



HAL
open science

Étude du comportement thermique et valorisation des déchets du bois

Nicolas Marin

► **To cite this version:**

Nicolas Marin. Étude du comportement thermique et valorisation des déchets du bois. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ006S . tel-01775452

HAL Id: tel-01775452

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775452v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

Présentée à l'Université de Metz

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie, Chimie-Physique

Par

Nicolas MARIN

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2001 0175
Cote	S/M3 01/6
Loc	Magasin

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE ET VALORISATION DES DECHETS DU BOIS

Soutenue le 15 juin 2001 devant la commission d'examen :

Mr R. GRUBER	Professeur, Université de Metz
Mr V. CEBOLLA	Professeur, CSIC de Saragosse (Rapporteur)
Mr J.M. GUET	Professeur, Université d'Orléans (Rapporteur)
Mr G. DJEGA MARIADASSOU	Professeur, Université de Paris VI
Mr W. KLOSE	Professeur, Université de Kassel (Rapporteur)
Mr B.N. KUZNETSOV	Professeur, ICCT de Krasnoïarsk
Mr J.V. WEBER	Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse)

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à monsieur le Professeur M. Ferriol, Directeur du LCASPP, qui m'a permis de terminer ma thèse dans de bonnes conditions au sein de son laboratoire.

Cette thèse a été dirigée par monsieur J.V. Weber, Professeur de l'Université de Metz et habilité à diriger des recherches au LCASPP. Son imagination débordante m'a entraîné dans la fabuleuse aventure que fut ma thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour son dévouement, sa patience et pour la confiance dont il m'a toujours honoré.

Monsieur le Professeur R. Gruber, coordinateur scientifique du programme Inco-Copernicus Bioval et directeur de l'Institut Universitaire de Metz, fut l'un des initiateurs de ce projet. Pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les moments privilégiés que nous avons partagés, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements vont à messieurs V. Cebolla, Professeur au Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, J.M. Guet, Professeur à l'Université d'Orléans, et W. Klose, Professeur à l'Université de Kassel, qui ont accepté d'examiner mes travaux de recherche en tant que rapporteurs.

Je remercie messieurs B. Kuznetsov, Professeur à l'Institut de Chimie et de Technologie Chimique de Krasnoïarsk, W. Klose, Professeur à l'Université de Kassel, et M. Schneider, Maître de conférences à l'Université de Metz, de m'avoir si aimablement accueilli et encadré au sein de leur laboratoire.

Je tiens à remercier affectueusement monsieur T. Zimny, Chef du département Chimie de l'I.U.T. et Maître de conférences à l'Université de Metz, du soutien et de l'aide précieuse qu'il m'a apporté pour mener à bien mon travail extra doctoral. Qu'il voit ici le témoignage de mon amitié et de ma reconnaissance.

Je remercie également chaleureusement monsieur F. Rocco-Contal pour sa collaboration active aux réunions du mercredi. Merci Fab.

Mes remerciements vont à Marie-Claire, notre secrétaire préférée, pour sa gentillesse et son efficacité.

Que la Dream Team Naborienne trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour tous les bons moments passés en sa compagnie.

Je remercie mes parents, mon frère et ma sœur de la patience dont ils ont fait preuve et de l'amour qu'ils m'ont apporté tout au long de mon sinueux parcours. Qui part à fond...

Elena : je t'aime

Summary

The general aim of this work was devoted to the European programme Inco-Copernicus Bioval Network (N° IC15-CT 98-0804, DG 12-MZCN). Objectives of this project were related with the study of wood biomass chemical processing and wood wastes upgrading. The following directions of research activities were defined :

- Selection of clean technologies for transformation of plant polymers to organic compounds (fine chemicals) or bio-oils ;
- Exploration of new ways of wood wastes upgrading by coprocessing with special sapropellic coals or plastics by pyrolysis and/or hydrolysis ;
- Chemical pre-treatment of wood and wastes in order to improve their upgrading for bio-oils and sorbent production ;
- Extraction, isolation, identification and characterization of final and intermediate products by a large panel of physico-chemical methods.

The originality of these proposals of concerted action is due to the strong need, on one part of efficient solutions for wood wastes or wood upgrading for west countries, and on the other part to the need of new clean technological ways in wood industry for the east countries.

More clearly, objectives of the Bioval Network were the optimisation of the production of targeted compounds (syringaldehyde, vanillin, levulinic acid...) by new catalytic ways and integrated processes of hydrolysis and oxidation of wood and wastes, the optimisation of the liquids yields and composition during thermal conversions and the optimisation of the production of solid products.

In the frame of this project, my work consisted in the characterization of the thermal behaviour of samples defined in the network (Table 1). This was realized by thermal analysis using different experimental conditions at the Laboratoire de Chimie et Applications of Metz University and at the Institut für Thermische Energietechnik of Kassel University (april-june 2000).

Feedstock	Some characteristics
Avicel cellulose	Merck [CAS N° 9004-34-6]
Hydrolytic lignin	C 62,7 %, H 5,8% et O 29,1% (w/w % d.a.f.), ashes 1,16% (db)
Beech wood	C 46,8%, H 6,1%, O 45,7% (w/w % d.a.f.), ashes 0,74% (db)
Aspen wood	C 49,0%, H 5,6%, O 45,3% (w/w % d.a.f.), ashes 0,50% (db)
Pine wood	C 47,1%, H 5,1%, O 43,4% (w/w % d.a.f.), ashes 1,30% (db)
Polypropylene	C 81,4%, H 13,2%, O 2,0% (w/w % d.a.f.)
Polyethylene	C 85,4%, H 14,4%, O < 0,3% (w/w % d.a.f.)

Table 1 : Defined samples in the frame of the Inco-Copernicus Network

For the second part of this work, results of wood pyrolysis in autoclave (training period at the Institute of Chemistry and Chemical Technology of Krasnoyarsk, april-september 1999) were

studied. Considering the fact that several biomass-plastic composites are actually prepared, or that wastes upgrading needs treatment of biomass products and plastic materials, we also analysed results of wood-plastic copyrolysis in autoclave.

In particular, we insisted on analysing light liquids fraction (bp < 180°C, under atmospheric pressure) of our experiments.

In this network, one of the tasks of the Consejo Superior de Investigaciones Cientificas of Saragoza was to study the heavy liquids fraction. Some common results were compared.

By the way, the general organization of my work was :

- Chapter I : General introduction
- Chapter II : Thermal analysis and kinetic modelling
- Chapter III : Liquids of pyrolysis production and analysis
- General conclusions

In Chapter I, we set out the present energetic situation and gave some check digits concerning wood (especially in France and in Lorraine). Then, some wood upgrading methods used in the world were described.

The goal of Chapter II was to characterize thermal behaviour of samples selected in the frame of Copernicus programme by thermogravimetric analysis (TGA) and by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT) using an environmental chamber. In the first step, reproducibility and influence of experimental parameters on cellulose thermolysis were studied. Then, pre-treatments and mineral additions on biomass were operated for studying effects during pyrolysis. In the second step, for all samples, we proposed an on line mathematical treatment of thermogravimetric data leading to the determination of formal kinetic parameters. We also characterised synthetic polymers (atactic and isotactic polypropylene and polyethylene) used in Chapter III for biomass-polymer copyrolysis experiments. Likewise, we presented pyrolysis results of wood-plastic mixtures by thermogravimetric method. In the second part of this chapter, we also followed and studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy the thermal behaviour of cellulose.

Thermogravimetric analysis is an easy and fast method for thermal behaviour characterization. However, interpreting obtained results is often complex. For example, physical properties of samples have a significant influence on thermogramme. In this case, crystallinities of two kinds of studied cellulose (Avicel and Aldrich) lead to sensitive differences of their thermal behaviour. Moreover, samples mass (≈ 50 mg) could bring about classical mistakes due to studied samples

heterogeneity. Nevertheless, with all reserve expressed before, results presented in this chapter are reproducible. In our conditions, it seems that heat and mass transfers phenomena could be neglected considering degradation kinetics. In general, obtained thermogrammes are traditional. Hemicellulose and cellulose, whatever the wood studied, present degradation peaks well defined. Thermal evolution of lignin is more difficult to characterize because its degradation occurs on a very large range of temperature (from 150 to 500°C). We also show that copper salts don't modify thermal evolution of wood during TGA. Nevertheless, in this case, the evolution of the volatile composition wasn't analysed.

Using two thermogravimetric configurations, obtained results are comparable so much for characteristics temperatures (beginning and maximum of weight loss) than for weight evolutions (char weight, as example). Differences between these two thermobalances were : initial weight of the sample (50 mg in Saint-Avold and till 3 g in Kassel) and thermocouple location (below the sample in Saint-Avold and inside the sample in Kassel).

Determination of kinetic parameters of degradation of different samples of the Bioval Network was made using a homemade computer treatment (in collaboration with Doctor Michel Schneider). Schematically, this software allows an online treatment of TGA results and leads to the determination of activation energies and preexponential factors of observed peaks as well as volatiles distribution. Assumptions used are classical : degradation mechanisms are of the first order and wood compounds decomposition is independent. For our samples, decomposition order was checked using Van Krevelen's method on cellulose and xylan. Calculated orders are closed to one. The independence of degradations has been checked using cellulose-xylan mixture. All samples of the network have been characterized. Obtained values are in agreement with those of the literature. Furthermore, for results obtained in Kassel and in Saint-Avold, calculated values are comparable. This proves the quality of the proposed mathematical treatment. All results are following the compensation effect.

In this chapter, the TGA study of wood-plastic mixtures was made for showing possible interactions between plastics and woods during the initial heating step and mixtures decomposition (complete decomposition for biomass and incomplete for plastics). The results of this chapter will be used in Chapter III and have been given to publication). Recently, two publications confirmed our conclusions (E. Jakab and Matsuzawa). The degradation of the studied polymers (atactic and isotactic polypropylene and polyethylene) is independent of wood whatever it's origin. This shows that, during heating wood-plastic mixture in TGA conditions, results are additive.

Concerning the use of the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in DRIFT mode (diffuse reflectance infrared Fourier transform) in an environmental device, for the first time, we show that

the *in situ* study of spectral evolutions of cellulose (or of residue of thermolysis) is possible. Advantages of this method are : the fastness ; the possibility to work in continuous and *in situ* mode and the easy way of preparing samples. Disadvantages are : the possible influence of the mineral diluent on the thermal behaviour and the tars deposit on the window during important weight loss. The technique used allows to precise chemical mechanisms occurring during thermal treatments under inert or oxidative atmospheres and usefully completes information given by thermal methods. In particular, we notice that char obtained by pyrolysis of cellulose (between 400 and 450°C) is aliphatic. Then for higher temperatures, this char progressively becomes aromatic. This remark will be used in Chapter III.

In Chapter III, we described and discussed results of wood pyrolysis (and biomass wastes) and of wood-plastic mixtures copyrolysis. First of all, we deal with gaseous, liquids and solids products distributions obtained by pyrolysis or copyrolysis of woods (beech and pine), cellulose and lignin alone or in mixture with polypropylene or polyethylene. Studied parameters were : the pyrolysis temperature ; the isothermal duration ; the weight of the feedstock ; the type and the content of plastic in the mixture and the type of biomass. Pyrolysis and copyrolysis were realized in a rotating autoclave under argon atmosphere for different temperatures. The research on the temperature influence has been restricted between 360 and 450°C because it has been shown that the optimum temperature for the maximum yield of liquids is around 400°C. In a second step, we presented results of liquid phases analysis insisting particularly on the distillate fraction. Concerning heavy fraction, we only gave results of analysis and chromatographic separations done in our laboratory. We have also studied by GC-MS the composition of light liquids products stemming from the pyrolysis of atactic polypropylene and the influence of the type of biomass used during the copyrolysis of this plastic with Avicel cellulose, hydrolytic lignin and pine or beech wood on the composition. We continued by studying the influence of the type of plastic in mixture with beech wood on the light liquids composition. Then we studied effect of different content of plastic (atactic polypropylene) in mixture with beech wood on this composition.

It can be seen that the wood biomass is decomposed at a lower temperature than plastics. In order to examine the mutual influence of biomass and plastics on their thermal behaviours the mixtures biomass/plastics (1/1 weight ratio) were studied. In general, we can note that the domains of degradation are well differentiated. Cellulose starts to react at lower temperature and clear peaks of degradation are always observed for the cellulose and plastics. As expected, beech wood and lignin start to react at a temperature as low as 200°C. It should be add that the characteristic temperatures of the mixtures change only slightly in comparison with those of each component. In all runs with

the mixtures of plastic and biomass of different origins, the results were similar. The obtained results are in good agreement with those of Jakab et al.

In order to investigate the influence of sample preparation, a mixture of cellulose impregnated with aPP was studied. For this purpose, dry cellulose was mixed with an aPP solution in toluene during 1 hour at room temperature and toluene was evaporated under vacuum at 80°C. The obtained results did not change significantly from the decomposition profile.

According to the obtained results, the mutual influence of biomass and plastics during the thermal decomposition is not evidenced. To conclude, the degradation of single component in biomass and plastic mixtures are clearly independent, at least during the heating period of the thermolysis (from 25°C to the final temperature of the thermal treatment).

The influence of pyrolysis temperature on the products yields has been studied using mixtures of beech-aPP (1:1 weight ratio). The main effect of increasing temperature is higher amounts of gas and light liquid, whilst the yields of water and heavy liquid fractions continuously decrease. The maximum yield of light liquid (18.5 wt.%) is obtained at 400°C. The obtained results could be explained by the cracking of heavy liquids from aPP and wood to light liquids at temperature above 400°C.

At 360°C, in agreement with thermogravimetric results, the major gases are produced from biomass decomposition. Logically, a higher temperature leads to an increasing hydrocarbons production from plastics.

The effect of run duration on the biomass/plastic co-pyrolysis products yield was also investigated at 400°C. In our experimental condition, no significant evolution of the products distribution is observed from 1 to 3 hours. That certainly means that equilibrium conditions are reached up in less than 1 hour in the co-pyrolysis process.

Some experiments have been done in order to study the influence of the reaction pressure on the beech/a-PP mixture (1:1 weight ratio). It is assumed that the change of partial pressure of volatile substances could influence the final co-pyrolysis products distribution. The reaction pressure is increased approximately by 2 times by the increasing initial feedstock weight inside autoclave from 6 g to 30 g. It can be seen that the yield of light liquids in co-pyrolysis run is higher than in pyrolysis runs of each component of this mixture.

The influence of biomass/plastic composition on the co-pyrolysis products yield was investigated at 400°C for the beech/aPP, pine /aPP, and cellulose/aPP mixtures. It can be seen that the yield of both light and heavy liquid fractions increase with the plastic content. But, the distribution between light and heavy liquids strongly depends on the biomass/aPP ratio. In our case, the maximum yield of light liquids is obtained for the 20 wt.% biomass/80 wt.% aPP mixtures (43,5 wt% for beech/aPP and

37,1 wt% for cellulose/aPP). Clearly, the yield of light liquids (in both cases) are more than 2 times higher, as compared to the expected ones calculated as a sum of light liquid fractions produced by pyrolysis of each separated component. The results for co-pyrolysis pine/aPP mixture are similar.

The gaseous products of the pyrolysis of aPP alone contain more than 75% mol. of olefins. In the gaseous products of the beech/aPP mixture (20/80 weight ratio) only approximately 8 % wt. of the unsaturated hydrocarbons were detected. Taking these data into account, it is possible to suppose that the olefinic products from aPP thermal conversion react with some products from cellulose and beech depolymerization. The result is the light liquids formation. This assumption will explain the synergistic effect observed in the pyrolysis of the biomass/aPP mixtures. According to Jakab et al., the solid products from wood decomposition certainly also play a role on some depolymerisation pathways of the polypropylene leading to light liquids.

In order to study the influence of the biomass origin on the degree of biomass/plastic mixture conversion and product yields, some experiments were carried out at 400°C with fixed composition (biomass/plastic 1:1 weight ratio). Among the studied biomass samples, the lignin and aPP mixture allows as expected the highest yield of char and the lowest yields of water and light liquid fraction. In the case of cellulose/aPP, a two times increase of water and light fraction yields are observed in comparison with lignin/aPP. The mixtures of beech and pine woods with aPP give similar yields of char and gaseous products. But the yield of light fraction of pine/aPP products is higher and, accordingly, the yield of heavy fraction is lower than beech/aPP run. Beech and pine woods have approximately similar elemental composition, components distribution and thermal behaviours. These data indicate that the difference between the co-pyrolysis of pine and beech woods with plastic is not simply connected with elemental composition, content of wood components or thermal decomposition profiles but probably, can be explained by specific chemical properties of these two kinds of wood (hardwood and softwood).

The origin of plastic has a significant influence on the distribution of products in biomass/plastic co-pyrolysis. The yields of light liquids from beech/ plastic mixtures (1:1 weight ratio) decrease in the following sequence : iPP > aPP > PE, whilst the yields of heavy liquids increase in the same order. It can be concluded that the lowest yield of light liquids is obtained from mixture of biomass with the most thermally stable plastic. Furthermore, the strong effect of polymers tacticity is observed for aPP and iPP. It should be added, that the studied polymers have different characteristics. For example, aPP has a M_n close to 900 by comparison to $M_n = 10\ 000$ for iPP. It is well known that the polymerisation degree has a strong influence on the thermal degradation of a polymer.

As demonstrated in the present work, the mixtures of the different types of biomass and polyolefinic polymers can be radically converted to liquid products by pyrolysis under inert atmosphere in the autoclave conditions. At 400°C the maximum yield of both light and heavy liquids is observed. At this temperature, the most important parameter for the liquid production, especially for light fraction, is the biomass/plastic ratio of the feedstock. Yield of light fraction close to 40 wt% are obtained for the 20/80 weight ratio of biomass/aPP mixture in the used experimental conditions. In general, the evolution of products is additive in the range 100 wt% to 50 wt% biomass (in weight). For the runs with plastic content higher than 50 wt%, non additive phenomena occur leading to higher light liquids production.

The origin of biomass as well as the type of polymers plays an important role on the final products distribution. More surprisingly the tacticity of polymers seems to have a great influence on the final products distribution. Obtained results demonstrate the potential of wood/plastic co-pyrolysis process for utilization of lignocellulosic and plastic waste in liquids production.

SOMMAIRE

PREAMBULE	1
CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	9
1. L'ENERGIE DANS LE MONDE	10
1.1. L'énergie éolienne.....	13
1.2. L'énergie solaire	14
1.3. L'énergie hydroélectrique	15
1.4. L'énergie géothermique	16
1.5. Les énergies issues de la biomasse.....	17
1.5.1. Les biocarburants	18
1.5.2. Le biogaz.....	19
1.5.3. Le bois.....	23
1.6. La production d'énergie en France par source d'énergie renouvelable.....	24
2. LE BOIS	26
2.1. La forêt française.....	26
2.1.1. Les caractéristiques.....	27
2.1.2. Les entreprises et les emplois dans la filière bois	27
2.2. La forêt Lorraine	32
2.2.1. Les caractéristiques.....	32
2.2.2. Les entreprises et les emplois dans la filière bois.....	33
2.3. La forêt de la division de Saint-Avold	35
3. LES DECHETS DE L'INDUSTRIE DU BOIS EN LORRAINE	35
3.1. Les plaquettes	36
3.1.1. Définition.....	36
3.1.2. Origine	37
3.1.3. Valorisation.....	37
3.2. Les sciures.....	37
3.2.1. Définition	37
3.2.2. Origine	37
3.2.3. Valorisation.....	38
3.3. Les écorces.....	38
3.3.1. Définition	38
3.3.2. Origine	38

3.3.3. Valorisation.....	38
3.4. <i>Les dosses et les délignures</i>	39
3.4.1. Définition	39
3.4.2. Origine	39
3.4.3. Valorisation.....	39
3.5. <i>Les chutes de bois secs et les rebuts de fabrication (hors scierie)</i>	39
3.5.1. Définition	39
3.5.2. Origine	39
3.5.3. Valorisation.....	40
3.6. <i>Les copeaux</i>	40
3.6.1. Définition	40
3.6.2. Origine	40
3.6.3. Valorisation.....	40
3.7. <i>Les chutes de sciages (chutes courtes)</i>	41
3.7.1. Définition	41
3.7.2. Origine	41
3.7.3. Valorisation.....	41
3.8. <i>Les chutes de panneaux de particules</i>	41
3.8.1. Définition	41
3.8.2. Origine	42
3.8.3. Valorisation.....	42
3.9. <i>Les culées et les purges</i>	42
3.9.1. Définition	42
3.9.2. Origine	42
3.9.3. Valorisation.....	42
3.10. <i>Les poussières</i>	42
3.10.1. Définition	42
3.10.2. Origine	43
3.10.3. Valorisation.....	43
3.11. <i>Divers</i>	43
3.11.1. Les noyaux de déroulage	43
3.11.2. Les chutes de tranchage et de déroulage.....	43
3.11.3. Les chutes de mélamine	44
3.12. <i>Récapitulatif</i>	44

4. BIBLIOGRAPHIE.....	49
Chapitre II : Analyses Thermiques et Modélisation Cinétique	51
1. Introduction.....	52
2. Mécanismes et modèles cinétiques	55
2.1. Modèles simplifiés	55
2.2. Modèles complexes.....	58
3. Analyses thermogravimétriques et étude cinétique de la pyrolyse de la cellulose, du xylane et du bois.....	62
3.1. Partie expérimentale	62
3.1.1. Echantillons : caractérisation et préparation	62
3.1.2. Appareillage.....	63
3.1.3. Mode opératoire	65
3.2. Analyses thermogravimétriques	65
3.2.1. Reproductibilité, effet de la vitesse de montée en température et effet de masse	65
3.2.2. La pyrolyse de la cellulose, du xylane et de la lignine hydrolytique.....	69
3.2.3. La pyrolyse du bois.....	73
3.2.4. La co-pyrolyse biomasse-plastique.....	74
3.2.5. La pyrolyse du bois et l'influence des pré-traitements	81
3.3. Analyse cinétique formelle	83
3.3.1. Modèles réactionnels	83
3.3.1.1. Détermination de l'ordre de la réaction de thermolyse en mode dynamique.....	85
3.3.1.2. Réaction cinétique d'ordre 1	87
3.3.1.3. Généralisation	88
3.3.1.4. Modèle mathématique.....	88
3.3.2. Mise au point d'un programme de modélisation en ligne.....	91
3.3.2.1. Lissage des données expérimentales.....	92
3.3.2.2. Estimations des paramètres initiaux	93
3.3.2.3. Choix de la méthode de résolution du solveur.....	95
3.4. Paramètres cinétiques de la pyrolyse	95
3.4.1. Reproductibilité, effet de la vitesse de montée en température et effet de masse	95
3.4.2. Pyrolyse de la cellulose, du xylane et de la lignine	97
3.4.3. Pyrolyse du bois.....	100
3.4.4. Co-pyrolyse biomasse-plastique	102

3.5. Conclusions.....	104
4. Etude du comportement thermique de la cellulose par spectroscopie infrarouge en chambre d'environnement	109
4.1. Appareillage, méthodologie, échantillon	110
4.2. Résultats et discussion	111
4.2.1. Traitements thermiques de la cellulose (de la température ambiante à 270°C, sous azote et air).....	112
4.2.2. Traitement thermique du résidu R1 (sous azote).....	113
4.2.3. Oxydation du résidu R2 à 300°C	114
4.3. Conclusions.....	115
5. Bibliographie	116
 Chapitre III : Production et Analyse des Liquides de Pyrolyse	 124
1. Production de liquides de pyrolyse en autoclave rotatif	129
1.1. Partie expérimentale	129
1.1.1. Mode opératoire	129
1.2. Résultats et discussion	130
1.2.1. Influence de la température de pyrolyse	130
1.2.2. Influence de la durée du traitement thermique	131
1.2.2.1. Influence du temps sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion.....	131
1.2.2.2. Influence de la durée de l'isotherme sur la composition gazeuse.....	132
1.2.3. Effet de la masse initiale.....	133
1.2.3.1. Effet de la masse initiale sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion	133
1.2.3.2. Effet de la masse initiale sur la composition gazeuse.....	134
1.2.4. Effet du plastique	134
1.2.4.1. Effet du type de plastique sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion	135
1.2.4.2. Effet du type de plastique sur la composition gazeuse	135
1.2.5. Influence de la teneur en plastique dans le mélange.....	136
1.2.5.1. Influence de la teneur en plastique sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion	136
1.2.5.2. Effet de la teneur en plastique sur la composition gazeuse	138

1.2.6. Influence du type de biomasse.....	138
1.2.6.1. Influence du type de biomasse sur les rendements des produits de réaction et sur le degré de conversion	139
1.2.6.2. Effet du type de biomasse sur la composition gazeuse.....	139
1.3. Conclusions.....	140
2. Caractérisation des liquides de pyrolyse.....	142
2.1. Partie expérimentale.	144
2.1.1. Analyses thermogravimétriques (ATG).....	144
2.1.2. Spectrométrie de masse couplée à la chromatographie gazeuse (GC-MS)	144
2.1.3. Spectroscopie Infrarouge en mode Attenuated Total Reflectance (IR-ATR).....	145
2.1.4. Analyse élémentaire (CHON).....	145
2.1.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	146
2.1.6. Chromatographie sur colonne (étude des liquides lourds).....	146
2.1.7. Chromatographie en phase gaz (GC).....	147
2.2. Analyses des liquides légers	147
2.2.1. Composition des liquides légers issus de la pyrolyse du polypropylène atactique ...	148
2.2.2. Influence du type de biomasse sur la composition des liquides légers.....	148
2.2.3. Influence du type de plastique sur la composition des liquides de pyrolyse	151
2.2.4. Influence de la composition du mélange de départ.....	154
2.2.5. Conclusions.....	156
2.3. Liquides lourds	160
2.3.1. Analyses élémentaires.....	160
2.3.2. Analyses thermogravimétriques	161
2.3.3. Analyses RMN.....	161
2.3.4. Séparation chromatographique	162
2.3.5. Conclusions (fractions liquides lourds)	166
2.4. Conclusions du chapitre.....	166
3. Bibliographie	169
 Conclusions générales.....	 171
 Liste des figures	 177
 Liste des tableaux.....	 183

Annexe 188

Préambule

COPERNICUS
CONTRAT ACTION CONCERTEE
N° IC15-CT 98-0804
(DG 12 – MZCN)

ACRONYME : BIOVAL NETWORK

*WOOD BIOMASS AND WASTE UPGRADING :
DEVELOPMENT AND APPLICATION OF CLEAN
PROCESSES FOR FINE CHEMICALS, OILS AND CARBON
SORBENTS PRODUCTION*

DUREE 36 MOIS
DEBUT : 1^{er} Octobre 1998

COORDINATEURS (CONTRACTANTS) :

GRUBER R. LTAC METZ
KUZNETSOV B. ICCT KRASNOÏARSK

Ce réseau regroupe 13 laboratoires de 6 pays d'Europe de l'Ouest et de l'Est. Les équipes participant à ce programme pour les pays de l'Europe de l'Est sont :

- Institute of Chemistry and Chemical Technology, Russian Academy of Sciences, Department of Chemistry and Natural Organic Materials, Krasnoyarsk, Russie (Pr. B.N. Kuznetsov) ;
- Institute of Bioorganic Chemistry Siberian, Russian Academy of Sciences, Boreskov Institute of Catalysis, Department of Non-Traditional Catalytic Processes and Technologies, Novosibirsk, Russie (Dr. V. Parmon) ;
- Siberian State Technological University, Department of Wood Chemistry and Technology, Krasnoyarsk, Russie (Pr. S. Repyakh) ;
- Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Laboratory of Coal Chemistry, Wroclaw, Pologne (Dr. J. Bimer) ;
- Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences, Analytical Laboratory, Gliwice, Pologne (Dr. A. Krzton) ;
- Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Department of Coal Chemistry, Donetsk, Ukraine (Dr. T. Shendrick).

Les participants pour les pays de l'Europe de l'Ouest sont :

- Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyses Chimiques, Université de Metz, France (Pr. R. Gruber) ;
- Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, France (Pr. G. Djega-Mariadassou) ;
- Laboratoire de Chimie 1 – Faculté des Sciences, Université Henry Poincaré Nancy I, France (Pr. D. Nicole) ;
- Centre de Recherche sur la Matière Divisée – UMR 0131, CNRS, Université d'Orléans, France (Pr. J.-M. Guet) ;
- Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Carboquímica, Saragosse, Espagne (Dr. V. Cebolla) ;
- Institut für Thermische Energietechnik – FG Thermodynamic, Universität Gesamthochschule Kassel, Allemagne (Pr. W. Klose) ;
- Laboratoire de Chimie et Applications, Université de Metz, France (Pr. J.V. Weber).

Les objectifs de ce projet BIOVAL Network sont en relation avec l'étude des procédés chimiques de transformation de la biomasse et la valorisation des déchets. Dans ce cadre, les directions de recherche suivantes ont été définies :

- la sélection de technologies propres pour transformer des polymères commerciaux en composés organiques (chimie fine) ou en huiles biologiques ;
- l'exploration de nouvelles voies de valorisation des déchets du bois par des co-procédés avec des charbons sapropelliques spéciaux ou des plastiques par pyrolyse ou/et hydrolyse ;
- le pré-traitement chimique du bois et des déchets afin d'améliorer leur valorisation pour la production d'huiles bio et d'adsorbants ;
- l'extraction, l'isolation, l'identification et la caractérisation des produits intermédiaires et finaux par un large panel de méthodes physico-chimiques.

L'originalité de cette action concertée réside dans un besoin réel, d'une part pour les pays de l'ouest, de trouver des solutions efficaces pour valoriser les déchets de bois et d'autre part pour les pays de l'est, de développer des nouvelles voies technologiques propres pour l'industrie du bois.

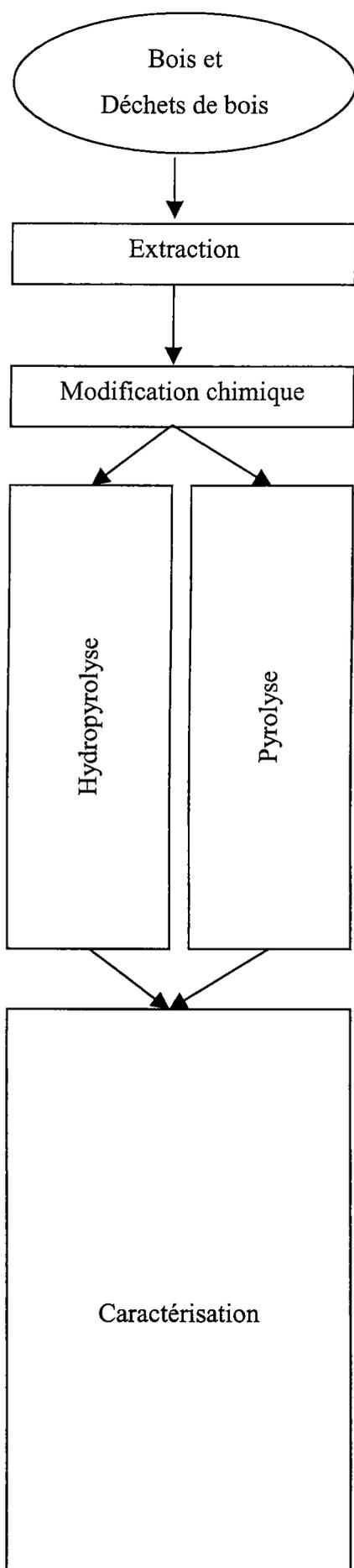
Soit plus précisément, les objectifs de ce programme sont :

- l'optimisation de la production de composés cibles (syringaldéhyde, vanilline, acide lévulinique...) par de nouveaux procédés catalytiques et des procédés intégrant l'hydrolyse et l'oxydation du bois et des déchets ;
- l'optimisation des rendements de liquides et de la composition lors des conversions thermiques ;
- l'optimisation de la production de produits solides.

Les tâches principales de ce travail de coopération sont :

- l'optimisation de la composition des liquides et des composés à valeur ajoutée produits pour leurs utilisations dans les usines chimiques et biochimiques en accord avec les spécifications industrielles ;
- le développement et la validation de méthodes efficaces pour l'extraction et les analyses.

La page suivante présente le diagramme de la répartition des tâches au sein du réseau.



Caractérisation par chaque partenaire par ses propres méthodes

Extraction supercritique et sohxlet : Saragosse

Extraction liquide-liquide et pilote : Metz

Extraction liquide-solide et pilote : Krasnoïarsk

Varsovie

Donetsk

Expériences à l'échelle du laboratoire :

Expériences thermogravimétriques : Metz

Expériences en réacteur ouvert : Londres

Hydropyrolyse (500°C, 30 atm, H₂) : Bruxelles

Co-procédé biomasse-plastique : Bruxelles et Krasnoïarsk

Co-procédé bois-charbon : Kemerovo

Pyrolyse catalytique : Krasnoïarsk

Réacteurs statique et dynamique : Krasnoïarsk

Procédés d'oxydation et d'hydropyrolyse intégrées : Krasnoïarsk

Démonstration à l'échelle industrielle (lit fluidisé) :

Krasnoïarsk et Omsk

Caractérisation des solides :

Par TEM, MEB : Paris

Par SAXS : Orléans

Porosité : Bruxelles, Novosibirsk et Orléans

Microscopie optique : Bruxelles

Par spectroscopie IR : Gliwice et Metz

Caractérisation des liquides :

Par GC-MS : Paris, Nancy et Metz

Par méthodes chromatographiques : Saragosse et Metz

Par spectroscopie IR : Gliwice et Metz

Par RMN : Nancy et Novosibirsk

Extraction :

Extraction supercritique et sohxlet : Saragosse

Extraction liquide-liquide : Metz

Extraction solide-liquide : Krasnoyarsk

Dans le cadre du réseau Bioval, mon travail a consisté à caractériser les comportements thermiques des échantillons étudiés. Ceci a été réalisé au Laboratoire de Chimie et Applications de l'Université de Metz et à l'Université de Kassel [stage de 3 mois (avril – juin 2000)] par analyse thermique en utilisant des configurations expérimentales différentes. Les échantillons définis dans le cadre du réseau sont présentés dans le Tableau 1.

Matériau	Quelques caractéristiques
Cellulose Avicel	Merck [CAS N° 9004-34-6]
Lignine hydrolytique	C 62,7 %, H 5,8% et O 29,1% (m/m % d.a.f.), cendres 1,16% (db)
Bois de hêtre	C 46,8%, H 6,1%, O 45,7% (m/m % d.a.f.), cendres 0,74% (db)
Bois de tremble	C 49,0%, H 5,6%, O 45,3% (m/m % d.a.f.), cendres 0,50% (db)
Bois de PIn	C 47,1%, H 5,1%, O 43,4% (m/m % d.a.f.), cendres 1,30% (db)
Polypropylène	C 81,4%, H 13,2%, O 2,0% (m/m % d.a.f.)
Polyéthylène	C 85,4%, H 14,4%, O < 0,3% (m/m % d.a.f.)

Tableau 1 : Echantillons définis dans le cadre du réseau Inco-Copernicus

Dans un deuxième temps, les résultats de la pyrolyse de bois en autoclave (montage de l'Institute of Chemistry and Chemical Technology de Krasnoïarsk) ont été étudiés. Ce travail a été réalisé en partie lors d'un stage de 6 mois à Krasnoïarsk (avril – septembre 1999). Considérant que de nombreux composites biomasse-plastique sont actuellement préparés, ou que la valorisation des déchets nécessite le traitement de produits de la biomasse et de matières plastiques, nous avons donc aussi examiné la co-pyrolyse bois-plastique en autoclave.

Nous avons plus particulièrement insisté dans ce travail sur l'analyse de la fraction des liquides « légers » (point d'ébullition < 180°C sous pression normale) dans nos expériences.

Le Consejo Superior de Investigaciones Cientificas de Saragosse s'occupe notamment de l'analyse des fractions des liquides « lourds » dans le réseau. Quelques résultats obtenus par nos deux équipes seront comparés.

Par conséquent, l'organisation de la présentation de mon travail sera :

- Chapitre I : Introduction générale
- Chapitre II : Analyses thermiques et modélisation cinétique
- Chapitre III : Production et analyse des liquides de pyrolyse
- Conclusions générales

Dans le Chapitre I, nous présenterons la situation énergétique actuelle et rappèlerons quelques chiffres clés sur le bois en détaillant, notamment, ses utilisations en France et en Lorraine. Puis, quelques méthodes de valorisation du bois dans le monde seront décrites.

L'objectif du Chapitre II sera de caractériser les comportements thermiques des échantillons choisis dans le cadre du réseau Bioval par analyse thermogravimétrique (ATG) et par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (DRIFT) en chambre d'environnement. Dans un premier temps, la reproductibilité et l'influence des conditions opératoires sur la thermolyse de la cellulose seront étudiées. Puis dans une seconde étape, des pré-traitements et l'addition de minéraux seront effectués sur la biomasse pour analyser leurs effets lors de la pyrolyse. Puis, nous proposerons un traitement mathématique en ligne des données de la thermogravimétrie conduisant à la détermination des paramètres de la cinétique formelle pour l'ensemble des échantillons. Nous caractériserons aussi les polymères synthétiques (polypropylènes atactique et isotactique et polyéthylène) utilisés dans le chapitre III dans la co-pyrolyse biomasse-polymère. De même, nous présenterons les résultats de la pyrolyse des mélanges bois-plastiques par les méthodes thermogravimétriques. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous suivrons aussi et étudierons le comportement thermique de la cellulose par infrarouge en mode réflexion diffuse en chambre d'environnement.

Dans le Chapitre III, nous décrirons et discuterons les résultats de la pyrolyse de bois (et de déchets de la biomasse) et de la co-pyrolyse de mélange bois-plastique. Nous traiterons, tout d'abord, des distributions des produits gazeux, liquides et solides obtenus par pyrolyse et co-pyrolyse de bois (hêtre et pin), de cellulose et de lignine seuls ou en présence de polypropylène ou de polyéthylène. Les paramètres qui seront étudiés sont : la température de pyrolyse ; la durée de l'isotherme ; le poids de la charge de départ ; le type et la teneur dans le mélange du plastique et le type de biomasse. La pyrolyse et la co-pyrolyse ont été réalisées dans un autoclave rotatif sous atmosphère d'argon pour différentes températures. La recherche de l'influence de la température a été limitée entre 360 et 450°C car il a été montré que la température optimum pour un rendement maximum de liquides se situe aux environs de 400°C. Puis dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats des analyses des phases liquides en insistant plus particulièrement sur la fraction distillable. Nous donnerons, uniquement pour les fractions lourdes, les résultats des analyses et des séparations chromatographiques effectuées dans notre laboratoire. Nous étudierons par GC-MS la composition des produits liquides légers issus de la pyrolyse du polypropylène atactique puis l'influence du type de biomasse utilisé lors de la co-pyrolyse de ce plastique avec de la cellulose Avicel, de la lignine hydrolytique ou du bois de hêtre et de pin sur la composition. Nous poursuivrons par l'étude de l'influence du type de plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) sur la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse avec du bois de hêtre.

Puis nous étudierons l'effet de différentes teneurs en plastique (aPP) dans un mélange avec du bois de hêtre sur cette composition.

Chapitre I :

Introduction Générale

Le bois est historiquement la plus ancienne source d'énergie et de matériau de l'humanité. Il a été aussi le premier utilisé pour le développement des techniques, dans la construction et la fabrication d'outils par exemples. Aujourd'hui, l'utilisation énergétique directe du bois est devenue marginale en comparaison aux applications du bois-matériau (ou matière première). Nous citerons simplement ses utilisations dans le bâtiment, l'ameublement ou la pâte à papier.

Au XXI^{ème} siècle, la consommation croissante des énergies fossiles, le développement industriel et la croissance démographique affectent sensiblement notre qualité de vie avec des conséquences prouvées sur notre santé ou sur le climat terrestre. Ceci influence sans doute nos comportements individuels et collectifs et nous conduit à rechercher des sources d'énergie alternatives (solaire, géothermique ou biomasse).

Le but de cette introduction est de présenter la situation énergétique actuelle, puis de rappeler quelques chiffres clés sur le bois, en détaillant notamment ses utilisations en France et en Lorraine. Puis de décrire quelques méthodes de valorisation du bois dans le monde.

1. L'énergie dans le Monde

L'énergie est nécessaire au développement économique et social. Elle permet de satisfaire les besoins des habitants de la planète : alimentation, confort, communications et déplacements. Malheureusement, les atteintes à l'environnement naturel et à la santé causées par la production et

la consommation d'énergie sont nombreuses et très diverses : grands accidents industriels, pollution des eaux et de l'air, aggravation de l'effet de serre, déforestation et désertification, accumulation des déchets radioactifs¹...

Trois grandes familles de sources énergétiques sont actuellement utilisées :

- les énergies fossiles (le pétrole, le gaz naturel, le charbon et le lignite) ;
- l'énergie nucléaire ;
- les énergies renouvelables (hydraulique, solaire, éolienne, issue de la biomasse).

La répartition de ces énergies consommées dans le monde est la suivante : 38% pour le pétrole, 24% pour le charbon, 19% pour le gaz, 7% pour l'hydroélectricité, 6% pour la biomasse et 6% pour le nucléaire (Figure I.1).

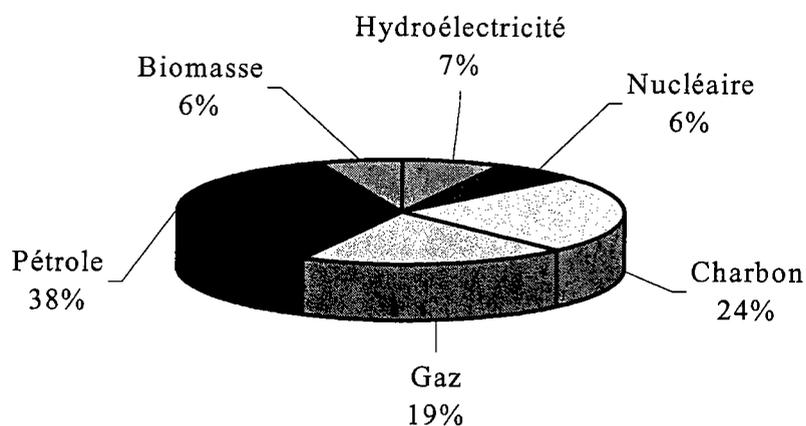


Figure I.1 : Bilan énergétique mondial pour l'année 1998 (en %)¹

En près d'un quart de siècle, la consommation de combustibles solides (charbon et lignite) a augmenté de 30%, celle du gaz naturel de 67%, celle de l'électricité nucléaire a été multipliée par 11. La part du pétrole brut, qui a diminué en valeur relative, a progressé de 12% en valeur absolue et conserve de loin la première place des énergies consommées².

La dépendance vis à vis des énergies fossiles a un prix et comme le passé nous l'a montré (en 1973 avec la guerre du Kippour, en 1979 puis en 2000 avec les chocs pétroliers), ceci conduit à des crises économiques et politiques mondiales. De plus, les ressources d'énergies fossiles et nucléaire ont une durée de vie limitée dans le temps (Tableau I.1).

	Durée de vie
Nucléaire (uranium)	30 (+10) ans
Charbon	>200 ans
Gaz	65 ans
Pétrole	43 ans

Tableau I.1 : Durée de vie des énergies fossiles et nucléaire (ressources prouvées)²

La mise en œuvre de nouvelles technologies devient une priorité, d'où l'intérêt porté actuellement aux énergies renouvelables. En France, elles font l'objet de quatre programmes³ : le programme Bois-Energie, le programme EOLE 2005, le programme HELIOS 2006 et le programme Biogaz.

Le programme Bois-Energie, engagé par l'Ademe, vise l'installation de 1 000 nouvelles chaufferies collectives et industrielles au bois. De plus, suites aux tempêtes de décembre 1999, l'Ademe s'est rapprochée de la filière bois et énergie afin de trouver les meilleures solutions de valorisation des « petits bois » délaissés ou abandonnés après l'exploitation des grumes de sciage. La décision du Gouvernement de faire bénéficier l'ensemble des travaux d'exploitation forestière du taux réduit de TVA à 5,5% contribue positivement à ces travaux.

Le programme EOLE 2005 vise à porter le parc éolien français, à l'horizon 2005, à un niveau compris entre 250 et 500 MW. Au début de l'an 2000, EDF a déjà sélectionné 55 projets d'une puissance totale de 361 MW.

Le programme HELIOS 2006, conduit par l'Ademe, vise à installer 50 000 chauffe-eau solaires individuels ainsi que 25 000 m² de capteurs solaires pour la production d'eau chaude collective d'ici à 2006. L'Ademe a fait entrer ce programme dans sa phase opérationnelle dès le printemps 2000.

Le programme Biogaz s'est manifesté par un appel à propositions Biogaz-Electricité lancé en 1998 par EDF. A l'issue de cet appel, l'entreprise nationale a retenu 5 projets de valorisation électrique du biogaz de décharge, pour une capacité totale de 12,9 MW.

De plus, les énergies renouvelables présentent un triple intérêt : environnemental, économique et pour l'aménagement du territoire. Il serait illusoire cependant de considérer que les énergies renouvelables ne présentent aucun risque pour l'environnement. La déforestation due à une utilisation accrue et non maîtrisée du bois, les inconvénients de certains barrages hydroélectriques, l'esthétique parfois contestable d'installations solaires, la dégradation des paysages et le bruit imputable aux éoliennes constituent autant d'effets négatifs qui freinent leur développement. Par contre, c'est un élément de lutte contre l'émission des gaz à effet de serre (essentiellement issus des combustibles fossiles) et contre la pollution atmosphérique (l'installation d'un million de toits solaires équivaut à supprimer de la circulation 850 000 véhicules)⁴. Il est donc incontestable que le recours aux énergies renouvelables, qui s'inscrit dans un objectif de respect des générations futures (il permet de conserver les réserves d'énergie fossiles), est globalement favorable à l'environnement⁵.

Les énergies renouvelables sont coûteuses car elles supposent d'une part, des investissements de base importants (concernant l'énergie solaire, le coût global se répartit entre 90% pour l'investissement et 10% pour le fonctionnement alors que pour un système diesel, le ratio est plus proche de 50-50) et d'autre part, des efforts de recherche indispensables pour améliorer les

technologies actuelles et accroître leur efficacité. Cependant, les avantages économiques que l'on peut escompter ne sont pas négligeables en terme de valorisation de nos ressources, de créations d'emplois ou en vue de l'exportation de technologies. En effet, elles permettent de valoriser les ressources nationales. En France, le bois est un combustible abondant et peu cher car l'origine du bois-énergie est la suivante⁶ :

- forestière à 62% (rondins mais aussi résidus de l'exploitation comme les houppiers et les branchages) ;
- des déchets de l'industrie du bois et de la pâte à papier à 20% ;
- des bois de rebut à 11% (palettes, cageots, caisses, bois de démolition) ;
- des déchets de bois de l'agriculture à 7% (piquets, poteaux...).

Les énergies renouvelables sont créatrices d'emplois. Le Livre blanc de la Commission des Communautés européennes indique que l'énergie éolienne a déjà créé 30 000 emplois en Europe, que la biomasse a la particularité de créer de nombreux emplois dans la production de matières premières et que l'énergie photovoltaïque est à l'origine de nombreux emplois d'exploitation et d'entretien.

De plus, ces énergies permettent de développer des technologies aisément exportables dans les pays en voie de développement. Par exemple, l'énergie solaire peut être adaptée aux besoins d'électrification de ces pays dont la population est souvent dispersée dans un milieu rural de faible densité. A titre d'exemple, le groupe finlandais Neste a réalisé un chiffre d'affaires de 12,5 millions de francs pour l'année 1997 en produisant des modules solaires destinés au Tiers Monde.

Les énergies renouvelables peuvent offrir des opportunités de développement de source décentralisée. Elles constituent la ressource idéale pour les territoires et les sites isolés. Il est certain que l'énergie solaire ou éolienne facilite la décentralisation en dissociant l'apport d'énergie de l'extension du réseau de lignes électriques, source de dépenses et de déperdition d'énergie.

En résumé, les énergies renouvelables regroupent l'énergie éolienne, solaire, hydraulique (centrales hydrauliques, usines marémotrices), géothermique ou issue de la biomasse (bois, carburants verts, bio gaz). Cela représente un ensemble disparate dans lequel l'hydroélectricité et le chauffage au bois occupent une place prépondérante tandis que les usages du solaire, de l'éolien ou de la géothermie restent encore négligeables.

1.1. L'énergie éolienne

La France dispose d'un fort potentiel d'énergie éolienne compte tenu d'une situation géographique particulièrement favorable (côtes de la Manche et de la Mer du Nord, Golfe du Lion...). Le

ministère de l'industrie³ a lancé en 1996 le programme Eole 2005, visant à porter le parc éolien français de 4MW à un niveau compris entre 250 et 500 MW. L'énergie éolienne peut être utilisée pour le pompage de l'eau et la production d'électricité. Cette dernière utilisation peut se révéler intéressante pour les sites éloignés de tout réseau de distribution, compte tenu du coût d'extension de celui-ci. Il s'agit d'aérogénérateurs domestiques qui peuvent fournir au maximum 25 kW pour des besoins individuels. Les coûts de stockage en batterie et de transformation sont assez élevés et portent à 60-80 centimes le kilowatt/heure. Toutefois cette solution est compétitive par rapport au prix de l'électricité fournie par les groupes électrogènes diesel fonctionnant au fioul. On peut donc les recommander pour les sites isolés des réseaux (2 500 à 3 000 sur le territoire hexagonal), pour la Corse ou les départements et territoires d'Outre-Mer. Lorsque les besoins sont relativement importants, il est préférable d'avoir recours à des systèmes hybrides associant une éolienne, une installation solaire photovoltaïque et un groupe diesel. Ces systèmes sont intéressants à partir de quelques centaines de kilowatts, c'est à dire pour de petits réseaux collectifs. La centrale mixte de l'île de la Désirade, en Guadeloupe, produit 35% de l'électricité de l'île. Il existe aussi des éoliennes de grande puissance regroupées dans des « fermes » et raccordées au réseau. La France en compte 14 (9 aérogénérateurs de 300 kW à Dunkerque, 1 éolienne de 200 kW et 4 de 500 kW dans l'Aude). Ce potentiel devrait s'accroître nettement à l'issue du plan Eole 2005⁵.

Bien que le coût de cette énergie se situe maintenant entre 30 et 50 centimes/kWh (le seuil de rentabilité est de 30 centimes), on ne peut pas compter sur un réel développement d'une production centralisée d'électricité « propre » en France tant que les nuisances sonores et visuelles des éoliennes n'auront pas été réduites.

1.2. L'énergie solaire

La filière thermique de l'énergie solaire se compose essentiellement du chauffage passif qui permet de chauffer des habitations, des piscines et de produire de l'eau chaude. En 1990, la France était le pays d'Europe ayant le plus grand nombre d'installations permettant la production d'eau chaude sanitaire en habitat collectif (hôpitaux, casernes, maisons de retraite...)⁵.

La filière photovoltaïque, quant à elle, mérite une attention particulière. L'effet photovoltaïque (découvert par Becquerel en 1839) permet la conversion directe du rayonnement solaire en électricité. Les cellules photovoltaïques (photopiles) produisent un courant continu lorsqu'elles sont éclairées par la lumière du soleil. La croissance des installations photovoltaïques dans le monde a été en moyenne de 23% par an de 1980 à 1995. Ceci est très représentatif de l'intérêt porté à ce type d'énergie qui offre trois principales voies d'utilisation :

- dans les montres, calculettes, téléphones...

- dans l'alimentation en électricité d'habitations, de villages, d'équipements publics ou professionnels éloignés de tout réseau de distribution ;
- dans la production d'électricité raccordée à un réseau de distribution, soit par des toits ou des murs photovoltaïques, soit par des centrales électriques photovoltaïques.

En France, c'est le deuxième type d'utilisation qui semble le mieux adapté à notre économie et notre territoire. A l'instar de l'énergie éolienne, ou en combinaison avec elle, l'énergie photovoltaïque permet d'électrifier des sites isolés. En effet, le coût d'investissement du générateur photovoltaïque est très inférieur à celui du raccordement au réseau électrique. Le coût d'un kilomètre de ligne électrique varie de 100 000 à 250 000 F et le prix du kilowatt solaire a été divisé par 25 en vingt ans (de 14,3 francs en 1975 à 60 centimes en 1995). Les expériences menées dans l'Aude et le Gard montrent que cette solution permet de revitaliser des zones rurales désertées quelques décennies plus tôt.

Par ailleurs, les générateurs photovoltaïques ont un marché potentiel mondial gigantesque pour l'électrification des habitations non raccordables au réseau dans les pays en développement (2 milliards de personnes).

1.3. L'énergie hydroélectrique

L'énergie hydraulique constitue la seconde source de production d'électricité en France. Elle représente près de 15% de la production totale, avec une capacité de 70 TWh en année moyenne. La production réelle varie selon les aléas de l'hydraulicité ; en 1998, elle a été de 66 TWh (13,6% de la production totale)⁷.

Sa contribution en terme de puissance installée est un peu plus importante : elle est de 25 GW soit 22% de l'ensemble des centrales contribuant à l'alimentation des réseaux publics.

L'hydroélectricité, compte-tenu de la possibilité de stocker l'eau dans des réservoirs et de faire démarrer très rapidement les moyens de production, joue un rôle particulièrement important pour assurer l'équilibre saisonnier instantané de la production et de la consommation d'électricité.

Ce développement de l'hydroélectricité résulte d'un important effort d'équipement qui a permis d'utiliser l'essentiel du potentiel de grands aménagements économiquement exploitables. Il a nécessité en particulier la construction de grands barrages⁷.

Les sites propices aux grands aménagements ont été pratiquement tous exploités ; par contre, la petite hydraulique (puissance inférieure à 8MW, actuellement environ 1 700 mini-centrales hydrauliques, dont la production oscille autour de 7,5 TWh par an) conserve un potentiel de

croissance. Compte tenu de son intérêt, notamment énergétique, des actions d'incitation ont été mises en place pour faciliter le développement de cette source d'énergie renouvelable⁷.

1.4. L'énergie géothermique

Le principe de la géothermie consiste à extraire l'énergie du sol pour l'utiliser sous forme de chauffage ou d'électricité. On distingue quatre types de géothermie : la haute, la moyenne, la basse et la très basse énergie⁸.

Le principe des géothermies hautes, moyennes et basses énergies est le suivant : la température croît depuis la surface vers l'intérieur de la Terre. Selon les régions, l'augmentation de température avec la profondeur est plus ou moins forte. Elle varie de 3°C par 100 mètres en moyenne jusqu'à 15°C ou même 30°C. Cette chaleur est produite pour l'essentiel par la radioactivité naturelle des roches constitutives de la croûte terrestre. Elle provient également, pour une faible part, des échanges thermiques avec les zones internes de la Terre dont les températures s'étagent de 1 000 à 4 300°C. Cependant, l'extraction de cette chaleur n'est possible que lorsque les formations géologiques constituant le sous-sol sont poreuses ou perméables et contiennent des aquifères (nappe souterraine renfermant de l'eau ou de la vapeur d'eau)⁸.

La géothermie de haute énergie (> 180°C) et de moyenne énergie (températures comprises entre 100 et 180°C) valorisent les ressources géothermales sous forme d'électricité.

La géothermie basse énergie (températures comprises entre 30 et 100°C) permet de couvrir une large gamme d'usages : chauffage urbain, chauffage de serres, utilisation dans les procédés industriels, thermalisme...

Par rapport à d'autres énergies renouvelables, la géothermie présente l'avantage de ne pas dépendre des conditions atmosphériques (soleil, vent, pluie), ni de la disponibilité d'un substrat (comme pour la biomasse). C'est donc une énergie fiable dans le temps. Cependant, il ne s'agit pas d'une énergie entièrement inépuisable dans ce sens qu'un puits verra un jour son réservoir calorifique diminuer.

Les principales opérations entreprises en France concernent le chauffage de logements collectifs par réseaux de chaleur dans le bassin parisien et en Aquitaine, entre 1982 et 1986. Après avoir surmonté les problèmes techniques et financiers apparus à partir de 1986 (faible rendement des équipements et phénomènes de corrosion sur les sites du bassin parisien), la filière est de nouveau remise sur les rails. Sur 70 opérations lancées, 60 fonctionnent encore dont 41 dans le bassin parisien et 15 en Aquitaine. En assurant le chauffage de 20 000 logements, elles permettent une économie de 170 000 tep/an et évitent le rejet dans l'atmosphère de près de 70 000 tonnes de CO₂ par an. Une remise en état de ces installations urbaines est envisagée par l'Ademe⁸.

Depuis 1987, des recherches sur la géothermie roches chaudes sèches (HDR) sont menées à Soultz, à 50 km au nord de Strasbourg. Elles s'inscrivent dans le cadre d'un programme européen. La technique consiste à injecter de l'eau froide en profondeur dans des puits et à la pomper vers la surface par d'autres puits après que son transfert à travers le réseau de fractures du sous-sol l'ait portée à température. Ce projet est aujourd'hui encore au stade de l'expérimentation⁸.

Nous assistons actuellement, dans l'habitat individuel, au retour des pompes à chaleur (PAC) ou géothermie très basse énergie qui utilisent la chaleur contenue dans le sol pour alimenter un plancher chauffant. Ce principe connu depuis une vingtaine d'années, a subi de notables évolutions techniques qui lui permet de rivaliser avec les moyens de chauffage « traditionnels ». Cependant des dérives commerciales conduisent ses promoteurs à le présenter comme une alternative environnementale crédible aux énergies fossiles et au nucléaire... alors qu'une part non négligeable de l'énergie fournie par une PAC est d'origine électrique. Le principe est le suivant : des capteurs enterrés sont constitués d'un réseau de tubes dans lequel circule un fluide caloporteur (du HCFC R22 dérivé du fréon ou de l'eau glycolée). Pour restituer cette chaleur dans le plancher chauffant de la maison plusieurs solutions existent. La plus répandue consiste à utiliser un « module de transfert » comprenant un compresseur et un ou deux échangeurs. Selon les fabricants, la surface de captage préconisée varie entre 1,5 et 3,5 fois la surface chauffée de l'habitation. Une PAC peut être réversible et permettre au plancher de devenir rafraîchissant en période estivale. Pour 1 kWh électrique consommé, une pompe à chaleur produit en moyenne 2 à 4 kWh de chaleur. Une PAC est donc une forme adoucie de chauffage électrique. Les deux principales qualités de ce mode de chauffage sont liées au mode de diffusion de la chaleur par plancher chauffant basse température et à la part d'énergie gratuite utilisée (qualités que l'on retrouve chez les Planchers Solaires Directs). Par contre des problèmes de gel précoce peuvent apparaître sur certains types de terrain pour des capteurs enterrés à faible profondeur, ainsi que des assèchements estivaux si la fonction rafraîchissement est utilisée. De plus le R22 est nuisible pour la couche d'ozone et devrait à terme être interdit⁸.

1.5. Les énergies issues de la biomasse

La biomasse est tout ce que produisent la terre et les milieux aquatiques par photosynthèse⁹. Elle comprend les arbres, les plantes, les algues mais aussi les résidus de culture (paille, rafles du maïs), les déchets d'élevage, les déchets urbains et agroalimentaires (bagasse de canne à sucre, liqueurs noires des usines de pâte à papier...). La biomasse représente le tiers de la production d'énergies renouvelables en France. La biomasse produit des sources d'énergies aussi variées que les biocarburants, le biogaz ou tout simplement de la chaleur par combustion.

1.5.1. Les biocarburants

Un biocarburant est un complément et/ou un substitut aux carburants fossiles. Produits à partir de biomasse, ces biocarburants présentent deux avantages dans le cadre d'une politique respectueuse de l'environnement : une réduction des émissions de gaz polluants (qui ont un impact considérable sur la santé, la végétation, les bâtiments et l'effet de serre) et la préservation des ressources naturelles fossiles non renouvelables. Ils pourront éventuellement avoir un impact politique qui est de diminuer la dépendance des pays développés vis à vis des pays de l'OPEP¹⁰.

En 2000, les cultures non alimentaires demeurent marginales en France. Pourtant, après la conférence de Rio en 1992, où la plupart des pays industrialisés ont accepté de stabiliser les émissions de carbone (CO₂) dans l'atmosphère à leur niveau de 1990, les biocarburants avaient été promis à un bel avenir. Ces carburants d'origine agricole, issus de matières premières renouvelables, à partir desquelles sont fabriqués le bioéthanol et son dérivé l'ETBE (Ethyl Tertio Butyl Ether) ainsi que le biodiesel ou diester concernent deux filières de cultures : betteraves-maïs-céréales et oléagineux¹¹.

Actuellement, les cultures destinées à la production de biocarburants représentent 350 000 hectares : 324 000 ha d'oléagineux dont 250 000 ha de colza ; 18 000 ha de betteraves et 8 000 ha de blé.

En 1999, les 26 000 ha de betteraves et de blé ont permis de produire 91 000 tonnes d'éthanol. Le bioéthanol est un produit issu notamment, de la fermentation des sucres de betterave, de l'amidon des céréales et du maïs ou de la cellulose du bois¹¹. Un composé dérivé de l'éthanol et d'isobutène, l'ETBE, peut être incorporé comme additif dans l'essence à hauteur de 15%. En Europe, en 1998, plus de 1 200 000 hectolitres d'éthanol issu de blé et de betterave ont ainsi été transformés en ETBE. De nouveaux projets concernant l'éthanol ou l'ETBE sont en cours de développement aujourd'hui dans l'Union Européenne¹¹. Issu d'huiles de colza, de soja ou de tournesol, le biodiesel constitue lui aussi une alternative aux carburants fossiles. Il est utilisé pur ou mélangé à du gazole. Un écobilan complet prenant en compte l'ensemble des rejets émis par ce carburant démontre que l'impact sur l'effet de serre d'un bus roulant au diester est 3 à 4 fois inférieur à celui d'un bus roulant au gazole. C'est une solution simple à mettre en œuvre. Le diester fonctionne avec le matériel existant. Il ne nécessite ni réglage moteur ni investissement financier. De plus, il est distribué par tous les fournisseurs pétroliers habituels. On passe sans problème du gazole au Diester 30 avec une réversibilité totale. Plus de 4 000 véhicules (dont près de 1 200 bus dans le réseau de transports publics) l'utilisent à 30% d'incorporation au gazole dans une trentaine de collectivités locales. D'autre part, on peut d'ores et déjà le trouver à la pompe en mélange à 5% au gazole. Un français sur deux équipé d'un moteur diesel l'utilise ainsi sans le savoir¹².

Actuellement, les biocarburants issus des cultures fournissent 0,9% de la consommation française totale des carburants. Au niveau de l'Union Européenne, dans le Livre Blanc sur les énergies renouvelables, la Commission a fixé comme objectif pour 2010, une part de 12% des sources d'énergies renouvelables dans la consommation intérieure brute de l'Union. Si ces objectifs sont atteints et poursuivis, les jachères s'en trouveront revalorisées et l'agriculture apportera une contribution significative à la protection de l'environnement¹¹.

1.5.2. Le biogaz

C'est un sous produit de la décomposition de la matière organique avec une forte proportion de méthane (environ 70%), le reste est composé essentiellement de CO₂ et de quelques traces de gaz divers selon la nature des effluents. La récupération et le traitement des déchets permettent d'obtenir du biogaz par une réaction de fermentation qui se produit dans un digesteur en milieu anaérobie. Une fois le biogaz capté ou produit, il faut le valoriser le plus efficacement possible. Différentes voies sont envisageables : chaleur seule, électricité seule, cogénération, carburant automobile, injection dans le réseau du gaz naturel¹³. La production de chaleur et d'électricité sont désormais des techniques éprouvées, les deux autres sont encore en phase d'expérimentation et de développement. Le choix entre ces diverses solutions dépend de nombreux critères à la fois techniques et économiques, dans lesquels la nature et la localisation du site de production interviennent pour beaucoup. Le site peut avoir des besoins internes d'énergie (chaleur pour chauffer le digesteur et les locaux, électricité pour alimenter des machines tournantes). Si il n'en a pas, il peut se trouver à proximité d'utilisateurs potentiels de cette énergie (serres, usines, réseaux de chaleur, réseau de transport de gaz, flotte de transport...). Il se peut aussi qu'il soit totalement isolé (cas fréquent pour les décharges), alors la seule valorisation possible sera la production et la vente d'électricité¹³. Quel que soit l'usage final du biogaz, il est quasiment impossible de l'utiliser tel qu'il est produit ou récupéré. La seule fraction valorisable est le méthane qu'il contient en proportion plus ou moins grande et les autres composants sont inutiles, gênants, voire nuisibles. Une ou plusieurs étapes d'épuration sont donc nécessaires. Suivant le mode de valorisation, différents composants sont à enlever (Tableau I.2).

Il existe de nombreux moyens d'éliminer la vapeur d'eau. Si les contraintes de point de rosée ne sont pas trop strictes, un dévésiculateur suivi d'un séparateur diphasique suffira. Pour l'injection dans le réseau, la teneur en eau doit être inférieure à 30 mg/(n)m³ et l'on fera appel à des techniques comme la cryogénie, l'absorption sur glycols ou encore l'utilisation des tamis moléculaires (technique la plus courante). Pour l'usage carburant, la concentration en eau doit encore être divisée

par deux (point de rosée : -25°C), il faudra alors se tourner vers le système PSA (Pressure System Adsorption)¹³.

Valorisation	A enlever
Chaleur	Eau Soufre (H_2S , éventuellement)
Electricité Cogénération	Eau Soufre (H_2S) Organo-halogénés (éventuellement)
Carburant	Eau Soufre (H_2S) Organo-halogénés (éventuellement) CO_2 Métaux (éventuellement)
Réseau gaz	Eau Soufre (H_2S) Organo-halogénés (éventuellement) CO_2 Métaux (éventuellement) Oxygène (éventuellement)

Tableau I.2 : Composants à enlever selon le mode de valorisation¹³

Le soufre, présent sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S), s'enlève assez facilement par passage sur de l'oxyde de fer ou de charbon actif (plus facile à régénérer). On peut également effectuer un lavage à l'eau sous pression qui éliminera aussi le CO_2 . Une petite partie du méthane (environ 8%) se dissout dans l'eau mais le pouvoir séparateur est néanmoins important car les solubilités de H_2S et de CO_2 sont respectivement 85 et 30 fois supérieures à celle du méthane¹³.

On élimine les composés organo-halogénés ainsi que les métaux lourds par passage sur du charbon actif. Le plus souvent, celui-ci est ensuite incinéré. La décarbonatation se réalise par absorption dans l'eau sous pression, mais des tamis moléculaires peuvent également être utilisés. Quant à l'oxygène, on l'élimine par traitement thermique catalytique. Cela présente l'inconvénient de consommer aussi une partie du méthane¹³.

Ces opérations d'épuration, si elles doivent être couplées, ne se font pas dans n'importe quel ordre. H_2S étant un poison pour les catalyseurs, la désulfuration devra précéder le traitement thermique catalytique, qui lui-même précèdera la décarbonatation et la déshydratation, puisque la combustion libère du CO_2 et de la vapeur d'eau. Il faudra alors désulfurer sur charbon actif, car le traitement à l'hydroxyde de fer s'effectue après décarbonatation¹³.

La compression est également une opération critique du conditionnement du biogaz avant utilisation, notamment pour l'injection dans le réseau ou la transformation en carburant. Elle s'opère en une ou deux étapes qui s'intercalent elles-mêmes entre les étapes d'épuration. Le bon choix des matériaux constitutifs des compresseurs, ainsi que des canalisations, vannes... est évidemment primordial au regard des risques de corrosion¹³.

La production de chaleur en brûlant du biogaz en chaudière ou en four est la voie de valorisation la plus ancienne, la mieux maîtrisée et la plus courante. La teneur en méthane du biogaz peut descendre jusqu'à 20% et les contraintes d'épuration sont légères. En général, on peut se contenter d'une déshydratation par dévésiculation et séparation de phases. Une désulfuration peut cependant s'avérer nécessaire si la teneur en H₂S conduit à des rejets soufrés excessifs dans les fumées. Elle s'effectue généralement par passage sur charbon actif à l'aspiration du surpresseur¹³.

On considère que la valorisation thermique du biogaz peut être rentable à partir d'un débit de 100 m³/h. Voici quelques valeurs caractéristiques fournies par l'Ademe et GDF : l'investissement pour une chaudière consommant 500 m³/h de biogaz, située à proximité immédiate de la source, s'élève à environ 900 kF, études et essais compris. Ses frais d'exploitation sont d'environ 225 kF/an. Son fonctionnement économisant de l'ordre de 1,4 MF/an de combustibles commerciaux, le temps de retour sur investissement est particulièrement rapide (moins d'un an). Ce bilan économique se dégrade dès que la distance entre la source de biogaz et son utilisation s'accroît, mais une bonne rentabilité peut encore être atteinte si le débit est supérieur. De nombreuses initiatives de ce genre fonctionnent déjà en France. On peut citer à titre d'exemple la fourniture de vapeur industrielle aux papeteries Emin-Leydier à Saint Vallier (26), le chauffage d'une piscine municipale à Bayeux (14), l'alimentation d'un four métallurgique à Blaringhem (59), la déshydratation de fourrage à Soignolles-en-Brie (77), l'évaporation des saumures de lixiviats à Hersin-Coupigny (62)...

La production d'électricité seule ou en cogénération peut s'effectuer avec une chaudière au biogaz suivie d'une turbine à vapeur. Cette voie très classique pose peu de problèmes techniques et les contraintes d'épuration du biogaz sont celles que réclament les chaudières. L'autre voie, explorée depuis quelques années, consiste à installer des moteurs à gaz, soit à étincelles, soit dual-fuel. Ces derniers sont plus lents, plus souples, plus durables, mais ils sont aussi environ 2 fois plus chers. Les moteurs exigent un biogaz contenant au moins 40% de méthane. Les premières expériences ont connu quelques déboires (comme à Soignolles-en Brie), ce qui a conduit certains exploitants à préférer la voie traditionnelle plus éprouvée et qui évite de traiter le biogaz. Cependant, les motoristes ont su adapter leurs moteurs au nouveau carburant et les spécifications à respecter pour éviter les problèmes essentiellement liés à la corrosion sont désormais connues. Les principales spécifications concernent H₂S (la teneur doit être inférieure à 100 mg/(n) m³) et l'eau (le point de rosée doit être inférieur à 5°C). La teneur en oxygène doit également être inférieure à 4% et les poussières doivent être d'une taille inférieure à 5 microns. Enfin, des valeurs limites de 50 mg de chlore, 25 mg de fluor et 30 mg d'ammoniac par m³ sont à respecter. Les deux premières spécifications impliquent généralement un traitement préalable du biogaz, les autres peuvent être atteintes en contrôlant les conditions de production ou de captage¹³.

On considère que la production d'électricité n'est rentable qu'au-delà d'un débit consommé de 400 m³/h. Les économies d'échelles font que la rentabilité s'améliore avec la puissance installée. Le coût d'investissement tombe ainsi de 10 à 6,6 kF/kWe installé lorsque la puissance passe de 150 à 1 000 kWe. Si l'on compare deux moteurs, l'un de 500 kWe, l'autre de 1 000 kWe, tournant tous les deux 4 760 heures par an et consommant respectivement 350 et 700 m³/h de biogaz, on aboutit à des temps de retour sur investissement respectif de 6 et 4,5 ans, en tenant compte des frais d'exploitation. De nombreux exemples de réalisation de ce type existent en France et à l'étranger (production d'électricité de 25 MW à Montréal par la société MEG International, l'équivalent de 211 millions de kWh produit dans la gigantesque station d'épuration d'Achères aux portes de Paris...) ¹³.

Pour la production de carburant, les spécifications de pureté du gaz sont beaucoup plus sévères que pour les précédentes applications, puisque le biogaz utilisable comme carburant doit contenir un minimum de 96% de méthane. Il faut en outre que le point de rosée soit inférieur à -20°C, ce qui correspond à une teneur en eau inférieure à 15 mg/(n) m³. D'autres exigences sont à respecter : teneur en H₂S inférieure à 100 mg/(n) m³ ; en huile inférieure à 70-200 ppm ; en hydrocarbures liquides inférieure à 1% ; avec une taille de poussière limitée à 40 microns. La séquence typique de préparation est la suivante : compression à 15-20 bars ; désulfuration et décarbonatation par lavage à l'eau sous pression (perte d'environ 8% en méthane) ; déshydratation par le procédé PSA ; déshalogénéation par le passage sur charbon actif (qui sera ensuite généralement incinéré) ; compression à 250-350 bars.

Dans l'analyse économique de cette application, le bénéfice est constitué par les économies réalisées en comparant à une consommation équivalente de gazole, sachant qu'un m³ de biogaz rend les mêmes services énergétiques qu'un litre de gazole. Les économies d'échelles sont ici aussi très importantes. Avec une chaîne de traitement d'une capacité de 50 m³/h, capable d'alimenter 8 bus ou 32 voitures, l'investissement s'élève à un peu plus de 3 MF et les frais d'exploitation à 370 kF/an. Ceci aboutit à un prix de revient du biogaz carburant de 2,11 F/m³, compétitif avec celui du gazole et permettant d'amortir l'investissement en 10 ans. A 15 m³/h, le prix de revient grimpe à plus de 5 F/m³ et l'opération ne peut pas être rentabilisée. Mais à 100 m³/h, le prix de revient s'établit à 1,50 F/m³ et le temps de retour chute à 6 ans. Ces calculs ne valent que dans l'état actuel de la fiscalité. Le biogaz est un carburant particulièrement propre dont la combustion émet beaucoup moins de polluants atmosphériques que celle du gazole ou de l'essence : pas de fumées noires ni de particules ; réduction des émissions de CO (-65%) et de NOx (-30%) ; quasi absence d'hydrocarbures aromatiques et d'aldéhydes ; CO₂ qui ne participe pas à l'effet de serre puisque issu de la biomasse. On peut donc espérer que la future « fiscalité écologique » annoncée par le

gouvernement sera de plus en plus favorable au biogaz. Une des limites de cette valorisation reste néanmoins la distance à parcourir pour que les véhicules viennent s'approvisionner et une autre le surcoût d'adaptation des véhicules. Il est relativement faible pour les véhicules à essence mais encore élevé pour les Diesel (150 kF pour un bus avec un objectif de 90 kF à moyen terme). Un exemple de réalisation est le projet pilote européen lancé par la Communauté Urbaine (CUDL) avec la DG 17. A Lille, ce projet visait à expérimenter un bus fonctionnant au biogaz produit à la station d'épuration de Marquette, en banlieue lilloise. Le procédé de préparation permet d'obtenir un biogaz à 98% de méthane, soit un taux supérieur à celui du GNV (Gaz Naturel Véhicules) classique. L'expérience a été menée avec un bus Agora de Renault Véhicule Industriel et a démontré la viabilité économique et technique du projet. Le rapport des essais a été remis en 1997 à la Commission européenne et l'opération pilote est désormais transformée en exploitation industrielle¹³.

Une dernière voie de valorisation du biogaz est l'injection dans le réseau de distribution. La composition finale du biogaz injectable ainsi que sa pression dépendent évidemment des spécifications imposées par le gestionnaire du réseau. Ces dernières portent principalement sur les teneurs en méthane, en gaz carbonique, en sulfure d'hydrogène et en oxygène ainsi que sur la teneur en composés halogénés. De plus, le gaz injecté doit être odorisé avant l'injection.

Comme la transformation en carburant, l'injection dans le réseau présente l'avantage d'être une valorisation totale, qui n'est affectée par aucun rendement de combustion. La chaîne de préparation et les canalisations de raccordement représentent néanmoins un investissement très lourd et il est admis que l'opération ne peut trouver de rentabilité qu'à partir d'un débit de biogaz brut d'environ 1 000 m³/h.

A l'étranger, il paraît que l'injection dans le réseau de distribution est courante dans certains pays comme le Danemark, les Pays Bas ou la Nouvelle Zélande. On cite souvent l'exemple de la décharge de Tilburg, aux Pays Bas, qui injecte « sans problème » 1 000 m³/h de biogaz dans le réseau de gaz de ville. Les experts de GDF ont visité certaines de ces installations et en ont ramené un constat assez mitigé. En France, la seule opération de ce type se déroule à la décharge de Montech, située à une dizaine de kilomètres de Montauban¹³.

1.5.3. Le bois

Le bois a longtemps été la seule source d'énergie à la disposition des hommes pour leurs besoins domestiques et industriels. Cette prédominance a fini par se traduire par une surexploitation des bois et des forêts dans le courant du XVIII^{ième} siècle. Avec la découverte du charbon, du pétrole et du gaz naturel, le bois a progressivement été relégué à une fonction de chauffage en milieu rural. En

France, la production de bois-énergie reste néanmoins importante. Elle est en effet estimée à 4-5% de la consommation énergétique totale et 33% de la production des énergies renouvelables, derrière l'hydraulique.

Un des ses atouts majeurs est la neutralité des émissions de CO₂ vis à vis de l'effet de serre, si l'on tient compte du carbone réutilisé par la croissance des arbres sur les surfaces replantées. Pour l'ensemble de la filière (approvisionnement, transformation et brûlage du combustible), l'utilisation de bois contribue à l'effet de serre, pour une même quantité produite⁶ :

- douze à quinze fois moins que le charbon ;
- sept à douze fois moins que la filière fioul ou gaz naturel ;
- deux à quatre fois moins que la filière électricité.

L'exploitation de la filière bois-énergie permet aussi d'améliorer la gestion du patrimoine forestier et de stimuler l'économie et l'emploi local. Pour 1 000 tep produites ou distribuées, la filière bois procure 4,5 emplois directs contre 1,4 pour le pétrole et 1,2 pour le gaz.

En France, la consommation totale de bois-énergie est évaluée à 9,5 Mtep, faisant de notre pays le quatrième consommateur de bois-énergie en Europe. Cette consommation est répartie de la façon suivante :

- 8 Mtep dans l'habitat individuel (le bois est l'énergie de base pour 2,8 millions de ménages occupant une maison individuelle, tandis qu'une maison sur quatre utilise le bois- énergie comme appoint) ;
- 1,1 Mtep en auto-consommation dans les industries du bois (1 millier de chaufferies) ;
- 0,27 Mtep dans l'incinération de déchets ménagers ;
- 0,1 Mtep dans les installations collectives ou tertiaires (300 chaufferies bois à alimentation automatique de plus de 200 kW).

De plus cette filière utilise nos ressources naturelles et valorise les déchets forestiers (cette valorisation facilite la gestion des forêts en abaissant le coût des éclaircies et celui de la conversion des taillis en futaies). On peut noter que la filière bois est en voie de modernisation car on voit apparaître de nouveaux produits (plaquettes, sciures compactées) et de nouvelles techniques de boisement, tels les taillis à courte rotation (il s'agit de saules ou de peupliers récoltés au bout de cinq à sept ans, permettant un fort rendement de dix à treize tonnes de bois sec à l'hectare).

1.6. La production d'énergie en France par source d'énergie renouvelable

La production totale d'énergie (électricité et thermique), pour l'année 1998, représente 25 862 ktep (1 GWh équivaut à 0,222 ktep). A titre d'information, le tableau suivant (Tableau I.3) présente la

production d'énergie française de chaque sous classe de source d'énergie renouvelable pour l'année 1998 et distingue l'électricité du thermique. Les chiffres prévisionnels pour l'année 1999 sont aussi reportés¹⁴.

	Production d'énergie 1998		Production d'énergie 1999 provisoire	
	Electricité en GWh	Thermique en ktep	Electricité en GWh	Thermique en ktep
Hydraulique brute *	66 610		77 448	
Eolien raccordé au réseau	34		36	
Eolien non raccordé au réseau (estimé)	1		1	
Solaire photovoltaïque raccordé au réseau (métropole + DOM)	0,15		0,15	
Solaire photovoltaïque non raccordé au réseau (estimé)	2,07		2,07	
Solaire thermique (métropole + DOM)		17		18
Géothermie : électricité				
Géothermie : chauffage urbain		113		113
Géothermie : usage agricole		5		5
Déchets urbains solides : incinérés pour produire de l'électricité seule	215		215	
Déchets urbains solides : incinérés pour produire de la chaleur seule		163		163
Déchets urbains solides : incinérés pour produire de l'électricité et de la chaleur en cogénération	925	443	925	443
Bois et déchets de bois : brûlés par les ménages (climat réel)		7 315		7 045
Bois et déchets de bois : brûlés par le chauffage urbain (climat réel)		305		353
Bois et déchets de bois : brûlés par l'industrie		1 593		1 775
Bois et déchets de bois : brûlés par l'agriculture		36		40
Bois et déchets de bois : brûlés pour produire de l'électricité seule	1 500		1 485	
Résidus de récoltes		79		79
Biogaz issu de décharge : production de gaz, de chaleur et d'électricité	123	16	123	16
Biogaz issu de boues d'épuration : production de gaz, d'électricité et de chaleur	23	58	23	58
Biogaz issu de boues agricoles : production de gaz, d'électricité et de chaleur		0,1		
Biogaz issu d'effluents des IAA** : production de gaz, d'électricité et de chaleur		44		
Biocarburants : production d'éthanol en tant que carburant		64		
Biocarburants : production de diesters en remplacement de carburant diesel		197		

* Usine marémotrice de La Rance et les centrales classées dans la catégorie pompage

** IAA : Industries agroalimentaires

Tableau I.3 : Détails de la production d'énergie en France pour l'année 1998 pour chaque sous classe de source d'énergie renouvelable¹⁴ et chiffres prévisionnels pour 1999

Cette présentation diffère de celle des bilans officiels de l'énergie, car elle réunit tous les types d'énergies renouvelables, y compris l'électricité hydraulique et qu'elle recense des productions primaires et non primaires, certaines étant non comptabilisées dans les bilans du fait des difficultés

à les estimer (comme par exemple la production d'électricité non raccordée au réseau). Le récapitulatif (Tableau I.4) donne les chiffres de la production d'énergie pour l'année 1998 (les prévisions pour l'année 1999 sont données à titre indicatif). La production d'énergie électrique totale est de 69 433 GWh dont 66 610 GWh provenant de l'hydraulique, 1 500 GWh du bois et des déchets de bois, 1 140 GWh des déchets urbains solides, 145 GWh du biogaz, 35 GWh de l'éolien et 2 GWh du solaire. La production d'énergie thermique totale est de 10 448 ktep. Le bois et les déchets de bois produisent 9 249 ktep, les déchets urbains solides 607 ktep, les biocarburants 261 ktep, le biogaz 118 ktep, la géothermie 117 ktep, les résidus de récoltes hors bagasse 79 ktep et le solaire 17 ktep¹⁴.

	Production d'énergie 1998		Production d'énergie 1999 (provisoire)	
	Electricité en GWh	Thermique en ktep	Electricité en GWh	Thermique en ktep
Hydraulique	66 610	-	77 448	-
Eolien	35	-	37	-
Solaire	2	17	8	18
Géothermie	-	117	-	117
Déchets urbains solides	1 140	607	1 140	607
Bois et déchets de bois	1 500	9 249	1 485	9 213
Résidus de récolte hors bagasse	-	79	-	79
Biogaz	145	118	145	118
Biocarburants	-	261	-	278
TOTAL	69 433	10 448	80 257	10 430

Tableau I.4 : Récapitulatif de la production d'énergie par source d'énergie renouvelable en France en 1998 et 1999 (chiffres provisoires)¹⁴

En incluant les départements d'Outre-Mer, pour l'année 1998, la production d'énergie électrique est de 70 583 GWh et celle de l'énergie thermique de 10 529 ktep. Cela représente un total de 26 198 ktep (le total prévisionnel pour l'année 1999 est de 28 583 ktep)¹⁴.

2. Le bois

Dans cette partie, nous allons décrire les caractéristiques, les entreprises et les emplois de la filière bois pour la forêt française et la forêt lorraine. Puis nous terminerons ce tour d'horizon par quelques chiffres sur la forêt de la division de Saint-Avold

2.1. La forêt française

La surface boisée française est de 16,7 millions d'hectares¹⁵ répartie entre les bois et les forêts (de plus de 0,5 hectare) pour 14,9 millions d'hectares, des superficies boisées hors forêts pour 1,6 millions d'hectares et de peupleraies en plein pour 0,2 million d'hectares. Cela représente un taux de boisement de 27% et un volume sur pied^{15,16} de 2 048,8 millions de m³ composés par les

peupleraies avec 26,6 millions de m³, par les résineux avec 786,7 millions de m³ et les feuillus avec 1 235,5 millions de m³.

2.1.1. Les caractéristiques

La répartition de la forêt par catégories de propriété

Les forêts domaniales représentent 1,4 millions d'hectares (10,1%), les forêts communales 2,3 millions d'hectares (16,2%) et les forêts privées 10,2 millions d'hectares (73,6%)^{16,17,18}. En France, la forêt privée représente les trois quarts de la surface boisée.

La diversité biologique

La forêt française présente une grande diversité biologique avec 136 espèces forestières¹⁹. Elle se compose à 63,3% de feuillus et à 36,7% de résineux¹⁶. Concernant les feuillus, le chêne représente 31,1% des espèces, le hêtre 9,5%, le châtaigner 3,6% et les autres espèces de feuillus représentent 19,1%. Pour les résineux, le sapin et l'épicéa représentent 10,2% des espèces, le pin maritime 10,0%, les autres pins 13%, le Douglas 2,4% et les autres espèces de résineux 1,1%.

Les principales régions forestières et zones de production

Les principales régions forestières^{16,20,21} sont l'Aquitaine (représentant 12,6% des surfaces de forêts de production française), la région Rhône Alpes (avec 9,4%), le Midi-Pyrénées et la Provence Alpes Côte d'Azur à égalité (avec 8,2%), la Bourgogne (avec 7,0%), le Centre (avec 6,2%) puis la Lorraine (avec 6,1%).

Les principales zones de production^{16,20,21} d'un point de vue récolte commercialisée sont l'Aquitaine (avec 23,0%), la Lorraine (avec 11,2%), la région Rhône Alpes (avec 6,7%), la Bourgogne (avec 5,7%) puis la Franche-Comté (avec 5,5%).

2.1.2. Les entreprises et les emplois dans la filière bois²²

L'industrie du bois regroupe 86 000 entreprises dans des secteurs aussi variés que l'ameublement, la production de pâte à papier, l'emballage et la construction bois, les exploitations forestières et les scieries. Cela représente 472 000 salariés pour un chiffre d'affaires estimé à 230 milliards de francs.

Les scieries

Ce sont des entreprises très spécialisées, 9 scieries sur 10 sont spécialisées soit en feuillus soit en résineux. Ce secteur emploie 23 290 salariés répartis dans 2 945 entreprises pour un chiffre d'affaires de 17 milliards de francs. Ces entreprises sont localisées dans les zones forestières (Lorraine, Rhône Alpes, Aquitaine,...). La production de 1998 était de 10 220 000 m³ de sciages produits^{20,21} (hors bois sous rails et merrains) dont 28% concernant les feuillus et 72% les résineux. La France est le premier producteur de sciages feuillus de l'Union Européenne avec 39%. Pour

l'année 98, la production de sciages se compose à 36% de sapin et d'épicéa, à 22% de pin maritime, à 7% de pin sylvestre, à 7% d'autres résineux, à 9% de chêne, à 7% de hêtre, à 6% de peuplier, à 3% d'autres feuillus et à 3% de bois feuillus tropicaux (Figure I.2).

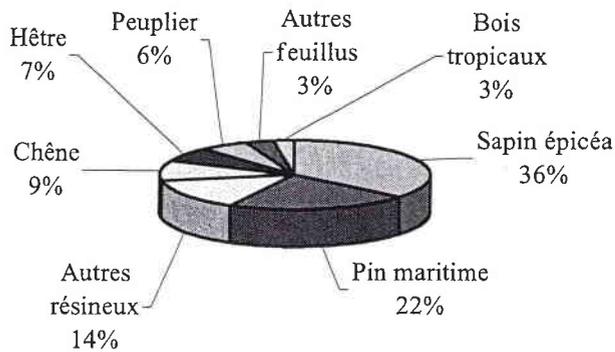


Figure I.2 : Production de sciages¹⁹ en 1998

Pour l'année 1998, la récolte de bois (Figure I.3) s'est élevée à 22 millions de m³ dont 36% de feuillus (avec 12,8% de chêne, 10,1% de peuplier, 8,8% de hêtre et 4,1% d'autres espèces de feuillus) et 64% de résineux (avec 26% de sapin et d'épicéa, 25,3% de pin maritime, 6,1% de pin sylvestre et 6,9% pour les autres espèces de résineux).

La récolte de bois de feu représente quant à elle 14 millions de m³. Cela représente donc pour la récolte de bois d'industrie 40,7% de résineux, 38,6% de feuillus et 20,7% de bois de feu.

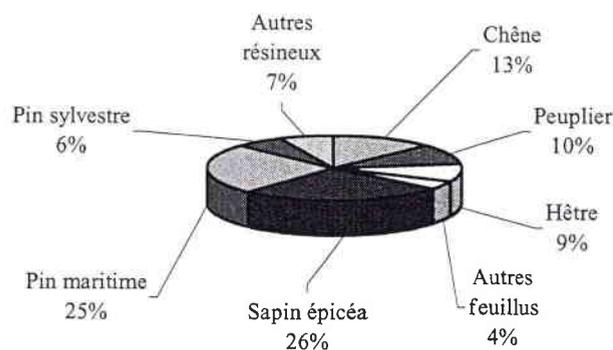


Figure I.3 : Récolte de bois en France¹⁹ en 1998

L'industrie de la pâte et du papier carton

En 1998, ce secteur regroupe 117 entreprises, 19 usines de pâte à papier et 137 usines de papier carton. Cette industrie emploie 25 000 personnes. Le chiffre d'affaires dégagé est de 37 milliards de francs. La production de pâte à papier est de 2,7 millions de tonnes et celle de papier carton représente 9,2 millions de tonnes. En 1999, la production de pâte à papier est de 2,6 millions de tonnes (1,7 millions pour la pâte chimique, 0,9 million pour la pâte mécanique ou mi-chimique)²³.

L'industrie du panneau

Ce secteur comprend 132 entreprises pour un chiffre d'affaires de 11 milliards. Le nombre de salariés est de 15 785. Le volume de panneaux de contreplaqué produits est de 500 000 m³ et celui des panneaux de particules de 2 millions de m³. En 1999, la production de panneaux est de 3,7 millions de m³, comprenant aussi la production de panneaux de lin et de panneaux de lamelles orientées (Oriented Strand Boards)²⁴.

Le secteur de l'emballage

C'est un secteur fragile et très peu concentré. Il représente 41% de l'ensemble de l'industrie de l'emballage avec 1 132 entreprises, 16 944 salariés pour un chiffre d'affaires de 11,2 milliards de francs. Cette industrie est très présente sur la côte atlantique. La France occupe le deuxième rang des producteurs européens dans ce secteur¹⁹.

Les entreprises liées au bâtiment

Elles produisent des produits traditionnels intervenant dans la construction ou la rénovation des bâtiments. Ce secteur compte 23 656 salariés répartis dans 19 260 entreprises. En 1998, le chiffre d'affaires était de 20 milliards de francs dont 2,7 milliards provenant de la production de fenêtres et de portes-fenêtres, 3,7 milliards de la production de portes, 310 millions de la construction préfabriquée et 2,3 milliards d'autres menuiseries. La France est le troisième pays producteur de ce secteur en Europe¹⁹.

L'industrie de l'ameublement

Cette industrie regroupe 5 secteurs principaux :

- les meubles meublants, ce sont les produits destinés aux particuliers ainsi qu'aux collectivités. L'armoire est le produit dominant de cette activité ;
- l'industrie du siège, avec une domination du marché par les fauteuils et les canapés ;
- les meubles de cuisine, le marché est orienté vers les éléments montés ;
- les meubles de magasins et les bureaux en bois, le meuble de rangement domine le marché ;
- les meubles de compléments.

Les meubles meublants :

La France est le cinquième producteur de ce secteur en Europe. Elle compte 6 985 entreprises pour un chiffre d'affaires de 16 milliards de francs en 1998. Le nombre de salariés travaillant dans cette industrie est de 28 074. La répartition du marché des meubles meublants en 1998 est de 40,5% pour

les salles à manger, 37,5% pour les chambres à coucher, 5,3% pour les collectivités et de 16,8% pour le complément (Figure I.4)¹⁹.

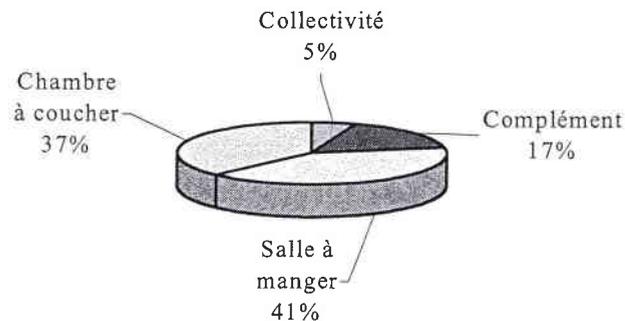


Figure I.4 : Répartition du marché des meubles meublants¹⁹ en 1998

L'industrie du siège :

C'est une industrie dispersée sous la pression de la concurrence italienne. Les 1 183 entreprises emploient 13 652 salariés pour un chiffre d'affaires s'élevant à 7,6 milliards pour l'année 1998. La Lorraine est une grande région de production avec principalement l'ouest vosgien (Liffol le Grand – Neufchâteau) producteur de chaises et de carcasses. La France se classe quatrième producteur de siège en Europe avec 5 milliards de francs de production. La répartition de la production de siège se compose de 46% pour les fauteuils et les canapés, de 37% de transformables, de 13% de chaises et de 4% pour les chaises de collectivité (Figure I.5)¹⁹.

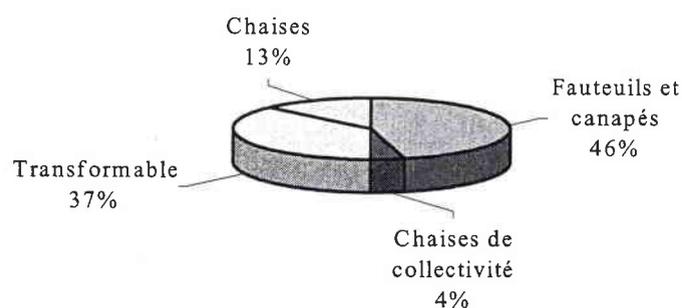


Figure I.5 : Répartition de la production de siège¹⁹

Les meubles de cuisine :

Cette industrie est caractérisée par une présence marquée à l'est de la France due à la proximité des massifs forestiers et des industries de panneaux. Les 733 entreprises emploient 10 573 salariés pour un chiffre d'affaires de 7,4 milliards de francs. La Lorraine est la première région de production avec 31% de part de marché. La France occupe le quatrième rang des producteurs européens avec 4,5 milliards de production. La répartition de la production de meubles de cuisine se compose à

55% des éléments montés, à 22% des salles de bain, à 20% d'éléments en kit et à 3% d'autres meubles (Figure I.6)¹⁹.

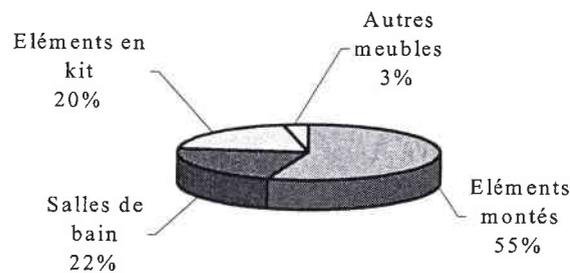


Figure I.6 : Répartition de meubles de cuisine¹⁹

Les meubles de magasins et les bureaux en bois :

Cette industrie est très implantée dans l'ouest de la France avec une production orientée vers le mobilier scolaire. Elle regroupe 269 entreprises et emploie 3 472 salariés. Son chiffre d'affaires pour l'année 1998 était de 2,3 milliards de francs. La France est le sixième producteur européen du secteur avec une production de 1,5 milliards de francs. La répartition du marché des meubles de magasins et de bureaux est composée à 47% par les meubles de rangement, à 31% par les bureaux en bois et à 22% par les autres meubles (Figure I.7)¹⁹.

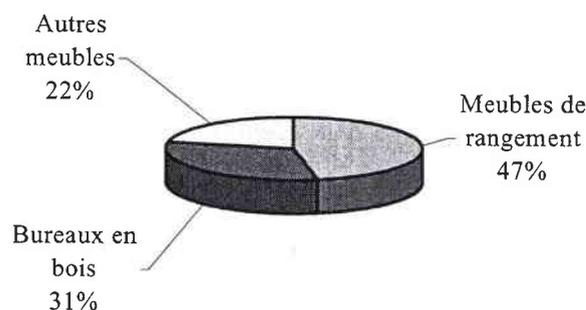


Figure I.7 : Répartition du marché des meubles de magasins et des bureaux en bois¹⁹

Les meubles de complément :

Installée dans l'ouest de la France, cette industrie représente principalement un travail de sous-traitance, à proximité des fabricants de meubles meublants. Les 258 entreprises emploient 2 596 salariés pour un chiffre d'affaires en 1998 de 1,4 milliards de francs. La France occupe le cinquième rang des producteurs européens de ce secteur avec 5% de part de marché. La répartition de la production de meubles de complément se compose à 56% des meubles meublants, à 26% des meubles de cuisine, à 13% des meubles de bureaux et de magasins et à 5% d'autres meubles (Figure I.8)¹⁹.

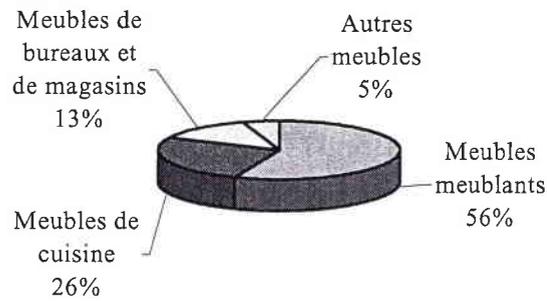


Figure I.8 : Répartition de la production de meubles de complément¹⁹

2.2. La forêt Lorraine

La Lorraine est constituée de deux grandes régions forestières présentant des types de peuplements différents :

- les plateaux calcaires, les plaines et les plateaux argileux dont les essences principales sont le hêtre et le chêne ;
- la montagne vosgienne peuplée principalement de sapins et d'épicéas.

La montagne vosgienne possède une surface forestière de 868 754 ha. Cela représente 6% des surfaces forestières françaises. C'est la deuxième région forestière en France. Son taux de boisement est de 36%.

2.2.1. Les caractéristiques

La répartition de la forêt par catégories de propriété

La forêt est domaniale à 31%, communale à 40% et privée à 29%. En Lorraine, la forêt publique représente les deux tiers de la surface boisée¹⁹.

La diversité biologique²⁵

La forêt Lorraine se compose à 65% de feuillus et à 35% de résineux. Les espèces de feuillus rencontrées sont le hêtre à 24%, le chêne à 23%, le charme à 6% et les autres espèces de feuillus représentent 12%. Quant aux résineux, ils sont représentés à 17% par le sapin, à 11% par l'épicéa et à 7% par les autres espèces de résineux (Figure I.9)¹⁹.

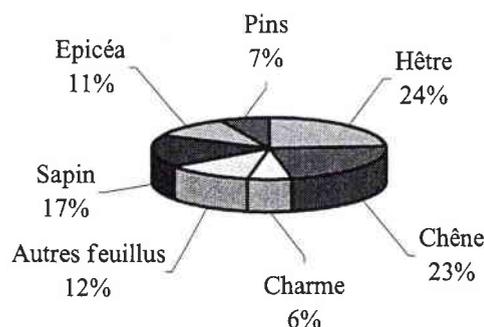


Figure I.9 : La diversité biologique en Lorraine¹⁹ en 1999

La production forestière

En 1998, la Lorraine a produit 2,3 millions de m³ de bois d'œuvre (dont 45% de feuillus et 55% de résineux). Cette production est constituée à 50,1% de sapins et d'épicéa, à 5,1% d'autres espèces de résineux, à 23,4% de hêtres, à 14,5% de chênes et à 7% d'autres espèces de feuillus (Figure I.10)¹⁹.

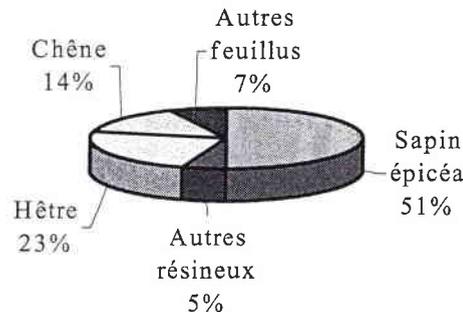


Figure I.10 : Production de bois d'œuvre en Lorraine¹⁹ en 1998

La production de bois d'industrie et de bois de feu pour l'année 1998 s'est élevée à 1,5 millions de m³ dont 44% de feuillus, 19,8% de résineux et 36,2% de bois de feu (Figure I.11)¹⁹.

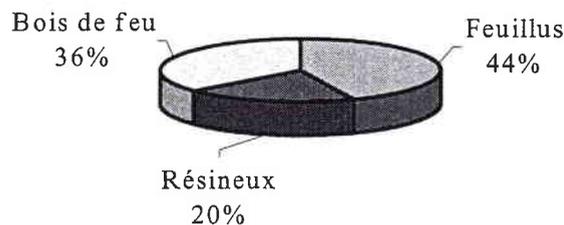


Figure I.11 : Production de bois d'industrie et de feu en Lorraine¹⁹ pour 1998

2.2.2. Les entreprises et les emplois dans la filière bois

Au 1^{er} janvier 2000, la Lorraine comptait 4 305 entreprises (soit 6% des établissements lorrains), 28 717 salariés (soit 15% de l'emploi industriel en Lorraine) pour un chiffre d'affaires de 16 milliards de francs.

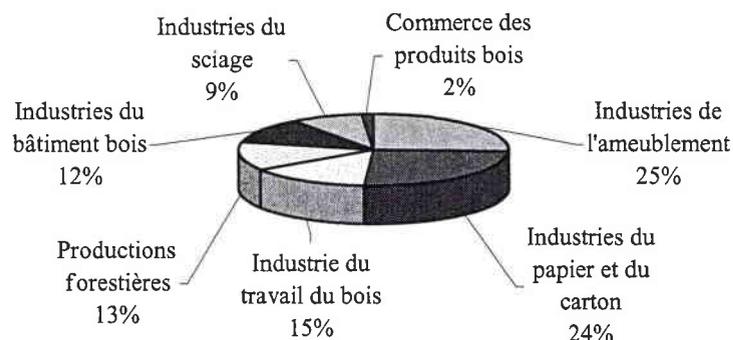


Figure I.12 : Répartition des effectifs salariés en Lorraine¹⁹ au 1^{er} janvier 2000

La répartition des effectifs salariés est la suivante : 25,9% travaillent dans les industries de l'ameublement, 25,2% dans les industries du papier et du carton, 14,6% dans les industries du travail du bois, 12,7% dans les productions forestières, 11,5% dans les industries du bâtiment bois, 8,5% dans les industries du sciage et 1,5% dans le commerce des produits bois (Figure I.12)¹⁹.

Les industries du sciage

L'industrie du sciage achète l'essentiel de ses bois dans la région et organise ou soustraite l'exploitation et le transport des bois. Au 1^{er} janvier 2000, elle compte 275 entreprises et 2 427 salariés pour un chiffre d'affaires de 1,5 milliards de francs. C'est la 1^{ère} région française de production de sciages feuillus et la 5^{ème} de sciages résineux. En 1998, 923 451 m³ de sciages ont été produits dont 35% de sciages feuillus et 62% de sciages résineux (Figure I.13). Cela représente 9% de la production nationale¹⁹.

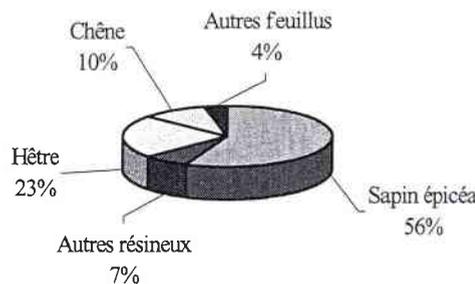


Figure I.13 : Production de sciages en Lorraine¹⁹ en 1998

L'exploitation forestière

La Lorraine est la première région française pour la valeur de sa production. En effet, ce secteur regroupe 2 035 entreprises, emploie 3 647 salariés et développe un chiffre d'affaires de 1 milliard de francs.

L'industrie du panneau et de la pâte

Ce secteur structure le pôle forestier et l'industrie du sciage. Il compte 60 entreprises, 5 800 salariés et génère un chiffre d'affaires de 5,6 milliards de francs.

La production, en Lorraine, est de 409 697 tonnes de pâte (chimique et thermo-mécanique), 994 425 tonnes de papier carton et 750 000 m³ de panneaux (particules et fibres). Cette filière a consommé 1 940 270 tonnes de bois en 1998.

Les entreprises liées au bâtiment

La Lorraine est la première région française pour l'emploi du bois dans le bâtiment. Cela représente 12,7% du marché de la construction individuelle, près de 2 000 logements à structure bois construits par an (soit 3-4% du marché national).

Ceci est dû à un solide réseau d'entreprises de construction (construction bois, charpente industrielle, menuiserie haut de gamme) et de petites entreprises de mise en œuvre (1 200 entreprises dont 45% disposent d'une certification bâtiment et 6 100 salariés) qui réalisent l'essentiel de leur activité sur des marchés de proximité.

Le secteur de l'ameublement

C'est la 3^{ème} région française de production de meubles. Cette industrie regroupe 737 entreprises et emploie 7 451 salariés pour un chiffre d'affaires de 3,4 milliards de francs. Deux grands types de meubles sont produits en Lorraine : le meuble contemporain en bois aggloméré et le meuble de style lorrain en bois massif. On retrouve une spécialité lorraine : le siège de style.

2.3. La forêt de la division de Saint-Avold²⁶

La division de l'Office National des Forêts de Saint-Avold a mis à notre disposition le bilan de commercialisation pour l'exercice 1999.

Le bilan global (forêts domaniales et communales confondues) présente une exploitation de 103 371 m³ de bois pour un chiffre d'affaires de 30,7 millions de francs. Les chiffres d'affaires sont stables car en 1997, l'exploitation était de 131 920 m³ pour un chiffre d'affaires de 29,9 millions de francs et en 1998 de 119 700 m³ pour 31 millions de francs.

L'exploitation est divisée en différents types de produits : le bois d'œuvre feuillu façonné ; le bois d'œuvre résineux façonné et le bois d'industrie façonné en long. Ces types sont eux mêmes subdivisés en : bois façonné ; bois non façonné (en bloc) et bois de chauffage non façonné vendu à des particuliers.

Pour les forêts domaniales et communales confondues, le bois d'œuvre feuillu façonné (BOF) représente 41,4%, le bois d'œuvre résineux façonné (BOR) 4,7% et le bois d'industrie façonné en long (BIL) 53,9% (Figure I.14).

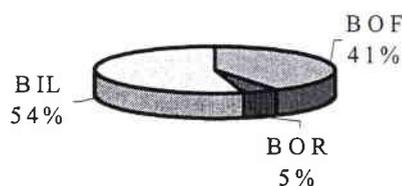


Figure I.14 : Bilan de la production de la division de St Avold²⁶ pour 1999

3. Les déchets de l'industrie du bois en Lorraine²⁷

Au cours des diverses transformations effectuées sur le bois lors du cycle de fabrication, démarant en scierie et aboutissant au produit final, les industries du bois génèrent des quantités importantes de

chutes. Certaines d'entre elles trouvent un débouché auprès d'industries pour lesquelles elles constituent la matière première (panneaux et pâte à papier). D'autres ne trouvent aucun débouché et constituent alors des déchets tant qu'aucune filière de valorisation ne sera mise sur pied.

Aujourd'hui, de nombreuses entreprises sont confrontées au devenir de leurs déchets. Chaque industrie en produit un volume important et spécifique. Certains de ces produits doivent être détruits, via des circuits particuliers, et souvent coûteux. D'autres peuvent trouver une valorisation par des circuits plus ou moins complexes. Les entreprises cherchent alors à les valoriser ou à en minimiser le coût d'élimination et de recyclage.

En 1994, l'étude « Production, circuits de valorisation et d'élimination des déchets et produits connexes de l'industrie du bois en Lorraine » réalisée conjointement par le Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologies (CRITT Bois) et le Groupe Interprofessionnel de Promotion de l'Economie du Bois en Lorraine (GIPEB LOR) présente les résultats d'un sondage effectué sur les entreprises lorraines de la filière bois employant au moins 10 salariés. La production de déchets (Figure I.15) dans la filière bois en Lorraine produit 746 658 tonnes de déchets (hors exploitations forestières) répartis de la façon suivante : à 41,9% sous forme de plaquettes ; à 21,5% sous forme de sciures (saines et traitées) ; à 15,2% sous forme d'écorces ; à 10,7% sous forme de dosses et de délignures ; à 2,7% sous forme de chutes de bois secs et de rebuts de fabrication (hors scierie) ; à 2,4% de copeaux (de tous types confondus) ; à 1,8% de chutes de sciage (chutes courtes) ; à 1,6% de chutes de panneaux ; à 1,4% de culées et de purges ; à 0,2% de poussières et à 0,6% sous des formes diverses (chutes de tranchage et de déroulage, chutes de mélanine et noyaux de déroulage).

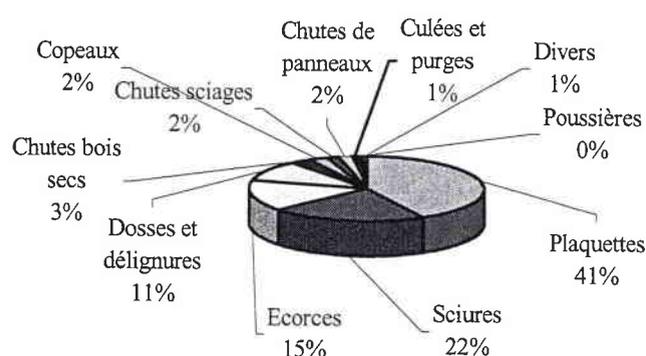


Figure I.15 : Répartition des types de déchets en Lorraine²⁷ en 1993

3.1. Les plaquettes²⁷

3.1.1. Définition

Elles sont obtenues par broyage de déchets massifs (dosses, délignures, chutes,...) ou directement en cours de sciage de tête avec des canters. Ce sont en fait des petites plaquettes de quelques millimètres de long et de large (18 à 25 mm) et de quelques millimètres d'épaisseur (3 à 5 mm).

3.1.2. Origine

Les plaquettes proviennent à 94% de la scierie où les systèmes automatisés permettent le broyage automatique des dosses et des chutes. Ces produits se rencontrent également dans les grosses industries du meuble qui broient leurs déchets pour faire de l'énergie. Les plaquettes représentent 41,9% du total des déchets soit 313 025 tonnes.

3.1.3. Valorisation

La pâte à papier est le plus gros consommateur de plaquettes avec 76,2% des plaquettes consommées. Vient ensuite le panneau de particules avec 12,7% puis le chauffage (10%). Il reste 1,1% des plaquettes qui ne trouve pas d'utilisateurs mais qui dans aucun cas ne sera éliminé car leur coût de fabrication est important.

Les seules nouvelles voies de valorisations possibles, mais qui ne sont pas encore économiquement viables, seraient celles de l'industrie chimique si les prix du pétrole venaient à augmenter dans de fortes proportions.

3.2. Les sciures²⁷

3.2.1. Définition

Il s'agit de particules de bois résultant de l'action de la dent de scie sur la matière première. Leur granulométrie varie en fonction d'un certain nombre de paramètres tels que le type et l'état de la lame, la vitesse de sciage, l'essence...

On peut distinguer 3 types de sciures :

- les sciures « natures » (le bois dont elles sont issues n'a subi aucun traitement avant la découpe) ;
- les sciures traitées (le bois initial a été traité ou elles sont issues de produits dérivés du bois comportant des adjuvants tels que la colle, le vernis, le revêtement de surface) ;
- les sciures de grumes issues du tronçonnage des billons.

3.2.2. Origine

On trouve ces sciures dans toute l'industrie du bois. De la scie de tête en scierie, jusqu'à la découpe finale en ameublement par exemple, ce produit est lié aux découpes de bois. Néanmoins, plus de 88% de ces sciures sont produits par les scieries, surtout celles qui fabriquent des avivés. Les industries de seconde transformation en produisent beaucoup moins, puisqu'elles ont moins de coupes à faire. Les sciures saines et traitées représentent un poids total de 160 556 tonnes, soit 21,5% du poids total des déchets.

3.2.3. Valorisation

La sciure est principalement utilisée dans la fabrication du panneau de particules (61,9%). Le chauffage des entreprises en consomme 18,2%. Une petite partie (6,5%) est éliminée soit par incinération soit par mise aux ordures, ou est utilisée sous forme de bûchettes (partant de sciures sèches et de copeaux, on compresse ce mélange sous forte pression afin de le compacter. Le produit obtenu est une brique très dense à haut pouvoir calorifique). Une utilisation marginale mais qui pourrait se développer est sous forme de litière. On remplace la paille servant de litière aux animaux par des sciures et des copeaux. Lorsque ceux-ci sont souillés, on nettoie le sol au jet d'eau et le « fumier » ainsi obtenu se décompose d'une manière rapide. Enfin, 13,4% a une destination inconnue.

Les nouvelles voies de valorisation s'orientent vers les matériaux de construction (mêlées à du ciment, les sciures permettraient d'augmenter le pouvoir isolant tout en conservant au matériau une bonne rigidité), vers le lisier (mêlée à celui-ci, la sciure retient et neutralise les odeurs, permet une désagrégation rapide et pourrait constituer un excellent engrais), vers les produits d'emballage (en mêlant de la sciure à d'autres produits de récupération comme le plastique, on pourrait obtenir un produit indéfiniment recyclable) et enfin vers de nouveaux types de peinture (mêlée à celle-ci, la sciure lui donne une certaine granulométrie).

3.3. Les écorces²⁷

3.3.1. Définition

L'écorce est un matériau homogène, composé de deux parties principales :

- l'écorce intérieure, formée de cellules vivantes, parfois fibreuses ;
- l'écorce extérieure, grossière, liégeuse et morte.

3.3.2. Origine

On retrouve généralement ces produits dans les industries de première transformation. Ainsi la scierie produit 80% du poids des écorces. Les autres branches productrices possèdent en général un département scierie responsable de la production de ces produits. Les écorces représentent une quantité importante des déchets avec 15,2% du poids total des déchets, soit 113 342 tonnes.

3.3.3. Valorisation

Les écorces sont valorisées sous forme d'énergie (39,5%) pour chauffer généralement des bâtiments, des séchoirs, des presses ou tout autre équipement nécessitant de l'énergie calorifique. Elles trouvent aussi une utilisation dans le compost (48,5%), il s'agit de laisser l'écorce se décomposer afin d'obtenir un produit semblable au terreau horticole. Les écorces peuvent être

éliminées (4,8%), mais ces méthodes seront prochainement interdites. Enfin, une partie a une destination inconnue (7,2%).

De nouvelles voies de valorisation, autres que celles existantes aujourd'hui, n'ont pas été proposées.

3.4. Les dosses et les délignures²⁷

3.4.1. Définition

Les dosses et les délignures sont des chutes de bois massif de grande longueur. Les dosses ont la particularité de présenter une face plane dressée à la scie et une surface convexe formée par la périphérie de la grume. Les délignures proviennent essentiellement de l'élimination des flasches des plateaux en vue d'obtenir des avivés.

3.4.2. Origine

On trouve principalement les dosses et les délignures en scierie puisqu'elles sont issues du sciage à 99,5%. Elles représentent 10,7% du poids total des déchets avec 79 987 tonnes.

3.4.3. Valorisation

Les plus gros utilisateurs de dosses et de délignures sont les industries lourdes. La filière de la pâte à papier consomme 44,5% de ces déchets et celle du panneau de particules 34,3%. La fabrication du charbon de bois représente 16,2% de ce secteur. Elles trouvent aussi une application dans le chauffage de petites ou moyennes entreprises ainsi que pour le chauffage individuel (2,7%). Seulement 1 801 tonnes (2,3%) de dosses et de délignures ne sont pas valorisées.

Les nouvelles voies de valorisation sont très limitées pour ce produit. Hormis l'utilisation des dosses pour le bricolage, il y a très peu de nouveautés. L'utilisation en bois de chauffage individuel pourrait croître pour peu que le prix du pétrole augmente.

3.5. Les chutes de bois secs et les rebuts de fabrication (hors scierie)²⁷

3.5.1. Définition

Les chutes de bois secs et rebuts de fabrication sont obtenus par découpe des avivés secs au moment de la fabrication des produits finis de seconde transformation. Cette opération a pour but de mettre à dimension conforme les pièces de bois rentrant dans la fabrication du produit fini. Il faut noter que les rebuts sont généralement réutilisés en partie pour faire des cales ou des petites pièces de bois, situées dans les parties cachées du produit fabriqué. Les restes font alors partie des chutes sèches.

3.5.2. Origine

Ces chutes se retrouvent dans toutes les industries de seconde transformation utilisant du bois sec. Les principaux producteurs sont le meuble (avec 46%), la fabrication de cercueil (avec 11%) et la

palette (avec 10%). Le poids économique de ces produits est relativement faible puisqu'il représente 2,7% du poids total des déchets avec 20 083 tonnes.

3.5.3. Valorisation

Le chauffage représente 31% de l'utilisation de ces chutes. Certaines chutes sèches sont éliminées. Dans ce cas, ces produits sont incinérés ou jetés à la poubelle (25,5%). Une autre partie de ces chutes est collectée automatiquement et convoyée à un broyeur afin de fournir des plaquettes. Ces plaquettes pourront servir de chauffage à l'entreprise ou à une collectivité. Elles trouvent aussi une application chez les fabricants de charbon de bois (25,5%) ou de panneau de particules (18%).

3.6. Les copeaux²⁷

3.6.1. Définition

Il s'agit de fines lamelles de bois résultant de l'action de l'outil sur la matière première. Leurs dimensions sont de l'ordre de quelques centimètres pour la longueur, de quelques millimètres pour la largeur et de quelques centièmes à quelques dixièmes de millimètres pour l'épaisseur. La caractéristique principale de ce produit est sa faible masse volumique (100 kg/m³ pour les résineux et 150 kg/m³ pour les feuillus) due à un coefficient de foisonnement important. On peut distinguer deux types de copeaux :

- les copeaux sains (le bois dont ils sont issus n'a subi aucun traitement) ;
- les copeaux traités (le bois d'origine a été préalablement traité avec un produit destiné à le protéger).

3.6.2. Origine

On les trouve dans toutes les industries qui utilisent des raboteuses, des toupies ou tout autre appareil capable de faire des copeaux. Le touret et le lamellé collé représentent près de 49% de la production. Viennent ensuite la menuiserie (12%), la raboterie (7%) et le meuble (13%). Le reste est constitué d'entreprises diverses. Les copeaux ne représentent que 2,4% du poids total des déchets avec 18 269 tonnes.

3.6.3. Valorisation

Ce produit étant difficilement mobilisable à cause de sa faible masse faible volumique, les utilisations principales seront celles qui nécessiteront le moins de transport possible. Ainsi, le chauffage des entreprises est la première utilisation de ces produits (55,8%), la fabrication du panneau de particules représente 22,3% alors que 15,8% sont destinés à l'élimination. Le reste (1 116 tonnes) a une destination inconnue (697 tonnes) ou est utilisé pour faire des litières pour le bétail (419 tonnes).

Les valorisations possibles de ces produits sont très limitées, néanmoins en mélangeant des copeaux à d'autres produits de récupération comme le plastique, on pourrait obtenir un produit recyclable qui pourrait être employé dans les emballages par exemple. Il existe aussi sur le marché des poêles utilisant les copeaux et les sciures.

3.7. Les chutes de sciages (chutes courtes)²⁷

3.7.1. Définition

Les chutes de sciages sont obtenues par découpe des avivés empilés ou non sortant de la chaîne de sciage. Cette opération a pour but de mettre à dimension conforme les avivés ou d'effectuer la purge des défauts dans le bois. Les dimensions sont très variables et sont liées à celles des avivés sciés. Ces bois sont généralement verts et n'ont pas subi de séchage préalable (sauf pour les chablis).

3.7.2. Origine

Ces chutes ne se rencontrent que dans les scieries ou dans les entreprises qui ont un département scierie. La scierie pure représente 88% alors que le reste se répartit entre les différents départements de ces autres branches. Le poids économique de ces produits est relativement faible puisqu'il ne représente que 1,8% du poids total des déchets avec 13 345 tonnes.

3.7.3. Valorisation

Comme pour les dosses et les délignures, les principaux consommateurs de chutes courtes sont les industries lourdes. La fabrication de panneaux de particules consomme 36,2% de ces chutes. La pâte à papier et le chauffage représente respectivement 24,9% et 22,4% de la consommation. Le reste est consommé par la fabrication de charbon de bois (12,5%) ou a une destination inconnue (3,9%). La part de ces déchets qui est éliminée représente moins de 0,1%

Pour les nouvelles voies de valorisation de ce produit, il y a peu à dire, si ce n'est l'utilisation en chauffage collectif.

3.8. Les chutes de panneaux de particules²⁷

3.8.1. Définition

Ces chutes sont obtenues par découpe des panneaux de particules. Ces chutes sont constituées d'éléments fins liés les uns aux autres par de la colle. L'utilisation ultérieure du produit devra prendre en compte cette colle.

3.8.2. Origine

Les principaux producteurs de chutes de panneaux de particules sont l'ameublement et la maison ossature bois. Plus des deux tiers de ces chutes sont produites par l'ameublement, branche qui consomme beaucoup de panneaux. Les chutes de panneaux de particules représentent moins de 1,6% du total des chutes avec 11 812 tonnes. Ne figurent pas ici les chutes des fabricants de panneaux qui recyclent en général ces produits dans leur propre fabrication.

3.8.3. Valorisation

Le chauffage représente 30% des utilisations. En règle générale, ces chutes sont directement brûlées dans l'entreprise pour produire la chaleur nécessaire au chauffage des locaux, des presses ou des séchoirs. La combustion de panneaux doit être faite dans de bonnes conditions pour limiter les effluents gazeux nocifs. Le reste de ces chutes est éliminé et part en décharge (70%).

Il n'y a pas de nouvelles voies de valorisation

3.9. Les culées et les purges²⁷

3.9.1. Définition

La culée correspond à la découpe d'une rondelle de bois au niveau de la base de la grume. Cette découpe permet d'éliminer le bois souillé par la terre et les cailloux lors du débardage. Dans certains cas, cette découpe a pour but de supprimer la partie de la grume dont le fil du bois n'est pas parallèle. Les purges correspondent à des découpes à tout niveau de la grume afin d'éliminer des défauts du bois (pourriture, éclat de mitraille, ...).

3.9.2. Origine

On ne trouve ces déchets qu'en scierie et dans la fabrication de poteaux télégraphiques. Au total, il y a 10 670 tonnes de purges et de culées (soit 1,4%) des déchets.

3.9.3. Valorisation

La principale utilisation de ces produits est la fabrication de panneaux de particules. Il part ainsi 20,9% des culées et des purges dans cette industrie. Les autres utilisations sont le chauffage (8,4%) et l'élimination (3,5%). La partie concernant une destination inconnue représente 67,2%.

Il n'y a pas de nouvelles voies de valorisation de ces produits car les utilisations précédemment décrites sont les mieux adaptées.

3.10. Les poussières²⁷

3.10.1. Définition

Les poussières sont des particules de bois très fines provenant du ponçage. Elles sont mélangées à des poussières de verre provenant des abrasifs utilisés. La principale caractéristique de ce produit, outre sa granulométrie, est son inflammabilité. La poussière de bois présente en effet une surface de contact importante et un degré d'humidité faible. Les particules de verre qui s'entrechoquent provoquent des petites étincelles qui enflamment la poussière de bois.

3.10.2. Origine

Les poussières sont produites dans les industries de seconde transformation qui poncent leurs bois. Il s'agit pour l'essentiel de l'ameublement. En effet, la menuiserie et l'ameublement produisent 59% des poussières et le reste est principalement produit par l'industrie du parquet et du cercueil. Le volume de ponçage des poussières représente 0,2% du total des déchets avec un poids de 1 262 tonnes.

3.10.3. Valorisation

65% de ces poussières sont utilisées dans le chauffage de l'entreprise, généralement mélangées aux sciures et aux copeaux. Ce sont les grosses entreprises qui en fabriquent et qui en consomment le plus. Les petites entreprises éliminent généralement ces produits par mise à la poubelle (35%). Ces produits étant très hétérogènes, leur utilisation en dehors du chauffage est proscrite, si ce n'est pour des utilisations marginales comme pour l'absorption de liquide (huile dans les garages, ...).

3.11. Divers²⁷

Ces produits se composent des chutes de tranchage et de déroulage, des chutes de mélamine et des noyaux de déroulage. Cela représente 4 307 tonnes (0,6% du total des déchets).

3.11.1. Les noyaux de déroulage

Il s'agit du noyau restant après déroulage de la grume. Les principaux producteurs sont les fabricants de contreplaqué et d'emballage léger. Le total des chutes est de 2 200 tonnes qui partent en chauffage (24%) ou en panneaux de particules (76%).

3.11.2. Les chutes de tranchage et de déroulage

Il s'agit de toutes les chutes produites par l'industrie du contreplaqué et du tranchage. Ces produits représentent 1 939 tonnes qui sont éliminées à plus des deux tiers, le reste étant brûlé en tant que combustible. Ces produits sont donc consommés généralement sur place. Hormis le chauffage, il n'y a guère de valorisations possibles.

3.11.3. Les chutes de mélamine

Il s'agit d'un revêtement que l'on pose sur le panneau de particules. Lors de la fabrication de meubles ou d'autres éléments qui possèdent ce produit, des chutes apparaissent. Ces chutes représentent 168 tonnes qui sont utilisées dans leur majorité comme énergie pour le chauffage. Seules 3 tonnes sont éliminées par mise à la poubelle. Une fois encore, ces chutes sont produites dans de grandes unités disposant de chaudière de forte puissance. Il semble qu'il n'y ait pas de valorisation possible pour ces produits.

3.12. Récapitulatif

En Lorraine, les déchets de la filière bois sont valorisés à 90% et éliminés par voie directe à 4%. Seulement 6% ont une destination inconnue. Ils trouvent une nouvelle utilisation à 37,1% dans la pâte à papier, à 24,5% dans les panneaux de particules, à 17,9% dans le chauffage et la production d'énergie et à 10,4% dans des productions diverses (compost, charbon de bois, litière...). Le Tableau I.5 récapitule les différentes voies de valorisation par type de déchets.

	Pâte à papier (en tonnes)	Panneaux (en tonnes)	Chauffage (en tonnes)	Divers (en tonnes)	Elimination (en tonnes)	Inconnue (en tonnes)
Plaquettes (313 025 t)	238 492	39 688	31401			3 444
Sciures (160 556 t)		99 409	29 285	2 357	7 962	21 543
Ecorces (113 342 t)			44 716	54 952	5 483	8 191
Dosses et délignures (79 987 t)	35 588	27 474	2 139	12 986		1 801
Chutes de bois secs (20 083 t)		3 621	6 223	5 124	5 115	
Copeaux (18 269 t)		4 072	10 197	419	2 884	697
Chutes de sciage (13 345 t)	3 319	4 828	2 997	1 668	8	524
Chutes de panneaux (11 812 t)			3 544		8 268	
Culées et purges (10 670 t)		2 225	896		374	7 175
Poussières (1 262 t)			820		442	
Divers (4 307 t)		1 672	1 339		1 296	
Total (en tonnes)	277 399	182 989	133 557	77 506	31 832	43 375
(en %)	37,1%	24,5%	17,9%	10,4%	4,3%	5,8%

Tableau I.5 : Récapitulatif des différentes voies de valorisation par type de déchets²⁷

La Lorraine est la 1^{ère} région française pour la valeur de sa production (avec 9% de la production nationale) et la 2^{ème} région forestière de France. A ce titre, l'exemple lorrain est très représentatif de la situation de la filière bois française ainsi que de la façon dont elle valorise ses déchets. Un des facteurs clés à prendre en compte, concernant le traitement des déchets, est le prix du transport. Dans la majorité des cas, le transport est effectué par des entreprises locales (avec 83% des volumes transportés), équipées de véhicules aptes à charger les déchets de bois. Les transporteurs étrangers représentent une part minime du marché (les Allemands pour 4% et les Belges pour 1%). L'entreprise peut également transporter elle-même ses produits (9% des volumes transportés). Enfin pour 3% du volume, le nom du transporteur reste inconnu (Figure I.16).

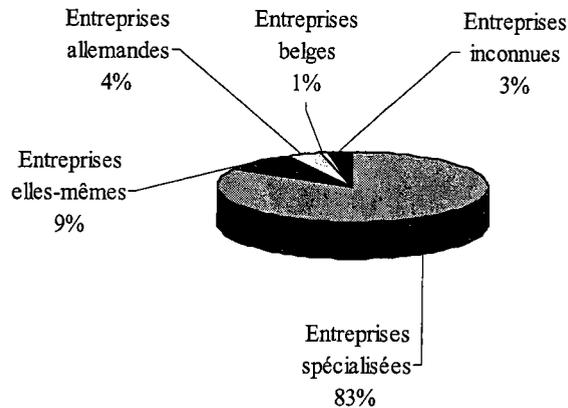


Figure I.16 : Répartition du transport des déchets selon les différentes classes de transporteur²⁷

Les camions qui transportent ces déchets sont généralement aménagés suivant le type de déchets qu'ils transportent. Les camions chargeant des dosses et des délignures sont différents de ceux transportant des copeaux. En Lorraine, le transport est effectué par une trentaine d'entreprises. En règle générale, c'est l'utilisateur de déchets qui commande le transport. Il y a donc des contrats passés entre consommateurs et transporteurs. L'entreprise productrice contacte le transporteur retenu par le client final lorsque ses moyens de stockage sont presque pleins. La plupart du temps, les transporteurs connaissent la fréquence de passage à effectuer dans les entreprises. Les prix vont varier en fonction :

- du produit (l'utilisation de véhicules différents avec une charge autorisée différente aura un impact sur le prix) ;
- de la distance (le calcul du coût se fait sur le nombre de kilomètres) ;
- du transporteur ;
- du client (de gros utilisateurs pourront faire jouer la concurrence donc les prix).

Le Tableau I.6 donne le prix moyen de transport d'une tonne de déchets. Tous les prix ont été pondérés par le poids des déchets correspondants.

	Prix moyen (Francs/tonne)	Prix mini (Francs/tonne)	Prix maxi (Francs/tonne)
Chutes de sciage	57	50	60
Copeaux sains	50	9	105
Culées et Purges	30	30	30
Dosses et délignures	59	35	79
Ecorces	40	40	40
Plaquettes	56	30	60
Poussières	55	55	72
Sciures	42	30	55

Tableau I.6 : Prix moyen du transport d'une tonne de déchets²⁷

Les produits les plus chers à transporter sont les dosses et les délignures qui nécessitent des camions spéciaux (disposant de barres en acier pour ridelles) et de grue hydraulique pour le chargement et le déchargement. Les noyaux de déroulage se trouvent aussi dans le même cas. La plupart des autres produits se contentent de véhicules disposant d'une benne recouverte d'une bâche. Ce type d'engin est plus fréquent puisqu'il permet le transport d'autres marchandises en vrac (céréales, ...) donc moins chers à l'achat. Le prix de transport des culées et des purges est à prendre avec précaution car le prix de transport d'une seule entreprise a été obtenu. Pour les copeaux, le prix maxi est le plus élevé mais le prix moyen se situe dans la moyenne car ce sont les transporteurs étrangers qui font le plus de volume. Car ceux-ci cassent les prix afin de ne pas rentrer dans leur pays à vide. Si l'on fait une moyenne, on peut évaluer le coût de transport à 45 centimes par tonne par kilomètre. Le prix moyen de transport de tous ces produits est de 53 Francs/tonne (ce qui correspond à 177 km à 45 centimes le kilomètre). Le Tableau I.7 donne le pourcentage du prix du transport dans le prix final.

	Coût du transport (Francs/tonne)	Prix de vente (Francs/tonne)	Prix/transport	% du transport dans le prix
Plaquettes	56	189	3,4	29,6
Culées et purges	30	51	1,7	58,8
Dosses et délignures	59	98	1,7	60,2
Sciures	42	53	1,2	79,2
Ecorces	40	46	1,2	86,9
Chutes de sciage	57	54	0,9	105,5
Copeaux	50	18	0,4	277,7

Tableau I.7 : Pourcentage du prix du transport dans le prix final²⁷

Les problèmes liés aux transports sont aussi très importants. Le transport permet un flux régulier des déchets. Les utilisateurs comme les producteurs ont besoin de celui-ci pour vivre. Si les transporteurs prennent du retard, le producteur se voit souvent dans l'obligation d'arrêter sa production faute de moyen de stockage. Le consommateur n'aura plus de matière première et devra également arrêter son entreprise. Les transporteurs jouent donc un rôle primordial. De leur capacité à véhiculer les déchets dépend la bonne marche de nombreuses entreprises de la filière bois. Le transport doit aussi se faire dans des conditions optimales. Des plaquettes propres qui seraient transportées dans des bennes servant au transport du charbon perdraient toute leur valeur. Il en va de même avec un transporteur qui ne pourrait prendre les dosses sans les recouper. Les transporteurs doivent gérer au mieux leurs flux de marchandises. Ils doivent donc prévoir (quand cela est possible) le transport d'un produit jusqu'à destination avec possibilité de reprendre un second produit pour le retour afin de diminuer les frais de trajet. On le voit très bien avec des déchets comme les copeaux qui sont transportés jusqu'en Belgique alors que ce produit n'a pas

beaucoup de valeur. Le transporteur préfère charger des produits qui valent peu, que de remonter à vide. Il amortit ainsi une partie de ces déplacements.

Le stockage a une importance énorme pour les déchets. Nous avons vu que lorsque l'entreprise ne peut plus stocker ses déchets, elle est souvent obligée d'arrêter sa production. Elle devra donc trouver le meilleur compromis entre une capacité de stockage suffisante et un coût d'investissement modéré. Les différents types de stockage se regroupent en quatre catégories : les silos ; les containers ; les aires de stockage et les sacs. Les silos sont des bâtiments ou des structures de grandes dimensions qui permettent le stockage de produit à faible granulométrie à l'abri des intempéries. Les silos dont l'évacuation se fait par gravité sont surélevés de quelques mètres. Un camion peut venir prendre place en dessous. Une trappe située en partie basse permet le déchargement du silo dans le véhicule. L'avantage de ce système est sa grande simplicité. Le véhicule de transport n'a pas besoin d'outil particulier pour charger. Mais souvent, les déchets contenus dans le silo bloquent. Il faut alors aller dedans pour les décoincer avec tous les risques d'accident que cela suppose. Ce type de silo représente 36% des moyens de stockage utilisés. Il est de moins en moins utilisé à cause des accidents. Les silos dont l'évacuation se fait par aspiration peuvent être au niveau du sol. Le camion est équipé d'un aspirateur puissant grâce auquel il charge les produits dans le camion. Ce système est sans risque mais nécessite la présence d'un aspirateur sur le camion. Il représente 21% des moyens de stockage utilisés et il est en forte progression. Sa construction est facile et peut se faire aisément en parpaings. Les silos ouverts, comme les silos à évacuation par aspiration, sont constitués de trois murs. L'évacuation se fait grâce à des engins de manutention ou par des camions équipés d'un aspirateur. En ce sens, il ressemble beaucoup aux silos aspirés. Ce type de silo se rencontre dans les entreprises qui produisent de grandes quantités de déchets (notamment des plaquettes). Ils permettent de stocker de très grandes quantités en ne demandant qu'un faible investissement. Le principal problème étant de disposer d'un engin de manutention équipé d'un godet. Les silos à évacuation automatique se trouvent dans les entreprises qui utilisent les déchets comme énergie. Ceux-ci sont stockés dans des silos, puis repris automatiquement grâce à des vis jusqu'à la chaudière. Il n'y a pas de problème particulier avec ce genre de stockage qui représente 28% des équipements. Les containers sont des bennes dans lesquelles sont stockés les déchets. Lorsque la benne est pleine, un camion spécialement aménagé la charge et l'emmène. Ce type représente 8% des moyens de stockage. Il est très utilisé dans les petites entreprises car très pratique pour des volumes faibles. Mais le coût de location de tels équipements est important pour un volume stocké relativement faible. Les containers ont un volume inférieur à celui d'un camion normal. Le transport du container lui-même entraîne également un surcoût qui peut être évalué à 30% par rapport à un camion normal. Le coût de location d'une benne

est de 800 francs par mois. Les aires de stockage permettent de stocker les produits en vrac à l'extérieur ou éventuellement sous abri. Cette aire peut être bétonnée, macadamisée, gravillonnée ou tout simplement en terre. Les produits sont chargés à l'aide de grappins situés sur le camion ou de godets appartenant à l'entreprise productrice. Les aires en terre ou en gravier posent des problèmes car lors de l'enlèvement des produits, ceux-ci sont pollués par des éléments du sol, ce qui peut dans certains cas les rendre impropres à leur utilisation. De plus, cela nécessite un engin capable de les charger dans un camion. Les sacs servent généralement au stockage des poussières de ponçage. Leur importance quantitative est négligeable. Ils sont généralement incinérés ou mis à la poubelle. La capacité des moyens de stockage joue un rôle important. Plus elle est importante, plus l'entreprise a une forte marge de manœuvre. Dans le cas d'utilisation de déchets en chauffage, les silos sont de capacité importante afin de pouvoir stocker en été les déchets qui seront utilisés en hiver. On constate que certains types de stockage sont propres à certains produits. Dans tous les cas, c'est la granulométrie qui conditionne le type de stockage. Viennent ensuite les considérations économiques, notamment l'aspect investissement et l'aspect coût d'utilisation.

Il est donc évident que les solutions de traitement doivent être « locales ». En Lorraine, 75 207 tonnes de déchets (élimination directe, mise en décharge, destination inconnue) ne sont pas valorisées. A ce chiffre viennent s'ajouter tous les déchets « indirects » liés à la production de la filière bois. En effet, la durée de vie de l'ameublement tout comme celle d'une fenêtre ou d'un panneau de particules est limitée. Il faut donc trouver des solutions pour ces mélanges de déchets.

4. Bibliographie

- ¹ Assemblée Nationale, Les défis internationaux de la politique énergétique française, 1998
- ² Total Fina, L'industrie du pétrole et du gaz, 1999
- ³ Secrétariat d'Etat à l'Industrie-DGEMP/SERURE, Le bilan des énergies renouvelables en France, avril 2000
- ⁴ Washington Post, 2 février 1998
- ⁵ H. Revol, Politique énergétique de la France, Commission d'enquête, rapport 439-2^{ème} partie, 97-98
- ⁶ J. Vernier, Les énergies renouvelables, PUF, 1997
- ⁷ Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, L'énergie hydraulique, janvier 2000
- ⁸ Centre d'Information sur l'Energie et l'Environnement, La géothermie, 2000
- ⁹ Hachette Multimédia, Hachette Livre, 2000
- ¹⁰ El Andaloussi N., INRA, mars 2000
- ¹¹ Marie P., Regain d'activité pour les cultures non alimentaires grâce aux biocarburants, octobre 2000
- ¹² Karlin C., L'alternative diester : trois atouts majeurs, 2000
- ¹³ Energie Plus, Biogaz : les voies de valorisations, N°213, 15 octobre 1998
- ¹⁴ Ministère de l'Energie, des Finances et de l'Industrie, Production d'énergie par source d'énergie renouvelable, août 2000
- ¹⁵ Service Central des Enquêtes et Etudes Statistiques / Agreste statistiques forestières, Utilisation du territoire, 1999
- ¹⁶ Inventaire Forestier National, 2000
- ¹⁷ Office National des Forêts, 1994
- ¹⁸ Service Central des Enquêtes et Etudes Statistiques, 1993
- ¹⁹ Groupe Interprofessionnel de Promotion de l'Economie du Bois en Lorraine, Organisation actuelle des activités de la filière bois en Lorraine et en France, Edition 2000
- ²⁰ Service Central des Enquêtes et Etudes Statistiques / Agrest, Production de bois et sciages 1998, 1998
- ²¹ AFOCEL, Mémento, 2000
- ²² CRITT Bois et GIPEB LOR, Production, circuits de valorisation et d'élimination des déchets et produits connexes de l'industrie du bois en Lorraine, Avril 1994.
- ²³ Fédération française des producteurs de pâtes de cellulose, 1999
- ²⁴ Union des Industries des Panneaux de Process, 1999
- ²⁵ I.F.N., données au 26/12/99

²⁶ O.N.F. Saint Avold, 2000

²⁷ CRITT Bois et GIPEB LOR, Production, circuits de valorisation et d'élimination des déchets et produits connexes de l'industrie du bois en Lorraine, Avril 1994.

Chapitre II :
Analyses Thermiques
et
Modélisation Cinétique

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les comportements thermiques des échantillons choisis dans le cadre du réseau Bioval par analyse thermogravimétrique (ATG) et par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (DRIFT) en chambre d'environnement. Dans une première étape, la reproductibilité et l'influence des conditions opératoires sur la thermolyse de la cellulose ont été étudiées. Dans une seconde étape, des pré-traitements et l'addition de minéraux ont été effectués sur la biomasse pour analyser leurs effets lors de la pyrolyse. Puis, nous proposons un traitement mathématique en ligne des données de la thermogravimétrie conduisant à la détermination des paramètres de la cinétique formelle pour l'ensemble des échantillons. Enfin, nous avons suivi et étudié le comportement thermique de la cellulose par infrarouge.

Dans ce chapitre, nous caractériserons aussi les polymères synthétiques (polypropylènes atactique et isotactique et polyéthylène) utilisés dans le chapitre III dans la co-pyrolyse biomasse-polymère. De même, nous présenterons les résultats de la pyrolyse des mélanges bois-plastiques par les méthodes thermogravimétriques. Le plan de ce chapitre sera donc :

1. Introduction
2. Mécanismes et modèles cinétiques de la thermolyse
3. Analyses thermogravimétriques et cinétiques
4. Etude du comportement thermique par infrarouge de la cellulose

1. Introduction

Le bois est un mélange de plusieurs familles de constituants chimiques. Il est composé schématiquement de substances de bas poids moléculaires et des substances macromoléculaires. Les substances de bas poids sont d'origines organique et inorganique. La matière organique est composée par les graisses, les cires, les terpènes, les huiles essentielles et les composés phénoliques. Ces composés sont présents en faible quantité (de l'ordre du pourcent en masse). La matière inorganique ou minérale est composée de sels de calcium, de magnésium, de sodium, de potassium, de fer... Les substances macromoléculaires sont les polysaccharides et la lignine. Les

polysaccharides généralement présents dans le bois sont la cellulose et les hémicelluloses. La Figure II.1 rappelle la constitution chimique du bois¹.

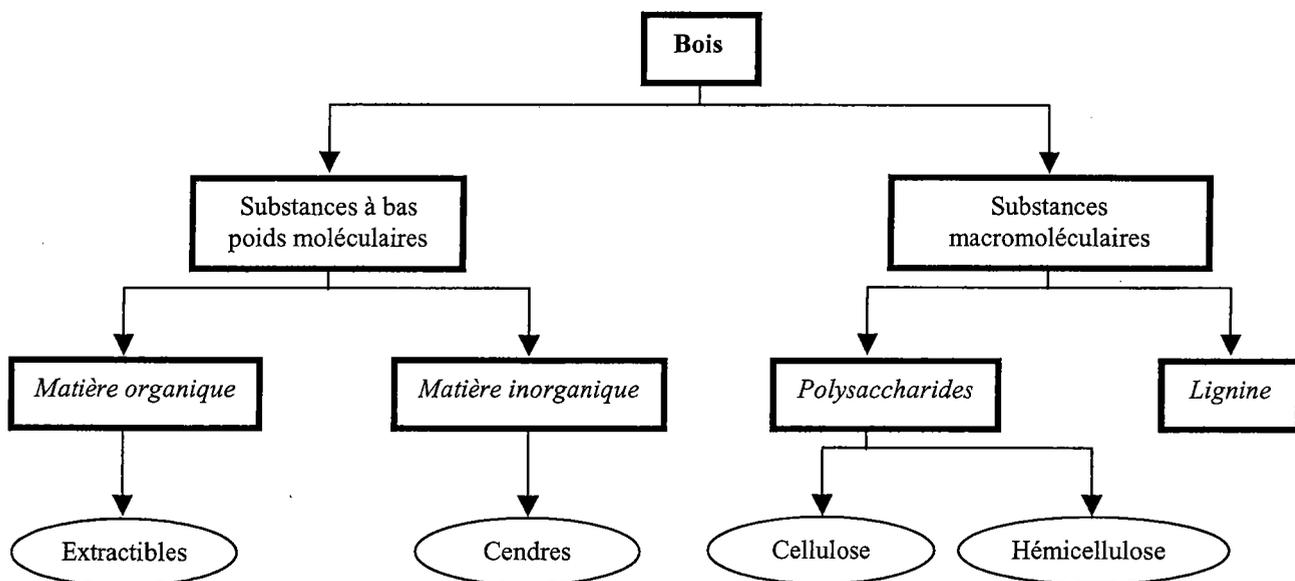


Figure II.1 : Constitution chimique du bois¹

Depuis une trentaine d'années, la chimie de la pyrolyse de la biomasse a fait l'objet de recherches ayant conduit à la publication de nombreux articles et de plusieurs revues sur ce sujet^{2,3,4,5,6,7,8,9,10,11}. La pyrolyse de la biomasse conduit à la formation d'un grand nombre de produits que l'on regroupe généralement en trois classes : gaz, liquide et résidu solide. Leurs proportions et leurs compositions sont influencées par des facteurs expérimentaux et/ou physiques tels que la vitesse de montée en température, la pression, la taille de la particule, la forme et la densité de l'échantillon, le pourcentage d'humidité, la composition chimique, la teneur en cendres^{12,13,14,15,16,17,18,19,20} ... En général, la détermination des mécanismes, la cinétique formelle de la pyrolyse et l'étude des produits formés se font sur des échantillons de faible granulométrie (plus généralement avec des poudres) et en faibles quantités (de quelques milligrammes à quelques grammes) afin de négliger les effets de phénomènes de transport, de masse et de chaleur. Plusieurs techniques expérimentales ont été développées dans ce but. Les méthodes les plus utilisées sont :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG)^{21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34} ;
- l'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle (DSC)^{24,35,36,37,38} ;
- l'analyse de l'évolution des gaz (EGA) et des produits de pyrolyse^{39,40,41,42,43,44,45,46,47} .

Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent l'enregistrement en continu de la perte de masse d'un échantillon en fonction la température et du temps. Cette configuration se compose classiquement d'une balance de précision et d'un four pouvant être programmé pour maintenir une température constante (mode isotherme ou statique), pour suivre une rampe linéaire de montée en température (mode dynamique) ou pour combiner ces deux modes. Les résultats d'une analyse thermogravimétrique sont portés sur un graphe (thermogramme) représentant la perte de masse (ou le pourcentage de perte de masse) en fonction de la température (ou du temps), la représentation de la courbe thermogravimétrique dérivée (DTG) de la perte de masse en fonction du temps ou de la température est aussi très souvent utilisée. L'enregistrement de la température se fait par un thermocouple situé à proximité ou à l'intérieur de l'échantillon. Ce point important sera discuté dans la suite de ce travail.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique comparant la température d'un échantillon à celle d'un matériau thermiquement inerte. La différence de température est enregistrée en fonction de la température du four programmé suivant une rampe de montée en température constante. Les changements de température observés pour l'échantillon sont dus aux transitions ou aux réactions enthalpiques (endothermique ou exothermique) comme celles causées par les réactions de vaporisation, de condensation ou de décomposition. Le signal ATD donne une mesure qualitative du phénomène ainsi que la magnitude de l'énergie d'absorption ou de son évolution. En ATD, les résultats dépendent de la taille et de la forme de l'échantillon ainsi que de celles du matériau de référence. L'échantillon doit être le plus petit possible afin de négliger les effets de gradient de température à l'intérieur de celui-ci. Le matériau de référence idéal serait celui présentant des caractéristiques thermiques similaires à celles de l'échantillon, ne subissant aucune transitions thermiques, ne réagissant pas avec l'échantillon et ayant une porosité uniforme. Il existe aussi des appareils qui combinent les analyses thermogravimétriques et différentielles. Ils permettent une mesure en continu de la perte de masse et de la différence de température entre un matériau de référence et un échantillon chauffé suivant une rampe de température linéaire.

La calorimétrie différentielle (DSC) est basée sur le maintien du porte-échantillon de référence et de l'échantillon (tout comme de leur contenu) à la même température durant l'analyse en ajoutant ou en retirant de la chaleur à l'échantillon. Les données fournies par la DSC représentent la différence de puissance électrique dissipée (chaleur) dans les porte-échantillons et leur contenu pour maintenir l'ensemble à la même température.

L'analyse de l'évolution des gaz (EGA) est utilisée pour caractériser qualitativement les gaz produits lors de la dégradation. Ces méthodes peuvent être couplées à l'ATG ou à la DSC afin d'obtenir une analyse qualitative et quantitative. Les gaz peuvent être analysés de façon continue ou

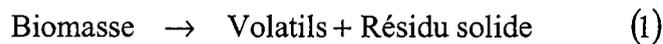
non par de nombreuses techniques. Les techniques analytiques les plus courantes sont la chromatographie en phase gaz (GC), la spectrométrie de masse (SM) ou la spectrométrie infrarouge (IR).

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les modèles cinétiques appliqués à la dégradation de la biomasse et les utiliser pour la caractérisation des échantillons étudiés.

2. Mécanismes et modèles cinétiques

2.1. Modèles simplifiés

Dans les modèles simples, par hypothèse, chaque composé du bois se décompose à différentes températures par des mécanismes et des chemins réactionnels différents. La pyrolyse de la lignine s'étend par exemple sur une très large gamme de température si on la compare à la cellulose et à l'hémicellulose qui se décomposent rapidement dans un domaine de température plus étroit. La décomposition de la lignine est évidemment reliée à sa structure complexe. Dans une approche simplifiée, la pyrolyse du bois et de ses constituants peut être décrite par une réaction unique (1) :



Le rendement de la perte de masse de cette réaction est lié à la température et à la masse par l'équation (2)⁴⁸ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad (2)$$

α , t , T et k représentent respectivement la fraction ayant réagi, le temps, la température et la constante de rendement de la réaction définie par l'équation d'Arrhénius (3) :

$$k(T) = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

A est appelé facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation et R représente la constante des gaz parfaits.

La fonction $f(\alpha)$ est généralement donnée sous la forme (4) suivante dans laquelle n représente l'ordre de la réaction.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Si la masse initiale, la masse à un instant t quelconque et la masse finale de l'échantillon sont représentées respectivement par ω_0 , ω_t et ω_∞ alors la fraction α peut être définie par l'équation (5).

$$\alpha = \frac{(\omega_0 - \omega_t)}{(\omega_0 - \omega_\infty)} \quad (5)$$

De nombreuses méthodes conduisant à la détermination des paramètres cinétiques (E_a , A et n) ont été publiées dans la littérature. Elles peuvent être classées en trois catégories : intégrales,

différentielles et particulières. Les méthodes intégrales sont basées sur les données de perte de masse alors que les méthodes différentielles nécessitent des informations sur la perte mais aussi sur la dérivée de la perte de masse. Les méthodes particulières, quant à elles, reposent généralement sur des couples particuliers de données expérimentales comme la perte de masse pour différentes vitesses de montée en température ou bien encore des données obtenues graphiquement.

En considérant une réaction de premier ordre (ce qui sera justifié par la suite) et en remplaçant l'équation (4) dans l'équation (2), nous obtenons la forme équivalente suivante (6) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times (1 - \alpha) \quad (6)$$

La thermogravimétrie en mode dynamique est souvent réalisée avec des vitesses de montée en température constantes. Ceci nous conduit à :

$$T = T_0 + b \times t \Rightarrow b = \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

En prenant le logarithme népérien de l'équation (6), nous obtenons l'équation traditionnelle (8) de la méthode différentielle^{49,50}.

$$\text{Ln} \left[\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)} \right] = \text{Ln}(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

En utilisant les valeurs expérimentales de α et de $d\alpha/dt$ obtenues en fonction de la température, le graphe représentant $\text{Ln}[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)]$ en fonction de $1/T$ doit donner une droite dont la pente a pour valeur $(-E_a/RT)$ et pour ordonnée à l'origine $\text{Ln}(A)$ si la réaction est du premier ordre.

Les méthodes intégrales posent plus de difficultés pour la détermination des paramètres cinétiques. En remplaçant l'équation (7) dans l'équation (6) puis en intégrant celle-ci nous obtenons l'intégrale (9) suivante :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{A}{b} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (9)$$

Comme le membre de droite de l'intégrale (9) n'a pas de solution exacte, cela a conduit à de nombreuses expressions et approximations empiriques comme l'approximation de Van Krevelen⁵¹ ou son extension asymptotique⁵² ou bien encore l'approximation de Doyle⁵³. Carrasco⁵⁴ a publié une revue sur les solutions de ces méthodes et comparé les résultats obtenus par la solution analytique générale et celle donnée par douze méthodes intégrales, différentielles et particulières. Les méthodes les plus précises sont la solution analytique générale et les méthodes différentielles traditionnelles. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie 3.3 de ce chapitre.

Les valeurs des différents paramètres cinétiques trouvées dans la littérature, pour différents types de biomasse suivant un modèle de réaction à une seule étape, sont présentés dans le Tableau II.1. Les

valeurs données concernant l'énergie d'activation sont comprises pour la cellulose, entre 140 et 343 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour l'hémicellulose entre 125 et 260 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour la lignine entre 37 et 125 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et pour le bois entre 85 et 230 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Auteurs	Biomasse	Température (°C)	Ordre n	Ln(A) ($\ln \text{s}^{-1}$)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Conditions opératoires
Akita et al. ³⁶	Cellulose	250 - 330	1,0	15,0	224,0	0,2 - 5°C.min ⁻¹ , N ₂ et vide
Tang ⁵⁵	Pin	280 - 325	1,0	5,5	96,3	3°C.min ⁻¹ , vide
		325 - 350	1,0	16,8	226,8	
	Cellulose	240 - 308	1,0	9,8	146,5	
		308 - 360	1,0	17,6	234,5	
	Lignine	280 - 344	1,0	5,2	87,9	
Leu ⁵⁶	Epicéa	250 - 450	1,1	18,4	217,3	10 - 160°C.min ⁻¹ , N ₂
	Séquoia	250 - 450	1,3	17,7	185,0	
Lewellen et al. ⁵⁷	Cellulose	250 - 1 000	1,0	9,8	139,8	400 - 10 000°C.s ⁻¹ , N ₂
Fairbridge et al. ⁵⁸	Cellulose	284 - 377	1,0	18,6	248,0	7°C.min ⁻¹ , N ₂
		290 - 360	1,0	27,5	343	7°C.min ⁻¹ , air
Rogers et al. ⁵⁹	Papier filtre Whatman	200 - 400	0,5	11,3	153,2	1 - 5°C.min ⁻¹ , N ₂
Lee ⁶⁰	Epicéa	220 - 460	1,0	5,8	98,4	10°C.min ⁻¹ , N ₂
			1,0	5,5	86,3	160°C.min ⁻¹ , N ₂
Cooley et al. ⁶¹	Cellulose	200 - 600	1,13	16,6	213,0	1°C.min ⁻¹ , He
			0,99	16,8	216,3	2°C.min ⁻¹ , He
			1,02	17,5	225,5	5°C.min ⁻¹ , He
Varhegyi et al. ²⁷	Cellulose	200 - 400	1,0	17,6	234,0	10°C.min ⁻¹ , Ar
			1,0	15,1	205,0	80°C.min ⁻¹ , Ar
Gronli et al. ⁴⁹	Pin	230 - 360	1,0	4,7	87,6	5°C.min ⁻¹ , He
	Epicéa	220 - 400	1,0	7,2	92,4	
Williams et al. ⁵⁰	Cellulose	200 - 500	1,0	19,8	260,4	5°C.min ⁻¹ , N ₂
				13,2	187,6	80°C.min ⁻¹ , N ₂
	Hémicellulose			22,3	258,8	5°C.min ⁻¹ , N ₂
				9,2	125,1	80°C.min ⁻¹ , N ₂
	Lignine			7,4	124,3	5°C.min ⁻¹ , N ₂

Tableau II.1 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de différents types de biomasse

Les raisons de cette diversité peuvent être attribuées aux différentes conditions expérimentales utilisées comme la taille de l'échantillon, la mesure de la température, la vitesse de montée en température choisie ou bien encore l'atmosphère environnante utilisée. A ceci s'ajoute les différents protocoles d'extraction choisis pour obtenir l'hémicellulose et la lignine à partir du bois et le manque de précision sur les calculs entraînés par les approximations employées. Malgré tout cela, on remarque une corrélation entre l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. En effet, si l'on représente Ln(A) en fonction de E_a , on remarque que tous les couples de valeurs trouvés dans la littérature se trouvent alignés sur une même droite (Figure II.2). Cet effet est connu sous le nom d'effet de compensation cinétique^{62,63,64,65,66,67}. La principale caractéristique de l'effet de compensation réside dans le fait qu'une variation des conditions expérimentales entraînant un

changement de la valeur de l'énergie d'activation sera compensée par un changement de la valeur du facteur pré-exponentiel. En utilisant un modèle mathématique simple, Narayan et Antal⁶⁷ ont montré que l'effet de compensation provient principalement du manque de précision sur la détermination de la température dû au décalage classique entre le thermocouple et la température réelle ainsi qu'au décalage thermique induit par les réactions chimiques (comme la fusion).

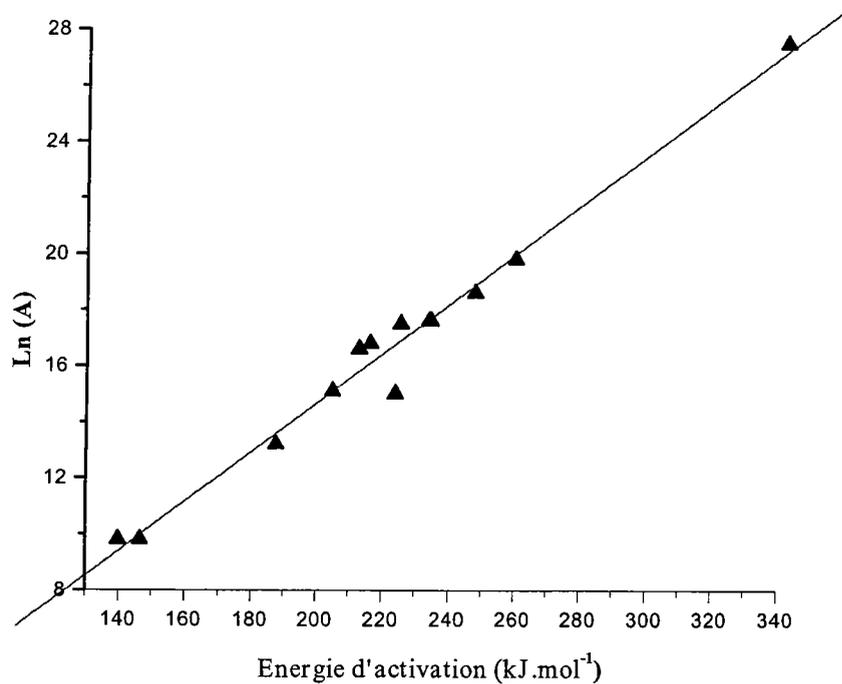


Figure II.2 : Représentation de l'effet de compensation avec les valeurs de la cellulose du Tableau II.1

Il est à souligner que les valeurs utilisées dans la Figure II.2 ont été obtenues dans des conditions expérimentales sensiblement différentes (vitesses de montée en température, masses d'échantillon) et avec des échantillons différents. Un autre point faible de l'utilisation des modèles de réaction à une seule étape pour décrire les cinétiques de pyrolyse de la biomasse est qu'ils donnent uniquement la prédiction du total des volatils par différence. Ils ne montrent pas comment sont distribués les gaz, les goudrons et le résidu solide. De plus, ces résultats sont souvent étroitement liés aux conditions expérimentales spécifiques et aux différentes variétés de biomasse utilisées.

2.2. Modèles complexes

D'autres recherches ont été orientées vers une analyse plus complexe pour décrire la dégradation thermique de la biomasse. Vovelle et al.⁶⁸ ont modélisé la pyrolyse de différentes espèces de bois en considérant que le bois est composé à 50% de cellulose et à 50% d'un deuxième constituant (lignine + hémicellulose). Une approche similaire a été utilisée par Varhegyi et al.²⁷ qui ont modélisé la

décomposition de la bagasse de canne à sucre par deux réactions indépendantes parallèles de premier ordre. La première réaction décrit la décomposition de l'hémicellulose et la deuxième la décomposition de la cellulose. Cette approche de modélisation correspond à l'expression mathématique de l'hypothèse formulée par Shafizadeh et McGinnis⁶⁹ qui suppose que les principaux constituants des matériaux lignocellulosiques se décomposent indépendamment les uns vis à vis des autres. D'autres tentatives de modélisation ont aussi été réalisées en considérant trois réactions indépendantes^{70,71}.

En 1975, Broido et Nelson⁷² ont présenté les résultats des effets de pré-traitements thermiques entre 230 et 275°C sur de la cellulose avant pyrolyse en mode isotherme à 350°C. Les rendements de résidu solide varient de 11,0 à 27,6% selon la température et la durée du pré-traitement. Broido explique alors ces résultats par un mécanisme de dégradation compétitif impliquant une réaction de dépolymérisation sans formation de résidu solide et une réaction de déshydratation formant 36% de résidu. En se basant sur cette découverte, Broido⁷³ propose ensuite un schéma réactionnel à plusieurs étapes de la dégradation thermique de la cellulose (Figure II.3).

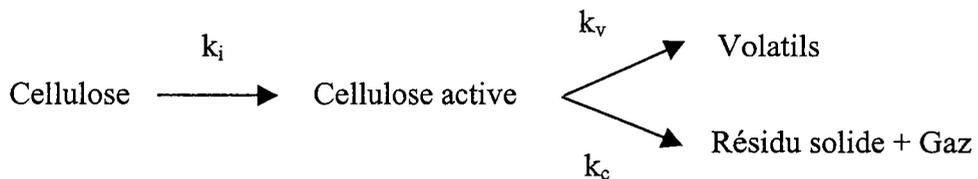


Figure II.3 : Schéma réactionnel à plusieurs étapes de la dégradation thermique de la cellulose de Broido⁷³

Le chauffage de la cellulose entraîne une diminution rapide du degré de polymérisation pour conduire à ce que l'on appelle la cellulose active. Puis la cellulose active se décompose suivant deux mécanismes compétitifs pour produire d'un côté les goudrons et de l'autre des solides intermédiaires (C_i) qui vont conduire au résidu solide par une suite de réactions successives. Ces réactions successives sont accompagnées par la formation de gaz à chaque étape. Plus tard, Bradbury, Sakai et Shafizadeh⁷⁴ ont modifié le schéma réactionnel de Broido pour obtenir celui que l'on connaît actuellement sous le nom de modèle de Broido-Shafizadeh (Figure II.4).

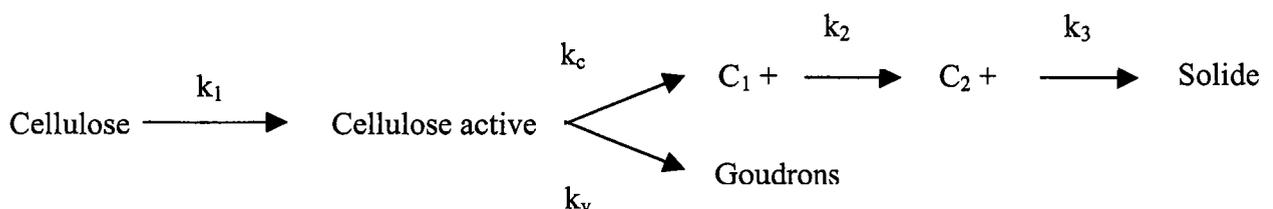


Figure II.4 : Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh⁷⁴

Les valeurs des constantes de rendements données pour la séquence de dépolymérisation et pour la séquence de la formation du résidu solide par Broido^{73,75} (10, 12) et par Bradbury et al.⁷⁴ (11, 13) sont rappelées ci-dessous :

$$k_v = 1,70 \cdot 10^{16} \times e^{\frac{221,6}{RT}} \text{ en s}^{-1} \quad (10)$$

$$k_v = 3,17 \cdot 10^{14} \times e^{\frac{198,0}{RT}} \text{ en s}^{-1} \quad (11)$$

$$k_c = 1,60 \cdot 10^{11} \times e^{\frac{169,6}{RT}} \text{ en s}^{-1} \quad (12)$$

$$k_c = 1,32 \cdot 10^{10} \times e^{\frac{150,7}{RT}} \text{ en s}^{-1} \quad (13)$$

Remarque : les énergies d'activation sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les facteurs pré-exponentiels en s^{-1} .

La température pour laquelle le rendement de la formation du résidu solide est égale à celui de la formation des volatils peut être déterminée en fixant ce rapport égal à 1 (14).

$$\frac{k_v}{k_c} = \frac{A_v}{A_c} \times e^{\frac{(E_v - E_c)}{RT}} = 1 \quad (14)$$

La température en dessous de laquelle la formation du résidu solide prédomine sur la formation des volatils, est de 267°C pour Broido et de 291°C pour Bradbury. Soit en résumé, des températures inférieures à cette température d'équilibre et de faibles vitesses de montée en température (inférieures à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) favorisent la formation du résidu solide alors que des températures supérieures à la température d'équilibre et des vitesses élevées de montée en température (supérieures à $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) favorisent la production des volatils. D'autres schémas réactionnels impliquant des mécanismes de dégradation compétitifs et consécutifs ont été proposés pour la pyrolyse de la cellulose^{70,76,77,78,79,80} ainsi que pour le bois^{7,81,82}. En 1984, Varhegyi et al.⁸ ont essayé de reproduire les résultats de Broido-Shafizadeh, pour les confirmer, en utilisant un montage permettant une meilleure acquisition des données. Ils ont confirmé que les pré-traitements en mode isotherme à basse température modifiaient réellement le rendement final en résidu solide mettant ainsi en lumière le mécanisme réactionnel compétitif intervenant lors de la dégradation thermique de la cellulose. Par contre, il n'a pu être prouvé l'existence de l'étape d'initiation conduisant à la cellulose active. Broido-Shafizadeh suppose que cette réaction se produit dans la même gamme de température que celle des réactions conduisant à la perte de masse. Varhegyi et al. ont démontré que ce n'était pas le cas mais ceci n'exclut pas la possibilité que cette réaction intervienne à des températures plus basses (avant que la perte de masse ne commence). Les rendements en résidu solide déterminés par Varhegyi sont de beaucoup inférieurs à ceux observés par Broido. Ceci peut

s'expliquer par la taille importante des échantillons utilisés par Broido (90-250 mg). En effet, une taille importante d'échantillon favorise les interactions vapeur-solide favorisant la formation du résidu solide. Les constantes de rendement, calculées par Varhegyi, pour la séquence de dépolymérisation (15) et de la formation du résidu solide (16) sont données ci-dessous.

$$k_v = 1,26 \cdot 10^{18} \times e^{-\frac{238}{RT}} \quad (15)$$

$$k_c = 3,16 \cdot 10^9 \times e^{-\frac{147}{RT}} \quad (16)$$

Remarque : les énergies d'activation sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les facteurs pré-exponentiels en s^{-1} .

Les autres conclusions de la publication de Varhegyi sont que les modèles compliqués incluant plus d'une étape réactionnelle ne sont pas nécessaires pour simuler le comportement de la perte de masse de la cellulose pour des vitesses de montée en température supérieures ou égales à $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour des régimes contrôlés par des cinétiques chimiques, l'étape de dépolymérisation est rendement limitante et un modèle de premier ordre à une étape avec une énergie d'activation de $238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ peut être utilisé.

En résumé, les cinétiques de la pyrolyse du bois ou des composés lignocellulosiques sont extrêmement complexes. Durant ces dernières années, les recherches se sont focalisées sur la modélisation d'une réaction unique de perte de masse. Les résultats rencontrés dans la littérature concernant les valeurs des paramètres cinétiques sont multiples et variés. Ceci peut s'expliquer par les différentes conditions expérimentales mises en œuvre comme la taille de l'échantillon, les mesures de la température, les vitesses de montée en température ou bien encore par les méthodes de calcul utilisées. Les pré-traitements thermiques prolongés ont mis en évidence l'existence d'un mécanisme de dégradation compétitif lors de la pyrolyse de la cellulose. Une réaction de dépolymérisation conduit à la formation des goudrons alors qu'une réaction de déshydratation favorise la formation du résidu solide. Ces découvertes ont ensuite donné naissance à de nombreux modèles cinétiques impliquant des réactions consécutives et parallèles pour décrire la pyrolyse de la cellulose ou du bois. Actuellement, des travaux ont montré que la pyrolyse de la cellulose, réalisée sans pré-traitement et ne contenant pas d'impuretés, peut être très bien décrite par un modèle de premier ordre à une seule étape. Concernant la pyrolyse du bois, elle peut être décrite par deux ou trois réactions parallèles représentant chacune la décomposition individuelle de ces constituants majeurs.

3. Analyses thermogravimétriques et étude cinétique de la pyrolyse de la cellulose, du xylane et du bois

Dans ce paragraphe sont rassemblés les résultats obtenus lors de l'étude des échantillons de biomasse, mais aussi sur des polymères utilisés dans la suite de ce travail (voir Chapitre III).

3.1. Partie expérimentale

3.1.1. Echantillons : caractérisation et préparation

Dans cette étude, nous avons utilisé différents types de biomasse. Les échantillons sélectionnés dans le cadre du programme Copernicus sont : deux sortes de celluloses (Merck et Aldrich), du xylane commercial de chez Aldrich, deux lignines différentes (l'une hydrolytique provenant d'une usine de Krasnoïarsk en Russie et l'autre alcaline ou Kraft de chez Aldrich) et trois espèces de bois (hêtre, pin et tremble).

Les celluloses :

- Avicel microcristalline pour chromatographie, Merck (CAS N° 9004-34-6) ;
- Aldrich microcristalline, Aldrich (CAS N° 9004-34-6).

Le xylane :

- Xylane d'épeautre et d'avoine, Aldrich (CAS N° 36,355-3).

Les lignines :

- Lignine hydrolytique : C 62,7 %, H 5,8% et O 29,1% (m/m % d.a.f.), cendres 1,16% (db) ;
- Lignine alkali, Aldrich (CAS N° 8068-05-1).

Les bois :

- Hêtre : C 46,8%, H 6,1%, O 45,7% (m/m % d.a.f.), cendres 0,74% (db) ;
- Pin : C 47,1%, H 5,1%, O 43,4% (m/m % d.a.f.), cendres 1,30% (db) ;
- Tremble: C 49,0%, H 5,6%, O 45,3% (m/m % d.a.f.), cendres 0,50% (db).

La composition des bois est donnée dans le Tableau II.2 suivant :

	Cellulose (m/m %)	Hémicellulose (m/m %)	Lignine (m/m %)	Fraction eau ¹ (m/m %)	Fraction DME ² (m/m %)
Hêtre	46,4	22,3	25,4	5,1	0,8
Pin	48,2	16,6	29,4	3,5	1,0
Tremble	46,3	24,5	21,8	7,4	

¹ Fraction soluble dans l'eau

² Fraction soluble dans le diméthyléther

Tableau II.2 : Composition des bois de hêtre, de pin et de tremble

Comme plastiques, le polypropylène atactique et isotactique ainsi que le polyéthylène ont été étudiés.

Les plastiques :

- Polypropylène atactique ($\overline{M}_n = 900$ unités de carbone), C 81,4%, H 13,2%, O 2,0% (m/m % d.a.f.) ;
- Polypropylène isotactique ($\overline{M}_n = 10\ 000$ unités de carbone), C 84,6%, H 13,8%, O 1,7% (m/m % d.a.f.) ;
- Polyéthylène de moyenne densité ($\overline{M}_n = 20\ 000$ unités de carbone), C 85,4%, H 14,4%, O < 0,3% (m/m % d.a.f.).

Les analyses élémentaires des échantillons ont été effectuées suivant les analyses conventionnelles en accord avec les normes ISO et ASTM⁸³.

3.1.2. Appareillage

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur deux appareils différents. Au Laboratoire de Chimie et Applications (LCA) de l'Université de Metz, nous avons utilisé un appareil Setaram TGDTA92 (Figure II.5) d'une précision de 0,25 μ g dans un domaine de variation de masse de -5 mg à +5 mg.

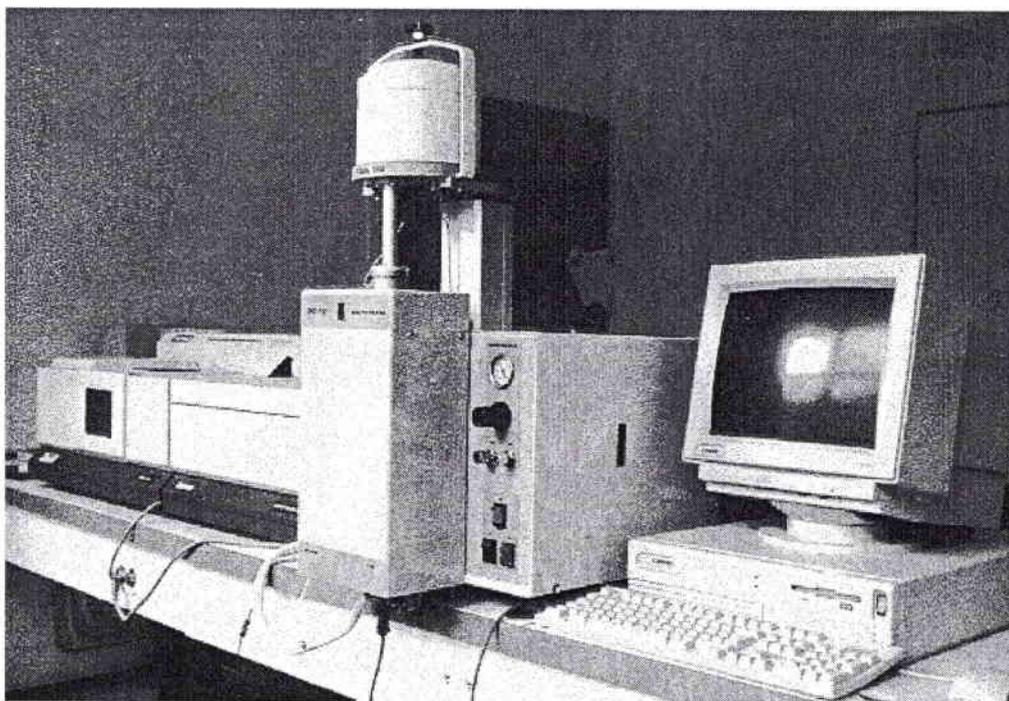


Figure II.5 : Appareil thermogravimétrique Setaram TGDTA92

A l'Institut für Thermische Energietechnik (ITE) – FG Thermodynamic de l'Université de Kassel (Allemagne), les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil conçu par l'ITE permettant de travailler sur des masses d'échantillons plus importantes et d'analyser en ligne les gaz de pyrolyse (Figure II.6).

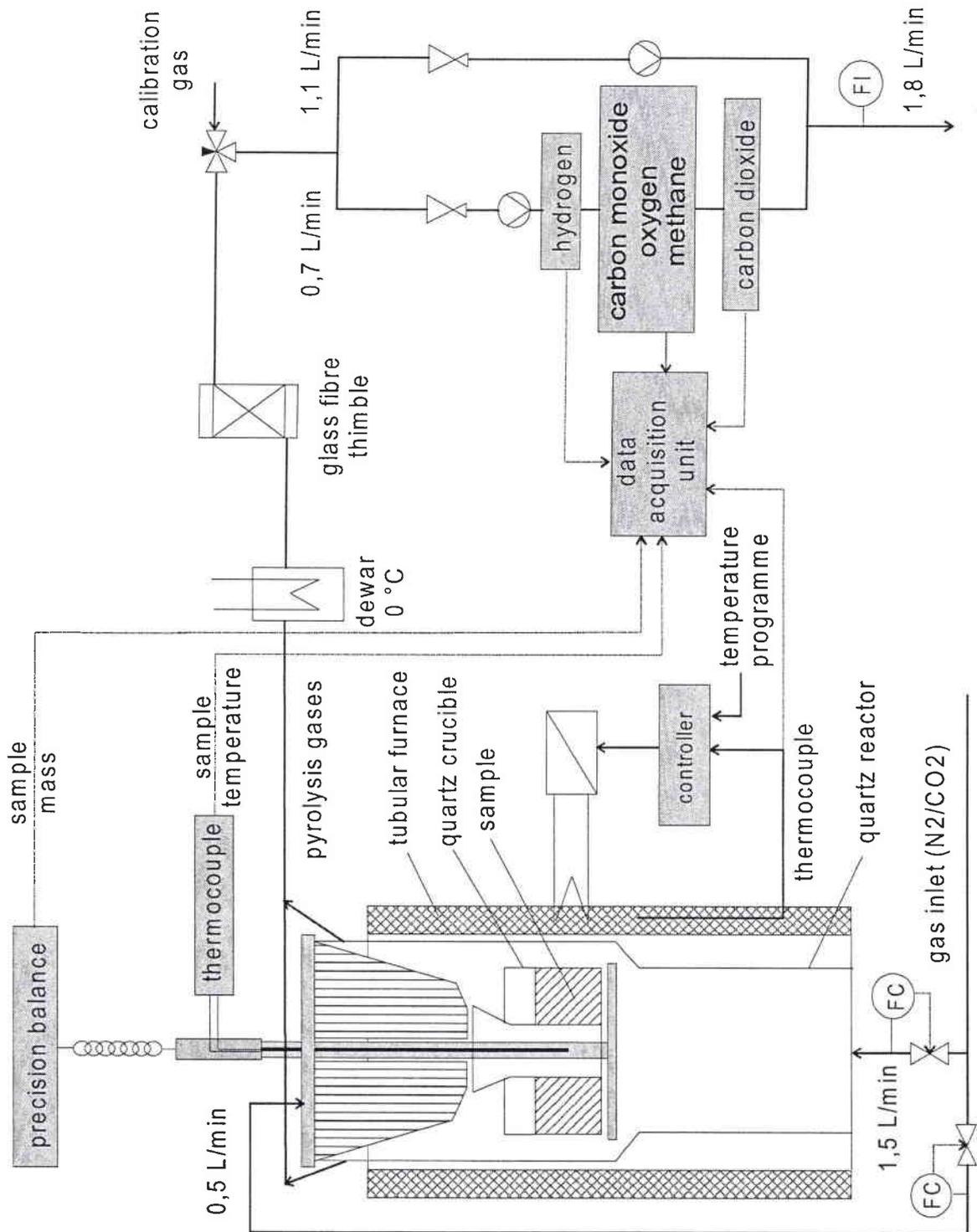


Figure II.6 : Schéma de l'appareil thermogravimétrique de l'ITE

3.1.3. Mode opératoire

La différence essentielle entre ces appareils provient de la masse d'échantillon. Au LCA, nous avons travaillé avec 50 mg d'échantillon (en moyenne) alors qu'à l'ITE entre 2 et 3 g selon le type de biomasse utilisée. Les lois de chauffe choisies s'étendent de la température ambiante à 800°C pour des vitesses de montée en température de 3, 5 et 10°C.min⁻¹ sous une atmosphère d'argon (60 ml.min⁻¹). Un plateau initial en mode isotherme à 110°C durant 30 minutes est inclus dans la procédure pour déshydrater les échantillons. Les creusets utilisés sont en silice.

Des expériences sur du hêtre activé en présence d'acétate de cuivre monohydraté, d'acétate de potassium et de citrate de fer ont aussi été menées. Le bois a été pré-traité avec les cations métalliques en respectant le rapport d'un cation pour 100 monomères de cellulose, en considérant que le bois est uniquement constitué de cellulose. Le catalyseur est dissout dans de l'eau distillée puis mélangé au bois. Après 24 heures, le mélange est séché dans un évaporateur rotatif à 40°C sous une pression de 30 mbar avant d'être pyrolysé dans les mêmes conditions.

3.2. Analyses thermogravimétriques

La voie classique de présentation des résultats d'analyses thermogravimétriques, en mode dynamique, est de tracer la courbe représentant la perte de masse en fonction de la température ou du temps. Cette courbe (TG) donne quantitativement le taux de résidu solide obtenu à la température finale et montre notamment les températures de début et de fin de décomposition thermique. Le comportement caractéristique d'un composé ou la distinction entre différents composés est plus facile à préciser en traçant la courbe dérivée (DTG) de la perte de masse en fonction du temps (ou de la température). Comme chacune des courbes est nécessaire à la bonne compréhension du comportement thermique, elles seront toutes les deux représentées dans la discussion qui va suivre.

3.2.1. Reproductibilité, effet de la vitesse de montée en température et effet de masse

Les thermogrammes de trois expériences réalisées avec de la cellulose Avicel jusqu'à 600°C (50 mg à 10°C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon) sont donnés Figure II.7. La reproductibilité est satisfaisante, bien que de très légères variations du rendement final du résidu ($\approx 82\%$) soient remarquées. Les explications concernant ceci sont classiques. Certaines procédures expérimentales ne peuvent être reproduites à l'identique d'une expérience à l'autre. Par exemple, la position de l'échantillon dans le creuset ou le placement du creuset dans le four sont des opérations difficiles à contrôler.

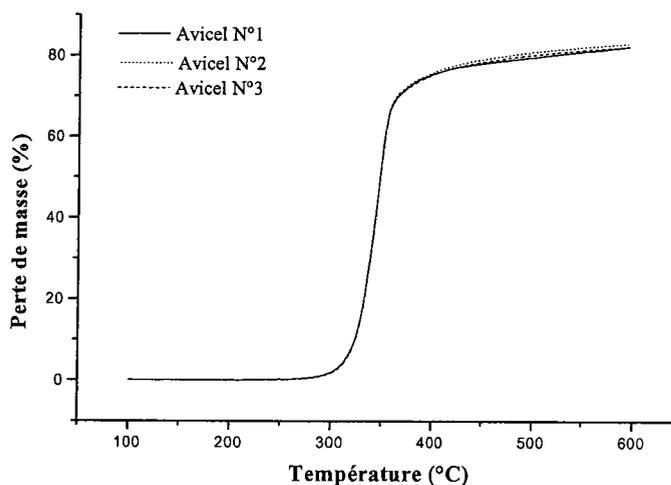


Figure II.7 : Thermogrammes de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹ (expérience répétée 3 fois)

Concernant la température pour laquelle le maximum de perte de masse est atteint ($T_{\max} = 346^{\circ}\text{C}$), aucune variation n'est à noter (Figure II.8). Au vu de ces résultats, il a été décidé pour la suite de simplement doubler les expériences.

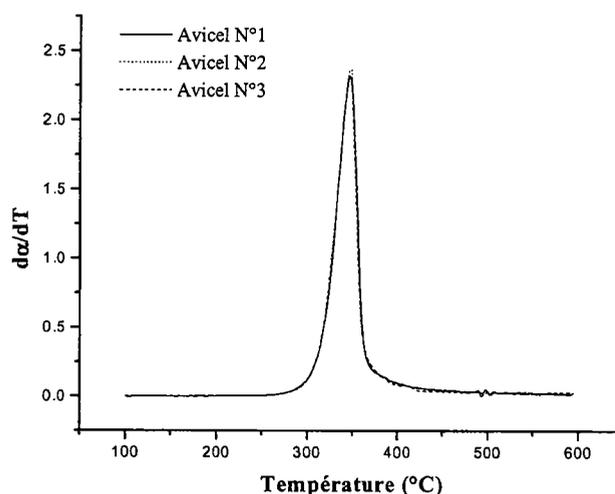


Figure II.8 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹ (expérience répétée 3 fois)

L'effet de différentes vitesses de montée en température (3, 5 et 10°C.min⁻¹) sur la décomposition thermique de la cellulose Avicel a été étudiée (Figure II.9). La pyrolyse s'étend entre 275 et 340°C pour une vitesse de montée en température de 3°C.min⁻¹. En augmentant la vitesse de montée en température, ce domaine se déplace vers des températures plus élevées et la courbe dérivée de perte de masse s'élargit (Figure II.10). Ce déplacement, correspondant à un retard de la perte de masse, est attribué au temps de résidence de l'échantillon. En effet, une vitesse de montée en température

plus élevée entraîne une diminution du temps d'exposition de l'échantillon pour une température donnée ou une zone de températures.

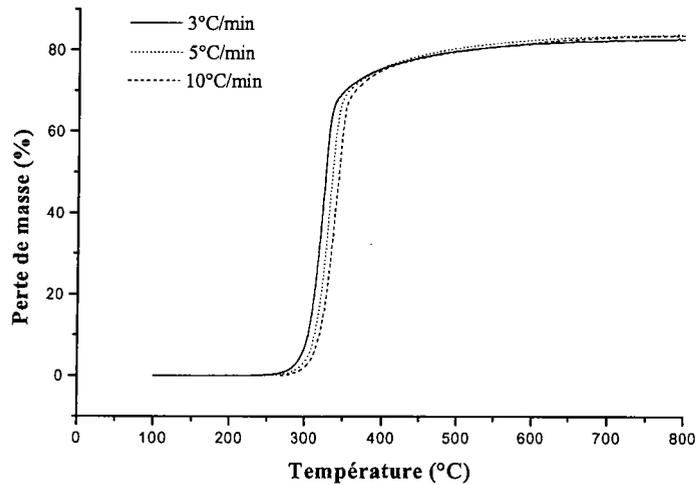


Figure II.9 : Pyrolyse de la cellulose Avicel à 800°C à 3, 5 et 10°C.min⁻¹

Donc, l'augmentation de la vitesse de montée en température se traduit de la façon suivante : l'échantillon doit subir une température supérieure pour terminer la réaction.

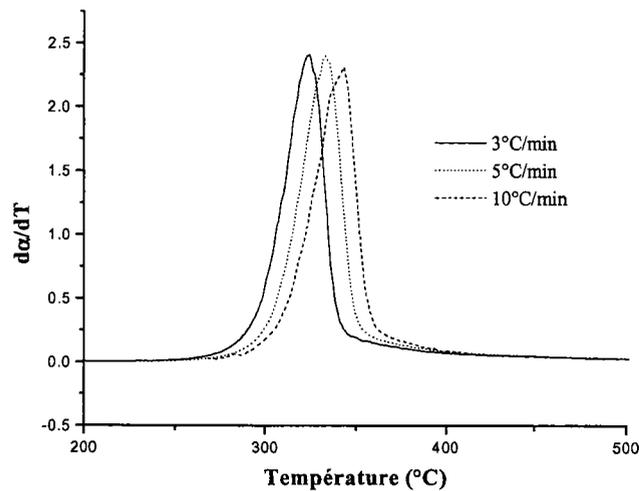


Figure II.10 : Courbes dérivées de la perte de masse de la cellulose Avicel à 3, 5 et 10°C.min⁻¹

Le Tableau II.3 récapitule les caractéristiques thermiques de la cellulose pour les différentes vitesses de montée en température.

	Domaine de températures (°C)	T _{max} (°C)	Rendement final de résidu solide (%)
3°C.min ⁻¹	275 - 340	325	≈ 82
5°C.min ⁻¹	275 - 360	335	≈ 82
10°Cmin ⁻¹	275 - 380	346	≈ 82

Tableau II.3 : Caractéristiques thermiques de la pyrolyse de la cellulose pour des vitesses de montée en température de 3, 5 et 10°C.min⁻¹

Afin d'étudier l'effet de la masse d'échantillon sur la pyrolyse de la cellulose Avicel, différentes expériences ont été réalisées avec des échantillons de 50 mg (à Saint-Avold) et de 2,7 g (à Kassel). Les résultats des thermogrammes (Figure II.11), réalisés à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, montrent que la masse initiale de l'échantillon n'a pas d'incidence sur le déroulement de la pyrolyse. Les rendements obtenus sont d'environ 82% pour les expériences menées à Saint-Avold et à Kassel.

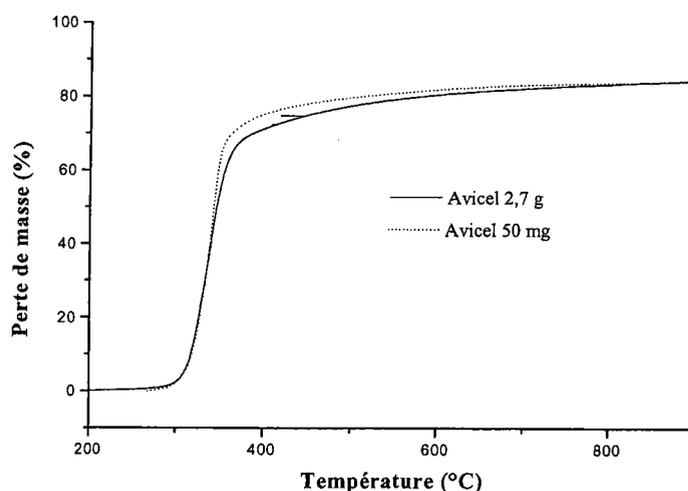


Figure II.11 : Pyrolyse de la cellulose Avicel pour une masse de 50 mg et de 2,7 g à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les températures correspondant au maximum de perte de masse sont de 346°C pour St-Avold et de 337°C pour Kassel (Figure II.12).

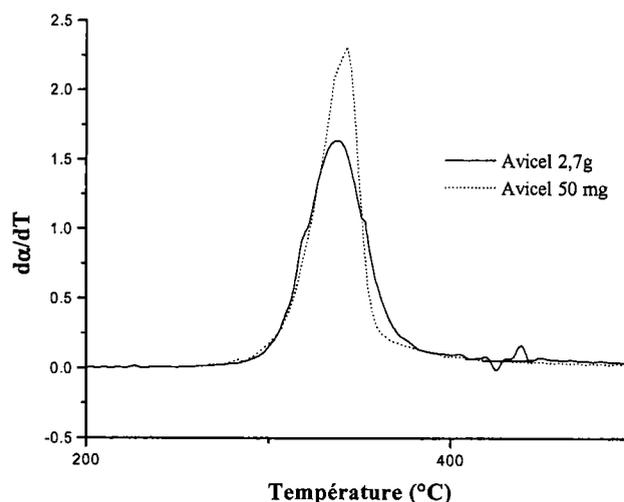


Figure II.12 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de la cellulose Avicel pour 50 mg et 2,7 g à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Cette variation s'explique très facilement par la position du thermocouple dans l'appareil. En effet, il est placé sous l'échantillon dans l'appareil Setaram de Saint-Avold alors qu'il se trouve à l'intérieur de l'échantillon à Kassel. Les domaines, sur lesquels s'étendent la pyrolyse, restent très

proches. La bonne concordance des résultats obtenus sur des appareils sensiblement différents est à souligner.

3.2.2. La pyrolyse de la cellulose, du xylane et de la lignine hydrolytique

Une comparaison des thermogrammes des deux types de cellulose (Avicel et Aldrich) est présentée (Figure II.13). La cellulose perd en masse sur un domaine étroit de températures et donne un pic DTG unique bien défini. Ceci semble cohérent à la vue de la structure chimique bien définie de la cellulose.

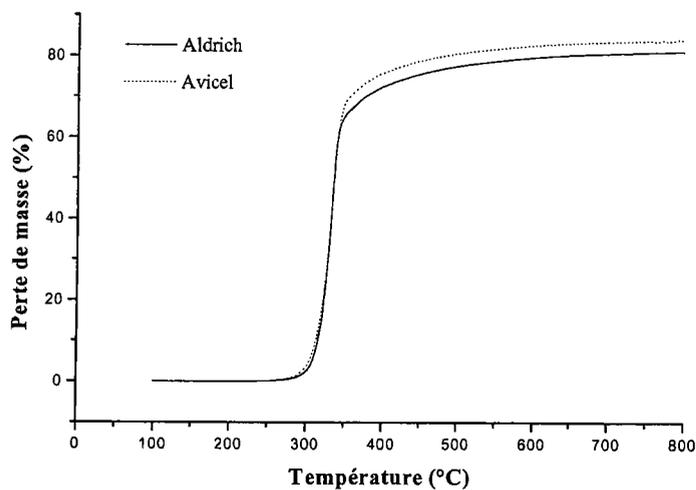


Figure II.13 : Comparaison de la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

L'analyse thermique de celluloses revient à comparer la largeur du pic DTG (Figure II.14), la température (T_{max}) correspondant au maximum de perte de masse et le rendement final de résidu solide. Pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous une atmosphère d'argon, les celluloses Avicel et Aldrich présentent les caractéristiques suivantes (Tableau II.4) :

	Domaine de températures ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	Rendement final de résidu solide (%)
Avicel	275 - 360	335	≈ 84
Aldrich	275 - 360	335	≈ 81

Tableau II.4 : Caractéristiques thermiques des celluloses Avicel et Aldrich pyrolysées à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Ces résultats montrent que les celluloses présentent des caractéristiques thermiques comparables bien que le rendement final de la réaction de pyrolyse soit légèrement différent. Ces celluloses suivent le même modèle réactionnel.

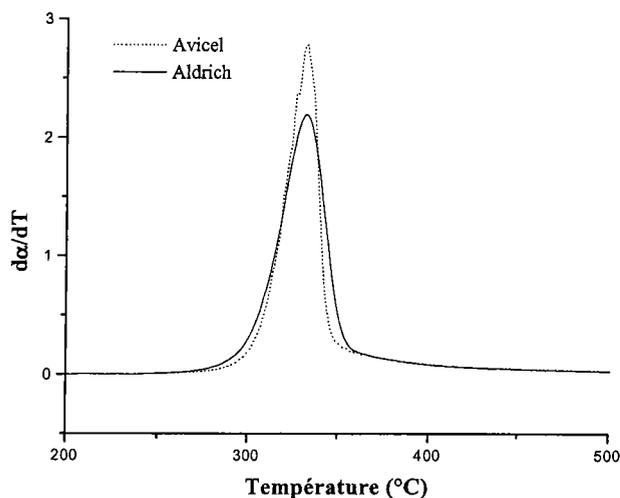


Figure II.14 : Courbes dérivées de la perte de masse pour la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Si l'on étudie de manière plus approfondie les courbes dérivées, on peut noter l'apparition d'un deuxième pic dont la littérature fait rarement mention (Figure II.15).

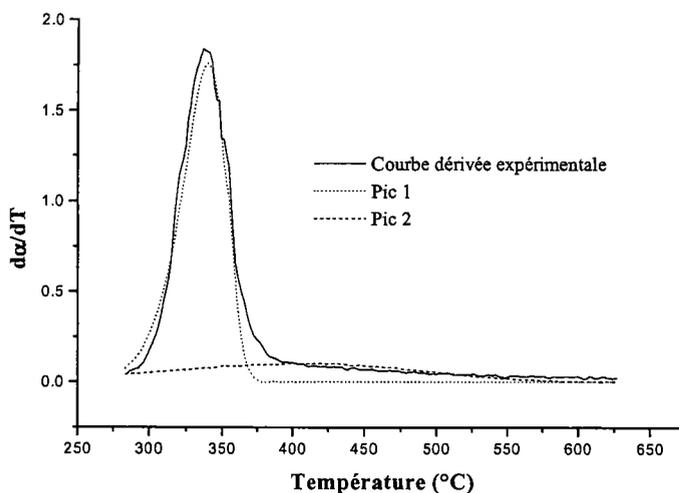


Figure II.15 : Déconvolution de la courbe dérivée de la perte de masse pour la pyrolyse de la cellulose en 2 pics à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

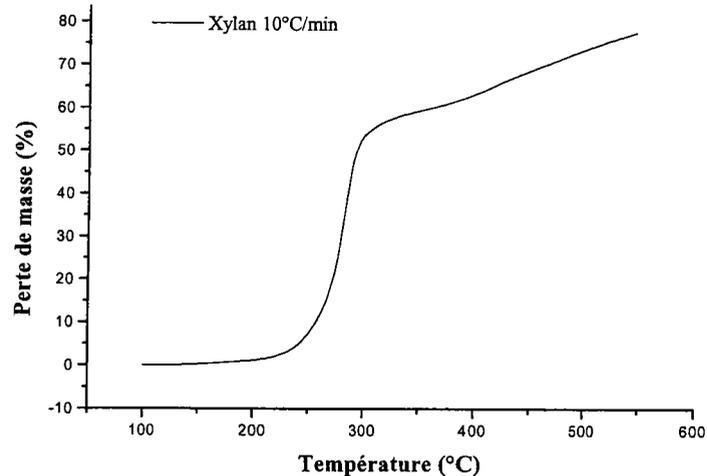
Ce deuxième pic pourrait correspondre au deuxième chemin réactionnel conduisant à la formation des volatils que l'on observe en mode isotherme pour les hautes températures (cf Modèle de Broido-Shafizadeh).

En raison de la diversité des types d'hémicelluloses et des modifications structurales qu'elles peuvent subir lors des différents procédés d'extraction, nous avons choisi d'utiliser le xylane comme composé modèle. Par ailleurs, cela a été aussi le choix d'autres auteurs^{50,69,84}, ce qui nous permettra de comparer nos valeurs à celles de la littérature (Tableau II.5).

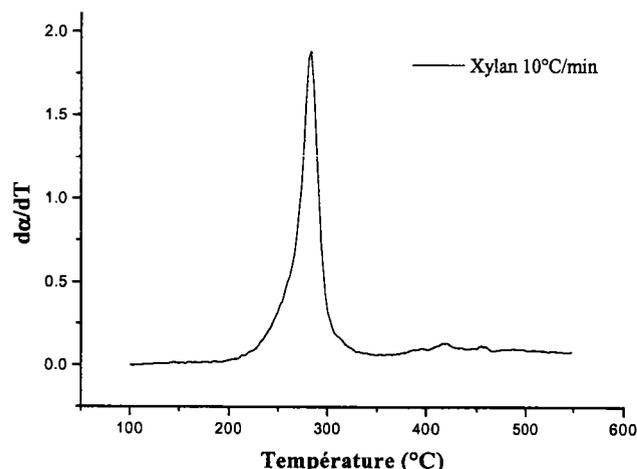
	Domaine de températures (°C)	T _{max} (°C)	Rendement final de résidu solide (%)
Xylan	200 - 350	283	77
Shafizadeh ⁶⁹	230 - 400	290	88
Simkovic ⁸⁴	200 - 450	272	-

Tableau II.5 : Caractéristiques thermiques du xylan pyrolysé à 10°C.min⁻¹

Dans nos expériences (Figure II.17), le domaine de températures sur lequel se décompose le xylane s'étend de 200 à 350°C. La température correspondant à son maximum de perte de masse est de 283°C pour un rendement final est de 77% (Figure II.16) pour une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹ sous une atmosphère d'argon.

Figure II.16 : Pyrolyse du xylane à 10°C.min⁻¹

Le rendement final que nous avons obtenu est inférieur à celui de la littérature car notre prise d'échantillon est de 50 mg. Car comme nous avons pu le voir précédemment, les échantillons de taille plus importante favorisent les interactions vapeur-solide et donc la formation de résidu solide. Les températures correspondant au maximum de perte de masse s'étagent dans le même domaine de températures.

Figure II.17 : Courbe dérivée de la perte de masse pour la pyrolyse du xylane à 10°C.min⁻¹

Pour les mêmes raisons que celles énoncées pour l'hémicellulose, nous avons utilisé des lignines commerciales. Le thermogramme de la lignine (Figure II.19) présente une perte de masse graduelle commençant aux environs de 150°C pour finir vers 600°C pour la lignine hydrolytique et à 700°C pour la lignine alcaline. La vitesse de montée en température utilisée pour ces expériences est de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

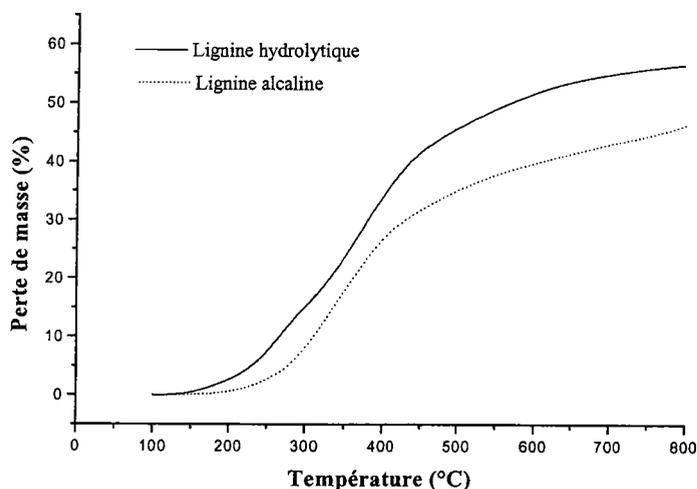


Figure II.18 : Comparaison de la pyrolyse de la lignine hydrolytique et alcaline à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Ceci semble cohérent au vu de la complexité que présente la lignine. Le pourcentage de résidu solide en fin de réaction est de 57% pour la lignine hydrolytique et de 48% pour la lignine alcaline par rapport à la masse initiale (Figure II.18).

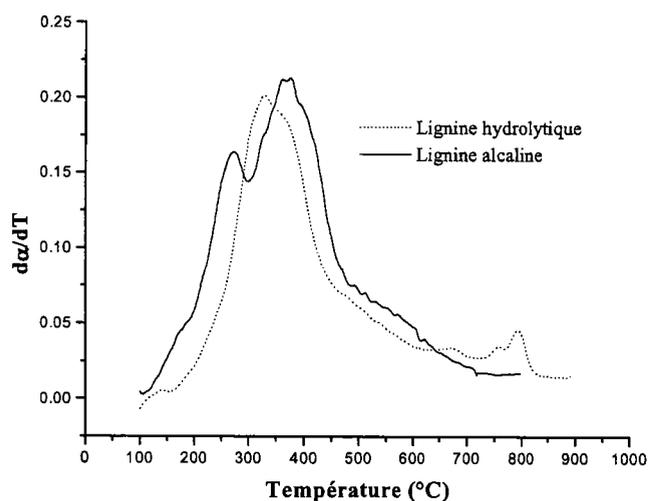


Figure II.19 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de la lignine hydrolytique et alcaline à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

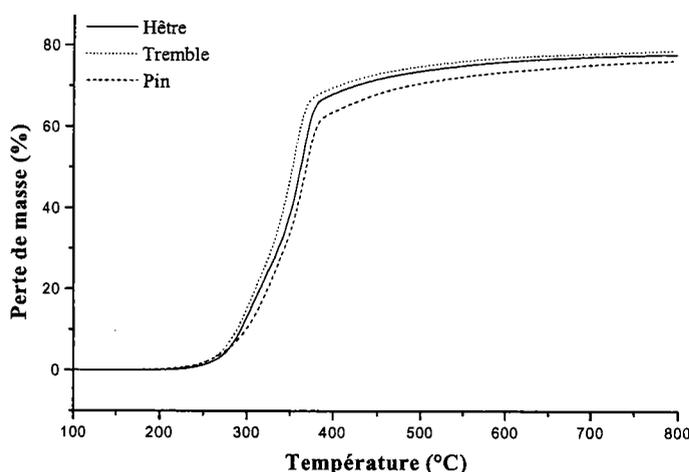
La lignine présente dans le bois est principalement responsable de la production du résidu solide lors de la pyrolyse^{50,69}. Le Tableau II.6 présente les caractéristiques thermiques de ces deux lignines.

	Domaine de températures (°C)	T _{max} (°C)	Rendement final de résidu solide (%)
Lignine hydrolytique	150 - 600	207 et 368	57
Lignine alcaline	150 - 700	327 et 795	48

 Tableau II.6 : Caractéristiques thermiques de la lignine hydrolytique et alcaline pyrolysées à 10°C.min⁻¹

3.2.3. La pyrolyse du bois

La comparaison du comportement thermique des 3 espèces de bois (hêtre, pin et tremble) est donnée (Figure II.20). Le seuil de température pour lequel la pyrolyse du bois commence se situe aux environs de 250°C pour une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹ (Figure II.21). La perte de masse finale à 800°C concernant le hêtre, le pin et le tremble est respectivement de 78%, 76% et 79%. La température correspondant au maximum de perte de masse et de 365°C pour le hêtre, de 368°C pour le pin et de 356°C pour le tremble. Le Tableau II.7 résume les caractéristiques thermiques de ces trois bois. Les données de la littérature, tout comme nos expériences, mettent en évidence deux régions distinctes de perte de masse lors de la pyrolyse du bois. Ces régions peuvent être attribuées à la décomposition individuelle de l'hémicellulose et de la cellulose.


 Figure II.20 : Pyrolyse du bois de hêtre, de pin et de tremble à 10°C.min⁻¹

Le massif dans la zone des basses températures est attribué à la décomposition de l'hémicellulose et le pic dans la zone des températures plus élevées à la cellulose. En général, les feuillus (hêtre et tremble) contiennent plus d'hémicellulose que les résineux (pin) ce qui rend l'épaulement plus visible.

	Domaine de températures (°C)	T _{max} (°C)	T _{max} (°C)	Rendement final de résidu solide (%)
Hêtre	250 - 500	310	365	78
Pin	250 - 500	315	368	76
Tremble	250 - 500	305	356	79

 Tableau II.7 : Caractéristiques thermiques des bois de hêtre, de pin et de tremble pyrolysés à 10°C.min⁻¹

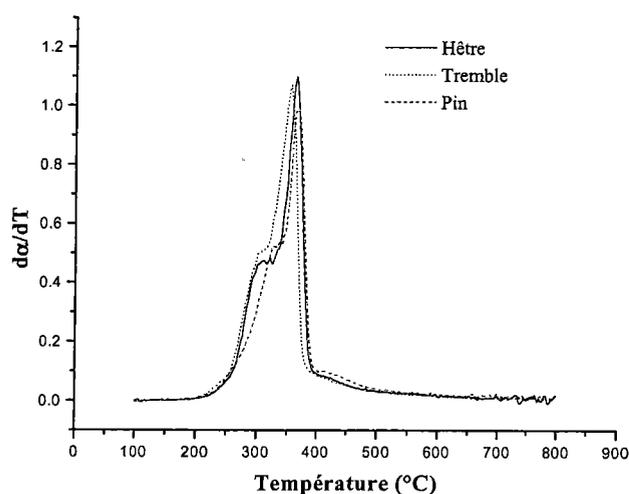


Figure II.21 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de bois de hêtre, de pin et de tremble à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La décomposition de la lignine s'étale sur toute la gamme de température. Ceci produit sur la fin des thermogrammes un léger épaulement. Par conséquent, les résultats montrent, au moins qualitativement, que la décomposition thermique du bois peut être représentée par une combinaison de la décomposition individuelle des composants majeurs du bois (hémicellulose, cellulose et lignine)²³.

3.2.4. La co-pyrolyse biomasse-plastique

Nous décrivons dans ce paragraphe les résultats obtenus dans l'étude par thermogravimétrie de mélanges biomasse-plastique. Ceci sera utilisé dans le chapitre III de ce travail.

Nous avons étudié la co-pyrolyse de la biomasse avec trois types de plastiques différents. Les thermogrammes (Figure II.22) ainsi que leurs courbes dérivées (Figure II.23) montrent que le domaine de température de dégradation du polypropylène atactique (aPP) et isotactique (iPP) et du polyéthylène (PE) s'étend, respectivement de 150 à 480°C, de 350 à 475°C et de 400 à 500°C.

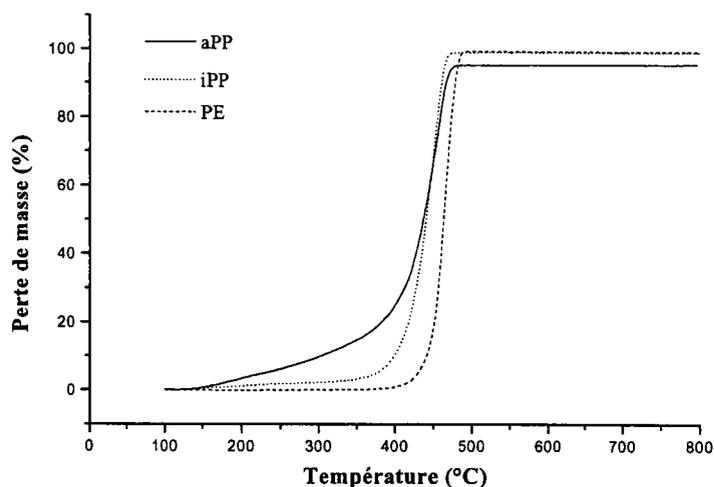


Figure II.22 : Pyrolyse de l'isotactique et atactique propylène et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La température correspondant au maximum de perte de masse est de 452°C pour l'aPP, de 449°C pour l'iPP et de 465°C pour le PE. Le rendement de la réaction de pyrolyse pour une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹ est de 95% pour l'aPP, de 99% pour l'iPP et le PE.

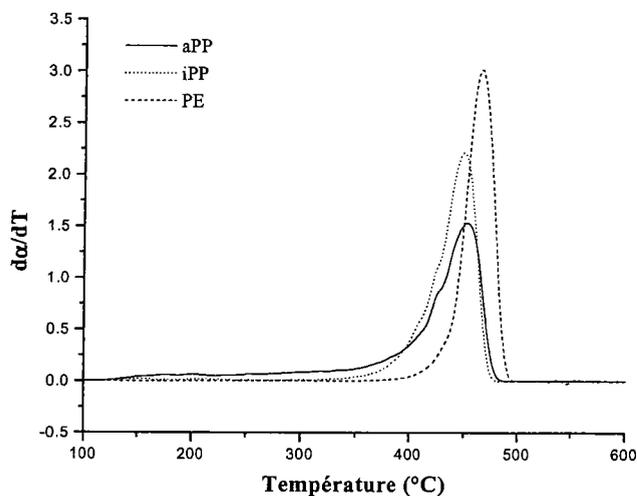


Figure II.23 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de l'isotactique et atactique propylène et du polyéthylène à 5°C.min⁻¹

Les caractéristiques thermiques des plastiques sont résumées dans le Tableau II.8 :

	Domaine de températures (°C)	T _{max} (°C)	Rendement final de résidu solide (%)
aPP	150 - 480	452	95
iPP	350 - 475	449	99
PE	400 - 500	465	99

Tableau II.8 : Caractéristiques thermiques de la pyrolyse du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à 5°C.min⁻¹

La co-pyrolyse a été réalisée avec de la cellulose Avicel, de la lignine hydrolytique, du hêtre, du pin et du tremble. Les thermogrammes suivant présentent la pyrolyse de la biomasse seule avec celle du mélange avec du polypropylène atactique. Les mélanges ont été réalisés pour un rapport de 1:1 en masse. La vitesse de montée en température utilisée est de 5°C.min⁻¹.

Pour étudier les interactions éventuelles biomasse-plastique lors de la décomposition thermique, la co-pyrolyse de la cellulose avec le polypropylène atactique et isotactique et le polyéthylène (Figure II.24) a été réalisée et comparée à la pyrolyse des constituants pris seuls. Le rendement final de la réaction est de 90% pour la cellulose et le polypropylène atactique, de 90% pour la cellulose et le polypropylène isotactique et de 93% pour la cellulose et le polyéthylène. Le Tableau II.9 résume les caractéristiques thermiques de la cellulose Avicel et des plastiques pris seuls ou en mélanges.

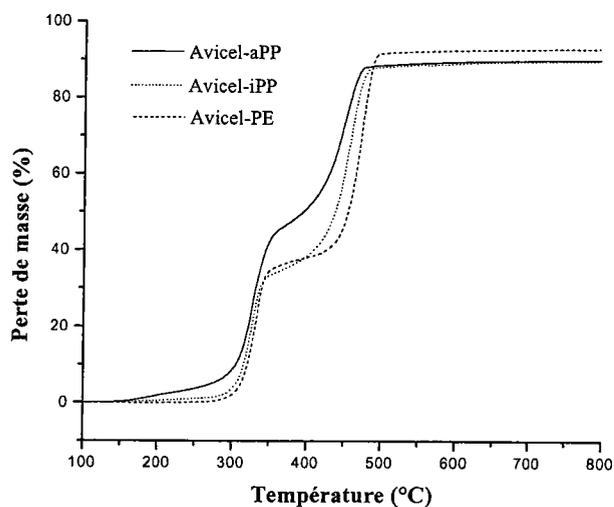


Figure II.24 : Co-pyrolyse de la cellulose Avicel avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

	Domaine de températures ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	Rendement final de résidu solide (%)	Domaine de températures ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	Rendement final de résidu solide (%)
Avicel	275 - 360	335	84			
aPP				150 - 480	452	95
iPP				350 - 475	449	99
PE				400 - 500	465	99
Avicel-aPP		326		150 - 480	452	90
Avicel-iPP		326		350 - 475	460	90
Avicel-PE		332		400 - 500	473	93

Tableau II.9 : Caractéristiques thermiques de la cellulose Avicel, de l'aPP, de l'iPP et du PE à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

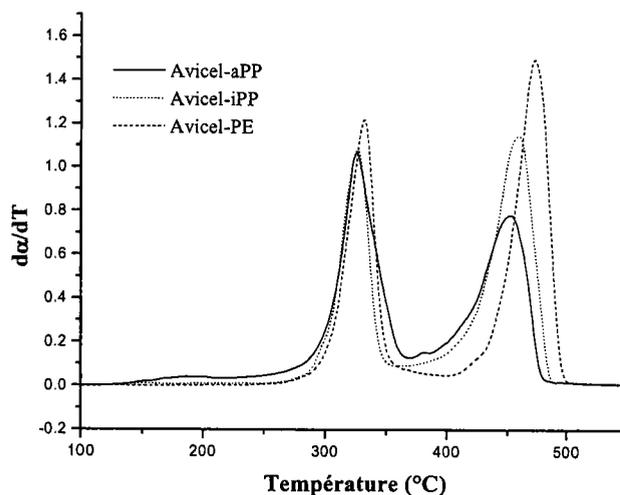


Figure II.25 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse de la cellulose Avicel avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Une étude similaire a été réalisée sur du bois de hêtre. Les rendements finaux de la réaction de co-pyrolyse hêtre-polypropylène atactique, hêtre-polypropylène isotactique et hêtre-polyéthylène sont, respectivement, de 87%, de 87% et de 88% (Figure II.26).

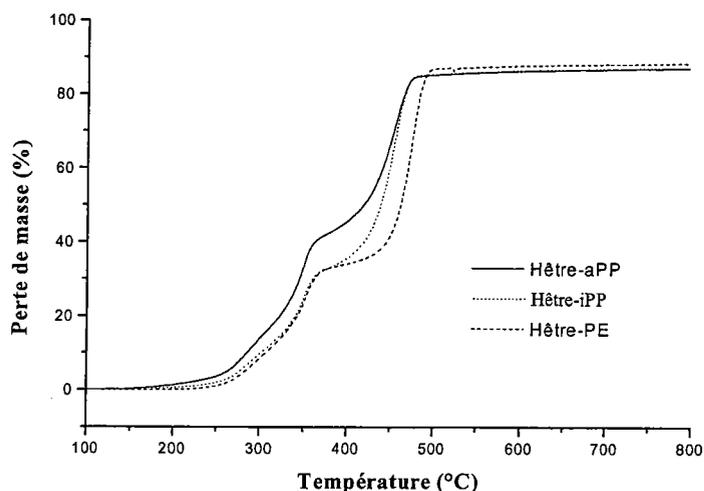


Figure II.26 : Co-pyrolyse du bois de hêtre avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Le Tableau II.10 présente les caractéristiques thermiques du bois de hêtre seul ou en mélange avec les polypropylènes et le polyéthylène. Les températures correspondant au maximum de perte de masse semblent en accord avec celles des composés pris séparément (Figure II.27).

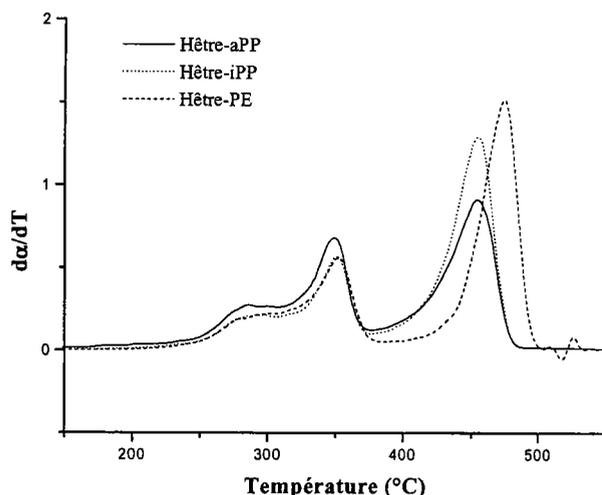


Figure II.27 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse du bois de hêtre avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

	Domaine de températures ($^{\circ}\text{C}$)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	Rendement final de résidu solide (%)	Domaine de températures ($^{\circ}\text{C}$)	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	Rendement final de résidu solide (%)
Hêtre	250 - 500	310	365	78			
aPP					150 - 480	452	95
iPP					350 - 475	449	99
PE					400 - 500	465	99
Hêtre-aPP		300	350		150 - 480	455	87
Hêtre-iPP		295	350		350 - 475	455	87
Hêtre-PE		302	353		400 - 500	474	88

Tableau II.10 : Caractéristiques thermiques du bois de hêtre, de l'aPP, de l'iPP et du PE à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Il semble donc que les composants de nos mélanges se dégradent indépendamment les uns des autres, au moins dans nos conditions. Afin de vérifier que ceci n'est pas du à la préparation des échantillons, nous avons dissout du polypropylène atactique dans du toluène puis mélangé la solution avec de la cellulose Avicel. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, nous avons pyrolysé le mélange imprégné à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le thermogramme du mélange homogène est comparé à celui de la co-pyrolyse cellulose Avicel – polypropylène atactique précédente (Figure II.28). Le T_{max} (Figure II.29) correspondant à la cellulose est légèrement déplacé pour le mélange réalisé par imprégnation (335°C) par rapport à celui sans (326°C). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une partie de la cellulose a pu se dissoudre lors du mélange avec le toluène et modifier ainsi ses caractéristiques thermiques.

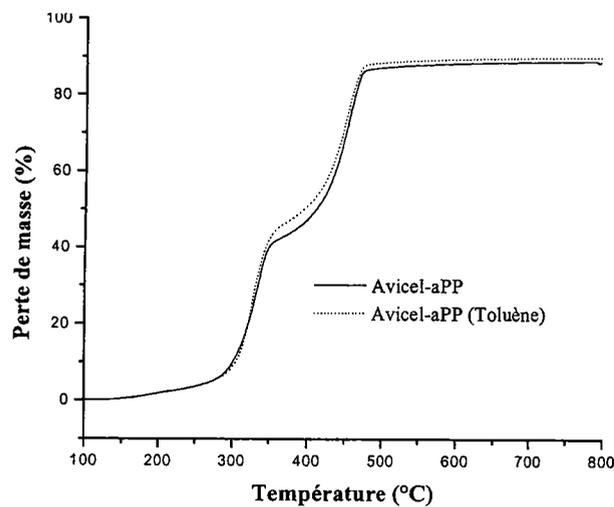


Figure II.28 : Co-pyrolyse de la cellulose Avicel et du polypropylène atactique en mélange imprégné ou non à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

En tout état de cause, avec ou sans imprégnation, les changements ne sont pas drastiques et l'on peut considérer que lors de la co-pyrolyse de la biomasse et du plastique les composés se décomposent indépendamment les un des autres.

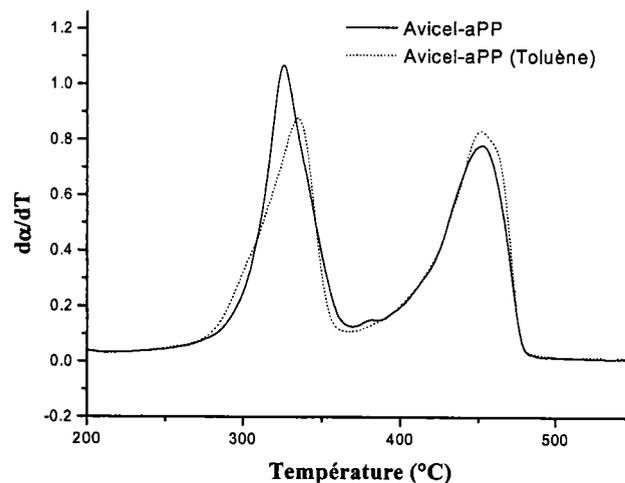


Figure II.29 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse de la cellulose Avicel et du polypropylène atactique en mélange imprégné ou non à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La co-pyrolyse lignine-polypropylène atactique a été réalisée pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La lignine hydrolytique a été utilisée pour cette expérience et les résultats sont comparés avec les constituants pris séparément (Figure II.30).

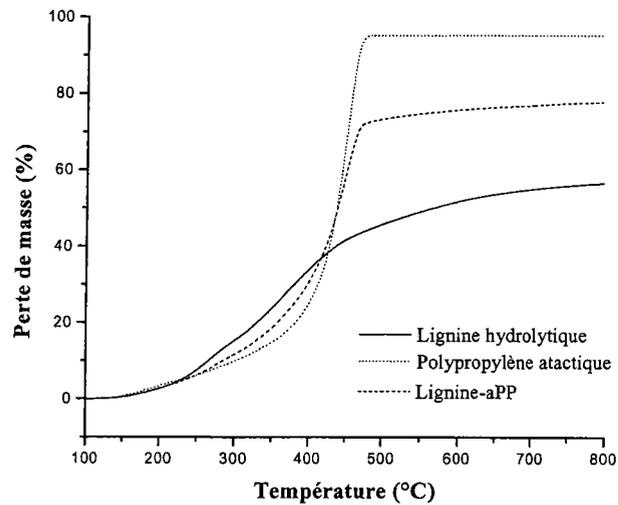


Figure II.30 : Pyrolyse et co-pyrolyse de la lignine hydrolytique et du polypropylène atactique à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Une fois de plus, nous pouvons noter qu'il n'y a pas d'interactions entre la lignine et le plastique (Figure II.31). Le rendement final de la réaction de co-pyrolyse est de 78%.

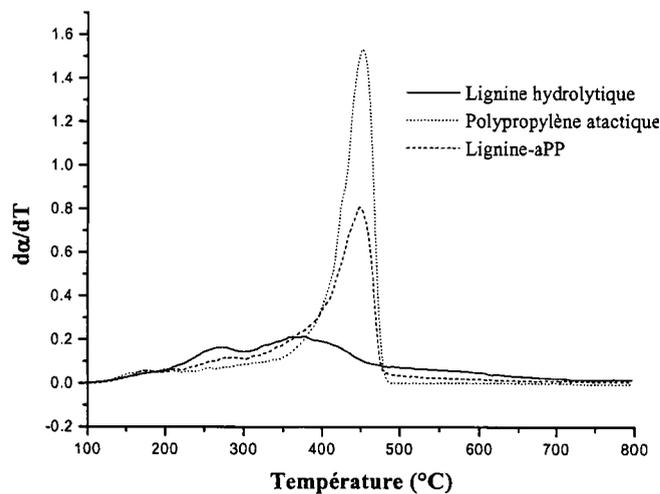


Figure II.31 : Courbes dérivées de la pyrolyse et co-pyrolyse de la lignine hydrolytique et du polypropylène atactique à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les Figure II.32 et Figure II.33 présentent la co-pyrolyse du polypropylène atactique et du bois de hêtre, de pin et de tremble pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le rendement final de la réaction de co-pyrolyse du polypropylène atactique et du bois de hêtre, de pin et de tremble est, respectivement, de 87%, de 85% et 88%.

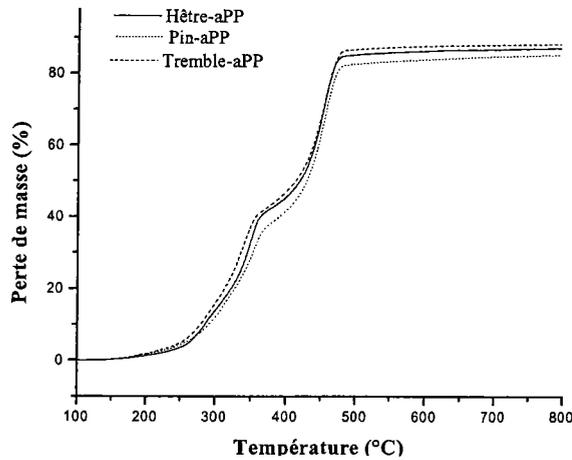


Figure II.32 : Co-pyrolyse du polypropylène atactique et du bois de hêtre, de pin et de tremble à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

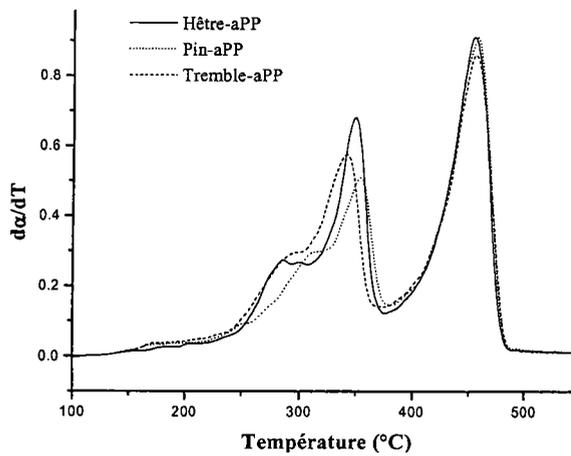


Figure II.33 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse du polypropylène atactique et du bois de hêtre, de pin et de tremble à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

En conclusion, il semble clairement établi que dans les conditions de l'analyse thermogravimétrique la biomasse et les plastiques se dégradent indépendamment (Figure II.34):

- l'origine de la biomasse (pour nos échantillons) n'a pas d'influence ;
- l'origine des plastiques n'a pas d'influence.

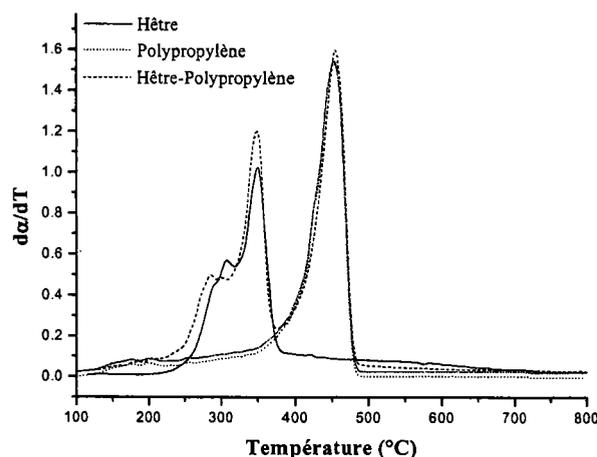


Figure II.34 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse du bois de hêtre, du polypropylène atactique et de leur mélange à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Classiquement, la biomasse se décompose avant le plastique et nous n'avons pas remarqué de variations sensibles des températures caractéristiques de l'analyse. Ceci est conforme aux observations d'Emma Jakab⁸⁵ dans sa publication sur la co-pyrolyse du polypropylène avec du bois de hêtre ou de la lignine.

3.2.5. La pyrolyse du bois et l'influence des pré-traitements

Il est connu depuis longtemps que la présence naturelle ou par ajout de matières inorganiques (comme les métaux et les sels) altère les chemins réactionnels par des effets catalytiques. L'influence de la matière minérale a été abondamment étudiée dans des études portant sur la résistance aux feux et la prévention des incendies^{36,86}. Dans ce contexte, le terme d'effet catalytique a fréquemment été employé depuis que l'on a utilisé des sels de potassium, de lithium ou de fer ferreux ou ferrique comme catalyseur pour diminuer la température seuil à partir de laquelle débute la pyrolyse. De plus, cette catalyse augmente le rendement de résidu solide, d'eau, d'oxydes de carbone tout en diminuant la fraction de goudron et de produits volatils non-inflammables. Depuis quelques années, ce type de recherche est appliqué à la conversion thermochimique de la biomasse en carburants ou en produits chimiques^{25,26,87}. Afin de minimiser les effets catalytiques entraînés par la matière minérale, une procédure de lavage à l'eau chaude a été utilisée. La procédure recommandée par Varhegyi et al.⁸⁸ a été employée : 1 gramme d'échantillon est mélangé à 120 ml d'eau distillée deux fois puis agité pendant 2 heures à 80°C, la suspension est filtrée puis placée dans un évaporateur rotatif. Le chlorure de potassium ainsi que d'autres sels sont alors dissous et une partie des groupes -COOK est remplacée par des fonctions acides -COOH. Il faudra tenir compte, qu'au cours de ce pré-traitement, qu'une partie de l'hémicellulose a pu s'hydrolyser⁸⁸. Le deuxième but de ce pré-traitement est d'obtenir une meilleure séparation des pics de l'hémicellulose et de la cellulose afin de rendre la modélisation cinétique plus facile. La Figure II.35 présente le thermogramme de la pyrolyse du bois de hêtre avec ou sans pré-traitement à l'eau chaude pour une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹. Les effets les plus visibles sont que le bois de hêtre pré-traité se décompose à partir d'une température légèrement supérieure à celle du bois de hêtre non traité et que le rendement final de la réaction est supérieur (donc le rendement final de résidu solide est inférieur) dans le cas du pré-traitement. Une raison de ce retard de la décomposition peut être attribuée au fait qu'une partie de l'hémicellulose ait été enlevée et que l'effet catalytique du aux minéraux ait été atténué. Le rendement de résidu diminue si la teneur en hémicellulose décroît. Comme l'a montré Varhegyi⁸⁷ avec du blé, la séparation de l'épaulement correspondant à l'hémicellulose du pic de la cellulose (Figure II.36) n'est pas applicable pour du bois de hêtre. La

raison principale à cela est la faible teneur en cendres du hêtre (0,76%) alors que celle du blé utilisé par Varhegyi était d'environ 10%.

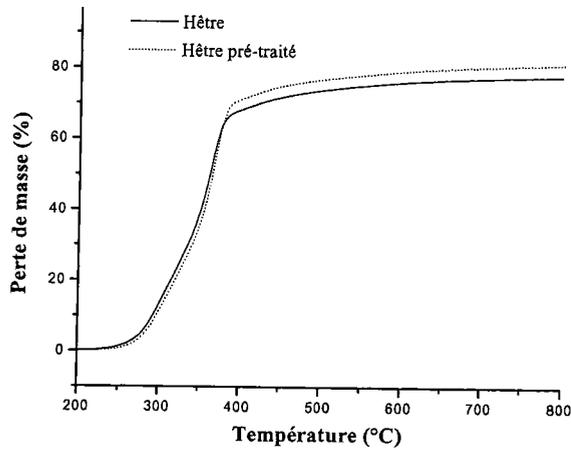


Figure II.35 : Pyrolyse du bois de hêtre avec ou sans pré-traitement à l'eau chaude à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

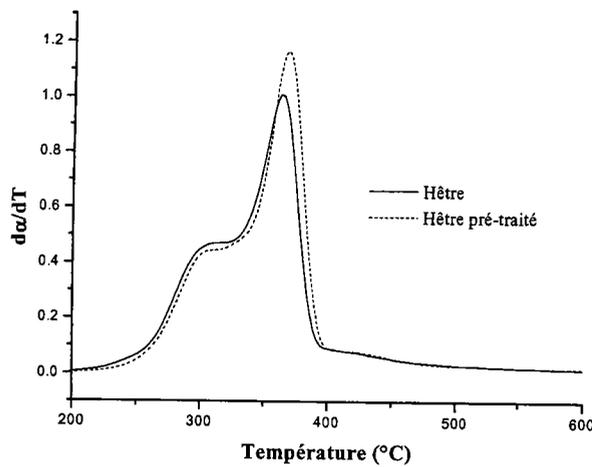


Figure II.36 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse du bois de hêtre avec ou sans pré-traitement à l'eau chaude à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

L'effet de catalyseurs sur du bois a été étudié. Dans l'exemple suivant, du bois de hêtre a été pyrolysé en présence d'acétate de cuivre.

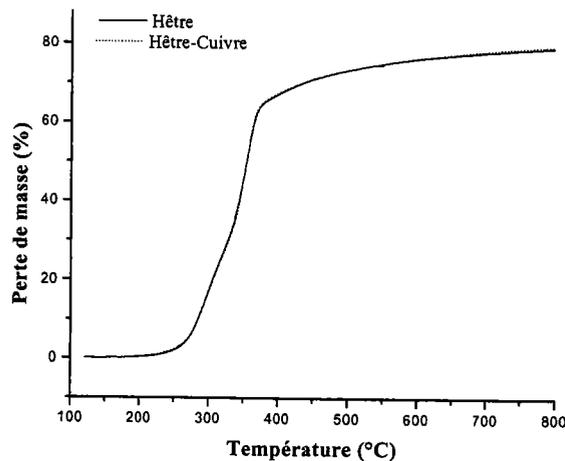


Figure II.37 : Comparaison entre la pyrolyse du bois de hêtre et la pyrolyse du bois de hêtre activé par de l'acétate de cuivre monohydraté à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

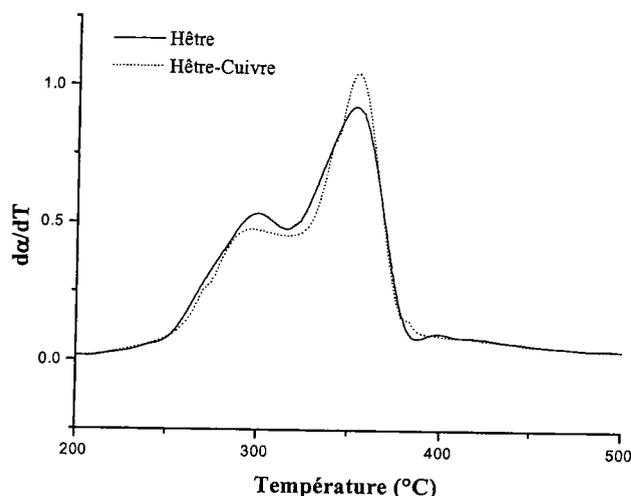


Figure II.38 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse du bois de hêtre et de la pyrolyse du bois de hêtre activé par de l'acétate de cuivre monohydraté à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Le rendement de la réaction de la pyrolyse du bois de hêtre activé par de l'acétate de cuivre monohydraté est similaire à celui du bois non traité (84%). Les températures correspondant au maximum de perte de masse ne sont pas différentes non plus. Le catalyseur ne semble pas avoir un effet notable sur le comportement thermique de ce bois. Ce résultat a aussi été observé pour les deux autres catalyseurs. Il est cependant évident que la composition chimique des produits issus de la pyrolyse peut évoluer. Aucune analyse n'a été faite en ce sens dans ce travail

3.3. Analyse cinétique formelle

Bien que la pyrolyse du bois et de ces constituants principaux (hémicellulose, cellulose et lignine) se déroule suivant un ensemble de réactions parallèles et compétitives, les courbes dérivées (DTG) obtenues ne sont pas d'une complexité excessive et peuvent être décrites par des modèles mathématiques relativement simples. Comme nous avons pu le voir précédemment, la courbe DTG de la pyrolyse de la cellulose présente un pic fin unique ou suivi d'un épaulement en fin de réaction. Ce pic peut être très bien décrit par un modèle réactionnel à une étape. Par contre, lors de la pyrolyse du bois, la courbe DTG présente des épaulements et/ou des doubles pics indiquant que plus d'une réaction est impliquée. Dans ce cas, la technique de modélisation publiée par Varhegyi a été utilisée afin de rendre compte de la décomposition globale par des réactions parallèles indépendantes²⁷. Dans cette partie, nous présenterons les modèles mathématiques que nous avons appliqué et nous donnerons les résultats des évaluations cinétiques.

3.3.1. Modèles réactionnels

En phase condensée, la dégradation thermique d'un polymère, accompagnée par l'évolution des produits volatils de réaction, est un processus hétérogène se traduisant par une perte de masse

fonction de l'augmentation de la température. La thermolyse peut donc présenter plusieurs étapes de dégradation successives. En tenant compte du caractère hétérogène de ce processus, la transformation chimique correspondante peut alors s'exprimer par le pourcentage de variation de masse (équation 17), par le degré de conversion δ (équation 18) ou par la quantité transformée au cours du temps α (équation 19) :

$$\Delta m (\%) = \frac{\omega_T}{\omega_\infty} \times 100 \quad (17)$$

$$\delta = \frac{\omega_T}{\omega_\infty} \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{(\omega_0 - \omega_T)}{(\omega_0 - \omega_\infty)} \quad (19)$$

Où ω_T est la masse de l'échantillon à une température T , ω_∞ est la masse à une température infinie et ω_0 est la masse initiale.

L'estimation quantitative des données thermogravimétriques suppose une interprétation cinétique des courbes TG et DTG. Habituellement, il est supposé que l'équation de rendement des processus hétérogènes (équation 20) peut être utilisée sous sa forme simplifiée (équation 21), en ne considérant que les termes de température $k(T)$ et de conversion $f(\alpha)$ comme paramètres dépendants.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \times g(\alpha, T) \times h\left(\sum_i x_i\right) \quad (20)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad (21)$$

En effet, on considère que les termes croisés (conversion-température) dans $g(\alpha, T)$ sont sans effet sur les processus hétérogènes. De même, les facteurs physiques (la taille et la forme de l'échantillon), l'atmosphère environnante et la pression sont éliminés de part la constance des conditions de réaction choisies.

En prenant en compte le programme linéaire de température utilisé (équation 22), l'équation de rendement peut être reformulée (équation 23) :

$$b = \frac{dT}{dt} \quad (22)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{b} \times k(T) \times f(\alpha) \quad (23)$$

La dépendance de la température est supposée obéir à la loi d'Arrhenius (équation 24) alors que la fonction de conversion est considérée sous sa plus simple expression (équation 25) bien qu'il existe aussi des expressions beaucoup plus complexes pour les réactions hétérogènes solide-gaz.

$$k(T) = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (24)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (25)$$

Par extension de langage des cinétiques formelles en phase gaz, E_a est considérée comme l'énergie d'activation et n l'ordre de la réaction des processus hétérogènes dans les conditions thermogravimétriques.

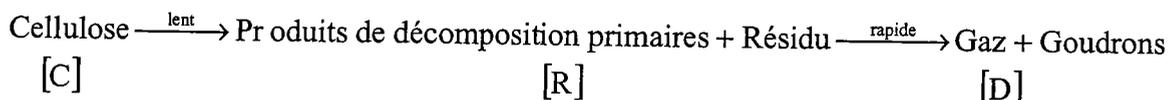
L'équation 23 peut donc être redéfinie de la façon suivante (équation 26) :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{b} \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times (1 - \alpha)^n \quad (26)$$

C'est l'équation de base des cinétiques en mode dynamique des courbes TG.

3.3.1.1. Détermination de l'ordre de la réaction de thermolyse en mode dynamique

Il est très important, en premier, de déterminer l'ordre du processus de décomposition primaire. Si nous supposons que l'action élémentaire dans la thermolyse des composants du bois (comme pour la cellulose par exemple) est le processus :



Les cinétiques du processus peuvent être déterminées en mesurant la perte de masse.

La fraction F de cellulose non décomposée (26) est :

$$F = 1 - \frac{\text{la perte de masse } (\omega_T)}{\text{la perte de masse en fin de décomposition } (\omega_\infty)} = 1 - \alpha \quad (26)$$

Pendant l'expérience, si la décomposition est totale, F varie de 1 à 0. Si F est pris comme variable dans l'équation 25, il s'en suit :

$$-\frac{dF}{dT} = \frac{A}{b} \times e^{-\frac{E_a}{RT}} F^n \quad (27)$$

soit

$$-\frac{dF}{F^n} = \frac{A}{b} \times e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (28)$$

Pour une certaine température T_{\max} , le maximum du rendement de la réaction est atteint. Quand la réaction se produit entièrement dans la gamme $0.9 T_{\max} < T < 1.1 T_{\max}$, (comme par exemple pour la décomposition de la cellulose), l'approximation 29 peut être appliquée (h est une constante dont la valeur est de 0,3683).

$$e^{-x} = h \times \frac{1}{x} \quad (29)$$

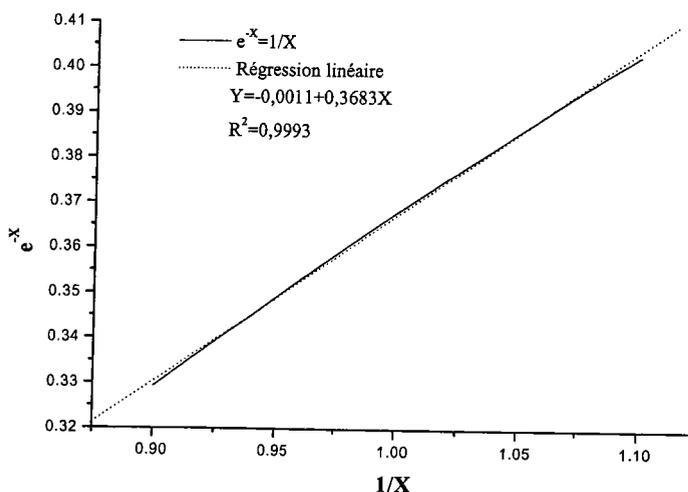


Figure II.39 : Détermination de la constante h

Posons :

$$X = \frac{T_{\max}}{T}$$

L'approximation 29 devient alors :

$$e^{-\frac{T_{\max}}{T}} = h \times \frac{T}{T_{\max}} \Leftrightarrow \left(e^{-\frac{T_{\max}}{T}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} = \left(h \times \frac{T}{T_{\max}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} \Leftrightarrow e^{-\frac{E_a}{RT}} = \left(h \times \frac{T}{T_{\max}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} \quad (30)$$

En remplaçant l'exponentielle 30 dans l'équation 28, nous obtenons :

$$-\frac{dF}{F^n} = \frac{A}{b} \times \left(\frac{h \times T}{T_{\max}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} dT = \frac{A}{b} \times \left(\frac{h}{T_{\max}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} \times T^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} dT \quad (31)$$

L'intégration de l'équation 31, pour F variant de 1 à F conduit à :

$$-\int_1^F \frac{dF}{F^n} = \int_F^1 \frac{dF}{F^n} = \frac{A}{b} \times \left(\frac{h}{T_{\max}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} \times \frac{RT_{\max}}{E_a + RT_{\max}} \times T^{\frac{E_a + RT_{\max}}{RT_{\max}}} \quad (32)$$

Soit en prenant le logarithme népérien de l'équation 32 :

$$\ln \left(\int_F^1 \frac{dF}{F^n} \right) = \ln \left[\frac{A}{b} \times \left(\frac{h}{T_{\max}} \right)^{\frac{E_a}{RT_{\max}}} \times \frac{RT_{\max}}{E_a + RT_{\max}} \right] + \frac{E_a + RT_{\max}}{RT_{\max}} \times \ln(T) \quad (33)$$

Les valeurs de $I_{(n)} = \int_F^1 \frac{dF}{F^n}$ pour les différents ordres de réaction sont les suivants :

n	I
0	$I_{(0)} = 1 - F$
1	$I_{(1)} = -\ln F$
2	$I_{(2)} = (1/F) - 1$

L'ordre de la réaction peut alors être déterminé en représentant $\ln(I)$ en fonction de $\ln(T)$. L'ordre correct est celui pour lequel les points donnent une droite. L'exemple suivant (Figure II.40) présente la détermination de l'ordre de réaction pour une expérience de pyrolyse de cellulose à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

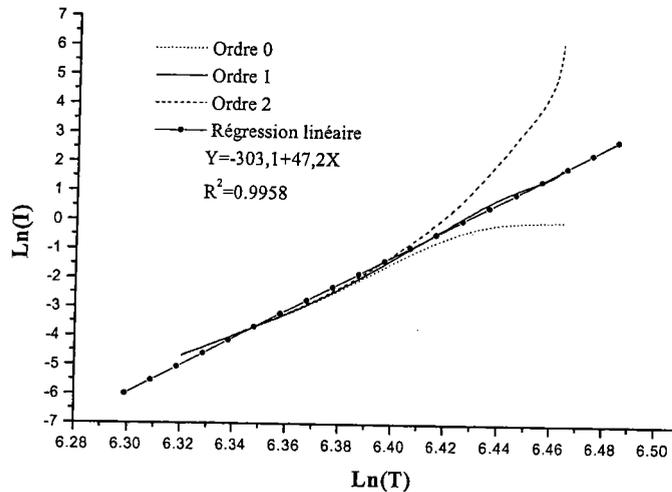


Figure II.40 : Détermination de l'ordre de la réaction de pyrolyse de la cellulose Avicel à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

L'ordre le mieux adapté pour décrire cette réaction est l'ordre 1.

3.3.1.2. Réaction cinétique d'ordre 1

La vitesse d'une réaction chimique est fonction de la concentration de réactif et de la température.

En considérant une réaction chimique (34) d'ordre 1 du type :



La vitesse (35) de cette réaction est définie par :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (35)$$

- v est la vitesse de réaction ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$);
- $[A]$ est la concentration de réactif A ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$);
- t est le temps (s^{-1});
- k est la constante de vitesse (loi d'Arrhénius, en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

Dont la forme intégrée (36) est :

$$[A] = [A_i] \times e^{-kt} \quad (36)$$

- $[A_i]$ est la concentration initiale de A.

Si l'on considère la concentration (37) de produit B qui apparaît, nous obtenons :

$$[B] = [A_i] - [A] \quad (37)$$

Soit, en remplaçant l'équation (36) dans l'équation (37) :

$$[B] = [A_i] \times (1 - e^{-kt}) \quad (38)$$

Posons Δm la masse de volatils formés lors de la thermolyse. Comme la concentration et la masse sont liées par $[B] = \Delta m / (v_B \times M_B)$, en posant $c = (v_B \times M_B) \times [A_i]$ et $X = 1 - e^{-kt}$, il en découle la relation (39) suivante :

$$\Delta m = c \times X \quad (39)$$

3.3.1.3. Généralisation

Une approche mathématique relativement simple est de supposer que les constituants du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) se décomposent indépendamment les uns des autres en suivant ce modèle d'ordre 1. Dans ce cas, la masse totale de volatils formés (40), lors de la thermolyse du bois, sera égale à la somme des masses de volatils formés lors des réactions de chaque composant pris indépendamment :

$$\Delta m_{\text{totale}} = \sum_{j=1}^3 c_j \times X_j \quad (40)$$

avec $X_j = (1 - e^{-k_j t})$

c_j représente en fait le taux de volatils formés à partir de l'unité de masse du composant j .

Le taux (41) est donc proportionnel à la concentration et au rendement en volatils correspondant à la

$$c_j = (\text{concentration})_j \times (\text{rendement de volatils})_j \quad (41)$$

thermolyse du composant j :

En fait, lors d'une analyse thermogravimétrique, c_j correspond à l'aire comprise sous le pic j de la dérivée de la masse de volatils formés.

3.3.1.4. Modèle mathématique

Loi d'Arrhénius

L'application de l'équation d'Arrhénius (24) semble la plus appropriée pour décrire les cinétiques globales de réactions possédant un mécanisme complexe (comme la thermolyse de la cellulose ou du bois). Pourtant au début des années 1980, Brown⁸⁹ avait remis en cause l'utilisation de cette loi pour la dégradation des matériaux lignocellulosiques. Mais Agrawal⁹⁰ a démontré en 1985 que l'équation d'Arrhénius décrivait parfaitement la thermolyse du bois et de la cellulose.

Par extension de cette équation (24), la théorie des réactions unimoléculaires conduit à l'approximation (42) suivante :

$$k = A T e^{-\frac{E}{RT}} \quad (42)$$

Alors que dans le cas d'une réaction de type bimoléculaire " solide + gaz \rightarrow ... ", l'expression (43) semble plus correcte que l'équation (24).

$$k = A T^{0.5} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (43)$$

- le facteur $T^{0.5}$ est proportionnel au nombre de molécules de gaz entrant en collision avec la surface réactionnelle par unité de temps.

Dans les calculs thermo-analytiques, l'équation (24) est utilisée lorsqu'une décomposition unimoléculaire ou une réaction de type "solide + gaz \rightarrow ..." est rendement déterminante. Les équations (42) et (43) peuvent alors être remplacées par l'équation (24) tant que les valeurs de E_a et A calculées restent comparables. Mais ce remplacement n'apporte pas d'avantages pratiques. En mode dynamique, l'application des équations (42) et (43) est aussi compliquée que celle de l'équation (24). De plus, Gorbachev⁹¹ a montré que les mêmes équations, les mêmes approximations et les mêmes méthodes d'estimation des paramètres peuvent être utilisées dans les trois cas. Nous résoudrons donc le cas général (44) suivant :

$$k = A T^h e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (44)$$

Les méthodes d'approximation de Padé⁹², de Van Tets⁹³, de Legendre⁹² ou de Van Krevelen et al.⁹⁴ concernant les fonctions spéciales seront utilisées pour l'évaluation de l'intégrale (45) puis comparées :

$$\int k dT = \int A T^h e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (45)$$

Intégration de $k(T)$

En introduisant la nouvelle variable $y = E_a/(RT)$ et la notation $s = h + 2$, nous obtenons l'intégrale (46) :

$$\int_0^T T^h e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \left(\frac{E_a}{R}\right)^{s-1} \int_y^\infty y^{-s} e^{-y} dy \quad (46)$$

L'intégrale de la partie droite est alors notée $p_s(y)$:

$$p_s(y) \equiv \int_y^\infty y^{-s} e^{-y} dy \quad (47)$$

Les approximations de Padé⁹² sont données pour ce type d'intégrale (47). La première approximation de Padé (48) est :

$$p_s(y) \cong y^{1-s} e^{-y} (y+s)^{-1} \quad (48)$$

La seconde approximation de Padé (49) est :

$$p_s(y) \cong y^{-s} e^{-y} \frac{y+1}{y+s+1} \quad (49)$$

L'estimation de l'erreur relative des approximations (48) et (49) est donc respectivement de :

$$\frac{-s}{(y+s)(y+s+1)} \approx -s \times y^{-2} \quad (50)$$

et

$$\frac{s(s+1)}{y(y+s)(y+s+1)} \approx s^2 \times y^{-3} \quad (51)$$

Remarque : dans le cas où $s = 2$, c'est à dire pour $h = 0$, l'équation (49) correspond au premier terme des séries proposées par Van Tets⁹³.

Les approximations de Padé de l'intégrale (47) sont équivalentes aux parties tronquées des fractions continues de Legendre⁹² suivantes :

$$p_s(y) = \frac{y^{1-s} e^{-y}}{y + \frac{s}{1 + \frac{1}{y + \frac{s+1}{1 + \frac{2}{y + \frac{s+2}{1 + \dots}}}}}} \quad (52)$$

Des calculs différentiels simples peuvent être appliqués afin d'estimer l'erreur causée par la troncature de l'équation (52). Si elle est tronquée au sixième signe de la division, l'erreur relative (53) de la formule (52) sera approximativement :

$$\frac{-6s(s+1)(s+2)}{(y+s)(y+s+1)^2(y+s+2)^2(y+s+3)} \quad (53)$$

Donc dans nos conditions, $s = 2$ et $y \approx 46$ ($y=E/RT$). Nous obtenons pour la première approximation de Padé⁹² une erreur relative de $-9,45 \cdot 10^{-4}$, pour la deuxième une erreur de $4,11 \cdot 10^{-5}$ et pour la fraction continue de Legendre⁹² une erreur de $-9,8 \cdot 10^{-9}$.

Une autre alternative permettant de calculer les intégrales $p_s(y)$ est d'appliquer le développement (54) suivant :

$$p_s(y) = y^{-s} e^{-y} \left(1 + \frac{a_1}{y+1} + \frac{a_2}{(y+1)(y+2)} + \frac{a_3}{(y+1)(y+2)(y+3)} + \dots \right) \quad (54)$$

Dans leurs travaux, Van Krevelen et al.⁹⁴ ont utilisé le développement correspondant de $p_1(y)$ donné par Schömlich et ont exprimé $p_2(y)$ grâce à $p_1(y)$ par une intégration partielle. Toutefois, le développement (54) peut être appliqué directement pour $p_2(y)$ tout comme pour n'importe quel autre $p_s(y)$. L'erreur relative de la formule peut être estimée par l'omission du premier terme dans les séries.

La comparaison des équations précédentes montre que les fractions continues de Legendre donnent des approximations plus précises. Un avantage pratique de la méthode de Legendre est qu'il n'y a pas de coefficients a_n à calculer.

Nous utiliserons donc, comme approximation de $p_s(y)$, la fraction continue de Legendre tronquée au sixième de la division pour $s = 2$. Ceci conduit, après réduction au même dénominateur, au polynôme (55) suivant :

$$p_2(y) = \frac{(y^2 + 10 \times y + 18)}{y \times (y^3 + 12 \times y^2 + 36 \times y + 24)} \times e^{-y} \quad (55)$$

Le modèle (56) que nous allons appliquer est donc de la forme :

$$\Delta m = \sum_{j=1}^3 c_j \times [1 - e^{-A_j \times p_2(y_j)}] \quad (56)$$

3.3.2. Mise au point d'un programme de modélisation en ligne

Pour faciliter l'analyse par thermogravimétrie et avoir une méthode reproductible de détermination des paramètres cinétiques, nous avons développé un logiciel permettant le traitement en ligne des données fournies par l'appareil Setaram (une variante de l'interface a aussi été développée pour s'adapter aux données de l'ITE. Le schéma synoptique suivant (Figure II.41) donne l'organisation de ce logiciel.

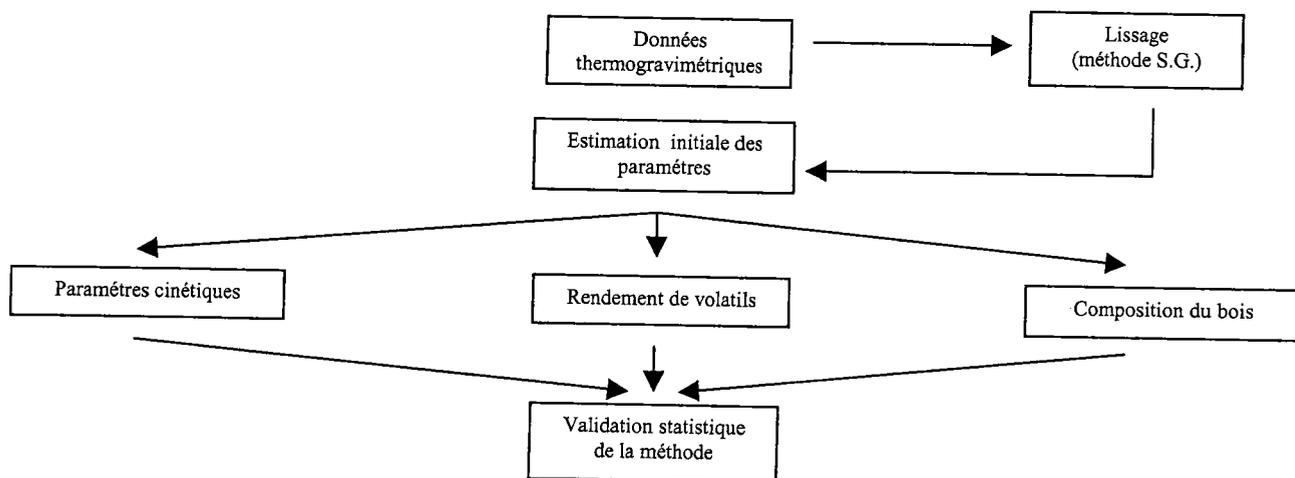


Figure II.41 : Schéma synoptique du programme de modélisation

3.3.2.1. Lissage des données expérimentales

Comme cette méthode repose uniquement sur le traitement de la perte de masse, un lissage des données expérimentales a été réalisé pour limiter le bruit de fond de l'appareil. Pour cela nous avons comparé deux méthodes :

- lissage par la méthode des splines cubiques avec différentes valeurs de l'erreur standard expérimentale (0.01, 0.02, 0.05, 0.1 et 0.2) ;
- lissage par la méthode de Savitzky-Golay⁹⁵ (sur 5 et 7 points).

Nous avons comparé les effets du lissage sur la dérivée première de la masse de volatils formés car c'est sur celle-ci que l'on fera la déconvolution du thermogramme. Nous avons réalisé cette comparaison sur une expérience de thermolyse de cellulose Avicel (5 K.min⁻¹, 650°K, argon).

Méthode des splines cubiques

Le lissage par splines cubiques dérivant de la méthode de Valkos et Vajda⁹⁶ a été utilisé sur nos données expérimentales. Un avantage de cette méthode est qu'elle donne directement accès aux valeurs de la dérivée seconde, contrairement à la méthode de Savitzky-Golay. Car comme nous le verrons par la suite dans nos méthodes d'estimation des paramètres initiaux, l'une d'entre elles repose sur les valeurs de la dérivée seconde.

Méthode de Savitzky-Golay⁹⁵

Les résultats obtenus pour un lissage cubique à 5 et à 7 points de la masse de volatils formés et de la dérivée première ont été comparés. Pour un lissage sur 5 ou 7 points, le résultat est similaire. Comme un lissage cubique sur 5 points entraîne des calculs moins lourds, nous choisirons donc

cette solution. Il faut quand même noter que le maximum de la dérivée est aussi sous-estimé et que la valeur de la température maximum est aussi déplacée.

Nous avons comparé les résultats d'un lissage réalisé par la méthode des splines avec une erreur standard de 0.05 et d'un lissage cubique sur 5 points réalisé avec les coefficients de Savitzky-Golay. Il apparaît que les deux lissages sont équivalents. Le choix définitif est intervenu lors de la discussion sur la méthode d'estimation des paramètres cinétiques que nous avons employée.

3.3.2.2. Estimations des paramètres initiaux

La volonté de développer ce logiciel sous Excel, nous a imposé de mettre au point une méthode d'estimation des paramètres initiaux performante. En effet, le solveur d'Excel résout l'équation en utilisant la méthode de Newton ou celle du gradient conjugué. Nous avons comparé trois méthodes d'estimation des paramètres :

- à partir de l'estimation de l'aire du pic, de la pente maximum et de la température maximum correspondante (T_{max}) ;
- à partir de l'interpolation de T_1 et de T_2 pour une valeur cible de $\Delta m/dT$, de la pente maximum et de la température maximum correspondante (T_{max}) ;
- à partir de l'interpolation de T_1 ou de T_2 pour une valeur cible de $\Delta m/dT$ correspondant à la pente maximum divisée par une constante et de la dérivée seconde pour l'interpolation de T_{max} .

Evaluation à partir de l'estimation de l'aire du pic, de la pente maximum et de la T_{max}

L'aire du pic est déterminée par la méthode des trapèzes. La masse de volatils formés expérimentale est lissée par la méthode de Savitsky-Golay sur 5 points puis sa dérivée est calculée de la même façon. L'aire totale est alors calculée par la formule (57) suivante :

$$\text{Aire}_{\text{totale}} = \sum \frac{1}{2} \times [(d(\Delta m_i)/dT_i) + (d(\Delta m_{i+1})/dT_{i+1})] \times (T_{i+1} - T_i) \quad (57)$$

La valeur de l'aire totale, de la pente maximum et de la température correspondante (T_{max}) vont servir à la détermination de y puis aux calculs du facteur pré-exponentiel (A) et de l'énergie d'activation (E) par les formules (58) et (59) :

$$A \text{ (min}^{-1}\text{)} = \frac{b \times y}{T_{max}} \times e^y \quad (58)$$

$$E \text{ (cal.mol}^{-1}\text{)} = y \times R \times T_{max} \quad (59)$$

Estimation à partir de l'interpolation de T_1 et de T_2 pour une valeur cible de $\Delta m/dT$, de la pente maximum et de la température correspondante (T_{max})

On fixe une valeur cible de $d(\Delta m)/dT$ que l'on encadre par $T_{1,1}$ et $T_{1,2}$ pour la partie gauche du pic et par $T_{2,1}$ et $T_{2,2}$ pour la partie droite. Puis les valeurs de T_1 et de T_2 sont interpolées par la formule (60) suivante :

$$T_i = T_{i,1} + \frac{\left(\text{valeur cible} - \frac{d(\Delta m)}{dT_{i,1}} \right)}{\left(\frac{d(\Delta m)}{dT_{i,2}} - \frac{d(\Delta m)}{dT_{i,1}} \right)} \quad (60)$$

On fixe une valeur initiale de E et on pose :

$$y_{max} = \frac{E}{R \times T_{max}} \quad \text{et} \quad y_i = \frac{E}{R \times T_i}$$

Les $p_2(y_i)$ sont calculés par la formule (55) et le solveur d'Excel résout l'équation (61) :

$$F = \frac{y_{max}}{T_{max}} \times e^{y_{max}} \times [p_2(y_2) - p_2(y_1)] + \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = 0 \quad (61)$$

Puis les valeurs de A et de c sont calculées par les équations (62) et (63) :

$$A = \frac{b \times y_{max}}{T_{max}} \times e^{y_{max}} \quad (62)$$

$$c = \frac{\text{pente}_{max} \times T_{max}}{y_{max} \times e^{\left[\frac{-y_{max}(y_{max}^2 + 10xy_{max} + 18)}{y_{max}^3 + 12xy_{max}^2 + 36xy_{max} + 24} \right]}} \quad (63)$$

Estimation à partir de l'interpolation de T_1 ou de T_2 pour une valeur cible de $\Delta m/dT$ correspondant à la valeur de la pente maximum divisée par une constante et de la dérivée seconde pour l'interpolation de T_{max}

Cette fois, la valeur cible de $d(\Delta m)/dT$ est définie par la valeur de la pente maximum divisée par une constante "m". On interpole la valeur de T_1 ou de T_2 de la même façon que précédemment. La valeur de T_{max} est aussi interpolée par les valeurs encadrant le point pour lequel la dérivée seconde s'annule :

$$T_{max} = T_{max,1} + \frac{\left[0 - \frac{d^2(\Delta m)}{dT_{max,1}^2} \right]}{\left[\frac{d^2(\Delta m)}{dT_{max,2}^2} - \frac{d^2(\Delta m)}{dT_{max,1}^2} \right]} \quad (64)$$

On fixe une valeur initiale de E, on pose y_{\max} , y_i et $p_2(y_i)$ comme précédemment et le solveur est lancé sur l'équation (65). Puis on calcule les valeurs de A et de c par les mêmes équations (62, 63).

$$F' = \ln(m) - y_i + y_{\max} + y_{\max} \times \frac{(y_{\max}^2 + 10 \times y_{\max} + 18)}{(y_{\max}^3 + 12 \times y_{\max}^2 + 36 \times y_{\max} + 24)} - y_{\max}^2 \times e^{y_{\max}} \times p_2(y_i) = 0 \quad (65)$$

Notre choix s'est porté par l'estimation des paramètres à partir de la détermination de l'aire du pic, de la pente maximum et de la température maximum correspondante (T_{\max}).

3.3.2.3. Choix de la méthode de résolution du solveur

Le solveur de Microsoft Excel utilise le code d'optimisation non linéaire "Generalized Reduced Gradient (GRG2)" mis au point aux Etats-Unis par L. Lasdon (University of Texas, Austin) et A. Waren (Cleveland State University). Les problèmes linéaires et de nombres entiers utilisent la méthode simplex, avec des bornes sur les variables, ainsi que la méthode "branch-and-boundmise" mise en œuvre par J. Watson et D. Fylstra (Frontline Systems Incorporation). Nous avons le choix entre la méthode de Newton et celle du gradient conjugué. Nous avons choisi une résolution par la méthode du gradient conjugué car pour des résultats similaires elle mobilise moins de mémoire.

3.4. Paramètres cinétiques de la pyrolyse

Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel ainsi que la déconvolution des courbes dérivées lorsque la pyrolyse donne plusieurs pics sont données pour les expériences réalisées précédemment.

3.4.1. Reproductibilité, effet de la vitesse de montée en température et effet de masse

Les expériences réalisées pour l'étude de la reproductibilité ont été modélisées (Figure II.42). Pour ces trois analyses thermogravimétriques de cellulose Avicel, la prise d'échantillon est de 50 mg, la vitesse de montée en température est de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les valeurs des paramètres cinétiques sont résumées dans le Tableau II.11.

	A (min^{-1})	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)
Avicel N°1	$6,95 \cdot 10^{22}$	269,2	341
Avicel N°2	$1,89 \cdot 10^{24}$	283,1	335
Avicel N°3	$1,98 \cdot 10^{22}$	263,4	342

Tableau II.11 : Paramètres cinétiques des thermogrammes de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (expérience répétée 3 fois)

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est de, respectivement, 341°C , 335°C et 342°C pour l'échantillon N°1, N°2 et N°3. L'énergie d'activation varie de 263 à 283 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le facteur pré-exponentiel de $2 \cdot 10^{22}$ à $2 \cdot 10^{24} \text{min}^{-1}$.

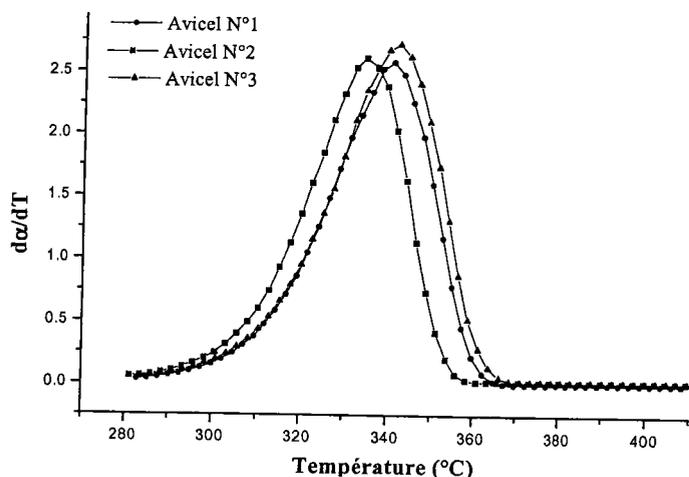


Figure II.42 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹ (expérience répétée 3 fois)

Les expériences réalisées pour analyser l'effet de la vitesse de montée en température sur la pyrolyse ont été étudiées (Figure II.43). Pour les trois vitesses testées (3, 5 et 10°C.min⁻¹) avec de cellulose Avicel, la prise d'échantillon est de 50 mg. Les valeurs des paramètres cinétiques sont résumées dans le Tableau II.12.

	A (min ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	T _{max} (°C)
Avicel 3°C.min ⁻¹	2,24 10 ²³	273,2	324
Avicel 5°C.min ⁻¹	4,68 10 ²³	278,6	333
Avicel 10°C.min ⁻¹	6,95 10 ²²	269,2	341

Tableau II.12 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 800°C à 3, 5 et 10°C.min⁻¹

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est de, respectivement, 324°C, 333°C et 341°C pour l'échantillon pyrolysé à 3, 5 et 10°C.min⁻¹. L'énergie d'activation varie de 269 à 279 kJ.mol⁻¹ et le facteur pré-exponentiel de 7 10²² à 5 10²³ min⁻¹.

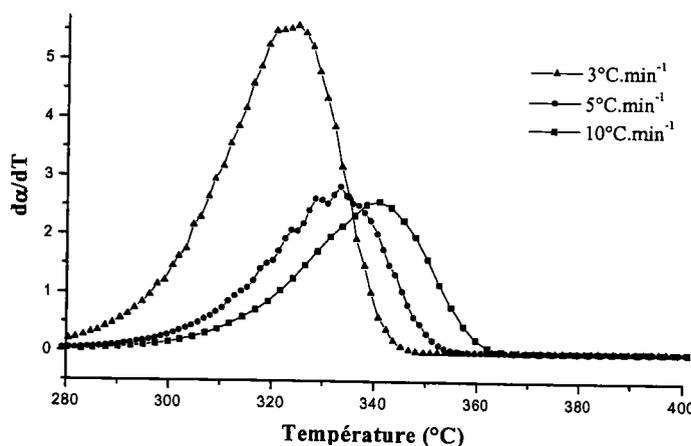


Figure II.43 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 800°C à 3, 5 et 10°C.min⁻¹

Les expériences réalisées pour caractériser l'effet de masse sur la pyrolyse ont été représentées (Figure II.44). Pour les masses utilisées (50 mg au LCA et 2,7 g à l'ITE) de cellulose Avicel, la vitesse de montée en température est de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les valeurs des paramètres cinétiques sont résumées dans le Tableau II.13.

	A (min^{-1})	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
Avicel 50 mg	$6,95 \cdot 10^{22}$	269,2	341
Avicel 2,7 g	$1,52 \cdot 10^{14}$	170,3	339

Tableau II.13 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de la cellulose Avicel pour une masse de 50 mg et de 2,7 g à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

On peut noter que les températures correspondant au maximum de perte de masse sont très proches, respectivement de, 341°C et 339°C pour l'échantillon pyrolysé au LCA et à l'ITE. L'énergie d'activation varie de 170 à $269 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le facteur pré-exponentiel de $1 \cdot 10^{14}$ à $7 \cdot 10^{22} \text{ min}^{-1}$.

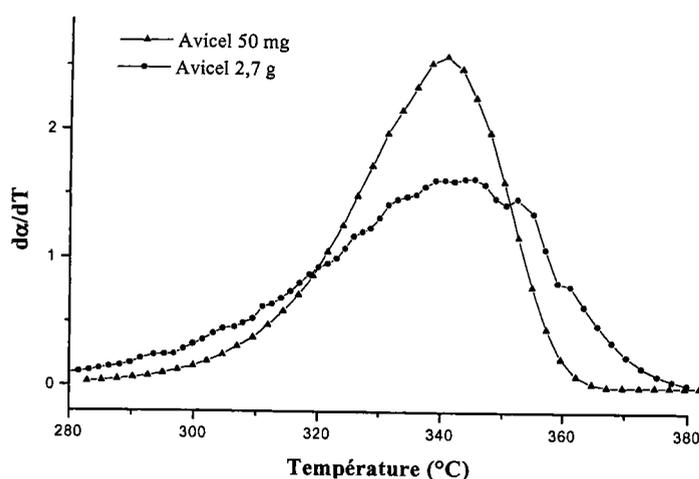


Figure II.44 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de la cellulose Avicel pour une masse de 50 mg et de 2,7 g à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3.4.2. Pyrolyse de la cellulose, du xylane et de la lignine

Les expériences réalisées pour étudier deux celluloses différentes (Avicel et Aldrich) ont été modélisées (Figure II.45). Pour les deux analyses thermogravimétriques, la prise d'échantillon est de 50 mg et la vitesse de montée en température est de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les valeurs des paramètres cinétiques sont résumées dans le Tableau II.14.

	A (min^{-1})	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
Avicel	$4,68 \cdot 10^{23}$	278,6	333
Aldrich	$1,56 \cdot 10^{29}$	341,0	333

Tableau II.14 : Paramètres cinétiques de la comparaison de la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est de 333°C pour les deux types de cellulose. L'énergie d'activation varie de 279 à 341 kJ.mol⁻¹ et le facteur pré-exponentiel de 5 10²³ à 2 10²⁹ min⁻¹.

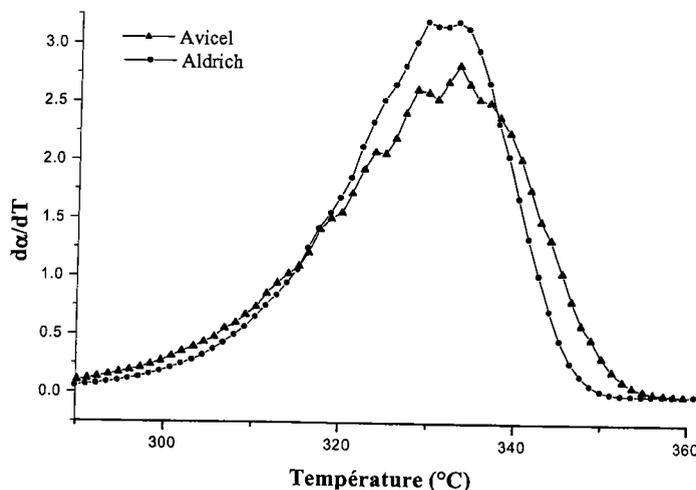


Figure II.45 : Modélisation des courbes dérivées de la comparaison de la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à 5°C.min⁻¹

En modélisant avec 2 pics la pyrolyse de la cellulose Avicel (Figure II.46), comme nous avons vu qu'il était possible de le faire précédemment, nous obtenons une représentation de la dérivée de la perte de masse plus précise. La prise d'échantillon est de 50 mg et la vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹. Les valeurs des paramètres cinétiques de ces deux pics sont résumées dans le Tableau II.15.

	A (min ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	T _{max} (°C)
Pic 1	2,03 10 ¹⁷	205,3	337
Pic 2	1,18 10 ⁰²	39,9	394

Tableau II.15 : Paramètres cinétiques de la déconvolution de la courbe dérivée de la perte de masse pour la pyrolyse de la cellulose en 2 pics à 10°C.min⁻¹

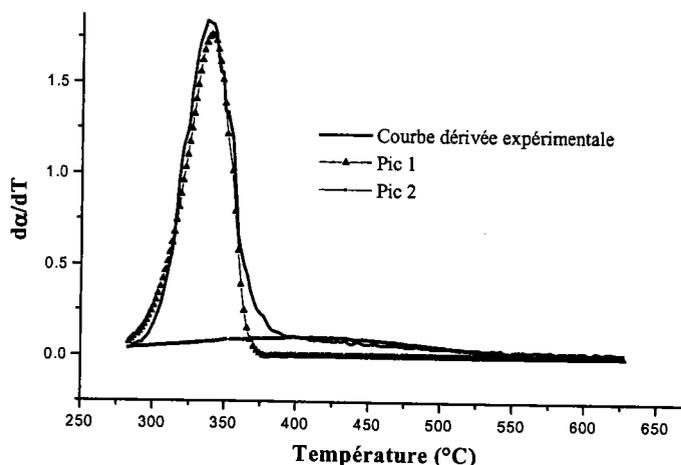


Figure II.46 : Modélisation de la courbe dérivée de la perte de masse de la cellulose en 2 pics à 10°C.min⁻¹

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est de 337°C pour le premier pic et de 394°C pour le deuxième. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont respectivement de 205 kJ.mol⁻¹ et 2 10¹⁷ min⁻¹ et de 40 kJ.mol⁻¹ et 1 10⁰² min⁻¹ pour le premier et le deuxième pic.

En représentant tous les couples (énergie d'activation - facteur pré-exponentiel) donnés par le programme de modélisation pour toutes les expériences réalisées avec de la cellulose, nous retrouvons l'expression de l'effet de compensation. Même la très faible valeur du couple trouvée pour le deuxième pic de la cellulose se trouve alignée sur cette droite.

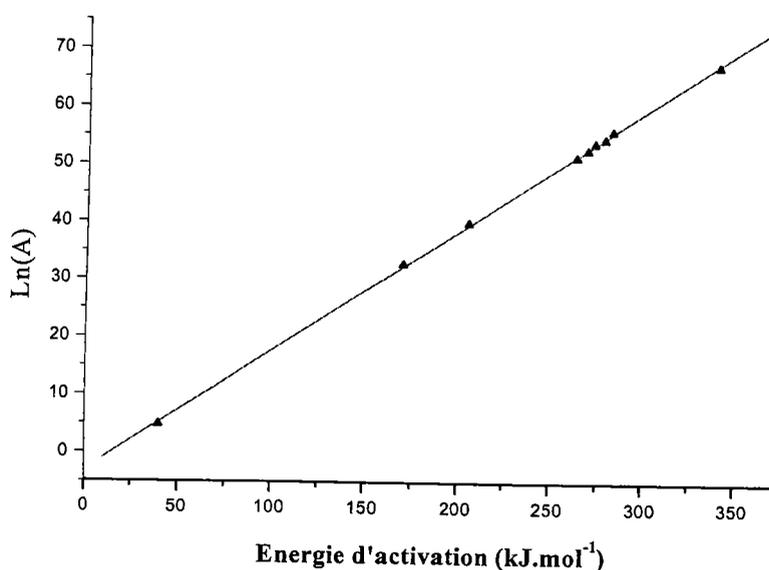


Figure II.47 : Représentation de toutes les valeurs pour la cellulose

Les expériences réalisées pour analyser le xylane ont été représentées (Figure II.48). Pour ces deux analyses thermogravimétriques de xylane, la prise d'échantillon est de 50 mg, la vitesse de montée en température est de 10°C.min⁻¹. Les valeurs des paramètres cinétiques sont résumées dans le Tableau II.16.

	A (min ⁻¹)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	T _{max} (°C)
Xylane N°1	9,48 10 ¹⁸	206,0	291
Xylane N°2	3,33 10 ¹⁸	201,1	291

Tableau II.16 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du xylane (répétée 2 fois) à 10°C.min⁻¹

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est de 291°C pour les deux expériences. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont respectivement de 206 kJ.mol⁻¹ et 9 10¹⁸ min⁻¹ et de 201 kJ.mol⁻¹ et 3 10¹⁸ min⁻¹ pour la première et le deuxième analyse thermogravimétrique de la pyrolyse du xylane.

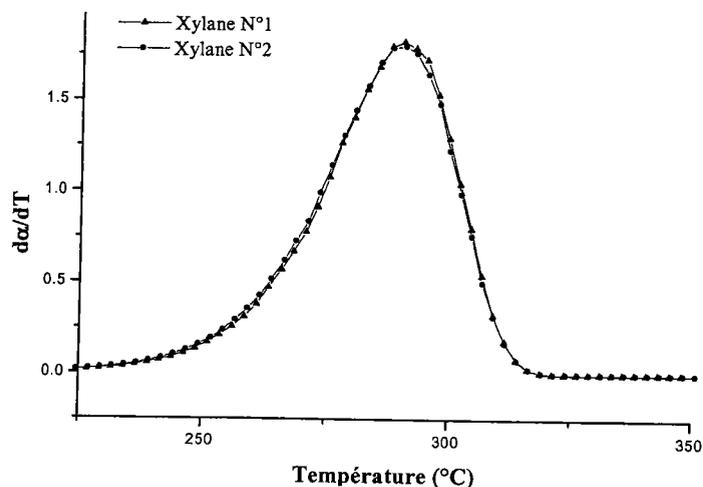


Figure II.48 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du xylane (répétée 2 fois) à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La lignine n'est pas modélisable par notre programme car la courbe dérivée de la perte de masse comporte de trop nombreux pics et épaulements qui rendent la détermination automatique des maxima impossible.

3.4.3. Pyrolyse du bois

Les expériences réalisées pour étudier le bois de hêtre sont présentées (Figure II.49). Pour ces analyses thermogravimétriques de bois, la prise d'échantillon est de 50 mg, la vitesse de montée en température est de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les valeurs des paramètres cinétiques pour les trois constituants majoritaires (hémicellulose, cellulose et lignine) du bois sont résumées dans le Tableau II.17.

	A (min^{-1})	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
Hémicellulose	$4,76 \cdot 10^{10}$	122,7	314
Cellulose	$5,78 \cdot 10^{18}$	230,6	363
Lignine	$8,31 \cdot 10^{01}$	38,4	406

Tableau II.17 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois de hêtre à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

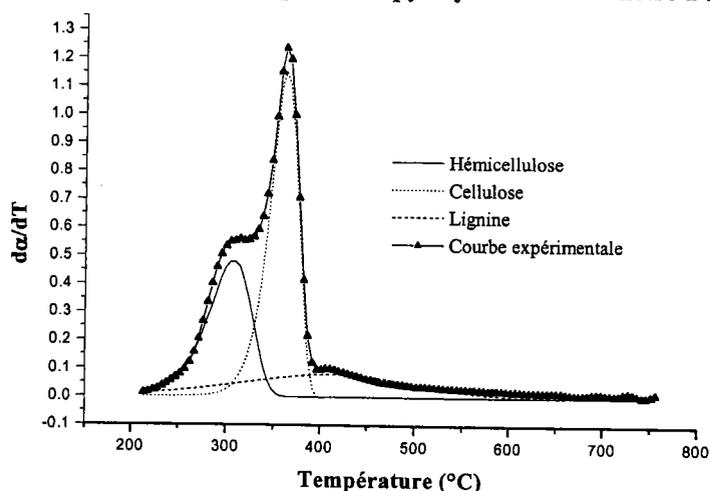


Figure II.49 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du bois de hêtre à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est respectivement de 314°C, 363°C et 406°C pour l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont de 128 kJ.mol⁻¹ et de 5 10¹⁰ min⁻¹ pour l'hémicellulose, de 231 kJ.mol⁻¹ et de 6 10¹⁸ min⁻¹ pour la cellulose et de 38 kJ.mol⁻¹ et de 8 10⁰¹ min⁻¹ pour la lignine.

Les expériences réalisées pour caractériser le bois de pin ont été modélisées (Figure II.50). Pour ces analyses thermogravimétriques de bois, la prise d'échantillon est de 50 mg, la vitesse de montée en température est de 10°C.min⁻¹. Les valeurs des paramètres cinétiques pour les trois constituants majoritaires (hémicellulose, cellulose et lignine) du bois sont résumées dans le Tableau II.18.

	A (min ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	T _{max} (°C)
Hémicellulose	1,21 10 ¹¹	130,3	334
Cellulose	1,20 10 ²²	272,2	368
Lignine	1,69 10 ⁰¹	29,4	411

Tableau II.18 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois de pin à 10°C.min⁻¹

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est respectivement de 334°C, 368°C et 411°C pour l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont de 130 kJ.mol⁻¹ et de 1 10¹¹ min⁻¹ pour l'hémicellulose, de 272 kJ.mol⁻¹ et de 1 10²² min⁻¹ pour la cellulose et de 29 kJ.mol⁻¹ et de 2 10⁰¹ min⁻¹ pour la lignine.

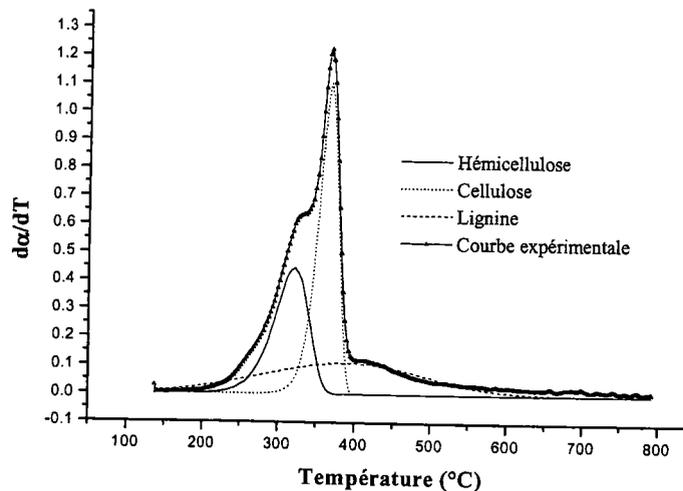


Figure II.50 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du bois de pin à 10°C.min⁻¹

Les expériences réalisées pour analyser le comportement thermique du bois de tremble ont été représentées (Figure II.51). Pour ces analyses thermogravimétriques de bois, la prise d'échantillon est de 50 mg, la vitesse de montée en température est de 10°C.min⁻¹. Les valeurs des paramètres

cinétiques pour les trois constituants majoritaires (hémicellulose, cellulose et lignine) du bois sont résumées dans le Tableau II.19.

	A (min^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
Hémicellulose	$2,49 \cdot 10^{10}$	119,1	305
Cellulose	$5,73 \cdot 10^{19}$	238,8	354
Lignine	$1,05 \cdot 10^{02}$	38,4	439

Tableau II.19 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois de tremble à $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est respectivement de 305°C , 354°C et 439°C pour l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont de 119 kJ.mol^{-1} et de $2 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ pour l'hémicellulose, de 239 kJ.mol^{-1} et de $6 \cdot 10^{19} \text{ min}^{-1}$ pour la cellulose et de 38 kJ.mol^{-1} et de $1 \cdot 10^{02} \text{ min}^{-1}$ pour la lignine.

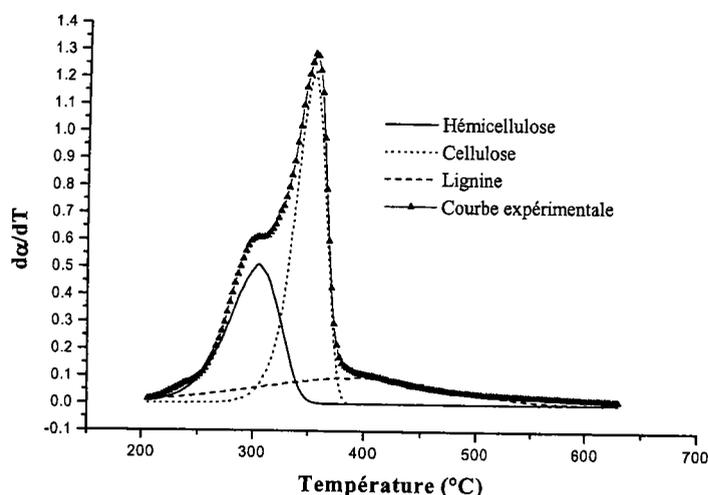


Figure II.51 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du bois de tremble à $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$

3.4.4. Co-pyrolyse biomasse-plastique

Les expériences réalisées pour caractériser les plastiques sont présentées (Figure II.52). Pour ces analyses thermogravimétriques de bois, la prise d'échantillon est de 50 mg, la vitesse de montée en température est de $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Les valeurs des paramètres cinétiques pour le polypropylène atactique et isotactique et le polyéthylène sont résumées dans le Tableau II.20.

	A (min^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
Polypropylène atactique	$1,33 \cdot 10^{15}$	217,6	453
Polypropylène isotactique	$5,65 \cdot 10^{18}$	266,0	449
Polyéthylène	$2,91 \cdot 10^{26}$	380,4	501

Tableau II.20 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de l'aPP, l'iPP et de PE à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$

On peut noter que la température correspondant au maximum de perte de masse est respectivement de 453°C, 449°C et 501°C pour l'aPP, l'iPP et le PE. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont de 218 kJ.mol⁻¹ et de 1 10¹⁵ min⁻¹ pour l'aPP, de 266 kJ.mol⁻¹ et de 6 10¹⁸ min⁻¹ pour l'iPP et de 380 kJ.mol⁻¹ et de 3 10²⁶ min⁻¹ pour le PE.

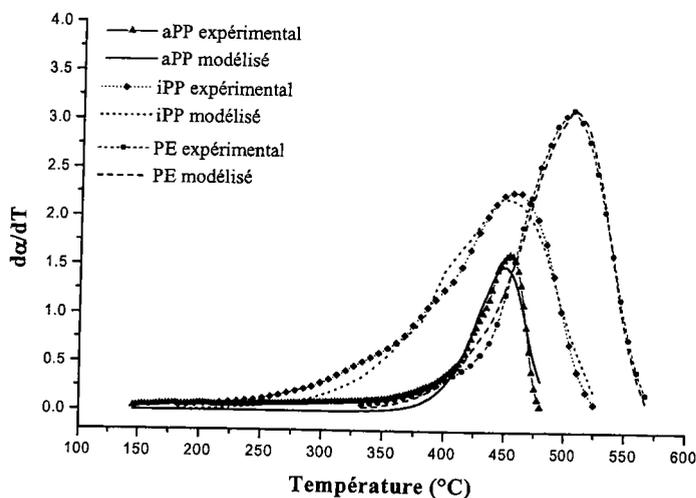


Figure II.52 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de l'aPP, l'iPP et de PE à 5°C.min⁻¹

Les expériences réalisées pour caractériser la co-pyrolyse cellulose-plastique ont été modélisées (Figure II.53). Pour ces analyses thermogravimétriques de bois, la prise d'échantillon est de 50 mg, la vitesse de montée en température est de 5°C.min⁻¹. Les valeurs des paramètres cinétiques pour la cellulose Avicel, le polypropylène atactique et isotactique et le polyéthylène sont résumées dans le Tableau II.21.

	Cellulose			Plastique		
	A (min ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	T _{max} (°C)	A (min ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	T _{max} (°C)
Avicel - aPP	1,26 10 ¹⁵	180,6	325	4,63 10 ¹⁴	211,3	452
Avicel - iPP	8,99 10 ²²	267,8	327	7,72 10 ¹⁷	258,0	459
Avicel - PE	8,65 10 ²³	281,2	332	1,20 10 ²⁴	350,4	474

Tableau II.21 : Paramètres cinétiques de la co-pyrolyse cellulose-plastique à 5°C.min⁻¹

La température correspondant au maximum de perte de masse est respectivement de 325°C, 327°C et 332°C pour la cellulose Avicel avec l'aPP, l'iPP et le PE. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont de 181 kJ.mol⁻¹ et de 1 10¹⁵ min⁻¹ pour la cellulose avec l'aPP, de 268 kJ.mol⁻¹ et de 9 10²² min⁻¹ pour la cellulose avec l'iPP et de 281 kJ.mol⁻¹ et de 9 10²³ min⁻¹ pour la cellulose avec le PE.

La température correspondant au maximum de perte de masse est respectivement de 452°C, 459°C et 474°C pour l'aPP, l'iPP et le PE avec la cellulose. L'énergie d'activation et le facteur pré-

exponentiel sont de 211 kJ.mol^{-1} et de $5 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$ pour l'aPP avec la cellulose, de 258 kJ.mol^{-1} et de $8 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1}$ pour l'iPP avec la cellulose et de 350 kJ.mol^{-1} et de $1 \cdot 10^{24} \text{ min}^{-1}$ pour le PE avec la cellulose.

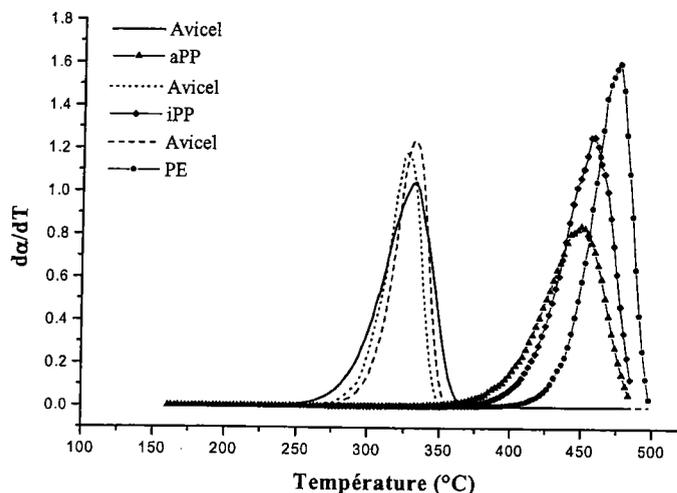


Figure II.53 : Modélisation des courbes dérivées de la co-pyrolyse cellulose Avicel – Plastiques à $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$

La co-pyrolyse des bois-plastiques n'est pas modélisable car actuellement notre programme ne peut déconvoluer une courbe que selon 3 pics au maximum

3.5. Conclusions

Les objectifs de ce chapitre étaient :

- 1 - la caractérisation des comportements thermiques des échantillons du réseau « Bioval » par ATG;
- 2 - la comparaison des résultats des différentes configurations ATG utilisées (Saint Avold et Kassel);
- 3 - la modélisation en ligne des résultats de l'ATG, conduisant à la détermination des paramètres cinétiques de la dégradation ;
- 4 - l'étude préliminaire des comportements thermiques des mélanges bois (et cellulose)/plastiques.

L'analyse thermogravimétrique est une méthode simple et rapide de caractérisation du comportement thermique d'un échantillon. Cependant, l'interprétation des résultats obtenus est souvent complexe. Par exemple, les propriétés physiques des échantillons ont une influence non négligeable sur les thermogrammes. Dans ce cas, les cristallinités des différentes celluloses étudiées (Aldrich et Avicel) entraînent de sensibles différences dans leurs comportements thermiques. De plus, les quantités d'échantillons de l'ordre de 50 mg peuvent induire les classiques erreurs liées à l'hétérogénéité des produits étudiés. Cependant, avec les réserves exprimées précédemment, les

résultats présentés dans ce chapitre sont reproductibles. Il semble que dans nos conditions, les phénomènes de transfert de chaleur et de masse peuvent être négligés devant les cinétiques de dégradation. En général, les thermogrammes obtenus sont classiques. L'hemicellulose et la cellulose présentent quel que soit le bois étudié des pics de dégradation observables et différenciés. L'évolution thermique de la lignine est beaucoup plus difficile à caractériser car sa dégradation s'étale sur un large domaine de température (de 150°C à plus de 500°C). Nous avons aussi montré que l'ajout de sels de cuivre ne modifiait pas sensiblement l'évolution thermique du bois mesurée par ATG. Cependant l'évolution de la composition des volatils n'a pas été étudiée dans ce cas.

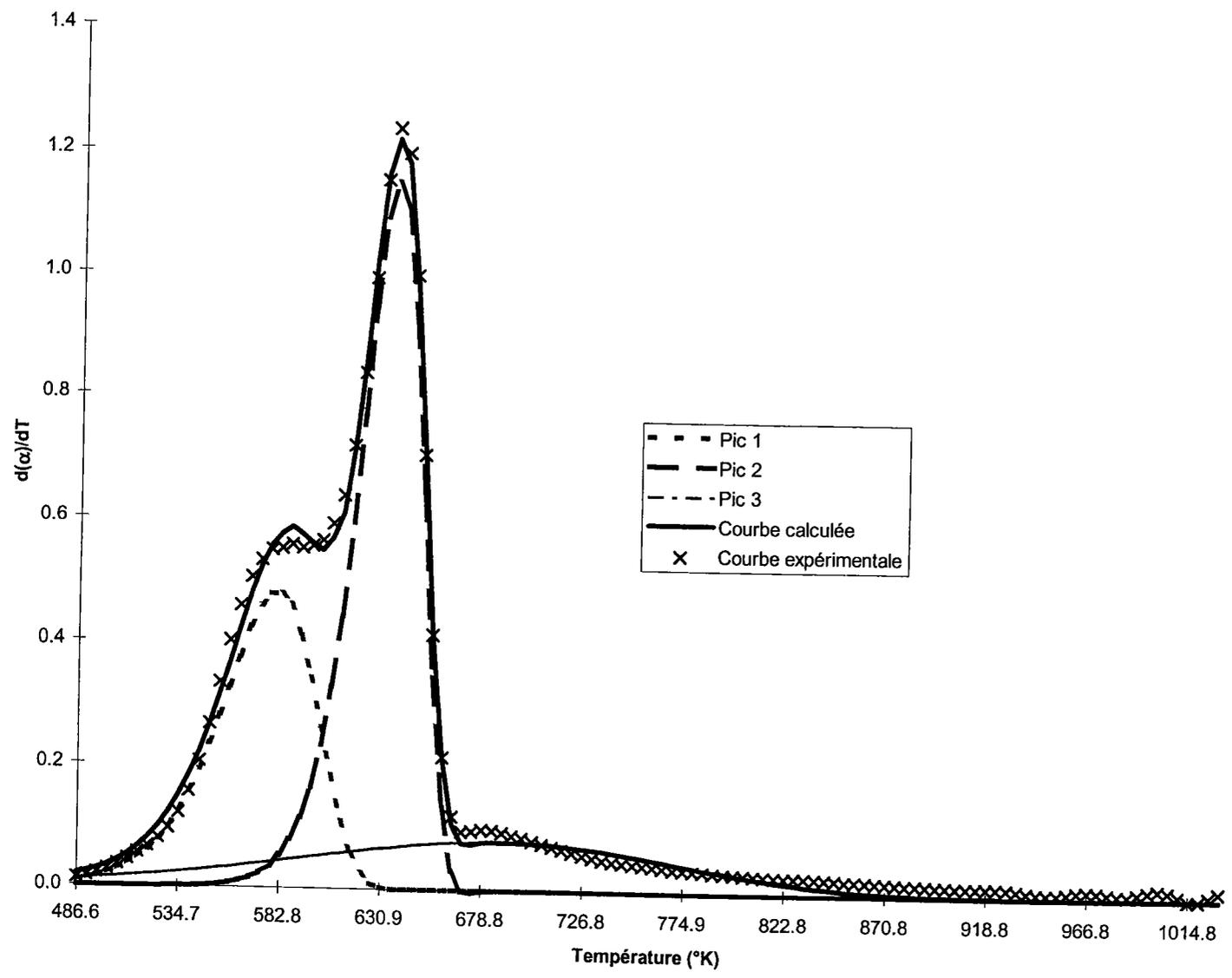
Les résultats obtenus en utilisant deux configurations thermogravimétriques sensiblement différentes sont comparables, tant pour les températures caractéristiques (début de perte de masse, maximum de perte de masse) que pour les évolutions des masses (masses des résidus finaux par exemple). Rappelons, que les différences entre les deux thermobalances utilisées sont : la masse de l'échantillon (Saint Avold 50 mg et Kassel jusqu'à 3 g) ; la position du thermocouple (en dessous de l'échantillon à Saint Avold et dans l'échantillon pour Kassel).

La détermination des paramètres cinétiques de la dégradation des différents échantillons du réseau « Bioval » a été faite en utilisant un traitement informatique réalisé au laboratoire (en collaboration avec le Docteur Michel Schneider). Schématiquement, ce logiciel permet le traitement automatique en ligne des résultats de l'ATG et conduit aux calculs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels des pics observés ainsi qu'à la répartition des volatils. Les hypothèses utilisées sont classiquement : les mécanismes de dégradation sont du premier ordre et les composants du bois se décomposent indépendamment. L'ordre de la dégradation a été vérifié, pour nos échantillons, en utilisant la méthode de Van Krevelen sur la cellulose et le xylane. Les ordres calculés sont proches de un. L'indépendance des dégradations a été vérifiée sur des mélanges cellulose/xylane. Tous les échantillons du réseau « Bioval » ont été caractérisés. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles de la littérature. De plus, les valeurs calculées pour les résultats obtenus à Kassel et à Saint-Avold sont comparables. Ceci démontre la qualité du traitement mathématique proposé. L'ensemble des résultats suit l'effet de compensation.

L'étude par ATG des mélanges bois/plastiques a été réalisée dans ce chapitre pour mettre en évidence les interactions éventuelles entre plastiques et bois dans la période initiale de chauffage et de décomposition des mélanges (décomposition complète pour la biomasse et incomplète pour les plastiques). Les résultats de ce chapitre seront utilisés dans le chapitre III et ont été soumis à publication. Deux publications très récentes (E. Jakab⁸⁵ et Matsuzawa⁹⁷) confirment nos conclusions. Les polymères étudiés (aPP, iPP et PE) se dégradent indépendamment du bois, quelle

que soit l'origine du bois (ou de la biomasse). Ceci démontre que lors du chauffage de mélange bois/plastique, dans les conditions de l'ATG, les résultats sont additifs.

Les deux pages suivantes montrent un exemple de fichier Excel donné par le programme pour la modélisation de la pyrolyse de bois de hêtre à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Résultats de la modélisation

I. Données initiales :

Le nom de l'échantillon est : Beech-800C-10C/min-N1
Le numéro de fichier correspondant est : 40
La masse initiale de l'échantillon est de : 53.4 mg
La teneur en cendres de l'échantillon est de : 0.74 %
Le fichier compte 450 points
La vitesse de montée en température est de : 10 °K.min⁻¹

II. Etape de séchage et réduction du nombre de points :

Vous avez choisi d'éliminer les points correspondants au séchage de votre échantillon
Vous avez réduit le nombre de points par un facteur 2

III. Données utilisées pour le lissage :

La courbe de perte de masse est lissée par la méthode de Savitzky-Golay (7 points)
La courbe sera lissée sur 141 points
La masse de l'échantillon (eau et cendres exclues) est de : 49.63 mg
Le pourcentage d'eau contenu dans l'échantillon est de : 6.37 %

IV. Modélisation :

La modélisation a été effectuée entre 486.6 et 1034 °K sur 115 points
Le nombre de pic(s) est de : 3

1) Paramètres cinétiques du pic 1 :

La température correspondant au maximum de perte de masse est
de : 587.6 °K
L'aire du pic est de : 28.02 %
Le facteur pré-exponentiel est de : 4.76E+10 min⁻¹
L'énergie d'activation est de : 122.7 kJ.mol⁻¹

2) Paramètres cinétiques du pic 2 :

La température correspondant au maximum de perte de masse est
de : 635.7 °K
L'aire du pic est de : 44.44 %
Le facteur pré-exponentiel est de : 5.78E+18 min⁻¹
L'énergie d'activation est de : 230.6 kJ.mol⁻¹

3) Paramètres cinétiques du pic 3 :

La température correspondant au maximum de perte de masse est
de : 678.8 °K
L'aire du pic est de : 17.88 %
Le facteur pré-exponentiel est de : 83.1 min⁻¹
L'énergie d'activation est de : 38.4 kJ.mol⁻¹

La suite de ce chapitre a été consacrée à l'étude du comportement thermique de la cellulose par une technique nouvelle : la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse en chambre d'environnement. Ce travail a donné lieu à une publication

4. Etude du comportement thermique de la cellulose par spectroscopie infrarouge en chambre d'environnement⁴⁵

La spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse dans une chambre d'environnement autorise, avec certaines limites, l'analyse spectrale *in situ* de solides pendant un traitement thermique⁴⁷. Les évolutions massiques de la cellulose en fonction de la température sont bien décrites dans la littérature^{25,73,98} et Broido⁷³ a proposé le modèle le plus couramment admis. Cependant, les mécanismes chimiques correspondants sont encore discutés^{8,99}. Schématiquement, en dessous de sa température de dégradation (aux environs de 280°C) les traitements thermiques de la cellulose conduisent à des ruptures de chaîne par des mécanismes radicalaires ou ioniques⁹⁹ et entraînent une diminution du degré de polymérisation de la cellulose. A des températures supérieures à 280°C, la cellulose se dégrade sensiblement. Quelques évolutions fonctionnelles et structurales en fonction de la température ont déjà été décrites, cependant les analyses avaient été faites *ex situ*¹⁰⁰. Dans ce travail nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse pour suivre *in situ* les évolutions spectrales de la cellulose (entre 25 et 270°C) et d'échantillons de cellulose thermolysés au préalable (sous azote à 250°C pendant 3 heures) jusqu'à 450°C. Nous avons aussi étudié *in situ* l'oxydation sous air à 300°C d'un résidu de pyrolyse de la cellulose.

Rappelons brièvement que la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (DRIFT) permet l'analyse d'échantillons solides en poudre directement ou dilués dans une matrice non absorbante (KBr par exemple)¹⁰¹. La DRIFT offre de nombreux avantages vis à vis des autres techniques infrarouge, citons : une préparation des échantillons simplement par mélange avec une poudre non absorbante (KBr par exemple) ; une très haute sensibilité et la possibilité d'analyser des échantillons opaques ou très absorbants. La formule de Kubelka-Munk fournit la relation entre l'intensité du signal et la concentration de l'échantillon.

$$f(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} = \frac{k}{s}$$

où R est la réflectance ; k le coefficient d'absorption molaire et s le coefficient de dispersion (fonction notamment de la distribution et de la taille des particules).

En théorie, la relation de Kubelka-Munk prévoit une relation linéaire entre le signal $f(R)$ et la concentration de l'échantillon.

4.1. Appareillage, méthodologie, échantillon

La cellulose microcristalline en poudre Aldrich [9004-34-6] (numéro de lot 07324AN) a été utilisée dans cette étude. Le bromure de potassium (KBr-Spectronorm-Prolabo) broyé (100% inférieur à 30 micromètres) conservé à 110°C est le milieu diluant pour la partie spectroscopie.

Les spectres en mode DRIFT ont été obtenus sur un spectromètre BIORAD FTS 185 (détecteur MCT refroidi à l'azote liquide) équipé de l'accessoire GRASEBY SPECAC « Selector ». Les spectres ont été enregistrés après co-addition de 500 spectres entre 4000 cm^{-1} et 700 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} . Le bromure de potassium en poudre a été utilisé comme matrice (rapport produit/KBr voisin de 5/95 en masse) et comme référence. Les applications standards du logiciel Biorad Win-IR version 3.01 ont été employées pour le traitement des spectres. La chambre d'environnement GRASEBY SPECAC a été étudiée pour être insérée dans le système optique DRIFT « Selector » et permet l'étude des échantillons en réflexion diffuse jusqu'à 500°C et sous des pressions allant du vide à 35 bars. Une fenêtre en séléniure de zinc (ZnSe) permet un bon compromis entre transmission en infrarouge moyen et résistance mécanique. Un gaz à pression et débit contrôlés balaie la chambre d'analyse et donne ainsi la possibilité de travailler dans des atmosphères réactives ou inertes. La circulation d'un liquide autour de la chambre de réaction fournit également un système de refroidissement efficace.

Les lois de chauffe utilisées dans ce travail en chambre d'environnement sont : loi 1 (cellulose) et loi 2 (résidu R1 – voir dans la suite) sous débit d'azote (1,2 bar – 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Ces lois sont données sur le Tableau II.22. Notons que les vitesses de montée en température sont toujours de 5°C. min^{-1} .

	Loi N°1 (cellulose)			Loi N°2 (résidu R1)		
	1	2	3	1	2	3
Palier/°C	250	260	270	370	400	450
Durée/h	3	1,5	0,5	0,5	0,2	0,1

Tableau II.22 : Lois de chauffe utilisées dans les traitements thermiques de la cellulose (loi 1) et du résidu R1 (loi 2). Les vitesses de montée en température sont de 5°C. min^{-1}

L'échantillon de cellulose thermolysé a été préparé dans une thermobalance LECO Thermogravimetric Analyser MAC-500 : les échantillons d'environ 500 mg de cellulose sont chauffés sous azote, de 25 à 105°C puis jusqu'à masse constante à 105°C et ensuite chauffés (5°C. min^{-1}) jusqu'à 250°C avec un palier de 3 h à cette température. Les pertes de masse observées dans nos conditions ont été de 59% \pm 6% (sur 8 échantillons). Le solide obtenu par mélange des résidus précédents est noté R1 dans la suite. Le résidu obtenu à 450°C par la loi 2 (et noté R2) a été ensuite oxydé sous air (1,2 bar – 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) à 300°C.

4.2. Résultats et discussion

Les spectres de la cellulose non traitée et de la cellulose thermolysée (résidu R1) sont représentés sur la Figure II.54. L'attribution des bandes principales du spectre est donnée dans le Tableau II.23. Plusieurs remarques peuvent être faites sur ce tableau schématique :

- les bandes d'élongation C-H ($3000-2850\text{ cm}^{-1}$) sont déplacées vers les grands nombres d'onde car les carbones aliphatiques de la cellulose sont substitués par des groupes oxygénés (alcools ou éthers) ;
- la bande à 1640 cm^{-1} peut être attribuée à l'eau adsorbée car elle disparaît progressivement dans les traitements thermiques aux environs de 100°C ;
- le domaine $1415-1000\text{ cm}^{-1}$ rassemble des bandes peu intenses correspondant à des vibrations C-H et C-C, cependant les bandes de fortes intensités C-OX (X = H ou C) sont prépondérantes dans cette région¹⁰² ;
- dans le domaine $1415-1000\text{ cm}^{-1}$, il y a recouvrement des bandes alcools (primaires et secondaires) et éthers. L'attribution particulière est très difficile dans ce cas.

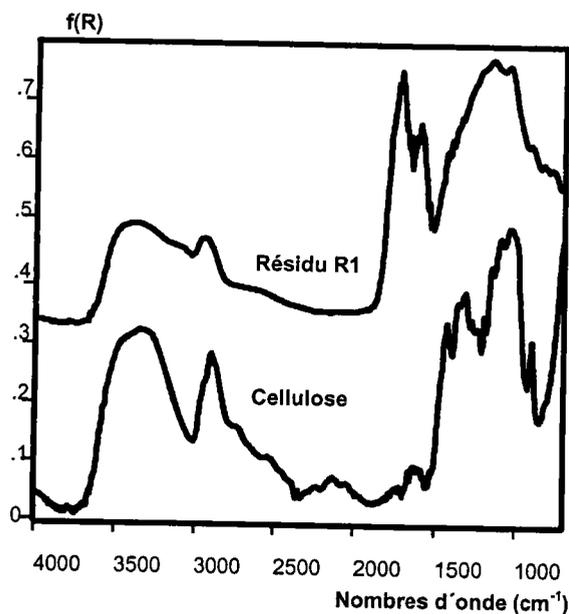


Figure II.54 : Spectres de la cellulose de départ et du résidu R1 (loi 1 - Tableau II.22)

Domaine/cm ⁻¹	Attribution	Remarque	Référence
3600-3100	élongation O-H	liaisons hydrogènes associées	102
3000-2850	élongation C-H symétrique et asymétrique	carbones aliphatiques (CH et CH ₂)	100,102,103,104
1640	H ₂ O	eau adsorbée	105,106
1500-1415	déformation C-H	carbones aliphatiques	102
1415-1000	élongation C-OX X = H ou R déformation O-H	2 massifs : vibrations sym. (1415-1220) et asym. (1220-1000)	102,104
897	vibration C-C du squelette aliphatique	associée au cycle pyranose associée aussi au degré de cristallinité de la cellulose	103 100

Tableau II.23 : Attribution des bandes d'absorption infrarouge de la cellulose

4.2.1. Traitements thermiques de la cellulose (de la température ambiante à 270°C, sous azote et air)

Il est admis qu'à des températures inférieures à 270°C les seules modifications de la cellulose sont schématiquement^{8,73,99} : la formation de la « cellulose activée » par la déshydratation entre chaînes et les ruptures de chaînes par transglycosylation (conduisant au lévoglucosane) ou par ouverture ionique du cycle (en présence de catalyseur ionique). Une diminution du degré de polymérisation de la cellulose de 1000-2000 à environ 200 en résulte⁹⁹. Ces traitements peuvent influencer le comportement thermique ultérieur de la cellulose en augmentant notamment la masse de résidu après pyrolyse^{103,107}. Des vitesses de montée en température importantes (supérieures à 100°C.min⁻¹) conduisent préférentiellement à la formation du lévoglucosane¹⁰⁷. Dans nos expériences (vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹ et traitements isothermes jusque 270°C), nous ne remarquons que l'apparition et la croissance de deux bandes, sous azote ou sous air, l'une centrée à 1710 cm⁻¹ l'autre à 1610 cm⁻¹. La première bande est à attribuer à une fonction carbonyle sans doute aldéhyde ou/et carboxylique. La deuxième est plus difficile à attribuer. Il peut s'agir de fonctions cétones conjuguées avec des doubles liaisons carbone-carbone. Les cinétiques de croissance des bandes à 1710 cm⁻¹ et à 1610 cm⁻¹ sont différentes (voir Figure II.55) et sous air les cinétiques d'apparition sont plus rapides. Les spectres des évolutions de la cellulose pendant le palier à 250°C sont illustratifs et sont donnés sur les Figure II.55.

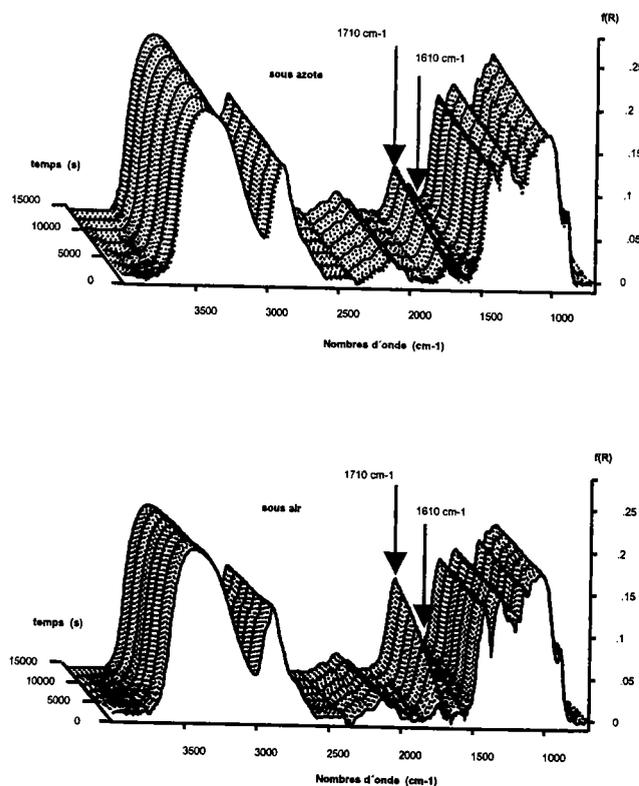


Figure II.55 : Spectres de la cellulose pendant l'isotherme à 250°C, sous atmosphères d'azote et d'air

Ces bandes résultent peut être de l'ouverture de cycles comme l'ont suggéré Evans et Milne⁹⁹. Dans ce cas, une réaction ionique catalysée par KBr ne peut être négligée *a priori* dans nos conditions. Cependant, nous avons montré que la thermolyse de cellulose en présence de KBr ne change pas la cinétique de dégradation de la cellulose⁴⁷. Les massifs situés entre 3600 et 2400 cm^{-1} sont peu modifiés. Ceci montre que les réactions de déshydratation inter ou intra chaînes sont minoritaires. Les massifs correspondants aux alcools et aux éthers (1415-1000 cm^{-1}) n'évoluent pas. De même, la bande à 897 cm^{-1} caractérisant les cycles pyranoses reste inchangée. Ceci suggère que certains cycles peuvent s'ouvrir, sans que majoritairement la structure de la cellulose soit modifiée. Schématiquement :

- plus la température est élevée, plus les intensités des deux bandes à 1710 cm^{-1} et à 1610 cm^{-1} sont fortes ;
- en isotherme leurs intensités croissent régulièrement en fonction du temps. Sous air les cinétiques d'apparition de ces deux bandes sont plus rapides. Des études sont en cours pour corrélérer la variation du degré de polymérisation de la cellulose et les modifications observées des spectres infrarouges.

Le dégagement massif des goudrons empêche de suivre les évolutions de la cellulose au dessus de 270°C⁴⁷, par contre l'étude des résidus de thermolyse à 250°C en isotherme (R1) est possible

4.2.2. Traitement thermique du résidu R1 (sous azote)

Nous avons étudié l'évolution spectrale du résidu R1 (voir en partie expérimentale) de la température ambiante à 450°C. Le spectre du résidu R1 est donné sur la Figure II.54.

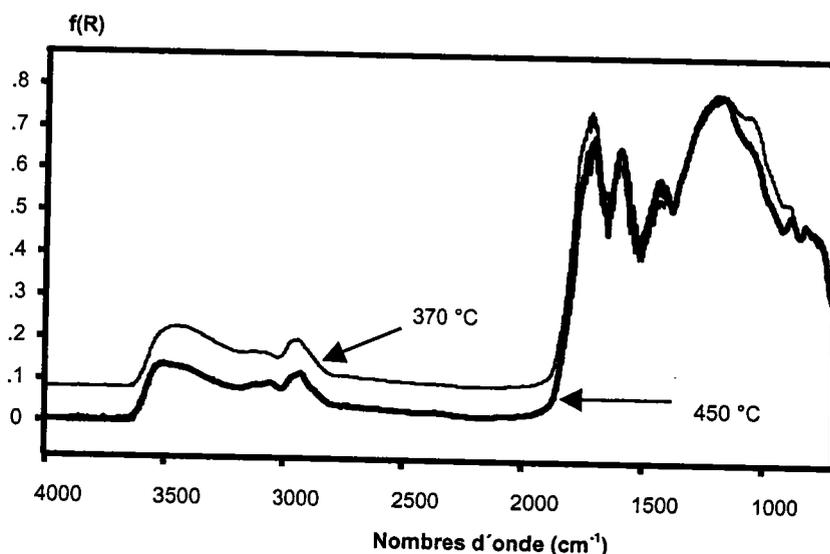


Figure II.56 : Spectres du résidu R1 traité thermiquement à 370 et 450°C

Nous retrouvons, sur ce spectre les deux bandes déjà citées, le massif des liaisons O-H est plus faible que celui de la cellulose et la bande à 897 cm^{-1} a pratiquement disparu. Par conséquent, cet échantillon a subi des modifications chimiques sensibles, comme l'indique sa perte de masse de 59%. Ces résultats montrent que l'évolution de la cellulose à 250°C (en isotherme) dépend fortement des conditions opératoires comme la masse d'échantillon ou les transferts de chaleur et de masse. Pendant le traitement thermique du résidu R1 jusque 450°C , en chambre d'environnement, de profonds changements sont remarqués. Les deux principaux phénomènes observés sont : l'aromatisation progressive de l'échantillon et la diminution relative des groupes fonctionnels oxygénés ($1415\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). L'aromatisation est observée par les apparitions des bandes de vibration C-H aromatique ($3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) et la bande de vibration de cycle aromatique autour de 1600 cm^{-1} qui recouvre progressivement la bande à 1610 cm^{-1} (voir Figure II.56). Le résidu obtenu par ce traitement thermique est noté R2.

4.2.3. Oxydation du résidu R2 à 300°C

Le résidu R2 (qui a été chauffé jusqu'à 450°C) a été oxydé sous air à 300°C . Cette température a été choisie^{108,109} : pour permettre des cinétiques d'oxydation suffisamment rapides et pour éviter une dégradation thermique importante des fonctions oxygénées (décarboxylation des acides carboxyliques par exemple). Ce traitement a pour objectif de tester la modification oxydante du solide R2 pour moduler ses propriétés de surface.

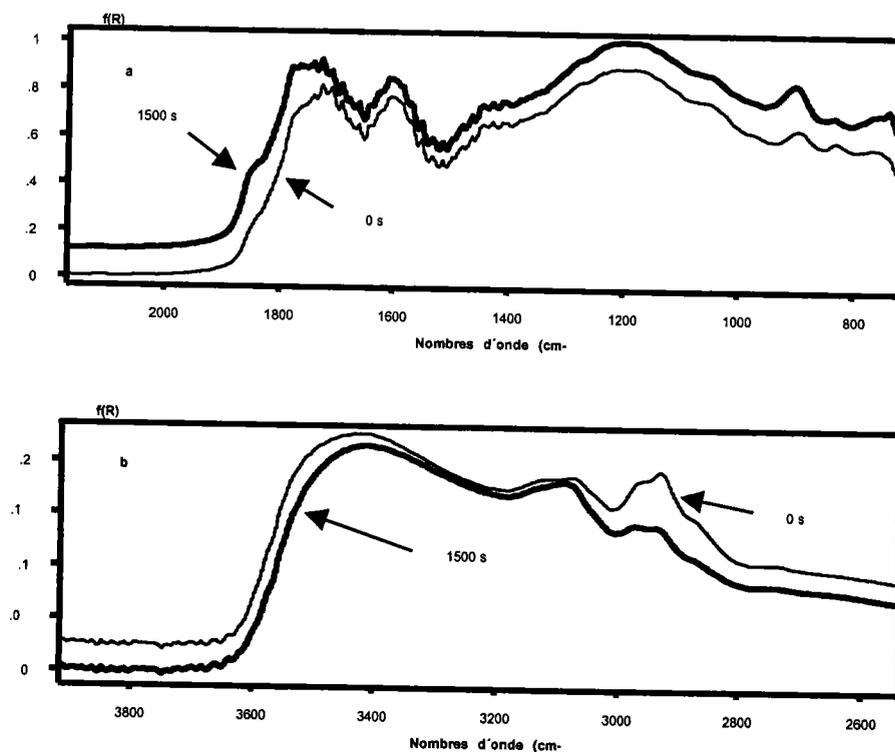


Figure II.57 : Spectres de R2 pendant l'isotherme à 300°C sous air : a) domaine $2000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$; b) domaine $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$

Nous remarquons (Figure II.57) : l'apparition de nombreuses fonctions oxygénées dans le domaine $1870-1650\text{ cm}^{-1}$; la quasi disparition des bandes de vibration d'élongation C-H aliphatiques ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$) fonction du temps et la diminution relative des bandes de vibration d'élongation C-H aromatiques ($3100-3000\text{ cm}^{-1}$). Ceci confirme que l'oxydation procède principalement sur les sites aliphatiques. Cependant, les sites aromatiques, dans nos conditions, ne sont pas inertes. Ceci a déjà été montré^{108,109}. Les groupes oxygénés créés évoluent au cours du traitement. Par exemple, la formation d'anhydrides (deux bandes à $1870-1840\text{ cm}^{-1}$ et $1800-1740\text{ cm}^{-1}$ et une bande à 910 cm^{-1}) par déshydratation d'acides carboxyliques adjacents est remarquée et la présence de lactones (deux bandes entre 1760 et 1720 cm^{-1}) peut être expliquée par déshydratation entre fonctions carboxylique et hydroxyle adjacentes. La bande entre 910 et 900 cm^{-1} caractérise cette fois la formation d'anhydrides.

4.3. Conclusions

Pour la première fois, nous montrons que l'étude des évolutions spectrales de la cellulose (ou ses résidus de thermolyse) par spectroscopie infrarouge *in situ* est possible. Les avantages de la méthode sont : la rapidité, la possibilité de travailler en continu et *in situ* ; la simplicité de la préparation des échantillons. Ses inconvénients sont : l'influence possible du diluant minéral sur le comportement thermique et le dépôt de goudrons sur la fenêtre lors de fortes pertes de masse. La technique utilisée permet de préciser certains mécanismes chimiques se produisant dans les traitements thermiques sous atmosphères inerte et oxydante et complète donc utilement les informations apportées par les méthodes thermiques.

5. Bibliographie

- ¹ Devallencourt C., Caractérisations physico-chimiques de celluloses recyclées, de résines mélamine formaldéhyde et de composites résine/cellulose, Thèse, Université de Rouen (1997)
- ² Beall F.C. et Eickner H.W., Thermal degradation of wood components : a review of the literature, USDA Forest Products Laboratory, Research paper N°130 (1970)
- ³ Roberts A.F., A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, *Combustion flame*, 14 (1970) 261-272
- ⁴ Milne T.A., Pyrolysis – The thermal behaviour of biomass below 600°C, A Survey of Biomass Gazification, Volume II – Principles of Gazification, SERI/TR-33-239, July 1979
- ⁵ Antal M.J., Biomass pyrolysis: a review of the literature - Part I - Carbohydrate pyrolysis, *Advances in Solar Energy*, (1983) 61-110
- ⁶ Antal M.J., Biomass pyrolysis: a review of the literature - Part II - Lignocellulose pyrolysis, *Advances in Solar Energy*, (1985) 175-255
- ⁷ Agrawal R.K., Kinetics of biomass and coal pyrolysis, Ph.D Thesis, Clarkson University (1984)
- ⁸ Varhegyi G., Jakab E. et Antal M.J., Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true?, *Energy & Fuels*, 8 (1994) 1345-1352
- ⁹ Antal M.J. et Varhegyi G., Cellulose pyrolysis : the current state of knowledge, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995)
- ¹⁰ Antal M.J., Varhegyi G. et Jakab E., Cellulose pyrolysis kinetics : revisited, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 1267-1275
- ¹¹ Bridgwater A.V., Meier D. and Radlein C., An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry*, 30 (1999) 1479-1493
- ¹² Bridgwater A.V., Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999) 3-22
- ¹³ Bilbao R., Mastral J.F., Aldea M.E. et Ceamanos J., The influence of the percentage of oxygen in the atmosphere on the thermal decomposition of lignocellulosic materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 (1997) 189-202
- ¹⁴ Bilbao R., Salvador M.L. et Arauzo J., Influence of the heating rate on the temperature profiles and on the conversion rate of powdery cellulose and pine sawdust, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 30 (1994) 145-149
- ¹⁵ Ergüdenler A. et Ghaly A.E., A comparative study on the thermal decomposition of four cereal straws in an oxidizing atmosphere, *Bioresource Technology*, 50 (1994) 201-208

-
- ¹⁶ Nik-Azar M., Hajaligol M.R. et Dabir B., Effects of heating and particle size on the products yields from rapid pyrolysis of beech wood, *Fuel Science & Technologie*, 14 (1996) 479-502
- ¹⁷ Nik-Azar M., Hajaligol M.R., Sohrabi M. et Dabir B., Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood, *Fuel Processing Technology*, 51 (1997) 7-17
- ¹⁸ Pan W.P. et Richards G.N., Volatile products of oxidative pyrolysis of wood: influence of metal ions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17 (1990) 261-273
- ¹⁹ Raveendran K., Ganesh A. et Khilart K.C., Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, 74 (1995) N°12 1812-1822
- ²⁰ Williams P.T. and Besler S., The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renewable Energy*, 7 (1996) N°3 233-250
- ²¹ Broido A. et Weinstein M., Thermogravimetric analysis of ammonia-swelled cellulose, *Combustion Science and Technology*, 1 (1970) 279-285
- ²² Broido A. et Weinstein M., Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose, *Thermal Analysis*, 3 (1971) 285-296
- ²³ Shafizadeh F. et McGinnis G.D., Chemical composition and thermal analysis of cottonwood, *Carbohydrate Research*, 16 (1971) 273-277
- ²⁴ Havens J.A., Hashemi H.T., Brown L.E. et Welker J.R., A mathematical model of the thermal decomposition of wood, *Combustion Science and Technology*, 5 (1972) 91-98
- ²⁵ Varhegyi G., Antal M.J., Szekely T., Till F. et Jakab E., Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1) Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts, *Energy & Fuels*, 2 (1988) 267-272
- ²⁶ Varhegyi G., Antal M.J., Szekely T., Till F. et Jakab E., Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 2) Sugar cane bagasse in the presence and absence of catalysts, *Energy & Fuels*, 2 (1988) 273-277
- ²⁷ Varhegyi G., Antal M.J., Szekely T. et Szabo P., Reaction kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose and sugar cane bagasse, *Energy & Fuels*, 3 (1989) 329-335
- ²⁸ Bilbao R., Arauzo J. et Millera A., Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Part 1. Influence of experimental conditions, *Thermochemica Acta*, 120 (1987) 121-131
- ²⁹ Bilbao R., Arauzo J. et Millera A., Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Part 2. Temperature differences between gas and solid at high heating rates, *Thermochemica Acta*, 120 (1987) 133-141
- ³⁰ Bilbao R., Arauzo J. et Millera A., Kinetics of weight loss by thermal decomposition of xylan and lignin. Influence of experimental conditions, *Thermochemica Acta*, 143 (1989) 137-148

-
- ³¹ Bilbao R., Arauzo J. et Millera A., Thermal decomposition of lignocellulosic materials : Influence of the chemical composition, *Thermochimica Acta*, 143 (1989) 149-159
- ³² Bilbao R., Arauzo J. et Millera A., Kinetics of weight loss by thermal decomposition of different lignocellulosic materials. Relation between the results obtained from isothermal and dynamic experiments, *Thermochimica Acta*, 165 (1990) 103-112
- ³³ Milosavljevic I. et Suuberg E.M., Cellulose thermal decomposition kinetics : global mass loss kinetics, *Ind. Eng. Res.*, 34 (1995) 1081-1091
- ³⁴ Varhegyi G., Antal M.J., Jakab E. et Szabo P., Kinetic modeling of biomass pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 (1997) 73-87
- ³⁵ Arseneau D.F., The differential thermal analyse of wood, *Canadian Journal of Chemistry*, 39 (1961) 1915-1919
- ³⁶ Akita K. et Kase M., Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose and cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermogravimetric analysis, *Journal of Polymer Science*, 5 (1967) 833-848
- ³⁷ Mok W.S.L. et Antal M.J., Effect of pressure on biomass pyrolysis. I. Cellulose pyrolysis products, *Thermochimica Acta*, 68 (1983) 155-164
- ³⁸ Mok W.S.L. et Antal M.J., Effect of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis, *Thermochimica Acta*, 68 (1983) 165-186
- ³⁹ Agblevor F.A., Davis M.F. et Evans R.J., Molecular beam mass spectrometric characterization of biomass pyrolysis product for fuels and chemicals, *ACS Fuels Division Meeting* (1994) 21-26
- ⁴⁰ Aho M., Kortelainen P., Rantanen J. et Linna V., Pyrolysis of peat studied by thermogravimetry and FTIR, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 15 (1989) 297-306
- ⁴¹ Alén R., Oesch P. et Kuoppala E., Py-GC/AED studies on the thermochemical behaviour of softwood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35 (1995) 259-265
- ⁴² Ingemarsson A., Nilsson M., Pedersen J.R. et Olsson J.O., Slow pyrolysis of willow (*salix*) studied with GC/MS and GC/FTIR/FID, *Chemosphere*, 39 (1999) 103-112
- ⁴³ Jain R.K., Lal K. et Bhatnagar H.L., Thermal morphological, X-Ray and spectroscopic studies on cellulose and its esters, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8 (1985) 359-389
- ⁴⁴ Jakab E., Faix O. et Till F., Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 (1997) 171-186
- ⁴⁵ Marin N., Krzton A., Koch A., Robert D. et Weber J.V., Application de la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse en chambre d'environnement à l'étude du comportement

- thermique de la cellulose. Partie II. Analyse in situ des évolutions fonctionnelles de la cellulose entre 25°C et 450°C, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55 (1999) 765-772
- ⁴⁶ Pouwels A.D., Eijkel G.B. et Stevenson T.T., Curie-point pyrolysis-capillary gaz chromatography-high-resolution mass spectrometry of microcrystalline cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 14 (1989) 237-280
- ⁴⁷ Weber J.V., Koch A. et Robert D., Application de la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse en chambre d'environnement à l'étude du comportement thermique de la cellulose. Partie I., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55 (1999) 765-772
- ⁴⁸ Sestak J., Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures, *Thermochimica Acta*, 3 (1971) 1-12
- ⁴⁹ Gronli M., Sorensen L.H. et Hustad J., Thermogravimetric analysis of four scandinavian wood species under nonisothermal conditions, *Nordic Seminar on Biomass Combustion*, Trondheim (1992)
- ⁵⁰ Williams P.T. et Besler S., Thermogravimetric analysis of components of biomass, *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, London: Blackie Academic & Professional (1994)
- ⁵¹ Van Krevelen D.W., Van Heerden C. et Huntjens F.J., Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds, *Fuel*, 30 (1951) 253
- ⁵² Broido A. et Williams F.A., Use of asymptotic analysis of the large activation-energy limited to compare graphical methods of treating thermogravimetry data, *Thermochimica Acta*, 6 (1973) 245-253
- ⁵³ Flynn J.H., The iso-conversional method for determination of energy of activation at constant heating rates, *Journal of Thermal Analysis*, 27 (1983) 95-102
- ⁵⁴ Carrasco F., The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data : comparison between established methods and the general analytical equation, *Thermochimica Acta*, 213 (1993) 115-134
- ⁵⁵ Tang W.K., Effect of inorganic salts on pyrolysis of wood, alpha-cellulose and lignin, USDA Forest Products Laboratory, N°71 (1967)
- ⁵⁶ Leu J.C., Modelling of the pyrolysis and ignition of wood, Ph-D. Thesis, University of Oklahoma (1975)
- ⁵⁷ Lewellen P.C., Peters W.A. et Howard J.B., Cellulose pyrolysis kinetics and char formation mechanism, *Sixteenth International Symposium on Combustion* (1977) 1471-1480

-
- ⁵⁸ Fairbridge C., Ross R.A. et Sood S.P., A kinetic and surface study of the thermal decomposition of cellulose powder in inert and oxidizing atmospheres, *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (1978) 497-510
- ⁵⁹ Rogers F.E. et Ohlemiller T.J., Cellulosic insulation material – I. Overall degradation kinetics and reaction heats, *Combustion Science and Technology*, 24 (1980) 129-137
- ⁶⁰ Lee V.T., Kinetic analysis and modelling of wood pyrolysis under nonisothermal conditions, Ph.D. Thesis, Texas Tech University (1982)
- ⁶¹ Cooley S. et Antal M.J., Kinetics of cellulose pyrolysis in the presence of nitric oxide, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 14 (1988) 149-161
- ⁶² Collett G.W. et Rand B., Thermogravimetric investigation of the pyrolysis of pitch materials. A compensation effect and variation in kinetic parameters with heating rate, *Thermochimica Acta*, 41 (1980) 153-165
- ⁶³ Agrawal R.K., On the compensation effect, *Journal of Thermal Analysis*, 31 (1986) 73-86
- ⁶⁴ Zsako J., The kinetic compensation effect, *Journal of Thermal Analysis*, 9 (1976) 101-108
- ⁶⁵ Chornet E. et Roy C., Compensation effect in the thermal decomposition of cellulosic materials, *Thermochimica Acta*, 35 (1980) 389-393
- ⁶⁶ Pokol G. et Varhegyi G., Kinetic aspects of thermal analysis, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 19 (1988) Issue 1
- ⁶⁷ Narayan R. et Antal M.J., Thermal lag, fusion, compensation effect during biomass pyrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 1711-1721
- ⁶⁸ Vovelle C., Mellotée H. et Delbourgo R., Kinetics of the thermal degradation of cellulose and wood in inert and oxidative atmospheres, *Nineteenth International Symposium on Combustion* (1982) 797-805
- ⁶⁹ Shafizadeh F., McGinnis G.D., Susott R.A. et Tatton H.W., Thermal reactions of alpha-D-xylopyranose and beta-D-xylopyranosides, *Journal of Organic Chemistry*, 36 (1971) 2813-2818
- ⁷⁰ Alves S.S. et Figueiredo J.L., Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17 (1989) 37-46
- ⁷¹ Orfao J.J.M., Antunes F.J.A. et Figueiredo J.L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – Three independent reactions model, *Fuel*, 78 (1999) 349-358
- ⁷² Broido A. et Nelson M.A., Char yield on pyrolysis of cellulose, *Combustion and Flame*, 24 (1975) 263-268

-
- ⁷³ Broido A., Kinetics of solid-phase cellulose pyrolysis, Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins, 172nd National Meeting of the American Chemical Society, Academic Press (1976) 19-36
- ⁷⁴ Bradbury A.G.W., Sakai Y. et Shafizadeh F., A kinetic model for pyrolysis of cellulose, Journal of Applied Polymer Science, 23 (1979) 3271-3280
- ⁷⁵ Broido A., Chemistry of pyrolysis and combustion of cellulose, Nordic Workshop on Combustion of Biomass, Norway, Proceedings (1991)
- ⁷⁶ Arseneau D.F., Competitive reactions in the thermal decomposition of cellulose, Canadian Journal of Chemistry, 49 (1971) 633-638
- ⁷⁷ Agrawal R.K., Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. 1. The three reaction model, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 66 (1988) 403-411
- ⁷⁸ Agrawal R.K., Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. 2. The modified Kilzer-Broido model, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 66 (1988) 413-418
- ⁷⁹ Alves S.S. et Figueiredo J.L., Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 13 (1988) 123-134
- ⁸⁰ Alves S.S. et Figueiredo J.L., Interpreting isothermal thermogravimetric data of complex reactions : application to cellulose pyrolysis at low temperatures, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 15 (1989) 347-355
- ⁸¹ Thurner F. et Mann U., Kinetic investigation of wood pyrolysis, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20 (1981) 482-488
- ⁸² Koufopoulos C.A., Maschio G. et Lucchesi A., Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 67 (1989) 75-84
- ⁸³ Blom L, Edelhäuser E et Van Krevelen DW, Fuel, (1957) 36-135
- ⁸⁴ Simkovic I., Varhegyi G., Antal M.J., Ebringerova A., Szekely T. et Szabo P., Thermogravimetric/Mass spectrometric characterization of the thermal decomposition of (4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylan, Journal of Applied Polymer Science, 36 (1988) 721-728
- ⁸⁵ Jakab E., Varhegyi G. et Faix O., Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 56 (2000) 273-285
- ⁸⁶ Shafizadeh F., Pyrolytic reactions and products of biomass, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publisher (1985) 183-217
- ⁸⁷ Richards G.N. et Zheng G., Influence of metals ions and of salts on products from pyrolysis of wood : applications to thermochemical processing of newsprint and biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 21 (1991) 133-146

-
- ⁸⁸ Varhegyi G., Szabo P. et Antal M.J., Reaction kinetics of the thermal decomposition of cellulose and hemicellulose in biomass materials, *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, London: Blackie Academic & Professional (1994) 760-770
- ⁸⁹ Brown D.J., *Thermochim. Acta*, 54 (1982) 377.
- ⁹⁰ Agrawal R.K., *Thermochim. Acta*, 91 (1985) 343.
- ⁹¹ Gorbachev V.M., *J. Therm. Anal.*, 10 (1976) 447.
- ⁹² Luke Y.L., *The special functions and their approximations*, Vol. II, Academic Press, 1969.
- ⁹³ Van Tets A., *Thermochim. Acta*, 17 (1977) 372.
- ⁹⁴ Van Krevelen D.W., Van Heerden C. and Huntjens F.J., *Fuel*, 30 (1951) 253.
- ⁹⁵ Gorry P.A., *Anal. Chem.*, 62 (1990) 570.
- ⁹⁶ Valkos P. and Vajda S., *Advanced Scientific Computing in Basic with Applications in Chemistry, Biology and Pharmacology*, Elsevier 1989.
- ⁹⁷ Matsuzawa Y., Ayabe M. et Nishino J., Acceleration of cellulose co-pyrolysis with polymer, *Polymer Degradation and Stability*, 71 (2001) 435-444
- ⁹⁸ Devallencourt C., Saité J.M. et Capitaine D., *Polymer Degradation and Stability*, 52 (1996) 327-
- ⁹⁹ Evans R.J. et Milne T.A., Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals, *Energy & Fuels*, 1 (1987) 123-137
- ¹⁰⁰ Zawadzki J. dans *Chemistry and Physics of Carbon*, Thrower P.A. Ed., Dekker, New-York, 21 (1989) 147-
- ¹⁰¹ Coleman P.B. dans *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, Coleman P.B. Ed., CRC Press, London, Chap. 1 (1993)
- ¹⁰² Bellamy L.J., *The infrared spectra of complex molecules*, Chapman, London, Vol.1 (1975)
- ¹⁰³ Grandmaison J.L., Thibault J., Kaliaguine S. et Chantal P.D., Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetry of partially converted lignocellulosic materials, *Analytical Chemistry*, 59 (1987) 2153-2157
- ¹⁰⁴ Krzton A., Cagniant D., Gruber R., Pajak J., Fortin F. et Rouzaud J.N., *Fuel*, 74 (1995) 217
- ¹⁰⁵ Morterra C. et Low J.D., IR studies of carbons II. The vacuum pyrolysis of cellulose, *Carbon*, 21 (1983) 283-288
- ¹⁰⁶ Kazayawoko M., Balatinecz J.J. et Woodhams R.T., *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (1997) 1163-
- ¹⁰⁷ Antal M.J., Mok W.S.L., Varhegyi G. et Szekely T., Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass, *Energy & Fuels*, 4 (1990) 221-225
- ¹⁰⁸ Koch A., Krzton A., Finqueneisel G., Heintz O., Weber J.V. et Zimny T., *Fuel*, 77 (1998) 563-

¹⁰⁹ Krzton A., Heintz O., Petryniak J., Koch A., Zimny T. et Weber J.V., *Analisis*, 24 (1996), 250-

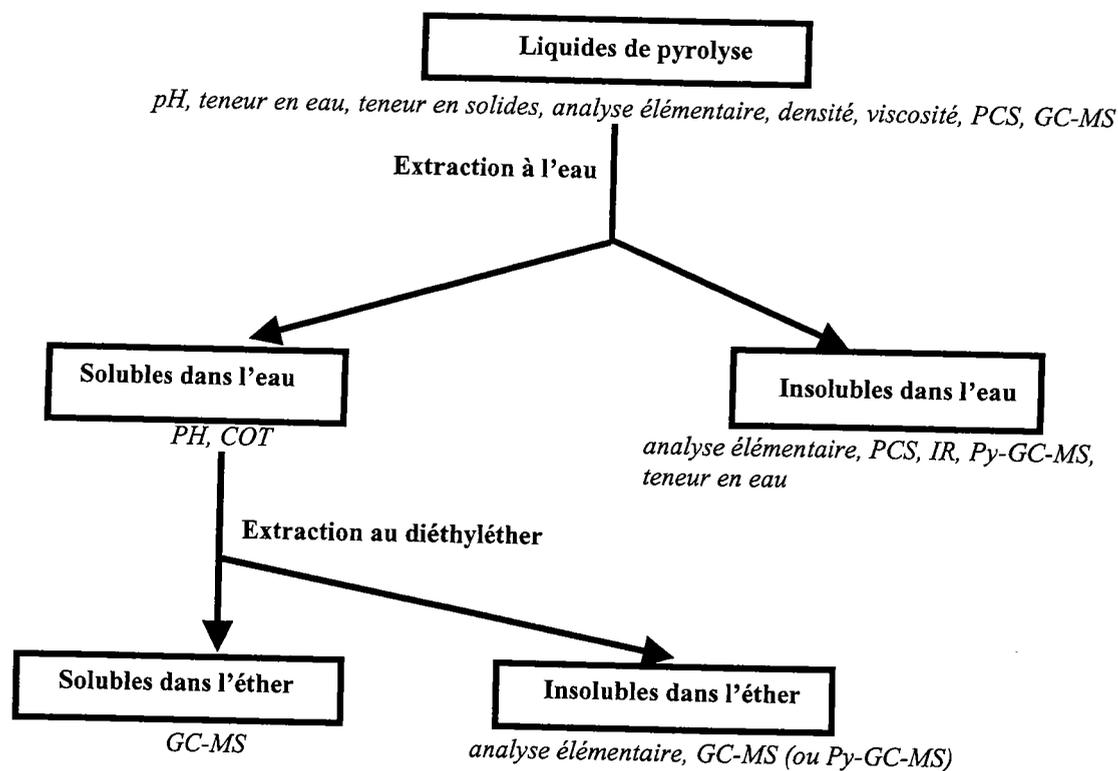
Chapitre III :
Production et Analyse
des Liquides de
Pyrolyse

Dans ce chapitre, nous allons décrire et discuter les résultats de la pyrolyse de bois (et de déchets de la biomasse) et de la co-pyrolyse de mélange bois-plastique. Schématiquement il existe quatre méthodes thermochimiques de conversion de la biomasse : la pyrolyse ; la gazéification ; la liquéfaction et la combustion. Chacune de ces méthodes conduit à des produits différents et utilise des configurations d'équipements différentes. La pyrolyse consiste à chauffer sous atmosphère non réactive la biomasse. Quelles que soient les conditions, trois classes de produits en proportions variables sont obtenues : les solides ; les liquides et les gaz. Selon la température finale, la vitesse de montée en température et le temps de résidence, il est possible de faire varier les proportions (et les compositions) de ces trois classes. La pyrolyse à des températures inférieures à 500°C, avec des vitesses de montée en température de l'ordre de la dizaine de degrés par minute et des temps de résidence des vapeurs compris entre 30 secondes et quelques minutes, conduit à des proportions en gaz, liquide et solide similaires. Par contre, la pyrolyse flash (plusieurs centaines de degré par seconde) conduit majoritairement à des liquides à des températures inférieures à 500°C ou à des gaz à des plus hautes températures (700°C). La liquéfaction procède en général sous atmosphère d'hydrogène en présence ou non de catalyseur. Dans ce cas, la production de liquides est évidemment favorisée.

La production de liquides, à partir de la biomasse, correspond à deux besoins : d'une part la nécessité de réduire le volume de la matière première pour faciliter son stockage et son transport et d'autre part la nécessaire valorisation des déchets de la biomasse. Dans ce dernier cas, il faut aussi considérer les déchets ménagers et les déchets industriels banals qui contiennent une proportion non négligeable de dérivés du bois (papier, carton) en mélange avec des plastiques. C'est pourquoi, nous étudierons dans ce chapitre la co-pyrolyse de plastiques et de produits de la biomasse.

Les liquides issus de la biomasse par pyrolyse ou liquéfaction sont des mélanges complexes de plusieurs centaines de produits. Ces liquides sont en général instables et ceci limite leurs possibilités d'utilisations et de stockage. Ils présentent en général des proportions non négligeables d'eau (jusque 50% en masse). Au vu de la diversité des matières premières utilisées, des procédés utilisés

et des méthodes d'analyse employées, il est difficile de faire une synthèse des propriétés des liquides. Plusieurs revues récentes tentent néanmoins de faire le point sur la question^{1,2}. Pour l'exemple, nous commentons dans la suite, le schéma analytique proposé par K. Sipila et al.³. Il faut remarquer que des schémas similaires sont proposés par d'autres auteurs^{2,4,5}. La Figure III.1 rappelle l'ensemble des méthodes de séparation et d'analyses utilisées dans la publication de Sipila³.



PCS : pouvoir calorifique supérieur ; GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ; COT : carbone organique total ; IR : spectroscopie infrarouge ; Py-GC-MS : pyrolyse GC-MS.

Figure III.1 : Schéma de séparation des liquides de pyrolyse et analyses de base des fractions³

A côté des propriétés chimiques décrites précédemment, il est courant de caractériser les liquides par leurs propriétés physiques. Le Tableau III.1 rappelle quelques propriétés essentielles .

Propriétés	Méthode	Norme	
Teneur en solides	Insolubles dans l'éthanol Karl Fischer Capillaire	ASTM D 1744	
Teneur en eau		ASTM D 445	
Viscosité		ASTM D 4052	
Densité		DIN 51900	
PCS		ASTM D 189	
Carbone résiduel (Conradson carbon residue CCR)			
Point éclair		ASTM D 97	

Tableau III.1 : Quelques propriétés physiques des liquides de pyrolyse

Nous nous sommes largement inspirés de ces schémas classiques dans notre étude ainsi que nous le verrons dans la suite du chapitre.

La Figure III.2 schématise quelques applications actuelles des liquides issus de la pyrolyse de la biomasse.

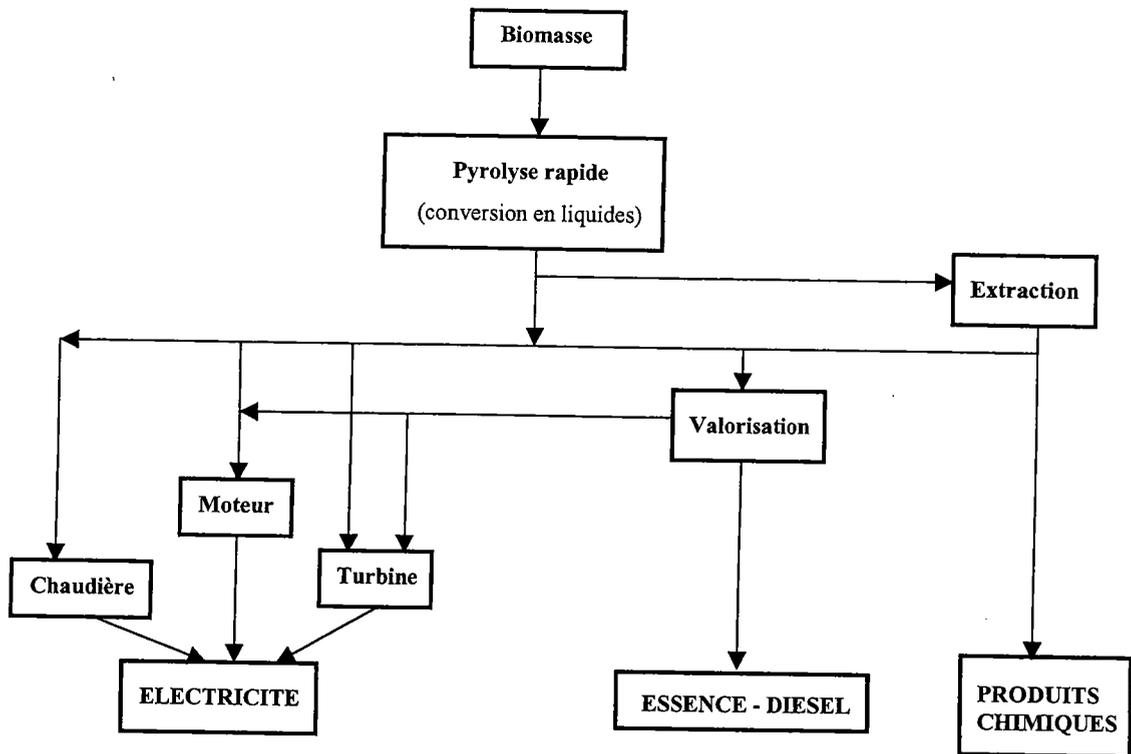


Figure III.2 : Applications des liquides de pyrolyse²

Actuellement, deux voies sont explorées : l'utilisation des liquides de pyrolyse comme carburants pour la production d'électricité ou la production directe de chaleur et la préparation de produits chimiques de bases. Dans le premier cas, les pouvoirs calorifiques des liquides issus de la biomasse sont comparables à ceux des fuels lourds. Plusieurs problèmes sont néanmoins à prendre en compte comme : la viscosité des liquides ; la présence de particules solides ; l'instabilité des liquides ou la teneur en eau. La présence de particules solides peut conduire au bouchage des injecteurs de chaudière et se révèle donc être un problème crucial. La viscosité des liquides peut être modulée par la teneur en eau. L'eau diminue la viscosité. Cependant, des teneurs en eau trop importante (de l'ordre et supérieure à 50% en masse) conduisent à la nécessaire séparation des phases, ce qui limite la rentabilité des procédés. Il n'est pas indiqué de procéder à des traitements thermiques pour réduire la viscosité des liquides au vu de leur instabilité. En résumé, pour les chaudières classiques, l'utilisation des liquides de pyrolyse issus de la biomasse en remplacement des fuels lourds est possible sans modifications majeures. Notons cependant que l'utilisation de combustibles mixtes fuel-liquides de pyrolyse est impossible pour des problèmes de miscibilité.

Certains liquides de pyrolyse ont été employés avec succès dans les moteurs diesel. Aucun problème majeur n'a été démontré tant au niveau des émissions que du fonctionnement.

Si les réalisations industrielles sont encore limitées, signalons l'exemple d'Alternative Energy Technologies (Alten, consortium de KTI et d'Italenergy) dans la région d'Avezzano (Italie). L'objectif est de développer un procédé de pyrolyse du bois et de déchets agricoles à petite échelle autorisant un réseau d'usines de proximité à fournir une centrale de puissance moyenne (station d'Avezzano : 27 MW)².

A côté de la valorisation des déchets du bois ou plus généralement de la biomasse (déchets agricoles par exemple), un autre problème crucial est le traitement (et la valorisation) des déchets ménagers et industriels banals. Dans ce cas, les déchets de la biomasse (papier, cartons...) sont souvent mélangés avec des plastiques. Deux raisons simples peuvent expliquer ceci : d'une part la proportion de produits finis utilisant les composites bois (ou fibre naturelle) – polymères est en croissance et d'autre part, dans les méthodes de tri actuelles, les plastiques et les dérivés de la biomasse se retrouvent souvent en mélange après séparation des verres et des métaux. Il est donc logique d'évaluer la co-pyrolyse des mélanges bois (et déchets de bois) – polymères. Il faut aussi noter que les polymères les plus utilisés dans les composites bois plastiques sont les polyoléfines. Ces polymères se retrouvent aussi dans les déchets ménagers sous forme d'emballage (sacs, emballages et films). Ces différentes raisons justifient l'étude présentée dans ce chapitre.

Nous traiterons tout d'abord, des distributions des produits gazeux, liquides et solides obtenus par pyrolyse et co-pyrolyse de bois (hêtre et pin), de cellulose et de lignine seuls ou en présence de polypropylène ou de polyéthylène. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons et discuterons des influences des paramètres expérimentaux, de l'origine des matières premières et des compositions des mélanges. Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats des analyses des phases liquides en insistant plus particulièrement sur la fraction distillable. La fraction non distillable est étudiée parallèlement à Saragosse (CSIC, Instituto de Carboquímica). Nous donnerons, uniquement pour les fractions lourdes, les résultats des analyses et des séparations chromatographiques effectuées dans notre laboratoire. Les schémas généraux des méthodes de séparation utilisées seront donnés dans la suite, mais ils sont largement inspirés des travaux de K. Sipila et al.³

Enfin, rappelons que parallèlement à l'utilisation des liquides de pyrolyse comme combustibles, il est envisagé d'utiliser des familles de composés ou dans certain cas des composés individuels extraits des liquides. Par exemple, les polyphénols peuvent entrer dans la fabrication de résines. Le lévoglucosane ou le syringaldéhyde peuvent être utilisés comme produit intermédiaire ou final dans l'industrie alimentaire. Actuellement, le seul marché raisonnable pour ces produits est celui des

arômes alimentaires. Ceci fait l'objet d'études dans ce réseau entre l'Université de Krasnoïarsk et Saragosse. Le point essentiel semble être la mise au point de procédés d'extraction (et de purification) simples, efficaces et bon marché.

1. Production de liquides de pyrolyse en autoclave rotatif

Dans cette partie, nous allons présenter les distributions en solide, liquide et gaz obtenues par pyrolyse. Les paramètres étudiés ont été : la température de pyrolyse ; la durée de l'isotherme ; le poids de la charge de départ ; le type et la teneur dans le mélange du plastique et le type de biomasse. La pyrolyse et la co-pyrolyse ont été réalisées dans un autoclave rotatif sous atmosphère d'argon pour différentes températures. La recherche de l'influence de la température a été limitée entre 360 et 450°C car il a été montré que la température optimum pour un rendement maximum de liquides se situe aux environs de 400°C⁶.

1.1. Partie expérimentale

Dans cette étude, la cellulose microcristalline Avicel, la lignine hydrolytique et les bois de hêtre et de pin ont été pyrolysés dans un autoclave rotatif seuls ou en mélange avec du polypropylène atactique ou isotactique ou du polyéthylène. Tous ces produits ont déjà été caractérisés dans la partie 3.1 du Chapitre II.

1.1.1. Mode opératoire

La pyrolyse et la co-pyrolyse ont été réalisées dans un autoclave rotatif de 0,25 litre sous atmosphère inerte. La biomasse seule (sous forme de sciure pour les bois et en poudre pour la cellulose) ou en mélange avec le plastique est placée dans l'autoclave puis pressurisée à 0,3 MPa avec de l'argon avant d'être chauffée jusqu'à la température de l'isotherme. La température du réacteur est atteinte par une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹. Nous avons étudié les effets à la température finale de pyrolyse (à 360, 380, 400, 430 et 450°C), du temps de résidence de l'échantillon (de 1 à 3 heures), de la masse initiale (6 et 30 grammes), du type de plastiques utilisé en co-pyrolyse (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) et de l'influence de son pourcentage dans le mélange (de 0 à 100%) sur les rendements en produits solides, liquides et gazeux, sur le degré de conversion et sur la composition des gaz.

Les produits gazeux de réaction ont été analysés par chromatographie gaz sur colonne utilisant CaX pour l'analyse de CO et CH₄ et une colonne « Porapak Q » pour l'analyse des gaz hydrocarbonés et de CO₂. Les liquides ayant un point d'ébullition inférieur à 180°C sont isolés par distillation sous pression réduite (fraction liquides légers). La fraction liquides lourds a été extraite par du benzène ou du tétrahydrofurane par Soxhlet. Le degré de conversion a été calculé par différence entre le

poids de l'échantillon initial et celui du résidu solide après extraction. Les rendements des produits gazeux, des liquides légers et lourds, de la fraction aqueuse et du résidu solide ont été déterminés.

1.2. Résultats et discussion

1.2.1. Influence de la température de pyrolyse

Le Tableau III.2 présente les rendements des produits de réaction de la co-pyrolyse de bois de hêtre et de polypropylène atactique (1:1 en masse) pour des températures finales de 360, 380, 400, 430 et 450°C.

Température (°C)	Gaz (%)	Fraction aqueuse (%)	Liq. légers (%)	Liq. lourds (%)	Résidu solide (%)	Degré de conversion (%)
360	8,3	20,4	4,5	39,1	28,7	72,3
380	16,1	19,6	12,0	29,3	23,0	77,0
400	10,9	18,7	18,5	30,5	21,4	78,6
430	17,7	16,1	16,6	29,6	20,0	80,0
450	21,6	15,8	14,8	26,8	21,0	79,0

Tableau III.2 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 360, 380, 400, 430 et 450°C durant 1 h.

Le Tableau III.3 présente le pourcentage (molaire) de la composition des gaz issus de la co-pyrolyse de bois de hêtre et de polypropylène atactique (1:1 en masse) pour des températures finales de 360, 400, 430 et 450°C.

Temp. (°C)	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	Σ C ₄ (mol %)
360	11,1	68,4	15,7	0,0	2,4	0,4	1,3	0,7
400	17,8	43,8	25,8	0,1	3,7	2,0	4,7	2,1
430	11,7	13,2	61,0	0,3	8,1	0,8	3,7	1,2
450	9,5	11,2	62,4	0,3	10,6	0,8	4,0	1,2

Tableau III.3 : Pourcentage (en mol) de la composition des gaz issus de la co-pyrolyse d'un mélange de bois de hêtre et de polypropylène atactique (1:1 en masse) à 360, 400, 430 et 450°C durant 1h.

L'histogramme ci-dessous (Figure III.3) rassemble les évolutions des différentes phases en fonction de la température. Le maximum de liquide (lourd et léger) est obtenu pour une température de 400°C. De plus, à cette température, la fraction liquide léger est la plus importante. Ce résultat est classique. De plus hautes températures favorisent la formation des gaz. L'ensemble des résultats peut être analysé de la façon suivante :

- à des températures inférieures à 400°C, une partie du plastique ne s'est pas dégradée (pourcentage en solide élevé : 28,7 à 360°C et 23,0 à 380°C) ;
- au-dessus de 400°C, le résidu est quasiment en proportion constante et provient essentiellement du bois ;

- l'évolution de la fraction gaz est logique. Plus la température est haute, plus la proportion de gaz est élevée. De plus, les proportions en méthane et éthane augmentent avec la température.

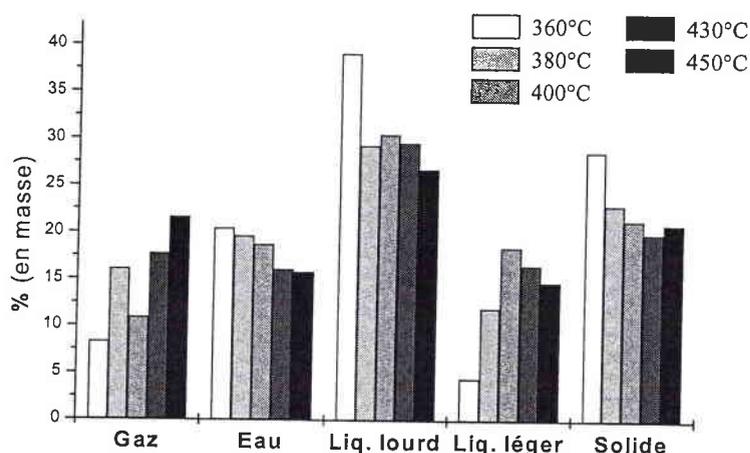


Figure III.3 : Histogramme représentant les rendements (% en masse) des produits de réaction de la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 360, 380, 400, 430 et 450°C durant 1 heure

Dans la suite de ce paragraphe, la température de 400°C sera choisie.

1.2.2. Influence de la durée du traitement thermique

Le Tableau III.4 et le Tableau III.6 présentent les rendements des produits de réaction et la composition des gaz pour la réaction de pyrolyse du bois de hêtre. Cette expérience a été réalisée pour trois durées différentes : 1 ; 1,5 et 3 heures. Le Tableau III.5 et le Tableau III.7 donnent les mêmes résultats pour la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique pour 3 durées différentes : 1 ; 2 et 3 heures.

1.2.2.1. Influence du temps sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion

Comme le montrent les résultats du Tableau III.4, les rendements (% en masse) de gaz, de la fraction aqueuse, de liquides légers, de liquides lourds et du résidu solide ne sont que peu influencés par la durée de la pyrolyse du bois de hêtre. Le degré de conversion (58,9-59,7 %) reste aussi quasiment constant. Ceci montre donc, qu'après 1 heure de pyrolyse, la distribution des produits est fixée.

Durée (h)	Gaz (%)	Fraction aqueuse (%)	Liq. légers (%)	Liq. lourds (%)	Résidu solide (%)	Degré de conversion (%)
1	25,2	29,5	1,2	3,4	40,7	59,3
1,5	25,9	29,1	0,9	3,8	40,3	59,7
3	25,2	29,3	1,0	3,4	41,1	58,9

Tableau III.4 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la pyrolyse de 30 g de bois de hêtre obtenus à 400°C pendant 1, 1,5 et 3 heures

Pour le mélange bois de hêtre et polypropylène atactique (Tableau III.5), le rendement de gaz augmente alors que celui de la fraction aqueuse diminue avec le temps. Concernant les liquides légers, les liquides lourds et le résidu solide, les rendements ne sont pas influencés par la durée de l'isotherme lors de la co-pyrolyse. Le degré de conversion reste aussi constant.

Durée (h)	Gaz (%)	Fraction aqueuse (%)	Liq. légers (%)	Liq. lourds (%)	Résidu solide (%)	Degré de conversion (%)
1	12,9	15,5	23,7	25,8	22,1	77,9
2	15,6	15,5	23,1	23,8	22,0	78,0
3	15,7	11,5	24,3	25,5	23,0	77,0

Tableau III.5 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse de 30 g d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1, 2 et 3 h

1.2.2.2. Influence de la durée de l'isotherme sur la composition gazeuse

Comme le montre le Tableau III.6 pour la pyrolyse du bois de hêtre, il n'y a pas d'effet de la durée de l'isotherme sur la composition gazeuse.

Durée (h)	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
1	24,5	53,5	18,0	0,0	2,8	0,0	0,9	0,0	0,0	0,3
1,5	23,2	55,2	17,1	0,0	2,9	0,0	1,1	0,2	0,0	0,3
3	22,1	55,1	18,8	0,0	2,7	0,0	0,9	0,2	0,0	0,2

Tableau III.6 : Composition gazeuse obtenue après pyrolyse de 30 g de bois de hêtre à 400°C pendant 1, 1,5 et 3 heures

Concernant les expériences réalisées avec les mélanges de bois de hêtre et de polypropylène atactique (Tableau III.7), nous pouvons noter que les rendements de CO et de CO₂ augmentent respectivement de 19,7 à 25,47 % et de 39,8 à 44,4 % alors que celui de CH₄ diminue de 23,8 à 11,8 % en fonction de la durée de la co-pyrolyse. Pour les autres gaz, nous observons de légères variations des proportions.

Durée (h)	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
1	19,7	39,8	23,8	0,0	5,8	1,5	5,6	1,9	1,4	0,5
2	25,4	40,6	15,6	0,0	6,3	0,8	6,9	2,6	1,1	0,7
3	25,4	44,4	11,8	0,0	6,0	0,5	7,5	2,8	1,2	0,4

Tableau III.7 : Composition gazeuse obtenue après co-pyrolyse d'un mélange de 30 g (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1, 2 et 3 heures

En conclusions, il semble donc qu'après 1 heure, la distribution des produits entre gaz, liquide et solide soit fixée. Cependant, il est probable que les compositions des différentes phases évoluent,

ainsi que le montre le Tableau III.7. Dans la suite, nous avons choisi de fixer le temps de réaction à 1 heure.

1.2.3. Effet de la masse initiale

Le Tableau III.8 et le Tableau III.10 présentent les rendements des produits de réaction et la composition gazeuse de la pyrolyse de bois de hêtre. Ces expériences ont été réalisées à 400°C pendant 1 heure pour deux charges de départ différentes : 6 et 30 grammes. Le Tableau III.9 et le Tableau III.11 donnent les mêmes rendements que précédemment pour la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique. Ces expériences ont été réalisées à 400°C pendant 1 heure pour deux masses initiales différentes : 6 et 30 grammes. Une charge de départ supérieure entraîne l'augmentation de la pression à l'intérieur de l'autoclave.

1.2.3.1. Effet de la masse initiale sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion

Le Tableau III.8 montre que les rendements de la fraction aqueuse diminuent de 35,7 à 29,5 % et augmentent pour les gaz de 19,6 à 25,2 %. Le rendement des liquides légers diminue de 3,2 à 1,2 % et celui des liquides lourds augmente de 0,5 à 3,4 %. Nous pouvons expliquer cette évolution des rendements des fractions liquides par l'augmentation de la pression à l'intérieur de l'autoclave. Ceci conduit à la conversion des fractions légères en lourdes. Il n'y a pas d'effet de la masse sur le rendement de résidu solide (40,85 %) ni sur le degré de conversion (59,15 %).

Masse (g)	Gaz (%)	Fraction aqueuse (%)	Liq. légers (%)	Liq. lourds (%)	Résidu solide (%)	Degré de conversion (%)
6	19,6	35,7	3,2	0,5	41,0	59,0
30	25,2	29,5	1,2	3,4	40,7	59,3

Tableau III.8 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la pyrolyse de bois de hêtre obtenus à 400°C pendant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes

Pour la co-pyrolyse (Tableau III.9), nous pouvons noter que le rendement de la fraction aqueuse diminue de 18,7 à 15,5 % et augmente pour les gaz de 10,9 à 12,9 %. Respectivement, le rendement de liquides lourds diminue et celui des liquides légers augmente de 30,5 à 25,8 % et de 18,5 à 23,7 %. A cause de la pression supérieure dans l'autoclave, le polypropylène réagit plus facilement avec le bois de hêtre et ceci conduit à un rendement supérieur en liquides légers. Il n'y a pas d'effet de masse sur le rendement de résidu solide (21,8 %) ni sur le degré de conversion (78,3 %).

Masse (g)	Gaz (%)	Fraction aqueuse (%)	Liq. légers (%)	Liq. lourds (%)	Résidu solide (%)	Degré de conversion (%)
6	10,9	18,7	18,5	30,5	21,4	78,6
30	12,9	15,5	23,7	25,8	22,1	77,9

Tableau III.9 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique obtenus à 400°C pendant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes

1.2.3.2. Effet de la masse initiale sur la composition gazeuse

Concernant la composition gazeuse obtenue après la pyrolyse du bois de hêtre (Tableau III.10), nous pouvons noter que le rendement augmente respectivement pour CO et CO₂ de 16,8 à 24,5 % et de 50,5 à 53,5 %. Pour CH₄, le rendement diminue de 28,6 à 18,0 %. Concernant les autres gaz, la composition reste sensiblement constante.

Masse (g)	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
6	16,8	50,5	28,6	0,0	2,5	0,4	1,2	0,0	0,0	0,0
30	24,5	53,5	18,0	0,0	2,8	0,0	0,9	0,0	0,0	0,3

Tableau III.10 : Composition gazeuse obtenue après la pyrolyse de bois de hêtre à 400°C pendant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes

Pour le mélange (Tableau III.11), nous observons que le rendement de CO augmente de 17,8 à 19,7 % et que celui de CH₄ diminue de 25,8 à 23,8 %. Concernant les autres gaz, nous pouvons noter que les rendements des gaz oléfiniques diminuent et que ceux des gaz paraffiniques augmentent en fonction de la masse initiale lors de la co-pyrolyse. Le rendement de CO₂ est constant, la diminution relative de sa valeur que nous observons est due à l'augmentation du rendement des gaz paraffiniques dans le mélange.

Masse (g)	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
6	17,8	43,8	25,8	0,1	3,7	2,0	4,7	0,0	0,4	1,7
30	19,7	39,8	23,8	0,0	5,8	1,5	5,6	1,9	1,4	0,5

Tableau III.11 : Composition gazeuse obtenue après co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes

1.2.4. Effet du plastique

La Figure III.4 et le Tableau III.12 présentent les rendements des produits de réaction et la composition gazeuse obtenus par co-pyrolyse de 6 grammes d'un mélange (1:1 en masse) de bois et de hêtre et de différents plastiques à 400°C pendant 1 heure. Ces expériences ont été réalisées avec trois types de plastique différents : polypropylène atactique (aPP) et isotactique (iPP) et polyéthylène (PE).

1.2.4.1. Effet du type de plastique sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion

La Figure III.4 montre que le polypropylène isotactique donne un rendement de liquides légers (33,6 %) respectivement 2 et 4 fois supérieur à celui du polypropylène atactique (18,5 %) et du polyéthylène (8,9 %). Le polyéthylène avec 33,6 % donne le plus fort rendement de liquides lourds (30,5 % pour le polyéthylène atactique et 22,2 % pour le polypropylène isotactique). Nous pouvons noter que les rendements de gaz (≈ 11 %), de la fraction aqueuse (≈ 18 %) et du résidu solide (≈ 20 %), tout comme le degré de conversion (≈ 80 %), sont sensiblement constant pour les trois types de plastiques.

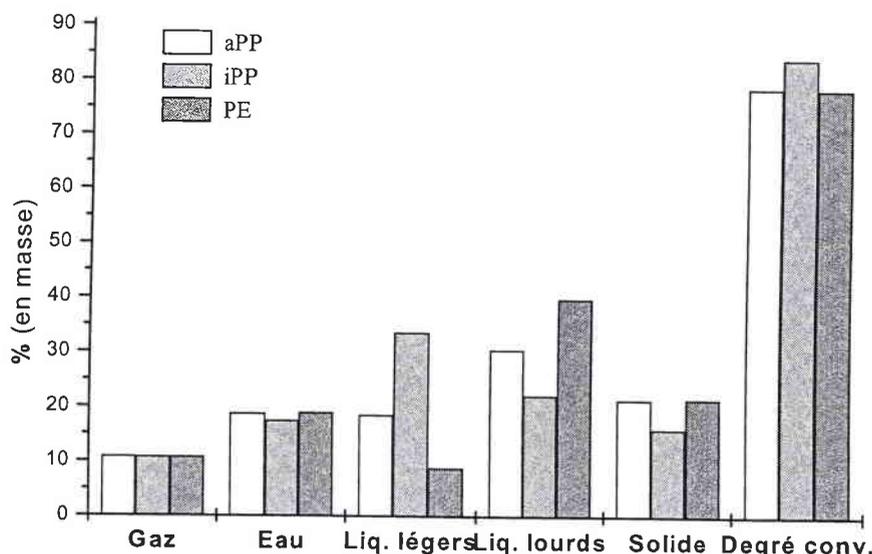


Figure III.4 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de plastiques (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) obtenus à 400°C pendant 1 heure

Il semble donc :

- que le résidu solide provienne essentiellement du bois (20 %) ;
- que les proportions et les compositions du gaz varient peu avec le type de plastique ;
- que la fraction aqueuse, provenant du bois, est inchangée ;
- que les pourcentages de liquides (lourds et légers) sont proches. Cependant, les répartitions lourd/léger sont fortement influencées par le plastique. Ceci est logique au vu des propriétés très différentes des plastiques utilisés (voir Chapitre II).

1.2.4.2. Effet du type de plastique sur la composition gazeuse

Pour les trois types de plastique en mélange avec le bois de hêtre (1:1 en masse), environ 90 % de la composition gazeuse est constituée par CO, CO₂ et CH₄ (Tableau III.12).

Plastiques	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
aPP	17,8	43,8	25,8	0,1	3,7	2,0	4,7	0,0	0,4	1,7
iPP	19,6	35,3	34,3	0,4	3,0	3,7	2,1	0,2	0,9	0,5
PE	15,7	50,7	26,8	0,0	3,2	1,7	1,9	0,0	0,0	0,0

Tableau III.12 : Composition gazeuse obtenue après co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de plastiques (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) à 400°C durant 1 heure

1.2.5. Influence de la teneur en plastique dans le mélange

La Figure III.5 et le Tableau III.13 présentent les rendements des produits de réaction et de la composition gazeuse obtenus par la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 heure. Les expériences ont été réalisées pour différentes concentrations (% en masse) en plastique dans le mélange (0, 22, 50, 78 et 100 %). La Figure III.6 et le Tableau III.14 présentent les mêmes rendements pour la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de cellulose Avicel et de polypropylène atactique. Ces expériences ont été réalisées pour une proportion (% en masse) en plastique de : 0 ; 30 ; 50 ; 78 et 100 %.

1.2.5.1. Influence de la teneur en plastique sur les rendements des produits de réaction et le degré de conversion

La Figure III.5 et la Figure III.6 donnent les distributions en solide, liquides (lourds et légers), eau et gaz obtenues pour les mélanges bois (hêtre) ou cellulose Avicel et polypropylène atactique (aPP).

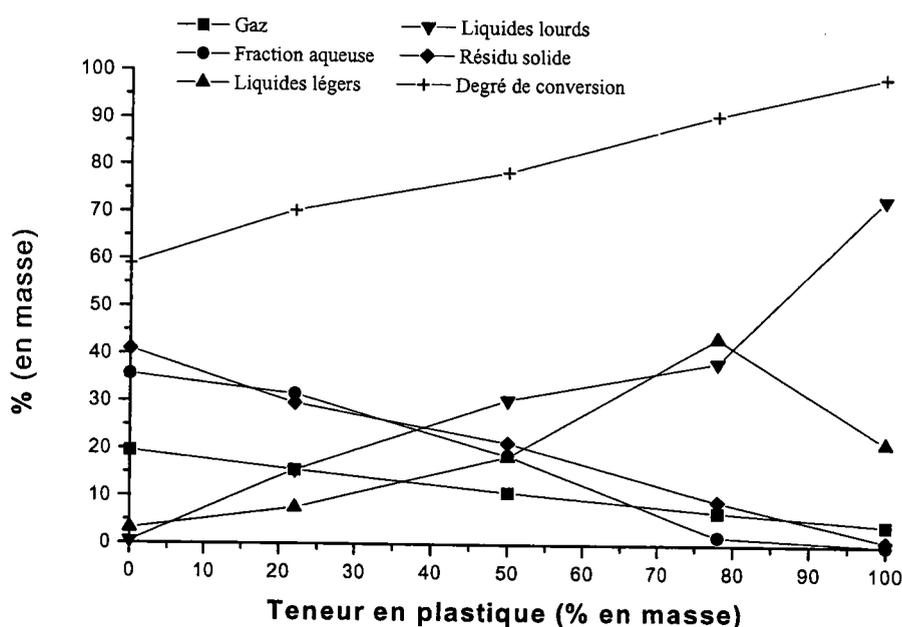


Figure III.5 : Rendements des produits de réaction et degré de conversion obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes proportions en plastique (0, 22, 50, 78 et 100 %)

Nous pouvons remarquer que :

- dans nos conditions, le bois et la cellulose seuls ne conduisent pas à des fractions liquides. Ceci s'explique simplement par les interactions solide-gaz donnant dans nos conditions des solides ;
- les fractions solides proviennent sans doute uniquement de la biomasse, ainsi que le montrent leurs évolutions ;
- la fraction aqueuse suit logiquement la même évolution que les solides ;
- la proportion de gaz diminue comme la proportion de biomasse dans le mélange. Cependant, la composition de cette phase change sensiblement avec les proportions du mélange. Ceci sera expliqué par la suite ;
- les évolutions des liquides légers, dans les deux cas, démontrent clairement une production optimale entre 50 et 80 % de plastique.

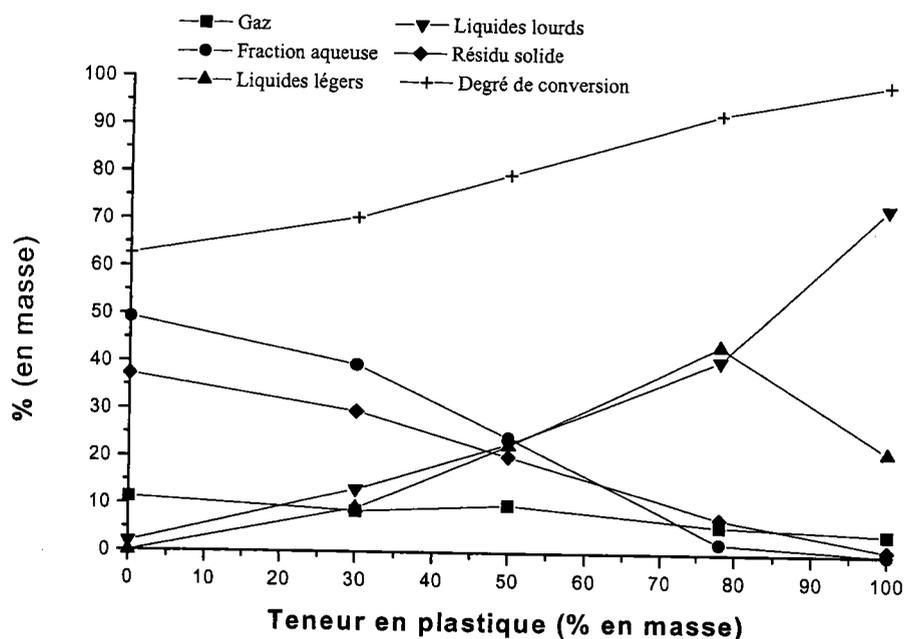


Figure III.6 : Rendements des produits de réaction et degré de conversion obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de cellulose Avicel et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes proportions en plastique (0, 30, 50, 78 et 100 %)

En conclusions, nous pouvons sans doute attribuer :

- les fractions solides et aqueuses à la biomasse ;
- les fractions liquides au polymère ;
- la fraction gaz à l'influence à la fois de la biomasse et de l'aPP.

1.2.5.2. Effet de la teneur en plastique sur la composition gazeuse

Le Tableau III.13 donne les rendements de la composition gazeuse obtenus après la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de bois de hêtre et de différentes concentrations (0, 22, 50, 78 et 100 %) de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 heure.

aPP (%)	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
0	16,8	50,4	28,7	0,0	2,5	0,4	1,2	0,0	0,0	0,0
22	14,8	51,2	27,2	0,7	2,1	1,2	2,1	0,0	0,2	0,5
50	17,8	43,8	25,8	0,1	3,7	2,0	4,7	0,0	0,4	1,7
78	20,1	31,6	27,7	0,8	4,2	6,9	6,3	0,0	0,3	2,1
100	1,0	1,2	8,0	1,0	11,9	74,3	1,3	0,0	0,0	1,3

Tableau III.13 : Composition gazeuse obtenue par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes concentrations en plastique (0, 22, 50, 78 et 100 %)

Les rendements de CO et de CO₂ diminuent respectivement de 16,8 à 1,0 % et de 50,4 à 1,2 %. Concernant les gaz oléfiniques, nous pouvons observer une augmentation de 0,0 à 1,0 % pour C₂H₄ et de 0,4 à 74,3 % pour C₃H₆. Le rendement de méthane diminue de 28,7 à 8,0 %.

aPP (%)	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
0	15,7	23,3	54,0	0,0	7,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	18,6	23,2	49,2	0,7	3,4	1,5	2,2	0,0	0,4	0,8
50	20,0	29,3	39,5	0,0	3,6	2,9	3,2	0,0	0,0	1,5
78	16,0	27,5	36,8	0,9	2,6	7,8	3,5	0,6	4,0	0,3
100	1,0	1,2	8,0	1,0	11,9	74,3	1,3	0,0	0,0	1,3

Tableau III.14 : Composition gazeuse obtenue par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de cellulose Avicel et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes concentrations en plastique (0, 30, 50, 78 et 100 %)

Le Tableau III.14 montre l'effet de la teneur en plastique sur la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de cellulose Avicel et de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 heure. Les expériences ont été réalisées pour des concentrations en plastique de 0, 30, 50, 78 et 100%. Comme nous venons de le voir pour le bois de hêtre, les rendements de CO et de CO₂ diminuent aussi respectivement de 15,7 à 1,0 % et de 23,3 à 1,2 % avec la cellulose. Les rendements de gaz oléfiniques augmentent aussi de 0,0 à 1,0 pour C₂H₄ et de 0,0 à 74,3 % pour C₃H₆. Le rendement de méthane diminue très fortement de 54,0 à 8,0 % indiquant que CH₄ est principalement issu de la pyrolyse de la cellulose.

1.2.6. Influence du type de biomasse

La Figure III.7 et le Tableau III.15 présentent les rendements des produits de réaction et de la composition gazeuse obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de biomasse et de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 heure. Les expériences ont été réalisées avec quatre

types de biomasse : de la cellulose Avicel ; de la lignine hydrolytique ; du bois de hêtre et du bois de pin.

1.2.6.1. Influence du type de biomasse sur les rendements des produits de réaction et sur le degré de conversion

Comme nous pouvons le voir dans la Figure III.7, c'est la cellulose Avicel qui donne le plus fort rendement pour la fraction aqueuse (24,3 %), car c'est elle qui contient le plus d'eau dans sa composition initiale. Nous pouvons remarquer que la lignine est principalement responsable de la formation du résidu solide (34,0 %). Concernant les liquides légers et lourds, le plus fort rendement est donné par le bois de hêtre pour les lourds (30,5 %) et par la lignine pour les légers (26,5 %). Tous les types de biomasse donnent environ le même rendement de gaz ($\approx 10,5$ %). Le degré de conversion est quasiment identique pour les bois et la cellulose (≈ 78 %) et inférieur pour la lignine (66 %). Si l'on ne compare que le bois de hêtre avec celui de pin, nous pouvons noter que l'espèce ne joue pas un rôle prépondérant sur ces rendements.

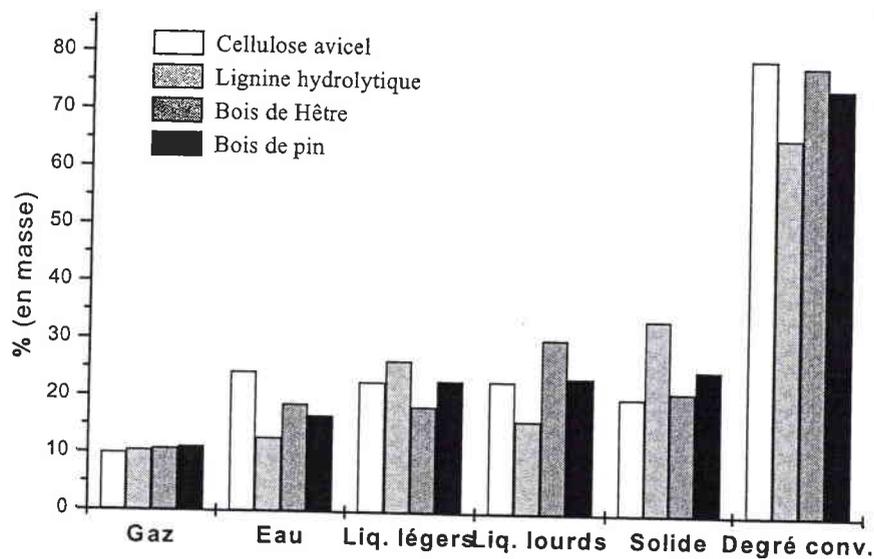


Figure III.7 : Rendements des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de biomasse (cellulose Avicel, lignine hydrolytique, bois de hêtre et de pin) et de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 h

1.2.6.2. Effet du type de biomasse sur la composition gazeuse

Le Tableau III.15 donne la composition gazeuse obtenue avec les différents types de biomasse. La lignine donne le plus fort rendement de CO avec 31,1 % alors que pour les autres types ce rendement est d'environ 18 %. Les bois de hêtre et de pin donnent le même rendement de CO₂ (43,6 %) alors que pour la cellulose et la lignine, ce rendement est inférieur mais aussi identique (30 %).

Biomasse	CO (mol %)	CO ₂ (mol %)	CH ₄ (mol %)	C ₂ H ₄ (mol %)	C ₂ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₆ (mol %)	C ₃ H ₈ (mol %)	n C ₄ H ₁₀ (mol %)	i C ₄ H ₈ (mol %)	i C ₄ H ₁₀ (mol %)
Cellulose	20,0	29,3	39,5	0,0	3,6	2,9	3,2	0,0	0,0	1,5
Lignine	31,2	31,1	20,7	0,7	4,8	2,7	4,8	1,6	1,9	0,5
Hêtre	17,8	43,8	25,8	0,1	3,7	2,0	4,7	0,0	0,4	1,7
Pin	18,6	43,4	30,7	0,0	2,4	1,8	3,1	0,0	0,0	0,0

Tableau III.15 : Composition gazeuse de la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de biomasse (cellulose Avicel, lignine hydrolytique, bois de hêtre et de pin) et de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 h

Comme nous l'avons vu précédemment, c'est la cellulose qui est responsable majoritairement de la production de méthane avec 40 % mais la lignine en produit aussi 21 %. Ceci se retrouve lorsque l'on compare le rendement de CH₄ pour le bois de pin et de hêtre. Le bois de pin contient plus de cellulose et de lignine que le bois de hêtre, son rendement en méthane est de 31 % alors qu'il est de 26 % pour le bois hêtre. Ces trois gaz représentent environ 90 % du rendement total (sauf pour la lignine : 83 %), les autres gaz ne sont présents que sous forme de traces.

1.3. Conclusions

Dans ce travail, nous avons étudié les effets de la température (à 360, 380, 400, 430 et 450°C), de la durée de la pyrolyse (de 1 à 3 heures), de la masse initiale (avec 6 et 30 grammes d'échantillon), du type de plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) et de sa teneur dans le mélange (de 0 à 100 %) et du type de biomasse (cellulose Avicel, lignine hydrolytique, bois de hêtre et bois de pin) sur les rendements des produits gazeux, liquides et solide, sur le degré de conversion et sur la composition gazeuse.

Les températures optimales pour la production de liquides et de gaz sont respectivement de 400 et 430°C.

Dans nos conditions, l'origine de la biomasse a une influence modeste sur les distributions en produits finaux. La lignine présente évidemment un comportement sensiblement différent.

De même, si l'origine, la stéréochimie ou les propriétés physiques des polymères conduisent à des résultats différents (mais proches), les distributions suivent néanmoins des tendances similaires.

La durée de réaction à la température finale ne semble pas avoir d'influence sur les distributions des produits finaux. Ceci, évidemment, ne signifie pas que les compositions chimiques des phases sont fixées. Les évolutions des compositions des phases gazeuses sont significatives en fonction du temps par exemple.

L'effet le plus important semble être celui des proportions bois-plastique. Nous notons un maximum de liquides aux environs de 20 % en masse de biomasse. Il faut tout d'abord constater que, dans nos conditions, la conversion du polypropylène en liquides légers est faible pour le plastique seul (environ 20 % en masse). Ceci est lié principalement à la température. A 400°C, le polypropylène se dégrade lentement, ainsi que le montre l'ATG).

Il est logique de considérer que la dégradation du polypropylène est radicalaire. La conversion en liquides légers, en présence de résidus de la biomasse, est de plus de deux fois plus forte qu'avec le polypropylène seul. Emma Jakab et al.⁷ attribuent ceci à une augmentation de la concentration des radicaux dans le milieu. Cependant, cette hypothèse raisonnable est peu argumentée par les auteurs.

Deux arguments nous semblent déterminants :

- il est bien connu que l'apport de radicaux favorise la dépolymérisation du polypropylène comme du polyéthylène. Ceci a été montré par ajout de radicaux initiateurs⁸ ;
- il faut aussi signaler que les résidus de la biomasse à 400°C sont encore majoritairement aliphatiques et ne s'aromatisent que progressivement^{9,10}.

Ceci suggère que des mécanismes de déshydrogénation et d'oligomérisation radicalaires interviennent dans le milieu à 400°C sur les solides issus de la biomasse.

Ceci peut aussi expliquer la diminution relative de la phase liquides légers lorsque le pourcentage de biomasse augmente. Dans ce cas, le solide peut réagir avec certains radicaux obtenus par rupture des chaînes du polypropylène. Nous n'avons pas observé de variation nette du comportement thermique des mélanges indiquant l'influence des solides de la biomasse par ATG. Cet effet est décrit par Jakab⁷ mais, comme nous, non remarqué par Matsuzawa et al.¹¹.

Nous pouvons cependant remarquer que nos conditions de dégradation sont très différentes (isotherme à 400°C en autoclave) tout comme celles de Matsuzawa et al.¹¹ à 10°C.min⁻¹ jusqu'à 600°C en ATG. Il est donc probable que les cinétiques de dégradation, dans notre cas, ne permettent pas l'observation de l'effet remarqué par Jakab⁷. L'effet de la biomasse peut donc se schématiser par :



En résumé, les résultats de la co-pyrolyse biomasse-plastique sont aisément explicables et prévisibles, tout au moins pour les distributions solide, liquides et gaz. Ils sont peu influencés par les matières premières utilisées dans notre étude. Rappelons cependant que nous n'avons utilisé que des polyoléfines.

2. Caractérisation des liquides de pyrolyse

Nous avons remarqué dans la première partie de ce chapitre des phénomènes non additifs dans le comportement thermique des mélanges bois-plastiques. Ceci notamment dans le domaine de composition supérieur à 50% en masse de plastique. Pour évaluer l'importance de cet effet et tenter de l'expliquer, nous avons caractérisé les produits finaux de la pyrolyse. Dans nos conditions, les solides sont largement minoritaires. Nous n'avons donc pas cherché à les caractériser. De même, les produits dissous dans la phase aqueuse n'ont pas été quantifiés. Cependant, une analyse par chromatographie gazeuse a montré, ainsi qu'attendu, la présence d'acides organiques légers (acétique, propionique), d'alcools légers (méthanol, éthanol) et d'aldéhydes. Les liquides de pyrolyse sont des mélanges complexes, en général peu stables. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers les protocoles d'analyses simples décrits ci-dessous (Figure III.8).

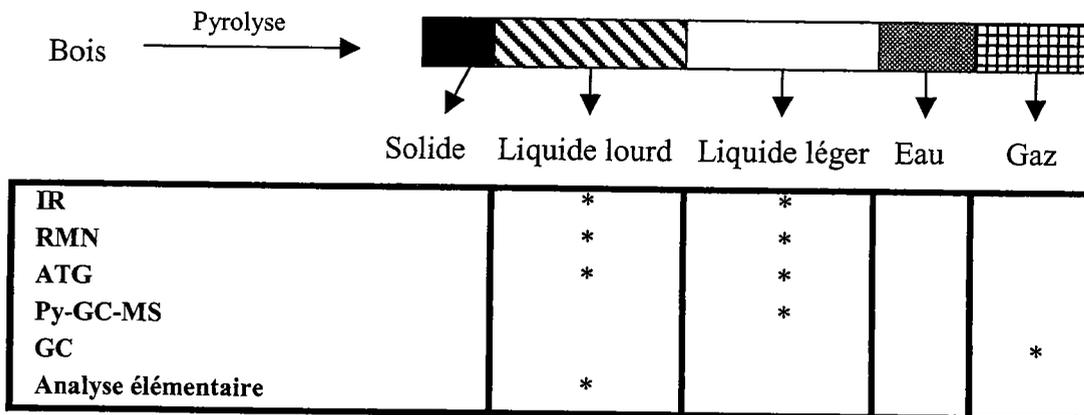


Figure III.8 : Méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les fractions liquides et gazeuse.

La description des techniques d'analyse des liquides issus de la pyrolyse de la biomasse sera faite dans la partie expérimentale de ce chapitre.

La GC-MS est la méthode la plus adaptée pour la caractérisation des fractions liquides légères des produits issus de la pyrolyse de la biomasse (cellulose, lignine, bois de hêtre et de pin) ou de la pyrolyse des plastiques (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène). Dans nos conditions d'analyse, nous avons vérifié par ATG que, dans tous les cas, les mélanges sont entièrement volatilisés (voir Figure III.9).

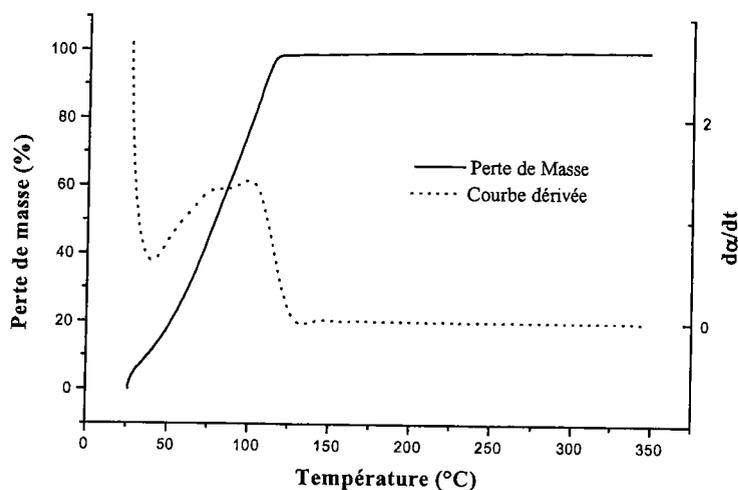


Figure III.9 : thermogramme de la fraction de liquides légers issue de la co-pyrolyse du mélange (1:1 en masse) de la cellulose Avicel et du polypropylène atactique à 400°C pendant 1 heure

Les liquides lourds ne peuvent être analysés directement par CG-MS (voir le thermogramme Figure III.10) car, à 300°C, une partie des produits ne s'est pas volatilisée. Ceci peut aussi être attribué à des réactions de polymérisation.

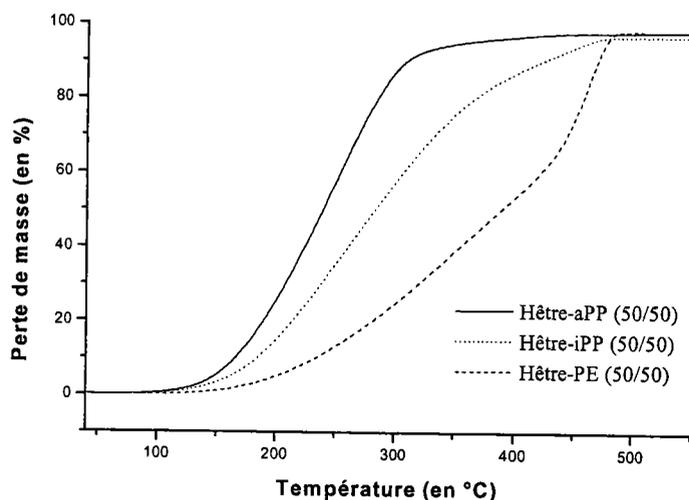


Figure III.10 : Thermogramme des fractions liquides lourds issues de la co-pyrolyse du mélange (1:1 en masse) du bois de hêtre et du polypropylène atactique, isotactique et polyéthylène à 400°C durant 1 heure

Nous avons volontairement choisi de caractériser globalement cette fraction par son analyse élémentaire, par ATG, par RMN du proton et par spectroscopie IR en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Ceci conformément au schémas de la littérature. Dans certain cas, la séparation par chromatographie liquide en familles chimiques a été faite. Le protocole employé est décrit dans la partie expérimentale.

Les gaz ont été classiquement caractérisé par chromatographie en phase gazeuse (ceci a été vu précédemment dans la partie I de ce chapitre).

2.1. Partie expérimentale.

Pour la caractérisation, les produits de réaction issus de la pyrolyse en autoclave rotatif de la cellulose microcristalline Avicel, de la lignine hydrolytique et des bois de hêtre et de pin seuls ou en mélange avec du polypropylène atactique ou isotactique ou du polyéthylène ont été utilisés. Les conditions d'obtention de ces produits ont déjà été décrites dans la partie 1 de ce chapitre.

2.1.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les liquides légers et lourds. Nous avons utilisé un appareil Setaram TGDTA92 d'une précision de 0,25 μg dans un domaine de variation de masse de -5 mg à $+5$ mg. Nous avons travaillé avec 50 mg d'échantillon (en moyenne). La loi de chauffe choisie s'étend de la température ambiante à 350°C pour une vitesses de montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous une atmosphère d'argon (60 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Le creuset utilisé est en silice.

2.1.2. Spectrométrie de masse couplée à la chromatographie gazeuse (GC-MS)

Les produits séparés par chromatographie gazeuse (Agilent modèle 6890 Series) sont analysés dans le spectromètre de masse (Agilent modèle 5973 Network - Mass Selective Detector) par bombardement par un faisceau d'électrons à 70 électrons volts. Celui-ci ionise et fragmente les molécules. Le tri des ions se fait par un quadripôle en fonction de leur rapport m/q . La colonne utilisée en chromatographie gazeuse est une Optima 1 (50 m \times $0,2$ mm ; $0,5$ μm diméthyl-siloxane). Le programme de température utilisé est donné en Figure III.11.

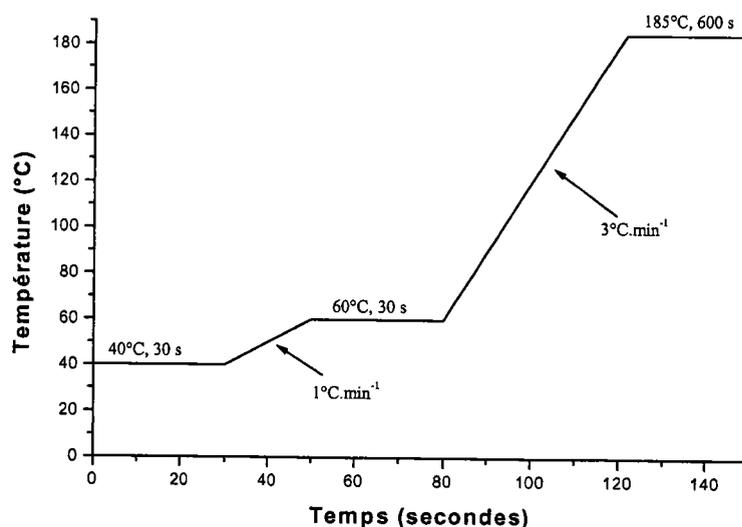


Figure III.11 : Loi de chauffe utilisée en chromatographie gazeuse

Les masses de tous les fragments et leurs intensités relatives obtenus sont comparées à celles de la bibliothèque intégrée NIST98 contenant plus de 75 000 spectres de composés ou à celles de la bibliothèque AIST. L'identification de la molécule est directement donnée par le logiciel de la SM avec un certain coefficient de ressemblance par rapport au spectre théorique (TRIO1000). Pour les composés non identifiables, seule la formule brute sera donnée.

L'analyse par spectroscopie de masse se déroule en impact électronique (EI+) à 70 eV. La température de la source est de 230°C.

Pour réaliser une analyse comparative entre les pics des différents échantillons, nous avons fixé un seuil minimum de la valeur de l'amplitude de l'aire. Nous n'avons conservé que les pics dont l'amplitude était au moins supérieure à 5 % de celle du pic majoritaire. Mais, nous avons conservé les composés communs aux produits comparés même si ils n'atteignaient pas ce seuil. Le pourcentage de l'aire de chaque pic a été calculé par l'intégrateur RTE Integrator du logiciel de traitement réglé pour ne conserver que les pics dont l'aire est supérieure à 3 % de celle du pic majoritaire.

2.1.3. Spectroscopie Infrarouge en mode Attenuated Total Reflectance (IR-ATR)

Les spectres en mode ATR ont été obtenus sur un spectromètre BIORAD FTS 185 (détecteur MCT refroidi à l'azote liquide) équipé de l'accessoire ATR-Harrick. L'angle de réflexion du prisme en ZnSe est de 45 degrés. Les spectres ont été enregistrés après co-addition de 500 scans entre 4000 cm^{-1} et 700 cm^{-1} à une résolution de 4 cm^{-1} . Les applications standards du logiciel Biorad Win-IR version 3.01 ont été employées pour le traitement des spectres. La correction ATR n'a pas été effectuée pour les spectres, l'indice de réflexion pour les échantillons n'ayant pu être mesuré¹².

2.1.4. Analyse élémentaire (CHON)

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison.

Les domaines de la méthode d'analyse pour les différents éléments sont :

- de 0,25 à 100 % pour le carbone ;
- de 0,3 à 16 % pour l'hydrogène ;
- de 0,07 à 70 % pour l'azote ;
- de 0,3 à 88 % pour l'oxygène (la détermination de l'oxygène n'est pas effectuée en présence de certains métaux, d'alcalins, d'alcalino-terreux, de fluor et de cendres).

La détermination du carbone et de l'hydrogène s'effectue par combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'oxygène. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. Le dioxyde de carbone et l'eau sont quantifiés soit par coulométrie soit par des détecteurs spécifiques infrarouge. La détermination de

l'azote est réalisée par combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote. Les oxydes d'azote sont réduits en azote moléculaire avant d'être quantifiés par catharométrie (conductimétrie thermique). Concernant la détermination du soufre, l'analyseur utilisé est de marque LECO (modèle SC144). Pour la détermination de l'oxygène, la combustion totale du prélèvement analytique est effectuée à 1080°C sous courant d'azote. L'oxygène des composés de pyrolyse obtenu est transformé en monoxyde de carbone par passage sur du charbon actif à 1120°C. Le monoxyde de carbone est quantifié par un détecteur spécifique infrarouge. Les microanalyseurs employés sont conçus et réalisés par le Service Central d'Analyse. La précision des résultats pour des teneurs majeures (> 10 %) est de $\pm 0,3$ % absolus. La limite de détection est variable selon la matrice des échantillons (généralement 3 000 ppm).

2.1.5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres des liquides lourds ont été réalisés en RMN ^1H sur un appareil BRUKER AC-250. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3) ou l'acétone d^6 . La référence interne est le chloroforme ou l'acétone. Les déplacements chimiques sont comptés positifs vers les champs faibles par rapport au tétraméthylsilane.

2.1.6. Chromatographie sur colonne (étude des liquides lourds)

Deux méthodes de séparation des liquides lourds issus de la pyrolyse de la biomasse ont été comparées : la chromatographie liquide-solide et la chromatographie utilisant des résines échangeuses d'ions¹³. Le mode opératoire concernant la chromatographie liquide-solide est le suivant : 8,5 grammes de Silicagel sont séchés à 110°C à l'étuve pendant 8 heures. Puis on ajoute 10 à 15 % d'eau distillée (soit 0,85-1,275 g) à la silice. Le mélange est agité et placé dans un dessiccateur. La colonne est remplie au tiers par de l'hexane et le Silicagel est ajouté. Environ 0,34 gramme (soit 1 g d'échantillon pour 25 g de silice) est dissous dans 0,5 à 1 ml d'hexane. Le niveau de la colonne est ajusté et l'échantillon dissous ajouté. Après élution, le solvant ajouté est le dichlorométhane, puis un mélange (90/10 en masse) de dichlorométhane et de tétrahydrofurane et enfin du méthanol. Ensuite, on évapore le solvant des différentes fractions collectées à l'évaporateur rotatif et l'on place le résidu dans un dessiccateur jusqu'à poids constant. Ces résidus ont été analysés par IR-ATR. Cette méthode possède des inconvénients : la silice garde une partie de l'échantillon ce qui provoque une balance en masse non-équilibrée et les quantités récupérées lors de l'élution au méthanol sont très faibles.

Le mode opératoire utilisé pour la chromatographie échangeuse d'ions se compose de deux parties : la préparation d'une colonne d'Amberlyst pour l'élution des fractions acides et la préparation d'une

colonne d'Amberlite IRA 900 pour l'élution des fractions basiques. Pour rester dans les mêmes conditions que celles de la première méthode, la prise d'Amberlyst 15 (wet) ion-exchange resin de chez Aldrich [9037-24-5] et d'Amberlite IRA 900 ion-exchange resin de chez Aldrich [9050-97-9] est aussi de 8,5 grammes. L'Amberlyst est obtenue sous sa forme hydrogène par agitation en présence d'un mélange de méthanol et d'acide chlorhydrique (90/10 en masse) puis placée dans la colonne. On effectue un lavage au méthanol jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Ensuite, la colonne est rincée par 100 ml de toluène puis par 100 ml d'hexane. Environ 0,34 gramme (soit 1 g d'échantillon pour 25 g d'Amberlyst) est dissous dans 0,5 à 1 ml de cyclohexane. Ce solvant permet l'élution de la fraction neutre. Il est remplacé par du toluène pour l'élution des acides faibles puis par un mélange de toluène et de méthanol (60/40 en masse) pour l'élution des acides moyens. Normalement, l'élution des acides forts est réalisée par le même mélange toluène-méthanol que précédemment mais saturé en CO₂. Mais, ils n'ont pas été étudiés à cause la difficulté de mise en œuvre du procédé. L'Amberlite est obtenue sous sa forme hydroxyde par agitation en présence d'un mélange de méthanol et d'hydroxyde de potassium (90/10 en masse) puis placée dans la colonne. On effectue un lavage au méthanol jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Ensuite, la colonne est rincée par 100 ml de toluène puis par 100 ml d'hexane. Environ 0,34 gramme (soit 1 g d'échantillon pour 25 g d'Amberlite) est dissous dans 0,5 à 1 ml de cyclohexane. Ce solvant permet l'élution de la fraction neutre. Il est remplacé par du toluène pour l'élution des bases faibles puis par un mélange de toluène et de méthanol (60/40 en masse) pour l'élution des bases moyennes. Puis, l'élution des bases fortes est réalisée par le même mélange toluène-méthanol que précédemment avec 10 % en masse de diméthylamine

2.1.7. Chromatographie en phase gaz (GC)

Ces analyses ont été réalisées à l'Institut of Chemistry and Chemical Technology de Krasnoïarsk et les résultats ont déjà été présentés précédemment.

2.2. Analyses des liquides légers

La GC-MS est la méthode la plus adaptée pour la caractérisation des fractions liquides légères des produits issus de la pyrolyse de la biomasse (cellulose, lignine, bois de hêtre et de pin) ou de la pyrolyse des plastiques (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène). De plus, nous avons vérifié par ATG, que dans tous les cas, les mélanges sont entièrement volatilisés dans nos conditions d'analyse (voir Figure III.9). Dans cette partie, nous étudierons par GC-MS la composition des produits liquides légers issus de la pyrolyse du polypropylène atactique puis l'influence du type de biomasse utilisé lors de la co-pyrolyse de ce plastique avec de la cellulose Avicel, de la lignine hydrolytique ou du bois de hêtre et de pin sur la composition. Nous

poursuivrons par l'étude de l'influence du type de plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) sur la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse avec du bois de hêtre. Puis nous étudierons l'effet de différentes teneurs en plastique (aPP) dans un mélange avec du bois de hêtre sur cette composition.

2.2.1. Composition des liquides légers issus de la pyrolyse du polypropylène atactique

Le polypropylène se décompose selon un mécanisme radicalaire¹⁴, la scission d'une liaison C-C de la chaîne entraîne la formation de deux radicaux : un primaire et un secondaire. Après un transfert radicalaire et une scission en β , le radical secondaire conduit à l'oligomères alc-1-ène avec un nombre de carbone de $3n$ (n est le nombre d'unité de monomère). La présence de différents stéréoisomères dans le spectre du polypropylène atactique (Figure III.12) s'explique par l'isomérisation des atomes de carbone tertiaires par transfert radicalaire. Les produits principaux issus des radicaux primaires sont les alc-1-ènes avec un nombre de carbones de $3n + 1$.

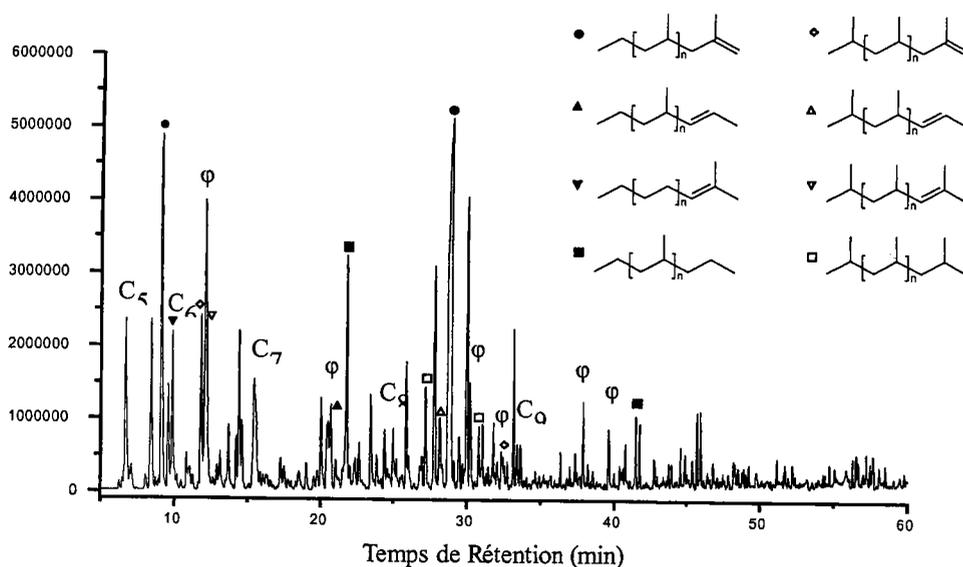


Figure III.12 : Distribution des produits liquides légers issus de la pyrolyse du polypropylène atactique

On trouve aussi des produits issus des radicaux secondaires et un troisième groupe de produits représentés par les α - ω alcadiènes. Ceux-ci sont formés à partir des terminaisons des chaînes insaturées des polymères par un transfert radicalaire intramoléculaire. Un chromatogramme obtenu pour les légers de la dégradation du polypropylène atactique est donné ci-dessus (Figure III.12).

2.2.2. Influence du type de biomasse sur la composition des liquides légers

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du type de biomasse (cellulose Avicel, lignine hydrolytique, bois de hêtre et de pin) en mélange avec du polypropylène atactique (1:1 en masse) sur la composition des liquides légers. Le Tableau III.16 donne les temps de rétention (min) et les noms

des composés formés lors de la co-pyrolyse polypropylène-biomasse ainsi que l'aire relative des pics (%).

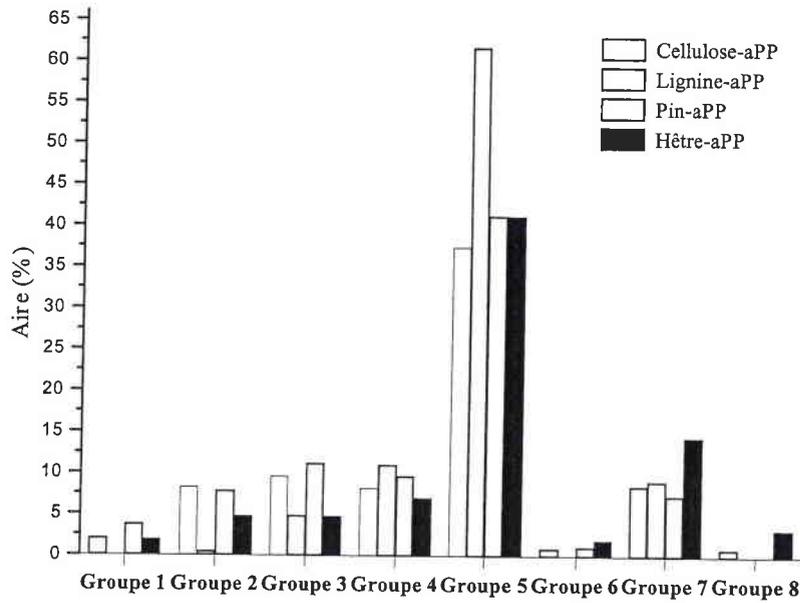
Temps de rétention (min)	Nom des Composés	Groupe	Cellulose-aPP	Lignine-aPP	Pin-aPP	Hêtre-aPP
			Aire (%)			
6,68	Pentane	1	2,06	-	3,76	1,91
8,43	2-méthylpentane	2	3,34	0,49	4,83	1,89
9,09	Pent-1-ène, 2-méthylpent-1-ène		2,21	-	2,23	2,27
9,58	Hexane	3	2,73	-	0,76	0,6
9,85	2-méthylpent-2-ène		3,33	0,87	3,64	2,19
10,97	2,4-diméthylpentane		0,69	-	1,12	-
11,86	2,4-diméthylpent-1-ène		1,22	0,65	1,39	0,94
12,15	Benzène		-	-	-	5,42
12,29	2,4-diméthylpent-2-ène		2,14	1,6	2,45	-
13,13	2-méthylhexane		0,72	0,53	0,87	-
13,73	3-méthylhexane		0,59	0,52	0,83	0,4
15,46	Heptane		0,98	0,66	0,91	1,21
15,64	2-méthylhex-2-ène		4	0,93	0,81	0,86
20,01	2,4-diméthylhex-1-ène	0,77		0,75	0,59	0,68
20,43	Toluène	1,51		1,38	0,92	0,9
20,67	4-méthylhept-2-ène	0,72		0,87	0,71	0,63
21,8	4-méthylheptane	4,7		7,46	6,6	4,46
24,97	Octane	1,07		1,15	0,96	1,24
25,88	C ₉ H ₁₈ (alcène)	5	1,63	2,4	1,96	1,34
27,24	2,4-diméthylheptane		4,78	9,63	6,98	3,31
27,86	cis-1 α ,3 α ,5 α -triméthylcyclohexane		3,86	4,84	4,06	3,18
28,25	4,6-diméthylhept-2-ène		7,6	14,73	6,73	7,02
28,98	2,4-diméthylhept-1-ène		7,01	10,81	6,7	12,38
29,15	trans-2,2-diméthylhept-3-ène		0,88	1,23	0,78	0,48
29,5	C ₉ H ₁₆ (diène)		0,69	0,92	0,62	0,68
30,04	trans-1 α ,3 α ,5 β -triméthylcyclohexane		3,62	5,38	4,17	3,88
30,21	p-xylène		2,54	1,97	1,72	1,24
30,81	4-méthylheptane		0,99	1,02	1,38	0,93
31,84	2,4,6-triméthylheptane	0,95	2	1,64	0,92	
32,06	m-xylène	0,59	0,54	0,38	0,44	
32,39	2,4,6-triméthylhept-1-ène	2,5	4,56	3,03	1,72	
33,23	2,2-diméthylhept-3-ène	1,85	2,9	2,14	3,79	
33,68	Nonane	6	1,11	1,29	1,07	1,57
36,39	C ₁₀ H ₂₀ (alcène)		0,4	-	0,73	0,6
37,93	Triméthylbenzène		3,06	2,48	2,04	2,12
39,63	Triméthylbenzène		1,09	0,7	0,69	0,9

40,78	Décane		0,54	-	0,4	1,33
41,55	Diméthylnonane	7	2,01	2,29	1,91	2,87
41,83	Diméthylnonane		1,88	2,44	1,84	2,74
44,61	Diméthyldécène		1,53	1,87	1,17	1,84
44,9	Diméthyldécène		0,94	0,93	1,2	1,1
45,78	Méthylundécène		0,9	0,74	0,5	2,67
46,03	Méthylundécène		0,87	0,83	0,5	2,48
46,84	Undécane		0,38	-	0,24	0,76
48,55	3-méthyldécane	8	0,32	-	-	0,79
48,92	C ₁₀ H ₂₀ (alcène)		0,32	-	-	0,83
57,66	C ₁₁ H ₂₂ (alcène)		0,27	-	-	0,95
58,05	C ₁₁ H ₂₂ (alcène)		-	-	-	0,68

Tableau III.16 : Temps de rétention(min) et composés issus de la co-pyrolyse polypropylène-biomasse ainsi que l'aire relative des pics (%)

Le 4,6-diméthylhept-2-ène, qui était peu présent dans les liquides issus de la pyrolyse du plastique seul, augmente fortement en proportion dans les mélanges avec la biomasse. Sa concentration devient même supérieure à celle du 2,4-diméthylhept-1-ène, pour les mélanges avec le bois de pin, la cellulose et la lignine. Dans ces mélanges, c'est même le composé majoritaire. Ceci montre l'influence de la biomasse. Cependant, l'origine de la biomasse ne semble pas avoir d'importance. En effet, il semble que les solides formés dans la dégradation des bois jouent le rôle d'initiateurs dans la dégradation des polymères⁷. Dans les mélanges avec le bois de pin, la cellulose et la lignine, le benzène disparaît de la composition alors que le 2,4-diméthylpent-2-ène est retrouvé en concentration relativement élevée. Le benzène se retrouve exclusivement dans le mélange avec le bois de hêtre. De plus, on voit que le bois de hêtre favorise l'apparition de produits plus lourds. Ces composés sont retrouvés en faibles quantités dans la composition des liquides issus du mélange avec la cellulose. Les produits les plus abondants que l'on retrouve dans les quatre types de biomasse sont : le 4-méthylheptane, le 2,4-diméthylheptane, le cis-1 α ,3 α ,5 α -triméthylcyclohexane, le 4,6-diméthylhept-2-ène, le 2,4-diméthylhept-1-ène, le trans-1 α ,3 α ,5 β -triméthylcyclohexane, le 2,4,6-triméthylhept-3-ène, et le 1,2,3-triméthylbenzène.

La Figure III.13 compare les concentrations des produits communs retrouvés dans la composition des liquides issus de la co-pyrolyse du polypropylène atactique et des quatre types de biomasse. Les produits retrouvés majoritairement sont ceux du Groupe 5 (entre octane et nonane). La composition des groupes est donnée dans le Tableau III.16.



Remarque : la composition des groupes est donnée dans le Tableau III.16

Figure III.13 : Comparaison de la concentration des produits communs retrouvés dans la composition des liquides issus de la co-pyrolyse du polypropylène atactique et des quatre types de biomasse

2.2.3. Influence du type de plastique sur la composition des liquides de pyrolyse

La Figure III.14 et la Figure III.15 représentent respectivement la proportion d’alcanes et d’alcènes non-substitués entrant dans la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse du bois de hêtre et de différents types de plastiques (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène).

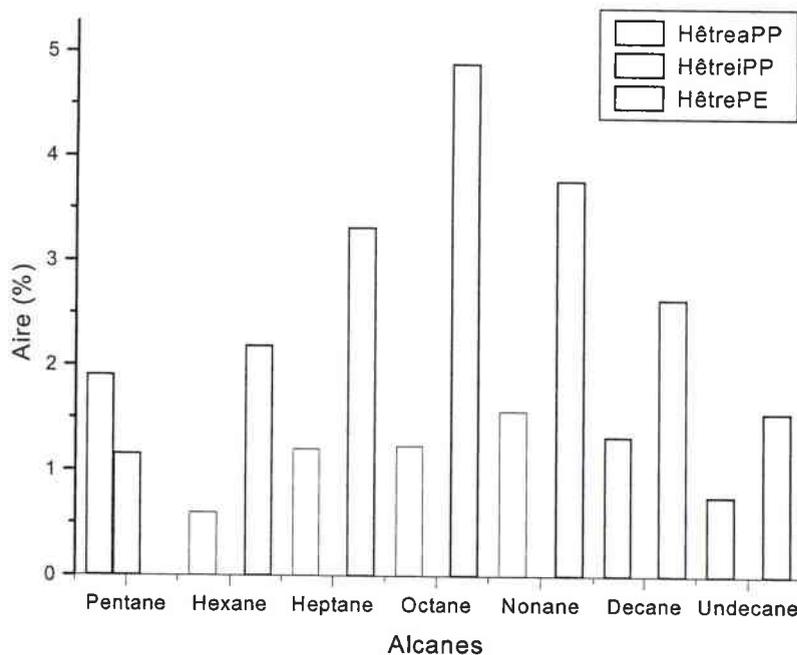


Figure III.14 : Proportions d’alcanes non-substitués entrant dans la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique (aPP, iPP et PE)

Le pentane n'est obtenu que pour les polypropylènes et de plus c'est l'unique alcane obtenu avec l'isotactique. D'après F. Pinto¹⁵, la formation de pentane est favorisée pour le polypropylène car elle est induite par la cassure d'une liaison C-C sur le second monomère dont l'énergie de liaison de RHC(CH₃)-CHR est plus faible que celle d'une liaison CH₃-R. L'octane est l'alcane retrouvé majoritairement dans les liquides issus de la co-pyrolyse hêtre-polyéthylène.

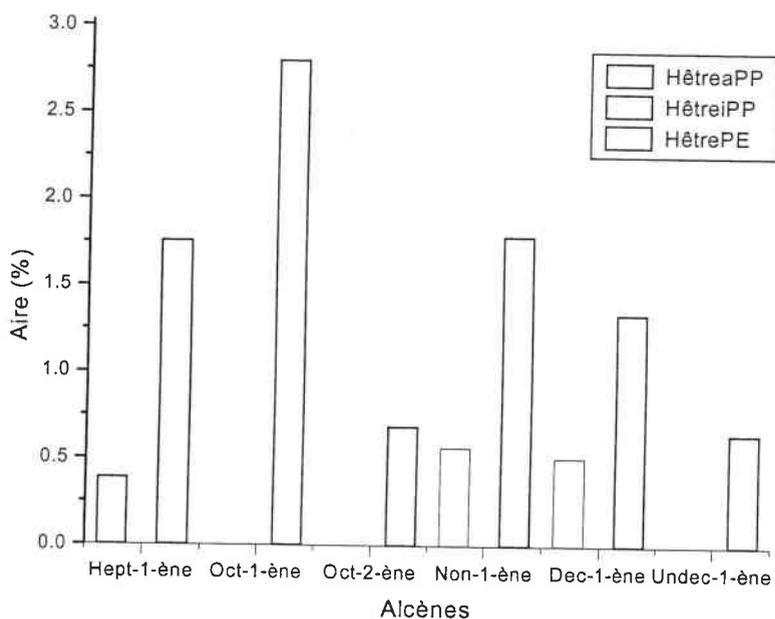


Figure III.15 : Proportions d'alcènes non-substitués entrant dans la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique (aPP, iPP et PE)

Concernant les alcènes non-substitués, les liquides issus de la co-pyrolyse hêtre-polypropylène isotactique n'en contiennent aucun. Seul les liquides provenant du mélange hêtre-polyéthylène contiennent de l'oct-1-ène, oct-2-ène et undéc-1-ène. Les chromatogrammes (Figure III.16) et le récapitulatif (Tableau III.17) sont donnés.

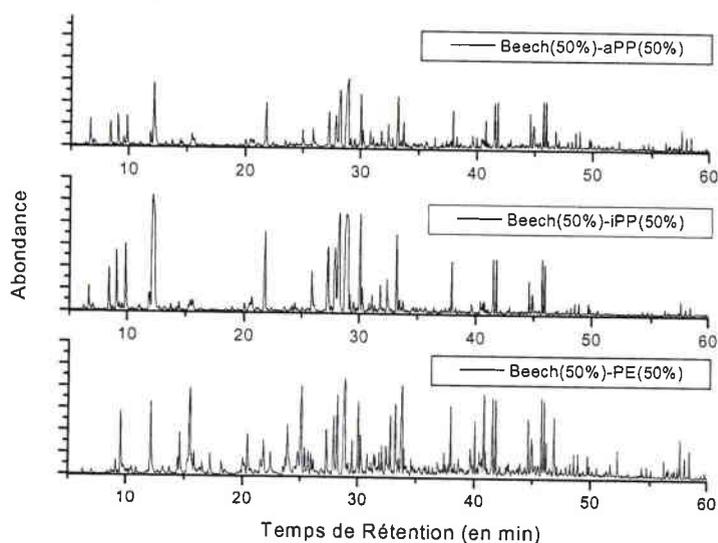


Figure III.16 : Distribution des produits liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique

Temps de rétention (min)	Nom	Groupe	Hêtre-aPP	Hêtre-iPP	Hêtre-PE
			Aire (%)		
6,68	Pentane	1	1,91	1,16	-
8,43	2-méthylpentane		1,89	2,25	-
9,09	2-méthylpent-1-ène	2	2,27	3,03	-
9,58	Hexane		0,6	-	2,19
9,85	2-méthylpent-2-ène		2,19	3,49	-
11,86	2,4-diméthylpent-1-ène		0,94	1,29	-
12,15	Benzène	3	5,42	16,28	3,3
14,62	Hept-1-ène		0,39	-	1,76
15,46	Heptane		1,21	-	3,32
17,24	C ₇ H ₁₄ (alcène)		-	-	0,88
20,01	2,4-diméthylhex-1-ène		0,68	-	0,58
20,43	Toluène		0,9	-	1,77
20,67	4-méthylhept-2-ène		0,63	0,92	0,21
21,8	4-méthylheptane	4	4,46	5,59	1,38
22,39	3-méthylheptane		-	-	0,89
23,9	Oct-1-ène		-	-	2,8
24,77	4-méthylhept-3-ène		-	-	0,9
24,97	Octane		1,24	-	4,89
25,38	Oct-2-ène		-	-	0,69
25,71	C ₈ H ₁₆ (alcène)		-	-	0,89
25,88	C ₉ H ₁₈ (alcène)		1,34	2,14	0,69
27,24	2,4-diméthylheptane		3,31	4,83	1,62
27,86	cis-1 α ,3 α ,5 α -triméthylcyclohexane		3,18	5,48	2,54
28,25	4,6-diméthylhept-2-ène		7,02	9,93	3,48
28,98	2,4-diméthylhept-1-ène		12,38	14,83	6,43
29,15	trans-2,2-diméthylhept-3-ène		0,48	0,6	0,34
29,51	C ₉ H ₁₆ (diène)		0,68	0,54	1,02
30,04	trans-1 α ,3 α ,5 β -triméthylcyclohexane	5	3,88	5,74	2,69
30,21	p-xylène		1,24	1,22	1,52
30,81	4-méthylheptane		0,93	-	0,67
31,84	2,4,6-triméthylheptane		0,92	1,11	0,53
32,06	m-xylène		0,44	-	0,91
32,39	2,4,6-triméthylhept-1-ène		1,72	1,66	1,43
32,77	Non-1-ène		0,57	-	1,79
33,23	2,2-diméthylhept-3-ène		3,79	3,52	2,27
32,43	C ₁₀ H ₂₀ (alcène)		-	1,66	1,43
33,68	Nonane		1,57	-	3,77
37,93	triméthylbenzène	6	2,12	1,93	2,01
39,63	triméthylbenzène		0,9	-	0,68

40	Déc-1-ène	7	0,51	-	1,34
40,78	Décane		1,33	-	2,64
41,55	diméthylnonane		2,87	2,02	2,48
41,83	diméthylnonane		2,74	1,88	2,18
44,61	diméthyldécène		1,84	1,07	1,47
44,9	diméthyldécène		1,1	0,87	0,83
45,78	méthylundécène		2,67	1,82	2,19
46,03	méthylundécène		2,48	-	1,83
46,24	Undéc-1-ène		-	-	0,65
46,84	Undécane		0,76	-	1,56
48,55	3-méthyldécane		0,79	1,55	0,34
48,92	C ₁₀ H ₂₀ (alcène)		0,83	-	-
57,66	C ₁₁ H ₂₂ (alcène)		8	0,95	-
58,05	C ₁₁ H ₂₂ (alcène)	0,68		-	-

Tableau III.17 : Temps de rétention(min) et composés issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) ainsi que l'aire relative des pics (%)

2.2.4. Influence de la composition du mélange de départ

On remarque, sur les chromatogrammes (Figure III.17), la diminution des composés légers (avec peu de carbones) et l'augmentation des produits lourds lorsque l'on ajoute de biomasse dans le mélange de départ. Aussi, on voit que plus il y a de hêtre, plus le pic de 4,6-diméthylhept-2-ène augmente. Dans tous les cas, le composé majoritaire reste le 2,4-diméthylhept-1-ène même avec 22 % de hêtre au départ (quantité de benzène importante dans ce cas). On note, pour une teneur en hêtre de 78%, la disparition du benzène et la formation de 2,4-diméthylpent-2-ène (Tableau III.18).

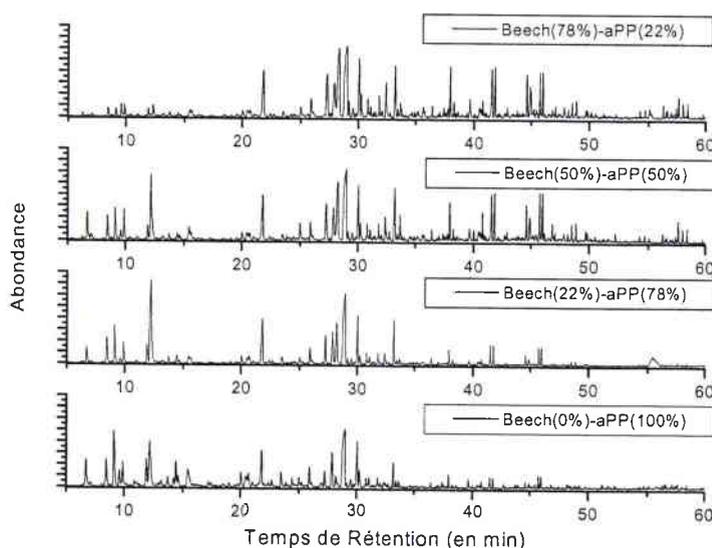


Figure III.17 : Distribution des produits liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-polypropylène atactique pour différentes teneurs en plastique (22, 50, 78 et 100%)

Temps de rétention (min)	Nom	Groupe	Aire (%)			
			Hêtre-aPP (78/22)	Hêtre-aPP (50/50)	Hêtre-aPP (22/78)	Hêtre-aPP (0/100)
6,68	Pentane	1	-	1,91	1,81	3,38
8,43	2-méthylpentane	2	0,68	1,89	3,22	3,33
9,09	2-méthylpent-1-ène		0,6	2,27	4,45	7,65
9,58	Hexane		0,91	0,6	-	1,67
9,85	2-méthylpent-2-ène	3	0,85	2,19	2,33	2,97
11,86	2,4-diméthylpent-1-ène		0,53	0,94	2,14	2,87
12,15	Benzène		-	5,42	15,53	7,63
12,29	2,4-diméthylpent-2-ène		0,89	-	-	-
13,13	2-méthylhexane		-	-	-	0,78
13,73	3-méthylhexane		-	0,4	0,7	1,26
14,44	2-méthylhex-1-ène		-	0,41	0,84	2,31
14,62	Hept-1-ène		-	0,39	-	1,16
15,46	Heptane		0,65	1,21	1,1	3,88
20,01	2,4-diméthylhex-1-ène		4	0,61	0,68	0,96
20,43	Toluène	0,8		0,9	0,91	1,79
20,67	4-méthylhept-2-ène	0,58		0,63	1,04	1,58
21,8	4-méthylheptane	4,86		4,46	6,38	4,17
23,46	2-méthylhept-1-ène	0,56		0,53	0,84	1,57
24,97	Octane	0,81		1,24	0,78	0,95
25,88	C ₉ H ₁₈ (alcène)	5		1,55	1,34	1,77
27,24	2,4-diméthylheptane		4,7	3,31	3,42	1,6
27,86	cis-1 α ,3 α ,5 α -triméthylcyclohexane		4,07	3,18	3,94	4,15
28,25	4,6-diméthylhept-2-ène		9,29	7,02	5,76	1,15
28,98	2,4-diméthylhept-1-ène		12,23	12,38	16,93	13,72
29,15	trans-2,2-diméthylhept-3-ène		0,81	0,48	-	-
29,51	C ₉ H ₁₆ (diène)		0,65	0,68	0,73	1,93
30,04	trans-1 α ,3 α ,5 β -triméthylcyclohexane		4,39	3,88	4,91	4,54
30,21	p-xylène		1,56	1,24	0,95	1,74
30,81	4-méthyloctane		1,22	0,93	1,00	0,72
31,07	6,6-diméthylhepta-2,4-diène		0,62	0,6	0,75	0,69
31,84	2,4,6-triméthylheptane		0,98	0,92	0,92	0,57
32,06	m-xylène		0,5	0,44	-	0,47
32,39	2,4,6-Triméthylhept-1-ène		2,6	1,72	1,27	0,44
33,23	2,2-diméthylhept-3-ène		3,64	3,39	4,11	1,68
33,68	Nonane		1,08	1,57	0,67	0,66
36,39	C ₁₀ H ₂₀ (alcène)	6	0,66	0,6	0,51	-
37,93	triméthylbenzène		3,17	2,12	1,16	0,95
38,24	4-méthylnonane		0,7	0,54	-	-
39,63	triméthylbenzène		1,33	0,9	-	0,73

40,78	Décane		0,75	1,33	-	-
41,55	diméthylnonane	7	3,35	2,87	1,46	0,78
41,83	diméthylnonane		3,16	2,74	1,39	0,64
44,61	diméthyldécène		2,33	1,84	0,72	-
44,9	diméthyldécène		1,63	1,1	-	-
45,78	méthylundécène		2,4	2,67	1,15	0,7
46,03	méthylundécène		2,32	2,48	1,09	0,79
48,55	3-méthyldécane	8	0,73	0,79	-	-
48,92	C ₁₀ H ₂₀ (alcène)		0,75	0,83	-	-
57,66	C ₁₁ H ₂₂ (alcène)		1,01	0,95	-	0,43

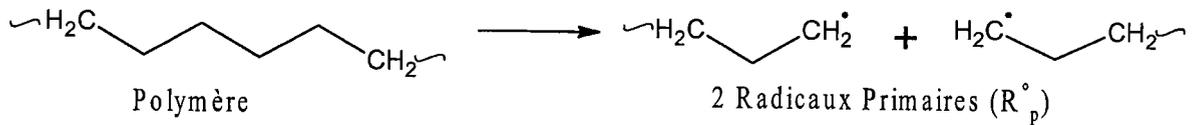
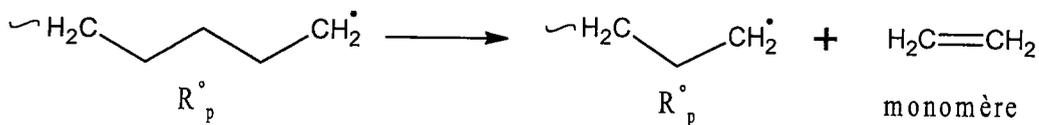
Tableau III.18 : Temps de rétention(min) et composés issus de la co-pyrolyse hêtre-polypropylène atactique pour différentes teneurs en plastiques ainsi que l'aire relative des pics (%)

2.2.5. Conclusions

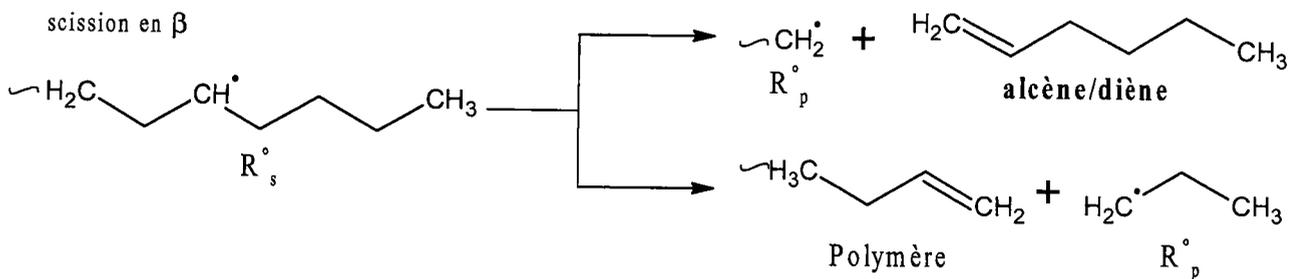
Les fractions distillables des liquides légers de co-pyrolyse peuvent être caractérisées quasi complètement par GC-MS. Les conclusions sur cette partie de notre travail sont :

- les fractions rassemblent majoritairement les produits de dégradation des plastiques. Seuls quelques aromatiques peuvent être obtenus à partir de la biomasse ;
- les mécanismes classiques¹⁴ de la dégradation du polyéthylène (Figure III.18) et du polypropylène (Figure III.19) expliquent simplement les produits obtenus ;
- la présence de la biomasse influence la composition des liquides, mais non sélectivement. En effet, la biomasse réagit indépendamment et se transforme en partie en solide qui joue le rôle de réservoir de radicaux initiateurs dans la dégradation du polymère ;
- le solide (ex biomasse) joue aussi certainement un rôle sur les mécanismes de transfert lors de la dégradation des polymères. Ceci est observable notamment sur l'évolution du 4,6-diméthylhept-2-ène en fonction de la quantité de hêtre (Tableau III.19) ;
- nous observons aussi quelques variations dans les compositions en fonction de l'origine de la biomasse (l'évolution vers des produits plus lourds pour le hêtre par exemple). Ceci peut être attribué au type de biomasse, mais comme nous avons des variations des conditions opératoires, cela ne nous permet pas de conclure d'une manière certaine.

Les mécanismes de dégradation du polyéthylène (Figure III.18) et du polypropylène (Figure III.19) sont rappelés à titre indicatif dans les trois pages suivantes.

Initiation :

Propagation :


transfert d'hydrogène intramoléculaire


 scission en β


transfert d'hydrogène intermoléculaire

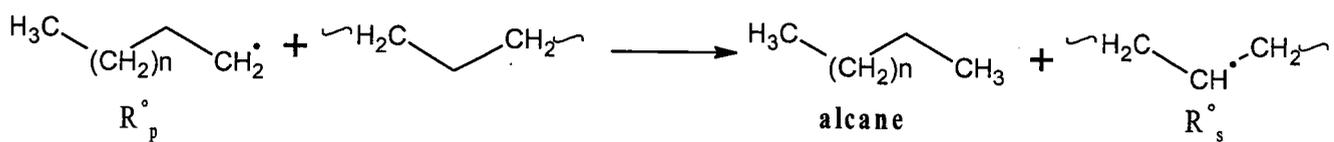
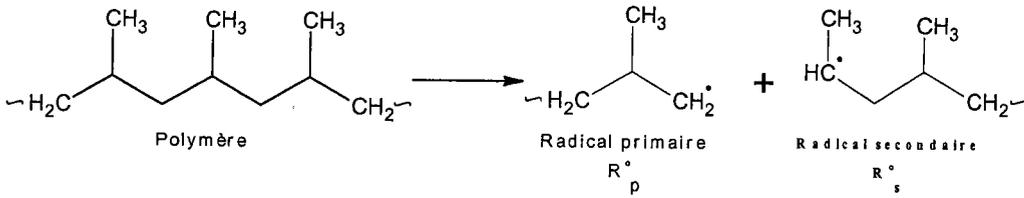

Terminaison (2^{ème} ordre) : recombinaison

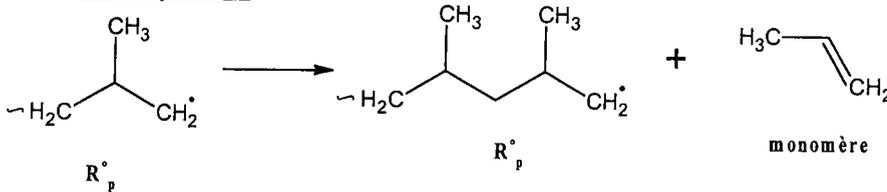
 Figure III.18 : Mécanismes de dégradation du polyéthylène¹⁴

Initiation :

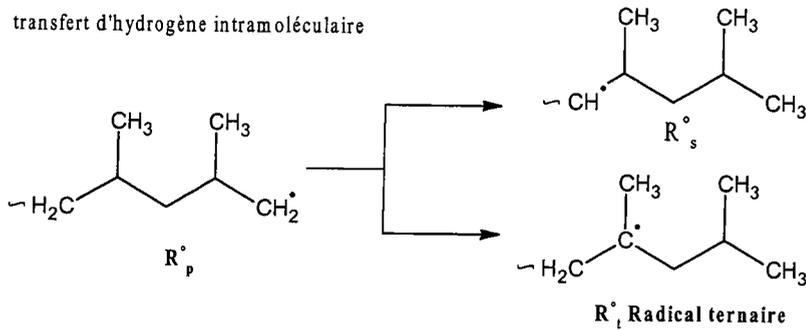


Propagation :

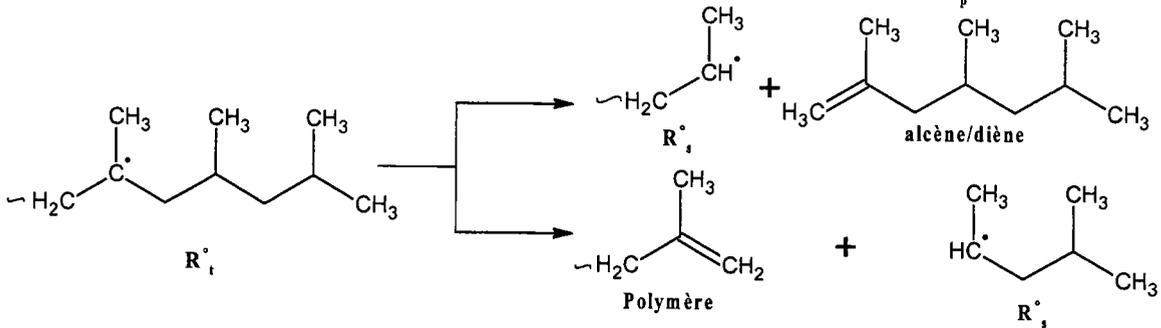
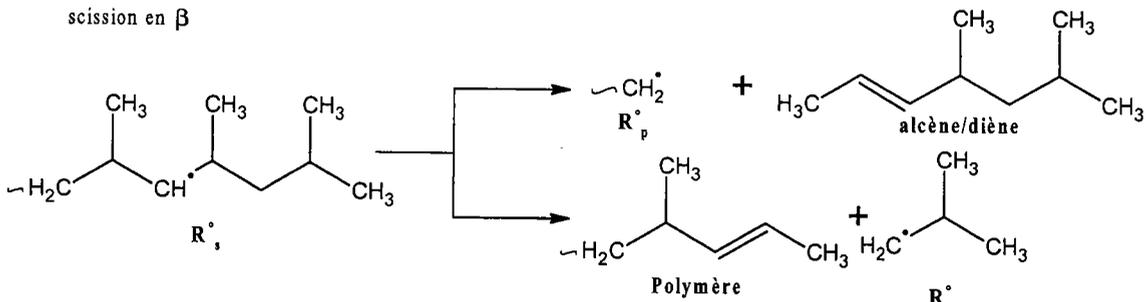
* Pour le radical primaire :



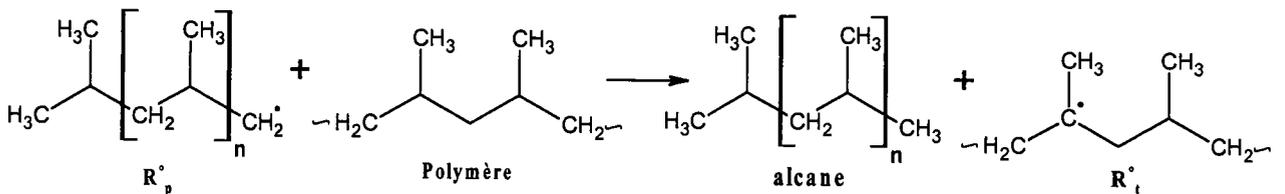
transfert d'hydrogène intramoléculaire



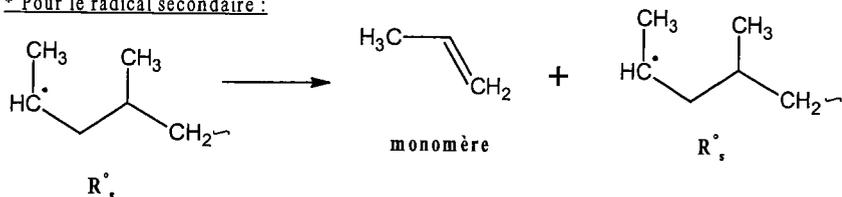
scission en β



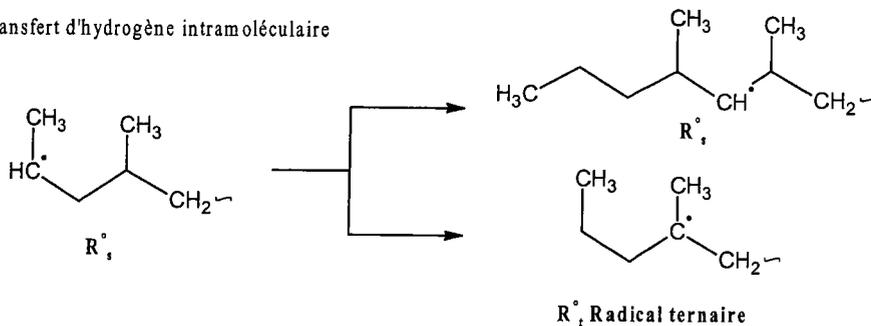
transfert d'hydrogène intermoléculaire



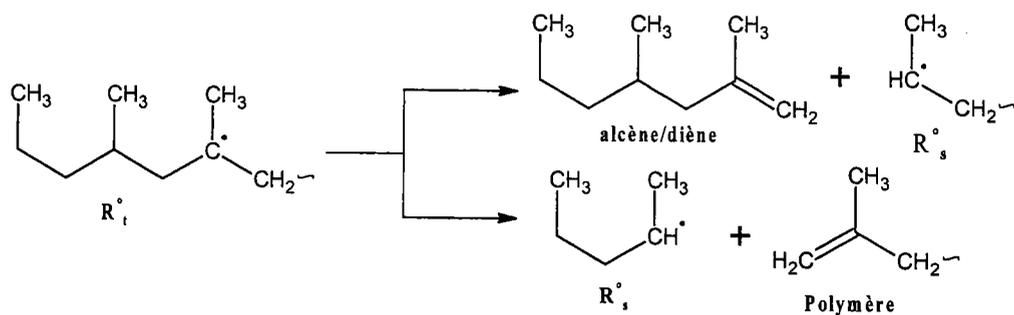
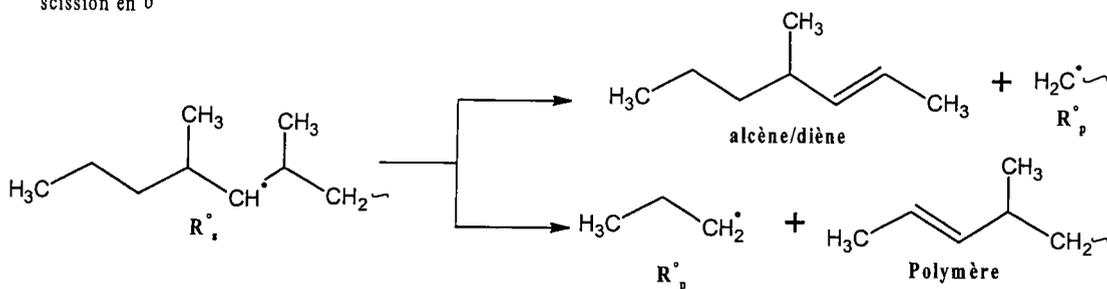
* Pour le radical secondaire :



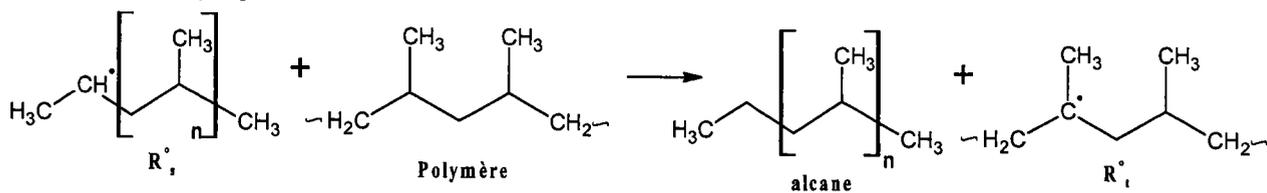
transfert d'hydrogène intramoléculaire



scission en b



transfert d'hydrogène intermoléculaire



Terminaison (2^{ème} ordre) : recombinaison

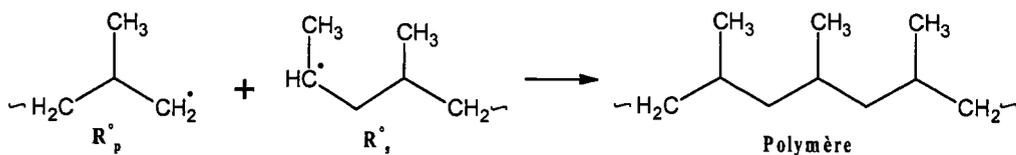


Figure III.19 : Mécanismes de dégradation du polypropylène¹⁴

2.3. Liquides lourds

Nous donnons et discutons dans ce paragraphe les résultats des analyses effectuées au laboratoire sur les fractions liquides lourds. La Figure III.20 rassemble l'ensemble des méthodes utilisées.

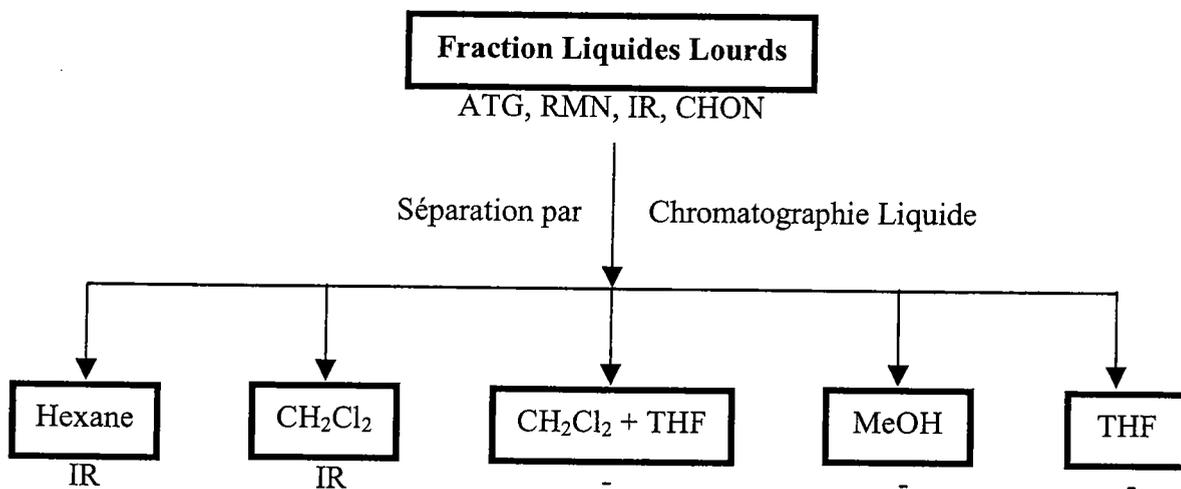


Figure III.20 : Méthodes de caractérisation des liquides lourds utilisées

Rappelons que ce schéma est inspiré largement des propositions de la littérature^{1,13}. Les résultats partiels obtenus seront dans certains cas comparés à ceux plus complets de Saragosse. L'Institut de Carbochimie ayant notamment pour mission de développer des méthodes analytiques applicables aux liquides issus de la pyrolyse de la biomasse.

2.3.1. Analyses élémentaires

Le Tableau III.19, le Tableau III.20 et le Tableau III.21 rassemblent les résultats obtenus pour les fractions lourdes.

% de Hêtre (en masse)	Hêtre – Polypropylène atactique			
	C	H	O	N
0	85,03	14,01	2,26	< 0,30
22	84,59	14,04	1,48	< 0,30
50	84,29	14,03	1,90	< 0,30

Tableau III.19 : Analyse élémentaire des liquides lourds des mélanges hêtre-aPP pour différentes concentrations

Plastiques	Hêtre – Plastique (1:1 en masse)			
	C	H	O	N
Polypropylène atactique	84,29	14,03	1,90	< 0,30
Polypropylène isotactique	85,38	14,16	1,36	< 0,30
Polyéthylène	86,38	14,36	1,21	< 0,30

Tableau III.20 : Analyse élémentaire des liquides lourds des mélanges (1:1 en masse) hêtre-plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène)

Bois	Bois – Plastique (1:1 en masse)			
	C	H	O	N
Hêtre	84,29	14,03	1,90	< 0,30
Pin	84,55	13,87	1,69	< 0,30

Tableau III.21 : Analyse élémentaire des liquides lourds des mélanges (1:1 en masse) bois (hêtre et pin)-plastique

Nous pouvons remarquer dans tous les cas un très faible pourcentage d'oxygène et des répartitions carbone et hydrogène proches de celles des hydrocarbures saturés (C : 85,2 % et H : 14,8%).

2.3.2. Analyses thermogravimétriques

Quelques exemples ont été donnés précédemment (Figure III.10). Retenons simplement que contrairement (et logiquement) aux fractions liquides légers, il semble difficile d'analyser directement en GC-MS ces fractions sans traitement préalable.

2.3.3. Analyses RMN

Les spectres obtenus (voir en Annexe) ont été exploités selon Onay et al.¹⁶, les déplacements chimiques des protons et la nomenclature utilisée sont rappelées dans le Tableau III.22.

Domaine (ppm)	Nomenclature	Symbole
9,30 – 6,30	Proton aromatique	HA
6,30 – 4,50	Proton oléfinique	HO
5,00 – 1,00	Proton saturé	HS
4,50 – 1,85	Proton sur un carbone saturé en α d'un cycle aromatique	HS $_{\alpha}$
1,85 – 1,00	Proton sur un carbone saturé en β (-CH ₃) ou β ou plus (-CH ₂) d'un cycle aromatique	HS $_{\beta}$
1,00 – 0,50	Proton méthyl (-CH ₃) sur un carbone en γ ou plus d'un cycle aromatique	HS $_{\gamma}$

Tableau III.22 : Nomenclature et déplacements chimiques des protons en RMN ¹H

Le Tableau III.23 rassemble les résultats obtenus.

Echantillon (% en masse)	HA	HO	HS	HS $_{\alpha}$	HS $_{\beta}$	HS $_{\gamma}$
Cellulose-aPP (50-50)	-	2,3	97,7	0	56,7	41,0
Cellulose-aPP (22-78)	-	2,3	97,7	0	59,5	38,2
Hêtre-aPP (78-22)	-	traces	100	11,2	52,8	36,0
Hêtre-aPP (50-50)	-	1,6	98,4	9,7	59,7	38,7
Hêtre-aPP (22-78)	-	1,6	98,4	13,4	41,7	42,5
Hêtre-iPP (50-50)	-	2,3	97,7	27,7	24,6	45,4
Hêtre-PE (50-50)	-	traces	100	3,1	85,4	11,5
Pin-aPP (50-50)	-	traces	100	6,0	56,6	37,4
aPP (100)	-	2,3	97,7	6,9	49,6	41,2

Tableau III.23 : Déplacements chimiques des protons en RMN ¹H des liquides lourds issus de la co-pyrolyse biomasse-plastique

Nous pouvons remarquer en général l'absence de protons aromatiques. Les protons oléfiniques sont observés dans tous les cas. Pour les expériences de co-pyrolyse avec l'aPP, les résultats obtenus sont proches et d'ailleurs comparables au résultat de l'aPP seul. Les résultats diffèrent sensiblement pour la co-pyrolyse avec le PE et l'iPP dans une moindre mesure. Ceci est confirmé par les résultats obtenus à Saragosse et sera expliqué dans la suite.

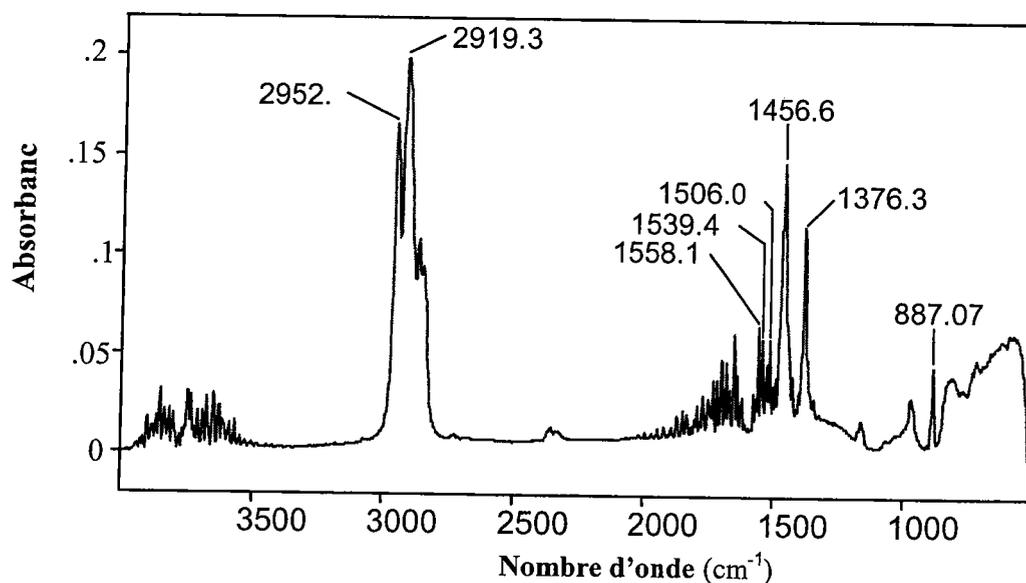
2.3.4. Séparation chromatographique

La méthode utilisée est celle décrite par Desbene et al.¹. Les pourcentages en masse des différentes fractions sont fournis dans le Tableau III.24. Notons que les bilans massiques sont en général très bons.

Proportions dans le mélange (% en masse)	Masse initiale (g)	Rendements des fractions (g)					Balance (g)	Perte (%)
		Hexane	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ + THF	CH ₃ OH	THF		
Hêtre – Polypropylène atactique								
100/0	0,172	0,0017 (3,0 %)	0,0482 (83,9 %)	0,0007 (1,2 %)	0,0068 (11,9 %)	-	0,0574	
80/20	0,5011	0,3019 (83,4 %)	0,0351 (9,7 %)	0,0062 (1,7 %)	0,0032 (0,9 %)	0,0157 (4,3 %)	0,3621	
50/50	0,4800	0,2811 (70,7 %)	0,0620 (15,5 %)	0,0222 (5,6 %)	0,0033 (0,8 %)	0,0307 (7,7 %)	0,3993	16,8
20/80	0,3422	0,2596 (79,9 %)	0,0272 (8,4 %)	0,0049 (1,5 %)	0,0011 (0,3 %)	0,0323 (9,9 %)	0,3251	5,0
0/100	0,3532	0,2874 (81,5 %)	0,0333 (9,5 %)	0,0064 (1,8 %)	0,0001 (-)	0,0253 (7,2 %)	0,3525	0,2
Cellulose Avicel – Polypropylène atactique								
70/30	0,3378	0,2822 (88,1 %)	0,0245 (7,6 %)	0,0083 (2,6 %)	-	0,0054 (1,7 %)	0,3204	5,1
50/50	0,3416	0,2805 (82,7 %)	0,0318 (9,4 %)	0,0022 (0,6 %)	-	0,0246 (7,3 %)	0,3391	0,7
20/80	0,3411	0,2564 (79,8 %)	0,0396 (15,4 %)	0,0045 (1,4 %)	-	0,0109 (3,4 %)	0,3211	5,9
Lignine – Polypropylène atactique								
50/50	0,3428	0,2678 (80,4 %)	0,0462 (13,8 %)	0,0045 (1,3 %)	-	0,0151 (4,5 %)	0,3336	2,7
30/70	0,3483	0,2804 (83,6 %)	0,0354 (10,1 %)	0,0077 (2,1 %)	-	0,0119 (3,5 %)	0,3354	3,9
Pin – Polypropylène atactique								
50/50	0,3423	0,2452 (81,6 %)	0,0268 (8,9 %)	0,006 (2,0 %)	-	0,0226 (7,5 %)	0,3006	13,9

Tableau III.24 : Rendements (% en masse) des différentes fractions séparées par chromatographie liquide

A l'exception de la pyrolyse du bois de hêtre seul, les fractions prépondérantes sont celles éluées à l'hexane. Ces fractions rassemblent majoritairement des hydrocarbures saturés, ainsi que le prouvent les spectres infrarouge (en mode ATR) de ces fractions (Figure III.21).

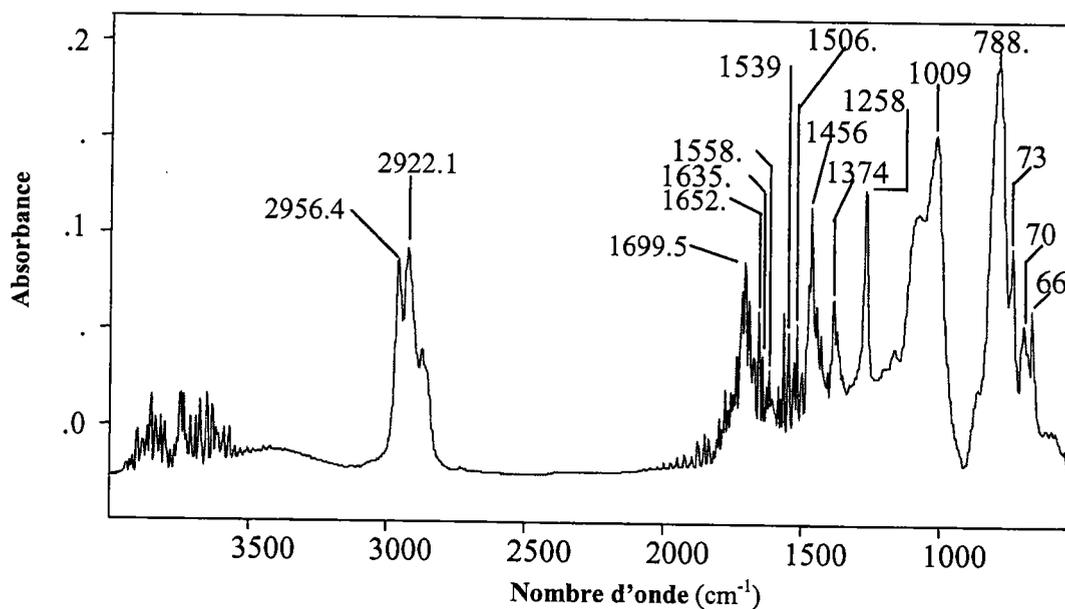


Fraction hexane : cellulose-aPP (1:1 en masse), ATR

1/6/2000 4:18 PM Res = 4cm⁻¹

Figure III.21 : Spectre infrarouge en mode ATR de la fraction hexane soluble du mélange cellulose-aPP (1:1 en masse)

Les fractions éluées au dichlorométhane rassemblent entre 7,6 et 15,5 % en masse des fractions étudiées, à l'exception du hêtre (83,9 %). Il semble donc logique de considérer que cette fraction puisse être en partie obtenue à partir de la biomasse. Le spectre IR (en mode ATR) illustre la composition de ces fractions (Figure III.22).



Fraction dichlorométhane : cellulose-aPP (1:1 en masse),

1/6/2000 4:58 Res = 4cm⁻¹

Figure III.22 : Spectre infrarouge en mode ATR de la fraction dichlorométhane soluble du mélange cellulose-aPP (1:1 en masse)

Les spectres de la fraction dichlorométhane du hêtre et des mélanges présentent des points communs et se différencient nettement de ceux de la fraction hexane. Nous pouvons remarquer :

- la présence de bandes OH (massif centré à 3400 cm^{-1}) ;
- la présence de composés aromatiques (bandes à 1600 cm^{-1} et bandes de substitution aromatique) ;
- la présence de fonctions carbonyles (bandes à 1715 et 1652 cm^{-1}).

Ceci a d'ailleurs aussi été observé par nos collègues de Saragosse¹⁷ dans la séparation de ces fractions par chromatographie en couche mince pour la partie éluée au n-hexane et au dichlorométhane (Figure III.23).

Il est d'autre part intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus, pour les mêmes liquides lourds, par chromatographie en couche mince à détection par fluorescence. Le Tableau III.25 regroupe les informations obtenues par les des deux méthodes.

Echantillon	Fraction hexane (nos résultats)	Fraction saturée (Saragosse)
Hêtre-aPP (1:1 en masse)	70,7	75,7
Pin-aPP (1:1 en masse)	81,6	79,6
Cellulose-aPP (1:1 en masse)	82,7	71,8
Lignine-aPP (1:1 en masse)	80,4	70,2
aPP	81,5	77,0

Tableau III.25 : Comparaison entre la fraction saturée de Saragosse et notre fraction hexane

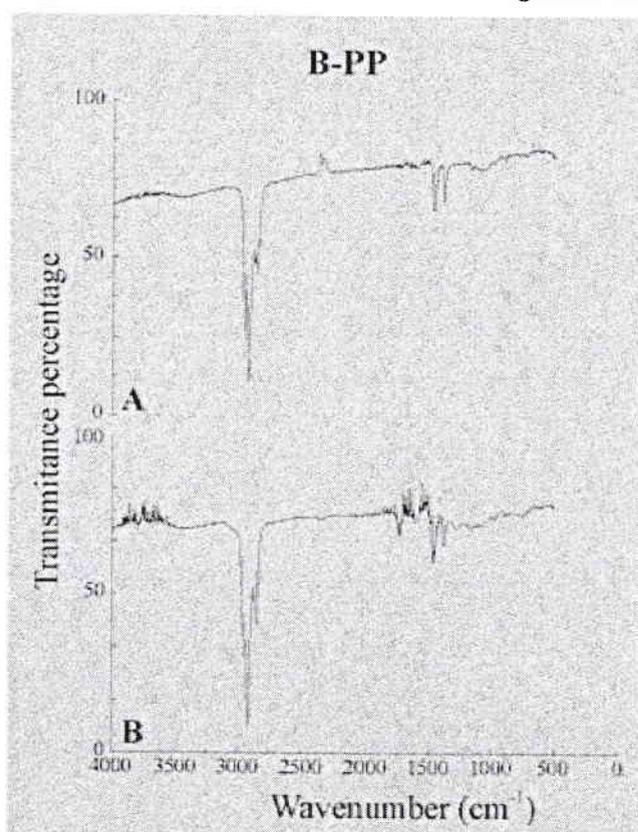


Figure III.23 : Spectres FTIR des pics élués (A) avec du n-hexane et (B) du dichlorométhane pour un mélange (1:1 en masse) de aPP-hêtre¹⁷

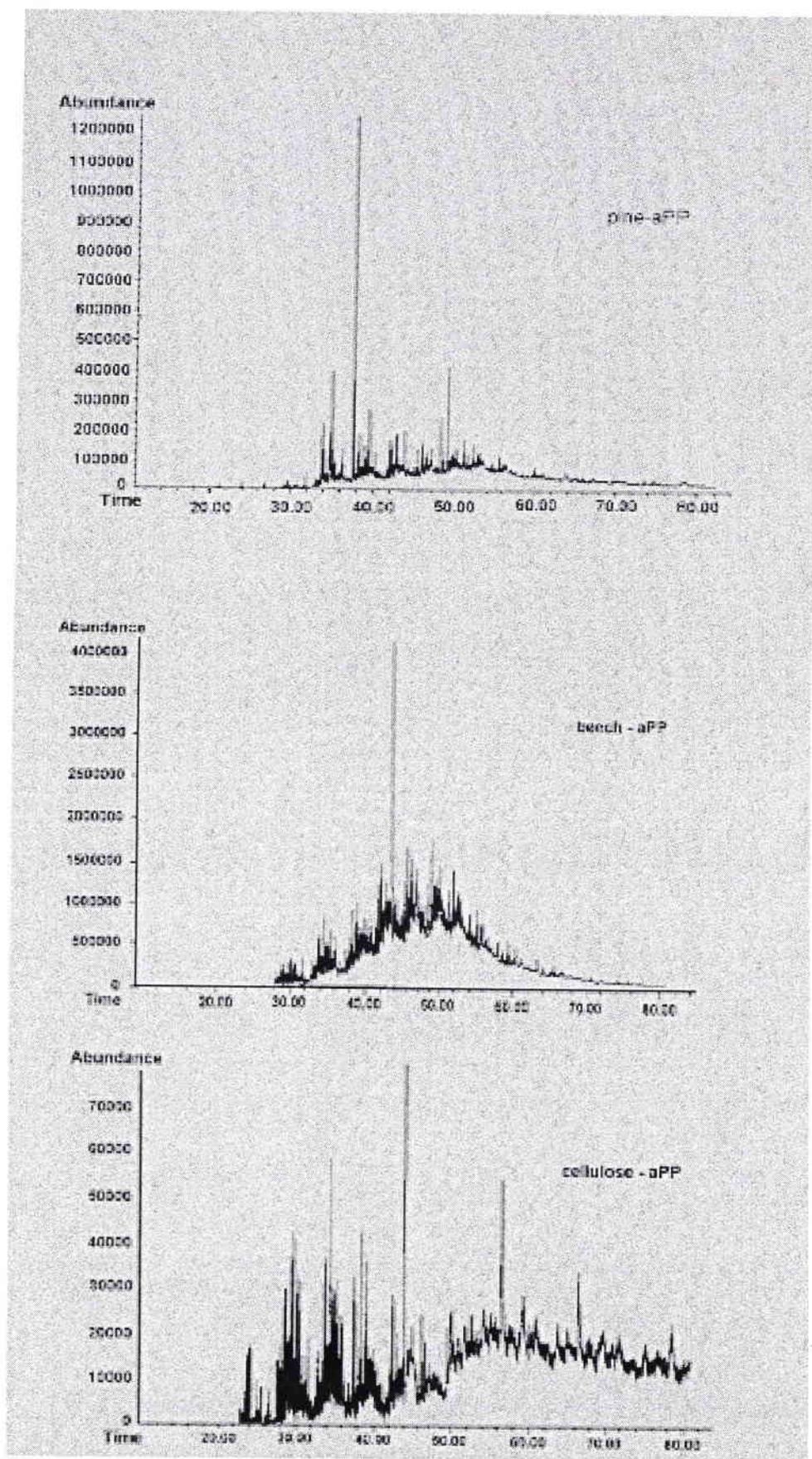


Figure III.24 : Chromatogrammes GC-MS des fractions éluées au n-hexane en TLC pour différents mélanges¹⁷ (pin-aPP, hêtre-aPP et cellulose-aPP)

2.3.5. Conclusions (fractions liquides lourds)

L'ensemble des analyses effectuées, bien qu'incomplet, nous permet néanmoins de proposer les conclusions suivantes :

- en présence de plastique, ces fractions rassemblent majoritairement des hydrocarbures lourds issus de la dégradation du plastique (entre 70 et 85 % en masse) ;
- une quantité non négligeable de ces liquides (entre 7 et 15 % en masse) rassemble cependant des liquides issus de la biomasse, au moins en partie ;
- les effets des origines des plastiques et de la biomasse ne semblent pas clairement mis en évidence, du moins au niveau des répartitions en masse.

2.4. Conclusions du chapitre

Les liquides issus de la co-pyrolyse biomasse-plastique représentent une fraction prépondérante des produits obtenus. Nous pouvons observer :

- que les liquides légers rassemblent les produits de la dégradation des polymères. Ceci a été remarqué dans tous les cas par les analyses GC-MS. Seuls sont observés des hydrocarbures saturés, cycliques ou insaturés et des aromatiques ;
- que les liquides lourds rassemblent eux aussi des hydrocarbures lourds issus de la dégradation des polymères. Cependant, environ 10 % en masse (selon les cas) des produits sont sans doute issus de la biomasse ;
- l'origine des bois ou des déchets de la biomasse n'a qu'une influence modérée à la fois sur les distributions en masse et sur les compositions des fractions liquides ;
- l'origine du polymère a évidemment une influence plus sensible. Ceci est facilement explicable par :
 - les mécanismes de dégradation du polyéthylène et du polypropylène, bien que radicalaires, conduisent à des produits différents ;
 - la biomasse réagit à des températures inférieures à celles de début de la dégradation des polymères (observation par ATG).

Par conséquent, quelle que soit l'origine du bois (ou de la biomasse), son influence sera limitée. Nous justifierons cela par la suite ;

- l'effet le plus remarquable est celui de la composition des mélanges de co-pyrolyse. Rappelons simplement les évolutions des fractions liquides pour les mélanges hêtre-aPP (Figure III.25).

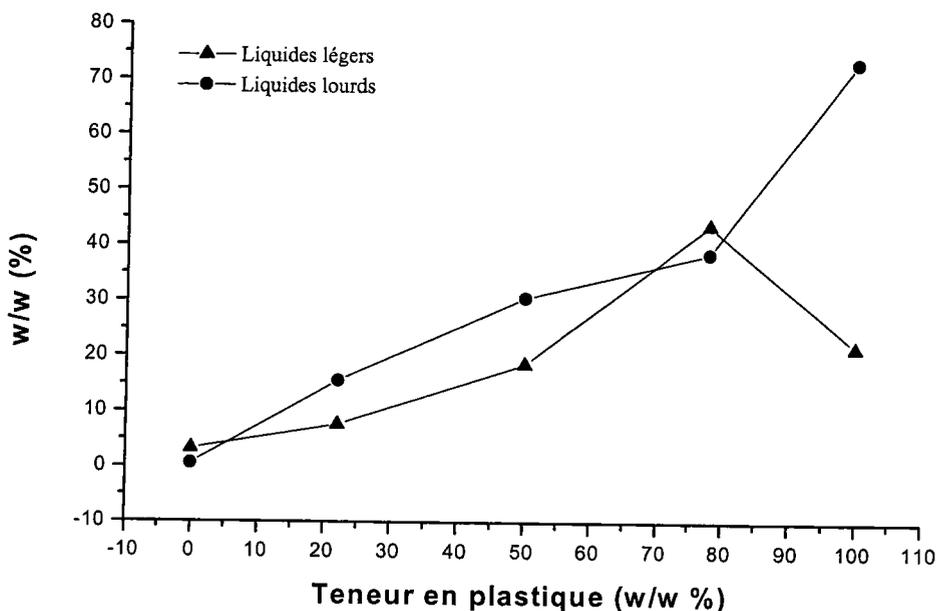


Figure III.25 : Rendements des liquides de réaction obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) hêtre-aPP à 400°C durant 1 h pour différentes proportions en plastique (0, 22, 50, 78 et 100 %)

Cette tendance est observée dans tous les cas étudiés (hêtre, pin et cellulose). Nous pouvons constater une linéarité des évolutions de 0 à 50 % en masse de polypropylène. Au dessus de 50 % en masse de polypropylène, la fraction liquides légers passe apparemment par un maximum. Cet effet remarquable s'explique en fait très simplement :

- si l'origine de la biomasse a peu d'effet sur les distributions des phases obtenues (voir ci-dessus), il est cependant prouvé que la présence de biomasse influence la composition des liquides légers. Par exemple, la présence d'une importante proportion de 4,6-diméthylhept-2-ène est caractéristique de la co-pyrolyse par rapport à l'aPP seul. Ceci veut dire que les solides issus de la dégradation de la co-pyrolyse influencent, dans le milieu réactionnel, la dégradation du polymère. Ceci est d'autant plus vraisemblable que nous savons qu'à 400°C les solides issus de la biomasse s'aromatisent avec des cinétiques lentes par déshydrogénation⁹ ;
- il semble donc logique de considérer que les solides issus de la biomasse fournissent des radicaux dans nos conditions. Par conséquent, la dégradation radicalaire des polymères est favorisée par augmentation des initiateurs⁸. Si nous considérons la proportion de polymère dégradée en produits légers (en présence de solides ex-biomasse), il apparaît (Figure III.26) que celle-ci est constante en présence de bois.

Ceci montre que, dans notre cas, quelles que soient les proportions de bois le processus est identique : dégradation indépendante de la biomasse dans un premier temps puis dégradation du

polymère par les radicaux du solide. Par conséquent, il est aisé de constater que l'effet de synergie apparent (20 % de biomasse en masse) s'explique simplement.

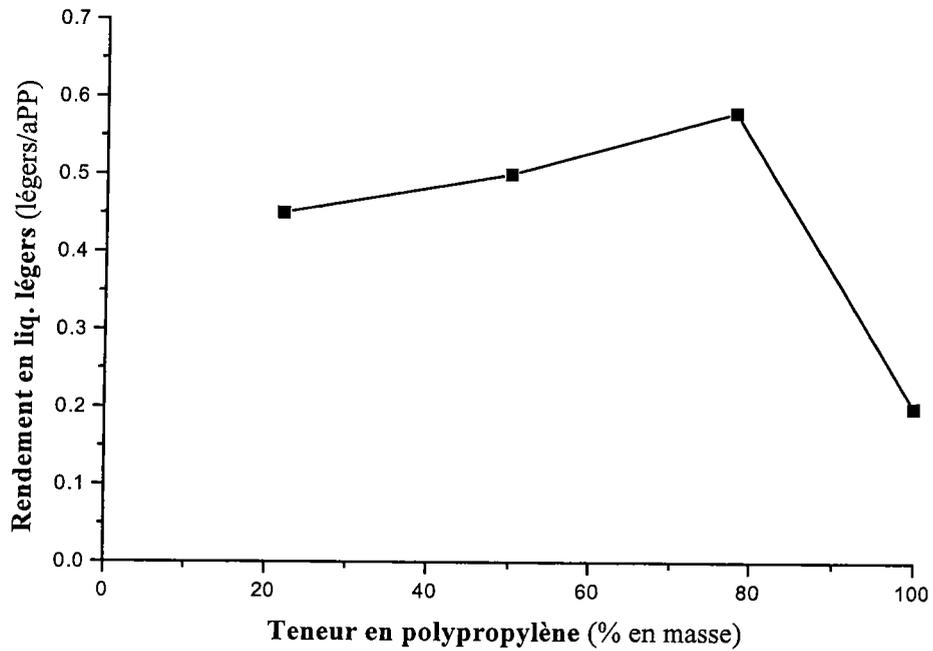


Figure III.26 :Evolution de la fraction liquides légers en fonction de la teneur en polypropylène

3. Bibliographie

- ¹ Bridgwater A.V. et Grassi G., Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, Ed. Bridgwater A.V. et Grassi G., Elsevier Applied Science, London and New York (1991)
- ² Bridgwater A.V., Thermal biomass conversion and utilization, published by the European Commission, 1996
- ³ Kai Sipila, Eeva Kuoppala, Leena Fagernas et Anna Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass and Bioenergy*, 14(2), 103-113, 1998
- ⁴ Cuevas A., Workshop on pyrolysis oil production and utilisation, Estes Park Colorado, USA, septembre 1994
- ⁵ Czernik S., Scahill J. et Diebold J.P., The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass, Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1993
- ⁶ Doroginskaya A.N., Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Parmon V.N. et Kuznetsov B.N., Proc. 3th Int. Symp. On Catalysis in coal conversion, Novosibirsk (Russia), 7 (1997) 319
- ⁷ Jakab E., Varhegyi G. et Faix O., Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56 (2000) 273-285
- ⁸ Meyer D., Oviawe P. et Nicole D., *Fuel*, 69 (1990) 1317
- ⁹ Azambre B., Heintz O., Krzton A., Zawadzki J. et Weber J.V., Cellulose as a precursor of catalyst support - new aspects of thermolysis and oxidation - a DRIFTS, XPS and TGA study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55 (2000) 105-117
- ¹⁰ Marin N., Krzton A., Koch A., Robert D. et Weber J.V., Application de la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse en chambre d'environnement à l'étude du comportement thermique de la cellulose. Partie II. Analyse in situ des évolutions fonctionnelles de la cellulose entre 25°C et 450°C, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55 (1999) 765-772
- ¹¹ Matsuzawa Y., Ayabe M. et Nishino J., Acceleration of cellulose co-pyrolysis with polymer, *Polymer Degradation and Stability*, 71 (2001) 435-444
- ¹² Griffiths P.R. et de Haseth J., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, (1986).
- ¹³ Desbene P.L., Lambert D.C., Richardin P., Basselier J.J., Huc A.Y et Boulet R., Preparative fractionation of petroleum heavy ends by exchange chromatography, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 313-315
- ¹⁴ Lattimer R.P., Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 31 (1995) 203-225
- ¹⁵ Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I. et Cabrita I., Pyrolysis of plastic wastes – 1 – Effect of plastic waste composition on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999) 57-71

¹⁶ Onay O., Beis S.H., Koçkar O.M., Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59 (2001) 995-1007

¹⁷ Cebolla V.L., Matt M., Galvez E.M., Membrado L., Domingo M.P., Vela J., Beregovtsova N., Sharypov V., Kuznetsov B. et Weber J.V., Alternative methodologies for analysing saturates in products derived from co-pyrolysis of biomass and plastics, based on thin-layer chromatography with fluorescence scanning densitometry, soumise à publication

Conclusions générales

Dans le Chapitre I, nous avons présenté la situation énergétique actuelle et rappelé quelques chiffres clés sur le bois en détaillant, notamment, ses utilisations en France et en Lorraine. Puis, quelques méthodes de valorisation du bois dans le monde ont été décrites.

L'objectif du Chapitre II était de caractériser les comportements thermiques des échantillons choisis dans le cadre du réseau Bioval par analyse thermogravimétrique (ATG) et par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (DRIFT) en chambre d'environnement. Dans un premier temps, la reproductibilité et l'influence des conditions opératoires sur la thermolyse de la cellulose ont été étudiées. Puis dans une seconde étape, des pré-traitements et l'addition de minéraux ont été effectués sur la biomasse pour analyser leurs effets lors de la pyrolyse. Puis, nous avons proposés un traitement mathématique en ligne des données de la thermogravimétrie conduisant à la détermination des paramètres de la cinétique formelle pour l'ensemble des échantillons. Nous avons aussi caractérisé les polymères synthétiques (polypropylènes atactique et isotactique et polyéthylène) utilisés dans le chapitre III dans la co-pyrolyse biomasse-polymère. De même, nous avons présenté les résultats de la pyrolyse des mélanges bois-plastiques par les méthodes thermogravimétriques. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons aussi suivi et étudié le comportement thermique de la cellulose par infrarouge en mode réflexion diffuse en chambre d'environnement.

L'analyse thermogravimétrique est une méthode simple et rapide de caractérisation du comportement thermique d'un échantillon. Cependant, l'interprétation des résultats obtenus est souvent complexe. Par exemple, les propriétés physiques des échantillons ont une influence non négligeable sur les thermogrammes. Dans ce cas, les cristallinités des différentes celluloses étudiées (Aldrich et Avicel) entraînent de sensibles différences dans leurs comportements thermiques. De plus, les quantités d'échantillons de l'ordre de 50 mg peuvent induire les classiques erreurs liées à l'hétérogénéité des produits étudiés. Cependant, avec les réserves exprimées précédemment, les résultats présentés dans ce chapitre sont reproductibles. Il semble que dans nos conditions, les phénomènes de transfert de chaleur et de masse peuvent être négligés devant les cinétiques de dégradation. En général, les thermogrammes obtenus sont classiques. L'hemicellulose et la cellulose présentent quel que soit le bois étudié des pics de dégradation observables et différenciés. L'évolution thermique de la lignine est beaucoup plus difficile à caractériser car sa dégradation s'étale sur un large domaine de température (de 150°C à plus de 500°C). Nous avons aussi montré que l'ajout de sels de cuivre ne modifiait pas sensiblement l'évolution thermique du bois mesurée par ATG. Cependant l'évolution de la composition des volatils n'a pas été étudiée dans ce cas. Les résultats obtenus en utilisant deux configurations thermogravimétriques sensiblement différentes sont comparables, tant pour les températures caractéristiques (début de perte de masse,

maximum de perte de masse) que pour les évolutions des masses (masses des résidus finaux par exemple). Rappelons, que les différences entre les deux thermobalances utilisées sont : la masse de l'échantillon (Saint Avold 50 mg et Kassel jusqu'à 3 g) ; la position du thermocouple (en dessous de l'échantillon à Saint Avold et dans l'échantillon pour Kassel).

La détermination des paramètres cinétiques de la dégradation des différents échantillons du réseau « Bioval » a été faite en utilisant un traitement informatique réalisé au laboratoire (en collaboration avec le Docteur Michel Schneider). Schématiquement, ce logiciel permet le traitement automatique en ligne des résultats de l'ATG et conduit aux calculs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels des pics observés ainsi qu'à la répartition des volatils. Les hypothèses utilisées sont classiquement : les mécanismes de dégradation sont du premier ordre et les composants du bois se décomposent indépendamment. L'ordre de la dégradation a été vérifié, pour nos échantillons, en utilisant la méthode de Van Krevelen sur la cellulose et le xylane. Les ordres calculés sont proches de un. L'indépendance des dégradations a été vérifiée sur des mélanges cellulose/xylane. Tous les échantillons du réseau « Bioval » ont été caractérisés. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles de la littérature. De plus, les valeurs calculées pour les résultats obtenus à Kassel et à Saint-Avold sont comparables. Ceci démontre la qualité du traitement mathématique proposé. L'ensemble des résultats suit l'effet de compensation.

L'étude par ATG des mélanges bois/plastiques a été réalisée dans ce chapitre pour mettre en évidence les interactions éventuelles entre plastiques et bois dans la période initiale de chauffage et de décomposition des mélanges (décomposition complète pour la biomasse et incomplète pour les plastiques). Les résultats de ce chapitre seront utilisés dans le chapitre III et ont été soumis à publication. Deux publications très récentes (E. Jakab et Matsuzawa) confirment nos conclusions. Les polymères étudiés (aPP, iPP et PE) se dégradent indépendamment du bois, quelle que soit l'origine du bois (ou de la biomasse). Ceci démontre que lors du chauffage de mélange bois/plastique, dans les conditions de l'ATG, les résultats sont additifs.

Par les analyses infrarouge en mode réflexion diffuse en chambre d'environnement réalisées, pour la première fois, nous montrons que l'étude des évolutions spectrales de la cellulose (ou ses résidus de thermolyse) par spectroscopie infrarouge *in situ* est possible. Les avantages de la méthode sont : la rapidité, la possibilité de travailler en continu et *in situ* ; la simplicité de la préparation des échantillons. Ses inconvénients sont : l'influence possible du diluant minéral sur le comportement thermique et le dépôt de goudrons sur la fenêtre lors de fortes pertes de masse. La technique utilisée permet de préciser certains mécanismes chimiques se produisant dans les traitements thermiques sous atmosphères inerte et oxydante et complète donc utilement les informations apportées par les méthodes thermiques. Nous montrons, en particulier, que le solide

obtenu par la pyrolyse de la cellulose entre 400 et 450°C est aliphatique. Le solide s'aromatise progressivement à des températures supérieures. Ceci sera utilisé dans le Chapitre III.

Dans le Chapitre III, nous avons décrit et discuté les résultats de la pyrolyse de bois (et de déchets de la biomasse) et de la co-pyrolyse de mélange bois-plastique. Nous avons traité, tout d'abord, des distributions des produits gazeux, liquides et solides obtenus par pyrolyse et co-pyrolyse de bois (hêtre et pin), de cellulose et de lignine seuls ou en présence de polypropylène ou de polyéthylène. Les paramètres étudiés ont été : la température de pyrolyse ; la durée de l'isotherme ; le poids de la charge de départ ; le type et la teneur dans le mélange du plastique et le type de biomasse. La pyrolyse et la co-pyrolyse avaient été réalisées dans un autoclave rotatif sous atmosphère d'argon pour différentes températures. La recherche de l'influence de la température avait été limitée entre 360 et 450°C car il a été montré que la température optimum pour un rendement maximum de liquides se situe aux environs de 400°C. Puis dans un deuxième temps, nous avons présenté les résultats des analyses des phases liquides en insistant plus particulièrement sur la fraction distillable. Nous avons donné, uniquement pour les fractions lourdes, les résultats des analyses et des séparations chromatographiques effectuées dans notre laboratoire. Nous avons étudié par GC-MS la composition des produits liquides légers issus de la pyrolyse du polypropylène atactique puis l'influence du type de biomasse utilisé lors de la co-pyrolyse de ce plastique avec de la cellulose Avicel, de la lignine hydrolytique ou du bois de hêtre et de pin sur la composition. Nous avons poursuivi par l'étude de l'influence du type de plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) sur la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse avec du bois de hêtre. Puis nous avons étudié l'effet de différentes teneurs en plastique (aPP) dans un mélange avec du bois de hêtre sur cette composition.

Les liquides issus de la co-pyrolyse biomasse-plastique représentent une fraction prépondérante des produits obtenus. Nous pouvons observer :

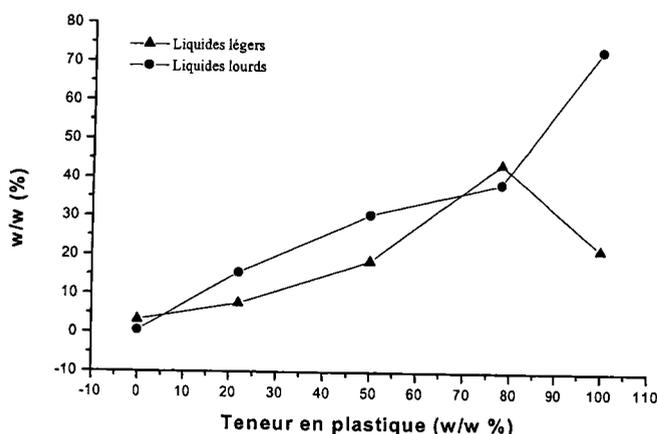
- que les liquides légers rassemblent les produits de la dégradation des polymères. Ceci a été remarqué dans tous les cas par les analyses GC-MS. Seuls sont observés des hydrocarbures saturés, cycliques ou insaturés et des aromatiques ;
- que les liquides lourds rassemblent eux aussi des hydrocarbures lourds issus de la dégradation des polymères. Cependant, environ 10 % en masse (selon les cas) des produits sont sans doute issus de la biomasse ;
- l'origine des bois ou des déchets de la biomasse n'a qu'une influence modérée à la fois sur les distributions en masse et sur les compositions des fractions liquides ;

- l'origine du polymère a évidemment une influence plus sensible. Ceci est facilement explicable par :

- les mécanismes de dégradation du polyéthylène et du polypropylène, bien que radicalaires, conduisent à des produits différents ;
- la biomasse réagit à des températures inférieures à celles de début de la dégradation des polymères (observation par ATG).

Par conséquent, quelle que soit l'origine du bois (ou de la biomasse), son influence sera limitée. Nous justifierons cela par la suite ;

- l'effet le plus remarquable est celui de la composition des mélanges de co-pyrolyse. Rappelons simplement les évolutions des fractions liquides pour les mélanges hêtre-aPP (figure ci-dessous).

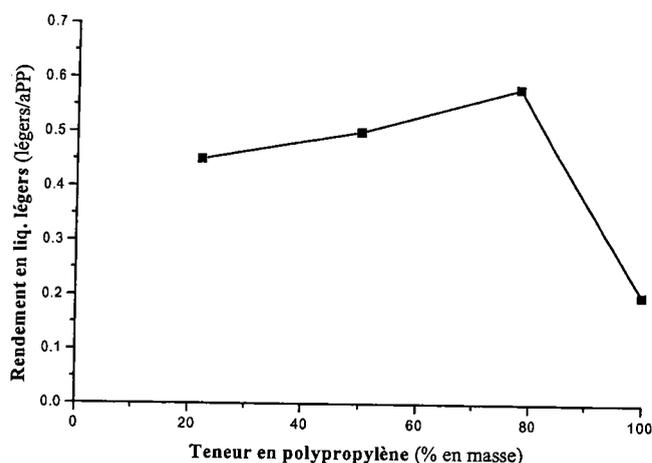


Rendements des liquides de réaction obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) hêtre-aPP à 400°C durant 1 h pour différentes concentrations en plastique (0, 22, 50, 78 et 100 %)

Cette tendance est observée dans tous les cas étudiés (hêtre, pin et cellulose). Nous pouvons constater une linéarité des évolutions de 0 à 50 % en masse de polypropylène. Au dessus de 50 % en masse de polypropylène, la fraction liquides légers passe apparemment par un maximum. Cet effet remarquable s'explique en fait très simplement :

- si l'origine de la biomasse a peu d'effet sur les distributions des phases obtenues (voir ci-dessus), il est cependant prouvé que la présence de biomasse influence la composition des liquides légers. Par exemple, la présence d'une importante proportion de 4,6-diméthylhept-2-ène est caractéristique de la co-pyrolyse par rapport à l'aPP seul. Ceci veut dire que les solides issus de la dégradation de la co-pyrolyse influencent, dans le milieu réactionnel, la dégradation du polymère. Ceci est d'autant plus vraisemblable que nous savons qu'à 400°C les solides issus de la biomasse s'aromatisent avec des cinétiques lentes par déshydrogénation ;

- il semble donc logique de considérer que les solides issus de la biomasse fournissent des radicaux dans nos conditions. Par conséquent, la dégradation radicalaire des polymères est favorisée par augmentation des initiateurs. Si nous considérons la proportion de polymère dégradée en produits légers (en présence de solides ex-biomasse), il apparaît (figure ci-dessous) que celle-ci est constante.



Evolution de la fraction liquides légers en fonction de la teneur en polypropylène

Ceci montre que, dans notre cas, quelles que soient les proportions de bois le processus est identique : dégradation indépendante de la biomasse dans un premier temps puis dégradation du polymère par les radicaux du solide. Par conséquent, il est aisé de constater que l'effet de synergie apparent (20 % de biomasse) s'explique simplement.

Liste des figures

Figure I.1 : Bilan énergétique mondial pour l'année 1998 (en %)	11
Figure I.2 : Production de sciages en 1998	28
Figure I.3 : Récolte de bois en France en 1998	28
Figure I.4 : Répartition du marché des meubles meublants en 1998	30
Figure I.5 : Répartition de la production de siège	30
Figure I.6 : Répartition de meubles de cuisine	31
Figure I.7 : Répartition du marché des meubles de magasins et des bureaux en bois	31
Figure I.8 : Répartition de la production de meubles de complément	32
Figure I.9 : La diversité biologique en Lorraine en 1999	32
Figure I.10 : Production de bois d'œuvre en Lorraine en 1998	33
Figure I.11 : Production de bois d'industrie et de feu en Lorraine pour 1998	33
Figure I.12 : Répartition des effectifs salariés en Lorraine au 1 ^{er} janvier 2000	33
Figure I.13 : Production de sciages en Lorraine en 1998	34
Figure I.14 : Bilan de la production de la division de St Avold pour 1999	35
Figure I.15 : Répartition des types de déchets en Lorraine en 1993	36
Figure I.16 : Répartition du transport des déchets selon les différentes classes de transporteur	45
Figure II.1 : Constitution chimique du bois	53
Figure II.2 : Représentation de l'effet de compensation avec les valeurs de la cellulose du Tableau II.1	58
Figure II.3 : Schéma réactionnel à plusieurs étapes de la dégradation thermique de la cellulose de Broido	59
Figure II.4 : Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh	59
Figure II.5 : Appareil thermogravimétrique Setaram TGDTA92	63
Figure II.6 : Schéma de l'appareil thermogravimétrique de l'ITE	64
Figure II.7 : Thermogrammes de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de 10°C.min ⁻¹ (expérience répétée 3 fois)	66
Figure II.8 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de 10°C.min ⁻¹ (expérience répétée 3 fois)	66
Figure II.9 : Pyrolyse de la cellulose Avicel à 800°C à 3, 5 et 10°C.min ⁻¹	67
Figure II.10 : Courbes dérivées de la perte de masse de la cellulose Avicel à 3, 5 et 10°C.min ⁻¹	67
Figure II.11 : Pyrolyse de la cellulose Avicel pour une masse de 50 mg et de 2,7 g à 10°C.min ⁻¹	68

Figure II.12 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de la cellulose Avicel pour 50 mg et 2,7 g à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	68
Figure II.13 : Comparaison de la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	69
Figure II.14 : Courbes dérivées de la perte de masse pour la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	70
Figure II.15 : Déconvolution de la courbe dérivée de la perte de masse pour la pyrolyse de la cellulose en 2 pics à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	70
Figure II.16 : Pyrolyse du xylane à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	71
Figure II.17 : Courbe dérivée de la perte de masse pour la pyrolyse du xylan à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	71
Figure II.18 : Comparaison de la pyrolyse de la lignine hydrolytique et alcaline à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	72
Figure II.19 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de la lignine hydrolytique et alcaline à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	72
Figure II.20 : Pyrolyse du bois de hêtre, de pin et de tremble à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	73
Figure II.21 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de bois de hêtre, de pin et de tremble à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	74
Figure II.22 : Pyrolyse de l'isotactique et atactique propylène et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	74
Figure II.23 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse de l'isotactique et atactique propylène et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	75
Figure II.24 : Co-pyrolyse de la cellulose Avicel avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	76
Figure II.25 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse de la cellulose Avicel avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	76
Figure II.26 : Co-pyrolyse du bois de hêtre avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	77
Figure II.27 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse du bois de hêtre avec du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	77
Figure II.28 : Co-pyrolyse de la cellulose Avicel et du polypropylène atactique en mélange imprégné ou non à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	78
Figure II.29 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse de la cellulose Avicel et du polypropylène atactique en mélange imprégné ou non à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	78
Figure II.30 : Pyrolyse et co-pyrolyse de la lignine hydrolytique et du polypropylène atactique à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	79
Figure II.31 : Courbes dérivées de la pyrolyse et co-pyrolyse de la lignine hydrolytique et du polypropylène atactique à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	79

Figure II.32 : Co-pyrolyse du polypropylène atactique et du bois de hêtre, de pin et de tremble à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	80
Figure II.33 : Courbes dérivées de la perte de masse de la co-pyrolyse du polypropylène atactique et du bois de hêtre, de pin et de tremble à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	80
Figure II.34 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse du bois de hêtre, du polypropylène atactique et de leur mélange à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	80
Figure II.35 : Pyrolyse du bois de hêtre avec ou sans pré-traitement à l'eau chaude à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$..	82
Figure II.36 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse du bois de hêtre avec ou sans pré-traitement à l'eau chaude à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	82
Figure II.37 : Comparaison entre la pyrolyse du bois de hêtre et la pyrolyse du bois de hêtre activé par de l'acétate de cuivre monohydraté à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	82
Figure II.38 : Courbes dérivées de la perte de masse de la pyrolyse du bois de hêtre et de la pyrolyse du bois de hêtre activé par de l'acétate de cuivre monohydraté à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	83
Figure II.39 : Détermination de la constante h	86
Figure II.40 : Détermination de l'ordre de la réaction de pyrolyse de la cellulose Avicel à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	87
Figure II.41 : Schéma synoptique du programme de modélisation	92
Figure II.42 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (expérience répétée 3 fois).....	96
Figure II.43 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 800°C à 3, 5 et $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	96
Figure II.44 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de la cellulose Avicel pour une masse de 50 mg et de 2,7 g à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	97
Figure II.45 : Modélisation des courbes dérivées de la comparaison de la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	98
Figure II.46 : Modélisation de la courbe dérivée de la perte de masse de la cellulose en 2 pics à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	98
Figure II.47 : Représentation de toutes les valeurs pour la cellulose	99
Figure II.48 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du xylane (répétée 2 fois) à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	100
Figure II.49 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du bois de hêtre à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	100
Figure II.50 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du bois de pin à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	101
Figure II.51 : Modélisation de la courbe dérivée de la pyrolyse du bois de tremble à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$..	102

Figure II.52 : Modélisation des courbes dérivées de la pyrolyse de l'aPP, l'iPP et de PE à 5°C.min ⁻¹	103
Figure II.53 : Modélisation des courbes dérivées de la co-pyrolyse cellulose Avicel - Plastiques à 5°C.min ⁻¹	104
Figure II.54 : Spectres de la cellulose de départ et du résidu R1 (loi 1 - Tableau II.22).....	111
Figure II.55 : Spectres de la cellulose pendant l'isotherme à 250°C, sous atmosphères d'azote et d'air.....	112
Figure II.56 : Spectres du résidu R1 traité thermiquement à 370 et 450°C.....	113
Figure II.57 : Spectres de R2 pendant l'isotherme à 300°C sous air : a) domaine 2000-700 cm ⁻¹ ; b) domaine 4000-2500 cm ⁻¹	114
Figure III.1 : Schéma de séparation des liquides de pyrolyse et analyses de base des fractions.....	126
Figure III.2 : Applications des liquides de pyrolyse.....	127
Figure III.3 : Histogramme représentant les rendements (% en masse) des produits de réaction de la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 360, 380, 400, 430 et 450°C durant 1 heure	131
Figure III.4 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co- pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de plastiques (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) obtenus à 400°C pendant 1 heure.....	135
Figure III.5 : Rendements des produits de réaction et degré de conversion obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes proportions en plastique (0, 22, 50, 78 et 100 %).....	136
Figure III.6 : Rendements des produits de réaction et degré de conversion obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de cellulose Avicel et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes proportions en plastique (0, 30, 50, 78 et 100 %).....	137
Figure III.7 : Rendements des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de biomasse (cellulose Avicel, lignine hydrolytique, bois de hêtre et de pin) et de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 h	139
Figure III.8 : Méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les fractions liquides et gazeuse.....	142
Figure III.9 : thermogramme de la fraction de liquides légers issue de la co-pyrolyse du mélange (1:1 en masse) de la cellulose Avicel et du polypropylène atactique à 400°C pendant 1 heure	143
Figure III.10 : Thermogramme des fractions liquides lourds issues de la co-pyrolyse du mélange (1:1 en masse) du bois de hêtre et du polypropylène atactique, isotactique et polyéthylène à 400°C durant 1 heure	143

Figure III.11 : Loi de chauffe utilisée en chromatographie gazeuse.....	144
Figure III.12 : Distribution des produits liquides légers issus de la pyrolyse du polypropylène atactique	148
Figure III.13 : Comparaison de la concentration des produits communs retrouvés dans la composition des liquides issus de la co-pyrolyse du polypropylène atactique et des quatre types de biomasse.....	151
Figure III.14 : Proportions d'alcane non-substitués entrant dans la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique (aPP, iPP et PE)	151
Figure III.15 : Proportions d'alcènes non-substitués entrant dans la composition des liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique (aPP, iPP et PE)	152
Figure III.16 : Distribution des produits liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique....	152
Figure III.17 : Distribution des produits liquides légers issus de la co-pyrolyse hêtre-polypropylène atactique pour différents teneurs en plastique (22, 50, 78 et 100%).....	154
Figure III.18 : Mécanismes de dégradation du polyéthylène.....	157
Figure III.19 : Mécanismes de dégradation du polypropylène	159
Figure III.20 : Méthodes de caractérisation des liquides lourds utilisées.....	160
Figure III.21 : Spectre infrarouge en mode ATR de la fraction hexane soluble du mélange cellulose-aPP (1:1 en masse).....	163
Figure III.22 : Spectre infrarouge en mode ATR de la fraction dichlorométhane soluble du mélange cellulose-aPP (1:1 en masse)	163
Figure III.23 : Spectres FTIR des pics élués (A) avec du n-hexane et (B) du dichlorométhane pour un mélange (1:1 en masse) de aPP-hêtre	164
Figure III.24 : Chromatogrammes GC-MS des fractions éluées au n-hexane en TLC pour différents mélanges (pin-aPP, hêtre-aPP et cellulose-aPP).....	165
Figure III.25 : Rendements des liquides de réaction obtenus par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) hêtre-aPP à 400°C durant 1 h pour différentes proportions en plastique (0, 22, 50, 78 et 100 %).....	167
Figure III.26 : Evolution de la fraction liquides légers en fonction de la teneur en polypropylène .	168

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Durée de vie des énergies fossiles et nucléaire (ressources prouvées).....	11
Tableau I.2 : Composants à enlever selon le mode de valorisation.....	20
Tableau I.3 : Détails de la production d'énergie en France pour l'année 1998 pour chaque sous classe de source d'énergie renouvelable et chiffres prévisionnels pour 1999	25
Tableau I.4 : Récapitulatif de la production d'énergie par source d'énergie renouvelable en France en 1998 et 1999 (chiffres provisoires)	26
Tableau I.5 : Récapitulatif des différentes voies de valorisation par type de déchets	44
Tableau I.6 : Prix moyen du transport d'une tonne de déchets.....	45
Tableau I.7 : Pourcentage du prix du transport dans le prix final.....	46
Tableau II.1 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de différents types de biomasse	57
Tableau II.2 : Composition des bois de hêtre, de pin et de tremble.....	62
Tableau II.3 : Caractéristiques thermiques de la pyrolyse de la cellulose pour des vitesses de montée en température de 3, 5 et 10°C.min ⁻¹	67
Tableau II.4 : Caractéristiques thermiques des celluloses Avicel et Aldrich pyrolysées à 5°C.min ⁻¹	69
Tableau II.5 : Caractéristiques thermiques du xylan pyrolysé à 10°C.min ⁻¹	71
Tableau II.6 : Caractéristiques thermiques de la lignine hydrolitique et alcaline pyrolysées à 10°C.min ⁻¹	73
Tableau II.7 : Caractéristiques thermiques des bois de hêtre, de pin et de tremble pyrolysés à 10°C.min ⁻¹	73
Tableau II.8 : Caractéristiques thermiques de la pyrolyse du polypropylène atactique et isotactique et du polyéthylène à 5°C.min ⁻¹	75
Tableau II.9 : Caractéristiques thermiques de la cellulose Avicel, de l'aPP, de l'iPP et du PE à 5°C.min ⁻¹	76
Tableau II.10 : Caractéristiques thermiques du bois de hêtre, de l'aPP, de l'iPP et du PE à 5°C.min ⁻¹	77
Tableau II.11 : Paramètres cinétiques des thermogrammes de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 600°C sous atmosphère d'argon pour une vitesse de montée en température de 10°C.min ⁻¹ (expérience répétée 3 fois).....	95
Tableau II.12 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de la cellulose Avicel à 800°C à 3, 5 et 10°C.min ⁻¹	96
Tableau II.13 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de la cellulose Avicel pour une masse de 50 mg et de 2,7 g à 10°C.min ⁻¹	97

Tableau II.14 : Paramètres cinétiques de la comparaison de la pyrolyse de la cellulose Avicel et Aldrich à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	97
Tableau II.15 : Paramètres cinétiques de la déconvolution de la courbe dérivée de la perte de masse pour la pyrolyse de la cellulose en 2 pics à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	98
Tableau II.16 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du xylane (répétée 2 fois) à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	99
Tableau II.17 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois de hêtre à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	100
Tableau II.18 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois de pin à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	101
Tableau II.19 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse du bois de tremble à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	102
Tableau II.20 : Paramètres cinétiques de la pyrolyse de l'aPP, l'iPP et de PE à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	102
Tableau II.21 : Paramètres cinétiques de la co-pyrolyse cellulose-plastique à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	103
Tableau II.22 : Lois de chauffe utilisées dans les traitements thermiques de la cellulose (loi 1) et du résidu R1 (loi 2). Les vitesses de montée en température sont de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	110
Tableau II.23 : Attribution des bandes d'absorption infrarouge de la cellulose	111
Tableau III.1 : Quelques propriétés physiques des liquides de pyrolyse	126
Tableau III.2 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 360, 380, 400, 430 et 450°C durant 1 h.	130
Tableau III.3 : Pourcentage (en mol) de la composition des gaz issus de la co-pyrolyse d'un mélange de bois de hêtre et de polypropylène atactique (1:1 en masse) à 360, 400, 430 et 450°C durant 1h.	130
Tableau III.4 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la pyrolyse de 30 g de bois de hêtre obtenus à 400°C pendant 1, 1,5 et 3 heures	131
Tableau III.5 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse de 30 g d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1, 2 et 3 h	132
Tableau III.6 : Composition gazeuse obtenue après pyrolyse de 30 g de bois de hêtre à 400°C pendant 1, 1,5 et 3 heures	132
Tableau III.7 : Composition gazeuse obtenue après co-pyrolyse d'un mélange de 30 g (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1, 2 et 3 heures	132
Tableau III.8 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la pyrolyse de bois de hêtre obtenus à 400°C pendant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes	133

Tableau III.9 : Rendements (% en masse) des produits de réaction et degré de conversion de la co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique obtenus à 400°C pendant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes	134
Tableau III.10 : Composition gazeuse obtenue après la pyrolyse de bois de hêtre à 400°C pendant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes	134
Tableau III.11 : Composition gazeuse obtenue après co-pyrolyse d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 heure pour une masse initiale de 6 et 30 grammes	134
Tableau III.12 : Composition gazeuse obtenue après co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de bois de hêtre et de plastiques (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) à 400°C durant 1 heure	136
Tableau III.13 : Composition gazeuse obtenue par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de bois de hêtre et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes concentrations en plastique (0, 22, 50, 78 et 100 %).....	138
Tableau III.14 : Composition gazeuse obtenue par co-pyrolyse de 6 g d'un mélange de cellulose Avicel et de polypropylène atactique à 400°C durant 1 h pour différentes concentrations en plastique (0, 30, 50, 78 et 100 %).....	138
Tableau III.15 : Composition gazeuse de la co-pyrolyse de 6 g d'un mélange (1:1 en masse) de biomasse (cellulose Avicel, lignine hydrolytique, bois de hêtre et de pin) et de polypropylène atactique à 400°C pendant 1 h	140
Tableau III.16 : Temps de rétention(min) et composés issus de la co-pyrolyse polypropylène-biomasse ainsi que l'aire relative des pics (%).....	150
Tableau III.17 : Temps de rétention(min) et composés issus de la co-pyrolyse hêtre-plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène) ainsi que l'aire relative des pics (%)	154
Tableau III.18 : Temps de rétention(min) et composés issus de la co-pyrolyse hêtre-polypropylène atactique pour différentes teneurs en plastiques ainsi que l'aire relative des pics (%).....	156
Tableau III.19 : Analyse élémentaire des liquides lourds des mélanges hêtre-aPP pour différentes concentrations	160
Tableau III.20 : Analyse élémentaire des liquides lourds des mélanges (1:1 en masse) hêtre-plastique (polypropylène atactique et isotactique et polyéthylène).....	160
Tableau III.21 : Analyse élémentaire des liquides lourds des mélanges (1:1 en masse) bois (hêtre et pin)-plastique	161
Tableau III.22 : Nomenclature et déplacements chimiques des protons en RMN ¹ H	161

Tableau III.23 : Déplacements chimiques des protons en RMN ^1H des liquides lourds issus de la co-pyrolyse biomasse-plastique	161
Tableau III.24 : Rendements (% en masse) des différentes fractions séparées par chromatographie liquide	162
Tableau III.25 : Comparaison entre la fraction saturée de Saragosse et notre fraction hexane	164

Annexe

Novel 22 1 30

DC 183 CDCL3

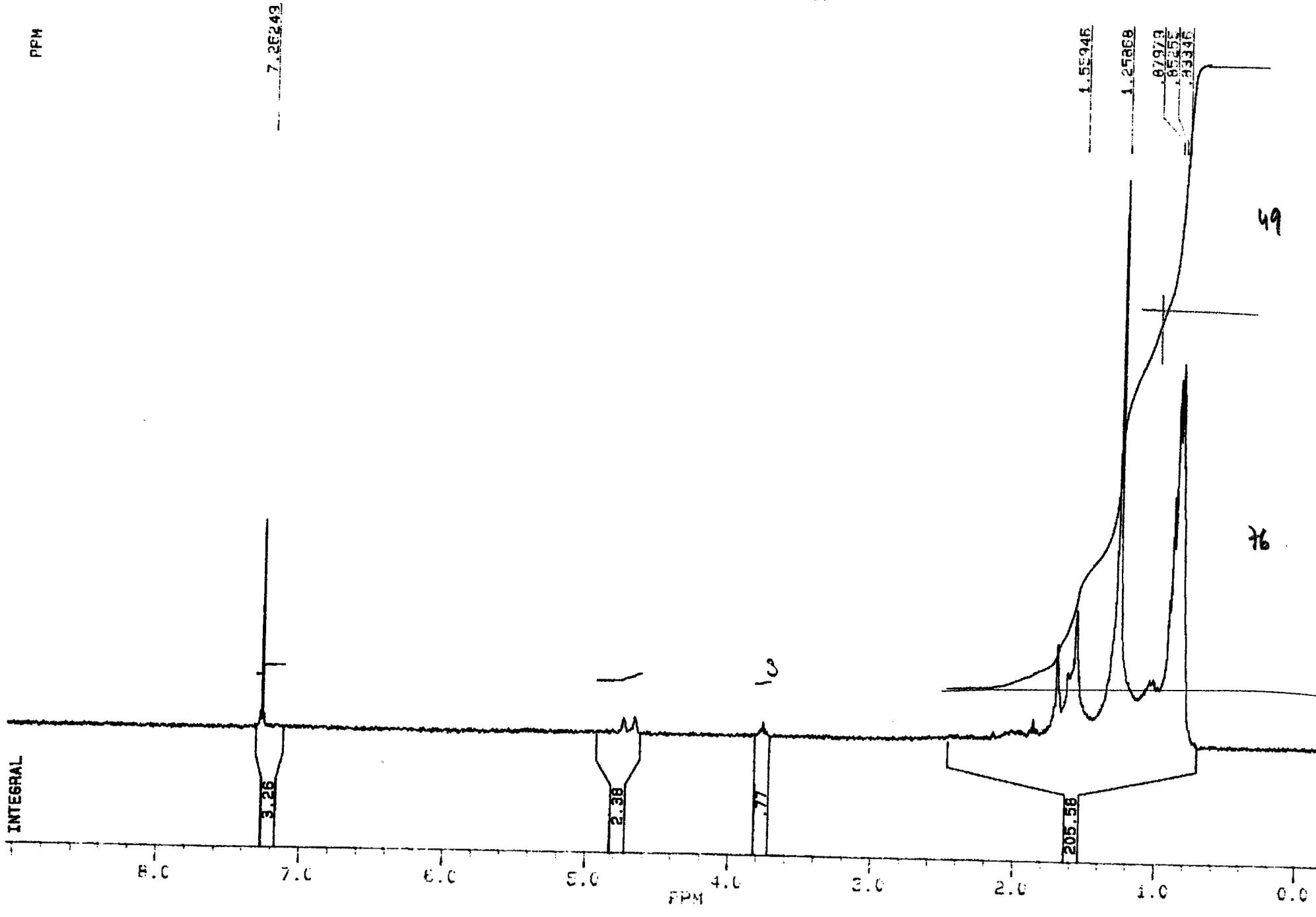
P.04

97%

03 87 54 73 13

11:36

23-03-2001



P.04

PPM

8.0

7.0

6.0

5.0

4.0

3.0

2.0

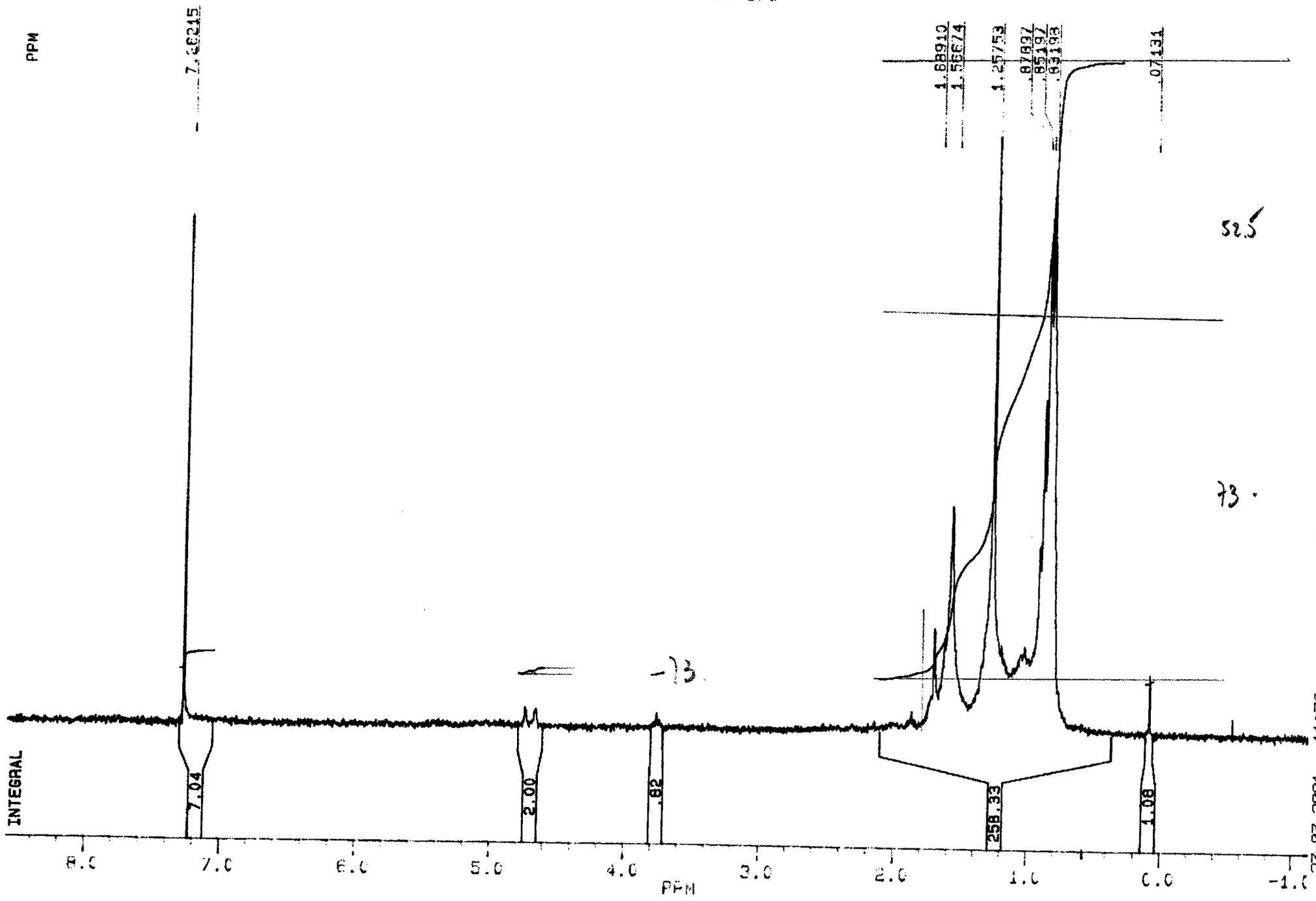
1.0

0.0

24

00 179

P.03



97%

03 87 54 73 13

11:36

23-03-2001

DC 192 CDCL3

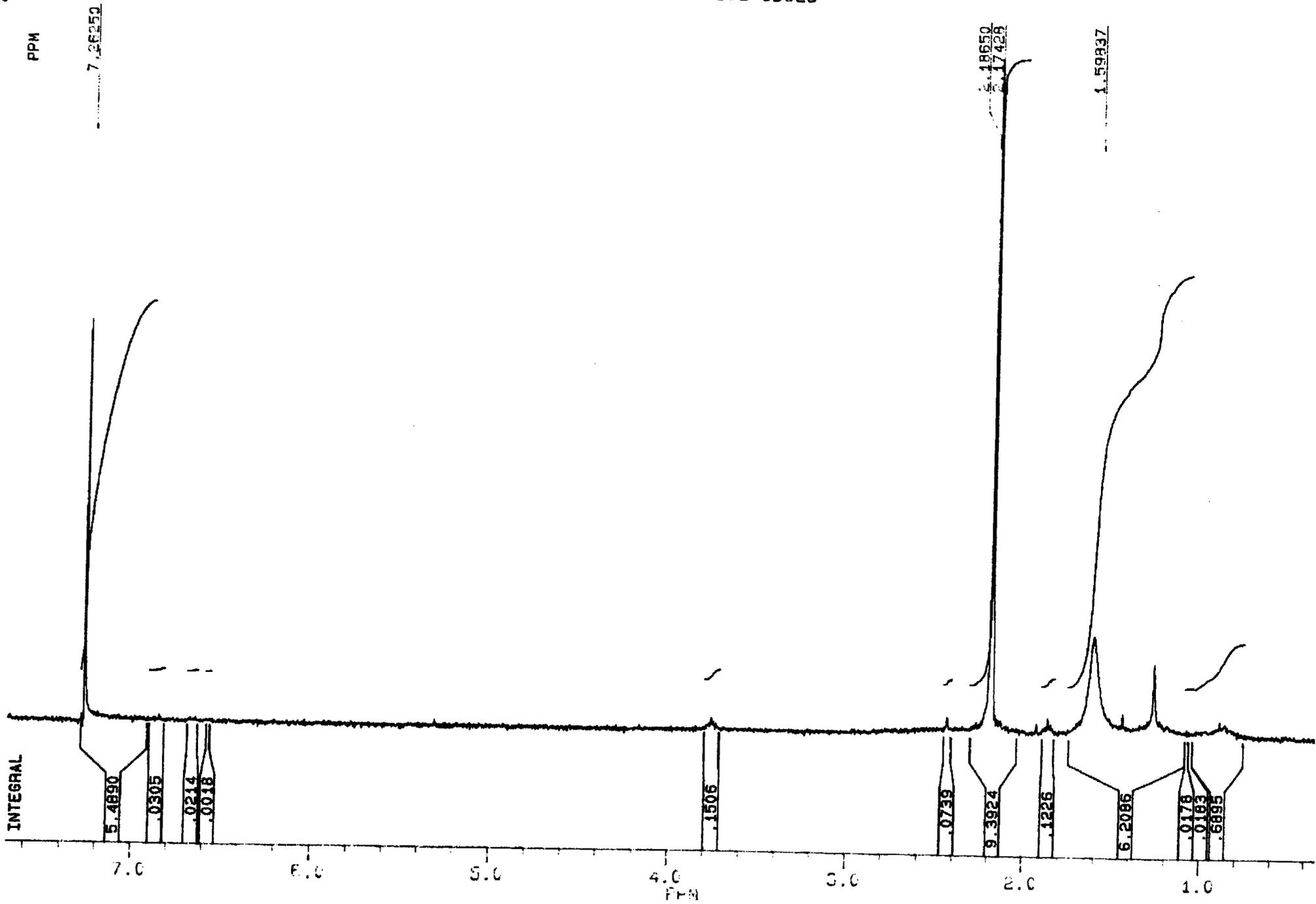
P.02

97%

03 87 54 73 13

11:36

23-03-2001



P.02
2/0

PPM

INTEGRAL

7.0

6.0

5.0

4.0

PPM

3.0

2.0

1.0

p.0
03 87 54 73 13
23-03-2001 11:37

PPM

INTEGRAL

8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0.0 PPM

DC 188 CDCL3

152200 507 -pp

6/8

P.06

97%

03 87 54 73 13

11:37

23-03-2001

7.26253

3.35

7.99

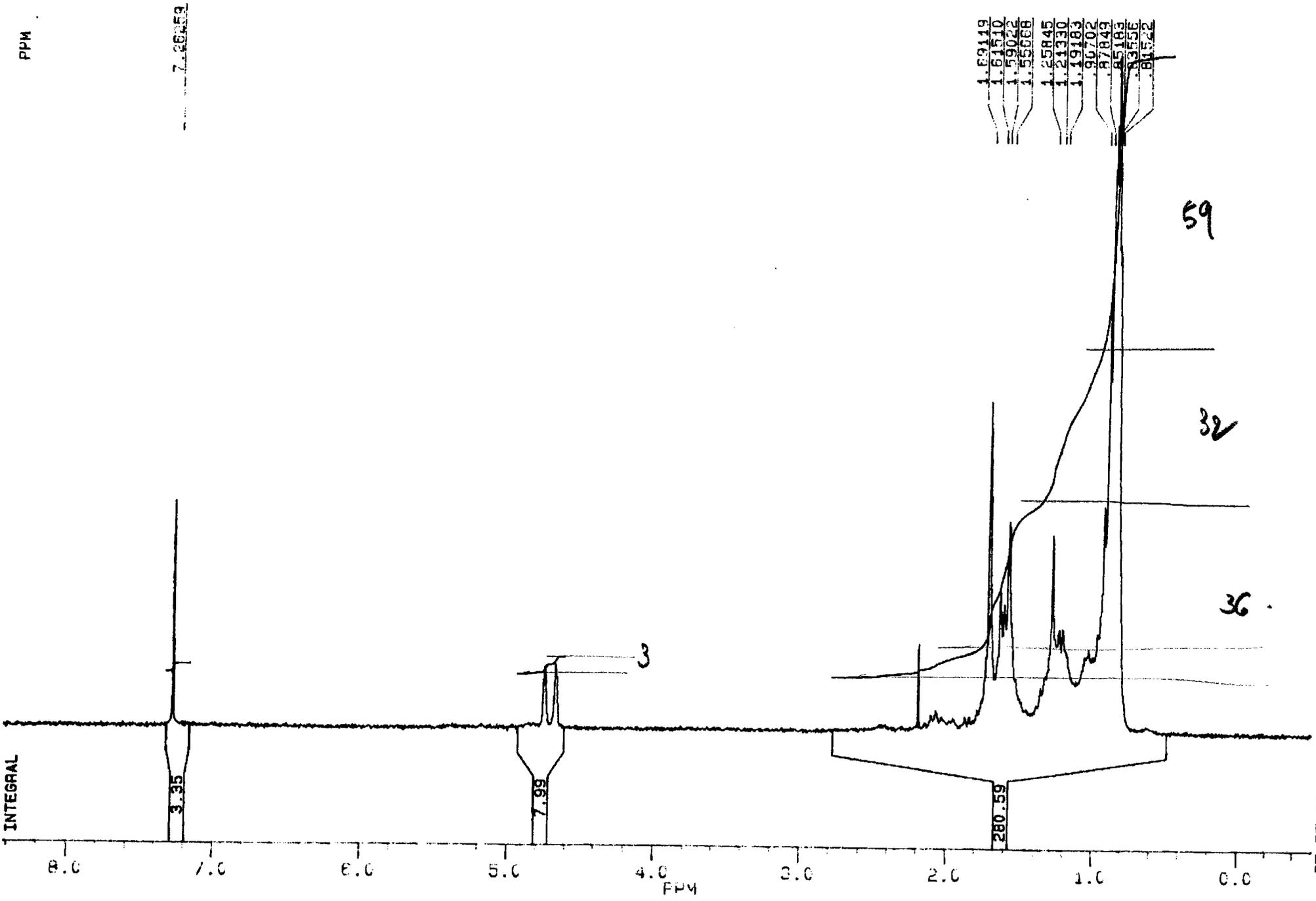
3

1.69119
1.61510
1.59022
1.55668
1.25845
1.21330
1.19183
0.9702
0.7043
0.5183
0.3556
0.1512

59

32

36



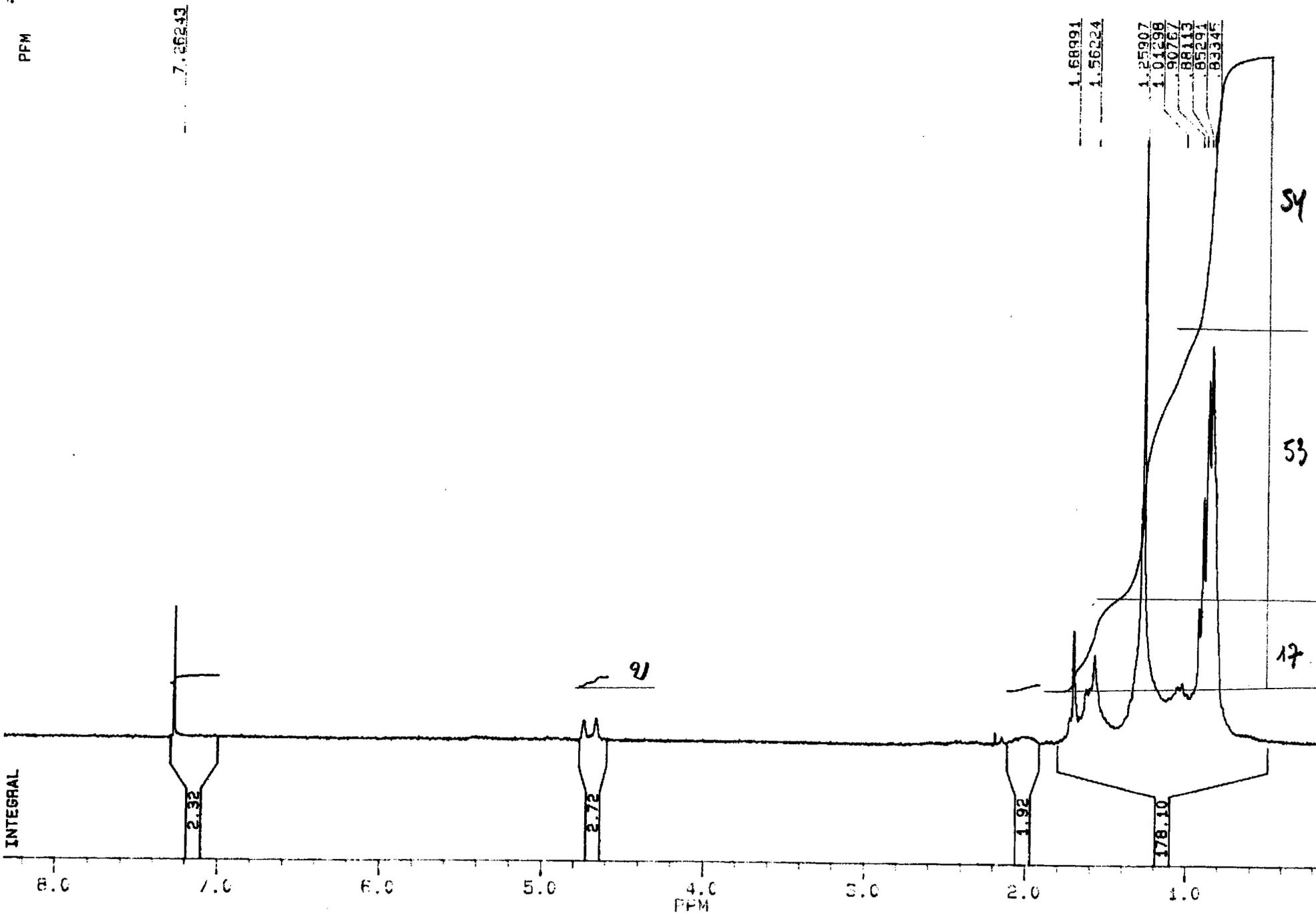
P.0
03 07 54 73 13

DC 185 CDCL3

Spec 227111

7/8

P.07



97%

03 07 54 73 13

11:37

23-03-2001