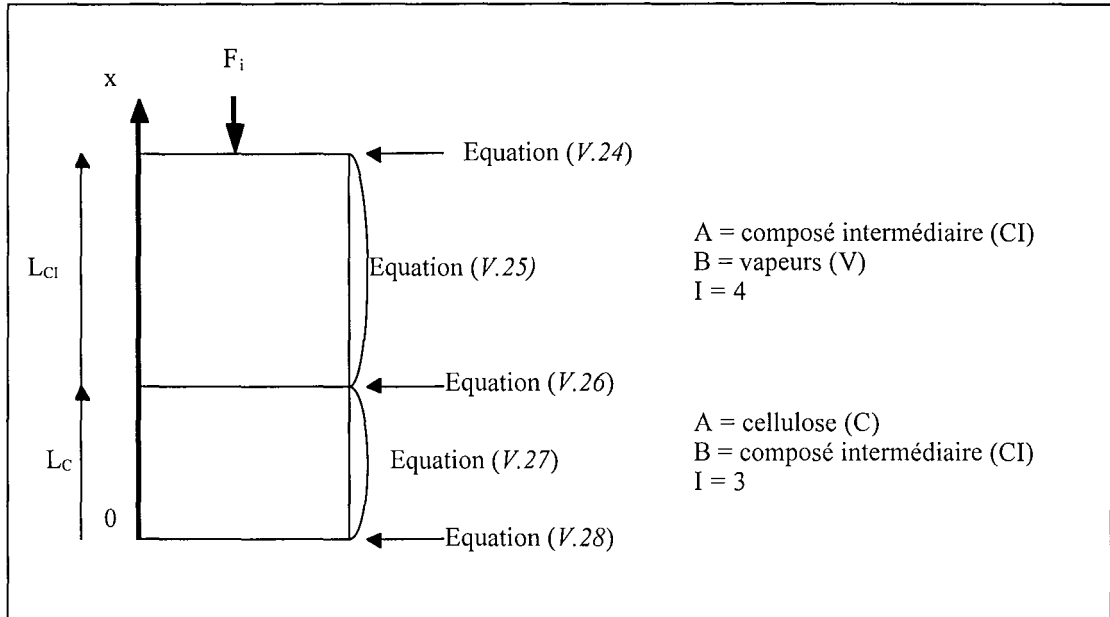


Figure V.4
Equations utilisées dans le cas général pour le bilan de chaleur

Les équations des bilans de chaleur pour chaque composé et les interfaces correspondantes s'écrivent :

1 - surface du composé intermédiaire : il reçoit le flux incident (équation (V.12)) :

$$\lambda_{CI} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L_C+L_{CI}} = \left[(1-\alpha_{CI}) F_i - \epsilon \sigma T^4 \right] \quad x = L_C+L_{CI} \quad (V.24)$$

2 - composé intermédiaire (équation (V.9)) :

$$-\lambda_{CI} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_{CI} k_4 \Delta H_4 + \rho_{CI} C_{pCI} u_{CI} \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_{CI} C_{pCI} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad L_C < x < L_C+L_{CI} \quad (V.25)$$

3 - interface composé intermédiaire et cellulose (équation (V.16)) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_c(C)} = \frac{\lambda_{Cl}}{\lambda_C} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{L_c(Cl)} \quad x = L_C \quad (V.26)$$

4- cellulose (équation (V.9)) :

$$-\lambda_C \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_C k_3 \Delta H_3 + \rho_C C_{pC} u_C \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_C C_{pC} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad 0 < x < L_C \quad (V.27)$$

5 - en $x = 0$, l'équation (V.11) est conservée :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_0 = 0 \quad x = 0 \quad (V.28)$$

avec à $t = 0$ $T = T_0$

Ces équations de bilans de chaleur sont utilisées dans le cas général. En pratique, les équations sont d'abord résolues en période de chauffage. Dans ce cas, la pastille de cellulose vierge est directement soumise au rayonnement incident F_i . L'équation (V.12) est donc écrite pour la cellulose puis l'équation (V.27) dans la cellulose. Ces deux équations sont utilisées jusqu'à l'apparition de la première goutte de composé intermédiaire, déterminée arbitrairement quand $L_{Cl}=1 \mu m$. L'ensemble des équations présentées ci-dessus est ensuite utilisé.

Les équations du problème avec formation de charbon sont présentées dans l'annexe AV.4. Elles n'ont pas encore été résolues numériquement.

V.1.3. Valeurs des différents paramètres utilisés dans les modélisations

La détermination complète de différentes propriétés physiques est expliquée dans l'annexe AV.1. Nous prendrons en première approximation des valeurs constantes (tableau V.1). Pour la capacité calorifique massique et la conductivité thermique une valeur moyenne intégrale est calculée pour la cellulose (entre 300 et 740 K) et pour le composé intermédiaire (entre 740 et 900 K). Les équations à utiliser pour une modélisation plus complète tenant compte de propriétés dépendant de la température sont données dans l'annexe AV.5.

Les valeurs de réflectivité présentées dans le tableau V.1 correspondent aux cas de pastilles noircies ou non (voir l'annexe AV.1). Pour tous les composés, nous prenons comme facteur d'émissivité $\varepsilon = 0,92$ (Franck, 1984) par manque d'informations complémentaires.

	ρ (kg m ⁻³)	C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Réfectivité
Cellulose	1400	2237	0,567	0,46 / 0,86
Composé intermédiaire	170	4007	0,518	0 / 0,54
Vapeurs	-	2500 (*)	-	-
Gaz	-	1100 (*)	-	-
Charbon	420 (*)	2300 (*)	0,1 (*)	0

(*) valeur de la littérature

Tableau V.1
Valeurs des propriétés physiques

Le tableau V.2 donne les valeurs des cinétiques et des enthalpies correspondant au schéma cinétique de Broido-Shafizadeh (figure V.3).

Réaction	k_{0i} (s ⁻¹)	E_{ai} (J mol ⁻¹)	ΔH_i (J kg ⁻¹)
3	$2,8 \cdot 10^{19}$	242 000	40 000
4	$3,2 \cdot 10^{14}$	198 000	418 000
8	$1,3 \cdot 10^{10}$	151 000	418 000

Tableau V.2
Valeurs numériques des constantes cinétiques et des enthalpies de réaction

V.1.4. Comparaison entre les résultats de la modélisation d'une pastille et les résultats expérimentaux

Pour comparer les résultats de la modélisation aux résultats expérimentaux décrits dans le chapitre précédent, les équations (V.17) à (V.189) et (V.24) à (V.28) sont discrétisées selon la variable spatiale x . Pour la résolution temporelle, un programme en Fortran est écrit qui utilise le code de calcul DDASSL pour résoudre les équations différentielles. Comme tous les calculateurs, DDASSL produit des solutions discrètes en temps réguliers. L'idée de base est de représenter le vecteur dérivée par une approximation du premier ordre et de calculer, au temps suivant, une solution approchée du vecteur proche de la solution exacte. Cette approximation est cependant souvent insuffisante et le calculateur utilise une méthode moins grossière de différence arrière (méthode de Gear). Pour ces méthodes, il est nécessaire d'avoir un pas de calcul dans le temps. Ce paramètre est fixé automatiquement par le code de calcul DDASSL qui est amené à réduire ou à augmenter sa valeur de sorte à optimiser le temps de convergence.

Les calculs ont été faits pour les cas du four à image ($F_a = 4,0 ; 3,4$ et $2,7 \cdot 10^6$ W m⁻²) et du four solaire ($F_a = 1,8$ et $1,2 \cdot 10^6$ W m⁻²) sans formation expérimentale de charbon. Les résultats de la modélisation sont donnés en fonction de la densité de flux absorbée F_a , c'est-à-dire la densité de flux effectivement absorbée par la pastille vierge en période de chauffage ($F_a = (1 - \alpha_C) F_i$).

Pour reprendre la notation du chapitre IV, les variations de m_1 et de m_3 s'écrivent :

$$m_1 = (L_{C0} - L_C) \rho_C S_p \quad (V.29)$$

$$m_3 = L_{CI} \rho_{CI} S_p \quad (V.30)$$

Le modèle prévoit la perte de masse m_1 qui est en théorie égale à $(m_2 + m_5 + m_6)$ (les produits piégés sur le filtre, dans l'absorbant et le gaz récupéré dans le sac d'échantillonnage).

V.1.4.1. Evolution des masses à différents flux

Les résultats sont présentés de façon complète dans ce paragraphe pour la densité de flux absorbée $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$. Les courbes pour les autres flux sont données dans l'annexe AV.2. Pour les expériences du four à image, trois courbes sont données par la modélisation : une courbe pour le flux correspondant et deux courbes pour des valeurs de flux à + et - 8 %, afin de tenir compte des erreurs expérimentales de mesure par le COMEF.

Un bilan de matière pour la réaction donnant le charbon est déterminé (équation (AV.18) de l'annexe AV.4) pour avoir une épaisseur de charbon. Le modèle ne prévoit alors pas de formation de charbon pour les flux étudiés (L_{ch} toujours inférieure à $1 \mu\text{m}$), ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

La figure V.5 présente les résultats obtenus pour la perte de masse m_1 , qui est bien représentée par le modèle. La figure V.6, qui est un grossissement aux premiers instants (jusqu'à 0,3 s), confirme ces observations. Le temps de début de perte de masse donné par la théorie est très satisfaisant. Le changement de régime observé expérimentalement est moins net sur les courbes théoriques mais permet cependant de distinguer les régimes transitoire et permanent.

La figure V.7 décrit les résultats obtenus pour la masse de composé intermédiaire m_3 avec un rappel de la perte de masse théorique m_1 . Le temps de début de réaction donné par le modèle est proche de celui obtenu expérimentalement. La partie transitoire de formation de la couche de composé intermédiaire est bien représentée. Aux grands temps, la masse m_3 donnée par le modèle tend également vers une valeur constante (régime permanent).

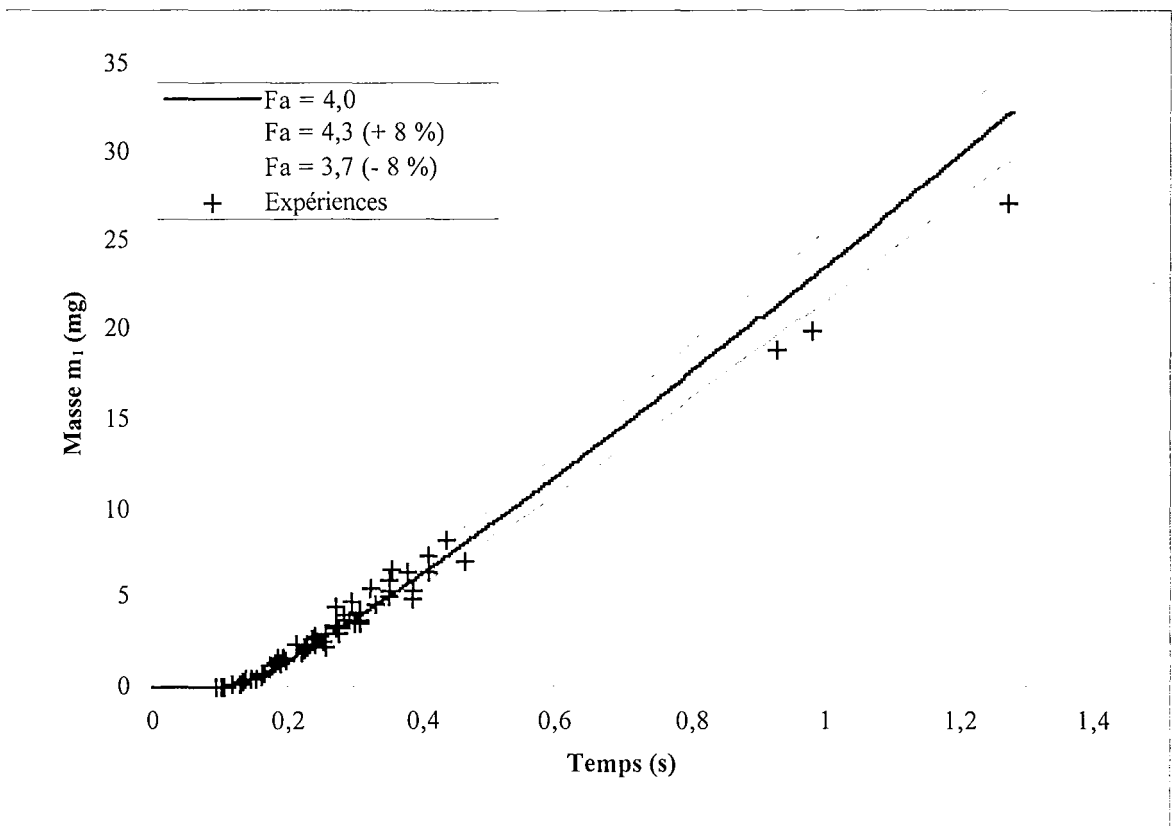


Figure V.5
 Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux pour la perte de masse m_1
 Les densités de flux sont données en 10^6 W m^{-2}

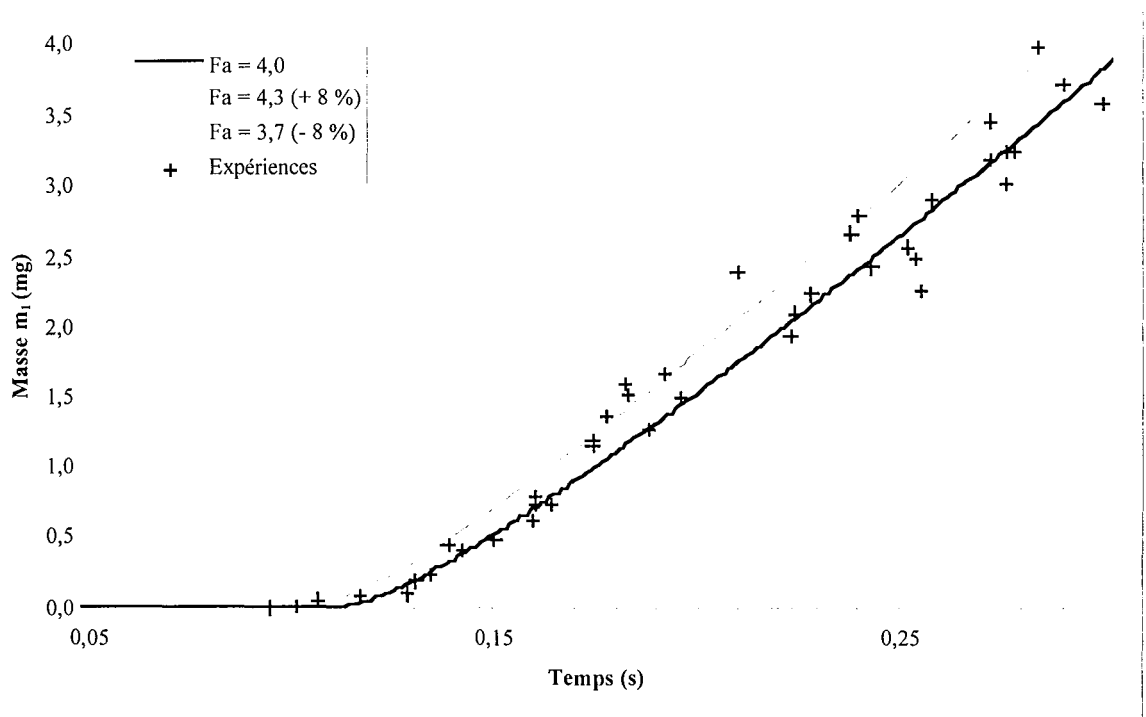


Figure V.6
 Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux pour la perte de masse m_1
 (agrandissement de la figure V.5). Les densités de flux sont données en 10^6 W m^{-2}

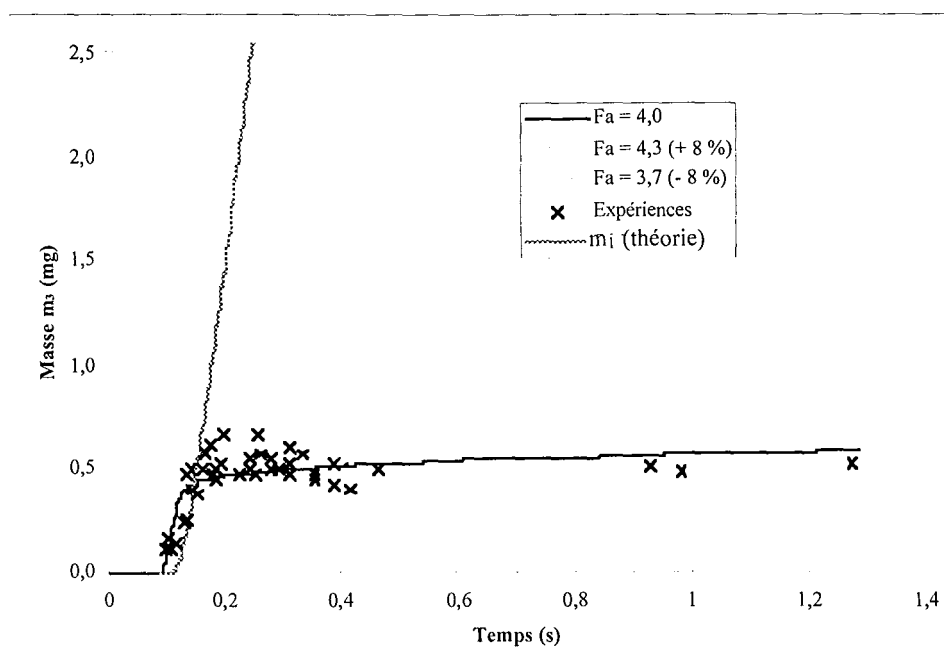


Figure V.7

Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux pour la masse m_3 et la perte de masse m_1 . Les densités de flux sont en 10^6 W m^{-2}

Les résultats théoriques pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ sont donc en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les courbes fournies dans l'annexe [AV.2](#) montrent qu'il y a également un bon accord pour $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$. Pour $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$, une différence apparaît pour l'évolution de la masse de composé intermédiaire m_3 . Afin de faire une comparaison plus précise entre les expériences et la modélisation, le tableau V.3 donne des valeurs théoriques dont la méthode de calcul est décrite dans l'annexe [AV.3](#).

Ce tableau montre tout d'abord un très bon accord pour le temps de début de réaction (t_3^t). En revanche, une différence importante est notée dans la vitesse de formation de la couche de composé intermédiaire (v_3^t), les valeurs théoriques étant systématiquement plus grandes. Le modèle prédit par exemple une vitesse deux fois supérieure pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$. Le temps de début théorique de régime permanent t_3^p est plus petit. Les valeurs théoriques et expérimentales de la masse de composé intermédiaire m_3^p en régime permanent sont sensiblement identiques.

Pour la perte de masse m_1 , les temps (t_1^t et t_1^p) sont en accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience ainsi que les vitesses v_1^t et v_1^p . Dans ce dernier cas, leur valeur diminue quand le flux diminue, à l'inverse des résultats expérimentaux.

L'accord entre la modélisation et les résultats expérimentaux obtenus au four à image est donc satisfaisant, les ordres de grandeur étant respectés.

	$F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$		$F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$		$F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$	
	Modèle	Exp.	Modèle	Exp.	Modèle	Exp.
t_3^t (s)	0,088	0,082	0,105	0,101	0,135	0,129
v_3^t (mg s ⁻¹)	11,5	6,5	11,1	4,4	8,2	2,1
t_3^p (s)	0,169	0,161	0,179	0,201	0,199	0,347
m_3^p (mg)	0,53	0,52	0,55	0,43	0,58	0,45
t_1^t (s)	0,115	0,089	0,134	0,088	0,169	0,141
v_1^t (mg s ⁻¹)	5,8	3,1	5,4	5,2	4,7	5,1
t_1^p (s)	0,149	0,122	0,165	0,125	0,204	0,256
v_1^p (mg s ⁻¹)	23,6	23,5	20,1	27,0	16,1	30,9
T_C (K)	716,2	-	709,9	-	705,1	-
T_{Cl} (K)	947,2	-	938,2	-	928,7	-

Tableau V.3

Comparaison entre les résultats de la modélisation et les expériences au four à image

Pour les expériences effectuées au four solaire, cette modélisation ne rend pas bien compte des résultats expérimentaux. Par exemple, le temps de début de réaction pour $F_a = 1,8 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ est de 0,051 s pour la modélisation contre 0,095 s pour les résultats expérimentaux. Dans le cas de pastilles de cellulose pure, une partie importante du flux est absorbée dans l'épaisseur de la pastille semi transparente. La température de surface va donc augmenter moins vite que dans le cas où tout le flux serait absorbé en surface (cas de la modélisation). Cette différence peut expliquer le fait que le temps de début de réaction donné par la modélisation soit plus faible que celui obtenu expérimentalement. Il faudrait donc écrire des bilans de chaleur en tenant compte de cette absorption partielle.

V.1.4.2. Evolution des températures et des vitesses de rétrécissement

Les températures de surface du composé intermédiaire (T_{Cl}) et de la cellulose (T_C) ne sont pas accessibles expérimentalement. Il en est de même pour les vitesses de rétrécissement (u_{Cl} dans le composé intermédiaire et u_C dans la cellulose) utilisées dans le bilan de matière. Les résultats donnés ci-dessous ne seront donc pas comparés avec l'expérience.

Sur la figure V.8 sont représentées les évolutions de T_{Cl} et de T_C en fonction du temps. Globalement, la surface de la cellulose en période de chauffage passe de 300 à 650 K en environ 0,09 s, soit une vitesse de chauffage de 3900 K s^{-1} . La température de l'interface cellulose-composé intermédiaire T_C est constante à partir de 0,1 s (716 K) et celle de la surface du composé intermédiaire T_{Cl} à partir de 0,13 s (947 K).

Les valeurs de T_C et T_{CI} (régime permanent) en fonction de F_a sont données dans le tableau V.3. Elles sont peu sensibles au flux. La température de surface de la cellulose varie de 716,2 à 705,1 K et celle du composé intermédiaire de 947,2 à 928,7 K lorsque le flux diminue.

Sur la figure V.9 sont représentées les évolutions du profil de température dans le composé intermédiaire et dans la pastille de cellulose qui n'a pas réagi en fonction du temps d'irradiation. Cette figure montre que ces profils s'établissent rapidement, après 0,2 s. Elle montre également que le profil dans le composé intermédiaire est plus raide que dans le cellulose.

La figure V.10 montre que le profil de vitesse de rétrécissement de la cellulose (u_C) s'établit moins vite que le profil des températures. L'extrapolation de ces résultats montre que la vitesse u_C de surface se stabilise après 7 s. Ces résultats sont identiques pour le profil de vitesse dans le composé intermédiaire.

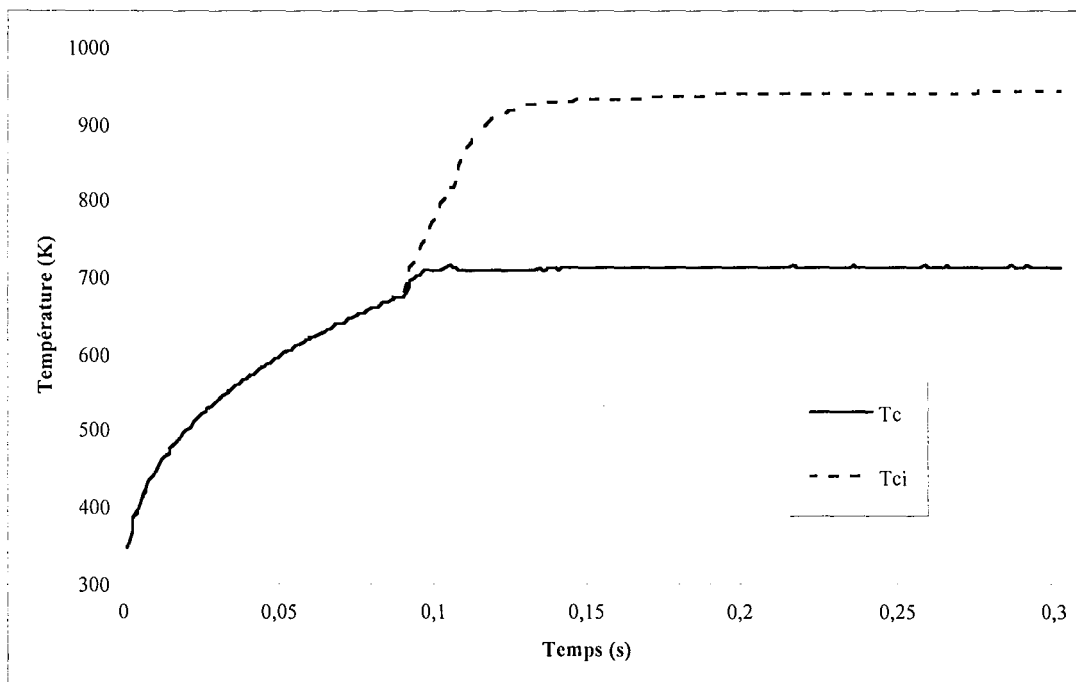


Figure V.8
Températures à la surface du composé intermédiaire et à la surface de la cellulose pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

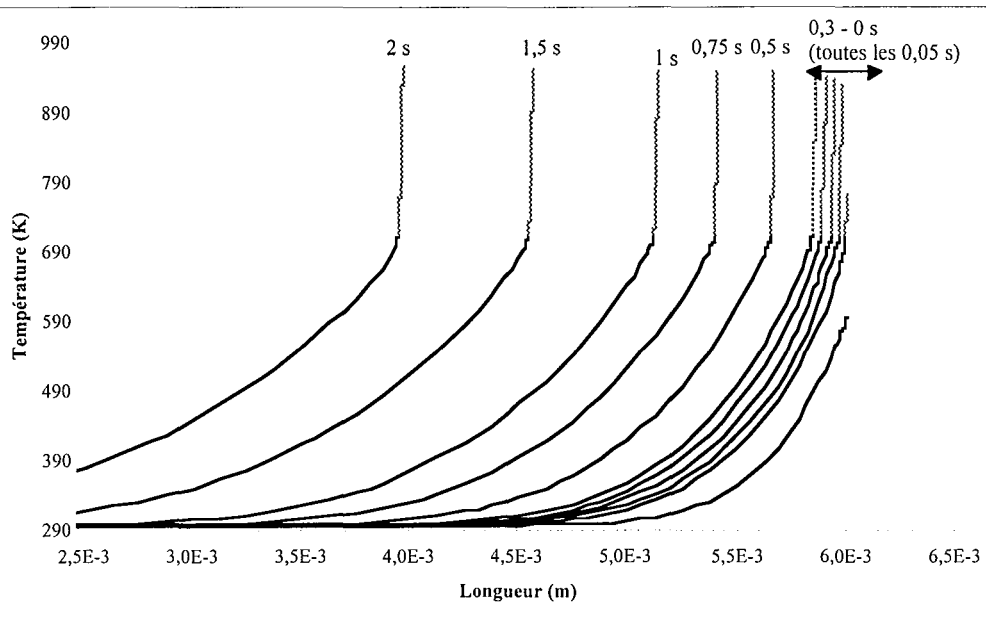


Figure V.9
Evolution du profil de température dans la cellulose (ligne continue) et dans le composé intermédiaire (pointillés) ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)

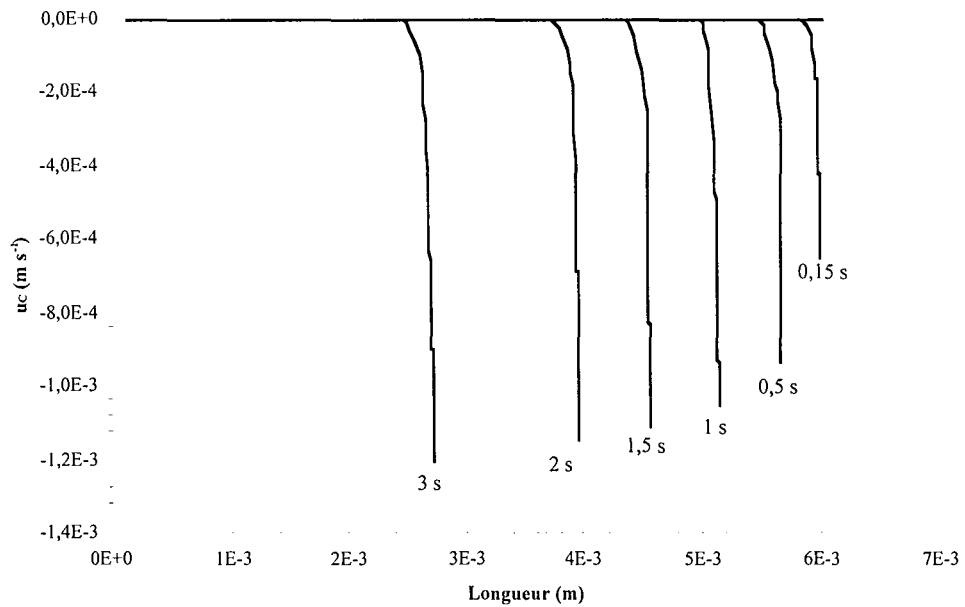


Figure V.10
Evolution du profil de vitesse dans la cellulose ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)

V.1.4.3. Etude de sensibilité

Le tableau V.4 présente les résultats du modèle dans lequel varient les paramètres cinétiques et enthalpiques des processus (3) et (4). Les variations des paramètres cinétiques sont telles que la constante de vitesse soit du même ordre de grandeur pour une température de 740 K (réaction 3) ou de 930 K (réaction 4). La colonne 1 indique les résultats standards pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ et pour les données cinétiques utilisées jusqu'ici. Les colonnes 2 et 3 indiquent l'influence du flux pour les variations $F_a \pm 8 \%$ dues aux imprécisions du COMEF. Les variations les plus importantes sont pour v_3^t (+ 12 %) et v_1^t (- 12 %). Les valeurs obtenues pour ces deux flux serviront également de référence dans l'étude qui suit.

Les colonnes 4 et 5 indiquent l'influence des enthalpies de réaction. Pour la réaction donnant le composé intermédiaire, le passage de l'enthalpie de 40 à 0 kJ kg^{-1} n'a pratiquement aucune influence, sauf pour v_3^t qui diminue de façon sensible (- 22 %). Pour la réaction donnant les vapeurs, le passage de l'enthalpie de 418 à 200 kJ kg^{-1} entraîne une augmentation notable de v_1^t (+16%), ce qui ne va pas dans le bon sens par rapport aux résultats expérimentaux. Cette valeur de l'enthalpie est parfois utilisée par certains auteurs (Mok et coll., 1983). Les autres valeurs rentrent la fourchette donnée par les colonnes 2 et 3.

Les colonnes 6 à 8 montrent l'influence de la cinétique de la réaction cellulose \rightarrow composé intermédiaire (3). Pour la colonne 6, l'influence est importante sur v_3^t (- 52 %), m_3^p (- 12 %) et t_1^p (+ 10 %). Ces valeurs sont alors plus proches des résultats expérimentaux, en particulier pour v_3^t . Pour les colonnes 7 et 8, les variations rentrent dans les incertitudes du flux (colonnes 2 et 3).

Les colonnes 9 à 12 indiquent l'influence de la cinétique composé intermédiaire \rightarrow vapeurs (4). Celle-ci joue un rôle sur la formation, dans les premiers instants, du composé intermédiaire v_3^t (- 12 %), sur l'épaisseur de la couche de composé intermédiaire m_3^p (de - 16 à + 14 %) et sur v_1^p (+ 35 %). D'autre part, la température de surface de la cellulose varie peu au contraire de la température de surface du composé intermédiaire qui peut atteindre 1075 K. Les autres valeurs rentrent dans la fourchette donnée par les colonnes 2 et 3.

L'influence la plus importante est donc pour les valeurs de la colonne 6 ($k_{03} = 2,8 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ et $E_{a3} = 222 \text{ kJ mol}^{-1}$). L'influence de ces variations sur les résultats des deux autres flux étudiés au four à image est présentée dans les colonnes 13 et 14. Dans tous les cas, les différentes valeurs se rapprochent des valeurs expérimentales, en particulier pour v_3^t . Cette cinétique est proche de celle proposée par Antal et coll. (1995, 1998) dans certains travaux pour une réaction globale de décomposition de la cellulose en vapeurs (figure II.10). Il est donc possible qu'elle soit plus appropriée que celle utilisée par Bradbury et coll. (1979).

Il faut cependant noter que dans l'ensemble les résultats sont assez peu sensibles aux paramètres cinétiques et enthalpiques et que les variations rentrent souvent dans les erreurs expérimentales de mesure du flux incident. Un tel résultat résulte probablement du fait que, dans nos conditions expérimentales, la vitesse apparente est notablement contrôlée par des phénomènes de transfert de chaleur.

	1	2		3		4		5		6		7		
F_a (W m ⁻²)	4,0 10 ⁶	8%		-8%		-		-		-		-		
k_{30} (s ⁻¹)	2,8 10 ¹⁹	-		-		-		-		2,8 10 ¹⁷		2,8 10 ¹⁸		
E_{a3} (kJ mol ⁻¹)	242	-		-		-		-		222		232		
ΔH_3 (kJ kg ⁻¹)	40	-		-		0		-		-		-		
k_{40} (s ⁻¹)	3,2 10 ¹⁴	-		-		-		-		-		-		
E_{a4} (kJ mol ⁻¹)	198	-		-		-		-		-		-		
ΔH_4 (kJ kg ⁻¹)	418	-		-		-		200		-		-		
t_3^t (s)	0,088	0,083	-6	0,098	10	0,088	0	0,088	0	0,095	7	0,090	2	
v_3^t (mg s ⁻¹)	11,5	11,3	-2	13,1	12	9,5	-22	12,8	10	7,6	-52	12,5	8	
t_3^p (s)	0,169	0,158	-7	0,177	5	0,169	0	0,165	-2	0,177	5	0,175	3	
m_3^p (mg)	0,53	0,52	-2	0,55	3	0,58	8	0,49	-8	0,47	-13	0,50	-6	
t_1^t (s)	0,115	0,106	-8	0,125	8	0,114	-1	0,115	0	0,124	7	0,119	3	
v_1^t (mg s ⁻¹)	5,8	5,2	-12	6,1	4	5,9	1	6,9	16	5,3	-10	5,3	-9	
t_1^p (s)	0,149	0,137	-9	0,159	6	0,152	2	0,162	8	0,165	10	0,157	5	
v_1^p (mg s ⁻¹)	23,6	25,0	6	22,1	-7	25,8	9	25,7	8	24,0	2	24,0	2	
T_c (K)	716,2	718,3	0	712,2	-1	714,6	0	739,1	3	736,1	3	727,8	2	
T_{Cl} (K)	947,2	949,3	0	943,1	0	952,6	1	969,3	2	947,1	0	948,3	0	
	1	8		9		10		11		12		13		14
F_a (W m ⁻²)	4,0 10 ⁶	-		-		-		-		-		3,4 10 ⁶		2,7 10 ⁶
k_{30} (s ⁻¹)	2,8 10 ¹⁹	2,8 10 ²⁰		-		-		-		-		2,8 10 ¹⁷		2,8 10 ¹⁷
E_{a3} (kJ mol ⁻¹)	242	252		-		-		-		-		222		222
ΔH_3 (kJ kg ⁻¹)	40	-		-		-		-		-		-		-
k_{40} (s ⁻¹)	3,2 10 ¹⁴	-		3,2 10 ¹⁵		3,2 10 ¹³		3,2 10 ¹²		7,0 10 ¹²		-		-
E_{a4} (kJ mol ⁻¹)	198	-		208		188		178		178		-		-
ΔH_4 (kJ kg ⁻¹)	418	-		-		-		-		-		-		-
t_3^t (s)	0,088	0,086	-2	0,088	0	0,088	0	0,088	0	0,088	0	0,115		0,146
v_3^t (mg s ⁻¹)	11,5	12,5	8	10,2	-12	10,2	-12	10,2	-12	10,3	-12	7,5		5,9
t_3^p (s)	0,169	0,166	-2	0,173	2	0,173	2	0,173	2	0,172	2	0,214		0,325
m_3^p (mg)	0,53	0,55	4	0,46	-16	0,60	11	0,56	5	0,62	14	0,50		0,53
t_1^t (s)	0,115	0,111	-4	0,111	-4	0,118	3	0,122	6	0,119	3	0,144		0,181
v_1^t (mg s ⁻¹)	5,8	5,9	0	5,8	0	5,1	-14	5,2	-11	4,9	-18	4,5		3,7
t_1^p (s)	0,149	0,141	-6	0,139	-7	0,159	6	0,175	15	0,162	8	0,184		0,217
v_1^p (mg s ⁻¹)	23,6	23,1	-2	22,4	-5	26,6	11	36,1	35	27,1	13	20,6		15,8
T_c (K)	716,2	705,5	-2	712,7	0	716,3	0	731,1	2	718,3	0	731,2		725,1
T_{Cl} (K)	947,2	947,2	0	910,1	-4	994,8	5	1074,8	12	1011,2	6	941,1		931,5

Tableau V.4

Etude de sensibilité de différents paramètres (la colonne 1 est la référence ; un tiret dans les autres colonnes indique une valeur identique à cette colonne ; les nombres donnés après chaque colonne indiquent l'écart en % par rapport à la référence)

V.1.4.4. Hypothèses pour la formation du gaz par craquage thermique dans la phase vapeur

Les bilans de matière présentés dans le chapitre IV montrent que environ 10 % de gaz est formé. Il ne peut pas venir de la réaction (8) car nous n'observons pas de charbon. Il pourrait provenir d'un craquage secondaire des vapeurs dans une zone chaude du réacteur. Trois hypothèses sont formulées sur l'existence de cette zone :

► le craquage pourrait avoir lieu dans l'ensemble du réacteur en quartz. Calculons la température du mélange vapeurs (supposées libérées à 930 K) et argon (supposé à 298K), en supposant que ce mélange soit instantané. Soit G_v et G_{Ar} les débits massiques de v apeurs ($23,46 \cdot 10^{-6} \text{ kg s}^{-1}$ pour $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$) et d'argon ($1,25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ TPN soit $2,22 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$). La température de mélange s'écrit :

$$T_{\text{mélange}} = \frac{G_v T_{Cl} C_{pV} + G_{Ar} T_0 C_{pAr}}{G_v C_{pV} + G_{Ar} C_{pAr}} = \frac{23,46 \cdot 10^{-6} \times 930 \times 2500 + 2,22 \cdot 10^{-4} \times 298 \times 519}{23,46 \cdot 10^{-6} \times 2500 + 2,22 \cdot 10^{-4} \times 519} \quad (V.31)$$

C_{pV} est donné dans le tableau V.1 et C_{pAr} à 298 K dans Franck (1984).

On obtient une température de 501 K, trop faible pour avoir une décomposition des vapeurs en gaz, compte tenu des cinétiques supposées (chapitre II).

► le craquage pourrait avoir lieu dans la couche limite thermique à la surface chaude de la couche de composé intermédiaire.

► les vapeurs sont éjectées à une vitesse de $0,24 \text{ m s}^{-1}$ (calculée à 930 K pour une masse molaire moyenne des vapeurs de 324 mol g^{-1} correspondant au dimère et pour une vitesse de perte de masse de $23,46 \text{ kg s}^{-1}$ correspondant à $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$). Elles forment donc un jet chaud dans lequel la réincorporation du gaz froid (argon) ne serait que progressive. La température du jet serait donc supérieure à 501 K déterminée pour un mélange instantané et pourrait permettre un craquage des vapeurs en gaz.

Dans tous les cas, une partie du rayonnement concentré incident sur la pastille pourrait être également absorbé par des aérosols (provenant d'éjection de matière à la surface de la pastille) qui pourraient ainsi subir des réactions de craquage.

V.1.5. Résolution du problème en régime chimique

V.1.5.1. Hypothèses et équations utilisées

En régime chimique, la particule est suffisamment petite pour négliger la résistance au transfert de chaleur à l'intérieur de celle-ci. La température est considérée comme uniforme

dans toute la particule (Villermoux, 1993). Aucun bilan de matière expérimental n'a été fait en régime chimique car les quantités mises en jeu sont insuffisantes. Des calculs sont cependant présentés afin de pouvoir comparer certains résultats entre les deux types de modèle. La résolution du problème avec cette hypothèse simplificatrice a été effectuée et publiée (Boutin et coll. (1998)). Nous n'en rappellerons que quelques résultats essentiels.

Le problème est résolu dans le cas d'une plaque mince et pour l'ensemble des réactions du schéma de Broido-Shafizadeh (voies 3, 4 et 8 de la figure II.12). Les vitesses de réaction étant identiques dans toute la particule (température uniforme), il est possible de raisonner sur un taux de conversion global des composés. Soit X_3 , X_4 et X_8 les taux d'avancement de chaque réaction. La masse réduite X_j (par rapport à la masse de cellulose initiale) de chaque composé j s'écrit :

$$X_C = 1 - X_3 \quad (V.32)$$

$$X_{Cl} = X_3 - X_4 - X_8 \quad (V.33)$$

$$X_{Ch} = (\text{fraction Ch}) \times X_8 \quad (V.34)$$

$$X_G = (\text{fraction gaz}) \times X_8 \quad (V.35)$$

$$X_V = X_4 \quad (V.36)$$

Les bilans de matière s'écrivent :

$$dX_3 / dt = k_{03} \exp(-E_{a3} / (R_g T)) (1 - X_3) \quad (V.37)$$

$$dX_4 / dt = k_{04} \exp(-E_{a4} / (R_g T)) (X_3 - X_4 - X_8) \quad (V.38)$$

$$dX_8 / dt = k_{08} \exp(-E_{a8} / (R_g T)) (X_3 - X_4 - X_8) \quad (V.39)$$

avec les conditions initiales : $t = 0 \quad X_3 = X_4 = X_8 = 0$

La température étant uniforme, les réactions chimiques sont identiques en tout point de la particule. Celle-ci est donc un mélange homogène de cellulose et des produits de la réaction non volatils (composé intermédiaire et charbon) dont les propriétés sont indicées par « globale » dans les équations qui suivent.

La température étant uniforme, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, le bilan (V.9) s'écrit :

$$- \lambda_{\text{globale}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_C k_3 \Delta H_3 + \rho_{Cl} (k_4 \Delta H_4 + k_8 \Delta H_8) + \rho_{\text{globale}} C_{\text{pglobale}} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (V.40)$$

Ce bilan est écrit entre $x = 0$ et $x = L_C$ avec les conditions aux limites (V.11) et (V.12) et en combinant avec les bilans de matière (V.37) à (V.39) :

$$\alpha_{\text{abs}} F_i = \varepsilon \sigma T^4 + \rho_C L_{C0} \left(\frac{dX_3}{dt} \Delta H_3 + \frac{dX_4}{dt} \Delta H_4 + \frac{dX_8}{dt} \Delta H_8 \right) + \frac{m_{\text{globale}} C_{\text{pglobale}}}{S_p} \frac{dT}{dt} \quad (V.41)$$

avec :

$$\begin{aligned}
 m_{\text{globale}} C_{\text{pglobale}} &= m_{\text{C}} C_{\text{pC}} + m_{\text{Cl}} C_{\text{pCl}} + m_{\text{Ch}} C_{\text{pCh}} \\
 &= \rho_{\text{C}} L_{\text{C0}} S_{\text{p}} \left[(1 - X_3) C_{\text{pC}} + (X_3 - X_4 - X_8) C_{\text{pCl}} + (\text{fraction Ch}) X_8 C_{\text{pCh}} \right]
 \end{aligned} \quad (V.42)$$

condition initiale : $t = 0 \quad T = T_0$

En combinant les équations (V.41) et (V.42) :

$$\begin{aligned}
 \frac{dT}{dt} &= \frac{1}{(1 - X_3) C_{\text{pC}} + (X_3 - X_4 - X_8) C_{\text{pCl}} + (\text{fraction Ch}) X_8 C_{\text{pCh}}} \\
 &\quad \left[\frac{\alpha_{\text{abs}} F_i - \varepsilon \sigma T^4}{\rho_{\text{C}} L_{\text{C0}}} - k_3 (1 - X_3) \Delta H_3 - (k_4 \Delta H_4 + k_8 \Delta H_8) (X_3 - X_4 - X_8) \right]
 \end{aligned} \quad (V.43)$$

Pour α_{abs} , la valeur de réflectivité déterminée et le facteur d'absorption qui indique la partie du flux qui est absorbé dans la couche mince sont donnés dans l'annexe V.1.

$$\alpha_{\text{abs}} = 0,25 (1 - \exp(-1000 L_{\text{globale}})) \quad (V.44)$$

$$\text{avec } L_{\text{globale}} = L_{\text{C0}} \left(\frac{1 - X_3}{\rho_{\text{C}}} + \frac{X_3 - X_4 - X_8}{\rho_{\text{Cl}}} + (\text{fraction Ch}) \frac{X_8}{\rho_{\text{Ch}}} \right)$$

L'expression (V.43) donne donc l'évolution de la température de la particule et les équations (V.37) à (V.39) les évolutions des avancements des réactions. A partir des avancements est obtenu le taux de conversion de chaque produit (équations (V.32) à (V.36)).

V.1.5.2. Exemples de résolution

Le problème est résolu pour des C_p constants mais différents pour chaque composé. Ces valeurs ainsi que celles des constantes cinétiques et des enthalpies sont données dans le paragraphe V.1.3. (tableau V.1). Les équations précédentes sont résolues en utilisant la méthode de Runge-Kutta à 5 points, avec un pas de temps fixe de 10^{-4} s et $L_{\text{C0}} = 0,5$ mm.

Une partie du flux est transmis sans être absorbé dans l'épaisseur de la couche mince (matériau semi transparent). Nous allons donc définir le flux absorbé F_a' pour une couche mince comme étant le flux absorbé à l'instant initial :

$$\begin{aligned}
 F_a' &= \alpha_{\text{abs}} (L_{\text{globale}} = L_{\text{C0}}) F_i \\
 &\text{pour } L_{\text{C0}} = 0,5 \text{ m l'équation (V.44) permet de calculer } F_a' = 0,1 F_i
 \end{aligned} \quad (V.45)$$

Pour pouvoir comparer les résultats en régime chimique avec les résultats obtenus pour des pastilles sur la base des flux effectivement absorbés, nous prendrons pour F_a' les valeurs de F_a utilisées auparavant. La figure V.11 (pour $F_a' = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$) montre que la particule de cellulose commence à se décomposer vers 0,13 s. Une quantité importante de composé intermédiaire est produite (maximum de 90 % de la masse initiale de la particule). Celui-ci se décompose ensuite principalement en vapeurs. La température de la particule se stabilise nettement vers 780 K. Le tableau V.5 montre que les temps de début de réaction augmentent quand la densité de flux diminue, ce qui traduit un chauffage plus lent. Les températures se stabilisent dans tous les cas, cette température diminuant quand le flux diminue. Par contre, la

fraction maximale de composé intermédiaire et les fractions des autres composés en fin de réaction dépendent assez peu de la densité de flux.

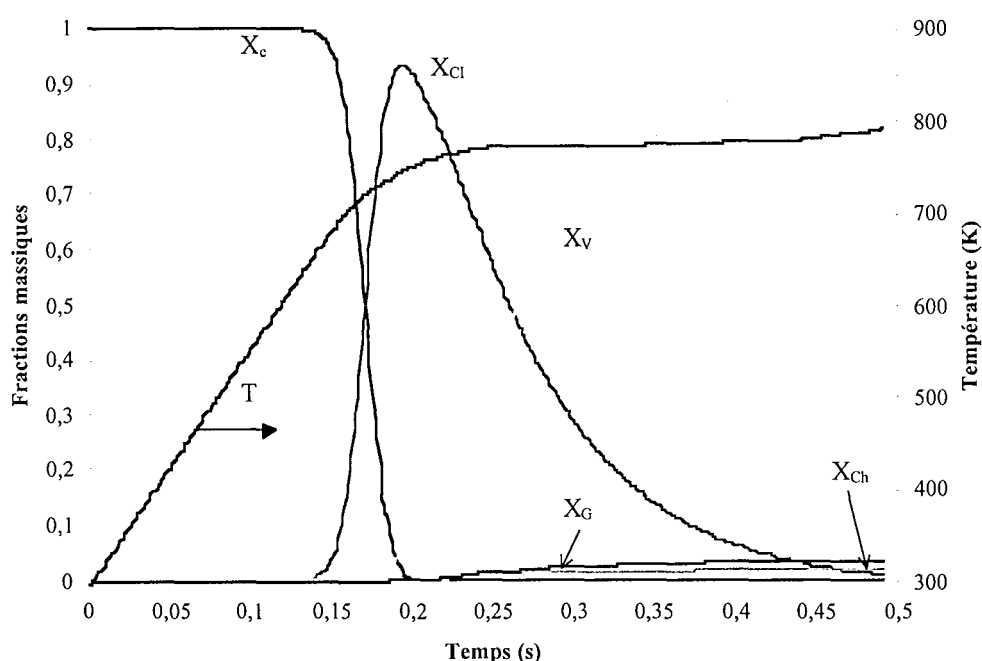


Figure V.11
Evolutions des fractions massiques et de la température
 $F_a' = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

$F_a' (\text{W m}^{-2})$	$4,0 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$
$t_d (X_c=0,99) (\text{s})$	0,127	0,150	0,185	1,090	2,180
$X_{Cl} \text{ max}$	93,2	92,8	92,7	90,4	89,3
$t_{Cl} \text{ de } X_{Cl} \text{ max} (\text{s})$	0,195	0,23	0,285	1,67	3,37
$t_r (X_{Cl}=0,01) (\text{s})$	0,491	0,579	0,725	4,81	13,38
$X_v (t) (\text{s})$	92,9	92,7	92,4	89,1	87,2
$X_{Ch} (t)$	2,1	2,2	2,3	3,5	4,1
$X_G (t)$	3,9	4,1	4,3	6,5	7,7
$T (t) (\text{K})$	790,9	786,4	781,2	721,8	673,4

Tableau V.5
Valeurs caractéristiques des courbes obtenues en régime chimique

V.1.5.3. Comparaisons entre les résultats de la modélisation pour une particule et pour une pastille

Les temps de début de réaction sont du même ordre de grandeur pour une particule et pour une pastille. Dans les deux cas, les vapeurs sont obtenues majoritairement.

La comparaison la plus intéressante est pour les températures. Cette comparaison est faite pour $F_a = F_a' = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$. Dans le cas des pastilles, deux température constantes apparaissent en régime permanent :

 ► une à l'interface entre la cellulose et le composé intermédiaire : environ 710 K. Elle correspond à la réaction de décomposition de la cellulose en composé intermédiaire.

 ► une à la surface du composé intermédiaire : environ 940 K. Elle correspond à la réaction de décomposition du composé intermédiaire en vapeurs.

Par contre, dans le cas d'une particule, il y a un début de stabilisation de la température au moment de la réaction cellulose → composé intermédiaire mais pas suffisant pour donner une température constante. Ce phénomène correspond à des temps entre 0,15 et 0,23 s sur la figure V.11. Au moment de la réaction composé intermédiaire → vapeurs, il y a par contre une stabilisation de la température autour de 780 K (pour des temps supérieurs à 0,3 s sur la figure V.11). Cette température est comprise entre les deux températures obtenues pour une pastille.

V.2. Transposition des résultats expérimentaux dans le cas de certains procédés réels de pyrolyse, sur la base des processus de transfert de chaleur échangée

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats obtenus dans ce travail avec les cas de certains procédés réels de pyrolyse. La comparaison se fera sur la base des densités de flux de chaleur échangés. Un coefficient d'échange de chaleur h est d'abord estimé. La densité de flux correspondante q est ensuite calculée par la formule :

$$q = h (T_p - T) \quad (V.46)$$

avec T_p : température de source chaude

T : température de la cellulose (prise à 740 K, température de réaction de la cellulose)

V.2.1. Cas d'une particule chauffée par rayonnement

Considérons le cas d'une particule chauffée par rayonnement d'une paroi à température constante sans contact direct. C'est par exemple le cas d'un lit tombant dans un four.

En supposant un facteur de forme égal à 1, la densité de flux transféré à la particule s'écrit :

$$q = \varepsilon \sigma (T_p^4 - T^4) \quad (V.47)$$

Pour simplifier, assimilons la paroi et la particule à deux corps noirs ($\varepsilon = 1$). Nous pouvons alors tracer l'évolution de la densité de flux transférée en fonction de la température de paroi (figure V.12).

V.2.2. Cas d'un matériau pressé sur une surface chaude en mouvement relatif (ablation)

Dans ce cas, la biomasse est en contact direct avec une paroi chaude avec laquelle elle est en mouvement relatif (Martin et coll., 1986). Dans une étude fondamentale, Lédé et coll. (1985) effectuent des expériences d'ablation avec des baguettes de bois pressées à différentes

pressions P_a sur un disque tournant chauffé à différentes températures. Les auteurs proposent une relation permettant d'estimer la densité de flux de chaleur transféré à la baguette :

$$q = 0,017 P_a (T_p - 740) \quad (V.48)$$

Sur la figure V.12 est représentée l'évolution de ce flux en fonction de la température du disque pour une pression de 10^6 Pa choisie arbitrairement.

Le principe de l'ablation est utilisé dans certains procédés. Dans le cas du « moulin à pyrolyse » de l'université « Colorado school of Mines, USA », la densité de flux de chaleur transféré est estimée entre $5,1$ et $6,8 \cdot 10^4$ $W m^{-2}$ (Cowdrey, 1987). En ce qui concerne le réacteur ablatif mis au point par Peacocke (1994), la densité de flux maximum transféré est estimée à $1,2 \cdot 10^5$ $W m^{-2}$.

Dans le cas du cône tournant de Jansen et coll. (1997), pour des particules de $0,3$ mm de diamètre et la vitesse de rotation maximale, un coefficient d'échange de chaleur de $1\ 154$ $W m^{-2} K^{-1}$ est obtenu.

V.2.3. Cas d'une particule chauffée dans un réacteur cyclone

Lédé et coll. (1992) ont étudié les transferts de chaleur élémentaires entre une particule et les parois d'un cyclone. Les auteurs négligent l'échange conductif direct entre la particule et la paroi. Ils supposent que l'échange de chaleur s'effectue à travers une fine couche de gaz qui sépare la particule de la surface chaude, autour du point effectif de contact. Pour une particule de diamètre $0,4 \cdot 10^{-3}$ m, ils obtiennent un coefficient h de $2\ 722$ $W m^{-2} K^{-1}$ soit une densité de flux de $9,8 \cdot 10^5$ $W m^{-2}$. Il faut cependant noter que cette valeur dépend également de la charge du réacteur et du diamètre des particules.

V.2.4. Cas d'une particule chauffée par un gaz

C'est par exemple le cas dans un lit fluidisé.

Le flux transféré à une particule isolée s'obtient de façon simplifiée à partir du nombre de Nusselt (Levenspiel, 1972) :

$$Nu = 2 = h D_p / \lambda \quad (V.49)$$

Les constantes physiques utilisées sont celles de l'air dont on peut trouver les variations en fonction de la température dans Franck (1984).

Pour une particule de diamètre $0,4$ mm à 740 K, la figure V.12 donne l'évolution de la densité de flux transférée à la particule en fonction de la température de l'air environnant.

V.2.5. Comparaison des résultats obtenus

La figure V.12 rassemble les résultats des calculs présentés dans les paragraphes précédents. Les résultats expérimentaux au four à image ont montré que pour des flux supérieurs à $9 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ on n'obtenait pas de formation de charbon à partir de cellulose. Cette valeur limite est également donnée sur la figure V.12. Une valeur légèrement inférieure de $5 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ a été calculée par Reed et coll. (1980).

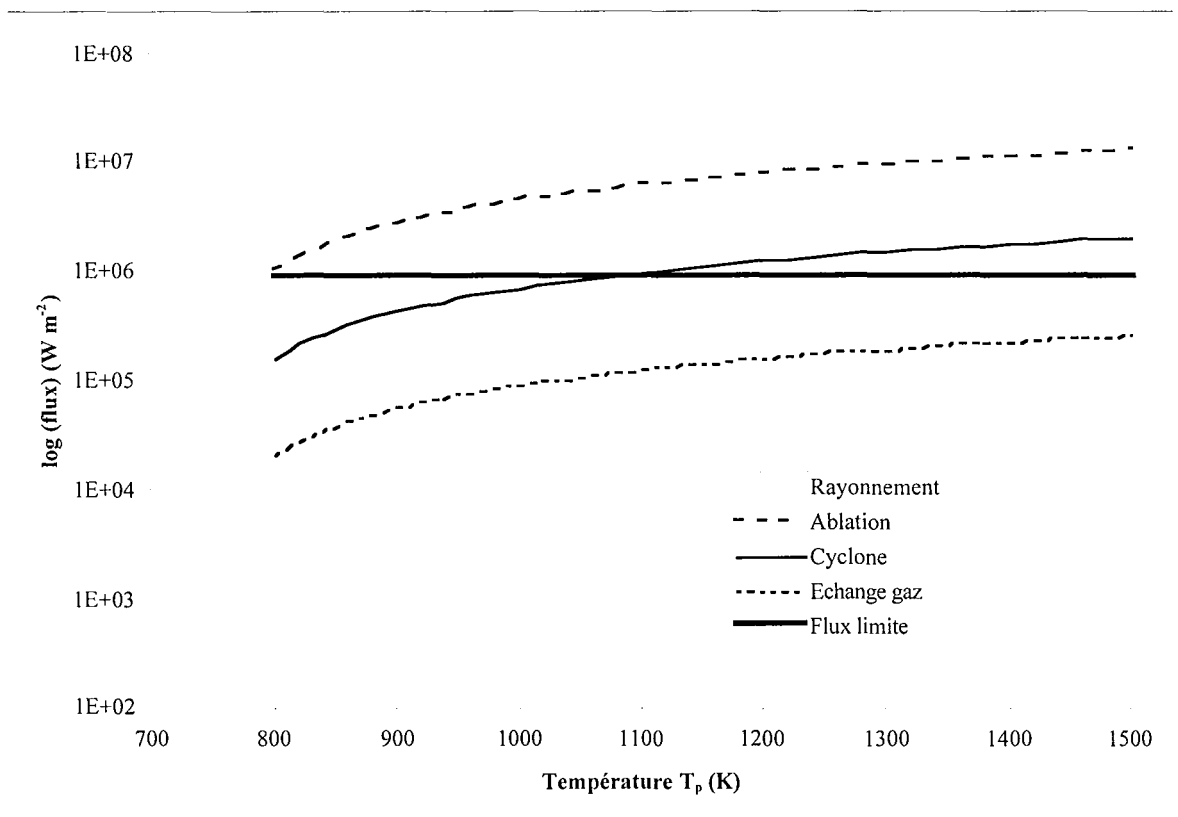


Figure V.12
Densités de flux transférées à une particule pour différents processus élémentaires

Il apparaît donc que les seuls cas pour lesquels le flux transféré est supérieur à cette limite sont le disque tournant de Lédé (1995) et le cyclone, qui reposent tous les deux sur le principe d'une particule pressée sur une paroi chaude. Dans le réacteur cyclone, il est effectivement possible d'obtenir très peu de charbon (4 %, voir le tableau V.7)

Dans tous les autres cas, le flux est plus faible et il y a une possibilité de formation de charbon. En pratique, une quantité non négligeable de charbon est effectivement formée (plus de 10 %, voir le tableau V.7). Les résultats de nos expériences ont cependant été obtenus sur de la cellulose, dont la tendance à faire du charbon est plus faible que dans le cas de la lignine qui peut donc influencer le comportement de la biomasse.

D'autre part, dans les cas réels, le flux transféré à la particule dépend de la température de celle-ci et diminue quand sa température augmente (voir les différentes expressions). Dans le cas du four à image, le flux dépend très peu de la température de l'échantillon. Il est également clair que ces estimations ont été faites dans le cas idéal où les phénomènes ne sont pas contrôlés par des processus de transfert de matière (externe notamment). Ceux-ci peuvent en effet intervenir, notamment au niveau du temps pendant lequel le composé intermédiaire reste exposé ou non au flux de chaleur incident. Cette comparaison est donc une première approximation et nécessiterait des calculs plus fins.

Références	Dispositif expérimental	Température imposée (K)	Charbon	Liquides organiques	Gaz	Eau
Scott et coll. (1988)	Réacteur vortex	873	8,9	51,1	19,9	17,8
Hajaligol et coll. (1982)	Lit fluidisé	1023	3,3	59,9	26,3	8,7
Lédé et coll. (1986b)	Cyclone	1321	4,0	16,5	79,5	-
Peacocke (1994)	Ablation	778	12,2	56,6	12,9	24,5
Czernik et coll. (1995)	Réacteur vortex	723	12,2	55,3	12,4	10,4
Peacocke (1994)	Lit fluidisé	797	14,4	54,1	16,4	14,8
Venderbosh et coll. (1997)	Cône tournant	783	8,1	61,5	14,0	0,0

Tableau V.7
Rendement des produits obtenus dans des procédés classiques

V.3. Conclusion

Les équations de bilan de matière et de chaleur sont résolues dans le cas correspondant aux expériences effectuées sur des pastilles de cellulose et dans celui du régime chimique (particule de petite taille).

Les résultats de la modélisation, pour les expériences du four à image, sont très satisfaisants. Les temps de début de réaction sont en accord, ce qui signifie principalement que les propriétés physiques des matériaux ont été correctement déterminées. Les évolutions des différentes masses sont également bien représentées sauf pour la vitesse de formation de la couche de composé intermédiaire, qui est légèrement plus importante dans le cas de la modélisation. En régime permanent, la température de l'interface cellulose-composé intermédiaire vaut 710 K et la température de surface du composé intermédiaire 940 K. Une étude de sensibilité a été effectuée afin de déterminer les paramètres influents. Il est cependant difficile d'en tirer des conclusions certaines car il y a probablement une limitation par le transfert de chaleur.

Dans le cas du four solaire, la modélisation représente moins bien les évolutions observées expérimentalement. Pour des pastilles de cellulose vierge, une partie non négligeable du rayonnement est absorbée dans l'épaisseur de la pastille. Il faudrait probablement tenir compte de cette absorption progressive dans le modèle pour mieux rendre compte des résultats expérimentaux.

Les équations ont été ensuite résolues dans le cas simplifié du régime chimique, pour lequel la température dans la pastille est supposée uniforme. Les températures de début de réaction sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la pastille. Par contre, une seule température constante est observée (780 K).

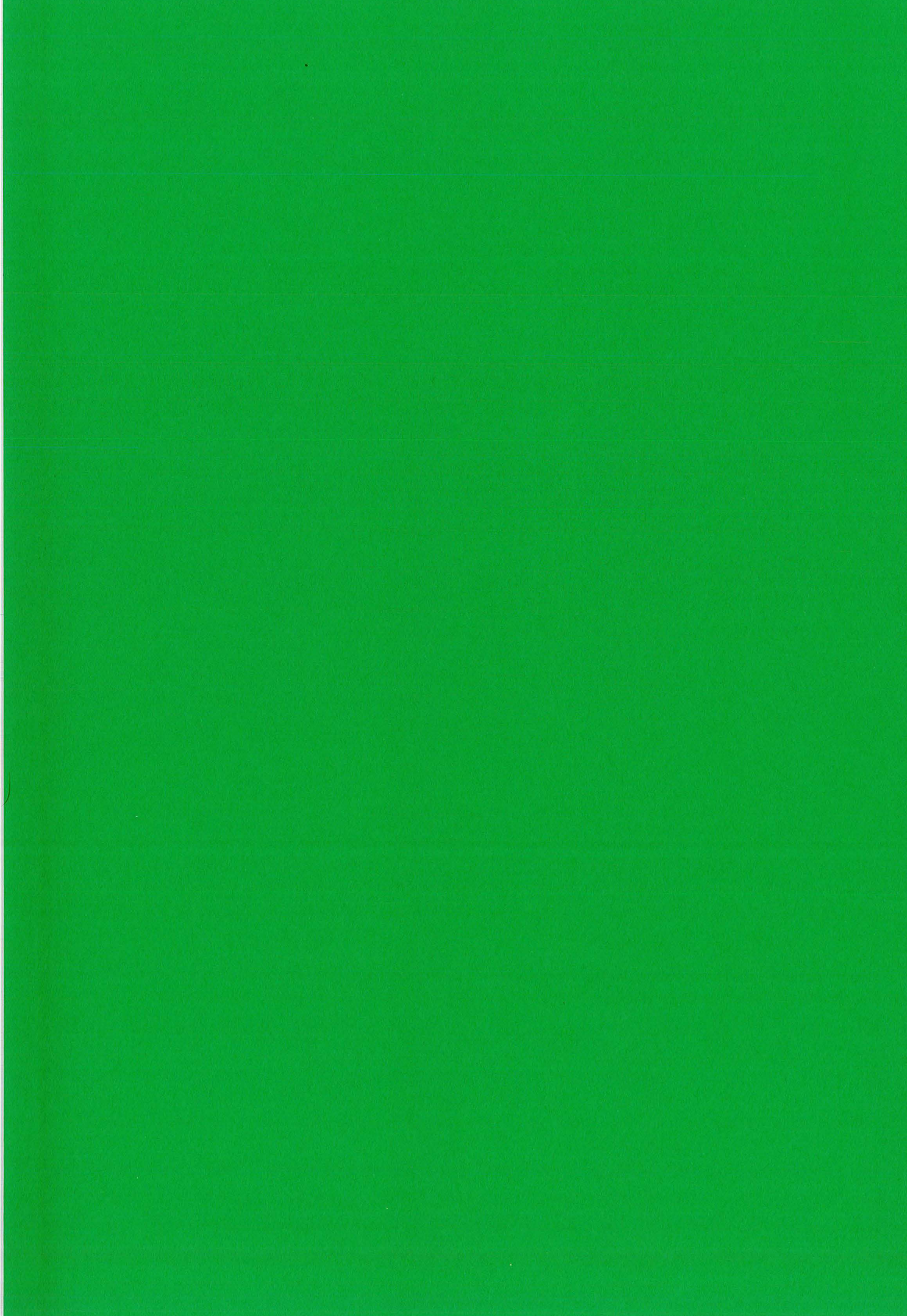
Dans la dernière partie sont présentés des calculs de densités de flux résultant de processus primaires de transfert de chaleur existant dans certains procédés réels. Les densités de flux transférées sont souvent inférieures à la limite déterminée pour la formation de charbon, sauf pour le réacteur cyclone. Ce résultat est cohérent avec les rendements obtenus dans les procédés courants qui comprennent souvent plus de 10 % de charbon, sauf pour le cyclone. D'autre part, le transfert de matière joue probablement un rôle important mais il n'a pas été étudié ici.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations.

In the second section, the author provides a detailed breakdown of the company's revenue streams. This includes sales from various product lines and services. The data shows a steady increase in revenue over the past year, which is attributed to strategic marketing efforts and product diversification.

The third section focuses on the company's operational costs. It identifies the major areas where expenses are incurred, such as salaries, rent, and utilities. The author notes that while these costs are significant, they are essential for the company's day-to-day operations and long-term growth.

Finally, the document concludes with a summary of the overall financial performance. It highlights the company's ability to manage its resources effectively and maintain a healthy profit margin. The author expresses confidence in the company's future prospects and outlines key areas for continued improvement.



Chapitre VI
Conclusion générale, discussion et
perspectives

Le présent travail de nature principalement fondamentale a porté sur l'analyse des processus primaires de dégradation de la biomasse en général et de la cellulose en particulier. L'étude bibliographique a mis en lumière que les influences de la température, des flux, des vitesses de chauffage et des durées de réaction sur ces processus ne sont pas clairement établies. La méthode expérimentale originale présentée dans ce travail et reposant sur l'utilisation de l'énergie lumineuse concentrée permet de contrôler certains de ces paramètres. Les flux disponibles sont propres et leur connaissance est précise (dispositifs de mesure originaux de la sphère intégrante et du COMEF). Les durées d'irradiation sont également précises et reproductibles.

L'utilisation du rayonnement concentré nécessite cependant quelques précautions. Le flux incident sur un matériau est en effet rarement celui utilisé réellement. Par exemple, dans le cas de pastilles de cellulose, une partie du flux est réfléchiée par la surface et une autre est transmise au travers de l'échantillon sans être absorbée (matériau semi transparent). Ce phénomène peut expliquer certains échecs, rapportés dans la littérature, de pyrolyse de particules de cellulose par un rayonnement concentré. De façon plus générale, le flux réellement absorbé dépendant de la nature du matériau peut évoluer en cours de réaction selon les produits formés. Dans la présente étude, les propriétés optiques des matériaux et de certains produits ont été déterminées ou estimées. Ainsi, les flux incidents et absorbés ont été clairement distingués dans la présentation des résultats et dans la modélisation. Des mesures ont également été faites pour déterminer l'évolution avec la température de la capacité calorifique massique et de la conductivité thermique des matériaux utilisés.

Une fois ces précautions prises, les résultats obtenus avec les deux concentrateurs de lumière utilisés (four à image et four solaire) sont précis et reproductibles. Entre les deux fours, les résultats sont très comparables sauf pour les vitesses de perte de masse des échantillons de cellulose. Cette différence est probablement due à l'effet conjugué de la différence d'axe (horizontal pour le four à image et vertical pour le four solaire) et de la présence ou non d'un jet de gaz inerte destiné à tremper les produits volatils en sortie de la zone de concentration de l'énergie lumineuse. Au four à image, les bilans de matière et les bilans en atomes C, H et O bouclent de façon très satisfaisante, montrant la bonne précision et la bonne reproductibilité de la méthode expérimentale utilisée malgré les très petites quantités de matière mises en jeu.

Une autre méthode largement utilisée pour élucider les mécanismes de décomposition thermique des solides est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les principales différences entre les deux méthodes sont les vitesses de chauffage de la cellulose (maximum de 1 K s^{-1} en ATG contre près de $4\,000 \text{ K s}^{-1}$ au four à image). D'autre part, l'ATG permet des réactions secondaires qui sont limitées le plus possible avec le dispositif expérimental utilisé au four à image. De ce point de vue là, les deux méthodes peuvent être complémentaires et ainsi fournir des résultats correspondant à des conditions externes différentes. L'étude bibliographique a également mis en lumière l'importance de la connaissance de la température réelle de l'échantillon. Celle-ci est difficile à mesurer en ATG et, pour l'instant, très délicate avec du

rayonnement concentré. Par contre, dans ce dernier cas, le flux réellement utilisé est bien connu, ce qui n'est pas le cas en ATG. La méthode utilisée dans le présent travail permet, contrairement à l'ATG, de s'affranchir en grande partie des limitations par des phénomènes de transfert de matière externe et de tremper les produits de la réaction.

Une autre méthode parfois utilisée est la pyrolyse ablative (exemple du disque tournant). Les valeurs des flux obtenus dans ce cas sont comparables à ceux du four à image. Ils sont cependant moins propres et constants. Par contre, le transfert de matière est plus efficace du fait de l'abrasion de la surface chaude externe qui enlève les produits de la réaction (composé intermédiaire par exemple) de la surface de contact.

D'un point de vue fondamental, ce travail a permis d'élucider certains points concernant les mécanismes, les schémas réactionnels et les constantes cinétiques de réaction de la cellulose. Les numéros de réaction indiqués se réfèrent à la figure II.12.

Il a été clairement établi que la cellulose forme directement un composé intermédiaire à courte durée de vie (voie 3). L'existence et la nature de celui-ci a fait l'objet de nombreuses controverses présentées dans l'étude bibliographique. Les résultats de ce travail devraient apporter un terme à ces discussions. Les photographies présentées montrent que le composé intermédiaire passe par une phase liquide au moment de la réaction, mais qu'il est solide à température ambiante. Il est soluble dans l'eau. Des analyses directes et non destructives (chromatographie couplée à un spectromètre de masse en phase liquide) ont montré qu'il est principalement constitué d'oligosaccharides anhydres de degrés de polymérisation de deux à sept. Il comprend également un autre composé de masse molaire déterminée mais de formule développée non encore connue. Cette composition ne dépend pas du flux incident ni de la durée d'irradiation. Le composé intermédiaire proviendrait donc d'une dépolymérisation des chaînes de cellulose par coupure entre deux cycles. En bout de chaîne, un pont est formé entre deux carbones du cycle (d'où le qualificatif « anhydre »). La dépolymérisation se poursuit jusqu'à produire des composés volatils condensables (voie 4) passant en phase gazeuse et récupérés sur le filtre et dans la zéolithe (lévoglucosane et cellobiosane). Un point important de ce travail a été de montrer que dans certaines conditions opératoires la pyrolyse de la cellulose peut ne donner naissance qu'à des liquides et vapeurs, sans formation de charbon.

Pour ces deux premières réactions, la modélisation d'une pastille de cellulose soumise à un rayonnement concentré a mis en évidence l'existence d'un phénomène proche d'une fusion pour la réaction de la décomposition de la cellulose en composé intermédiaire (température quasi constante d'environ 720 K) et d'un phénomène proche d'une ébullition pour la réaction du composé intermédiaire en vapeurs condensables (température quasi constante d'environ 930 K). Cette dualité disparaît pour des petites particules réagissant en régime chimique où seul existe un phénomène proche d'une ébullition avec une température constante d'environ 780 K. Ces résultats corroborent et généralisent ceux obtenus par ailleurs (« modèle de fusion ») dans le cas par exemple de la pyrolyse ablative.

L'étude bibliographique a montré différentes hypothèses pour la formation de gaz permanents et de charbon. Le gaz pourrait provenir directement de la cellulose (« gaz précoces », voie 2). Le temps de début de formation des gaz, supérieur à celui de formation du composé intermédiaire et des vapeurs (présent travail), montre que cette hypothèse n'est pas valable. Pour les cas sans formation de charbon, les gaz proviendraient donc uniquement de réactions secondaires (craquage thermique) des vapeurs (voie 6). Pour les cas avec formation de charbon, la composition des gaz recueillis est différente. Une partie accompagne probablement la formation de charbon (voie 8). C'est une première indication que le charbon serait produit à partir du composé intermédiaire. D'autre part, des observations visuelles ont montré que le charbon apparaît après le composé intermédiaire et qu'il se retrouve en surface de celui-ci. En outre, les analyses élémentaires ont indiqué que le charbon n'est pas un produit carboné pur mais provient d'un appauvrissement en H et O du composé intermédiaire. Pour toutes ces raisons, la production directe à partir de la cellulose (voie 1) est à exclure. Une autre voie (7) suppose que le charbon provient d'une recondensation des vapeurs sur la surface en réaction. Cette voie est également exclue car elle nécessite de hautes pressions non satisfaites ici. Pour toutes ces raisons, les gaz semblent donc produits à partir de craquages secondaires des vapeurs et, le cas échéant, accompagne la formation de charbon à partir du composé intermédiaire. Le schéma réactionnel qui en résulte est donc celui de Broido-Shafizadeh (figure II.5) avec en plus le craquage secondaire des vapeurs en gaz.

Les différents types de cellulose testés ne semblent pas influencer ces conclusions qualitatives. Par contre, l'ajout de H_3PO_4 a une influence sur les mécanismes avec l'apparition d'un nouveau composé (probablement la lévoglucosénone). Dans l'état actuel, il n'est pas possible de savoir sur quel acte primaire (dépolymérisation de la cellulose ou passage à l'état vapeurs) ce prétraitement agit, car cette nouvelle molécule se retrouve dans le composé intermédiaire et les vapeurs.

En ce qui concerne les constantes cinétiques associées au schéma, les évolutions des différentes masses avec la durée d'irradiation et le flux incident sont comparées avec les résultats d'une modélisation. Celle-ci repose sur l'étude de la compétition entre phénomènes de transferts de chaleur et cinétiques de réaction dans un modèle de multicouches séquentielles. L'accord des résultats expérimentaux et théoriques est très satisfaisant dans la majorité des cas étudiés. Ils montrent en particulier l'existence d'un régime transitoire suivi par un régime permanent. Les cinétiques utilisées sont celles du modèle de Broido-Shafizadeh. La constante cinétique proposée par Antal, initialement pour une seule réaction de décomposition de la cellulose en vapeurs, est utilisée pour la réaction de formation du composé intermédiaire. Elle donne de meilleurs résultats que celle proposée par Broido-Shafizadeh. Il est donc probable qu'elle représente correctement la réaction limitante de décomposition de la cellulose en composé intermédiaire. L'utilisation d'une cellulose fibreuse longue modifie les vitesses de réaction avec une formation de composé intermédiaire plus importante et une décomposition en vapeurs plus lente, même si la nature des produits formés n'est pas changée. L'étude de sensibilité sur les paramètres cinétiques a cependant montré que la cinétique globale de décomposition des pastilles est probablement contrôlée par le transfert de chaleur, ce qui interdit une détermination précise des cinétiques élémentaires. Pour en avoir une meilleure connaissance, il serait préférable d'opérer sur de petites particules réagissant en régime chimique, mais il est alors difficile de faire des bilans de matière fiables (quantités mises en jeu trop faibles).

D'un point de vue plus pratique, les résultats de ce travail donnent des informations sur les conditions d'obtention des produits solides, liquides et gazeux dans le cas du réacteur utilisé dans ce travail mais aussi dans le cas plus général de procédés réels.

Dans le cas des expériences sous rayonnement concentré, il se forme une couche liquide (composé intermédiaire) à la surface de la pastille. Il est probable que, généralement, une telle couche entoure les particules de biomasse en réaction et contribue à des phénomènes d'agglomérations. Il sera cependant difficile d'isoler pratiquement ce composé intermédiaire du fait de sa durée de vie courte sauf s'il est possible de mettre en oeuvre des techniques de trempe. La discussion sur les mécanismes a montré que les vapeurs proviennent de dépolymérisations successives de la cellulose, jusqu'à évaporation. La modélisation a cependant déterminé que la température de surface du composé intermédiaire était d'environ 930 K, température à laquelle seuls le lévoglucosane et le cellobiosane (degrés de polymérisation 1 et 2) peuvent se volatiliser. Or l'analyse chromatographique a montré la présence de produits plus lourds piégés sur le filtre. Ils pourraient provenir d'une repolymérisation en phase vapeur. Cette hypothèse peut être rejetée car de nouveaux composés de configurations différentes seraient alors trouvés par l'analyse. Ils proviendraient donc de matière éjectée du composé intermédiaire sous forme d'aérosols. La proportion plus importante de ces composés aux petits temps indique que cette éjection serait due au choc thermique subi par la cellulose dans les premiers instants et/ou à un entraînement mécanique par les espèces directement vaporisées. Au niveau du type de composé obtenu, les analyses montrent la présence de peu de composés dans les produits volatils. La littérature indique qu'un faible temps de séjour, une vitesse de chauffage importante et une température proche de 773 K sont nécessaires pour obtenir plus de liquide. Ces conditions, idéalement réalisées dans ce travail, indiquent qu'il est possible d'arrêter la décomposition des vapeurs au monomère de cellulose (lévoglucosane) et ainsi de limiter le nombre d'espèces obtenues, contrairement aux huiles obtenues classiquement en pyrolyse rapide.

L'étude sur les mécanismes a montré que les gaz permanents proviennent d'un craquage secondaire des vapeurs dans une zone chaude du réacteur. Il est difficile dans l'état actuel de préciser où se fait cette réaction. Le simple calcul de la température de mélange (vapeurs + gaz vecteur) dans le réacteur en quartz montre que cette dernière est beaucoup trop basse. Une autre hypothèse serait un chauffage par absorption du rayonnement concentré par les aérosols. Le craquage secondaire peut également avoir lieu dans la couche limite en surface du composé intermédiaire ou même au sein de celui-ci. Enfin, les vapeurs pourraient s'échapper du composé intermédiaire sous forme d'un jet gardant un certain temps son individualité thermique et où des réactions secondaires pourraient intervenir. Dans les procédés réels, la possibilité de chauffage par le rayonnement n'existe bien sûr pas. Le refroidissement par un gaz froid n'est pas possible pour les procédés dans lesquels les particules sont chauffées par un gaz chaud. Cette possibilité existe par contre dans le cas du réacteur cyclone où les particules sont chauffées par contact avec les parois. Dans le cas d'un craquage dans la couche limite, une formation de gaz serait inévitable, quel que soit le type de procédé employé.

Il a été montré que le charbon provient du composé intermédiaire. Une limite de flux effectivement absorbé par la particule a été déterminée pour son apparition. Cette valeur est plus élevée que celles calculées pour les processus élémentaires de transfert de chaleur dans les

procédés réels. Du charbon est alors toujours formé, sauf pour le réacteur cyclone qui permet d'avoir des flux proches de cette limite. Dans ces conditions, peu de charbon est effectivement produit.

Les résultats de ce travail qui concernent principalement la cellulose apportent des contributions sur la connaissance de la biomasse en général. L'étude bibliographique a montré que la cellulose pouvait gouverner la dégradation de l'ensemble de la biomasse. C'est probablement le cas pour la décomposition du solide. Par contre, en phase vapeur, les produits issus de la lignine sont plus stables que ceux issus de la cellulose et pourraient contrôler la décomposition. Il serait donc intéressant d'effectuer des prétraitements des pastilles de cellulose avec de la lignine (et du xylane) et d'étudier les conséquences sur les vitesses de décomposition et le type de produits obtenus.

Il serait d'autre part intéressant d'effectuer une meilleure trempe des vapeurs pour déterminer s'il est possible de ne pas former de gaz. Cela permettrait de définir un rendement maximum de production de liquide qui, même s'il serait difficile à atteindre dans un procédé classique, constituerait une limite haute. Pour la cellulose, les résultats de ce travail donnent une valeur autour de 90 % (le reste étant du gaz). Ces résultats pourraient être appliqués à un réacteur comme le cyclone qui permet d'avoir des flux assez proches de ceux utilisés dans ce travail.

La modélisation effectuée pourrait être améliorée. Pour s'affranchir des problèmes de transfert de chaleur, il faudrait faire des expériences sur des petites particules réagissant en régime chimique. Pour avoir des quantités de matière suffisantes, il faudrait un système continu, ce qui pose cependant un certain nombre de problèmes pratiques. D'autre part, il serait intéressant de résoudre le problème mathématique avec les propriétés physiques dépendant de la température et en prenant en compte l'absorption progressive du rayonnement dans l'épaisseur de la pastille. Enfin, la résolution pourrait être étendue aux cas expérimentaux avec formation de charbon.

De façon plus générale, le dispositif expérimental original du four à image pourrait servir à l'étude d'autres réactions thermiques rapides de type solide → liquide ou gaz.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and transfers between accounts.

The second part of the document provides a detailed breakdown of the accounting cycle. It outlines the ten steps involved in the process, from identifying the accounting entity to preparing financial statements. Each step is explained in detail, with examples provided to illustrate the concepts.

The third part of the document focuses on the classification of accounts. It discusses the different types of accounts used in accounting, such as assets, liabilities, equity, revenue, and expense accounts. It explains how these accounts are organized into a chart of accounts and how they are used to record transactions.

The fourth part of the document covers the journalizing process. It describes how transactions are recorded in the general journal and how they are then posted to the appropriate T-accounts. This process is essential for maintaining the double-entry system and ensuring that the accounting equation remains balanced.

The fifth part of the document discusses the preparation of financial statements. It explains how the information from the T-accounts is used to create the balance sheet, income statement, and statement of owner's equity. It also discusses the importance of adjusting entries and how they are used to ensure that the financial statements are accurate and up-to-date.

The sixth part of the document covers the closing process. It describes how the temporary accounts (revenue, expense, and owner's drawing) are closed to the permanent accounts (assets, liabilities, and equity) at the end of the accounting period. This process is necessary to reset the temporary accounts for the next period and to update the owner's equity account.

The seventh part of the document discusses the importance of internal controls. It explains how internal controls are used to prevent and detect errors and fraud in the accounting system. It provides examples of internal controls and discusses how they can be implemented in a business.

The eighth part of the document covers the use of accounting software. It discusses the benefits of using accounting software and provides an overview of the different types of software available. It also discusses the importance of data security and backup procedures when using accounting software.

The ninth part of the document discusses the role of the accountant. It explains the different types of accountants and the responsibilities of each. It also discusses the importance of ethics in the accounting profession and provides examples of ethical dilemmas that accountants may face.

The tenth part of the document covers the future of accounting. It discusses the impact of technology on the accounting profession and the need for accountants to stay current in their skills. It also discusses the importance of communication and teamwork in the accounting profession.

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

Nomenclature

C_{pj}	capacité calorifique massique du composé j ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
dx	longueur d'intégration (m)
dV	volume d'intégration (m^3)
D_p	diamètre d'une particule (m)
D_t	diamètre du réacteur (m)
dif_j	diffusivité thermique du composé j ($m^2\ s^{-1}$)
E_{ai}	énergie d'activation de la réaction i ($J\ mol^{-1}$)
E_n	densité de flux mesurée dans la n ^{ième} fenêtre du COMEF ($W\ m^{-2}$)
Et	écart type ($= \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}$ où \bar{x} est la moyenne arithmétique des N x_i)
f	facteur d'absorption
F	foyer commun du four à image
F_1	foyer du miroir M_1 (lampe) du four à image
F_2	foyer du miroir M_2 (dispositif expérimental) du four à image
F_i	densité de flux incidente au foyer F_2 ($W\ m^{-2}$)
F_a	densité de flux absorbée par une pastille ($W\ m^{-2}$)
F_a'	densité de flux absorbée par une particule (régime chimique) ($W\ m^{-2}$)
G_j	débit massique ($kg\ s^{-1}$)
h	coefficient d'échange de chaleur ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)
h_j	enthalpie du composé j ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
I_0	flux qui pénètre à la surface d'une pastille (W)
I	flux qui pénètre à une distance x de la surface d'une pastille (W)
k_i	vitesse de la réaction i $k_i = k_{0i} \exp(-E_{ai} / (R_g T))$ (s^{-1})
k_{0i}	facteur préexponentiel (s^{-1})
L_{j0}	épaisseur initiale du composé j (m)
L_j	épaisseur du composé j à un temps t (m)
m_{j0}	masse initiale de composé j (kg)
m_j	masse de composé j à un temps t (kg)
m_3^p	masse moyenne du composé intermédiaire en régime permanent (kg)
M_1	miroir 1 du four à image dont les foyers sont F_1 et F
M_2	miroir 2 du four à image dont les foyers sont F_2 et F (contre-miroir)
P	pression de compactage (kg)
P_a	pression pour le disque tournant (Pa)
q	densité de flux de chaleur transférée à une particule ($W\ m^{-2}$)
R_n	position du dispositif d'occultation au four à image ($n = 1-4$)

R_g	constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S_n	aire de la $n^{\text{ième}}$ fenêtre du COMEF (m^2)
S_p	surface d'une pastille (m^2)
t	temps (s)
t_d	temps de début de réaction en régime chimique (s)
t_{CI}	temps pour lequel la fraction de composé intermédiaire passe par un maximum en régime chimique (s)
t_f	temps de fin de réaction en régime chimique (s)
t_i^t	temps de début du régime transitoire (s)
t_i^p	temps de début du régime permanent (s)
t_3^{tv}	temps de début d'apparition visuelle du composé intermédiaire (s)
T_n	positions d'occultation au four solaire ($n = 0-6$)
T	température (K)
T_C	température de surface de la cellulose en régime permanent (K)
T_{CI}	température de surface du composé intermédiaire en régime permanent (K)
T_f	température de fusion d'un polymère (K)
T_p	température de source chaude (K)
T_v	température de transition vitreuse d'un polymère (K)
T_0	température ambiante (298 K)
u_j	vitesse de rétrécissement du composé j (m s^{-1})
v_i^t	vitesse d'évolution dans les bilans de matière en régime transitoire (kg s^{-1})
v_i^p	vitesse d'évolution dans les bilans de matière en régime permanent (kg s^{-1})
V	vitesse de gaz (m s^{-1})
x	longueur (m), axe perpendiculaire à la surface de la pastille
X_i	avancement de la réaction i (régime chimique)
X_j	masse réduite du composé j (régime chimique)
Z	coefficient d'extinction

Symboles grecs

α_j	réflectivité du composé j
α_{abs}	fraction de flux absorbée en régime chimique
ε	facteur d'émissivité du composé
ΔH_{i0}	enthalpie de la réaction i à T_0 (J kg^{-1})
ΔH_i	enthalpie de la réaction i à T (J kg^{-1})
λ	longueur d'onde (m)
λ_j	conductivité thermique du composé j ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ρ_j	masse volumique du composé j (kg m^{-3})
σ	constante de Stefan Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)
μ	viscosité dynamique ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Nombres adimensionnels

Nu nombre de Nusselt ($= \frac{hD_p}{\lambda}$)

Constituants des analyses HPLC

- C1 oligosaccharides anhydres de degré de polymérisation supérieurs à 3
- C2 cellobiosane
- C3 composé de masse molaire 233 g mol⁻¹
- C4 lévoglucosane
- C5 composé de temps de rétention 9,5 min

Indices

- A composé utilisé pour écrire les équations générales de la modélisation
- Ar argon
- B composé utilisé pour écrire les équations générales de la modélisation
- C cellulose
- Ch charbon
- CI composé intermédiaire
- G gaz
- V vapeurs

Réactions i (figure II.12)

- 3 cellulose → composé intermédiaire
- 4 composé intermédiaire → vapeurs
- 6 vapeurs → gaz
- 8 composé intermédiaire → charbon + gaz

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity.

The second part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting cycle, which consists of eight steps: identifying the accounting cycle, analyzing and journalizing the transactions, posting to the ledger, preparing a trial balance, adjusting the accounts, preparing financial statements, and closing the books. Each step is explained in detail, with examples and practical advice.

The third part of the document focuses on the preparation of financial statements. It covers the balance sheet, the income statement, and the statement of owner's equity. It explains how these statements are derived from the accounting records and how they provide a comprehensive view of the company's financial health.

The fourth part of the document discusses the importance of internal controls. It outlines various control procedures, such as segregation of duties, authorization, and documentation, which are essential for preventing errors and fraud. It also discusses the role of the auditor in verifying the accuracy of the financial statements.

The fifth part of the document covers the final steps of the accounting process, including the closing of the books and the preparation of the final financial statements. It explains how the temporary accounts are closed to the permanent accounts and how the final financial statements are prepared and presented.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations.

In the second section, the author provides a detailed breakdown of the monthly budget. It includes categories for housing, utilities, food, and entertainment. Each category is further divided into sub-items, allowing for a granular view of where the money is being spent.

The third section focuses on debt management. It outlines strategies for paying off credit cards and student loans as quickly as possible. The author suggests using the debt snowball method, where you focus on paying off the smallest debts first to gain momentum.

Finally, the document concludes with advice on saving for the future. It encourages setting up automatic savings plans and investing in a diversified portfolio. The author stresses that consistent saving is key to achieving long-term financial goals.

Bibliographie

Ahuja, P. ; Kumar, S. ; Singh, P.C. « A Model for Primary and Heterogeneous Secondary Reactions of Wood Pyrolysis », *Chem. Eng. Tech.*, **1996**, vol. 19, pp. 272-282.

Andries, J. ; De Jong, W. ; Hein, K.R.G. « Co-gasification of Biomass and Coal in a Pressurised Fluidised Bed Gasifier », in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Kaltschmitt, M. et Bridgwater, A.V., Eds., **1997**, pp. 172.

Antal, M.J. « Effects of Reactor Severity on the Gas Phase Pyrolysis of Cellulose, and Kraft Lignin, derived Volatil Matter », *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1983**, vol. 22, pp. 366-375.

Antal, M.J. ; Varhegyi, G. « Cellulose Pyrolysis Kinetics : The Current State of Knowledge », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, vol. 34, pp. 703-717.

Antal, M.J. ; Croiset, E. ; Dai, X. ; DeAlmeida, C. ; Mok, W.S.L. ; Norberg, N. ; Richard, J.R. ; Al Majthoub, M. « High - Yield Biomass Charcoal », *Energy and Fuels*, **1996**, vol. 10, pp. 652-658.

Antal, M.J. ; Varhegyi, G. ; Jakab, E. « Cellulose Pyrolysis Kinetics : Revisited », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, vol. 37, pp. 1267-1275.

Arisz, P.W. ; Lomax, J.A. ; Boon, J.J. « High-Performance Liquid Chromatography / Chemical Ionization Mass Spectrometric Analysis of Pyrolysates of Amylose and Cellulose », *Anal. Chem.*, **1990**, vol. 62, pp. 1519-1522.

Arnaud, P. « Cours de chimie organique », Collection *Enseignement de la chimie*, Gauthier-Villars, Ed. Paris, **1967**.

Arsenau, D.F. « Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose », *Can. J. Chem.*, **1971**, vol. 49, pp. 632-638.

Beenackers, A.A.C.M. ; Maniatis, K. « Gasification Technologies for Heat and Power from Biomass », in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Kaltschmitt, M. et Bridgwater, A.V., Eds., **1997**, pp. 24.

Benabdallah, B. ; Carré, J. ; Khennas, S. ; Vergnet, L.F. ; Ossoukaii, P. « Guide biomasse-Energie », collection *Etudes et filières*, **1994**.

Bilbao, R. ; Millera, A. ; Arauzo, J. « Product Distribution in the Flash Pyrolysis of Lignocellulosic Materials in a Fluidised Bed », *Fuel*, **1988**, vol. 67, pp. 1586-1588.

Boocock, D.G.B. ; Allen, S.G. ; Chowdhury, A ; Fruchtl, R. « Producing, Evaluating, and Upgrading Oils from Steam Liquefaction of Poplar Chips », *J. American Chemical Society*, **1988**, vol. 376, pp. 92-103.

Boon, J.J. ; Pastorova, I. ; Botto, R.E. ; Arisz, P.W. « Structural Studies on Cellulose Pyrolysis and Cellulose Chars by PYMS, PYGCMS, FTIR, NMR and by Wet Chemical Techniques », *Biomass and Bioenergy*, **1994**, vol. 7, pp. 25-32.

Boutin, O. ; Ferrer, M. ; Lédé, J. « Radiant flash Pyrolysis of Cellulose - Evidence for the Formation of Short Life Time Intermediate Liquid Species », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1998**, vol. 47, pp. 13-31.

Bouvier, J.M. ; Gelus, M. ; Maugendre, S. « Direct Liquefaction of Wood by Solvolysis », *J. American Chemical Society*, **1988**, vol. 376, pp. 129-138.

Bradbury, A.G.W. ; Sakai, Y. ; Shafizadeh, F. « A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose », *Journal of Applied Polymer Science*, **1979**, vol. 23, pp. 3271-3280.

Bridgwater, A.V. « Fast Pyrolysis of Biomass in Europe », in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Kaltschmitt, M. et Bridgwater, A.V., Eds., **1997**, pp. 172.

Broido, A. ; Nelson, M.A., *Combust. Flame*, **1975**, vol. 24, pp. 263.

Broido, A. « Kinetics of Solid Phase Cellulose Pyrolysis », in F. Shafizadeh (Ed.), *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins*, Academic Press, New York, **1976**, pp. 19-36.

Chan, W.C.R. ; Kelbon, M. ; Krieger, B.B. « Product Formation in the Pyrolysis of Large Wood Particles », *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Overend, R.P., Ed., Elsevier Applied Science Publishers, New York, **1985**, pp. 219-236.

Clément, L. ; Rivière, C. « La cellulose et les éthers cellulosiques », Ch. Béranger, Ed., Paris, **1920**.

Commission du CME (Conseil mondial de l'énergie) « L'énergie pour le monde de demain - Réalités, véritables options et actions à entreprendre », *Editions Technip*, Paris, **1993**.

Cowdrey, C. « Measurement of the Mass and Energy Balance in Contact Fast Pyrolysis of wood », MASc thesis, **1987**, Colorado School of Mines, Boulder, USA, T-3459.

Cozzani, V. ; Lucchesi, A. ; Stoppato, G. ; Maschio, G. « A New Method to Determine the Composition of Biomass by Thermogravimetric Analysis », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1997**, vol. 75, pp. 127-133.

Curtis, L.J. ; Miller, D.J. « Transport Model with Radiative Heat Transfert for Rapid Cellulose Pyrolysis », **1988**, vol. 27, pp. 1 775.

Czernik, S. ; Scahill, J. ; Diebold, J.P. « The Production of Liquid Fuel by Fast Pyrolysis of Biomass », Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, vol.2, *American Chemical Society*, **1995**, pp. 429-436.

Degiovanni, A. « Diffusivité et méthode flash », *Rev. Gen. Therm. Fr.*, **1977**, vol. 185, pp. 420-442.

Déglise, X. ; **Lédé, J.** « Valorisation énergétique de la biomasse par voie thermique », *Entropie*, **1980**, vol. 94, pp. 24-37.

Dessus, B. ; **Pharabod, F.** « L'énergie solaire », collection *Que sais-je?*, Presses universitaires de France, Paris, **1996**.

Di Blasi, C.; **Russo, G.** « Modelling of Transport Phenomena and Kinetics of Biomass Pyrolysis », in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Eds., Blackie Academic and Professional, London, **1994**.

Di Blasi, C. « Kinetic and Heat Transfert Control in the Slow and Flash Pyrolysis of Solids », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996a**, vol. 35, pp. 37-46.

Di Blasi, C. « Heat, Momentum and Mass Transport through a Shrinking Biomass Particule Exposed to Thermal Radiation », *Chemical Engineering Science*, **1996b**, vol. 51, pp. 1121-1132.

Di Blasi, C. « Influences of Physical Properties on Biomass Devolatilization Characteristics », *Fuel*, **1997**, vol. 76, pp. 957-964.

Diebold, J.P. « Ablative Pyrolysis of Macroparticules of Biomass », *Proceedings of Specialists Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass*, Copper Mountain, Colorado, 19-22 Octobre, **1980**, SERI/CP-622-1096, pp. 237-251.

Diebold, J.P. « The Cracking Kinetics of Depolymerized Biomass Vapours in a Continuous, Tubular Reactor », M.Sc. thesis, Colorado School of Mines, Denver, CO, **1985**.

Diebold, J.P.; **Power, A.J.** « Engineering Aspects of the Vortex Pyrolysis Reactor to Produce Primary Pyrolysis Oil Vapours for use in Resins and Adhesives », *Research in Thermochemical biomass conversion*, Bridgwater, A.V. et Kuester, J.L. (Eds), Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, **1988**, pp. 609-628.

Diebold, J.P. « A Unified, Global Model for the Pyrolysis of Cellulose », *Biomass and Bioenergy*, **1994**, vol. 7, pp. 75-85.

Diebold, J.P.; **Bridgewater, A.V.** « Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels » in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A. V., Boocock, D.G.B., Eds., Blackie Academic and Professional, London, **1996**.

Diebold, J.P.; **Brigwater, A.V.** « Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels », **1997**, *Developments in Thermochemical Conversion*, Chapman et Hall, pp. 27-43.

Dumon, R.; Gélus, M. « Valorisation chimique du Bois », *Les Objectifs Scientifiques de Demain* (Edition Masson), Paris, **1982**.

Elorza-Ricart, E. ; Boutin, O. ; Grandjean, C. ; Ferrer, M. ; Lédé, J. (**2000**) En cours de rédaction.

Essig, M.G. ; Richards, G.N. ; Schenck, E.M. « Mechanism of Formation of the Major Volatile Products from the Pyrolysis of Cellulose », in *Chemistry and Wood Chemistry Technology*, Scherch, C., Ed., J. Wiley & Sons, New York, **1989**.

Font, R. ; Marcilla, A ; Verdu, E. ; Devesa, J. « Kinetics of the Pyrolysis of Almond Shells and Almond Shells impregnated with CoCl_2 in a Fluidized Bed Reactor and in a Pyroprobe 100 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, vol. 29, pp.1846-1855.

Font, R. ; Marcilla, A ; Verdu, E. ; Devesa, J. « Thermogravimetric Kinetic Study of the Pyrolysis of Almond Shells and Almond Shells Impregnated with CoCl_2 », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1991**, vol. 21, pp. 249-264.

Franck, M.W. « Heat Transfert », Addison-Wesley Publishing Company, London, **1984**.

Goring, D.A.I. « Thermal Softening of Lignine, Hemicellulose and Cellulose », 49th Annual Meeting of the Technical Section, *Canadian Pulp and Paper Association*, Montréal, **1963**, pp. T517-T527.

Graboski, M. ; Bain, R. « Properties and Biomass Relevant to Gasification » dans « *Biomass Gasification. Principles and Technology* », Reed, T.B., ed., **1981**.

Graham, R.G. ; Bergougnou, M.A.; Freel, B.A. « The Kinetics of Vapour-Phase Cellulose Fast Pyrolysis Reactions », *Biomass and Bioenergy*, **1994**, vol. 7, pp. 33-47.

Gronli, M. « A Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass », *MS Thesis*, The Noryegian University of Science and Technologie, **1996**.

Hajaligol, M.R. ; Peters, W.A. ; Howard, J.B. ; Longwell, J.P. « Product Compositions and Kinetics for Rapid Pyrolysis of Cellulose », *Indust. Engng. Chem. Process Des. Devel.*, **1982**, vol. 21, pp. 457-465.

Jansen, A.M.C. ; Prins, W. ; Van Swaij, W.P.M. « Development of a Small Integrated Pilot Plant for Flash Pyrolysis of Biomass », in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B, Eds., Blackie Academic and Professional, London, **1997**, vol. 1, pp. 368-377.

Johansson, L.S. ; Campbell, J.M. ; Koljonen, K. ; Stenius, P. « Evaluation of Surface Lignin and Cellulose Fibers with XPS », *Applied Surface Science*, **1999**, vol. 145, pp. 92-95.

Kilzer, F.J. ; Broido, A. « Speculations on the Nature of Cellulose Pyrolysis », *Pyroynamics*, **1965**, vol. 2, pp. 151-163.

Koufopoulos, C.A. ; Maschio, G. ; Lucchesi, A. « Kinetic Modelling of the Pyrolysis of Biomass and Biomass Components », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1989**, vol. 67, pp. 75-84.

Lédé, J. ; Panagopoulos, J ; Li, H.Z. ; Villiermaux, J. « Fast Pyrolysis of Wood : Direct Measurement and Study of Ablation Rate », *Fuel*, **1985**, vol. 64, pp. 1514-1520.

Lédé, J. ; Li, H.Z. ; Villiermaux, J. ; Martin, H. ; Moyne, C. ; Degiovanni, A. « Ablative Melting of a Solid Pressed against a Heated Wall », *Int. Journal Heat Mass Transfer*, **1986a**, vol. 29, pp. 1407-1415.

Lédé, J. ; Verzaro, F. ; Antoine, B. ; Villiermaux, J. « Flash Pyrolysis of wood in a cyclone reactor », *Chem. Eng. Proc.*, **1986b**, vol. 20, pp. 309-317.

Lédé, J. ; Li, H.Z. ; Villiermaux, J. « Fusion - Like Behaviour of Wood Pyrolysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1987**, vol. 10, pp. 291-308.

Lédé, J. ; Li, H.Z. ; Villiermaux, J. « Pyrolysis of Biomass. Evidence for a Fusion - Like Phenomenon », *J. American Chemical Society*, **1988**, vol. 376, pp. 66-78.

Lédé, J. ; Li, H.Z ; Soullignac, F. ; Villiermaux, J. « Le cyclone réacteur », *Chemical Eng. J.*, **1989**, vol. 42, pp. 103.

Lédé, J. ; Li, H.Z ; Soullignac, F. ; Villiermaux, J. « Le cyclone réacteur. IV : Mesure de l'efficacité des transferts de chaleur entre les parois et les phases gazeuse et solide », *Chemical Eng. J.*, **1992**, vol. 48, pp. 83-99.

Lédé, J. « Reaction Temperature of Solid Particules Undergoing an Endothermal Volatilization. Application to the Fast Pyrolysis of Biomass », *Biomass and Bioenergy*, **1994**, vol. 7, pp. 49-60.

Lédé, J. « Transformation thermochimique de la biomasse », étude bibliographique effectuée dans le cadre du programme *ECOTECH*, **1995**.

Lédé, J. ; Diebold, J.P. ; Peacocke, G.V.C. ; Piskorz, J. « The Nature and Properties of Intermediate and Unvaporized Biomass Pyrolysis Materials » in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A. V., Boocock, D.G.B., Eds., Blackie Academic and Professional, London, **1996a**.

Lédé, J. « Influence of the Heating Conditions on the Thermal and Chemical Behaviour of Solid Undergoing a Fast Endothermic Decomposition », *Journal of Thermal Analysis*, **1996b**, vol. 46, pp. 67-84.

Lédé, J. ; Pharabod, F. « Chimie solaire dans le monde et en France », *Entropie*, **1997**, vol. 204, pp. 47-55.

Levenspiel, O. « Chemical reaction Engineering », **1972**, John Wiley & Sons (Ed.), Canada, 2^{ème} édition.

Liden, A.G. ; Berruti, F. ; Scott, D.S. « A Kinetic Model for the Production of Liquids from the Flash Pyrolysis of Biomass », *Chem. Eng. Comm.*, **1988**, vol. 65, pp. 207-221.

Lucas, J. « Liquid fuels from biomass », *Chemistry & Industry*, **1997**, pp. 540.

Martin, H. ; Lédé, J. ; Li, H.Z. ; Villermaux, J. ; Moyne, C.; Degiovanni, A. « Ablative Melting of a Solid Cylinder Perpendicularly Pressed Against a Heated Wall », *Int. J. Heat Mass Transfer*, **1986**, vol. 29, pp. 1407-1415.

Maschio, G. ; Lucchesi, A. ; Koufopoulos, C.A. « Study of Kinetic and Transfert Phenomena in the Pyrolysis of Biomass Particules » in Bridgwater, A.V., Ed., *Advances in thermochemical biomass conversion*, **1994**, pp. 746-759, Blackie Academic and Professional, New York.

Meier, D. ; Oasmaa, A. ; Peacocke, G.V.C. « Properties of Fast Pyrolysis Liquids : Status of Test Methods » in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Eds., Blackie Academic and Professional, London, **1997**.

Miller, R.S. ; Bellan, J. « Analysis of Reaction Products and Conversion Time in the Pyrolysis of Cellulose and Wood Particules », *Combust. Sci. and Tech.*, **1996**, vol. 119, pp. 331-373.

Miller, R.S. ; Bellan, J. « A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Surimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetic », *Combust. Sci. and Tech.*, **1997**, vol. 126, pp. 97-137.

Miller, R.S. ; Bellan, J. « Numerical Simulation of vortex Pyrolysis Reactor for Condensable Tar Production from Biomass », *Energy and Fuels.*, **1998**, vol. 12, pp. 25-40.

Milne, T. « Pyrolysis - The Thermal Behavior of Biomass Below 600 °C » in *Biomass Gasification. Principles and Technology* , Reed, T.B., Ed., **1981**.

Milne, T.A.; Evans, R.J. « Molecular Characterisation of the Pyrolysis of Biomass - I : Applications », *Energy and fuels*, **1996**, vol. 1, pp. 311.

Milosavljevic, I. ; Suuberg, E.M. « Cellulose Thermal Decomposition Kinetics : Global Mass Loss Kinetics », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, vol. 34, pp. 1081-1091.

Mok, W.S.L. ; Antal, M.J. « Effects of Pressure on Biomass Pyrolysis. II. Heats of Reaction of Cellulose Products », *Thermochemica Acta*, **1983**, vol. 68, pp. 165-186.

- Narayan, R. ; Antal, M.J.** « Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, vol. 35, pp. 1711-1721.
- Nimz, H.** « Chemistry of Potential Chromophoric Groups in Beech Lignin », TAPPI, **1973**, vol. 56, pp. 124-126.
- Nordin, S.B. ; Nyren, J.O. ; Back, E.L.** « An Indication of Molten Cellulose Produced in a Laser Beam », *Textil Research J.*, **1974**, pp. 152-154.
- Palz, W. ; Chartier, P.** « Energy from Biomass in Europe », *Applied Science Publishers Ltd*, **1980**.
- Parker, W.J. ; Jenkins, R.J.** « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity », *J. Appl. Phys.*, **1961**, vol. 32.
- Peacocke, G.** « Ablative Pyrolysis of Biomass », Thèse de l'Université d'Aston à Birmingham (Angleterre), **1994**.
- Peters, W.** « Studies of the Pyrolysis Behaviour of Condensed Phase Fuels with Application to Fuel Conversion Technology », *Analytical Pyrolysis Techniques and Applications*, Voorhees, K., Ed., Butterworths, **1984**, chap. 12.
- Piskorz, J. ; Radlein, D. ; Scott, D.S. ; Czernik, S.** « Liquid Products from the Fast Pyrolysis of Wood and Cellulose », *Research in thermochemical biomass conversion*, Phoenix, Arizona, USA, A.V. Bridgwater et J.L. Kuester, Eds., Elsevier Applied Publishers, **1988**, pp. 557-571.
- Piskorz, J. ; Scott, D.S. ; Radlein, D.** « Mechanisms of the Fast Pyrolysis of Biomass : Comments on Some Source of Confusion », in *Frontiers of Pyrolysis : Biomass Conversion and Polymer Recycling*, **1995**, Breckenridge, Colorado.
- Pouwels, A.D. ; Eijkel, G.B. ; Arisz, P.W. ; Boon, J.J.** « Evidence for Oligomers in Pyrolysates of Microcrystalline Cellulose », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1989**, vol. 15, pp. 71-84.
- Radlein, D.A.G. ; Grinshpun, A. ; Piskorz, J. ; Scott, D.S.** « On the Presence of Anhydro-Oligosaccharides in the Sirups from the Fast Pyrolysis of Cellulose », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1987**, vol. 12, pp. 39-49.
- Raveendran, K. ; Ganes, A. ; Khilar, K.** « Pyrolysis Characteristics of Biomass and Biomass Components », *Fuel*, **1996**, vol. 74, pp. 987-998.
- Reed, T. ; Diebold, J. ; Desrosiers, R.** « Heat Transfer Perspectives », in *Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass*, SERI/CP-622-1096, Copper Mountain, Octobre **1980**, p. 7.
- Reed, T.B.** « Biomass Gasification », *Energy Technology Review*, **1981**, vol. 67.

- Reed, T.B.** « Contact Pyrolysis in a Pyrolysis Mill », *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, **1988**, Bridgewater, A.V. et Kuester, J.L., eds., Elsevier Applied Science Publishers, pp. 192-202.
- Richard, G.N.** « Chemistry of Pyrolysis of Polysaccharides and Lignocellulosics », in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, **1994**, Bridgewater, A.V., ed., Blackie, Glasgow, pp. 727-745.
- Rosset, R.** ; Claude, M. ; Jardy, A. « Manuel pratique de chromatographie en phase liquide », 2^{ème} édition, Masson, Ed. Paris, **1982**.
- Saadjian, E.** « Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques », *Polytechnica*, Paris, **1993**.
- Scott, D.S.** ; Piskorz, J. ; Bergougnou, M.A. ; Graham, R. ; Overen, R.P. « The Role of Temperature in the Fast Pyrolysis of Cellulose and Wood », *Indust. Engng. Chem. Res.*, **1988**, vol. 27, pp. 8-15.
- Scott, D.S.** ; Piskorz, J. ; Radlein, D. « Production of Levoglucosan as an Industrial Chemical », *Symposium on Levoglucosenone and Levoglucosans*, American Chemical Society, **1994**, vol. 2, pp. 179-188.
- Shafizadeh, F.** « Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials », *Advan. Carbohydr. Chem.*, **1968**, vol. 23, pp. 419-474.
- Shafizadeh, F.** ; Furneaux, R.H. ; Cochran, T.G. ; Scholl, J.P. ; Sakai, Y. « Production of Levoglucosan and Glucose from Pyrolysis of Cellulosic Materials », *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, vol. 23, pp. 3525-3539.
- Shafizadeh, F.** « Introduction to Pyrolysis of Biomass », *Proceedings of Specialists Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass*, Copper Mountain, Colorado, 19-22 Octobre, **1980**, SERI/CP-622-1096.
- Shafizadeh, F.** « Basic Principles of Direct Combustion », *Biomass conversion process for energy and fuels*, S.S. Sofer, O.R. Zaborsky, Eds., Plenum Press, New York, **1981**, pp. 103-124.
- Siegel, R.** ; Howell, J.R. « Thermal Radiation Transfert », **1992**, 3rd Ed., Hemisphere Publishing Corporation, p. 520.
- Soyer, S.** ; Hyvrard, F. ; Bruneau, C. ; Brault, A. « Chemical Influence of the Oils Obtained by Hydrolysis of Wood », *J. American Chemical Society*; **1988**, vol. 376, pp. 220-227.
- Stamm, A.J.** « Thermal Degradation of Wood and Cellulose », *Ind. Eng. Chem.*, **1956**, vol. 48, pp. 413-417.

- Tabatabaie-Raissi, A. ; Mok, W.S.L. ; Antal, M.J.** « Cellulose Pyrolysis Kinetics in a Simulated Solar Environment », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**, vol. 28, pp. 856-865.
- Thurner, F. ; Mann, U.** « Kinetic Investigation of Wood Pyrolysis », *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1981**, vol. 20, pp. 482-488.
- Train, P.M. ; Klein, M.T.** « Chemical Modelling of Lignin », *American Chemical Society*, **1988**, vol. 376, pp. 241-263.
- Tranchant, J.** « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse », 3^{ème} édition, Masson (Ed.) Paris, **1982**.
- Van Krevelen, D.W.** « Properties of Polymers », Troisième édition, Elsevier, **1990**.
- Varhegyi, G. ; Antal, M.J. ; Szekely, T. ; Szabo, P.** « Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose and Sugar Cane Bagasse », *Energy and Fuels*, **1989**, vol. 3, pp. 329-335.
- Varhegyi, G. ; Jakab, M. ; Antal, M.J.** « Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True », *Energy and Fuels*, **1994a**, vol. 8, pp. 1345-1352.
- Varhegyi, G. ; Szabo, P. ; Antal, M.J.** « Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose under the Experimental Conditions of Thermal Analysis. Theoretical Extrapolations to High Heating Rates », *Biomass and Bioenergy*, **1994b**, vol. 7, pp. 69-74.
- Venderbosh, R.H. ; Janse, A.M.C. ; Radovanic, M. ; Prins, W. ; Van Swaaij, W.P.M.** «Pyrolysis of Pine Wood in a Small Integrated Pilot Plant Rotating Cone Reactor », in *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Kaltschmitt, M. et Bridgwater, A.V., Eds., **1997**, pp. 345.
- Villiermaux, J. ; Antoine, B. ; Lédé, J.; Soullignac, F.** « A New Model for Thermal Volatilization of Solid Particles Undergoing Fast Pyrolysis », *Chemical Engineering Science*, **1986**, vol. 41, pp. 151-157.
- Villiermaux, J.** « Génie de la réaction chimique - Conception et fonctionnement des réacteurs », Editions Tec & Doc - Lavoisier, Paris, **1993**.
- Ward, S.M. ; Braslaw, J.** « Experimental Weight Loss Kinetics of Wood Pyrolysis under Vacuum », *Combust. Flame*, **1985**, vol. 61, pp. 261-270.
- Williams, P.T. ; Besler, S.** « Thermogravimetric Analysis of the Components of Biomass », in *Advances in thermochemical biomass conversion*, Bridgwater, A.V., Ed., Blackie Academic & Professional, London, **1994**, pp. 771-780.
- Zanzi, R. ; Sjöström, K. ; Björnbom, E.** « Rapid High-Temperature Pyrolysis of Biomass in a Free Fall Reactor », *Fuel*, **1996**, vol. 75, pp. 545-550.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity.

The second part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting cycle, which consists of eight steps: identifying the accounting cycle, analyzing and journalizing the transactions, posting to the ledger, determining debits and credits, preparing a trial balance, adjusting the entries, preparing financial statements, and closing the books.

The third part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity.

The fourth part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting cycle, which consists of eight steps: identifying the accounting cycle, analyzing and journalizing the transactions, posting to the ledger, determining debits and credits, preparing a trial balance, adjusting the entries, preparing financial statements, and closing the books.

The fifth part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity.

The sixth part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting cycle, which consists of eight steps: identifying the accounting cycle, analyzing and journalizing the transactions, posting to the ledger, determining debits and credits, preparing a trial balance, adjusting the entries, preparing financial statements, and closing the books.

The seventh part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity.

The eighth part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting cycle, which consists of eight steps: identifying the accounting cycle, analyzing and journalizing the transactions, posting to the ledger, determining debits and credits, preparing a trial balance, adjusting the entries, preparing financial statements, and closing the books.

The ninth part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity.

The tenth part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting cycle, which consists of eight steps: identifying the accounting cycle, analyzing and journalizing the transactions, posting to the ledger, determining debits and credits, preparing a trial balance, adjusting the entries, preparing financial statements, and closing the books.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This includes not only sales and purchases but also any other financial activities that may occur during the course of the business. It is essential to ensure that all records are kept up-to-date and are easily accessible for review.

In addition, the document emphasizes the need for transparency and accountability in all financial dealings. This means that all transactions should be clearly documented and explained to the relevant parties. It is also important to ensure that all records are kept confidential and are only shared with those who have a legitimate need to know.

Finally, the document highlights the importance of regular audits and reviews. This helps to ensure that all records are accurate and that any discrepancies are identified and corrected as soon as possible. It also provides an opportunity to assess the overall financial health of the business and to make any necessary adjustments.

The second part of the document provides a detailed overview of the various financial statements that are used to track and report on the performance of a business. These statements include the balance sheet, the income statement, and the cash flow statement. Each of these statements provides a different perspective on the financial health of the business and is essential for making informed decisions.

The balance sheet shows the assets and liabilities of the business at a specific point in time. It provides a snapshot of the company's financial position and is used to assess its solvency and liquidity. The income statement, on the other hand, shows the revenues and expenses of the business over a period of time. It is used to determine the company's profitability and to identify areas where costs can be reduced.

The cash flow statement tracks the inflows and outflows of cash and cash equivalents. It provides a detailed view of the company's cash position and is used to ensure that there is always enough cash on hand to meet the company's obligations. Together, these three statements provide a comprehensive view of the company's financial performance and are essential for any business owner or manager.

In conclusion, the document stresses the importance of maintaining accurate and up-to-date financial records. It provides a clear and concise overview of the various financial statements and explains how they are used to track and report on the performance of a business. By following the guidelines outlined in the document, business owners and managers can ensure that their financial records are accurate and that they are able to make informed decisions about the future of their business.

Annexe du chapitre II

Annexe II.1 Conditions qualitatives pour obtenir certains produits en pyrolyse rapide

Annexe AII.1

Conditions qualitatives pour obtenir certains produits en pyrolyse rapide

AII.1.1. Production de charbon

De manière générale, la présence de cendres et de métaux alcalins (présents initialement ou par prétraitements) augmente la quantité de charbon produit (Palz et coll., 1980). Dans les schémas cinétiques présentés dans le chapitre II, il apparaît souvent une voie directe (avec passage ou non par le composé intermédiaire) conduisant à la formation de charbon et d'eau qui sera d'abord étudiée. Di Blasi (1996a) a fait une modélisation mathématique assez complète de la décomposition de la cellulose, en utilisant le modèle cinétique de Broido-Shafizadeh associé à des équations de transfert de matière et de chaleur. Ces résultats sont en général en bon accord avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs dans le cas d'une pyrolyse lente (vitesse de chauffage lente et température finale faible). En ce qui concerne la production de charbon, ses calculs montrent une augmentation du charbon obtenu quand :

- ▣ la taille des particules augmente
- ▣ la température maximale du réacteur diminue
- ▣ la vitesse de chauffage diminue (déjà prédit par Diebold (1994))

Diebold (1994) a effectué des expériences de pyrolyse lente sur de la cellulose. Avec un chauffage pendant plusieurs heures à faible température, du charbon et de l'eau sont obtenus. Les expériences effectuées par Nelson et Broido (1975) confirment ces résultats : un prétraitement thermique (à 503 - 548 K) augmente la proportion de charbon de 13 % à 27 %. Par contre, Antal et Varhegyi (1995) ont fait un prétraitement à 513 K pendant deux heures pour une légère augmentation du charbon de 2,5 %. Pour obtenir une variation plus importante, un prétraitement de plus de quinze heures serait nécessaire.

D'autres auteurs (Peters, 1984 ; Antal et Varhegyi, 1995 ; Ahuja et coll., 1996 ; Antal et coll., 1996 ; Gronli, 1996) suggèrent que le charbon viendrait de réactions secondaires entre les vapeurs chaudes issues de la pyrolyse et le solide en décomposition. Ils se placent à des vitesses de chauffage assez rapides, mais jusqu'à des températures modérées et utilisent de grosses particules. Shafizadeh et coll. (1979) ont également montré qu'une augmentation de la pression (donc du temps de séjour des gaz) permettrait d'obtenir plus de charbon. Diebold (1994) tire les mêmes conclusions avec des expériences sous vide qui diminuent la quantité de charbon.

Antal et coll. (1996) ont estimé le taux maximal de conversion de la biomasse en charbon de 50 à 80 %. Les expériences qu'ils ont réalisées donnent un taux de charbon au plus de 62 %. Dans le cas de la lignine, un minimum de 40 à 50 % de charbon (en poids) est produit, même si des conditions qui favorisent la formation de liquides comme celles présentées au paragraphe suivant sont utilisées (Diebold et coll., 1996). Dans la biomasse, c'est donc la lignine qui est la principale source de charbon

AII.1.2. Production de vapeurs condensables

Les produits principaux (mais il y en a plusieurs centaines au total) obtenus en pyrolyse rapide sont, selon le composé de départ considéré (Di Blasi, 1996b ; Scott et coll., 1994) :

- ▄▄▄ cellulose → lévoglucosane, furfural, hydroxyacétaldéhyde, cellobiosane
- ▄▄▄ hémicellulose → dérivées du furane
- ▄▄▄ lignine → composés phénoliques

Selon les cas, ces produits sont appelés « huiles (bio-oils) » ou « goudrons (tars) ». De nombreux auteurs (Liden et coll., 1988; Bilbao et coll., 1988; Zanzi et coll., 1996) ont effectué des expériences sur un lit fluidisé dans le but d'étudier la production des liquides qui viennent de la condensation des vapeurs issues de la pyrolyse rapide de la biomasse. Par exemple, Liden et coll. (1988) ont obtenu 60 à 70 % de liquide pour des températures externes de 673 à 873 K et des temps de chauffage assez rapides. Ces valeurs sont confirmées par Diebold (1994) qui obtient 70-75 % de vapeurs pour des températures de réacteur de 723 à 923 K. Ils incluent dans leur modèle des réactions secondaires de ces vapeurs qui donnent principalement des gaz. De plus, la quantité de vapeurs augmente quand la taille des particules diminue (Raveendran et coll., 1996; Peacocke, 1994) car les vapeurs se recondensent et donnent plus de charbon quand la taille des particules augmente. Milosavljevic et Suuberg (1995) ont effectué des expériences de thermogravimétrie qui donnent d'importantes quantités de goudrons avec des vitesses de chauffage assez rapides pour la thermogravimétrie (1 K s^{-1}) et pour des températures de réacteur inférieures à 873 K, ce qui confirme les observations précédentes.

Une approche pour présenter la complexité de la formation et de la composition des vapeurs est de considérer les schémas cinétiques les plus complets (Diebold, 1980 ; Milne et Evans, 1986). Initialement, les vapeurs proviennent directement de la décomposition du composé intermédiaire puis il y a soit une seule étape de décomposition, regroupant l'ensemble des vapeurs formées, soit plusieurs étapes de décomposition (voir la figure II.12) :

▣▣▣▣ successives, avec formation de composés de plus en plus légers jusqu'aux gaz permanents, la proportion de chaque composé dépendant principalement de la température et du temps de séjour. Par exemple, une diminution de la quantité d'oxygène et du rapport H / C est constatée quand la température augmente.

▣▣▣▣ et / ou parallèles, selon qu'il s'agit d'une défragmentation (conduisant à des composés de type hydroxyacétaldéhyde) ou d'une dépolymérisation (conduisant à des composés de type lévoglucosane).

Les meilleures conditions pour obtenir des vapeurs sont donc un chauffage rapide jusqu'à des températures de 700-800 K et un faible temps de séjour des vapeurs. Ce dernier point est important car les vapeurs de cellulose sont réactives à ces températures. Liden et coll. (1988) ont montré, pour leurs conditions expérimentales, que la quantité maximale de vapeurs était produite pour une température de 773 K. A cette température, la réaction de décomposition de la cellulose en volatils est plus rapide que la réaction suivante donnant du gaz. Avec un temps de séjour suffisamment court (une demi seconde), les réactions secondaires sont évitées. Diebold (1994) note cependant que si cette température de réacteur est dépassée, les réactions secondaires deviennent plus rapides. Pour optimiser la récupération des vapeurs il est possible de les retirer rapidement du réacteur et de les refroidir (trempe ou « quench ») (par exemple le réacteur cyclone de Lédé, 1986b).

Les résultats expérimentaux sur les vapeurs (et les autres composés) sont généralement ramenés à une base de matière sèche, c'est à dire que l'eau initialement présente dans la cellulose n'apparaît pas dans les bilans. Par contre, de l'eau est produite de façon non négligeable (10-20% dans le cas de la pyrolyse rapide). D'autre part, plus l'humidité présente initialement est importante, plus la quantité de vapeurs récupérée est faible (Peacocke, 1994). Il est possible que la présence d'eau, et donc l'apport de chaleur nécessaire à son évaporation, diminue la vitesse de chauffage. D'autre part, il semblerait que l'eau favorise les réactions secondaires donnant des gaz par exemple (Peacocke, 1994). Finalement, elle diminue le pouvoir calorifique des huiles obtenues.

Dans le cas de la lignine, des vapeurs avec plus de composés aromatiques sont obtenues. Elles sont donc plus stables thermiquement. Dans le cas de la cellulose, de nombreuses recherches sont faites pour améliorer la stabilité des vapeurs produites et les valoriser (Meier, 1997).

AII.1.3. Production de gaz

Dans les schémas réactionnels présentés dans le chapitre II, trois cas de production de gaz apparaissent:

- un cas, minoritaire, qui accompagne la production de charbon et qui forme du CO, CO₂, H₂.

- formation de gaz prompts directement à partir de la cellulose

- une décomposition ultime des vapeurs et qui est constitué de CO, CO₂, H₂, CH₄ et autres hydrocarbures plus lourds.

Dans sa conclusion, Diebold (1994) indique que la production de gaz est favorisée par une pyrolyse rapide jusqu'à de hautes températures de réacteur (plus de 1073 K) qui entraînent un craquage secondaire des vapeurs en gaz.

Lédé (1995) confirme ce résultat dans une étude bibliographique : si la biomasse est chauffée rapidement et si les produits primaires sont rapidement éliminés de la surface du bois pour être partiellement craqués et vaporisés, des vapeurs sont obtenues. Ces vapeurs peuvent ensuite être craquées en hydrocarbures légers. Il donne de plus une fourchette des compositions obtenues (pourcentage volumique) :

- CO : 35-55; H₂ : 20-30; CO₂ : 10-20 quelque soit la température

- CH₄ : 7-12; C₂H₆ : 1-2; C₂H₄ : 2-6; C₂H₂ : 0,5-6 croissant avec la température

En conclusion, en pyrolyse rapide, les gaz viennent principalement de réactions secondaires de craquage des vapeurs primaires.

AII.1.4. Production d'aérosols

La pyrolyse de la biomasse s'accompagne de la formation d'aérosols, constitués de gouttelettes liquides submicroniques visibles sous la forme d'une fumée (Diebold, 1996). Leur mécanisme de production est encore mal connu. Les gouttelettes peuvent poser des problèmes dans un procédé (collecte des huiles et surtout empoisonnement des catalyseurs).

Une partie importante des produits de la pyrolyse se retrouve donc sous forme d'aérosols et d'après Piskorz et coll. (1995) ce phénomène est le plus important pour la partie provenant de la lignine. Les aérosols sont en général un mélange de produits primaires et secondaires. Ils peuvent venir de la recombinaison de vapeurs primaires (donc des produits secondaires) ou

issus directement de réactions primaires. Dans ce dernier cas, ils peuvent être éjectés mécaniquement (Piskorz et coll., 1995). Cette bi-modalité des produits primaires a été montrée par Peacocke (1994) et Lédé et coll. (1996a).

Les moyens de récupérer ces aérosols sont les suivants (Diebold, 1996) :

- »»» filtres coalescents utilisant le mouvement Brownien des aérosols, efficace si la viscosité des aérosols est faible.
- »»» précipitation électrostatique.
- »»» échangeurs, cyclones, lits garnis...

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses and income. The document provides a detailed explanation of how to categorize these transactions correctly, ensuring they are recorded in the appropriate accounts. It also discusses the importance of regular reconciliation to identify any discrepancies early on.

The second part of the document focuses on the preparation of the financial statements. It outlines the steps involved in calculating the net income, which is a key indicator of the company's profitability. This involves summing up all revenues and subtracting all expenses. The document also discusses the importance of providing a clear and concise explanation of the results, highlighting any significant trends or changes from the previous period. It provides a template for how to present this information in a professional and easy-to-understand format.

The final part of the document discusses the importance of transparency and accountability in financial reporting. It emphasizes that the financial statements should be prepared in accordance with established accounting standards and should be subject to external audit. This helps to build trust with investors and other stakeholders. The document also discusses the importance of providing a clear and concise explanation of the results, highlighting any significant trends or changes from the previous period. It provides a template for how to present this information in a professional and easy-to-understand format.

Annexes du chapitre III

- Annexe AIII.1 Spectres de rayonnement
- Annexe AIII.2 Détermination du flux incident au four à image
- Annexe AIII.3 Détermination des temps de flash au four à image
- Annexe AIII.4 Réacteurs utilisés au four à image
- Annexe AIII.5 Détermination du flux incident au four solaire
- Annexe AIII.6 Détermination du temps de flash au four solaire
- Annexe AIII.7 Analyses par couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse
- Annexe AIII.8 Analyses en chromatographie liquide haute performance (HPLC)
- Annexe AIII.9 Analyses en chromatographie gazeuse
- Annexe AIII.10 Formules chimiques et mécanismes de décomposition

Annexe AIII.1

Spectres de rayonnement

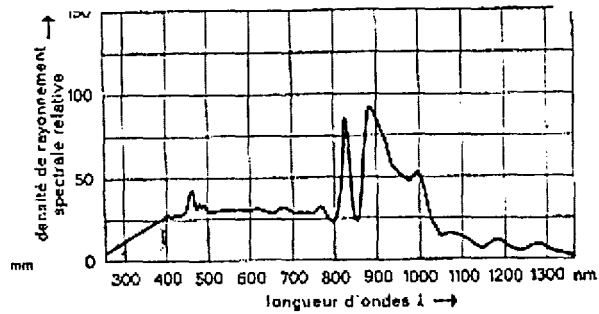


Figure AIII.1

Caractéristiques spectrales de la lampe utilisée au four à image (l'intensité est donnée en valeur relative)

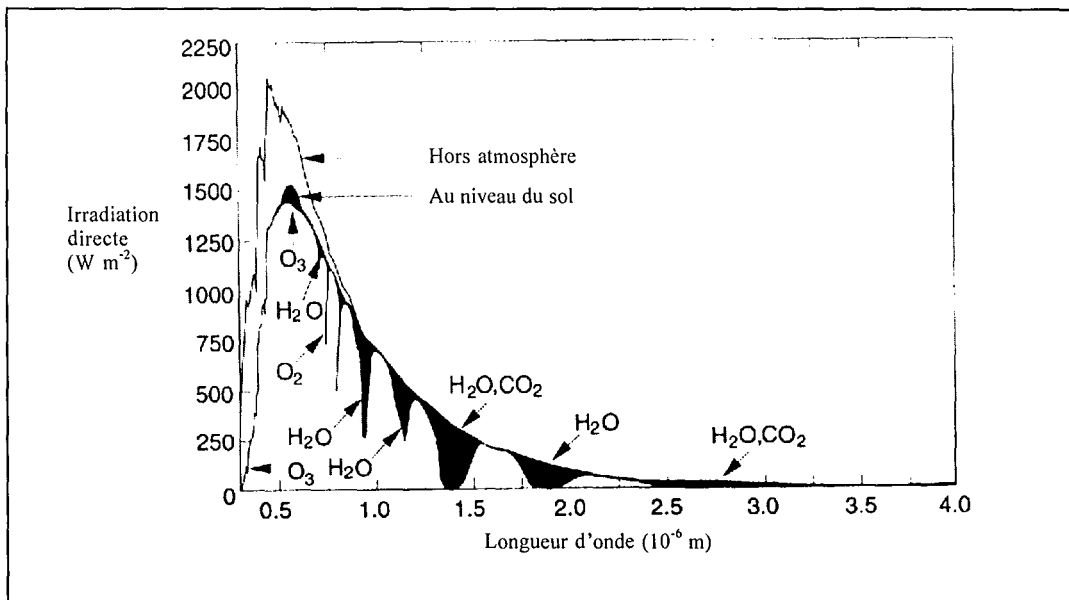


Figure AIII.2

Caractéristiques spectrales du rayonnement solaire

Annexe AIII.2

Détermination du flux incident au four à image

Dans cette annexe est développée la méthode de détermination du flux disponible au foyer F_2 selon l'occultation et la répartition spatiale du flux à ce foyer. Des premiers essais ont été faits à l'aide d'un ballon de verre rempli d'un mélange d'eau et d'encre de chine noire. Ce mélange est agité et un thermocouple mesure l'augmentation de sa température en fonction de la durée d'exposition au rayonnement. Ce système est cependant apparu trop grossier pour permettre une bonne détermination du flux (pas de mesure des pertes par conduction dans le verre et par convection, réflexions sur la surface du ballon non prises en compte, mesure globale du flux sur une grande surface et non sur une zone connue). Un outil spécifique a alors été conçu pour effectuer une détermination plus précise : le COMEF (COnductimètre pour la MEsure du Flux). Il est décrit en détail par Elorza et coll. (2000).

Le COMEF est constitué d'un cylindre creux en téflon, mauvais conducteur de la chaleur pour minimiser les pertes de chaleur pendant les expériences. Une fenêtre de quartz poli est collée sur l'une des faces du cylindre (diamètre 15 mm, épaisseur 1 mm). Des pièces en aluminium peuvent être placées devant cette fenêtre (figure AIII.3). Elles sont percées de trous centrés de diamètres connus et différents (3, 4, 5, 7 et 10 mm) qui déterminent la surface sur laquelle le flux incident moyen est mesuré. Dans le cylindre en téflon est placé un mélange d'eau et d'encre de chine noire. Deux électrodes de platine reliées à un conductimètre sont positionnées dans le mélange. Le COMEF est disposé au foyer F_2 de telle façon que la surface en quartz soit bien positionnée à ce foyer. En position volet fermé, deux rayons sont réfléchis par le miroir et leur intersection donne la position du foyer.

Le principe de fonctionnement est le suivant : la surface en quartz du COMEF est exposée pendant un court instant (de 0,09 à 0,2 s) au rayonnement concentré. Le conductimètre mesure l'augmentation de la conductivité du mélange due à l'augmentation de température. Cette dernière donne une puissance qui, rapportée au temps d'exposition et à la surface de la protection laissant passer le rayonnement, fournit la densité moyenne de flux en $W m^{-2}$. Les expositions de courte durée sont effectuées à l'aide d'un système de flash présenté dans l'annexe suivante (AIII.3). Un étalonnage est effectué pour connaître la variation de la conductivité en fonction de la température.

Dans le tableau AIII.1 sont présentés les résultats obtenus pour la densité de flux au foyer F_2 en fonction du moyen d'occultation, c'est à dire de l'atténuation du flux. Ces résultats sont pour une surface de protection de 5 mm de diamètre, qui correspond au diamètre des pastilles utilisées au four à image.

L'atténuation correspond au pourcentage du flux occulté. Le pourcentage du flux incident et disponible au foyer F_2 vaut donc (100-atténuation). Ces résultats sont obtenus en plaçant le

COMEF derrière un cylindre en quartz simulant le réacteur utilisé pour les expériences de pyrolyse, à l'endroit où se trouve la pastille à irradier.

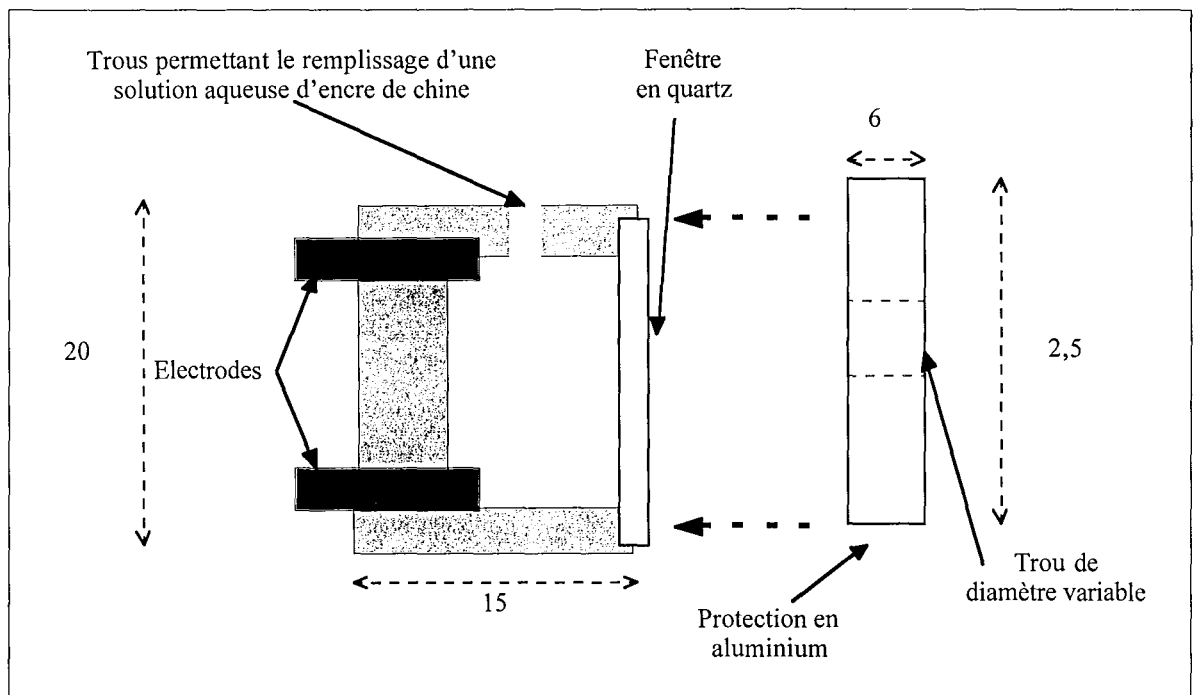


Figure AIII.3

Description du COMEF utilisé au four à image pour la mesure des densités de flux. Les côtes sont en mm.

Occultation	Densité de flux (W m ⁻²)	Atténuation (%)
Aucune	7,4 10 ⁶	0
Position R ₁	6,3 10 ⁶	15
Position R ₂	5,0 10 ⁶	32
Position R ₃	3,1 10 ⁶	58
Position R ₄	1,5 10 ⁶	80

Tableau AIII.1

Densités de flux disponibles au foyer F₂ du four à image

A l'aide des différents diamètres de la protection placée sur le COMEF, il est également possible de déterminer une répartition spatiale de la densité de flux dans le plan du foyer F₂. Pour cela, le flux reçu dans des surfaces de diamètres croissants centrées sur le foyer F₂ est calculé. Notons S_n l'aire de la n^{ième} fenêtre et E_n le flux mesuré avec cette fenêtre. La densité de flux (attribuée au diamètre moyen entre les deux diamètres) est :

$$\text{Densité de flux} = \frac{E_{n+1} - E_n}{S_{n+1} - S_n} \quad (\text{AIII.1})$$

La figure AIII.4 donne une répartition spatiale de la densité de flux en fonction de l'éloignement du centre du foyer (dans un plan perpendiculaire à l'axe du four à image) pour trois valeurs de l'atténuation.

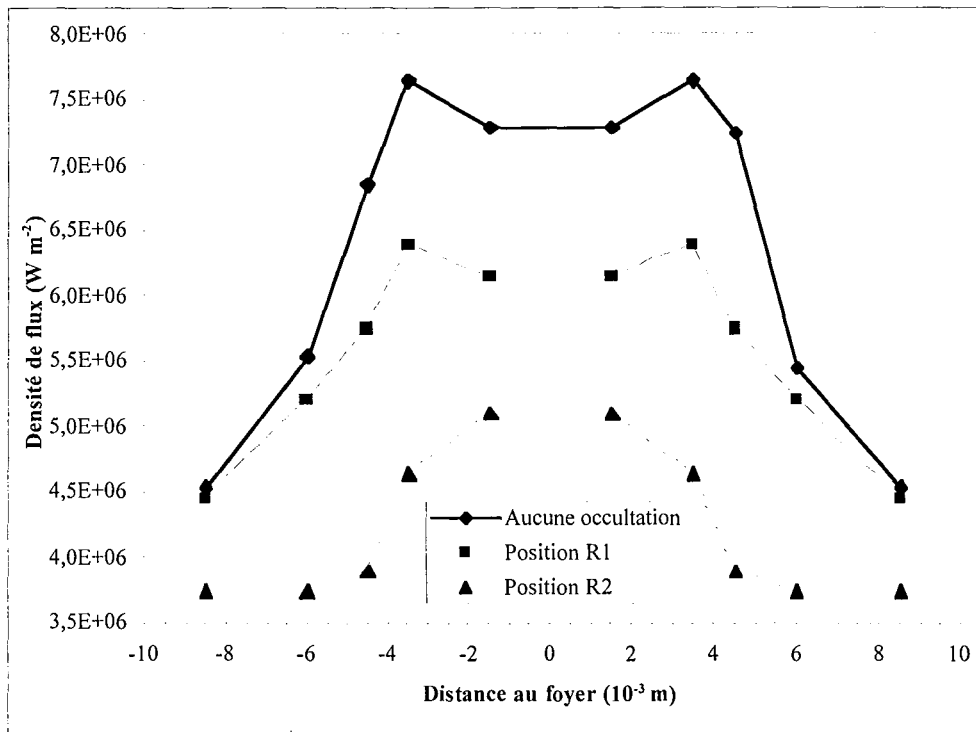


Figure AIII.4
Répartition spatiale de la densité de flux au foyer F_2 du four à image

Dans le tableau AIII.2 sont récapitulées les valeurs de densités de flux moyennes et extrêmes obtenues sur une pastille de $5 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre.

Occultation	Densité de flux moyenne ($W m^{-2}$)	Densité max.	Densité min.	Rapport min/max
Aucune	$7,4 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$	0,96
Position R ₁	$6,3 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^6$	0,97
Position R ₂	$5,0 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^6$	0,94

Tableau AIII.2
Valeurs moyennes et extrêmes des densités de flux sur une surface de $5 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre centrée au foyer F_2

Pour des pastilles de $5 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre, la densité de flux varie au maximum de 6 % entre la partie centrale et le bord. Utiliser la valeur moyenne pour toute la pastille est donc une bonne approximation que sera faite dans la partie modélisation.

Annexe AIII.3

Détermination des temps de flash au four à image

Chaque flash est fait à l'aide d'un système fixé sur le dispositif d'occultation. Il est constitué d'un balancier ayant la forme d'un demi arc de cercle en partie évidé en son centre et centré sur le trou du dispositif d'occultation (figure AIII.5). Au début d'une expérience, le balancier occulte le rayonnement. Il est ensuite lâché à partir d'une position initiale connue. La partie évidée passe devant le trou et laisse le passage du rayonnement pendant un temps court. Le temps du flash est déterminé par la longueur réglable de la partie évidée. Cet ensemble balancier et dispositif d'occultation peut être placé au foyer commun aux deux miroirs pour le maximum de flux, ou déplacé entre les deux foyers du contre miroir pour atténuer une partie du rayonnement.

Il est cependant difficile de calculer la durée pendant laquelle la cible est illuminée. Pour la connaître une cellule photoélectrique est placée en direction du contre-miroir (M_2) (figure III.4). La sensibilité de détection de la lumière par la cellule est réglable à l'aide d'un potentiomètre. Elle est réglée de façon à ce qu'elle soit insensible à la lumière ambiante mais sensible dès le début d'éclaircissement du contre-miroir par le rayonnement de la lampe. Le signal électrique de cette cellule est envoyé vers un logiciel d'acquisition (Test Point) qui enregistre les temps de début et de fin de l'irradiation (qui sont pratiquement des paliers) et qui donne la durée du flash. Le balancier et la cellule photoélectrique permettent d'effectuer des temps de flashes de 0,05 s à 0,7 s. Ces temps sont connus au centième de seconde (vitesse d'acquisition de 100 Hz). Des essais préliminaires ont montré que les flashes permis par le système de balancier étaient également reproductibles au centième de seconde. Pour des temps supérieurs à 0,7 s, les flashes sont faits à la main par commande du volet situé sur le boîtier de la lampe. Ils sont moins reproductibles mais leur mesure par la cellule photoélectrique est précise.

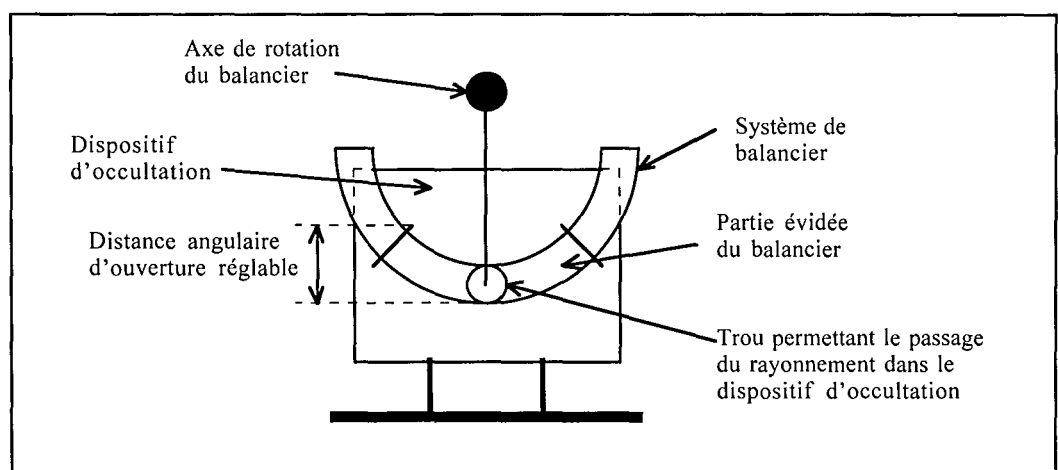


Figure AIII.5
Dispositif d'occultation et système permettant de faire les flashes (l'axe du rayonnement est perpendiculaire à la figure)

Annexe AIII.4

Réacteurs utilisés au four à image

AIII.4.1. Premier réacteur

Un premier dispositif permettant d'irradier les échantillons sous atmosphère inerte a d'abord été mis au point. Les expériences sont faites dans un ballon en pyrex (point 6 de la figure AIII.6) qui laisse passer le rayonnement. Le débit d'argon est contrôlé à l'entrée par un débitmètre massique (1). Le gaz est introduit dans le réacteur par l'intermédiaire du tube (3) de diamètre 0,8 mm, placé juste en dessous de l'échantillon (2), lui même placé au foyer F_2 afin de recevoir le rayonnement concentré (5). Un autre tube (4) de diamètre 10 mm est placé au dessus de l'échantillon afin de recueillir les vapeurs et les gaz formés. Les vapeurs condensées sont piégées dans le filtre (7). Dans ce cas, les gaz s'échappent librement par la sortie (8).

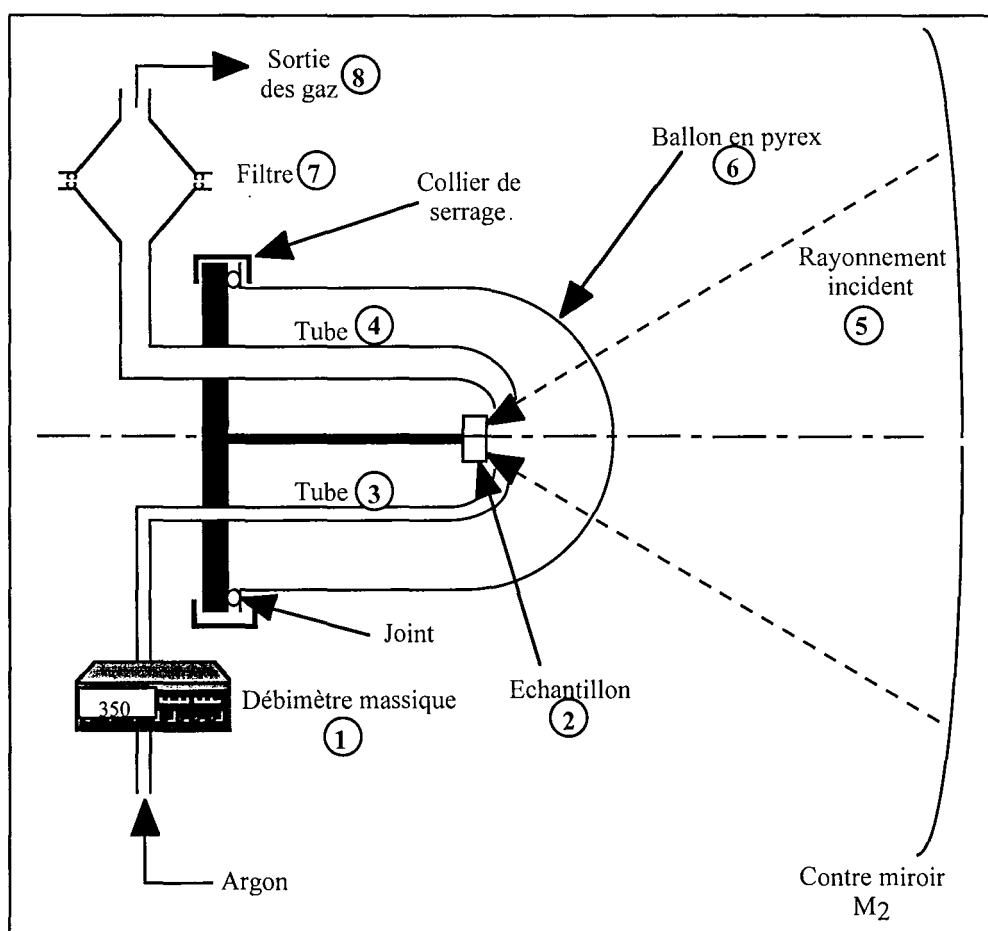


Figure AIII.6

Schéma du premier dispositif de positionnement des échantillons au four à image

AIII.4.2. Deuxième réacteur (schéma côté)

La description du deuxième réacteur est donnée dans le texte principal. Ce réacteur est décrit de façon plus précise sur la figure AIII.7.

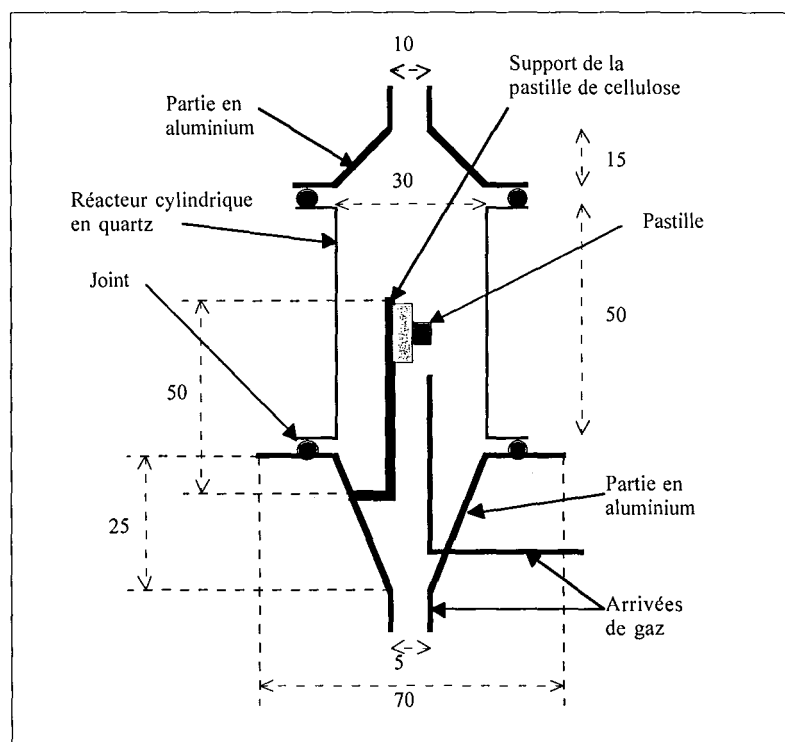


Figure AIII.7
Schéma du réacteur circulaire
(les côtes sont en mm)

Annexe AIII.5

Détermination du flux incident au four solaire

Deux types de mesures ont été effectuées à l'IMP d'Odeillo pour déterminer le flux incident au four solaire : une fluxmétrie qui fournit rapidement une cartographie précise de toute la tâche (sphère intégrante), mais en valeurs relatives, et une calorimétrie qui permet d'étalonner les résultats obtenus en fluxmétrie (calorimétrie). Ces deux appareils sont placés au foyer du miroir parabolique.

La sphère intégrante donne une cartographie du flux autour du foyer. Le fluxmètre à sphère intégrante associé à un photodétecteur est un dispositif à faible inertie donnant d'une manière quasi instantanée une valeur relative de l'énergie reçue sur une petite surface. La sphère intégrante permet la démultiplication et la redistribution par diffusion du flux incident, nécessaire à la bonne utilisation du photodétecteur.

Le principe a été établi par Sumpner en 1802. Il s'agit d'une sphère dont la surface intérieure est uniformément diffusante, réalisée en pratique par un revêtement de magnésie MgO. Le dépôt de magnésie est réalisé directement par la combustion de magnésium, et il peut être facilement renouvelé.

La démultiplication du flux est l'effet essentiel obtenu grâce au fluxmètre, la mesure directe de grands flux étant impossible avec un photodétecteur. La bande spectrale du détecteur au silicium rend le fluxmètre insensible aux variations du flux solaire dues à l'absorption atmosphérique.

Le fluxmètre à sphère intégrante réalisé au laboratoire d'Odeillo rend possible une cartographie précise du flux, le diamètre du trou permettant le passage du flux étant de 0,46 mm. La totalité de la surface est couverte d'un revêtement réflecteur (qui joue le rôle de la magnésie) afin qu'elle réfléchisse au mieux le rayonnement solaire pénétrant dans la sphère (voir la figure AIII.8).

Les caractéristiques générales du fluxmètre sont les suivantes :

- la résolution spatiale est de 0,5 mm
- l'optique est une sphère intégrante dont l'angle d'entrée du flux est proche du demi-espace.
- le revêtement réflecteur est une solution de sulfate de baryum (kodak Lableader) projeté au pistolet. Le dépôt épais de 0,5 mm présente un excellent accrochage. Sa réflectivité spectrale est stable, à condition d'éviter l'échauffement du revêtement .
- la détection est assurée par une photodiode au silicium
- le signal délivré par le détecteur est préamplifié sur place afin d'être acheminé convenablement vers la chaîne de mesure

- le temps de réponse est de l'ordre de la nanoseconde
- l'appareil est refroidi par un circuit d'eau pour permettre des mesures plein foyer
- la partie fragile du fluxmètre est le diaphragme. Son refroidissement n'est assuré que par conduction puisque le circuit d'eau ne peut atteindre cette zone de faible épaisseur. Lors d'utilisations intensives, le revêtement réflecteur de la sphère intégrante finit par se dégrader (jaunissement), d'où la nécessité d'effectuer un contrôle régulier et des étalonnages fréquents. Les deux orifices (entrée du flux incident et photodétecteur) forment entre eux un angle de 115° .

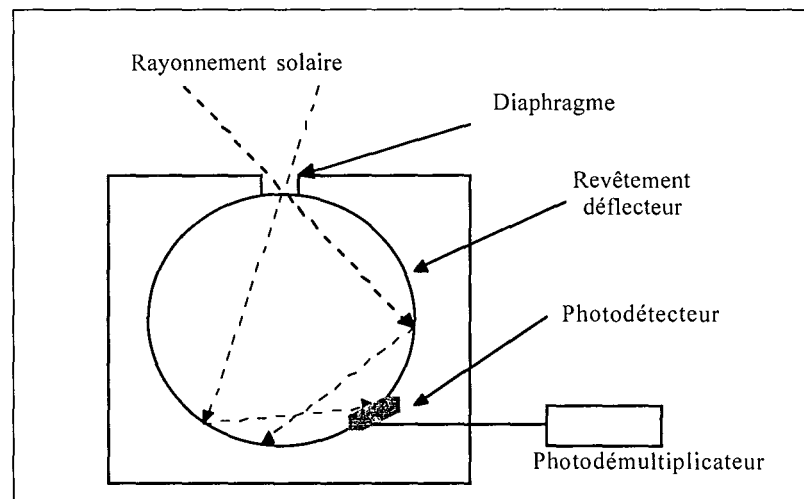


Figure AIII.8
Schéma du fluxmètre à sphère intégrante

Les indications données par la sphère permettent d'abord de se caler au maximum de flux. Un balayage nord-sud automatique est ensuite effectué, les données fournies par le détecteur étant enregistrées par un ordinateur. A l'aide d'un dispositif micrométrique, la sphère est déplacée de 1 mm dans la direction est-ouest. Un nouveau balayage nord-sud est alors fait. L'ensemble des courbes ainsi obtenues fournit la distribution du flux au foyer. Etant donné que nous travaillons en relatif, toutes les courbes présentées par la suite auront pour ordonnée un pourcentage de la valeur maximale. Un exemple est donné sur la figure AIII.9 pour un cas sans atténuation et un déplacement en direction est.

L'ensemble des courbes obtenues permet de tracer des courbes isoflux, qui rendent compte de la distribution du flux sur la tâche focale en deux dimensions du plan focal. La figure AIII.10 montre que pour des pastilles de 10 mm de diamètre, le flux varie entre une valeur maximale et approximativement la moitié de celle-ci.

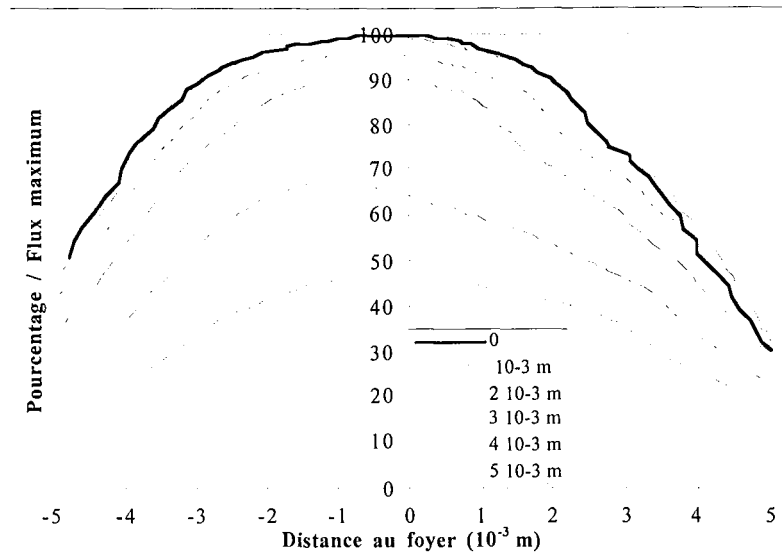


Figure AIII.9
Courbes de répartition relative du flux au four solaire - Cas sans atténuation

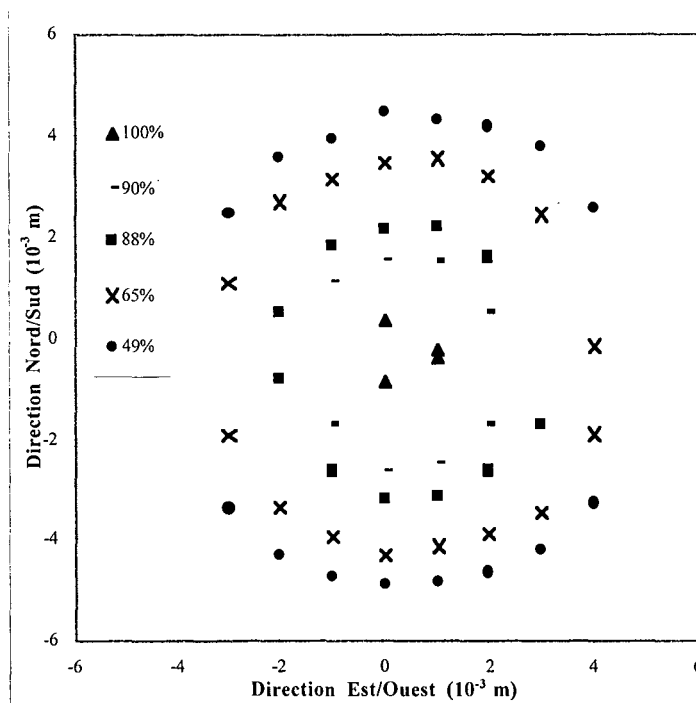


Figure AIII.10
Courbes isoflux au four solaire - Sans atténuation (chaque signe représente un pourcentage du flux maximum situé au centre du foyer)

Les valeurs déterminées en fluxmétrie sont étalonnées à l'aide d'un calorimètre. C'est une cavité corps noir dans laquelle le rayonnement pénètre par un orifice de rayon 1,47 mm. Un circuit d'eau permet de récupérer la chaleur provenant du rayonnement qui a pénétré dans la cavité. Il faut donc attendre pendant quelques minutes pour que le système soit en régime permanent pour faire une mesure. L'augmentation de la température de l'eau permet d'avoir accès à la puissance disponible sur une surface égale à celle de l'orifice d'entrée. Les mesures

sont faites en plaçant le calorimètre au maximum de flux. La valeur trouvée dépend de l'ensoleillement qui varie en général entre 900 et 1000 W m⁻². Afin de s'affranchir de cette variation, les résultats obtenus sont rapportés à un ensoleillement de 1000 W m⁻². Cette valeur est appelée puissance normalisée dans le tableau AIII.3 où sont présentés les résultats obtenus pour le cas sans atténuation.

Ensoleillement (W m ⁻²)	915	908	898	890
Puissance (W m ⁻²)	1,54 10 ⁷	1,55 10 ⁷	1,54 10 ⁷	1,52 10 ⁷
Puissance normalisée (W m ⁻²)	1,68 10 ⁷	1,71 10 ⁷	1,72 10 ⁷	1,71 10 ⁷

Tableau AIII.3
Résultats des mesures calorimétriques au four solaire - Cas sans atténuation

La moyenne des quatre essais (1,703 10⁷ W m⁻²) correspond donc au flux maximum au centre du foyer sans atténuation, correspondant à un ensoleillement de 1000 W m⁻².

Le flux peut être atténué à différentes valeurs en occultant une partie du rayonnement parallèle par des planches entre l'héliostat et le miroir. Six cas d'atténuation sont étudiés. Comme précédemment, toutes les valeurs sont rapportées à un ensoleillement de 1000 W m⁻². Le récapitulatif des résultats obtenus est fourni dans le tableau AIII.4. L'atténuation correspond au pourcentage de flux qui est masqué par le dispositif d'occultation. Deux cas d'atténuation (T₂ et T₄) sont déterminés par les deux méthodes (fluxmétrie et calorimétrie) et donnent des résultats tout à fait comparables. L'ensemble de ces résultats montrent que le flux peut être atténué jusqu'à 70 %, de façon régulière.

Occultation	Fluxmétrie	Atténuation (%)	Calorimétrie	Atténuation (%)	Moyenne %
T ₀	261	0	1,703 10 ⁷	0	0
T ₁	-	-	1,481 10 ⁷	13	13
T ₂	192	26	1,238 10 ⁷	27	26
T ₃	-	-	1,066 10 ⁷	37	37
T ₄	130	50	0,920 10 ⁷	46	48
T ₅	106	59	-	-	59
T ₆	83	68	-	-	68

Tableau AIII.4
Détermination des pourcentages d'atténuation (la fluxmétrie donne une valeur relative et la calorimétrie une valeur en W m⁻²)

Une fluxmétrie de la répartition spatiale du flux au foyer, effectuée dans le cas d'une atténuation du flux incident (figure AIII.11), montre que le système d'atténuation utilisé ne déforme pas la tâche focale.

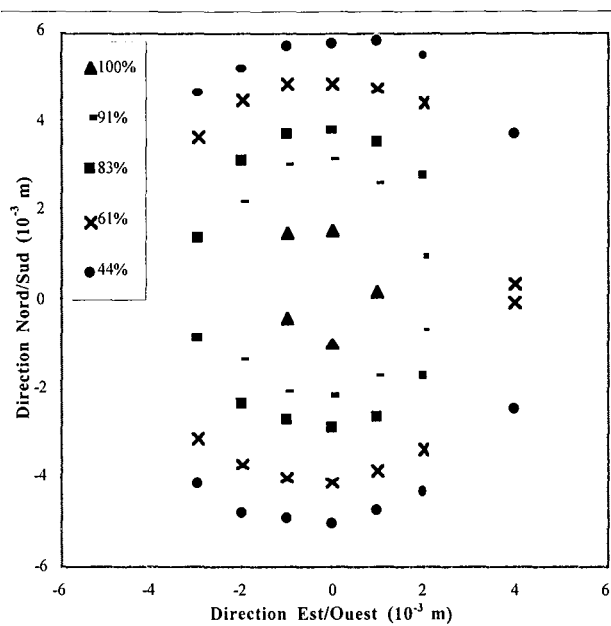


Figure AIII.11

Courbes isoflux au four solaire - Cas avec atténuation (chaque signe correspond à un pourcentage du flux maximum situé au centre du foyer)

Annexe AIII.6

Détermination des temps de flash au four solaire

Au dessus du foyer est disposé un obturateur rapide pour faire des flashes de lumière. Une expérience type se déroule de la façon suivante :

- ▣ fluxmètre au foyer
- ▣ fermeture des volets supérieurs
- ▣ déplacement du porte-échantillon au foyer
- ▣ ouverture des volets supérieurs
- ▣ fermeture des volets inférieurs ⬆ Flash
- ▣ déplacement du fluxmètre au foyer
- ▣ ouverture des volets inférieurs

L'obturateur est constitué par deux paires de volets dont les déplacements sont indépendants et par un système utilisant de l'air comprimé à 3 bar. La paire de volets supérieurs détermine le début de l'irradiation et la paire de volets inférieurs la fin de l'irradiation. Le temps de flash est commandé par un ordinateur. Des détecteurs magnétiques placés sur l'obturateur permettent de connaître précisément les temps auxquels s'ouvrent et se ferment les différents volets. Afin de caractériser les performances de l'obturateur, des essais à blanc sont faits pour des temps de flashes entrés sur l'ordinateur allant de 0,1 à 1 seconde. Le tableau AIII.5 et la figure AIII.12 récapitulent pour certaines valeurs, les durées obtenues sur l'obturateur par les détecteurs magnétiques :

- ▣ Durée 1 : durée rentrée sur l'ordinateur
- ▣ Durée 2 : durée d'ouverture des volets supérieurs
- ▣ Durée 3 : durée de fermeture des volets inférieurs
- ▣ Durée 4 : durée d'éclairement maximal (prise entre la fin d'ouverture des volets supérieurs et le début de fermeture des volets inférieurs)
- ▣ Durée 5 = Durée 2 + Durée 4 : durée prise entre le début d'ouverture des volets supérieurs et le début de fermeture des volets inférieurs. Cette durée devrait être égale à la durée 1, d'après l'écriture du logiciel de commande.

Durée 1	Durée 2	Durée 3	Durée 4	Durée 5
100	53	42	55	108
300	55	42	266	321
400	55	45	376	431
500	55	42	426	481
600	55	42	537	592
700	55	45	645	700
800	55	42	753	808
900	55	45	858	913
1000	59	40	994	1053

Tableau AIII.5
Caractérisation de l'obturateur du four solaire - (durées en 10^{-3} s)

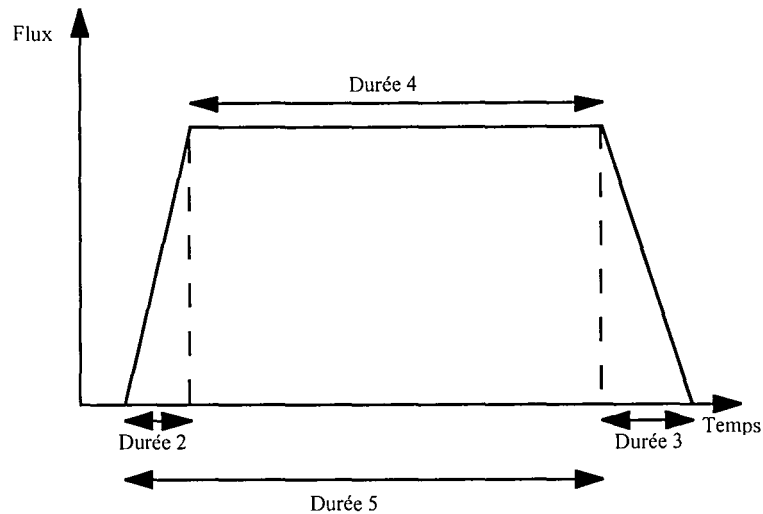


Figure AIII.12
Allure théorique de l'évolution du flux selon le temps

Les durées d'ouverture et de fermeture des volets sont constantes ($55 \cdot 10^{-3}$ s pour l'ouverture et $42 \cdot 10^{-3}$ s pour la fermeture). Par contre, en ce qui concerne la durée 5, il existe de petites variations par rapport à la durée rentrée qui ne sont pas prévisibles. Pour plus de rigueur, il est donc préférable de mesurer ces différents temps pour chaque expérience.

D'autre part, étant donnés les temps d'ouverture et de fermeture des volets, un flash de 0,1 s (rentré à l'ordinateur) apparaît comme la limite inférieure de fiabilité de l'obturateur. Pour des temps supérieurs à 0,1s, les dispositifs de flash utilisés au four à image ont des performances équivalentes (reproductibilité, forme du flash, fiabilité). Par contre, l'obturateur ne permet pas de faire des temps inférieurs à 0,1s, ce qui est possible avec le système de balancier.

Annexe AIII.7

Analyses par couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse

Ces analyses ont été faites pendant un séjour de deux semaines (du 15 au 27 Septembre 1997) à l'Institut pour la chimie du bois et la technologie chimique du bois (Hambourg) dans le groupe du Dr D. Meier, que nous remercions. Ce stage a été effectué dans le cadre d'échanges organisés par le réseau européen sur la pyrolyse (PyNE : Pyrolysis Network for Europe). Le matériel utilisé donne le spectre de masse des molécules séparées par la chromatographie gazeuse. Ce spectre, caractéristique de la molécule, permet de déterminer sa nature.

AIII.7.1 Analyses préliminaires

Des analyses préliminaires effectuées au laboratoire d'Hambourg ont d'abord montré que la cellulose n°1 est pure sans trace de lignine comme c'est parfois le cas avec certaines celluloses vendues dans le commerce. Cette analyse consiste en une hydrolyse acide complète qui permet de couper les polymères en unités monomères. Une analyse en chromatographie liquide montre, dans notre cas, la seule présence de glucose, unité monomère de la cellulose.

AIII.7.2 Analyse des produits de pyrolyse

Les produits de décomposition obtenus au four à image de Nancy sont analysés. Comme ces produits comportent des composés à poids moléculaires importants, il n'est pas possible de les injecter directement dans le chromatographe en phase gazeuse. Il faut donc appliquer une méthode de silylation qui permet de remplacer les groupes -OH des molécules à analyser par des groupes triméthyle silyléther pour obtenir des composés plus volatils (figure AIII.13).

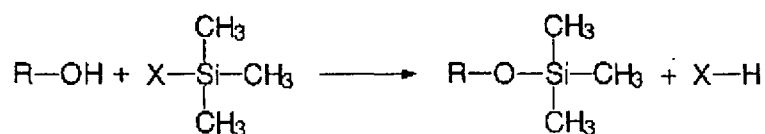


Figure AIII.13
Réaction de silylation

La procédure suivie est la suivante :

- mise en solution des produits et de la cellulose qui n'a pas réagi dans l'eau. La solution est ensuite filtrée pour séparer la cellulose des produits de décomposition.
- élimination de l'eau la plus complète possible car les molécules d'eau réagissent très bien avec l'agent de silylation. L'échantillon est congelé puis l'eau est évaporée à très basse pression et température ambiante dans une centrifugeuse pour éviter l'évaporation des plus grosses molécules. L'échantillon obtenu est ensuite placé pendant 24 H dans un dessiccateur.
- ajout du solvant et de l'agent de silylation (0,25 ml d'un mélange de TMCS (X= Cl sur la figure AIII.13) et de BFTSA (X = CH₃-CO=N-Si(CH₃)₃)). Le solvant utilisable en chromatographie gazeuse et permettant la meilleure solubilité des produits est la pyridine. La solution est agitée. Une partie des produits solubles dans l'eau n'étant pas soluble dans ce solvant, ils ne seront pas analysés par cette méthode (ce sont probablement les composés aux poids moléculaires les plus élevés).

La solution obtenue est analysée dans un chromatographe couplé avec un spectromètre de masse. Un chromatogramme type est donné sur la figure AIII.14. Comme sur tous les chromatogrammes obtenus, on observe trois pics principaux, les pics en tout début d'analyse correspondant au solvant. Le composé correspondant à chaque pic est déterminé par le spectromètre de masse. Une librairie informatisée effectue une comparaison automatique entre le spectre obtenu et les spectres de composés purs. Cette librairie ne comporte pas les produits de décomposition de la cellulose mais ceux de l'amidon. Sachant que l'amidon et la cellulose diffèrent uniquement par l'organisation spatiale des unités monomères (qui sont les mêmes pour les deux composés), on a quand même une très bonne reconnaissance des produits obtenus par pyrolyse.

Ainsi, le pic le plus grand, avec un temps de rétention de 17,36 min, correspond au lévoglucosane (une unité monomère). Le deuxième pic, avec un temps de rétention de 43,88 min, correspond au cellobiose ou au cellobiosane (deux unités monomères). Enfin, un troisième pic, plus petit mais non négligeable, correspond à un composé de degré de polymérisation trois. Il semble donc que la pyridine ne solubilise que les polymères jusqu'à un degré de polymérisation de trois ou que les composés de degré de polymérisation supérieur à trois ne peuvent pas passer en phase gazeuse dans le chromatographe, même après silylation.

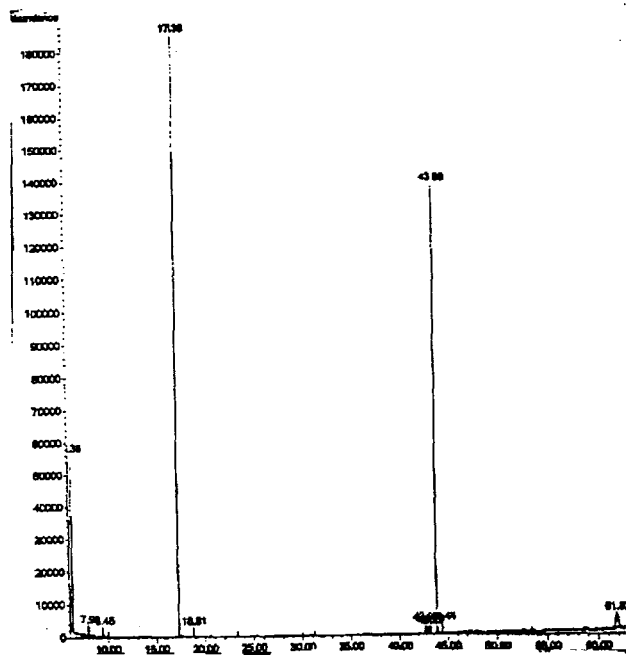


Figure AIII.14
Chromatogramme typique des produits de décomposition de la cellulose

Annexe AIII.8

Analyses en chromatographie liquide haute performance (HPLC)

AIII.8.1. Principe de séparation de la HPLC

Le principe utilisé est la chromatographie d'échange d'ions (Rosset et coll., 1982). La phase stationnaire qui se situe dans la colonne est un solide échangeur d'ions car il est poreux et comporte des groupements fonctionnels fixes ionisés ou ionisables. Les ions qui assurent l'électroneutralité de la structure sont mobiles et échangeables avec ceux de la phase mobile en contact avec l'échangeur. La séparation est fondée sur les différences d'affinité entre cette phase stationnaire et les différentes espèces qui composent la phase mobile (l'ensemble de ces espèces s'appellent le soluté). De ces différences d'affinité résultent des différences entre les vitesses de migration des composés d'où une possibilité de séparation. Dans ce cas de chromatographie, on opère par élution : une faible quantité de l'échantillon à analyser est introduite à l'entrée de la colonne et sous l'action de la phase mobile (éluant) les divers constituants migrent dans la colonne d'autant plus lentement qu'ils ont plus d'affinité pour la phase stationnaire. Si la quantité d'échantillon injectée est suffisamment petite, on obtient pour chaque composé élué un pic symétrique et gaussien. On appelle temps de rétention le temps d'élution correspondant au maximum du pic mesuré à partir de l'injection.

AIII.8.2. Matériel utilisé

Dans le tableau AIII.6 sont donnés les différents éléments de la chaîne avec leurs caractéristiques et leurs conditions de fonctionnement. Nous présentons une description du matériel utilisé ainsi que de la procédure expérimentale suivie. Entre parenthèses figurent les numéros référencés sur la figure AIII.15. Le flacon n°1 (2) contient l'éluant (phase mobile) qui est de l'eau de résistivité 18 M Ω (la présence de certains ions dans le solvant pourrait d'une part détériorer la colonne et d'autre part perturber le détecteur). Le flacon n°2 (3) contient une solution aqueuse à 50 g m⁻³ d'EDTA (acide éthylènediamine tétra-acétique) et d'ions calcium. Cette solution sert à régénérer la colonne à contre courant. L'arrivée d'azote (1) dans les solutions permet de les dégazer pour éviter la formation de bulles d'air qui peuvent perturber l'analyse, principalement lors de la décompression dans la cellule de détection. Le choix entre ces deux flacons se fait par l'intermédiaire de la vanne trois voies n°1 (4). La vanne trois voies

n°2 (5) permet l'amorçage de la pompe par l'intermédiaire d'une seringue (6).

La pompe (7) placée en série des vannes compense les pertes de charge dues principalement à la colonne de séparation. Un débit est imposé par cette pompe ($10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) et la pression est indiquée par le module manométrique (8). Entre ce dernier et la colonne se trouve l'injecteur (9), qui permet d'injecter des produits (10) à analyser dans le système sous pression. Celui-ci est immédiatement suivi par une précolonne (11), qui retient d'éventuelles impuretés qui pourraient boucher la colonne. La colonne (12) (Waters, Sugar-Pack I Ca^{++} , longueur de 0,3 m et diamètre de 6,5 mm) est remplie d'un gel échangeur de cations sous la forme de microparticules de calcium (phase stationnaire). Elle est placée dans un four (13) qui la maintient à 363 K. A cette température, la pression est de 62 bar.

Le détecteur (14) (réfractomètre différentiel) mesure en continu la différence d'indice de réfraction entre une solution de référence d'eau pure et la solution à analyser. Le réfractomètre utilisé est un réfractomètre à déviation. La déviation d'un faisceau lumineux traversant une cellule séparée en deux compartiments de forme triangulaire par une cloison en verre, chaque compartiment contenant un liquide différent, est fonction de la différence d'indices des deux liquides. Ce type de détecteur est beaucoup moins stable qu'un détecteur classique (comme un détecteur ultraviolet par exemple) mais il est le seul à permettre l'analyse des produits de décomposition de la cellulose. En particulier, l'indice de réfraction peut être très sensible aux variations de température. Pour améliorer sa stabilité, la double enveloppe de la cellule de détection est donc parcourue par de l'eau thermostatée à 308 K (15). Le signal obtenu est ensuite envoyé vers un intégrateur (16), qui permet de tracer les courbes chromatographiques. Un essai à blanc est effectué à chaque début d'analyse afin de déterminer le bruit de fond.

n° sur la fig. AIII.15	Nom	Caractéristique	Utilisation	Caratéristiques de fonctionnement
1	Bouteille azote		dégazage solvant	
2	Flacon 1	eau déminéralisée 18 Mohm	pompage continu de la phase mobile	solvant
3	Flacon 2	eau déminéralisée et EDTA calcium $50 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$	régénération colonne à contre courant	
4	Vanne 1	vanne trois voies	sélection flacons	
5	Vanne 2	vanne trois voies	sélection amorçage/pompe	
6	Seringue	seringue $10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$	amorçage pompe	
7	Pompe	Gilson model 302	mise en pression du système	Débit : $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
8	Module manométrique	Gilson model 802C	mesure de la pression	Pression : 6200000 Pa
9	Injecteur	Vanne rhéodyne 2092	injection du soluté	Boucle : $20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$
10	Seringue	seringue $50 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$	seringue d'injection	
11	Précolonne	Waters Sugar pack	éviter bouchage colonne	
12	Colonne	Waters Sugar pack 1	séparation des produits	
13	Chauffe colonne	Croco-Cil	maintient la colonne à une température constante	363 K
14	Détecteur	Gilson model 301	détection des produits séparés	mesure de l'indice de réfraction
15	Bain thermostaté	Bioblock Polystat 22	maintenir cellule de détection à température constante	308 K
16	Intégrateur	Intersmat ICR-1B	acquérir et intégrer le signal	

Tableau AIII.6
Présentation des différents éléments de la chaîne d'analyse et de leurs caractéristiques.

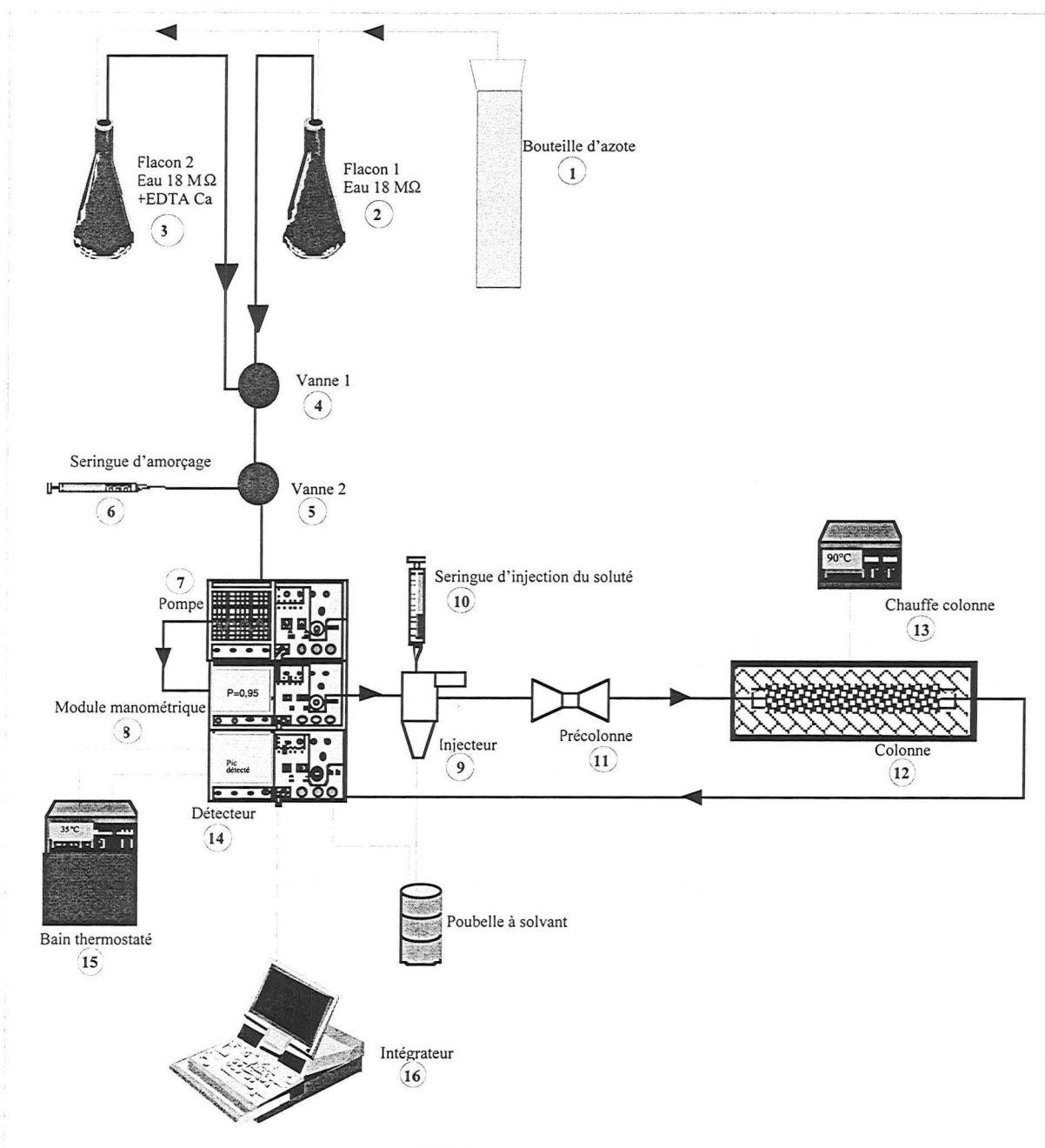


Figure AIII.15
Schéma de la chaîne d'analyse HPLC

AIII.8.3. Etalonnages

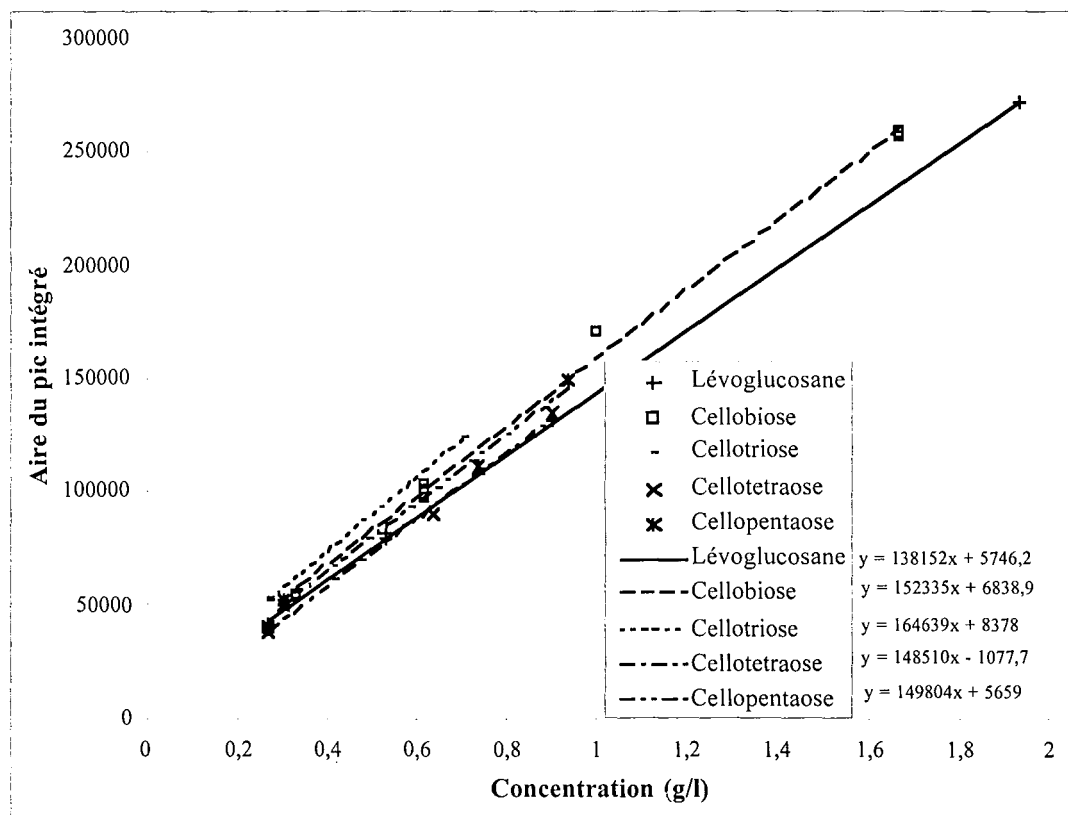


Figure AIII.16
Exemple type d'un étalonnage de la HPLC

Annexe AIII.9

Analyses en chromatographie gazeuse

AIII.9.1. Principe général de la chromatographie gazeuse

Une colonne chromatographique est remplie par un produit appelé phase fixe et est parcourue par un gaz, appelé porteur ou vecteur, représentant la phase mobile (Tranchant, 1982). La phase fixe est un adsorbant appelé phase stationnaire et constitué de petits granules homogènes. Après tassement dans la colonne, ils laissent entre eux des petits canaux semi-réguliers permettant la circulation du gaz porteur. Si on introduit en tête de la colonne un soluté quelconque en phase vapeur, il est entraîné par le gaz vecteur et il s'établit en chaque point un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase fixe et celle qui subsiste dans la phase mobile. Le temps nécessaire pour qu'un soluté parcoure toute la colonne s'appelle le temps de rétention. Les différences d'affinité des différents solutés avec la colonne permet leur séparation. Pour analyser les différents gaz recueillis dans le sac d'échantillonnage, nous utilisons deux types de détecteur : un détecteur à ionisation de flamme et un cataromètre.

AIII.9.2. Détecteur à ionisation de flamme FID (flame ionization detector)

La présence dans une flamme H₂-air d'un produit tel qu'un hydrocarbure produit un nombre important d'ions. Ce courant d'ions est collecté par une électrode portée à un potentiel de 100 à 300 volts; il est ensuite enregistré et amplifié. Ce système est stable et très sensible (jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppm).

Le chromatographe utilisé est un Fisons « GC 8000 series ». La colonne associée à ce détecteur est du type CP - Poraplot U (colonne capillaire, phase stationnaire : silice, $25 \times 0,53 \cdot 10^{-3}$ m). Le gaz vecteur est de l'argon qui circule avec un débit de 6 ml/mn. La température de l'injecteur est fixée à 100 °C. Le programme de température du four de la colonne est : isotherme à 60 °C pendant 6 min, puis augmentation de la température de 40 °C / mn jusqu'à une isotherme à 190°C pendant 20 min. Le détecteur FID est à une température de 190 °C. Le signal du détecteur est ensuite envoyé vers un intégrateur Merck D-2500 qui permet d'obtenir les chromatogrammes donnant le temps de rétention et l'aire intégrée pour chaque soluté séparé.

AIII.9.3. Etalonnages du FID

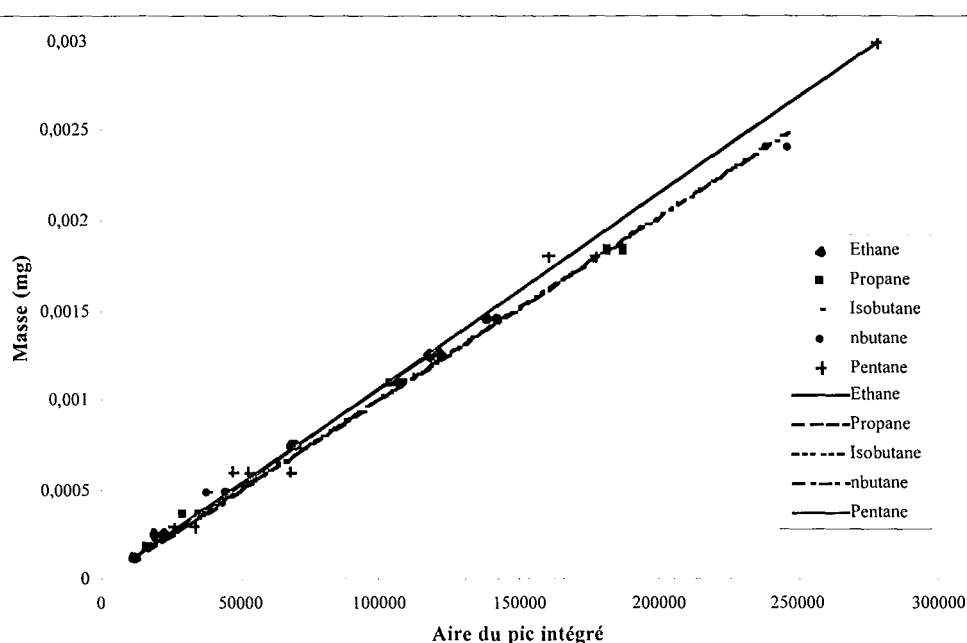


Figure AIII.17
Etalonnage du FID

AIII.9.4. Détecteur cataromètre

Un courant d'intensité constante parcourt un élément sensible à la température (thermistance) placé dans un flux gazeux. Quand l'équilibre entre l'apport d'énergie par effet Joule et la dissipation d'énergie par rayonnement, conduction, etc., est atteint, l'élément sensible se trouve porté à une certaine température. Celle-ci est fonction de l'intensité du courant et de la conductibilité thermique du milieu gazeux. L'arrivée d'un soluté élué de la colonne chromatographique par le gaz porteur modifie la conductibilité thermique du milieu gazeux (à condition que les coefficients de conductibilité de ce soluté et du gaz vecteur soient différents; cela signifie également que plus la différence sera grande, meilleure sera la sensibilité de détection du gaz). Dans ces conditions, l'équilibre thermique étant modifié, il y a variation de la température de l'élément sensible et par conséquent de sa résistance électrique. Pour enregistrer ces variations de résistance, l'élément sensible est inséré dans un pont de Wheastone. Pour éliminer au maximum l'influence des facteurs autres que la conductibilité thermique, un second élément parcouru par le gaz vecteur traverse une colonne identique à celle utilisée pour l'analyse. On a alors deux cellules : une de mesure et une de référence. Si aucun soluté ne passe dans la cellule de mesure, le pont de Wheastone est équilibré (le réglage du zéro de l'intégrateur est alors effectué). Le passage d'un soluté provoque le déséquilibre du pont et la tension qui en résulte est envoyée à l'intégrateur (Tranchant, 1982).

Le chromatographe utilisé est un Fisons « GC 8000 series ». La colonne associée à ce détecteur

est une colonne remplie de type carbosphère ($2 \times 2 \cdot 10^{-3}$ m). Le gaz vecteur est de l'argon qui circule avec un débit de 25 ml min^{-1} . La température de l'injecteur est fixée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Le programme de température du four est le suivant : isotherme à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min, puis augmentation de la température de $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ jusqu'à une isotherme à $190 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 20 min (cette augmentation de température sert uniquement à permettre le passage des hydrocarbures dans la colonne, mais ils ne sont pas détectés car ils ne sont pas assez concentrés pour la sensibilité de ce détecteur). Le bloc cataromètre est à une température de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ et le filament à une température de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

AIII.9.5. Etalonnages du cataromètre

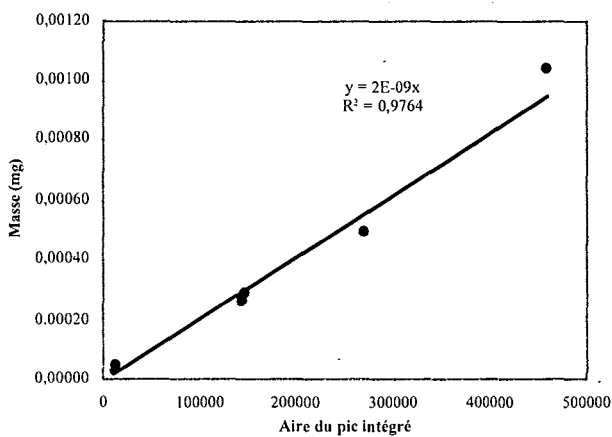


Figure AIII.18
Etalonnage de H₂ pour le détecteur
cataromètre

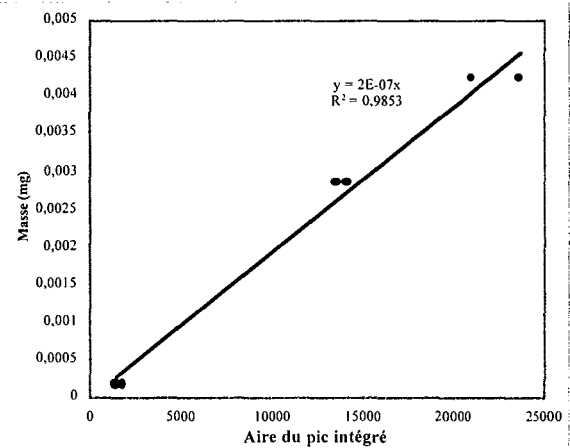


Figure AIII.19
Etalonnage de CO pour le détecteur
cataromètre

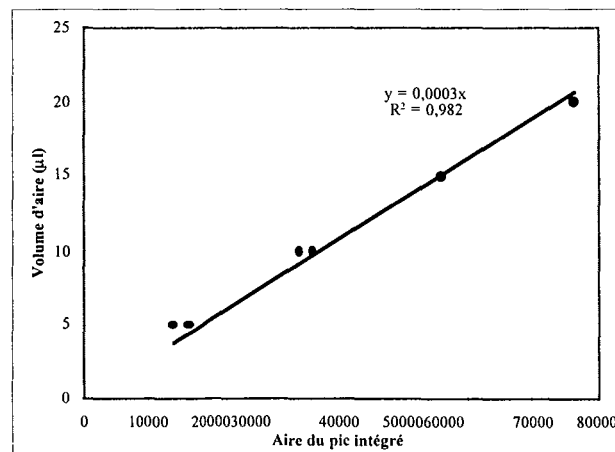


Figure AIII.20
Etalonnage de l'air pour le détecteur
cataromètre

Annexe AIII.10

Formules chimiques et mécanismes de décomposition

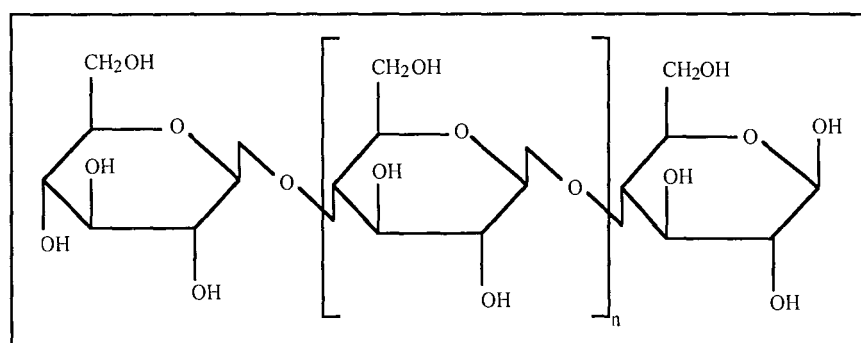


Figure AIII.21
Oligosacharrides hydratés ($n=0$: cellobiose ...; n grand : cellulose)

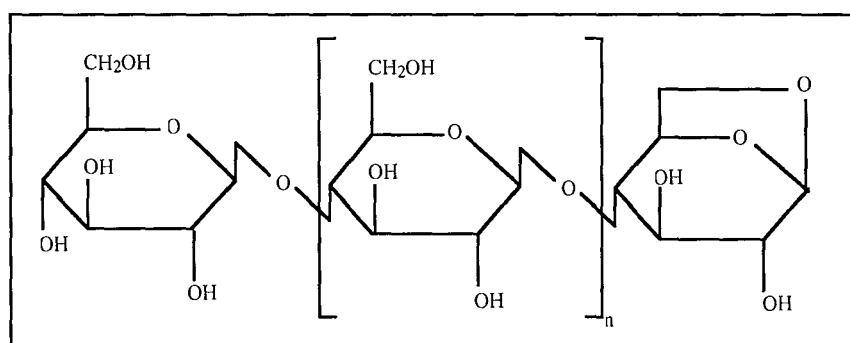


Figure AIII.22
Oligosacharrides anhydres ($n=0$: cellobiosane ; $n=1$: cellotriosane...)

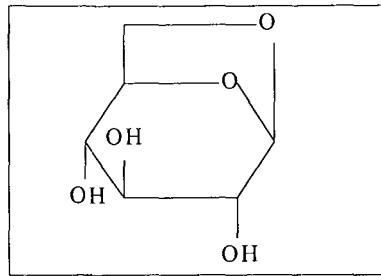


Figure AIII.23
Formule développée du lévoglucosane

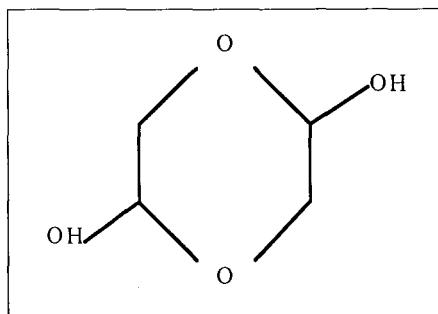


Figure AIII.24
Formule développée du glycoaldéhyde

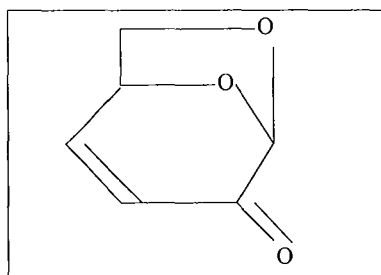


Figure AIII.25
Formule développée de la lévoglucosénone

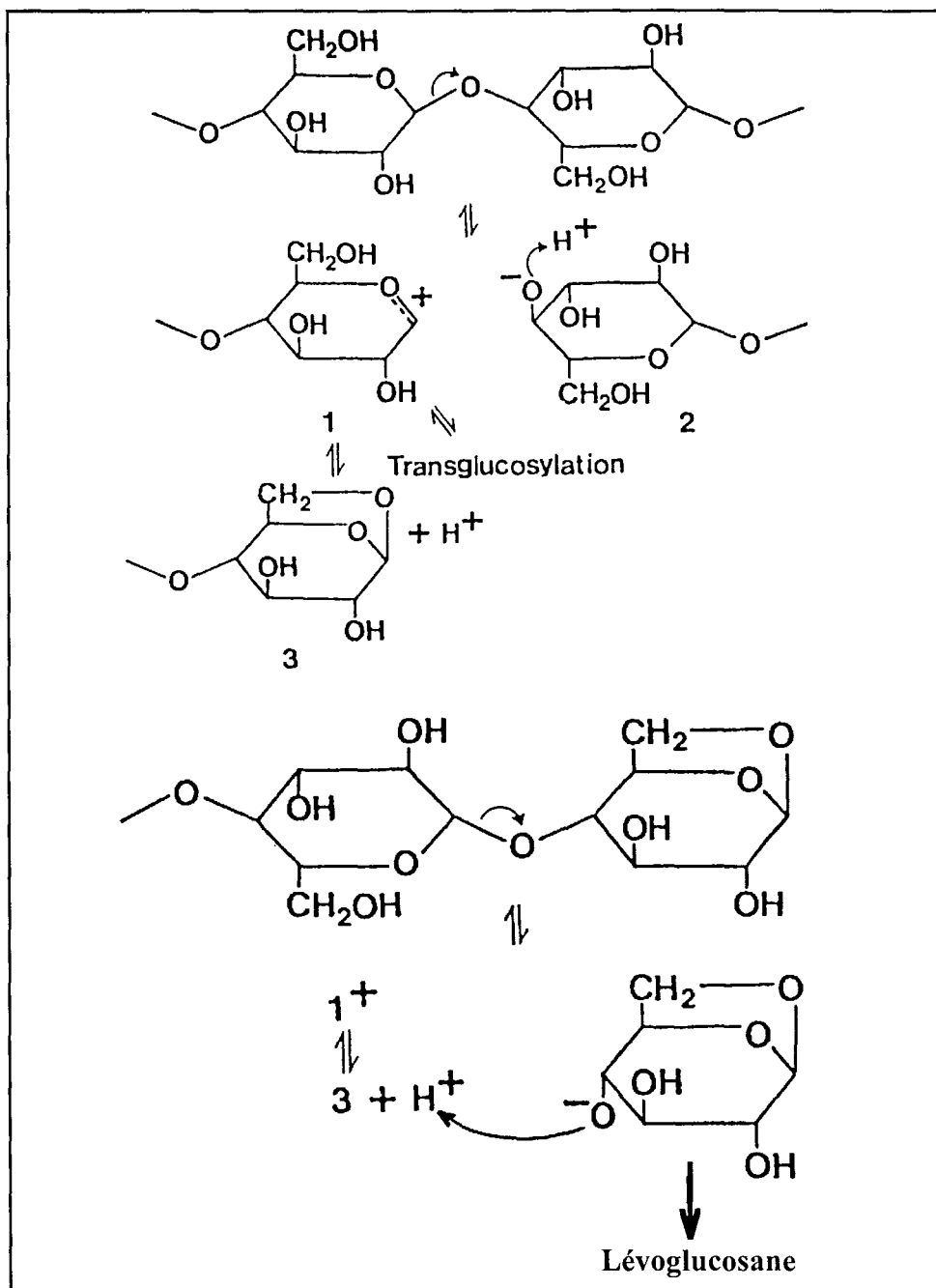


Figure AIII.26
Mécanismes de dépolymérisation proposés par Essig et coll. (1989)

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations.

In the second section, the author provides a detailed breakdown of the company's revenue streams. This includes sales from various product lines and services. The data shows a steady increase in revenue over the past year, which is attributed to market expansion and improved operational efficiency.

The third section focuses on the company's financial health and liquidity. It highlights the strong cash flow and the ability to meet all financial obligations. The author also mentions the company's commitment to maintaining a low debt-to-equity ratio, which is a key indicator of financial stability.

Finally, the document concludes with a summary of the company's overall performance and future outlook. The author expresses confidence in the company's ability to continue its growth trajectory and meet its long-term strategic goals.

...the first of these is the fact that the ...

...the second is the fact that the ...

...the third is the fact that the ...

...the fourth is the fact that the ...

...the fifth is the fact that the ...

...the sixth is the fact that the ...

...the seventh is the fact that the ...

...the eighth is the fact that the ...

...the ninth is the fact that the ...

Annexes du chapitre IV

- Annexe AIV.1 Photographies prises aux microscopes optique et électronique à balayage
- Annexe AIV.2 Courbes d'évolution des masses (cas sans formation de charbon)
- Annexe AIV.3 Bilans de matière complets (cas sans formation de charbon)
- Annexe AIV.4 Bilans de matière complets (cas avec formation de charbon)
- Annexe AIV.5 Bilans pour les autres types de cellulose
- Annexe AIV.6 Analyses HPLC sur les diverses celluloses, sans et avec prétraitements

Annexe AIV.1

Photographies prises aux microscopes optique et électronique à balayage



Figure AIV.1
Photographie de particules de cellulose microgranulaire (n°2) (grossissement 40)

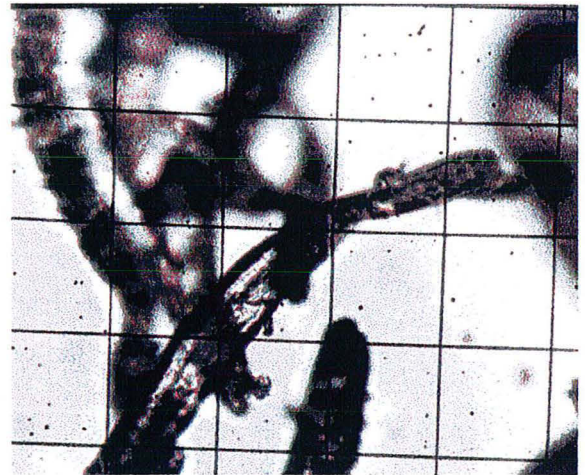


Figure AIV.2
Photographie de particules de cellulose fibreuse moyenne (n°3) (grossissement 40)



Figure AIV.3
Photographie de particules de cellulose fibreuse longue (n°4) (grossissement 20)

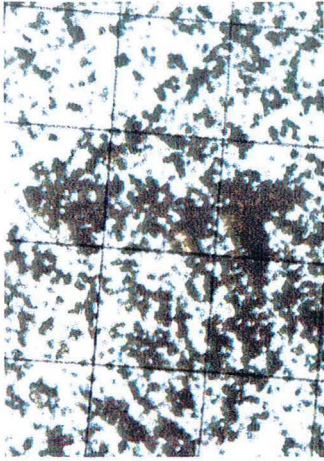


Figure AIV.4
Photographie de particules de lignine
(grossissement 40)

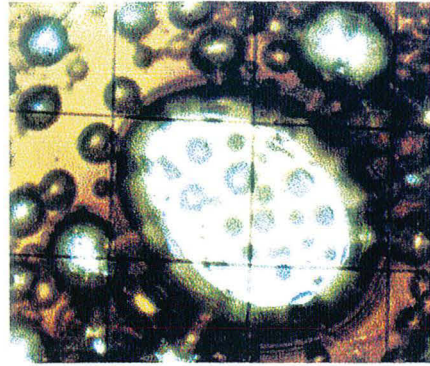


Figure AIV.5
Photographie de particules de lignine
ayant reçu un flux radiatif
(grossissement 40)

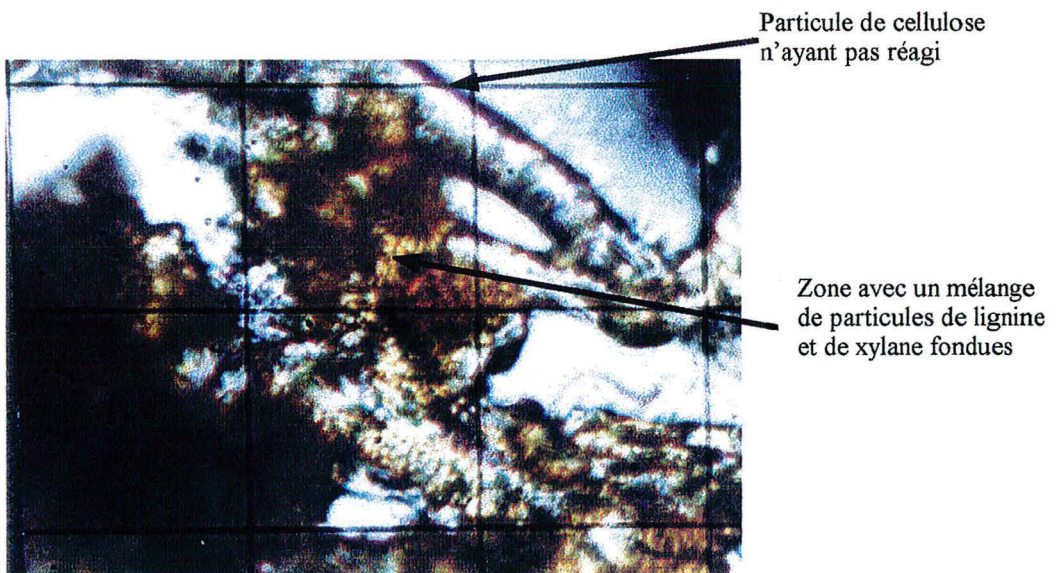


Figure AIV.6
Photographie de particules de cellulose, de xylane et de lignine ayant reçu un flux
radiatif (grossissement 40)

Annexe AIV.2

Courbes d'évolution des masses (cas sans formation de charbon)

Dans cette annexe sont d'abord présentées les courbes obtenues pour les densités de flux $F_a = 3,4 \cdot 10^6$ et $2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four à image) ainsi que les courbes correspondant aux expériences effectuées au four solaire ($F_a = 1,81 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$). Nous donnons ensuite les tableaux récapitulant tous les résultats expérimentaux obtenus (ils fournissent en fait les valeurs numériques des points présentés sur les courbes). Les masses présentées dans ces tableaux sont celles qui sont connues pour tous les temps de flash. Les bilans complets sont présentés dans l'annexe suivante [AIV.3](#).

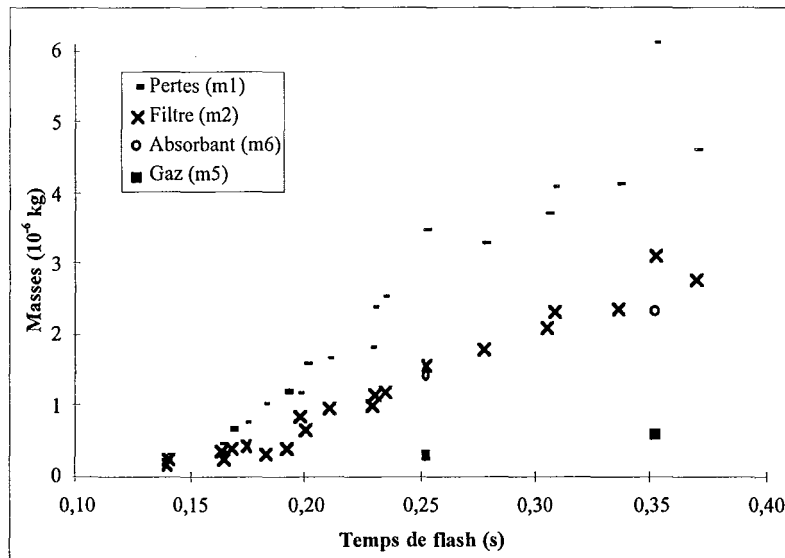


Figure AIV.7

Evolution de m_1 , m_2 , m_5 et m_6 avec le temps de flash - $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

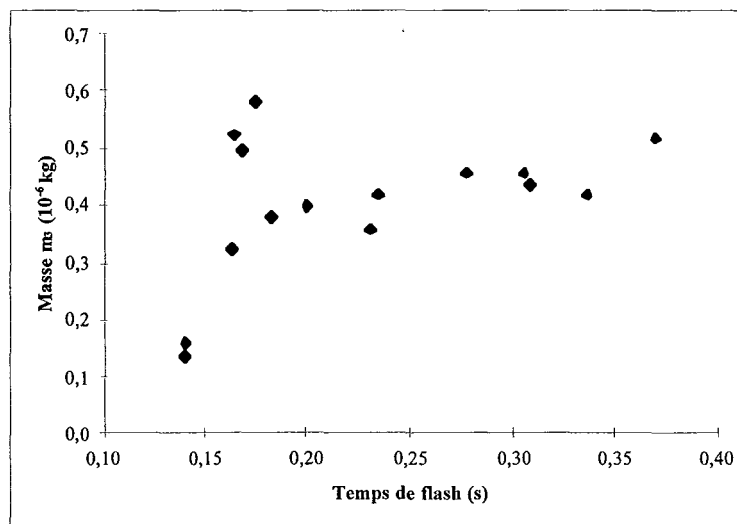


Figure AIV.8

Evolution de m_3 avec le temps de flash - $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

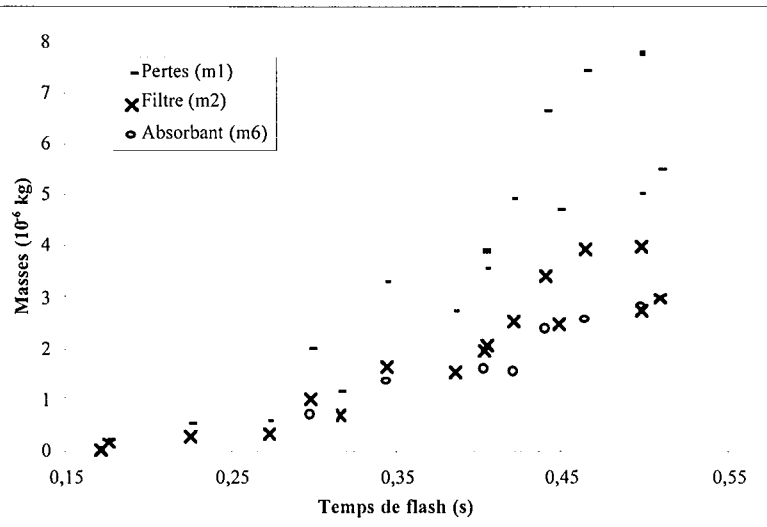


Figure AIV.9

Evolution de m_1 , m_2 et m_3 avec le temps de flash - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

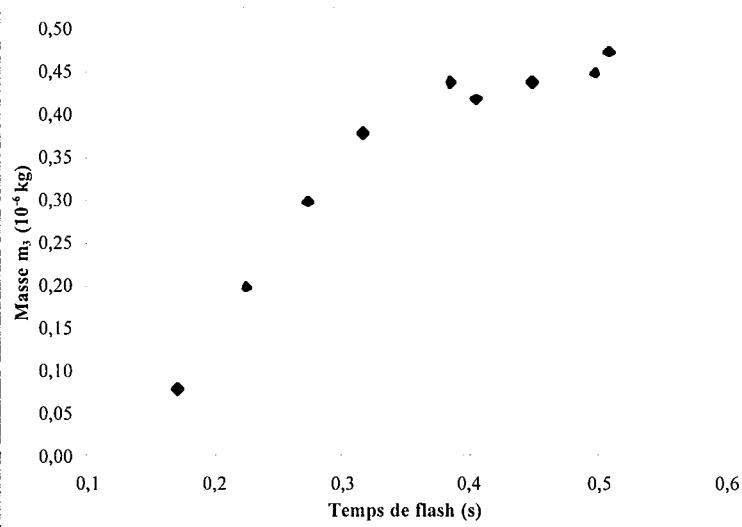


Figure AIV.10

Evolution de m_3 avec le temps de flash - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

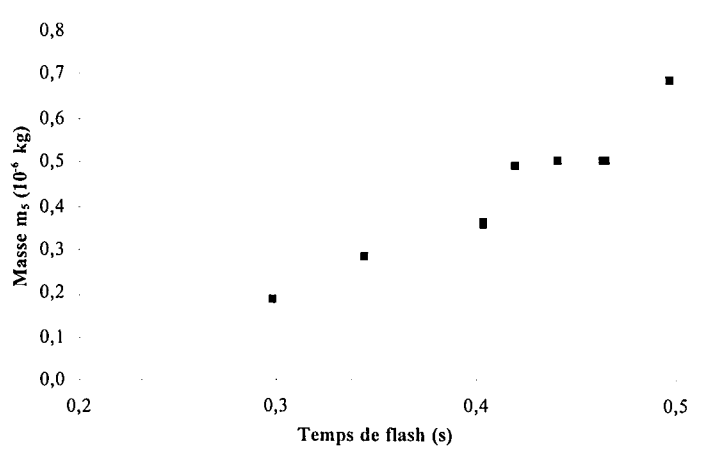


Figure AIV.11

Evolution de m_5 avec le temps de flash - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

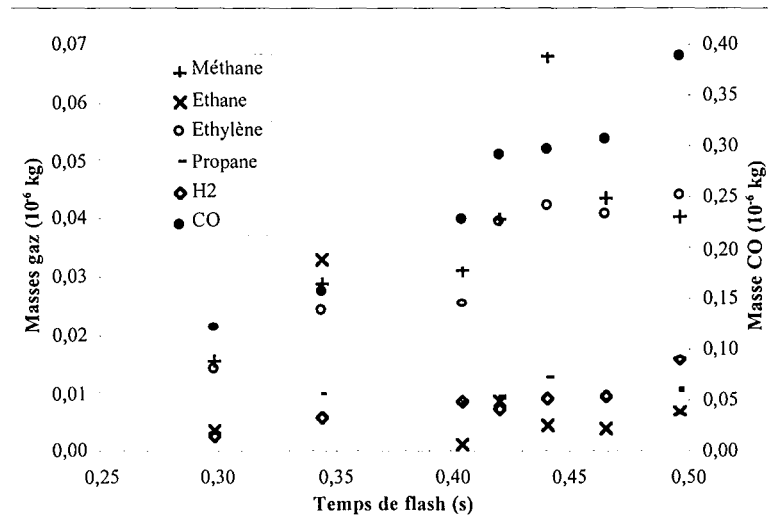


Figure AIV.12 Evolution de différents gaz avec le temps de flash - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

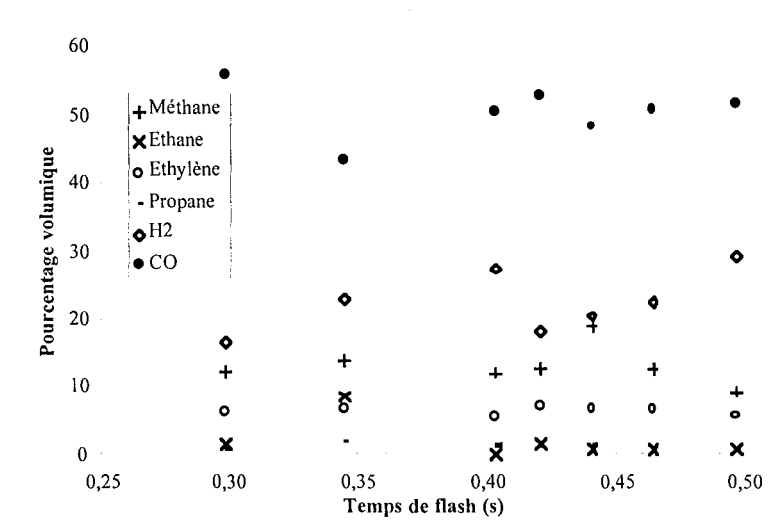


Figure AIV.13 Evolution de différents gaz en pourcentages volumiques avec le temps de flash - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

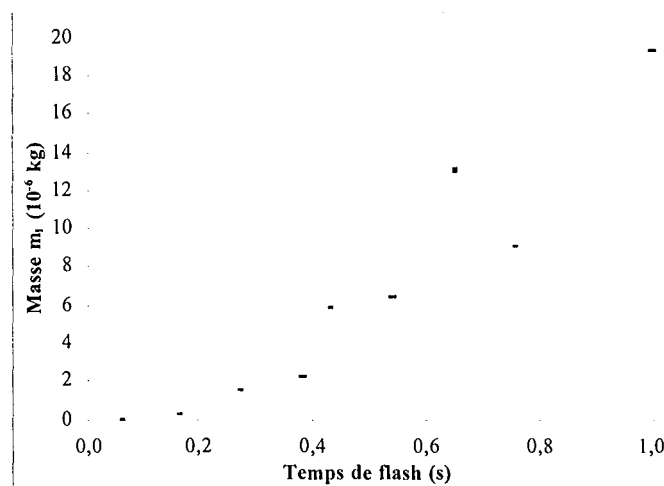


Figure AIV.14 Evolution de m_1 avec le temps de flash - $F_a = 1,8 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

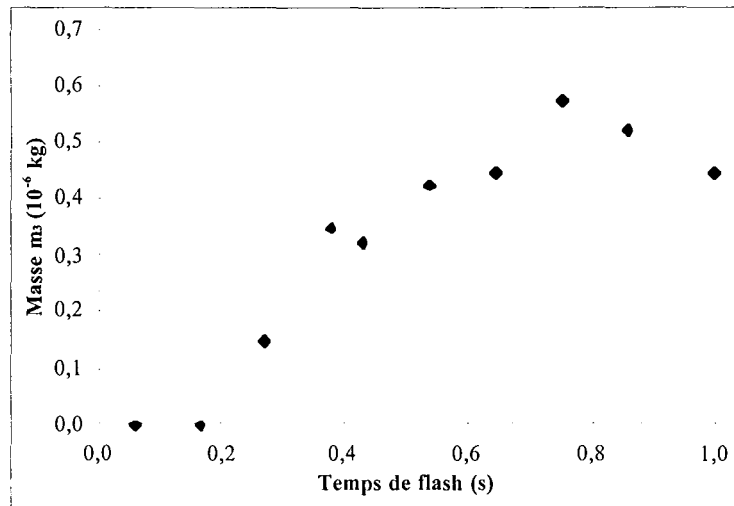


Figure AIV.15
Evolution de m_3 avec le temps de flash - $F_a = 1,8 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

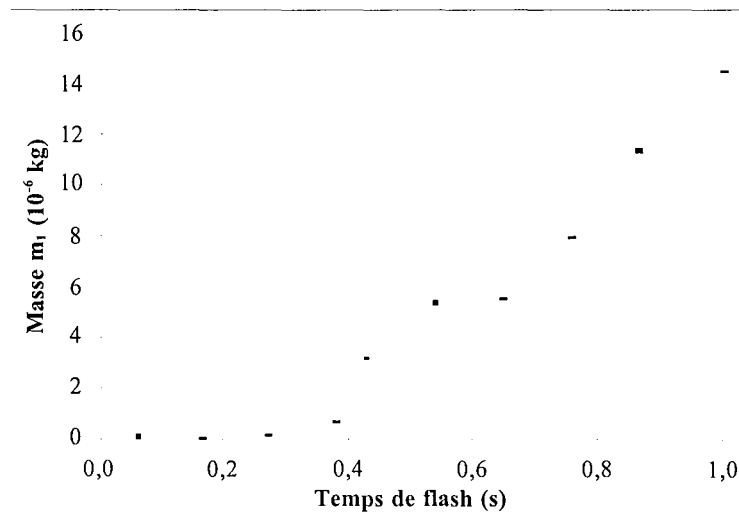


Figure AIV.16
Evolution de m_1 avec le temps de flash - $F_a = 1,2 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

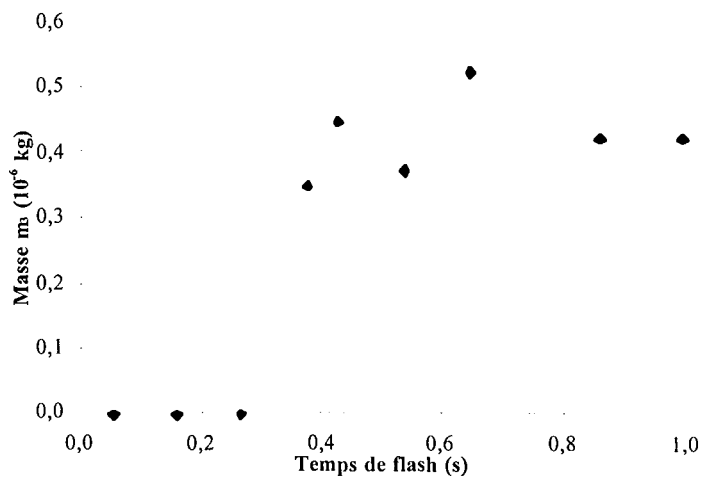


Figure AIV.17
Evolution de m_3 avec le temps de flash - $F_a = 1,2 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

Numéro expériences (Fa = 4,0 10 ⁶ Wm ⁻²)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 Temps de flash (s)	0,094	0,101	0,106	0,116	0,128	0,130	0,134	0,138	0,142	0,150	0,159	0,160
2 Nombre de pastilles	9	12	8	11	10	8	6	6	6	5	3	6
3 Masse past. avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	145,7	183,5	186,2	191,3	191,7	138,8	147,8	91,2	98,1	104,9	63,9	97,3
4 Masse past. après réaction (10 ⁻⁶ kg)	145,6	183,2	185,7	190,3	190,6	137,2	146,3	88,4	95,6	102,4	62,0	92,5
5 Pertes (10 ⁻⁶ kg) (3-4)	0,1	0,3	0,5	1,0	1,1	1,6	1,5	2,8	2,5	2,5	1,9	4,8
6 Masse filtre avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	15,0	15,6	15,3	15,2	15,8	15,9	16,0	15,2	17,5	16,5	15,4	15,0
7 Masse filtre après réaction (10 ⁻⁶ kg)	15,1	15,9	15,7	16,0	16,8	17,2	17,4	17,8	19,5	18,9	17,0	17,8
8 Filtre (10 ⁻⁶ kg) (7-6)	0,1	0,3	0,4	0,8	1,0	1,3	1,4	2,6	2,0	2,4	1,6	2,8
9 Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	1,0	2,0	0,9	1,5	2,4	2,1	2,8	3,0	2,4	1,9	-	3,0
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille												
10 Pertes (m ₁) (10 ⁻⁶ kg) (5/2)	0,011	0,025	0,063	0,091	0,110	0,200	0,250	0,467	0,417	0,500	0,633	0,800
11 Filtre (m ₂) (10 ⁻⁶ kg) (8/2)	0,011	0,025	0,050	0,073	0,100	0,163	0,233	0,433	0,333	0,480	0,533	0,467
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	100,0	100,0	80,0	80,0	90,9	81,2	93,3	92,9	80,0	96,0	84,2	58,3
13 Composé intermédiaire (m ₃) (10 ⁻⁶ kg) (9/2)	0,111	0,167	0,113	0,136	0,240	0,263	0,467	0,500	0,400	0,380	-	0,500

Numéro expériences (Fa = 4,0 10 ⁶ Wm ⁻²)	13	14	15	16n	17	18	19	20n	21n	22	23n
1 Temps de flash (s)	0,160	0,164	0,174	0,174	0,178	0,182	0,183	0,188	0,192	0,196	0,210
2 Nombre de pastilles	4	4	5	4	4	4	4	5	4	4	3
3 Masse past. avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	55,0	79,3	102,8	73,8	81,9	57,4	61,0	118,7	93,8	54,2	100,7
4 Masse past. après réaction (10 ⁻⁶ kg)	52,0	76,3	97,0	69,0	76,4	51,0	54,9	112,3	87,1	48,2	93,5
5 Pertes (10 ⁻⁶ kg) (3-4)	3,0	3,0	5,8	4,8	5,5	6,4	6,1	6,4	6,7	6,0	7,2
6 Masse filtre avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	15,4	14,9	15,2	96637,0	14,8	15,8	15,3	96698,1	96699,5	16,1	9352,9
7 Masse filtre après réaction (10 ⁻⁶ kg)	17,4	17,9	18,9	96639,5	18,1	18,9	18,2	96701,9	96703,0	19,8	9356,2
8 Filtre (10 ⁻⁶ kg) (7-6)	2,0	3,0	3,7	2,5	3,3	3,1	2,9	3,8	3,5	3,7	3,6
9 Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	2,0	2,3	3,1	-	1,9	1,8	2,0	-	2,1	2,7	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille											
10 Pertes (m ₁) (10 ⁻⁶ kg) (5/2)	0,750	0,750	1,160	1,200	1,375	1,600	1,525	1,280	1,675	1,500	2,400
11 Filtre (m ₂) (10 ⁻⁶ kg) (8/2)	0,500	0,750	0,740	0,625	0,825	0,775	0,725	0,760	0,875	0,925	1,200
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	66,7	100,0	63,8	52,1	60,0	48,4	47,5	59,4	52,2	61,7	50,0
13 Composé intermédiaire (m ₃) (10 ⁻⁶ kg) (9/2)	0,500	0,575	0,620	-	0,475	0,450	0,500	-	0,525	0,675	-

Numéro expériences (Fa = 4,0 10 ⁶ Wm ⁻²)	24	25	26	27n	28n	29	30	31	32	33	34n	35n
1 Temps de flash (s)	0,223	0,224	0,228	0,238	0,240	0,243	0,252	0,254	0,255	0,258	0,272	0,272
2 Nombre de pastilles	3	4	3	3	4	3	4	3	3	3	4	4
3 Masse past. avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	40,8	67,6	34,0	131,6	93,8	43,3	68,6	72,5	38,8	54,0	94,1	96,5
4 Masse past. après réaction (10 ⁻⁶ kg)	35,0	59,2	27,3	123,6	82,6	36,0	58,3	65,0	32,0	45,3	81,3	82,6
5 Pertes (10 ⁻⁶ kg) (3-4)	5,8	8,4	6,7	8,0	11,2	7,3	10,3	7,5	6,8	8,7	12,8	13,9
6 Masse filtre avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	15,1	17,0	14,9	96697,1	152,8	15,5	16,3	19,6	15,6	15,0	96696,1	96696,8
7 Masse filtre après réaction (10 ⁻⁶ kg)	17,5	21,4	19,0	96701,3	158,3	19,7	22,0	24,2	19,4	19,7	96702,8	96702,5
8 Filtre (10 ⁻⁶ kg) (7-6)	2,4	4,4	4,1	4,2	5,5	4,2	5,7	4,6	3,8	4,7	6,7	5,7
9 Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	-	1,9	-	1,5	2,2	-	1,9	2,0	-	1,7	-	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille												
10 Pertes (m ₁) (10 ⁻⁶ kg) (5/2)	1,933	2,100	2,233	2,667	2,800	2,433	2,575	2,500	2,267	2,900	3,200	3,475
11 Filtre (m ₂) (10 ⁻⁶ kg) (8/2)	0,800	1,100	1,367	1,400	1,375	1,400	1,425	1,533	1,267	1,567	1,675	1,425
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	41,4	52,4	61,2	52,5	49,1	57,5	55,3	61,3	55,9	54,0	52,3	41,0
13 Composé intermédiaire (m ₃) (10 ⁻⁶ kg) (9/2)	-	0,475	-	0,500	0,550	-	0,475	0,667	-	0,567	-	-

Numéro expériences (Fa = 4,0 10 ⁶ Wm ⁻²)	36n	37n	38	39	40n	41n	42n	43	44n	45n	46	47n
1 Temps de flash (s)	0,274	0,276	0,276	0,278	0,284	0,290	0,294	0,300	0,306	0,306	0,308	0,324
2 Nombre de pastilles	4	4	2	2	3	4	4	2	4	4	3	3
3 Masse past. avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	106,7	82,0	40,5	46,5	74,6	85,7	78,8	44,6	93,7	90,7	73,3	67,9
4 Masse past. après réaction (10 ⁻⁶ kg)	88,7	69,9	34,0	40,0	62,6	70,8	59,7	37,4	78,6	76,6	61,0	51,6
5 Pertes (10 ⁻⁶ kg) (3-4)	18,0	12,1	6,5	6,5	12,0	14,9	19,1	7,2	15,1	14,1	12,3	16,3
6 Masse filtre avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	9357,6	96695,8	14,8	15,4	96696,4	96698,2	9370,2	15,8	96698,9	96696,5	15,0	96700,0
7 Masse filtre après réaction (10 ⁻⁶ kg)	9364,9	96701,6	18,5	18,9	96702,4	96705,7	9380,2	19,3	96706,2	96703,7	21,1	96708,6
8 Filtre (10 ⁻⁶ kg) (7-6)	9,3	5,8	3,7	3,5	6,0	7,5	10,0	3,5	7,3	7,2	6,1	8,6
9 Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	-	2,2	-	1,0	-	2,0	-	-	2,1	1,9	1,8	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille												
10 Pertes (m ₁) (10 ⁻⁶ kg) (5/2)	4,500	3,025	3,250	3,250	4,000	3,725	4,775	3,600	3,775	3,525	4,100	5,433
11 Filtre (m ₂) (10 ⁻⁶ kg) (8/2)	2,325	1,450	1,850	1,750	2,000	1,875	2,500	1,750	1,825	1,800	2,033	2,867
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	51,7	47,9	56,9	53,8	50,0	50,3	52,4	48,6	48,3	51,1	49,6	52,8
13 Composé intermédiaire (m ₃) (10 ⁻⁶ kg) (9/2)	-	0,550	-	0,500	-	0,500	-	-	0,525	0,475	0,600	-

Numéro expériences ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)	48	49n	50n	51n	52n	53n	54n	55n	56	57n	58
1 Temps de flash (s)	0,330	0,350	0,350	0,350	0,351	0,352	0,378	0,386	0,386	0,408	0,410
2 Nombre de pastilles	3	4	4	4	3	2	3	4	5	4	2
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	54,5	95,5	108,9	88,5	61,5	35,3	78,2	97,0	118,6	93,0	52,0
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	40,5	75,2	87,8	68,4	43,5	22,2	59,0	75,7	94,1	64,1	39,2
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	14,0	20,3	21,1	20,1	18,0	13,1	19,2	21,3	24,5	28,9	12,8
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	17,1	96698,5	96697,1	96699,1	96639,3	9369,5	96699,8	96699,5	17,0	96696,1	15,8
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	25,1	96708,2	96707,6	96708,9	96648,5	9376,3	96709,5	96710,5	32,0	96708,1	22,8
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	8,0	9,7	10,5	9,8	9,2	6,8	9,7	11,0	15,0	12,0	7,0
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	1,7	1,8	1,9	-	-	-	-	2,1	2,1	-	0,8
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille											
10 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	4,667	5,075	5,275	5,025	6,000	6,550	6,400	5,325	4,900	7,225	6,400
11 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	2,667	2,425	2,625	2,450	3,067	3,400	3,233	2,750	3,000	3,000	3,500
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	57,1	47,8	49,8	48,8	51,1	51,9	50,5	51,6	61,2	41,5	54,7
13 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	0,567	0,450	0,475	-	-	-	-	0,525	0,420	-	0,400

Numéro expériences ($F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)	59n	60	61n	62n	63n	64n
1 Temps de flash (s)	0,434	0,462	0,930	0,980	1,270	1,270
2 Nombre de pastilles	3	2	1	1	1	1
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	70,7	46,4	55,3	51,2	58,7	58,7
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	46,3	32,6	36,5	31,3	31,5	31,5
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	24,4	13,8	18,8	19,9	27,2	27,2
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	96699,1	15,9	96699,1	96700,1	96700,9	96680,6
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	96709,4	23,6	96708,2	96709,6	96714,7	96694,0
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	10,3	7,7	9,1	9,5	13,8	13,4
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	-	1,0	0,5	0,5	0,5	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille						
10 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	8,133	6,900	18,800	19,900	27,200	27,200
11 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	3,433	3,850	9,100	9,500	13,800	13,400
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	42,2	55,8	48,4	47,7	50,7	49,3
13 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	-	0,500	0,510	0,490	0,530	-

Tableau AIV.1

Résultats expérimentaux - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (« n » indique une expérience réalisée avec le 2^{ème} réacteur)

Numéro expériences ($F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1 Temps de flash (s)	0,139	0,140	0,163	0,164	0,168	0,174	0,182	0,192	0,197	0,200	0,210
2 Nombre de pastilles	8	5	4	4	6	6	5	3	7	5	4
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	135,6	102,0	106,3	67,4	97,5	105,7	111,7	41,5	143,0	115,3	67,0
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	133,8	100,5	104,5	66,1	93,5	101,1	106,6	37,9	134,9	107,4	60,4
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	1,8	1,5	1,8	1,3	4,0	4,6	5,1	3,6	8,1	7,9	6,6
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	15,6	17,0	14,8	16,1	15,2	16,5	14,9	17,5	15,9	15,0	16,0
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	16,9	18,2	16,2	17,1	17,6	19,2	16,5	18,7	21,9	18,4	19,9
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	1,3	1,2	1,4	1,0	2,4	2,7	1,6	1,2	6,0	3,4	3,9
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	1,1	0,8	1,3	2,1	3,0	3,5	1,9	-	-	2,0	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille											
10 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	0,22	0,30	0,45	0,33	0,67	0,77	1,02	1,20	1,16	1,58	1,65
11 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	0,16	0,24	0,35	0,25	0,40	0,45	0,32	0,40	0,86	0,68	0,98
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	72,2	80,0	77,8	76,9	60,0	58,7	31,4	33,3	74,1	43,0	59,1
13 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	0,14	0,16	0,33	0,53	0,50	0,58	0,38	-	-	0,40	-

Numéro expériences ($F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)	12	13	14	15n	16	17	18	19	20n	21
1 Temps de flash (s)	0,228	0,230	0,234	0,252	0,277	0,305	0,308	0,336	0,352	0,370
2 Nombre de pastilles	3	5	5	4	5	5	5	5	3	5
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	37,8	105,3	108,2	73,7	109,1	138,7	106,0	132,2	57,6	141,6
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	32,4	93,4	95,5	59,7	92,6	120,1	85,6	111,6	39,2	118,6
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	5,4	11,9	12,7	14,0	16,5	18,6	20,4	20,6	18,4	23,0
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	15,9	14,8	15,1	9352,9	14,9	15,6	16,5	16,9	9350,5	14,0
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	18,9	20,6	21,1	9359,1	23,9	26,1	28,1	28,8	9359,9	28,0
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	3,0	5,8	6,0	6,2	9,0	10,5	11,6	11,9	9,4	14,0
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	-	1,8	2,1	-	2,3	2,3	2,2	2,1	-	2,6
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille										
10 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	1,80	2,38	2,54	3,50	3,30	3,72	4,08	4,12	6,13	4,60
11 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	1,00	1,16	1,20	1,55	1,80	2,10	2,32	2,38	3,13	2,80
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	55,6	48,7	47,2	44,3	54,5	56,5	56,9	57,8	51,1	60,9
13 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	-	0,36	0,42	-	0,46	0,46	0,44	0,42	-	0,52

Tableau AIV.2

Résultats expérimentaux - $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (« n » indique une expérience réalisée avec le 2^{ème} réacteur)

Numéro expériences ($F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)	1	2	3	4	5n	6	7n	8	9n
1 Temps de flash (s)	0,170	0,175	0,224	0,272	0,298	0,316	0,344	0,385	0,403
2 Nombre de pastilles	5	4	5	5	4	5	4	5	3
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	92,9	51,4	105,3	138,9	97,7	131,7	74,6	113,0	72,8
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	92,7	50,5	102,7	135,9	89,8	126,0	61,5	99,4	61,1
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	0,2	0,9	2,6	3,0	7,9	5,7	13,1	13,6	11,7
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	15,1	16,5	14,8	16,9	96696,0	14,8	96183,7	15,8	96694,9
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	15,3	17,2	16,2	18,6	96700,1	18,3	96190,3	23,6	96700,8
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	0,2	0,7	1,4	1,7	4,1	3,5	6,6	7,8	5,9
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	0,4	-	1,0	1,5	-	1,9	-	2,2	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille									
10 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	0,040	0,225	0,520	0,600	1,975	1,140	3,275	2,720	3,900
11 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	0,040	0,175	0,280	0,340	1,025	0,700	1,650	1,560	1,967
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	100,0	77,8	53,8	56,7	51,9	61,4	50,4	57,4	50,4
13 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	0,080	-	0,200	0,300	-	0,380	-	0,440	-

Numéro expériences ($F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$)	10	11n	12n	13	14n	15	16n	17
1 Temps de flash (s)	0,404	0,420	0,440	0,448	0,464	0,496	0,496	0,508
2 Nombre de pastilles	5	3	3	5	3	4	3	4
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	111,6	65,3	71,2	115,1	78,5	107,1	81,9	88,5
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	93,7	50,6	51,3	91,6	56,2	87,1	58,6	66,5
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	17,9	14,7	19,9	23,5	22,3	20,0	23,3	22,0
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	15,2	96634,1	96182,3	16,5	96233,0	16,3	96187,9	15,2
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	25,6	96641,7	96192,6	29,0	96244,8	27,3	96199,9	27,2
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	10,4	7,6	10,3	12,5	11,8	11,0	12,0	12,0
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	2,1	-	-	2,2	-	1,8	-	1,9
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille								
10 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	3,580	4,900	6,633	4,700	7,433	5,000	7,767	5,500
11 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	2,080	2,533	3,433	2,500	3,933	2,750	4,000	3,000
12 Filtre/pertes (%) (11/10)	58,1	51,7	51,8	53,2	52,9	55,0	51,5	54,5
13 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	0,420	-	-	0,440	-	0,450	-	0,475

Tableau AIV.3

Résultats expérimentaux - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (« n » indique une expérience réalisée avec le 2^{ème} réacteur)

Numéro expériences	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Temps de flash (s)	0,055	0,160	0,266	0,376	0,426	0,537	0,645	0,753	0,858	0,994
2 Nombre pastilles	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	334,9	335,2	336,6	335,5	337,8	343,6	335,5	339,5	-	337,6
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	334,9	333,9	330,5	326,2	314,1	317,9	283,1	303,0	-	260,2
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	0,0	1,3	6,1	9,3	23,7	25,7	52,4	36,5	-	77,4
6 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	0,0	0,0	0,6	1,4	1,3	1,7	1,8	2,3	2,1	1,8
Masses ramenées à une pastille de $5 \cdot 10^{-3}$ m										
7 Pertes (m_1)	0,00	0,33	1,53	2,33	5,93	6,43	13,10	9,13	-	19,35
8 Composé intermédiaire (m_3)	0,00	0,00	0,15	0,35	0,33	0,43	0,45	0,58	0,53	0,45

Tableau AIV.4

Résultats expérimentaux - $F_a = 1,8 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

Numéro expériences	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Temps de flash (s)	0,055	0,160	0,266	0,376	0,426	0,537	0,645	0,753	0,858	0,994
2 Nombre pastilles	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	343,3	331,9	335,2	338,0	338,4	338,4	336,9	338,8	330,8	338,9
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	343,1	331,9	334,6	335,5	325,8	317,0	315,0	307,0	285,3	280,6
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	0,2	0,0	0,6	2,5	12,6	21,4	21,9	31,8	45,5	58,3
6 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	0,0	0,0	0,0	1,4	1,8	1,5	2,1	-	1,7	1,7
Masses ramenées à une pastille de $5 \cdot 10^{-3}$ m										
7 Pertes (m_1)	0,05	0,00	0,15	0,63	3,15	5,35	5,48	7,95	11,38	14,57
8 Composé intermédiaire (m_3)	0,00	0,00	0,00	0,35	0,45	0,38	0,53	-	0,43	0,43

Tableau AIV.5

Résultats expérimentaux - $F_a = 1,2 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

Annexe AIV.3

Bilans de matière complets (cas sans formation de charbon)

Dans cette annexe figurent les tableaux des bilans de matière complets :

▸ les premières lignes (1 à 6) sont des rappels des données brutes (annexe AIV.2)

▸ les lignes 7 à 12 sont les masses de chaque composé récupéré ramenées à une pastille. La ligne 11 donne le pourcentage de produits volatils récupérés par rapport à la perte de masse de la pastille.

▸ ligne 13 = ligne 7 + ligne 12 ; la masse totale de cellulose qui a réagi est égale à la perte de masse de la pastille (7) plus la masse de composé intermédiaire récupéré (12).

▸ ligne 14 = ligne 13 \times 0,016 ; la cellulose initiale (13) contient 1,6 % d'eau.

▸ ligne 15 = ligne 13 - ligne 14 ; l'eau initialement présente dans la cellulose (14) est retranchée à la masse initiale de cellulose (13) afin de pouvoir faire des calculs sur une base de matière sèche.

▸ ligne 16 = ligne 8 + ligne 9 ; l'ensemble des produits volatils condensables comprend les produits piégés sur le filtre (8) et dans la zéolithe (9).

▸ ligne 17 = ligne 16 - ligne 14 ; l'eau initialement présente dans la cellulose (14) est retranchée des produits volatils.

▸ les lignes 18 à 22 sont des calculs de pourcentages des différents produits récupérés par rapport à la masse initiale de cellulose qui a réagi. Ces calculs sont effectués sur une base de matière sèche de départ.

▸ les lignes 23 à 34 sont les masses des différents gaz récupérés et les lignes 35 à 44 les pourcentages volumiques correspondants.

Numéro expériences	16n	21n	23n	28n	36n	40n	42n	47n	52n	53n	54n	64n
1 Temps de flash (s)	0,174	0,192	0,210	0,240	0,274	0,284	0,294	0,324	0,351	0,352	0,378	1,270
2 Nombre de pastilles	4	4	3	4	4	3	4	3	3	2	3	1
3 Pertes (10 ⁻⁶ kg)	4,8	6,7	7,2	11,2	18,0	12,0	19,1	16,3	18,0	13,1	19,2	27,2
4 Filtre (10 ⁻⁶ kg)	2,5	3,5	3,60	5,5	9,3	6,0	10,0	8,6	9,2	6,8	9,7	13,4
5 Absorbant (10 ⁻⁶ kg)	1,8	2,8	2,80	4,7	6,6	4,4	7,0	5,6	7,1	5,0	7,5	6,6
6 Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	-	2,1	-	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-
7 Pertes (m _i) (10 ⁻⁶ kg) (3/2)	1,20	1,68	2,40	2,80	4,50	4,00	4,78	5,43	6,00	6,55	6,40	27,20
8 Filtre (m _i) (10 ⁻⁶ kg) (4/2)	0,625	0,875	1,200	1,375	2,325	2,000	2,500	2,867	3,067	3,400	3,233	13,400
9 Absorbant (m _a) (10 ⁻⁶ kg) (5/2)	0,45	0,70	0,93	1,18	1,65	1,47	1,75	1,87	2,37	2,50	2,50	6,60
10 Gaz (m _s) (10 ⁻⁶ kg) (Σ 32-34)	0,136	0,146	0,315	0,370	0,562	0,567	0,646	0,626	0,726	0,644	0,888	5,584
11 Récupéré/Pertes ((8+9+10)/7) (%)	100,9	102,7	102,0	104,3	100,8	100,8	102,5	98,6	102,7	99,9	103,5	94,1
12 Composé intermédiaire (m) (10 ⁻⁶ kg) (6/2)	0,52	0,53	0,52	0,55	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
13 Masse de cellulose qui a réagi (10 ⁻⁶ kg) (7+12)	1,72	2,20	2,92	3,35	5,02	4,52	5,30	5,95	6,52	7,07	6,92	27,72
14 Eau initiale (10 ⁻⁶ kg) (13*0,016)	0,028	0,035	0,047	0,054	0,080	0,072	0,085	0,095	0,104	0,113	0,111	0,444
15 Masse de cellulose sèche qui a réagi (10 ⁻⁶ kg) (13-14)	1,692	2,165	2,873	3,296	4,940	4,448	5,210	5,858	6,416	6,957	6,809	27,276
16 Volatils total récupérés (10 ⁻⁶ kg) (8+9)	1,075	1,575	2,133	2,550	3,975	3,467	4,250	4,733	5,433	5,900	5,733	20,000
17 Volatils total - eau initiale (10 ⁻⁶ kg) (16-14)	1,047	1,540	2,087	2,496	3,895	3,394	4,165	4,638	5,329	5,787	5,623	19,556
18 Produits volatils / Masse initiale (%) (17/15)	61,9	71,1	72,6	75,7	78,8	76,3	79,9	79,2	83,1	83,2	82,6	71,7
19 Gaz / Masse initiale (%) (10/15)	8,0	6,7	11,0	11,2	11,4	12,7	12,4	10,7	11,3	9,3	13,0	20,5
20 Composé int. / Masse initiale (%) (12/15)	30,7	24,3	18,1	16,7	10,5	11,7	10,0	8,9	8,1	7,5	7,6	1,9
21 Total (18+19+20) (%)	100,6	102,1	101,7	103,6	100,7	100,8	102,3	98,7	102,5	99,9	103,3	94,1
22 (Prod. vol.+Comp. int.)/Masse initiale(%) (18+20)	92,6	95,4	90,7	92,4	89,4	88,0	89,9	88,1	91,2	90,7	90,2	73,6
23 Méthane (10 ⁻⁶ kg)	0,018	0,009	0,064	0,058	0,060	0,062	0,084	0,045	0,051	0,028	0,074	0,825
24 Ethane (10 ⁻⁶ kg)	0,017	0,003	0,005	0,018	0,030	0,028	0,007	0,008	0,001	0,001	0,003	0,126
25 Ethylène (10 ⁻⁶ kg)	0,019	0,010	0,039	0,047	0,062	0,056	0,070	0,054	0,057	0,041	0,097	1,141
26 Propane (10 ⁻⁶ kg)	0,008	0,002	0,011	0,018	0,023	0,019	0,024	0,013	0,013	0,009	0,016	0,428
27 Propylène (10 ⁻⁶ kg)	0,004	0,001	0,006	0,007	0,014	0,015	0,021	0,024	0,020	0,016	0,026	0,331
28 Isobutane (10 ⁻⁶ kg)	0,006	0,004	0,014	0,021	0,026	0,027	0,034	0,000	0,026	0,022	0,045	0,034
29 nbutane (10 ⁻⁶ kg)	0,001	0,001	0,004	0,004	0,005	0,007	0,006	0,006	0,004	0,001	0,008	0,089
30 npentane (10 ⁻⁶ kg)	0,007	0,032	0,004	0,006	0,007	0,004	0,006	0,053	0,007	0,006	0,010	0,061
31 autres hydrocarbures (10 ⁻⁶ kg)	0,003	0,003	0,014	0,018	0,026	0,034	0,029	0,009	0,087	0,034	0,077	0,602
32 Hydrocarbures total (10 ⁻⁶ kg) (Σ 23-31)	0,082	0,065	0,159	0,197	0,252	0,252	0,282	0,213	0,265	0,158	0,355	3,637
33 H ₂ (10 ⁻⁶ kg)	0,004	0,005	0,004	0,006	0,009	0,011	0,013	0,014	0,026	0,022	0,021	0,110
34 CO (10 ⁻⁶ kg)	0,050	0,076	0,152	0,167	0,301	0,304	0,351	0,399	0,435	0,464	0,511	2,107
35 Méthane (% volumique) (moy. 15,3)	17,1	8,6	28,8	22,7	15,6	15,8	18,2	10,0	9,1	5,5	11,8	20,8
36 Ethane (% volumique) (moy. 2,2)	8,8	1,4	1,1	3,7	4,2	3,9	0,7	1,0	0,1	0,1	0,2	1,7
37 Ethylène (% volumique) (moy. 8,7)	10,2	5,3	9,9	10,7	9,3	8,2	8,6	6,8	5,8	4,5	8,9	16,5
38 Propane (% volumique) (moy. 1,7)	2,6	0,6	1,8	2,6	2,2	1,7	1,9	1,1	0,8	0,7	0,9	3,9
39 Propylène (% volumique) (moy. 1,5)	1,6	0,4	1,0	1,1	1,4	1,5	1,8	2,1	1,4	1,2	1,6	3,2
40 Isobutane (% volumique) (moy. 1,4)	1,6	1,0	1,7	2,3	1,9	1,9	2,0	0,0	1,3	1,2	2,0	0,2
41 nbutane (% volumique) (moy. 0,3)	0,3	0,2	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,2	0,1	0,3	0,6
42 npentane (% volumique) (moy. 1,1)	1,5	6,5	0,4	0,6	0,4	0,2	0,3	2,6	0,3	0,2	0,4	0,3
43 H ₂ (% volumique) (moy. 25,8)	28,6	36,5	15,6	18,3	19,6	22,2	22,8	25,3	36,5	34,6	27,2	22,2
44 CO (% volumique) (moy. 41,8)	27,7	39,7	39,2	37,7	45,1	44,2	43,3	50,8	44,5	51,9	46,7	30,4
45 Formule brute des gaz	C	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
46	H	15,6	13,8	13,2	13,4	11,9	12,2	12,3	10,8	12,6	10,5	14,0
47	O	1,5	2,3	2,2	2,0	2,5	2,5	2,5	3,0	3,4	4,0	1,6
Formule brute des produits (composé intermédiaire, produits volatils et gaz)												
	C	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	H	11,9	11,4	11,4	11,4	11,0	11,1	11,1	10,8	11,1	10,8	11,7
	O	5,4	5,5	5,2	5,2	5,1	5,1	5,12	5,3	5,3	5,4	4,3

Tableau AIV.6
Bilans de matière complets - F_a = 4,0 10⁶ W m⁻²

Numéro expériences	16n	21n
1 Temps de flash (s)	0,252	0,352
2 Nombre de pastilles	4	3
3 Pertes (10^{-6} kg)	14,0	18,4
4 Filtre (10^{-6} kg)	6,2	9,4
5 Absorbant (10^{-6} kg)	5,8	7,0
6 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	-	1,5
7 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (3/2)	3,50	6,13
8 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (4/2)	1,550	3,133
9 Absorbant (m_6) (10^{-6} kg) (5/2)	1,45	2,33
10 Gaz (m_5) (10^{-6} kg) (Σ 32-34)	0,471	0,858
11 Récupéré/Pertes ((8+9+10)/7) (%)	99,2	103,1
12 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (6/2)	0,43	0,50
13 Masse de cellulose qui a réagi (10^{-6} kg) (7+12)	3,93	6,63
14 Eau initiale (10^{-6} kg) (13*0,016)	0,063	0,106
15 Masse de cellulose sèche qui a réagi (10^{-6} kg) (13-14)	3,867	6,527
16 Volatils total récupérés (10^{-6} kg) (8+9)	3,000	5,467
17 Volatils total - eau initiale (10^{-6} kg) (16-14)	2,937	5,361
18 Produits volatils / Masse initiale (%) (17/15)	76,0	82,1
19 Gaz / Masse initiale (%) (10/15)	12,2	13,1
20 Composé int. / Masse initiale (%) (12/15)	11,1	7,7
21 Total (18+19+20) (%)	99,3	102,9
22 (Prod. vol.+Comp. int.)/Masse initiale%(18+20)	87,1	89,8
23 Méthane (10^{-6} kg)	0,052	0,080
24 Ethane (10^{-6} kg)	0,008	0,007
25 Ethylène (10^{-6} kg)	0,048	0,068
26 Propane (10^{-6} kg)	0,003	0,005
27 Propylène (10^{-6} kg)	0,004	0,007
28 Isobutane (10^{-6} kg)	0,009	0,010
29 nbutane (10^{-6} kg)	0,002	0,008
30 npentane (10^{-6} kg)	0,087	0,201
31 autres hydrocarbures (10^{-6} kg)	0,002	0,000
32 H ₂ (10^{-6} kg)	0,006	0,012
33 CO (10^{-6} kg)	0,250	0,460
34 Hydrocarbures total (10^{-6} kg) (Σ 23-31)	0,215	0,386
35 Méthane (% volumique) (moy. 15,3)	17,4	14,9
36 Ethane (% volumique) (moy. 2,2)	1,4	0,7
37 Ethylène (% volumique) (moy. 8,7)	9,2	7,3
38 Propane (% volumique) (moy. 1,7)	0,4	0,3
39 Propylène (% volumique) (moy. 1,5)	0,5	0,5
40 Isobutane (% volumique) (moy. 1,4)	0,8	0,5
41 nbutane (% volumique) (moy. 0,3)	0,2	0,4
42 npentane (% volumique) (moy. 1,1)	6,5	8,3
43 H ₂ (% volumique) (moy. 25,8)	16,0	17,9
44 CO (% volumique) (moy. 41,8)	47,7	49,1

Tableau AIV.7
Bilans de matière complets - $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Numéro expériences	5n	7n	9n	11n	12n	14n	16n
1 Temps de flash (s)	0,298	0,344	0,403	0,420	0,440	0,464	0,496
2 Nombre de pastilles	4	4	3	3	3	3	3
3 Pertes (10 ⁻⁶ kg)	7,9	13,1	11,7	14,7	19,9	22,3	23,3
4 Filtre (10 ⁻⁶ kg)	4,1	6,6	5,9	7,6	10,3	11,8	12,0
5 Absorbant (10 ⁻⁶ kg)	2,8	5,5	4,8	4,7	7,1	7,7	8,5
6 Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	-	2,1	-	1,4	-	-	-
7 Pertes (m ₁) (10 ⁻⁶ kg) (3/2)	1,98	3,28	3,90	4,90	6,63	7,43	7,77
8 Filtre (m ₂) (10 ⁻⁶ kg) (4/2)	1,025	1,650	1,967	2,533	3,433	3,933	4,000
9 Absorbant (m ₆) (10 ⁻⁶ kg) (5/2)	0,70	1,38	1,60	1,57	2,37	2,57	2,83
10 Gaz (m ₅) (10 ⁻⁶ kg) (Σ 32-34)	0,258	0,406	0,488	0,686	0,704	0,695	0,968
11 Récupéré/Pertes ((8+9+10)/7) (%)	100,4	104,8	104,0	97,7	98,0	96,8	100,4
12 Composé intermédiaire (m ₃) (10 ⁻⁶ kg) (6/2)	0,45	0,53	0,45	0,47	0,45	0,45	0,45
13 Masse de cellulose qui a réagi (10 ⁻⁶ kg) (7+12)	2,43	3,80	4,35	5,37	7,08	7,88	8,22
14 Eau initiale (10 ⁻⁶ kg) (13*0,016)	0,039	0,061	0,070	0,086	0,113	0,126	0,131
15 Masse de cellulose sèche qui a réagi (10 ⁻⁶ kg) (13-14)	2,386	3,739	4,280	5,281	6,970	7,757	8,085
16 Volatils total récupérés (10 ⁻⁶ kg) (8+9)	1,725	3,025	3,567	4,100	5,800	6,500	6,833
17 Volatils total - eau initiale (10 ⁻⁶ kg) (16-14)	1,686	2,964	3,497	4,014	5,687	6,374	6,702
18 Produits volatils / Masse initiale (%) (17/15)	70,7	79,3	81,7	76,0	81,6	82,2	82,9
19 Gaz / Masse initiale (%) (10/15)	10,8	10,9	11,4	13,0	10,1	9,0	12,0
20 Composé int. / Masse initiale (%) (12/15)	18,9	14,0	10,5	8,8	6,5	5,8	5,6
21 Total (18+19+20) (%)	100,3	104,2	103,6	97,8	98,1	96,9	100,4
22 (Prod. vol. + Comp. int.)/Masse initiale(%) (18+20)	89,5	93,3	92,2	84,9	88,0	88,0	88,5
23 Méthane (10 ⁻⁶ kg)	0,016	0,029	0,031	0,040	0,068	0,044	0,040
24 Ethane (10 ⁻⁶ kg)	0,004	0,033	0,002	0,009	0,004	0,004	0,007
25 Ethylène (10 ⁻⁶ kg)	0,014	0,024	0,025	0,039	0,042	0,041	0,044
26 Propane (10 ⁻⁶ kg)	0,003	0,010	0,008	0,009	0,013	0,009	0,010
27 Propylène (10 ⁻⁶ kg)	0,008	0,004	0,008	0,014	0,008	0,017	0,010
28 Isobutane (10 ⁻⁶ kg)	0,003	0,009	0,009	0,003	0,021	0,005	0,017
29 nbutane (10 ⁻⁶ kg)	0,003	0,002	0,006	0,007	0,008	0,032	0,002
30 npentane (10 ⁻⁶ kg)	0,011	0,007	0,004	0,056	0,003	0,005	0,005
31 autres hydrocarbures (10 ⁻⁶ kg)	0,005	0,004	0,033	0,016	0,031	0,033	0,146
32 Hydrocarbures total (10 ⁻⁶ kg) (Σ 23-31)	0,066	0,122	0,126	0,194	0,198	0,189	0,282
33 H ₂ (10 ⁻⁶ kg)	0,003	0,006	0,009	0,007	0,009	0,010	0,016
34 CO (10 ⁻⁶ kg)	0,123	0,157	0,227	0,292	0,299	0,307	0,389
35 Méthane (% volumique) (moy. 15,3)	12,4	14,0	12,0	12,7	19,2	12,7	9,3
36 Ethane (% volumique) (moy. 2,2)	1,6	8,5	0,3	1,5	0,6	0,6	0,9
37 Ethylène (% volumique) (moy. 8,7)	6,5	6,7	5,6	7,1	6,8	6,8	5,9
38 Propane (% volumique) (moy. 1,7)	0,9	1,7	1,1	1,0	1,3	0,9	0,9
39 Propylène (% volumique) (moy. 1,5)	2,6	0,7	1,1	1,7	0,8	1,8	0,8
40 Isobutane (% volumique) (moy. 1,4)	0,6	1,2	1,0	0,3	1,7	0,4	1,1
41 nbutane (% volumique) (moy. 0,3)	0,6	0,3	0,7	0,6	0,6	2,6	0,1
42 npentane (% volumique) (moy. 1,1)	2,0	0,8	0,4	4,0	0,2	0,3	0,3
43 H ₂ (% volumique) (moy. 25,8)	16,6	22,8	27,4	18,3	20,4	22,8	29,1
44 CO (% volumique) (moy. 41,8)	56,2	43,3	50,4	52,9	48,3	51,0	51,6

Tableau AIV.8
Bilans de matière complets - F_a = 2,7 10⁶ W m⁻²

Annexe AIV.4

Bilans de matière complets (cas avec formation de charbon)

Dans cette annexe sont regroupés les tableaux présentant les résultats expérimentaux d'évolution de différentes masses et les calculs de bilans de matière complets.

Numéro expériences ($F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$)	1n	2n	3n	4n	5n	6n	7n	8n	9n	10n	11n
1 Temps de flash (s)	2,16	2,30	2,54	2,71	2,90	3,12	3,63	3,69	3,71	3,80	4,17
2 Nombre de pastilles	1	1	3	1	1	3	3	4	1	1	1
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	20,6	22,0	116,2	29,2	26,1	192,4	117,1	173,7	31,8	63,8	55,4
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	18,5	18,3	102,8	23,8	19,3	152,2	76,2	119,9	19,2	45,0	32,4
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	2,1	3,7	13,4	5,4	6,8	40,2	40,9	53,8	12,6	18,8	23,0
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	96218,6	96213,7	96684,2	96204,6	96215,2	96665,0	96525,6	96686,2	96208,8	92801,0	92805,0
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	96219,7	96215,2	96691,3	96208,8	96218,8	96688,3	96546,7	96714,5	96218,6	92808,6	92816,7
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	1,1	1,5	7,1	4,2	3,6	23,3	21,1	28,3	9,8	7,6	11,7
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	-	-	2,5	-	-	2,2	2,6	3,0	-	-	-
10 Charbon (10^{-6} kg)	-	-	1,6	-	-	1,7	1,8	2,5	-	-	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille											
11 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	2,10	3,70	4,47	5,40	6,80	13,40	13,63	13,45	12,60	18,80	23,00
12 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	1,10	1,50	2,37	4,20	3,60	7,77	7,03	7,08	9,80	7,60	11,70
13 Filtre/pertes (%) (11/10)	-	40,5	53,0	77,8	52,9	58,0	51,6	52,6	77,8	40,4	50,9
14 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	-	-	0,83	-	-	0,73	0,87	0,75	-	-	-
15 Charbon (m_7)	-	-	0,53	-	-	0,57	0,60	0,63	-	-	-

Numéro expériences ($F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$)	12n	13n	14n	15n	16n	Numéro expériences ($F_a = 2,1 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$)	1n
1 Temps de flash (s)	4,30	4,80	5,00	5,45	6,25	Temps de flash (s)	8,91
2 Nombre de pastilles	2	1	1	1	1	Nombre de pastilles	3
3 Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	122,4	136,2	63,6	81,2	77,9	Masse past. avant réaction (10^{-6} kg)	204,0
4 Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	65,0	101,1	39,5	44,6	34,7	Masse past. après réaction (10^{-6} kg)	170,0
5 Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	57,4	35,1	24,1	36,6	43,2	Pertes (10^{-6} kg) (3-4)	34,0
6 Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	96526,3	96535,6	92797,5	92799,8	92798,8	Masse filtre avant réaction (10^{-6} kg)	96529,5
7 Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	96555,7	96552,7	92811,6	92819,4	92819,4	Masse filtre après réaction (10^{-6} kg)	96547,6
8 Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	29,4	17,1	14,1	19,6	20,6	Filtre (10^{-6} kg) (7-6)	18,1
9 Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	1,8	0,9	-	0,7	-	Composé intermédiaire (10^{-6} kg)	2,7
10 Charbon (10^{-6} kg)	1,3	0,7	-	0,7	-	Charbon (10^{-6} kg)	1,9
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille							
11 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	28,70	35,10	24,10	36,60	43,20	Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (5/2)	11,33
12 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	14,70	17,10	14,10	19,60	20,60	Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (8/2)	6,03
13 Filtre/pertes (%) (11/10)	51,2	48,7	58,5	53,6	47,7	Filtre/pertes (%) (11/10)	53,2
14 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	0,88	0,85	-	0,74	-	Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (9/2)	0,90
15 Charbon (m_7)	0,64	0,70	-	0,73	-	Charbon (m_7)	0,63

Tableau AIV.9
Résultats expérimentaux - $F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ et $F_a = 2,1 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$

Numéro expériences		3n	6n	7n	8n	12n	13n	15n	1n
($F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$)									($F_a = 2,1 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$)
1 Temps de flash (s)		2,540	3,120	3,630	3,690	4,300	4,800	5,450	8,910
2 Nombre de pastilles		3	3	3	4	2	1	1	3
3 Pertes (10^6 kg)		13,4	40,2	40,9	53,8	57,4	35,1	36,6	34,0
4 Filtre (10^6 kg)		7,1	23,3	21,1	28,3	29,4	17,1	19,6	18,1
5 Absorbant (10^6 kg)		5,4	16,2	16,6	21,5	22,3	14,3	15,0	14,5
6 Composé intermédiaire (10^6 kg)		2,5	2,2	2,6	3,0	1,8	0,9	0,7	2,7
7 Charbon (10^6 kg)		1,60	1,70	1,80	2,50	1,28	0,70	0,73	1,90
8 Pertes (m_1) (10^{-6} kg) (3/2)		4,47	13,40	13,63	13,45	28,70	35,10	36,60	11,33
9 Filtre (m_2) (10^{-6} kg) (4/2)		2,367	7,767	7,033	7,075	14,700	17,100	19,600	6,03
10 Absorbant (m_6) (10^{-6} kg) (5/2)		1,80	5,40	5,53	5,38	11,15	14,30	15,00	4,83
11 Gaz (m_5) (10^6 kg) (Σ 35-37)		0,086	0,218	0,246	0,305	0,540	0,678	0,804	0,168
12 Récupéré/Pertes ((9+10+11)/8) (%)		95,2	99,9	94,0	94,8	92,0	91,4	96,7	97,4
13 Composé intermédiaire (m_3) (10^{-6} kg) (6/2)		0,83	0,73	0,87	0,75	0,88	0,85	0,74	0,90
14 Charbon (m_7) (10^{-6} kg) (7/2)		0,53	0,57	0,60	0,63	0,64	0,70	0,73	0,63
15 Masse de cellulose qui a réagi (10^{-6} kg) (8+13+14)		5,83	14,70	15,10	14,83	30,22	36,65	38,07	12,87
16 Eau initiale (10^6 kg) ($15 \cdot 0,016$)		0,093	0,235	0,242	0,237	0,483	0,586	0,609	0,206
17 Masse de cellulose sèche qui a réagi (10^{-6} kg) (15-16)		5,740	14,465	14,858	14,588	29,732	36,064	37,461	12,661
18 Volatils total (10^{-6} kg) (9+10)		4,167	13,167	12,567	12,450	25,850	31,400	34,600	10,867
19 Volatils total - eau initiale (10^{-6} kg) (18-16)		4,073	12,931	12,325	12,213	25,367	30,814	33,991	10,661
20 Produits volatils / Masse initiale (%) (19/17)		71,0	89,4	83,0	83,7	85,3	85,4	90,7	84,2
21 Gaz / Masse initiale (%) (11/17)		1,5	1,5	1,7	2,1	1,8	1,9	2,1	1,3
22 Composé int. / Masse initiale (%) (13/17)		14,5	5,1	5,8	5,1	2,9	2,4	2,0	7,1
23 Charbon / Masse initiale (%) (14/17)		9,3	3,9	4,0	4,3	2,2	1,9	1,9	5,0
24 Total (20+21+22+23) (%)		96,3	99,9	94,5	95,2	92,2	91,6	96,8	97,6
25 (Prod. vol.+Comp. int.)/Masse initiale(%) (20+22)		85,5	94,5	88,8	88,9	88,3	87,8	92,7	91,3
26 Méthane (10^{-6} kg)		0,001	0,014	0,016	0,019	0,036	0,041	0,056	0,032
27 Ethane (10^{-6} kg)		0,001	0,005	0,005	0,006	0,009	0,012	0,021	0,018
28 Ethylène (10^{-6} kg)		0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,007	0,009	0,007
29 Propane (10^{-6} kg)		0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004
30 Propylène (10^{-6} kg)		0,001	0,001	0,004	0,007	0,015	0,021	0,056	0,013
31 Isobutane (10^{-6} kg)		0,005	0,001	0,001	0,001	0,003	0,005	0,001	0,003
32 nbutane (10^{-6} kg)		0,000	0,006	0,002	0,001	0,004	0,006	0,001	0,001
33 npentane (10^{-6} kg)		0,000	0,001	0,003	0,002	0,004	0,006	0,009	0,000
34 autres hydrocarbures (10^{-6} kg)		0,000	0,000	0,000	0,008	0,015	0,018	0,015	0,000
35 Hydrocarbures total (10^{-6} kg) (Σ 26-34)		0,010	0,032	0,034	0,046	0,087	0,116	0,169	0,078
36 H_2 (10^{-6} kg)		0,002	0,003	0,004	0,005	0,008	0,011	0,014	0,012
37 CO (10^{-6} kg)		0,065	0,152	0,175	0,209	0,357	0,435	0,452	0,284
38 Méthane (% volumique) (moy. 9,6)		2,6	10,7	10,5	10,2	11,3	10,2	12,0	10,4
39 Ethane (% volumique) (moy. 1,7)		1,1	2,0	1,9	1,7	1,4	1,6	2,4	3,0
40 Ethylène (% volumique) (moy. 0,8)		1,2	0,8	0,7	0,6	0,4	1,0	1,1	1,2
41 Propane (% volumique) (moy. 0,1)		0,2	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4
42 Propylène (% volumique) (moy. 1,7)		0,5	0,3	1,0	1,4	1,8	2,0	4,6	1,6
43 Isobutane (% volumique) (moy. 0,5)		2,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,3
44 nbutane (% volumique) (moy. 0,4)		0,0	1,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,1	0,1
45 npentane (% volumique) (moy. 0,3)		0,0	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,4	0,0
46 H_2 (% volumique) (moy. 21,3)		23,6	17,7	20,6	21,4	20,1	22,0	24,0	30,8
47 CO (% volumique) (moy. 63,5)		68,4	66,2	64,4	64,1	64,1	62,1	55,3	52,1
46 Formule brute des gaz	C	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
47	H	6,7	7,6	7,8	7,8	7,9	8,3	9,8	10,9
48	O	4,7	4,3	4,4	4,5	4,4	4,2	3,7	4,0
Formule brute des produits (composé intermédiaire, produits volatils et gaz)									
49	C	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
50	H	10,5	10,5	10,6	10,5	10,6	10,6	10,6	10,6
51	O	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4

Tableau AIV.10
Bilans de matière complets - $F_a = 4,3 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ et $F_a = 2,1 \cdot 10^5 \text{ W m}^{-2}$ (les calculs pour chaque ligne sont expliqués dans l'annexe AIV.2)

Annexe AIV.5

Bilans pour les autres types de celluloses

Dans cette annexe sont présentés les résultats expérimentaux obtenus pour les celluloses autres que la n°1.

Numéro expériences Microgranulaire	1n	2n	3n	4n	5n	6n	7n	8n	9n	10n	11n	12n	13n	14n
Temps de flash (s)	0,148	0,165	0,195	0,217	0,218	0,231	0,238	0,266	0,321	0,363	0,375	0,404	0,426	0,459
Nombre pastilles	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Masse past. avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	176,4	152,8	156,4	180,7	167,5	148,1	173,0	149,6	131,6	155,2	177,7	138,2	162,0	149,0
Masse past. après réaction (10 ⁻⁶ kg)	172,8	147,8	149,6	173,0	161,4	136,7	162,8	140,0	117,5	137,0	158,3	112,1	129,3	118,8
Pertes (10 ⁻⁶ kg)	3,6	5,0	6,8	7,7	6,1	11,4	10,2	9,6	14,1	18,2	19,4	26,1	32,7	30,2
Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	1,7	-	1,3	1,2	1,4	-	1,9	-	-	-	2,2	1,7	-	-
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille														
Pertes (m ₁)	0,90	1,25	1,70	1,93	1,53	2,85	2,55	2,40	3,53	4,55	4,85	6,53	8,18	7,55
Composé intermédiaire (m ₃)	0,43	-	0,33	0,30	0,35	-	0,48	-	-	-	0,55	0,43	-	-

Tableau AIV.11
Résultats expérimentaux pour la cellulose microgranulaire n°2 - F_a = 4,0 10⁶ W m⁻²

Numéro expériences Fibreuse moyenn	1n	3n	4n	5n	6n	7n	8n	9n	10n	11n	12n
Temps de flash (s)	0,135	0,185	0,192	0,213	0,235	0,261	0,286	0,310	0,336	0,358	0,405
Nombre pastilles	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Masse past. avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	129,2	114,9	115,7	120,3	113,0	149,5	125,6	146,2	149,9	143,4	136,4
Masse past. après réaction (10 ⁻⁶ kg)	124,9	108,0	108,6	111,2	101,1	135,8	113,0	128,4	121,8	122,3	103,7
Pertes (10 ⁻⁶ kg)	4,3	6,9	7,1	9,1	11,9	13,7	12,6	17,8	28,1	21,1	32,7
Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	-	1,8	-	1,7	-	-	1,8	1,8	2,1	1,7	1,9
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille											
Pertes (m ₁)	1,08	1,73	1,78	2,28	2,98	3,43	3,15	4,45	7,03	5,28	8,18
Composé intermédiaire (m ₃)	-	0,45	-	0,43	-	-	0,45	0,45	0,53	0,43	0,48

Tableau AIV.12
Résultats expérimentaux pour la cellulose fibreuse moyenne n°3 - F_a = 4,0 10⁶ W m⁻²

Numéro expériences Fibreuse longue	1n	3n	4n	5n	6n	7n	8n	9n	10n	11n	12n	13n
Temps de flash (s)	0,150	0,174	0,192	0,215	0,248	0,268	0,280	0,304	0,325	0,354	0,360	0,396
Nombre pastilles	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Masse past. avant réaction (10 ⁻⁶ kg)	121,4	102,3	103,5	95,2	105,6	83,4	99,8	94,0	116,4	113,5	107,3	104,9
Masse past. après réaction (10 ⁻⁶ kg)	115,1	94,1	94,9	85,5	96,2	68,5	86,2	76,0	96,2	96,8	89,0	82,5
Pertes (10 ⁻⁶ kg)	6,3	8,2	8,6	9,7	9,4	14,9	13,6	18,0	20,2	16,7	18,3	22,4
Composé intermédiaire (10 ⁻⁶ kg)	4,6	4,0	-	-	3,9	1,0	4,8	4,4	4,4	4,4	4,8	5,3
Les valeurs ci dessous sont les masses ramenées à une pastille												
Pertes (m ₁)	1,58	2,05	2,15	2,43	2,35	3,73	3,40	4,50	5,05	4,18	4,58	5,60
Composé intermédiaire (m ₃)	1,15	1,00	-	-	0,98	0,25	1,20	1,10	1,10	1,10	1,20	1,33

Tableau AIV.13
Résultats expérimentaux pour la cellulose fibreuse longue n°4 - F_a = 4,0 10⁶ W m⁻²

Annexe AIV.6

Analyses HPLC sur les diverses celluloses, sans et avec prétraitements

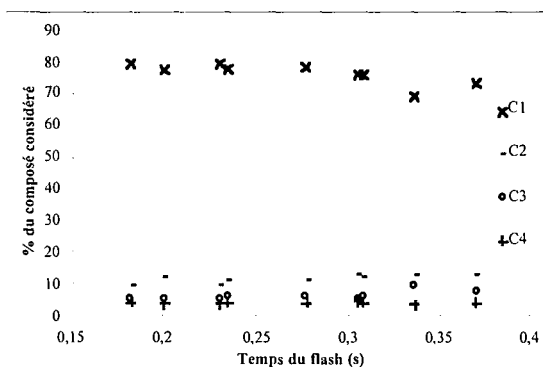


Figure AIV.18
Evolution de la composition du composé intermédiaire - $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

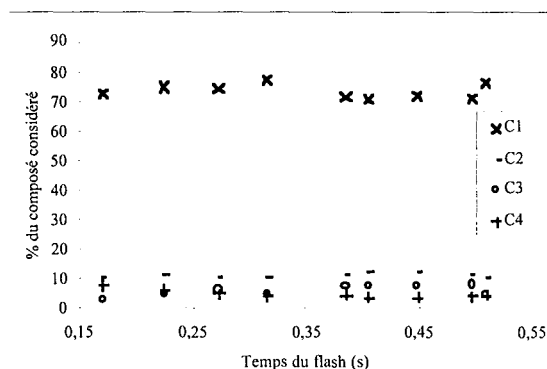


Figure AIV.19
Evolution de la composition du composé intermédiaire - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

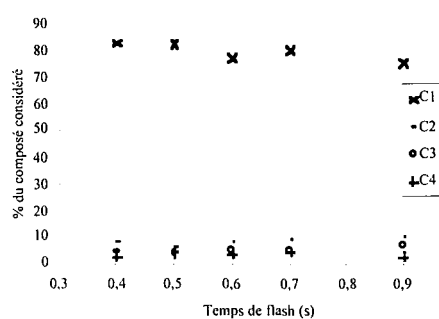


Figure AIV.20
Evolution de la composition du composé intermédiaire - $F_a = 1,8 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

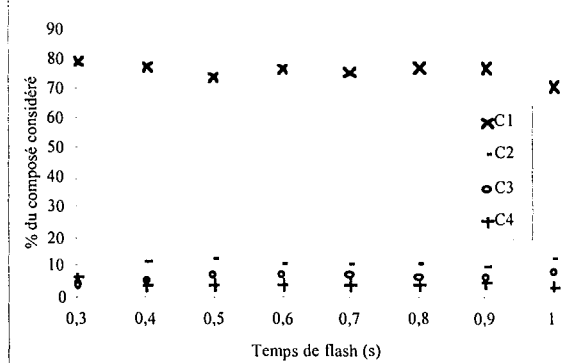


Figure AIV.21
Evolution de la composition du composé intermédiaire - $F_a = 1,2 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$ (four solaire)

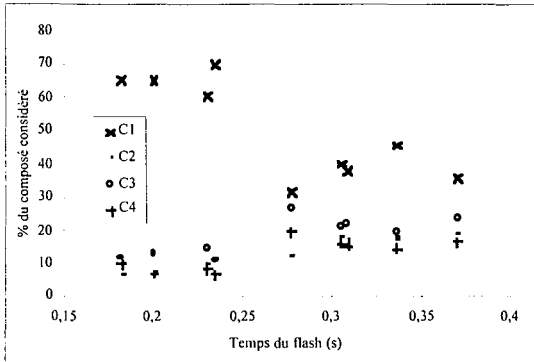


Figure AIV.22
Evolution de la composition des vapeurs
 $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

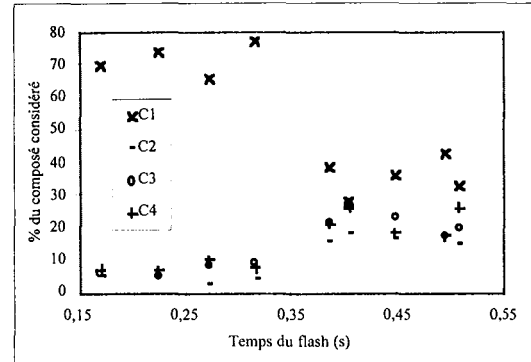


Figure AIV.23
Evolution de la composition des vapeurs
 $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps flash (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,16	78,4	59	11,5	12	5,5	16	4,1	8
0,182	79,1	58,7	11	13,5	5,8	17,7	3,5	9
0,183	80,7	63	9,9	11	5,5	15	3,4	7
0,224	78,7	57	11,2	9	5,6	16	4	9
0,252	76,2	40	12,2	18,6	6,5	21,9	3,9	14
0,258	79,6	40,1	10,3	16,5	5,9	17,2	3,9	21,4
0,278	78,5	30	10,4	16,3	5,4	17,6	5,3	21
0,386	77,2	27,4	8,9	14,1	6,1	26,8	5,1	21,5

Tableau AIV.14
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°1 - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps flash (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,182	79,8	65,3	9,8	6,7	5,5	12	4,1	10
0,2	77,9	65	12,2	8	5,1	13	3,7	7
0,23	79,9	60,7	9,4	10	5,4	14,5	3,7	8,5
0,234	78,2	70	10,9	11,1	5,8	11,1	4,3	6,6
0,277	78,4	31,6	11,1	12,3	6	26,8	4,2	20
0,305	76,3	40	12,5	18	5,6	21	4,5	16
0,308	76	37,7	12,3	17,2	6,1	22	4,4	15,3
0,336	69,6	45,7	12,5	17,7	9,1	19,8	3,8	14,4
0,37	73,6	35,8	12,6	19,1	7,5	23,4	4,1	16,5

Tableau AIV.15
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°1 - $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps flash (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,17	73,1	70	10,8	5	3,5	6	8,4	7
0,224	75,4	74	11,6	6,5	5,6	4,9	7,3	6,5
0,272	74,6	66	11,1	3,1	6,5	8	5,5	10
0,316	77,8	77,4	10,9	4,4	5,2	9	4,9	7,5
0,385	71,7	38,5	12,1	15,4	8,1	21,1	5,4	21,4
0,404	71,1	28,3	12,8	17,8	8,1	27,6	4,3	26,2
0,448	72,5	35,9	12,6	16,2	7,9	23,3	4,4	18,3
0,496	71,4	43,1	11,4	17,1	8,7	16,9	4,9	17,5
0,508	76,7	32,9	10,7	14,4	5,6	19,8	5,4	26,1

Tableau AIV.16
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°1 - $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps flash (s)	$F_a = 1,8 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$				$F_a = 1,2 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$			
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
0,3	-	-	-	-	79,2	7	4,4	6,8
0,4	83,6	8,7	4,7	3	78	11,5	5,9	4,2
0,5	82,9	6,1	4,4	4,4	74,4	12,5	8	4,4
0,6	77,6	8,5	5,3	3,9	76,7	10,6	7,4	4,6
0,7	80,7	8,9	5	4,7	76,1	11,3	7,6	4,5
0,8	-	-	-	-	77,4	11	6,4	4,6
0,9	75,9	10,6	7,8	2,8	77,3	10,1	6,8	5
1	82,1	8,2	5,1	3	70,9	13,2	8,5	4

Tableau AIV.17
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°1 - Four solaire

Temps (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,148	87,7	84,2	8,7	3,0	3,6	7,1	-	5,7
0,165	-	77,8	-	7,4	-	6,9	-	7,9
0,195	83,8	72,4	6,1	9,5	4,2	7,2	1,2	-
0,217	90,5	64,6	5,6	13,7	3,9	8,4	-	7,8
0,218	83,9	62,4	4,9	13,3	5,2	11,6	-	6,8
0,231	-	70,2	-	11,5	-	12,3	-	4,7
0,237	86,3	-	6,9	-	3,6	-	-	-
0,265	86,0	80,1	9,9	8,6	4,1	9,6	-	1,7
0,321	-	79,3	-	5,7	-	7,0	-	3,4
0,363	84,6	73,5	9,2	9,0	6,2	12,6	-	4,9
0,375	83,4	43,0	8,3	20,9	5,5	23,6	0,8	11,0
0,404	94,7	-	4,3	-	3,6	-	1,4	-
0,426	89,2	36,8	5,9	17,6	5,0	27,0	0,3	12,5
0,459	91,4	33,0	4,0	16,9	4,3	25,4	0,2	14,9

Tableau AIV.18
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°2 - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,310	-	54,5	-	16,7	-	15,4	-	6,8
0,336	79,5	46,1	12,0	18,3	2,2	22,8	0,0	6,8

Tableau AIV.19
Analyses HPLC cellulose fibreuse moyenne n°3 - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,151	80,2	82,9	3,2	6,2	3,6	4,0	-	4,6
0,174	70,9	61,0	13,3	14,0	8,0	13,2	4,5	8,0
0,191	76,6	68,7	3,6	8,3	4,6	12,4	1,5	10,6
0,215	70,0	64,1	3,9	6,3	2,8	11,8	0,8	11,4
0,247	82,7	70,0	-	7,3	3,9	7,5	-	5,1
0,267	70,0	70,0	3,5	14,6	4,3	12,1	1,2	3,4
0,279	78,8	55,2	5,0	17,5	4,5	14,6	0,9	7,8
0,304	74,3	66,7	5,1	14,6	5,3	13,0	1,3	8,5
0,324	80,8	70,3	4,1	20,5	3,8	21,6	1,6	9,4
0,353	85,1	65,7	10,6	13,1	4,3	12,7	-	7,0
0,359	79,9	45,6	5,9	13,2	4,3	13,9	0,7	2,0
0,395	81,5	37,7	13,8	18,9	5,0	26,2	0,7	13,4

Tableau AIV.20
Analyses HPLC cellulose fibreuse longue n°4 - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,191	95,1	81,0	1,2	6,5	0,7	7,8	1,2	3,3
0,210	94,0	63,7	0,8	12,3	1,1	11,8	1,3	11,6
0,246	96,3	49,4	1,2	15,0	0,6	21,9	2,7	12,2
0,290	95,7	45,3	1,2	17,8	0,9	24,9	1,5	10,9
0,296	96,8	44,6	0,8	16,7	0,6	26,7	0,7	10,7
0,300	96,8	53,5	0,5	14,1	1,1	18,4	0,7	12,5
0,381	97,2	43,0	0,9	18,1	0,4	27,4	0,5	10,8
0,386	95,2	37,6	1,7	16,4	1,2	31,6	1,1	13,2
0,392	-	45,2	-	18,9	-	23,6	-	11,2

Tableau AIV.21
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°2 prétraitée avec NaCl - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps (s)	C1		C2		C5		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,182	91,5	-	1,4	-	0,6	-	2,7	-
0,305	94,7	50,0	0,8	1,2	0,5	12,3	2,3	31,9
0,385	-	45,2	-	0,8	-	13,8	-	38,1

Tableau AIV.22
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°2 prétraitée avec H_3PO_4 - $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Temps (s)	C1		C2		C3		C4	
	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs	Comp. int.	Vapeurs
0,195	-	64,0	-	12,5	-	14,6	-	6,9
0,196	-	59,1	-	2,8	-	19,5	-	10,1
0,292	-	51,8	-	13,1	-	22,3	-	8,5
0,296	-	44,9	-	16,2	-	25,3	-	11,1
0,391	94,5	51,7	2,0	17,3	2,2	18,5	1,3	12,2
0,392	-	50,4	-	16,8	-	22,0	-	9,0
0,393	-	40,9	-	15,7	-	27,3	-	15,6

Tableau AIV.23
Analyses HPLC cellulose microgranulaire n°2 prétraitée avec de l'acétate de cuivre
 $F_a = 4,0 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

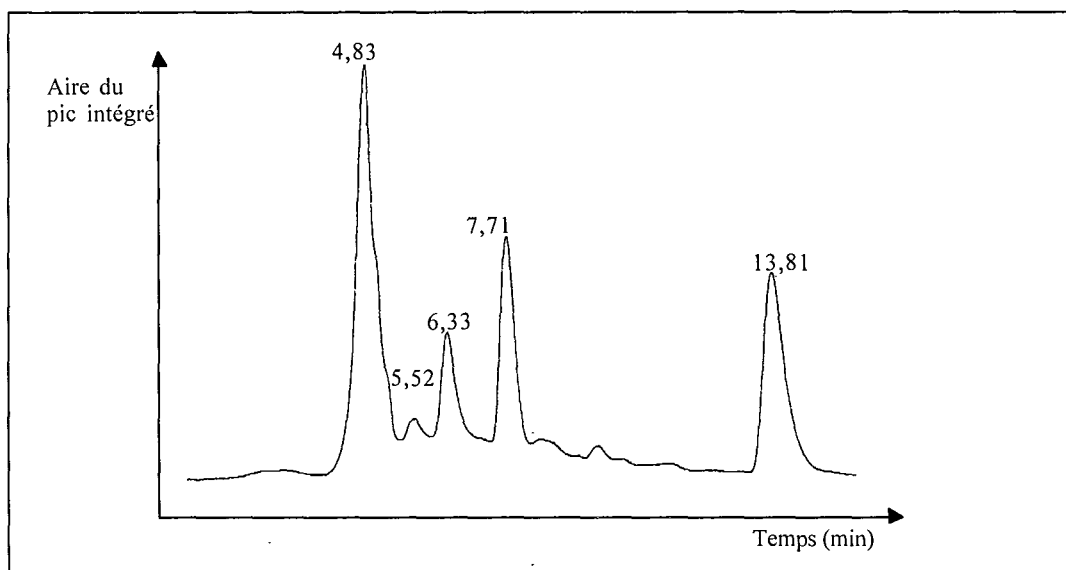


Figure AIV.24
Chromatogramme typique des produits piégés sur le filtre

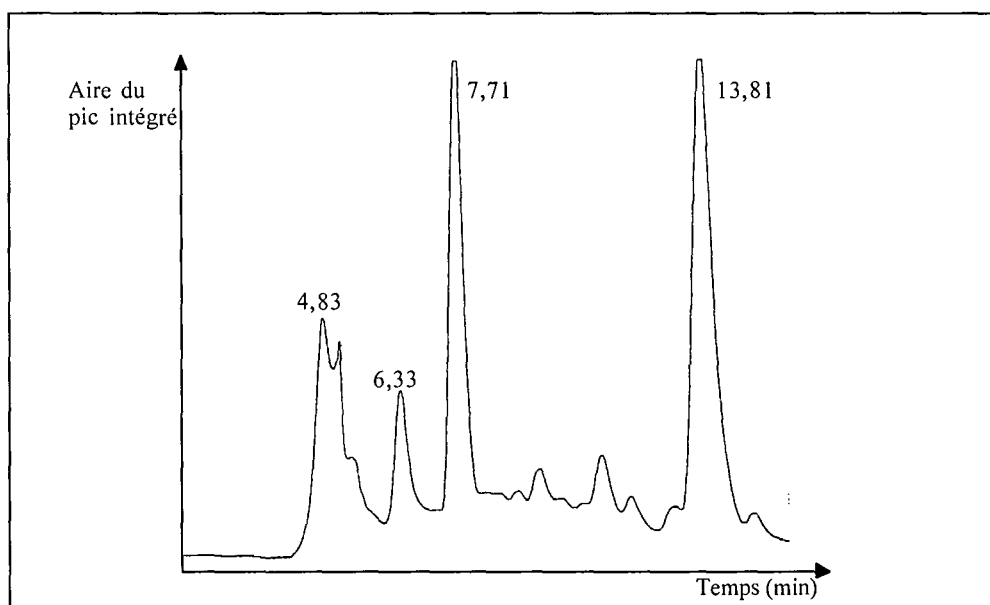


Figure AIV.25
Chromatogramme typique des produits piégés dans l'absorbant

Annexes du chapitre V

Annexe AV.1	Détermination des propriétés des matériaux
Annexe AV.2	Résultats de la modélisation
Annexe AV.3	Exploitation des résultats donnés par le modèle
Annexe AV.4	Equations du modèle prenant en compte la formation de charbon
Annexe AV.5	Bilan de chaleur avec des propriétés dépendant de la température

Annexe AV.1

Détermination des propriétés des matériaux

AV.1.1. Recherche bibliographique

Les données fournies par la littérature concernant la capacité calorifique massique ($C_{p,i}$), la conductivité thermique (λ_j) et la masse volumique (ρ_j) de la cellulose et du composé intermédiaire sont présentées dans le tableau AV.1. Pour la cellulose, les données concernent en général une cellulose microgranulaire. Dans le tableau AV.2 sont fournies les constantes physiques pour les produits volatils, les gaz et le charbon.

Références	Cellulose vierge			Composé intermédiaire		
	C_p (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (kg m ⁻³)	C_p (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (kg m ⁻³)
Aldrich (1974)	1380	-	-	-	-	-
Perry et Green (1974)	1340	-	-	-	-	-
Li (1984)	-	-	-	3994	0,0556	496
Martin et coll. (1986)	-	-	-	3650	0,0548	500
Elvers et coll. (1992)	-	0,071	-	-	-	-
Lédé et coll. (1994)	2800	0,2	700	-	-	-
Pyle et Zaror (1994)	1670	0,13	550	-	-	-
Di Blasi (1996a)	2300	0,2426	420	2300	-	-
Miller et Bellan (1996)	2300	0,2426	420	2300	0,2426	420

Tableau AV.1
Constantes physiques pour la cellulose et le composé intermédiaire

Références	Produits volatils		Gaz		Charbon		
	C_p (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	C_p (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	C_p (Jkg ⁻¹ K ⁻¹)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (kgm ⁻³)
Lee et coll. (1976)	-	-	-	-	1100	0,105	-
Di Blasi (1983)	-	-	-	-	1100	0,052	-
Di Blasi (1996a)	2500	0,02577	1100	0,026	2300	0,1046	-
Ahuja et coll. (1996)	-	-	-	-	1600	0,107	420

Tableau AV.2
Constantes physiques pour les produits volatils, les gaz et le charbon

Les données sur la cellulose sont assez nombreuses dans la littérature. Pour les produits volatils, les gaz et le charbon, des constantes physiques ont été trouvées qui serviront pour la

modélisation. Un problème se pose pour le composé intermédiaire. Certains auteurs, comme Miller et Bellan (1996), prennent pour le composé intermédiaire les mêmes valeurs de propriétés physiques que pour la cellulose. Cette approximation n'est pas satisfaisante car le composé intermédiaire est liquide. Li (1984) a extrapolé les propriétés de certains matériaux assimilés au composé intermédiaire (kérosène, gazoline...) à la température de fusion fictive du bois (739 K). Ces valeurs sont sûrement plus proches de la réalité. Les données de la littérature étant diverses et dépendant du matériau utilisé, les différentes propriétés des pastilles utilisées lors de nos expériences de pyrolyse sont déterminées expérimentalement.

AV.1.2. Masse volumique

Une série de pastilles est fabriquée avec de la cellulose n°1 à différents taux de compression pour étudier l'évolution de l'épaisseur de la pastille en fonction de sa masse. Pour des raisons techniques, il n'est pas possible d'obtenir des pressions supérieures à 3 t. Dans le tableau AV.3 apparaissent les résultats d'une régression linéaire effectuée pour chaque pression qui montrent l'existence d'une relation linéaire entre la masse et l'épaisseur de la pastille. La division par la surface des pastilles donne une masse volumique moyenne.

Pression 10 ³ kg	Masse 10 ⁻³ kg	Epaisseur 10 ⁻³ m	Pente m kg ⁻¹	Coef. corr.	ρ kg m ⁻³
0,5	0,249	2,42	9,29	0,999	1371
	0,364	3,48			
	0,194	1,83			
	0,057	0,64			
1	0,555	5,09	9,10	0,999	1400
	0,282	2,55			
	0,155	1,43			
2	0,083	0,80	8,67	0,999	1469
	0,273	2,36			
	0,436	3,82			
	0,195	1,72			
3	0,127	1,14	8,56	0,999	1488
	0,277	2,4			
	0,487	4,21			
	0,149	1,32			

Tableau AV.3
Evolution de l'épaisseur des pastilles en fonction de la masse

Les pastilles sont pesées avec une balance de précision (0,1 mg près) et l'épaisseur est mesurée avec un pied à coulisse électronique (10 μm près). Ces mesures ont permis de déterminer que dans le cas utilisé pour les expériences, la densité apparente des pastilles de cellulose (blanches ou noircies) est de **1400 kg m⁻³**.

Pour le composé intermédiaire, une épaisseur de couche a été estimée (160 μm, voir le chapitre IV) correspondant à une masse de 0,54 mg déterminée dans le chapitre IV (et pour une pastille de 5 mm de diamètre). Le calcul conduit à une masse volumique de **170 kg m⁻³**. Cette faible masse volumique traduit probablement un corps poreux formé de particules de cellulose fondues et partiellement agglomérées.

AV.1.3. Capacité calorifique massique

Pour la détermination de la capacité calorifique massique, nous remercions M.

Bouroukba, du Laboratoire de Thermodynamique des Solides (LTS-ENSIC, Nancy) pour les expériences effectuées.

L'appareil utilisé est un calorimètre différentiel SETARAM. Deux creusets identiques sont chauffés par palier de dix degrés, l'un étant rempli d'une masse connue de cellulose, et l'autre étant vide. L'appareillage mesure le flux de chaleur apporté à chaque creuset, ce qui fournit la capacité calorifique massique de la cellulose. Le tableau AV.4 présente l'évolution de la capacité massique obtenue en fonction de la température. L'équation (AV.1) donne l'évolution du C_p de la cellulose en fonction de la température pour une plage de températures de 304 à 466 K (coefficient de corrélation : 0,975).

Température °C	C_p J kg ⁻¹ K ⁻¹
31	1064
41	1237
50	1171
61	1221
71	1377
81	1358
91	1512
101	1540
111	1526
121	1678
131	1611
142	1645
152	1829
162	1731
172	1931
182	1880
193	1893

Tableau AV.4
Evolution du C_p de la cellulose n°1 en
fonction de la température

$$C_{pC} = -430,5 + 5,13 T \quad (AV.1)$$

Quelques mesures ont également été faites sur la cellulose fibreuse longue. Aucune différence n'a été notée dans ces résultats par rapport à ceux présentés sur la cellulose microgranulaire. A partir de ces résultats expérimentaux, les variations sur une plus grande plage de température vont être déterminées ainsi que le C_p du composé intermédiaire. Les données de la littérature sont peu nombreuses en ce qui concerne le C_p des polymères. Cependant Van Krevelen (1990) traite des polymères d'alcane et d'alcènes. Ce sont des polymères carbonés à chaîne linéaire qui présentent une certaine analogie avec la cellulose. La relation (AV.2) donne la pente de l'évolution du C_p pour le polymère solide en fonction de la température.

$$\frac{1}{C_{pC}(T=298K)} \frac{dC_{pC}}{dT} = 3 \cdot 10^{-3} \quad (AV.2)$$

Cette relation est très bien vérifiée dans le cas des polymères étudiés. A partir de la relation déterminée expérimentalement pour le C_p de la cellulose, la relation (AV.2) donne une valeur de $4,7 \cdot 10^{-3}$, du même ordre de grandeur que $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Il est donc possible de faire un parallèle entre la cellulose et les polymères carbonés à chaîne linéaire. Van Krevelen (1990) montre que pour les polymères considérés, le C_p augmente linéairement jusqu'à la température de fusion. Pour le polymère liquide, il y a un saut de la valeur du C_p qui continue ensuite à augmenter linéairement. Van Krevelen montre que les valeurs des pentes et du saut à la température de fusion sont constantes (à 7 % près). La cellulose est un polymère qui fond à $T_f = 739 \text{ K}$ (voir le chapitre II) pour donner le composé intermédiaire. Ces lois appliquées à la cellulose donnent les relations suivantes :

$$\Rightarrow \text{cellulose} : C_{pC} = -430,5 + 5,13 T \quad (AV.3)$$

$$\Rightarrow \text{composé intermédiaire} : C_{pCI} = 1580 + 2,96 T \quad (AV.4)$$

Dans la littérature, les auteurs prennent en général une valeur constante comprise entre 1 600 et 2 800 J kg⁻¹ K⁻¹. Ces valeurs sont compatibles avec celles données par la relation (AV.3), puisque le C_p varie entre 1 108 (300 K) et 3366 J kg⁻¹ K⁻¹ (740 K). La valeur du C_p du composé intermédiaire donnée par l'équation (AV.4) varie entre 3 770 (740 K) et 4 244 J kg⁻¹ K⁻¹ (900 K) valeurs compatibles avec celles estimées par Li (1984) de 3 994 J kg⁻¹ K⁻¹.

AV.1.4. Conductivité thermique

Nous remercions les membres du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée de l'Ecole des Mines de Nancy qui ont permis ces mesures de conductivité. Contrairement à la capacité calorifique massique, la conductivité thermique d'un matériau dépend de sa forme d'élaboration. Pour déterminer λ_C, des pastilles compactées de la même façon que pour les expériences de pyrolyse ont été utilisées. Expérimentalement la diffusivité thermique dif_C est mesurée :

$$\lambda_C = \text{dif}_C \rho_C C_{pC} \quad (AV.5)$$

La méthode flash, mise au point par Parker et Jenkins (1961), est de loin la plus utilisée. Le principe de la méthode consiste à appliquer une perturbation thermique, plus ou moins localisée dans le temps et dans l'espace (fourni par un laser dans notre cas) sur la face avant de l'échantillon solide, et à relever sur la face arrière, l'évolution de la température en fonction du temps (figure AV.1). Un thermogramme est ainsi établi, dont l'analyse théorique permet de déduire la diffusivité thermique de l'échantillon.

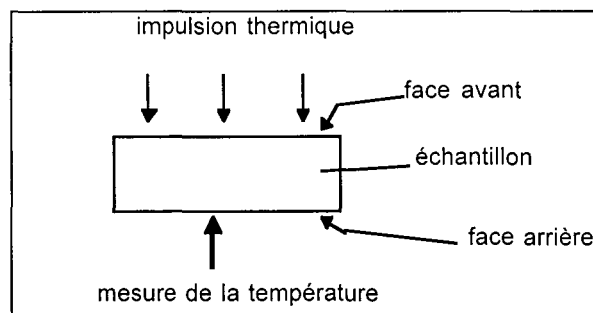


Figure AV.1
Dispositif de mesure par la méthode Flash

Le premier modèle d'exploitation (Parker et coll., 1961) ne sera pas développé ici car il n'est pas utilisé. Le modèle proposé par Degiovanni (1977) sera utilisé. Il intègre les pertes thermiques par convection et rayonnement sur toutes les faces de l'échantillon, sans qu'il soit

nécessaire d'en connaître les valeurs. Ce modèle (méthode des moments) permet de déterminer plus précisément l'évolution de la température de la face arrière.

Les résultats donnés dans le tableau AV.5 montrent que la diffusivité thermique diminue sensiblement quand la température augmente. La loi de variation de la diffusivité dif_C en fonction de la température pour des températures de 300 à 481 K s'écrit :

$$dif_C = -6 \cdot 10^{-10} T + 5 \cdot 10^{-7} \quad (AV.6)$$

A partir de cette relation, de la relation (AV.3) donnant la variation du C_p de la cellulose avec la température et de l'équation (AV.5) (pour une masse volumique de 1400 kg m^{-3}) la variation de λ_C avec la température est obtenue entre 300 et 481 K.

La conductivité thermique des polymères étudiés augmente jusqu'à la température de transition vitreuse T_g puis diminue ensuite linéairement sans rupture à la température de fusion T_f (Van Krevelen, 1990). La relation entre ces deux températures est connue ($T_g = 0,7 T_f$, voir le chapitre II). Pour la cellulose la température de fusion est proche de 739 K, soit une température de transition vitreuse de 517 K.

La relation (AV.6) est alors valable pour des températures allant de 300 à 517 K. D'autre part, à partir de cette température, la variation de $\lambda_C(T) / \lambda_C(T_g)$ en fonction de T / T_g est une décroissance linéaire dont la pente ne dépend pas du type de polymère considéré. Il est donc possible d'appliquer ce résultat à la cellulose. La variation de λ_C pour des températures supérieures à 517 K (et donc également pour le composé intermédiaire) est obtenue. Le résultat est donné sur la figure AV.2 et par l'équation (AV.7).

Diffusivité ($10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)		
T(K)	Parker	Moments
300	2,66	-
300	2,70	-
301	2,68	2,76
301	2,73	2,76
302	2,68	2,71
304	-	-
321	2,63	2,65
349	2,48	2,46
360	2,37	2,44
380	2,25	2,29
401	2,14	2,17
421	2,04	2,05
441	1,90	1,86
460	1,80	1,75
481	1,64	1,61

Tableau AV.5
Détermination expérimentale de la diffusivité thermique

$$\lambda_C = -7,74915 \cdot 10^{-12} T^4 + 2,20401 \cdot 10^{-8} T^3 - 2,30331 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,0102368 T - 1,03662 \quad (AV.7)$$

Des valeurs de conductivité variant entre 0,5 et $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ sont obtenues. Ces valeurs sont supérieures à celles proposées dans la littérature pour la cellulose et le composé intermédiaire (entre $0,05$ et $0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

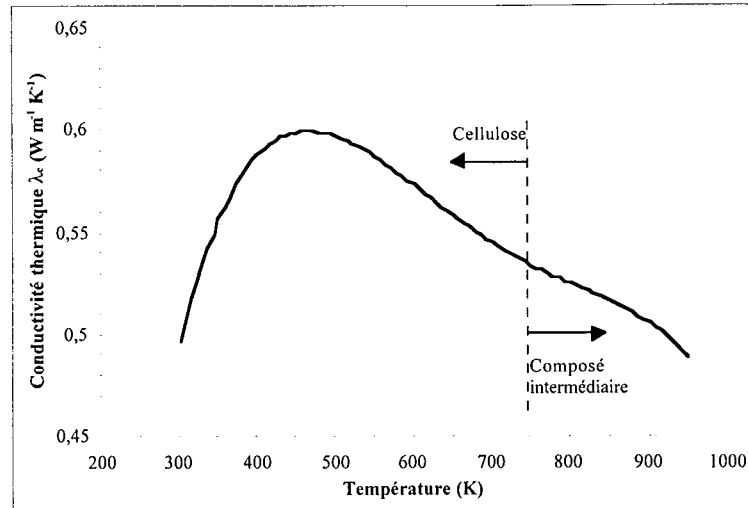


Figure AV.2

Evolution de la conductivité thermique de la cellulose et du composé intermédiaire

AV.1.5. Mesure de la réflectivité

La réflectivité α d'une pastille est la part du flux incident qui est réfléchi par sa surface. $(1 - \alpha)$ est donc la part qui est effectivement absorbée à la surface de la pastille. Les mesures de réflectivité sont faites avec un réflectomètre (Elan informatique El.150) qui utilise comme source lumineuse des flashes issus d'une lampe xénon. Le flash lumineux est renvoyé par un miroir concave dans une sphère intégrante.

Un trou circulaire dans cette sphère permet de placer l'échantillon. Deux photodétecteurs au silicium mesurent le flux incident du flash et le flux réfléchi par la pastille. L'appareillage est d'abord étalonné par des surfaces de référence dont la réflectivité est connue. Les résultats des réflectivités α_i pour différents types de pastilles sont donnés dans le tableau AV.6. La précision de +/- 4 % est fournie par le constructeur.

Composé	α (%)	écart
Cellulose	86	+/- 3.5
Cellulose + 5% charbon (cellulose noircie)	46	+/- 1.8
Cellulose + 10% charbon (cellulose noircie)	43	+/- 1.7
Cellulose (43%) + lignine (22%) + hemicellulose (35%) (% moyen bois)	45	+/- 1.8
Composé intermédiaire (solide)	54	+/- 2.2
Composé intermédiaire + 5% charbon	0	0

Tableau AV.6
Réflectivité des pastilles de cellulose et de composé intermédiaire

AV.1.6. Mesures de l'absorption

AV.1.6.1. Mesures sur une pastille

La cellulose est un matériau semi transparent. La partie du flux incident $(1-\alpha)$ non réfléchi par la surface est absorbée progressivement dans l'épaisseur de la pastille. L'ensemble projecteur, lentille convergente et sphère intégrante (figure AV.3) permet d'obtenir un flux uniforme à la surface de la pastille. Des trous de 0,4 mm de diamètre sont percés dans la pastille, la distance à la surface étant précise à 0,2 mm près. Dans chaque trou est placée une fibre optique de 0,2 mm de diamètre qui collecte la lumière arrivant à une certaine distance de la surface. Cette lumière est ensuite transmise à un wattmètre qui, grâce à un photodétecteur au silicium, donne la valeur de la puissance reçue par la fibre. Le wattmètre détecte l'intensité lumineuse pour une longueur d'onde choisie entre 360 et 1100 nm.

Pour une expérience, une mesure du flux arrivant à la surface de la sphère est d'abord effectuée, qui donne la valeur du flux incident. La pastille est ensuite positionnée et la fibre optique placée dans les différents trous grâce à un système de déplacement micrométrique.

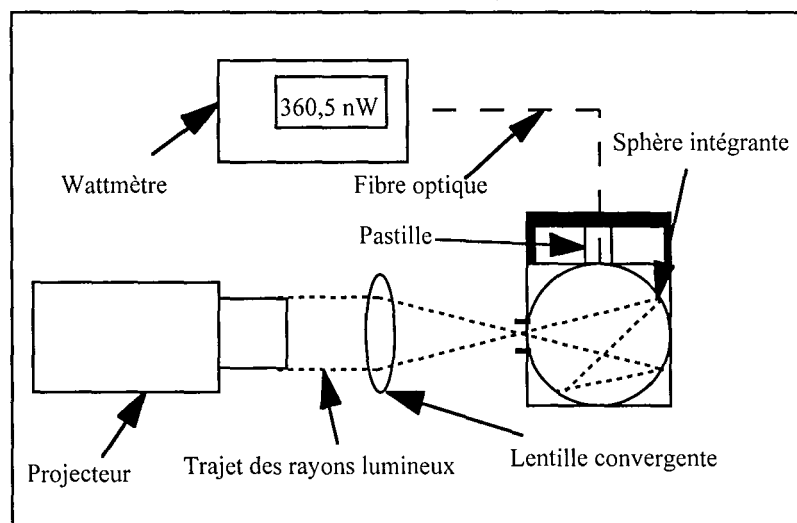


Figure AV.3

Dispositif expérimental permettant la mesure de l'absorption du flux dans une pastille

Les pastilles de cellulose sont compactées à deux pressions différentes (0,5 et 1 t). Les résultats expérimentaux pour ces deux cas sont donnés dans les tableaux AV.7 (série 1) et AV.8 (série 2). Ces résultats ont été obtenus à partir de pastilles différentes pour des expériences effectuées à l'IMP d'Odeillo. Les données manquantes pour la série 1 sont dues à un bouchage d'un trou par une fibre optique cassée. Les points expérimentaux obtenus peuvent être lissés par une exponentielle :

$$I(x) = I_0 \exp(-Z x) \quad (AV.8)$$

avec : x (en m) la distance à la surface

I_0 (en 10^{-9} W) le flux qui pénètre à la surface

Z (en m^{-1}) le coefficient d'extinction

D'autre part, le facteur d'absorption f est défini par :

$$f(x) = \exp(-Z x) = I(x) / I_0 \quad (AV.9)$$

ce qui revient à normer l'équation précédente. Dans les dernières colonnes des tableaux AV.7 et AV.8 sont données les valeurs du coefficient Z (et du facteur de corrélation noté $Corr$) qui apparaît dans l'équation (AV.9). Le facteur d'absorption f ne dépendant pas de la longueur d'onde λ les discussions suivantes seront donc faites pour une seule longueur d'onde, $\lambda = 360$ nm. D'autre part, les valeurs trouvées dans les deux séries d'expérience ne sont pas exactement les mêmes (par exemple, pour $P=10^3$ kg, Z vaut 1310 et 1365). Les expériences seront faites avec des pastilles compactées à 10^3 kg pour lesquelles le facteur d'absorption vaut :

$$f(x) = \exp(-1328 x) \quad (x \text{ en m}) \quad (AV.10)$$

le facteur Z étant une moyenne arithmétique des valeurs du tableau AV.8.

Dans le cas d'une pression de 0,5 t, la relation est la suivante :

$$f(x) = \exp(-1117 x) \quad (x \text{ en m}) \quad (AV.11)$$

Cette loi exponentielle pour représenter l'absorption dans un milieu semi-transparent a un fondement théorique dont la démonstration se trouve dans Siegel et coll. (1992). Cette loi s'écrit :

$$\frac{I(x)}{I_0} = \exp \left[-\int_0^x Z_\lambda(x) dx \right] \quad (AV.12)$$

où $Z_\lambda(x)$ est le coefficient d'extinction qui dépend de la longueur d'onde λ et de l'abscisse x . Les résultats expérimentaux montrent que $Z_\lambda(x)$ ne dépend pas de λ . En outre, si on considère que notre pastille est homogène, $Z_\lambda(x)$ ne dépend pas non plus de x . L'équation (AV.12) est donc semblable à l'équation (AV.9).

$x (10^{-3} \text{ m})$		1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	Z	Corr
$\lambda = 360$	Série 1	105	65,4	34,7	19,6	9,3	-	1,76	1362	0,994
	Série 2	-	97,2	55,2	24,9	14,8	7,45	3,71	1306	0,999
$\lambda = 400$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	-	51,7	29,4	13,2	7,82	3,95	1,96	1309	0,999
$\lambda = 500$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	-	25,7	14,6	6,58	3,92	1,97	0,98	1306	0,999
$\lambda = 600$	Série 1	21,7	13,6	7,15	4,03	1,94	-	0,36	1365	0,994
	Série 2	-	20,1	11,4	5,14	3,06	1,54	0,76	1309	0,999
$\lambda = 700$	Série 1	18,6	11,7	6,17	3,48	1,68	-	0,31	1363	0,994
	Série 2	-	17,3	9,84	4,44	2,64	1,34	0,65	1309	0,999
$\lambda = 800$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	-	15,7	8,92	4,04	2,39	1,19	0,59	1313	0,999
$\lambda = 900$	Série 1	15,8	9,76	5,18	2,92	1,41	-	0,26	1365	0,994
	Série 2	-	14,6	8,24	3,73	2,21	1,09	0,55	1313	0,999
$\lambda = 1000$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	-	1,41	9,08	4,11	2,45	1,20	0,61	1310	0,999
$\lambda = 1060$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	-	38,0	21,5	9,72	5,76	2,85	1,44	1311	0,999
$\lambda = 1100$	Série 1	93,2	57,7	30,7	17,3	8,34	-	1,55	1362	0,994
	Série 2	-	86,0	48,8	22,1	13,1	6,45	3,26	1312	0,999

Tableau AV.7

Puissance reçue (10^{-9} W) en fonction de la distance à la surface x (10^{-3} m) et de la longueur d'onde λ (nm) pour une pastille compactée à 0,5 t (Z est le coefficient de l'exponentielle de l'équation (AV.9) et corr. le coefficient de corrélation)

$x (10^{-3} \text{ m})$		1	1,5	2	2,5	3	4	Z	Corr
$\lambda = 360$	Série 1	64,5	38,0	19,8	13,9	7,9	2	1133	0,996
	Série 2	119	68,7	46,4	24,4	15,1	4,1	1111	0,997
$\lambda = 400$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	63,2	36,4	24,6	13,0	8,00	2,18	1110	0,997
$\lambda = 500$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	31,5	18,1	12,2	6,46	3,98	1,08	1112	0,997
$\lambda = 600$	Série 1	13,2	7,85	4,08	2,88	1,64	0,41	1132	0,996
	Série 2	24,4	11,1	9,46	5,04	3,10	0,85	1073	0,992
$\lambda = 700$	Série 1	11,5	6,76	3,53	2,47	1,41	0,35	1138	0,996
	Série 2	21,1	12,2	8,14	4,34	2,68	0,73	1109	0,008
$\lambda = 800$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	19,2	11,1	7,40	3,95	2,44	0,67	1107	0,998
$\lambda = 900$	Série 1	9,6	5,67	2,97	2,08	1,19	0,3	1130	1
	Série 2	17,7	10,3	6,83	3,65	2,26	0,62	1106	0,998
$\lambda = 1000$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	19,5	11,3	7,54	4,03	2,49	0,68	1107	0,998
$\lambda = 1060$	Série 1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Série 2	46,3	26,8	17,9	9,54	5,90	1,62	1106	0,998
$\lambda = 1100$	Série 1	56,8	33,7	17,6	12,3	7,05	1,76	1133	0,996
	Série 2	105	60,9	40,6	21,6	13,6	3,70	1102	0,997

Tableau AV.8

Puissance reçue (10^{-9} W) en fonction de la distance à la surface x (mm) et de la longueur d'onde λ (nm) pour une pastille compactée à 1 t (Z est le coefficient de l'exponentielle de l'équation (AV.9) et corr. le coefficient de corrélation)

Des mesures ont également été faites sur des pastilles de cellulose mélangées avec de la poudre de charbon (5 et 10 % de charbon en masse) et sur une pastille de bois reconstitué, comprenant 43 % de cellulose, 35 % d'hémicellulose et 22 % de lignine (ces valeurs sont une moyenne en masse de la composition de différents bois). Dans ces trois cas, le wattmètre ne détecte aucune lumière dans le trou arrivant à un millimètre de la surface. Étant donné la limite de détection du wattmètre (environ 10^{-9} W) et l'ordre de grandeur du flux absorbé à la surface de la pastille (quelques centaines de 10^{-9} W), 99 % du flux a été absorbé dans une épaisseur inférieure à 1 mm.

AV.1.6.2. Mesures sur une couche mince de cellulose

Une détermination approximative du facteur d'absorption est également faite dans le cas d'une couche mince de cellulose déposée sur du verre. Ces résultats sont présentés dans Boutin et coll. (1998). Un ballon (250 cm³ de volume) rempli d'une solution aqueuse noire (solution aqueuse à 2 % volumique d'encre de Chine noire) est placé au foyer F₂ du four à image. Un agitateur homogénéise la température dans le ballon connue à l'aide d'un thermocouple. L'augmentation de la température pendant un certain intervalle donne la puissance incidente. Pour déterminer la puissance utile (puissance réellement utilisée pour le chauffage de la cellulose, qui ne comprend donc pas le flux réfléchi par la cellulose et le flux transmis par la cellulose), une expérience est effectuée selon le même principe que précédemment avec un ballon recouvert d'une couche de cellulose de 360 µm d'épaisseur environ. L'ensemble est ensuite chauffé au foyer F₂ du four à image jusqu'à apparition du composé intermédiaire. Les résultats permettent de calculer deux données :

☛ la cellulose réagit aux environs de 739 K (Lédé et coll., 1988). Connaissant le temps pour atteindre cette température (30 s) et la masse de cellulose utilisée (0,932 g), la puissance utilisée pour le chauffage s'écrit :

$$\text{Puissance utile} = \text{masse de cellulose} \int_{293}^{739} C_{pc} \frac{dT}{dt} \quad (AV.13)$$

La variation de C_{pc} avec la température est donnée au début de cette annexe. Le rapport Puissance utile / Puissance incidente est de 0,075. Dans ces conditions, seulement environ 7,5 % de la puissance incidente est utilisée pour le chauffage de la cellulose.

☛ selon le même principe de calcul la puissance incidente, l'élévation de la température de l'eau pendant un certain temps donne la puissance transmise à travers la cellulose. Le reste de la puissance perdue par rapport au flux incident l'est par réflexion du rayonnement sur la couche cellulose, ce qui représente approximativement 75 % de la puissance incidente (valeur de la réflectivité). Cette valeur est plus faible que celle obtenue pour les pastilles compactées (86 %). Cela peut être dû au fait que la surface est moins régulière que pour une pastille compactée et qu'elle réfléchit donc moins.

Ces résultats sont valables dans le cas de l'expérience avec le ballon, c'est à dire pour une certaine épaisseur de la couche de cellulose. Il est intéressant de voir comment évolue la

quantité absorbée selon l'épaisseur de la couche de cellulose. Pour cela, la loi représentant l'absorption en fonction de l'épaisseur peut être représentée par une exponentielle (Siegel et coll., 1992). Le comportement d'absorption est supposé être le même pour toutes les longueurs d'onde et le milieu est homogène en densité de matière. D'autre part, la réflectivité étant constante par rapport à l'épaisseur de la couche, le point fourni par l'expérience décrite ci-dessus peut être utilisé pour déterminer le même type de loi que pour les pastille de cellulose :

$$I(x) = 0,25 \exp (- 1000 x) \quad (AV.14)$$

Le coefficient d'extinction ($Z = 1000 \text{ m}^{-1}$) est cohérent avec ceux trouvés précédemment, puisqu'il diminue quand la pression de compactage diminue.

Annexe AV.2

Résultats de la modélisation

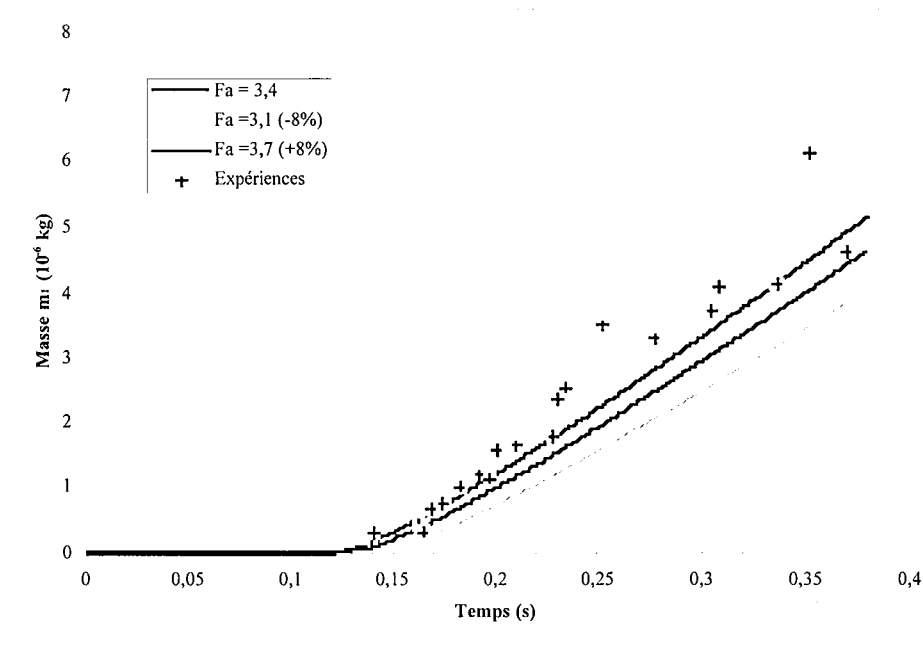


Figure AV.4
Comparaison expériences-modélisation, perte de masse m_1 , $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

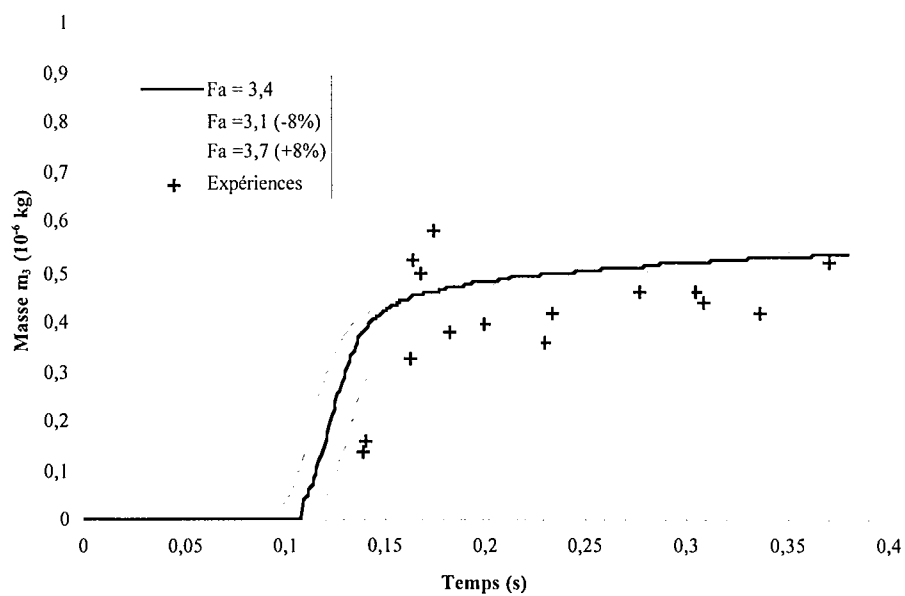


Figure AV.5
Comparaison expériences-modélisation, masse m_3 , $F_a = 3,4 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

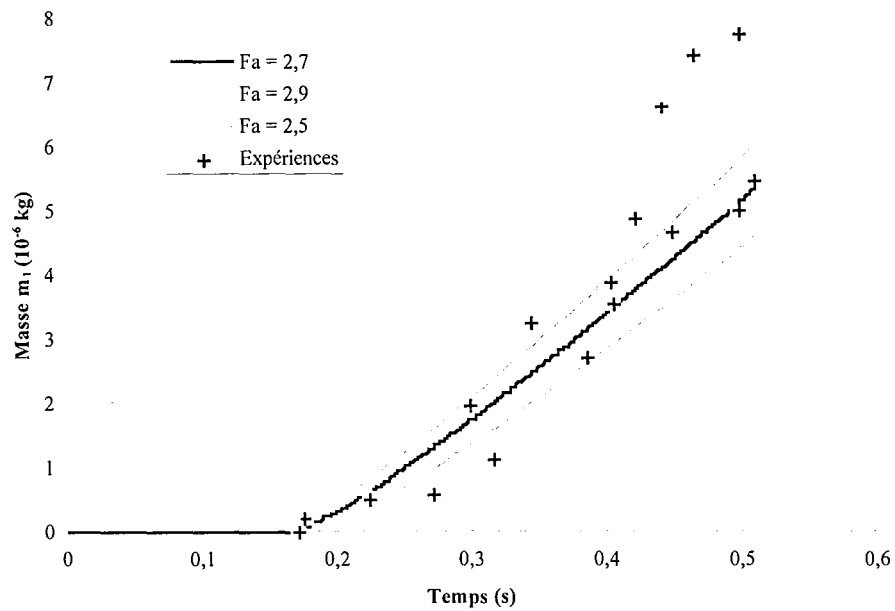


Figure AV.6
 Comparaison expériences-modélisation, perte de masse m_1 , $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

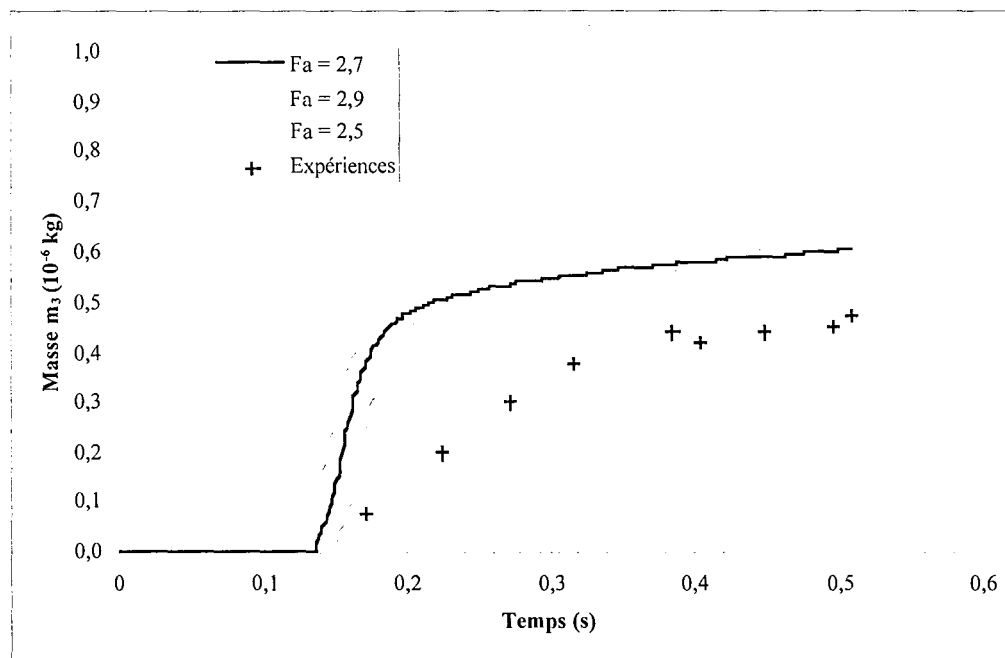


Figure AV.7
 Comparaison expériences-modélisation, masse m_3 , $F_a = 2,7 \cdot 10^6 \text{ W m}^{-2}$

Annexe AV.3

Exploitation des résultats donnés par le modèle

La modélisation donne deux courbes en fonction du temps : une pour la perte de masse ($m_1(t)$) et une pour la masse de composé intermédiaire ($m_3(t)$). Nous allons déterminer les valeurs caractéristiques de temps et de vitesse. Le calcul numérique de la dérivée d'une fonction f en x_0 est :

$$f'(x_0) = \frac{f(x_0(1+e)) - f(x_0(1-e))}{2 e x_0} \quad (AV.15)$$

avec e une valeur petite, prise égale à 0,001 s dans les calculs.

Pour les courbes de perte de masse $m_1(t)$, les calculs sont les suivant :

- »»» détermination de t_1^t pour $m_1 = 0,03$ mg (soit une perte de masse de cellulose correspondant à une épaisseur de $1 \mu\text{m}$).
- »»» le calcul de la dérivée de m_1 en t_1^t donne v_1^t
- »»» v_1^p est la valeur de la dérivée pour laquelle l'écart avec le point précédent est inférieur à 1%
- »»» t_1^p est donné par l'intersection de v_1^t et v_1^p

Pour les courbes du composé intermédiaire $m_3(t)$, les calculs sont les suivant :

- »»» détermination de t_3^t pour $L_{Cl} = 1 \mu\text{m}$.
- »»» le calcul de la dérivée de m_3 en t_3^t donne v_3^t
- »»» m_3^p est la valeur de m_3 pour laquelle l'écart de la dérivée avec le point précédent est inférieur à 1 %
- »»» t_3^p est la valeur de t pour laquelle $v_3^t = m_3^p$.

Annexe AV.4

Equations du modèle prenant en compte la formation de charbon

Le schéma cinétique considéré est celui de Broido-Shafizadeh (Bradbury et coll., 1979) (figure AV.8).

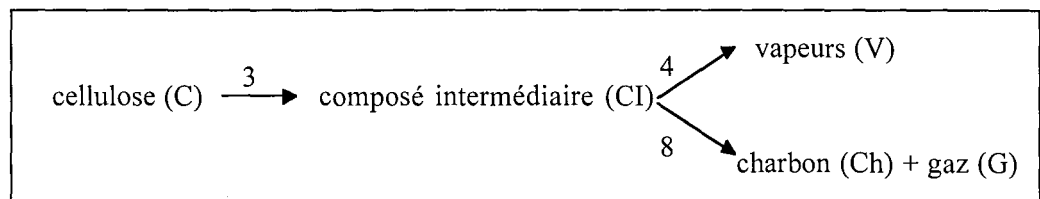


Figure AV.8
Schéma cinétique de Broido Shafizadeh

Le bilan de matière dans la cellulose s'écrit :

$$\frac{\partial u_C}{\partial x} = -k_3 \quad 0 < x < L_C \quad u_C(x=0) = 0 \quad (AV.16)$$

La vitesse globale de rétrécissement du composé intermédiaire u_{CI} est due à la réaction donnant des vapeurs ($u_{CI(4)}$) et à celle donnant du charbon et du gaz ($u_{CI(8)}$) qui s'écrivent :

$$\frac{\partial u_{CI(4)}}{\partial x} = -k_4 \quad L_C < x < L_C + L_{CI} \quad u_{CI(4)}(x=L_C) = 0 \quad (AV.17)$$

$$\frac{\partial u_{CI(8)}}{\partial x} = -k_8 \quad L_C < x < L_C + L_{CI} \quad u_{CI(8)}(x=L_C) = 0 \quad (AV.18)$$

avec $u_{CI} = u_{CI(4)} + u_{CI(8)} \quad L_C < x < L_C + L_{CI}$

Les variations de masse des différents constituants s'écrivent alors :

$$dm_C / dt = u_C(x=L_C) \times \rho_C \times S_p \quad (AV.19)$$

$$dm_{CI} / dt = (-u_C(x=L_C) \times \rho_C + u_{CI}(x=L_{CI}) \times \rho_{CI}) \times S_p \quad (AV.20)$$

$$dm_V / dt = -u_{CI(4)}(x=L_{CI}) \times \rho_{CI} \times S_p \quad (AV.21)$$

$$dm_{Ch} / dt = -u_{CI(8)}(x=L_{CI}) \times \rho_{CI} \times S_p \times (\text{fraction charbon}) \quad (AV.22)$$

$$dm_G / dt = -u_{CI(8)}(x = L_{CI}) \times \rho_{CI} \times S_p \times (\text{fraction gaz}) \quad (AV.23)$$

A partir des masses, les différentes longueurs sont déduites :

à $t = 0$ $L_C = L_{C0}$ et $L_{CI} = L_{ch} = 0$

ensuite $L_C = m_C / \rho_C / S_p \quad (AV.24)$

$$L_{CI} = m_{CI} / \rho_{CI} / S_p \quad (AV.25)$$

$$L_{Ch} = m_{Ch} / \rho_{Ch} / S_p \quad (AV.26)$$

Les équations utilisées pour le bilan de chaleur sont représentées sur la figure AV.9 avec les correspondances des notations.

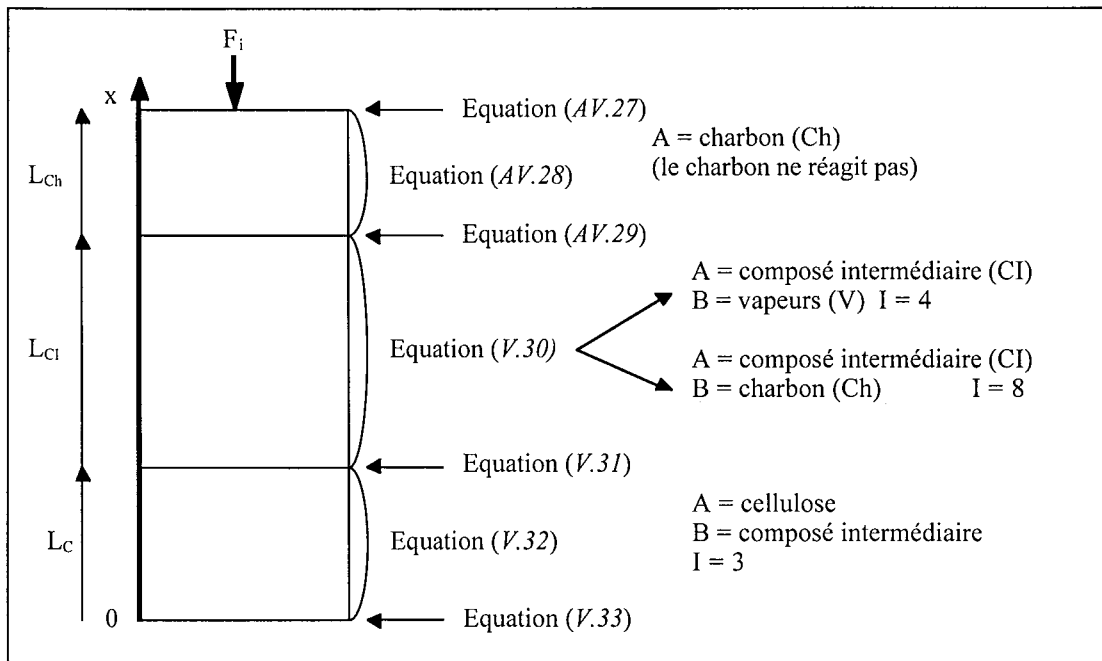


Figure AV.9
Equations utilisées dans le cas général pour le bilan de chaleur

Les équations des bilans de chaleur pour chaque composé et les interfaces correspondantes s'écrivent :

1 - surface du charbon : elle reçoit le flux incident (équation (V.12)) :

$$\lambda_{Ch} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=L_C+L_{CI}+L_{Ch}} = [(1 - \alpha_{Ch}) F_i - \epsilon \sigma T^4] \quad x = L_C + L_{CI} + L_{Ch} \quad (AV.27)$$

2 - charbon : équation (V.9) sans terme de réaction chimique :

$$-\lambda_{\text{Ch}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_{\text{Ch}} C_{\text{pCh}} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad L_C + L_{\text{Cl}} < x < L_C + L_{\text{Cl}} + L_{\text{Ch}} \quad (\text{AV.28})$$

3 - interface charbon et composé intermédiaire (équation (V.16)) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{L_C + L_{\text{Cl}}(\text{Cl})} = \frac{\lambda_{\text{Ch}}}{\lambda_{\text{Cl}}} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{L_C + L_{\text{Cl}}(\text{Ch})} \quad x = L_C + L_{\text{Cl}} \quad (\text{AV.29})$$

4 - composé intermédiaire (équation (V.9)) :

$$-\lambda_{\text{Cl}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_{\text{Cl}} (k_4 \Delta H_4 + k_8 \Delta H_8) + \rho_{\text{Cl}} C_{\text{pCl}} u_{\text{Cl}} \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_{\text{Cl}} C_{\text{pCl}} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad L_C < x < L_C + L_{\text{Cl}} \quad (\text{AV.30})$$

5 - interface composé intermédiaire et cellulose (équation (V.16)) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{L_C(\text{C})} = \frac{\lambda_{\text{Cl}}}{\lambda_{\text{C}}} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{L_C(\text{Cl})} \quad x = L_C \quad (\text{AV.31})$$

6- cellulose (équation (V.9)) :

$$-\lambda_{\text{C}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_{\text{C}} k_3 \Delta H_3 + \rho_{\text{C}} C_{\text{pC}} u_{\text{C}} \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_{\text{C}} C_{\text{pC}} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad 0 < x < L_C \quad (\text{AV.32})$$

7 - en $x = 0$, l'équation (V.11) est conservée :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_0 = 0 \quad x = 0 \quad (\text{AV.33})$$

avec à $t = 0$ $T = T_0$

Ces équations de bilans de chaleur sont utilisées dans le cas général où tous les composés sont supposés produits. En pratique, les équations sont d'abord résolues en période de chauffage. Dans ce cas, la pastille de cellulose vierge est directement soumise au rayonnement incident F_i . L'équation (V.12) est donc écrite pour la cellulose puis l'équation (V.32) dans la cellulose. Ces deux équations sont utilisées jusqu'à l'apparition de la première goutte de composé intermédiaire, déterminée arbitrairement quand $L_{\text{Cl}} = 1 \mu\text{m}$.

A ce moment là, l'équation aux limites (V.12) est écrite pour le composé intermédiaire, puis les équation de chaleur dans le composé intermédiaire (V.30), à l'interface entre le composé intermédiaire et la cellulose (V.31) et dans la cellulose (V.32). Ces équations sont conservées jusqu'à l'apparition des premiers grains de charbon, déterminée arbitrairement par $L_{\text{Ch}} = 1 \mu\text{m}$. L'ensemble des équations présentées ci-dessus est ensuite utilisée.

Annexe AV.5

Bilan de chaleur avec des propriétés dépendant de la température

Dans le texte principal, la résolution du bilan de chaleur est faite pour des propriétés physiques constantes. Nous avons cependant déterminé l'évolution de ces propriétés avec la température (annexe AV.1). Il pourrait être intéressant de résoudre le problème pour voir l'influence des variations des propriétés sur les résultats de la modélisation. Cette résolution ne sera pas faite dans le cadre de ce travail, mais l'équation du bilan de chaleur qu'il faudrait utiliser est déterminée dans cette annexe.

Nous rappelons d'abord l'équation générale de bilan de chaleur (V.13) :

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_A \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_A h_A \frac{\partial u_A}{\partial x} + \rho_A u_A \frac{\partial h_A}{\partial x} + \rho_A k_I h_B + \rho_A \frac{\partial h_A}{\partial t} = 0 \quad (AV.34)$$

Pour $\lambda_A(T)$ et $C_{pA}(T)$, cette équation s'écrit :

$$-\frac{\partial \lambda_A}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \rho_A h_A k_I + \rho_A u_A \left(C_{pA} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial C_{pA}}{\partial x} T \right) + \rho_A k_I h_B + \rho_A \left(C_{pA} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial C_{pA}}{\partial t} T \right) = 0 \quad (AV.35)$$

soit :

$$-\frac{d\lambda_A}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 - \lambda_A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho_A k_I \Delta H_I + \rho_A u_A \frac{\partial T}{\partial x} \left(C_{pA} + \frac{dC_{pA}}{dT} T \right) + \rho_A \frac{\partial T}{\partial t} \left(C_{pA} + \frac{dC_{pA}}{dT} T \right) = 0 \quad (AV.36)$$

Si les propriétés sont constantes avec la température, l'équation obtenue dans le texte principale peut être retrouvée à partir de l'équation (AV.36).

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur LUCAS Jean, Professeur, CNAM, Paris

Monsieur MELLOOTTEE Henry, Directeur de Recherche, ECODEV, Meudon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BOUTIN Olivier

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Analyse des processus primaires de dégradation thermochimique de la biomasse".

en vue de l'obtention du titre de :



DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, 15 décembre 1999

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE
NANCY

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

**Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois**

Résumé

Les processus primaires de dégradation thermique de la biomasse sont étudiés dans ce travail. Une recherche bibliographique met en évidence les acquis et les lacunes existants sur ce sujet. Des expériences de pyrolyse rapide de pastilles de cellulose sont faites à l'aide d'un four à image et d'un four solaire. Ces dispositifs expérimentaux originaux de concentration d'un rayonnement permettent d'obtenir des densités de flux de chaleur propres et élevées en des temps contrôlés. Tous les produits de la réaction sont récupérés et analysés en chromatographies liquide et gazeuse. Les bilans de matière et en atomes C, H, O bouclent de façon très satisfaisante. L'évolution de la composition des produits de la réaction (liquide, volatil, gaz, charbon) est étudiée en fonction du temps et du flux. L'existence d'un composé intermédiaire liquide aux températures de réaction et provenant directement de la cellulose a été mis en évidence. Il contient principalement des oligosaccharides anhydres de degré de polymérisation de deux à sept. Les produits condensables contiennent peu de composés, contrairement aux huiles obtenues dans les procédés classiques. Des gaz sont formés par craquage secondaire des vapeurs. Au-delà d'un flux limite, la réaction ne donne naissance qu'à des liquides et des gaz.

La modélisation des transferts de chaleur (pastilles et fines particules) associés aux cinétiques de décomposition a été effectuée. Dans la majorité des cas, l'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant. La comparaison des résultats de ce travail avec les performances des procédés classiques de pyrolyse rapide est enfin faite sur la base des processus élémentaires de transfert de chaleur.

Analysis of the primary processes of biomass thermal decomposition

Summary

The primary processes of thermal degradation of biomass are studied. A bibliographical research reveals the knowledge and the deficiencies on this subject. Fast pyrolysis of cellulose pellets are carried out in an image furnace and in a solar furnace. These original experimental devices using a concentrated radiation deliver high and clean flux densities during controlled irradiance times. All the products of the reaction are collected and analysed by liquid and gas phase chromatography.

Mass and C, H and O balances are very good. The evolution of the products composition (liquid, volatile, gas and char) are examined as a function of the irradiance time and flux density. An intermediate liquid (at the reaction temperatures) species is observed. It is directly produced from cellulose partial depolymerisation. It mainly contains anhydrooligosaccharides with degrees of polymerisation ranging from two to seven. The condensable products contain few compounds, unlike the bio oils usually obtained in fast pyrolysis. Gases are formed by secondary crackings of the vapors. It is possible to obtain only liquids and gases beyond a given flux density.

The modeling of heat transfers (pellets and small particules) associated with the kinetics of decomposition is made. In most of the cases the agreement between theory and experiments is very good. The comparison between the results of this work and those usually obtained in classical fast pyrolysis is examined on the basis of the elementary processes of heat transfers.

Discipline : Génie des Procédés

Mots clés : biomasse, cellulose, rayonnement concentré, pyrolyse, réactions rapides, thermochimie, analyses chromatographiques, cinétique, modélisation.

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
1, rue Grandville BP 451
54001 Nancy Cedex